

Dissertation zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Augsburg

**Ioneninduzierte  
Polymermodifikation zur  
Herstellung antimikrobiell  
wirksamer medizinischer  
Implantatbeschichtungen**

vorgelegt von  
**Ralf Kmeth**

November 2013



Universität Augsburg  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche  
Fakultät

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Stritzker  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Achim Wixforth

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Februar 2014

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Medizinische und biologische Grundlagen . . . . .	5
2.1.1	Aufbau von Implantaten . . . . .	5
2.1.2	Problemstellungen und Anforderungen bei Implantatmaterialien und -beschichtungen . . . . .	7
2.1.3	Antimikrobielle Wirkung von Silber . . . . .	14
2.2	Physikalische Grundlagen . . . . .	17
2.2.1	Diamantähnlicher Kohlenstoff . . . . .	17
2.2.2	Ionen-Festkörper-Wechselwirkung . . . . .	21
2.2.3	Ioneninduzierte Umwandlung von Polymeren zu diamantähnlichem Kohlenstoff . . . . .	25
2.2.4	Oberflächenbeschichtung mittels kolloidaler Edelmetalldispersionen . . . . .	33
2.2.5	Antimikrobiell wirksame Beschichtungen von medizinischen Implantaten - Stand der Forschung . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>39</b>
3.1	Beschichtung metallener Oberflächen . . . . .	39
3.1.1	Herstellung kolloidaler Silberdispersionen . . . . .	39
3.1.2	Tauchbeschichtung . . . . .	40
3.1.3	Polymerverdichtung durch Plasmaimmersions-Ionenimplantation . . . . .	41
3.2	Beschichtung von Polymeroberflächen . . . . .	46
3.2.1	Polymermodifikation durch Ionenimplantation . . . . .	46
3.2.2	Plasmaimmersions-Ionenimplantation von Metallen mittels Lichtbogenverdampfung . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Analyseverfahren</b>	<b>52</b>
4.1	Ramanspektroskopie . . . . .	52

4.2	Nanohärtemessung . . . . .	56
4.3	Rutherford-Rückstreupektrometrie . . . . .	58
4.4	Elektronenmikroskopie . . . . .	61
4.5	UV/VIS-Spektroskopie . . . . .	63
4.6	Profilometrie . . . . .	64
4.7	Bestimmung der Silberfreisetzung . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>67</b>
5.1	Beschichtung der metallenen Oberflächen . . . . .	68
5.1.1	Herstellung stabiler kolloidaler Silberdispersionen . . . . .	68
5.1.2	Tauchbeschichtung glatter und rauer Ti6Al4V-Oberflächen	76
5.1.3	Umwandlung des Polymers zu diamantähnlichem Kohlenstoff . . . . .	79
5.1.4	Kinetik der Silberfreisetzung . . . . .	87
5.1.5	Biologische Wirkung und Eignung als Implantatbeschichtung . . . . .	94
5.1.6	Diskussion . . . . .	103
5.2	Beschichtung der Polymeroberflächen . . . . .	105
5.2.1	Vorbehandlung der Oberflächen . . . . .	105
5.2.2	Umwandlung von ultrahochmolekularem Polyethylen zu diamantähnlichem Kohlenstoff mittels Ionenimplantation	107
5.2.3	Implantation von Edelmetallionen . . . . .	120
5.2.4	Kinetik der Silberfreisetzung . . . . .	123
5.2.5	Biologische Wirkung und Eignung als Implantatbeschichtung . . . . .	125
5.2.6	Diskussion . . . . .	130
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>132</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>135</b>

# 1 Einleitung

Die Verwendung künstlicher Implantate ist heutzutage ein fester Bestandteil der Behandlung degenerativer, traumatischer, entzündlicher und tumoröser Erkrankungen in der Medizin. Endoprothesen (griech. *endo*: innen, *pro*: statt, *thesis*: das Setzen), die an Stelle der erkrankten Knochen- oder Gewebebestandteile eingesetzt werden, verbessern die Lebensqualität betroffener Patienten erheblich [1]. Insbesondere beim Ersatz von Hüft- und Kniegelenken nimmt die Zahl der Implantationsoperationen stetig zu. Nach Hochrechnungen<sup>1</sup> werden in Deutschland zur Zeit jährlich etwa 400.000 künstliche Hüft- und Kniegelenke implantiert (siehe Abbildung 1.1). Die Gesamtkosten für diese Implantationen betragen derzeit etwa 3 Milliarden Euro pro Jahr [2]. Aufgrund der weiterhin steigenden Lebenserwartung sowie der zunehmenden Fälle übergewichtiger und adipöser (fettleibiger) Patienten wird jedoch angenommen, dass die Fallzahlen in den nächsten Jahrzehnten noch deutlich weiter ansteigen werden. Bis ins Jahr 2030 wird dabei ein Anstieg der Erstimplantationen von über 150% bei Hüft- und sogar über 600% bei Kniegelenkendoprothesen prognostiziert [3].

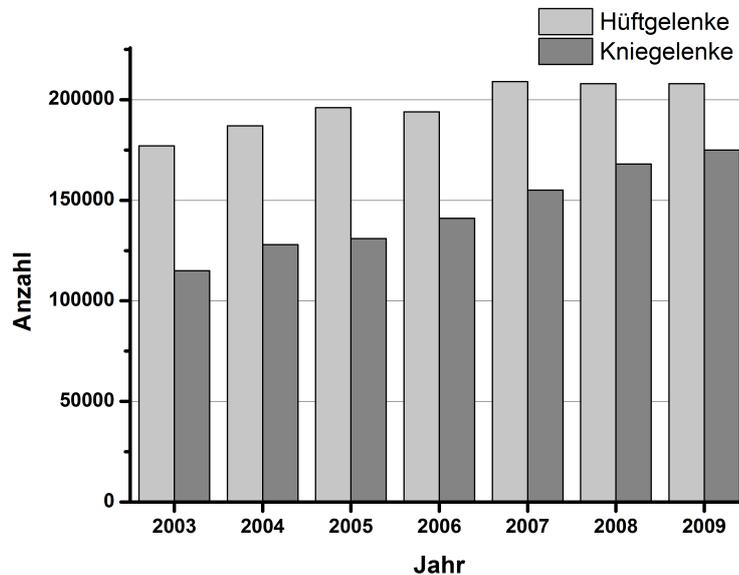
Ein wesentlicher Grund für die hohen Fallzahlen der Erstimplantationen ist neben der klinischen Notwendigkeit auch das relativ geringe Risiko einer solchen Operation, die inzwischen als Standardverfahren bezeichnet werden kann. Dennoch treten immer wieder Komplikationen auf, die meist eine Revisionsoperation und die damit verbundene Explantation der Prothese zur Folge haben [4].

Eine der schwerwiegendsten Komplikationen stellt dabei die Protheseninfektion dar, welche durch Keime verursacht wird, die während des Eingriffs eingebracht werden. Infektionen treten bei etwa 1-2% der Hüft- und 5-7% der Kniegelenksoperationen auf, mit wesentlich höheren Raten bei Revisionsoperationen [1, 5].

Eine weitere häufige Ursache für Implantatversagen ist die aseptische Lockerung (griech. *Asepsis*: Keimfreiheit, wörtlich „ohne Fäulnis“; d.h. nicht durch eine Infektion induziert). Diese wird durch Abriebpartikel induziert, welche zur

---

<sup>1</sup>Da in Deutschland (noch) kein Prothesenregister wie zum Beispiel in Schweden existiert, können keine genauen Zahlen angegeben werden.



**Abb. 1.1:** Krankenhausbehandlungsfälle mit Erstimplantationen von Hüft- bzw. Kniegelenkendoprothesen in Deutschland [2]

Entstehung von Entzündungen und Allergien und letztendlich zu einer Lockerung der Prothese im Knochen führen [6, 7]. Aseptische Lockerungen gelten mit etwa 70% bei Hüft- und 44% bei Kniegelenkendoprothesen als die Hauptursache für Revisionsoperationen und begrenzen bei vielen Implantaten die Verweildauer im Körper auf circa 10 bis 15 Jahre [8].

Komplikationen aufgrund von Infektionen und aseptischer Lockerung sowie deren weitere Behandlung sind mit schwerwiegenden Folgen und Belastungen für den betroffenen Patienten verbunden, verursachen aber auch hohe Kosten für das Gesundheitssystem. Deshalb sollen moderne Implantatmaterialien idealerweise sowohl antimikrobielle Merkmale zur Bekämpfung der Infektionen aufweisen als auch abrieb- und korrosionsresistent sein, um eine erhöhte Lebensdauer des Gelenkersatzes zu erreichen [9].

Aus materialwissenschaftlicher Sicht können diese komplexen Anforderungen an Implantatmaterialien mit nur einem Vollmaterial schwerlich erfüllt werden. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, diesen Problemstellungen mit einer funktionalisierten Beschichtung aus silbernanopartikelhaltigem diamantähnlichem Kohlenstoff (*diamond-like carbon*, DLC) zu begegnen, mit der sowohl die metallenen als auch die polymeren Bestandteile moderner Gelenkendoprothesen beschichtet werden können.

---

Als DLC wird amorpher Kohlenstoff mit einem signifikanten Anteil an  $sp^3$ -Bindungen bezeichnet, welcher über eine hohe Härte und sehr gute tribologische Eigenschaften verfügt [10]. Seine chemische Inertheit sowie seine Biokompatibilität führten dazu, dass DLC in letzter Zeit auch immer häufiger in der Medizintechnik angewandt wird [11, 12, 13]. Aufgrund dieser Biokompatibilität vermehren sich jedoch auch schadhafte Keime sehr gut auf DLC-Oberflächen. Deshalb wurden in dieser Arbeit Silbernanopartikel verwendet, welche, in die DLC-Matrix eingebettet, antimikrobiell wirksam sind, ohne die mechanischen Eigenschaften des amorphen Kohlenstoffs zu beeinflussen.

Die keimabtötende Wirkung von Silber war bereits in der Antike bekannt und wurde 1893 erstmals wissenschaftlich beschrieben [14, 15]. In der Medizin wird es seit längerem als antiseptischer Wirkstoff eingesetzt, zum Beispiel in Augensalben und Wundverbänden. Der Vorteil von Silber gegenüber den zur Infektionsverhinderung üblicherweise eingesetzten Antibiotika liegt in seiner Breitbandwirkung gegenüber klinisch relevanten Keimen sowie vor allem in der geringen Anzahl silberresistenter Keime [16]. Somit können durch den Einsatz von Silber multipel antibiotikaresistente Bakterien wirkungsvoll bekämpft werden.

Die Herstellung silbernanopartikelhaltiger DLC-Schichten erfolgte in der vorliegenden Arbeit mittels ioneninduzierter Polymermodifikation. Diese wurde bereits mehrfach beschrieben, jedoch ohne auf eine gleichzeitige antibakterielle Wirkung abzielen [17, 18, 19]. Für die Beschichtung der metallenen Bestandteile von Gelenkprothesen wurde hier eine von Schwarz et al. entwickelte hybride Beschichtungsmethode, bestehend aus der Abscheidung einer silbernanopartikelhaltigen Polymerschicht und ihrer anschließenden Umwandlung durch Plasmaimmersions-Ionenimplantation (PIII), aufgegriffen und weiterentwickelt [20, 21]. Der Fokus lag dabei vor allem auf der Beschichtung der im Knochen verankerten, statisch belasteten metallischen Implantatbestandteile. Die Beschichtung der polymeren Prothesenoberflächen wurde direkt mittels Ionenimplantation durchgeführt, verbunden mit einer niederenergetischen Implantation von Silberionen zur Realisierung der antimikrobiellen Wirksamkeit. Auch hier erfolgte die Übertragung der Ergebnisse auf die PIII, um eine allseitige Ionenimplantation des Bauteils durchführen zu können. Dabei konnten mit beiden Beschichtungsmethoden sehr gute mechanische sowie biologische Eigenschaften erzielt werden.

Um die Entwicklung der beiden Beschichtungen sowie deren klinische Relevanz näher zu erläutern, werden im Folgenden zunächst die medizinischen und physikalischen Grundlagen ausführlich dargestellt. Anschließend wird eine

kurze Einführung in die verwendeten experimentellen Methoden und Analyseverfahren gegeben, bevor schließlich die Entwicklung der beiden Beschichtungen sowie die Untersuchung der physikalischen und biologischen Eigenschaften detailliert dargestellt werden. Abschließend folgt eine Zusammenfassung sowie ein kurzer Ausblick.

# 2 Grundlagen

## 2.1 Medizinische und biologische Grundlagen

### 2.1.1 Aufbau von Implantaten

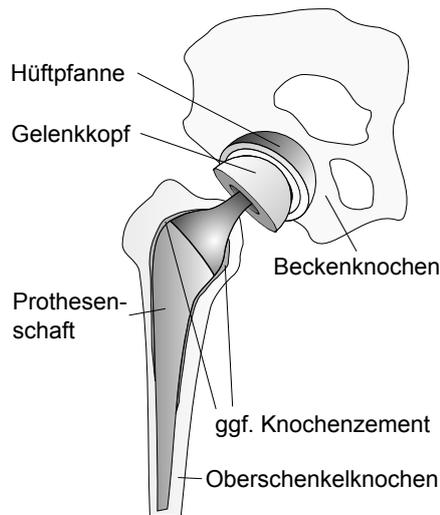
Die Anfänge der modernen Endoprothetik reichen zurück bis zum Ende des 19. Jahrhunderts, als Themistokles von Gluck erstmals die Idee entwickelte, formgerechte Fremdkörper als Ersatz für nicht mehr funktionstüchtige Gelenke in den Körper einzusetzen [22]. Jedoch stellten sich erst ab etwa 1960 systematische Erfolge ein, vor allem durch die Verwendung von Polyethylen als Gleitpartner und die Verwendung von Knochenzement zur Einbettung der Implantate in den Knochen [23].

Im Bereich der Hüftendoprothetik<sup>2</sup> setzten sich frühzeitig metallische Werkstoffe als Material für den Prothesenschaft (vgl. Abbildung 2.1) durch, da nur diese eine genügend hohe Festigkeit und Bruchsicherheit boten. Nachdem sich Chrom-Molybdän-Legierungen und Edelstähle aufgrund fehlender chemischer und biologischer Inertheit als nicht ideal herausstellten, werden heute primär Titan- und Cobalt-Chrom-Molybdänlegierungen verwendet. Titanlegierungen kommen dabei vor allem bei unzementierten Prothesen zum Einsatz, während CoCrMo-Schäfte aufgrund ihrer höheren Steifigkeit meist zementiert werden [24]. Welche Materialien beziehungsweise Methoden bei einer Operation angewandt werden, hängt dabei primär vom Patienten und dessen aktuellem und zu erwartendem Alter ab. So werden bei älteren Patienten nach dem 75. Lebensjahr, bei denen keine Explantation mehr zu erwarten ist, eher zementierte Prothesen verwendet [23].

Aufgrund unterschiedlicher Materialanforderungen hat sich bei Hüft- und Kniegelenkprothesen ein modularer Aufbau bewährt, bei dem nicht nur ein Material für das gesamte Implantat verwendet wird. Dies liegt insbesondere daran, dass Titanlegierungen eine eher raue und weiche Oberfläche bieten, wel-

---

<sup>2</sup>Da Hüftendoprothesen nach wie vor die meistverbreiteten Implantate im Bereich der Gelenkersatzendoprothetik sind und folglich bei ihnen die größte Expertise bei Einsatz und Testung vorhanden ist, setzt sich diese Arbeit hauptsächlich mit ihnen auseinander.



**Abb. 2.1:** Grundsätzlicher Aufbau einer modernen Hüftgelenkendoprothese

che nicht für die artikulierenden Implantatflächen geeignet ist. Stattdessen werden für den Gelenkkopf und die Hüftpfanne verschiedene Gleitpartner verwendet. Häufig benutzte Gleitpaare sind dabei Metall/Metall, Keramik/Keramik, Keramik/Polyethylen (PE) und Metall/PE [25]. Bei Metall/Metall-Paarungen wird die Hüftpfanne als Vollmaterial ausgeführt, während in den anderen Fällen die Reibfläche meist als Inlay in einer Metallhalbschale, die im Knochen verankert wird, ausgeführt ist. Das in Reibpaarungen weitaus am häufigsten verwendete Material ist ultrahochmolekulares Polyethylen (*ultra high molecular weight polyethylene*, UHMWPE), welches in 80% der aktuell eingesetzten Hüft- und sogar in 100% der Kniegelenkprothesen Anwendung als Reibfläche findet [23]. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die in modernen Gelenkersatzprothesen verwendeten Materialien.

Trotz dieser großen Anzahl an möglichen Materialkombinationen treten bei Endoprothesenoperationen eine Reihe von Problemen auf, die bis jetzt noch mit keinem Implantatdesign vollständig gelöst werden konnten. Im folgenden Kapitel werden diese Probleme näher beleuchtet und anschließend die Anforderungen an moderne Implantate und deren Beschichtungen dargestellt.

Implantatbestandteil	verwendete Materialien
zementfreie Hüftschäfte	primär Titanlegierungen (Ti6Al4V, TiAlFe, TiAlNb), zum Teil Cobalt-Chrom-Molybdän-Legierungen
zementierte Hüftschäfte	primär CoCrMo, zum Teil Titanlegierungen und rostfreie Stähle
Prothesenköpfe	CoCrMo, selten rostfreie Stähle (Metall/Metall oder Metall/PE-Gleitpaarung) Keramik (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ) (Keramik/PE oder Keramik/Keramik)
Pfannengleitschale	CoCrMo, selten rostfreie Stähle (Metall/Metall) UHMWPE (Metall/PE oder Keramik/PE) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oder ZrO <sub>2</sub> (Keramik/Keramik)
Pfannenschalen (bei Gleitschalen aus PE oder Keramik)	meist Titan oder Titanlegierungen, zum Teil CoCrMo

**Tab. 2.1:** Verwendete Materialien bei modernen Hüftendoprothesen [23]

### 2.1.2 Problemstellungen und Anforderungen bei Implantatmaterialien und -beschichtungen

Der endoprothetische Ersatz von Hüft- und Kniegelenken gehört, wie eingangs bereits erwähnt, zu den am häufigsten durchgeführten Operationen in der Orthopädie und Unfallchirurgie. Durch die hohen Fallzahlen (derzeit werden weltweit über 1,2 Millionen künstliche Hüftgelenke pro Jahr implantiert [25]) ist in diesem Bereich eine große Expertise und Routine vorhanden, die dazu führt, dass 95% der behandelten Patienten subjektiv mit ihrer Endoprothese zufrieden sind und eine erhebliche Steigerung ihrer Lebensqualität verspüren [1]. Durch die stetige Weiterentwicklung der Operationsmethoden sowie der Prothesendesigns und -materialien konnten Komplikationen in den letzten Jahrzehnten deutlich verringert werden, so dass bei Hüft- und Kniegelenken etwa 90% der eingesetzten Implantate auch nach 15 Jahren noch funktionstüchtig sind [26].

Dies bedeutet jedoch auch, dass bis zu diesem Zeitpunkt etwa 10% der Implantate versagt haben. Die in solchen Fällen erforderliche Revisionsoperation, verbunden mit einer Explantation und dem Einsatz einer Ersatzprothese,

Grund des Versagens	Anteil (Hüftimplantate)	Anteil (Knieimplantate)
Aseptische Lockerung	70-73%	18-44%
Primärinfektion	5-7%	10-14%
Knochenfrakturen	bis zu 5%	bis zu 3%
Luxation/Instabilität	4-19%	13-17%
Prothesenbruch	2-5%	0,9 bis 1,2%
Polyethylenverschleiß	bis zu 0,5%	15-31%

**Tab. 2.2:** Versagensursachen und deren Häufigkeit bei Hüft- und Knieendoprothesen (Ersteinsatz) in verschiedenen Studien [27, 28, 29, 30]

stellt eine erhebliche Belastung für den Patienten dar. Zudem geht sie mit einem deutlich höheren Risiko im Vergleich zur Erstimplantation einher, da das umgebende Gewebe meist durch die Versagensmechanismen des Erstimplantats vorgeschädigt ist. Darüber hinaus verursachen Revisionen durch die erforderlichen Operationen sowie Vor- und Nachbehandlungen erhebliche Kosten. Allein in den USA entstehen pro Jahr mehr als 1,8 Milliarden Dollar zusätzliche Behandlungskosten, wobei daraus resultierende volkswirtschaftliche Schäden durch Arbeitsunfähigkeit und Rentenzahlungen hier nicht berücksichtigt sind und diese Summe noch bei weitem übertreffen [5]. Einhergehend mit dem vorhergesagten weiteren Anstieg an implantierten Gelenkersätzen (siehe Kapitel 1) wird auch eine Steigerung der Revisionsoperationen auf mehr als das Doppelte bei Hüft- und auf mehr als das 6,5-fache bei Knieprothesen bis ins Jahr 2030 prognostiziert [3]. Als wesentliche Ursachen für das Scheitern von Endoprothesen gelten die Implantatinfektion sowie die aseptische Lockerung des Implantats, jedoch treten auch noch andere Versagensmechanismen auf (siehe Tabelle 2.2) [4]. Im Folgenden werden die Ursachen der häufigsten und gravierendsten Implantatdefekte erläutert und die Anforderungen, die sich daraus für moderne Endoprothesen ergeben, aufgezeigt.

### Mechanisches Versagen

Prothesenbrüche, Luxationen (Kontaktverlust der Implantatflächen, umgangssprachlich als „ausrenken“ bezeichnet) und implantatassoziierte Knochenbrüche treten meist aufgrund von Falsch- oder Überbelastung der Prothese oder in Folge degenerativer Knochenerkrankungen auf. Im Allgemeinen wird versucht, diesen Problemen mit verbesserten Implantatdesigns und -vollmaterialien zu begegnen. Durch optimierte Prothesenformen kann das Gewicht der Patien-

ten besser abgeführt werden, so dass keine hohen lokalen Kräfte auf isolierte Knochen- oder Prothesenregionen wirken, womit Brüche und Luxationen verhindert werden können. Im Bereich der Prothesenschäfte konnte insbesondere durch die Entwicklung hochfester Titanlegierungen wie Ti6Al4V die Zahl der Prothesenbrüche verringert werden [31]. Auch die Zahl der Keramikbrüche im Bereich der Reibflächen konnte durch neue hochfeste Keramiken auf 0,004 bis 0,19% gesenkt werden [25, 32]. Da diese Effekte im Rahmen der vorliegenden Arbeit wenig relevant sind und eher durch verbesserte Prothesenformen und -materialien verringert werden können, wird an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen. Im Gegensatz dazu kann den durch aseptische Lockerung und Infektionen verursachten Komplikationen mittels funktionalisierter Beschichtungen begegnet werden, weshalb sie im Folgenden detaillierter dargestellt werden.

### **Aseptische Lockerung**

Unter aseptischer Lockerung, der weitaus häufigsten Versagensursache von Gelenkersatzprothesen, versteht man einen nicht durch Infektionen hervorgerufenen Verlust der mechanischen Ankopplung des Implantats an den Knochen. Für diesen Effekt werden mehrere Ursachen vermutet, wovon die zwei wichtigsten hier genannt werden.

Zum einen kann die Lockerung durch einen belastungsinduzierten Prozess stattfinden. Da der metallene Schaft der Endoprothese härter und steifer als der umgebende Knochen ist, wird letzterer mechanisch von den auftretenden Kräften abgeschirmt und somit weniger beansprucht. Dies führt zu einem lokalen Abbau der Knochensubstanz und schließlich zu einer Lockerung des Implantats. Diesem Effekt wird versucht, durch geometrisch optimierte Prothesen entgegenzuwirken, bei denen die einwirkenden Kräfte möglichst gut verteilt werden. Da die richtige Stellung des Implantats im Knochen für eine lange Haltbarkeit der Prothese essentiell ist, führt auch eine bessere Schulung beziehungsweise größere Erfahrung der Chirurgen zu besseren Ergebnissen [33]. Zudem hilft eine möglichst gute Integration des Implantats in den Knochen, diesem Effekt entgegenzuwirken. Hierfür wird versucht, eine osseointegrative Oberfläche zu erreichen, also eine optimale Anhaftung von Knochenzellen zu erzielen. Abgesehen von funktionalisierten Beschichtungen, auf die in Kapitel 2.2.5 näher eingegangen wird, zeigt sich vor allem ein großer Einfluss der Oberflächentopographie auf die Osseointegration. So bieten „moderat raue“ Implantate, welche gestrahlt oder geätzt wurden, den größten Knochen-Implantat-Kontakt und somit die höchste Knochenanlagerung [34]. Mit Knochenzement

Reibpaarung	linearer Abrieb [mm/a]
Metall/UHMWPE	0,2
Keramik/UHMWPE	0,1
Metall/Metall	0,01
Keramik/Keramik	0,005

**Tab. 2.3:** Linearer Abrieb bei verschiedenen Materialkombinationen im Hüftgelenksimulator [23]

fixierte Prothesen liefern keine besseren Ergebnisse in der Standzeit als solche mit direktem Knochen-Implantat-Kontakt [35].

Die zweite Ursache für die aseptische Lockerung ist ein abriebpartikelinduzierter Prozess. Grundsätzlich unterliegen alle in der Endoprothetik eingesetzten Gleitpaarungen einem Abriebprozess, wobei die Menge des Abriebs von der verwendeten Gleitpaarung abhängt. Studien zeigten, dass die Akkumulation von Abriebpartikeln im Bereich der Endoprothese zu osteolytischen (knochenabbauenden) Prozessen führt. Dabei werden kleinere Partikel von Makrophagen aufgenommen und größere Partikel von mehreren zu Riesenzellen fusionierten Makrophagen umgeben. Die Aktivierung der Makrophagen führt zur Freisetzung verschiedener entzündungsfördernder Zytokine (wachstums- und differenzierungsregulierende Proteine), unter anderem des Tumornekrosefaktors  $\alpha$  (TNF $\alpha$ ). Diese induzieren ihrerseits die Bindung der Rezeptoraktivatoren RANK (receptor activator of nuclear factor  $\kappa$ B) und RANK ligand (RANKL) an die entsprechenden Osteoklastenrezeptoren. Dadurch werden diese Osteoklasten aktiviert und es kommt zum Knochenabbau [33, 36]. Zudem werden weitere Mechanismen diskutiert, die zur partikelinduzierten Knochenresorption beitragen können, wie der Einfluss der Partikelmigration durch den Flüssigkeitsdruck oder die Wirkung von Endotoxinen (Zerfallsprodukte von Bakterien) [8].

Wie in Tabelle 2.3 gezeigt, unterliegen insbesondere Gleitpaarungen mit Polyethylen relativ hohem Verschleiß, während Metall/Metall- und Keramik/Keramik-Paarungen deutlich weniger Abrieb verursachen. Allerdings zeigen sich im Fall des Metall/Metall-Paares teilweise Hypersensitivitätseffekte im Gewebe, welche zu allergischen Reaktionen führen können [36]. Reine Keramik-Paarungen werden trotz ihrer sehr guten Abriebeigenschaften oftmals wegen der Befürchtung fataler Keramikbrüche und des Auftretens von Gelenkquieten nicht verwendet [32].

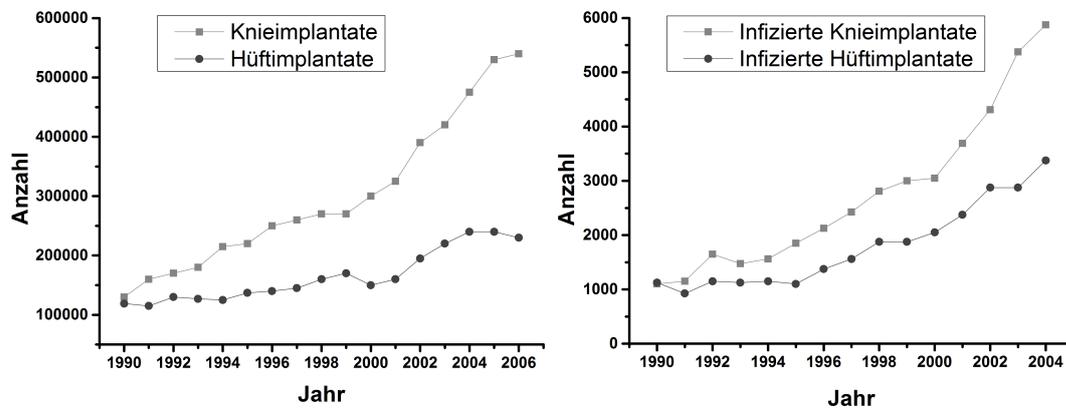
Folglich werden bei Endoprothesenoperationen weiterhin meist PE-Gleitpaarungen eingesetzt. Zur Verbesserung der Abriebeigenschaften wird hier seit einigen Jahren statt des etablierten UHMWPE häufiger vernetztes Polyethylen (*cross-linked polyethylene*, XPE) verwendet, welches in Laborversuchen rund 80% weniger Abrieb zeigt [37]. Jedoch wurde bei XPE-Abriebpartikeln eine höhere inflammatorische (entzündungsfördernde) Wirkung als bei UHMWPE-Partikeln festgestellt [38]. Im Bereich der Gleitpaarungen besteht also weiterhin ein hoher Forschungsbedarf, um eine Lösung der Abriebproblematik zu finden. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf den hohen Anteil an Knieendoprothesen (siehe Tabelle 2.2), deren Polyethylenverschleiß so hoch ist, dass die Funktion der Gleitfläche beeinträchtigt ist und eine Revision der gesamten Prothese auch ohne partikelinduzierte Lockerung erforderlich wird.

### **Implantatinfektion**

Implantatassoziierte Infektionen gelten als die schwerwiegendsten Komplikationen bei Gelenkersatzoperationen, da sie, wenn sie nicht in einem frühen Stadium erkannt und behandelt werden, zu einer Explantation der Prothese bereits nach wenigen Wochen oder Monaten führen können. Die Infektionsbekämpfungsmaßnahmen können dazu führen, dass aufgrund zu hohem Knochensubstanzverlustes keine weitere Implantation mehr stattfinden kann. In Fällen lebensbedrohlicher Infektionen kann sogar die Amputation der Extremität notwendig sein [39].

Verschiedene Studien geben die Häufigkeit von Protheseninfektionen mit 1-2% an, jedoch konnte durch sensitivere Untersuchungsverfahren gezeigt werden, dass insbesondere bei Kniegelenkimplantaten die Infektionsraten deutlich höher sind und bei 5-7% liegen. Prognosen gehen davon aus, dass die Infektion in wenigen Jahren sogar die häufigste Ursache der Revision von Kniegelenkprothesen darstellt [1, 5, 40]. Bei Revisionsoperationen aller Implantattypen ist das Infektionsrisiko mit 17% sogar noch wesentlich höher [39]. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Infektionsraten in den letzten 20 Jahren stagnieren und trotz moderner Operationsverfahren nicht weiter gesenkt werden konnten (siehe Abbildung 2.2) [40].

Man geht heute davon aus, dass implantatassoziierte bakterielle Infektionen überwiegend durch eine Kontamination während des chirurgischen Eingriffs verursacht werden, eine spätere Besiedelung des Implantates ist dagegen eher unwahrscheinlich [41, 42, 43]. Dabei reichen bereits wenige Bakterien aus, um einen Biofilm auf der Oberfläche zu bilden, welcher nicht mehr durch



**Abb. 2.2:** Anzahl implantierter und infizierter Hüft- und Kniegelenkendoprothesen in den USA (nach [40])

körpereigene Phagozytose abgebaut wird und nur im frühen Stadium einer hochdosierten Antibiotikatherapie zugänglich ist. Hat sich der Biofilm vollständig ausgebildet, können die Bakterien aufgrund ihrer erheblich reduzierten Grundumsatz- und Reproduktionsraten nicht mehr mit Antibiotika bekämpft werden und jahrelang bis zum Ausbruch der klinisch bemerkbaren Symptome überleben [39, 42]. Während der Operation wird versucht, durch eine prophylaktische Antibiotikatherapie die Vermehrung der Bakterien zu verhindern und somit dafür zu sorgen, dass die Gewebezellen das sogenannte „race for the surface“ gewinnen und an der Implantatoberfläche anwachsen [44].

Als Haupterreger von Endoprotheseninfektionen gelten mit etwa 65% Staphylokokken wie *Staphylococcus epidermidis* und *Staphylococcus aureus*. Dabei werden im Moment etwa 40% der Infektionen durch multiresistente Keime (hauptsächlich methicillinresistenter *S. aureus*, MRSA, beziehungsweise methicillinresistenter *S. epidermidis*, MRSE) ausgelöst, welche den üblicherweise eingesetzten Antibiotika nicht mehr zugänglich sind und deshalb eine besondere Gefährdung darstellen [1, 40].

### Anforderungen an Implantate

Aus den genannten möglichen Versagensmechanismen ergibt sich eine Reihe notwendiger und wünschenswerter Eigenschaften für Prothesen, die sich in drei Bereiche aufteilen lassen: Implantatgeometrie, -werkstoff und -oberfläche.

Die Bauteilgeometrie ist ein wesentlicher Faktor, um die Funktion und Implantierfähigkeit der Prothese zu gewährleisten. Im Allgemeinen ist die Form

den natürlichen Gelenken nachempfunden. Jahrzehntelange Forschung führte jedoch zu Optimierungen, um eine möglichst einfache Operation und eine gute Lastverteilung zur Verminderung aseptischer Lockerungen zu ermöglichen. Des Weiteren ist aus technischer Sicht auch eine gute Fertigungsfähigkeit nötig. Moderne Prothesengeometrien sind zudem stark auf die verwendeten Materialien abgestimmt.

Das wichtigste Kriterium bei der Werkstoffauswahl ist die mechanische Stabilität, da Prothesenbrüche fatale Folgen für den Patienten haben können. Auch hier gilt, dass das natürliche Gelenk möglichst gut nachgebildet werden soll. Dafür sind Implantatmaterialien nötig, deren mechanische Eigenschaften denen des Knochens ähneln. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die Eigenschaften der verwendeten Metalle jedoch deutlich von denen des umgebenden Knochens. Beispielsweise liegt das Elastizitätsmodul von kortikalem Knochen je nach Alter und anderen Faktoren zwischen 5 und 23 GPa, das von Ti6Al4V dagegen bei 114 GPa und bei anderen verwendeten Metallen noch höher. Diese Differenz muss folglich, wie oben ausgeführt, durch das Design des Implantats aufgefangen werden. Im Bereich der Reibpartner sollten zur Vermeidung von Abrieb und zu hoher Reibungswärme Gleitpaare mit niedrigem dynamischen Reibkoeffizienten  $\mu_{dyn}$  und geringem Verschleiß eingesetzt werden. Auch hier konnte jedoch noch keine Gleitpaarung entwickelt werden, deren Reibkoeffizient dem des natürlichen Gelenks entspricht und zudem geringen Verschleiß aufweist. Bei der meistverwendeten Paarung UHMWPE/CoCrMo liegt  $\mu_{dyn}$  mit etwa 0,05 um mehr als eine Größenordnung höher als im natürlichen Hüftgelenk (0,002)[45].

Das größte Potential zur Verbesserung medizinischer Implantate liegt jedoch in ihren Oberflächen, da nur hier der direkte Kontakt der Prothese mit den Gewebezellen beziehungsweise den Bakterien stattfindet. So ist es möglich, durch Modifikation oder Beschichtung von Implantatoberflächen die tribologischen und biologischen Eigenschaften zu verändern. Die ideale Oberfläche ist an den im Knochen verankerten Flächen biokompatibel und somit osseointegrativ, während sie zugleich antiallergen und antibakteriell wirksam ist [43]. Zudem sollte sie abriebfest, bruchsicher und korrosionsresistent sein. An den Gleitflächen sind zusätzlich noch die tribologischen Eigenschaften zu beachten, während die Osteoinduktivität hier nicht gegeben sein muss, da im tribologischen System keine Körperzellen anwachsen sollen. Mit den gängigen Implantatmaterialien und Oberflächenbehandlungen können nur einige dieser Punkte erfüllt werden. Deshalb liegt der Fokus der aktuellen Forschung hauptsächlich auf Beschichtungen, die die Oberflächeneigenschaften der Prothese in einzel-

nen oder idealerweise all diesen Punkten stark verbessern sollen (siehe Kapitel 2.2.5).

Im Falle von antimikrobiell wirksamen Oberflächenbeschichtungen ist es besonders wichtig, dass die Ansiedlung von Bakterien auf den Implantaten möglichst verhindert wird. Diesbezüglich ist eine hohe initiale antibakterielle Wirkung über wenige Stunden bis Tage erwünscht, jedoch ohne eine längere toxische Wirkung auf Körperzellen auszuüben und folglich die für die stabile knöcherne Integration notwendige Besiedelung mit körpereigenen Zellen zu verhindern [41, 43]. Ähnlich der standardmäßig durchgeführten prophylaktischen Antibiotikatherapie sollte somit eine rasche Freigabe der Wirkstoffe während der Operation erfolgen. Eine zu lange anhaltende niedrig dosierte Freisetzung sollte dagegen vermieden werden, da diese zur Ausbildung von Resistenzen führen kann. Im Idealfall bietet das Implantat nach der Wirkstoffabgabe eine biokompatible Oberfläche, sofern eine Knochenintegration gewünscht ist.

Aufgrund der steigenden Anzahl multiresistenter Bakterien, welche nicht auf gängige Antibiotika ansprechen, wird vermehrt daran geforscht, auch andere Wirkstoffe einzusetzen und somit die Infektionsraten weiter zu senken. Ein Ansatz ist dabei die Verwendung von Silber, welches auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Im Folgenden soll die antimikrobielle Wirkung von Silber genauer erläutert werden.

### 2.1.3 Antimikrobielle Wirkung von Silber

Die Verwendung von Silber als antimikrobieller Wirkstoff kann bis in die Antike zurückverfolgt werden. So wird bereits vom persischen König Kyrus II. (550-529 v.Chr.) berichtet, er habe Wasser in Silberbehältern aufbewahren lassen, um es länger haltbar zu machen. Plinius der Ältere beschrieb in seiner *Naturalis Historiae* (78 n.Chr.), dass Silber heilende Wirkung besitze und Wunden besser heilen ließe [14].

Eine erste wissenschaftliche Beschreibung der biologischen Wirkung von Silber erfolgte jedoch erst durch den Schweizer Botaniker Carl Wilhelm von Nägeli gegen Ende des 19. Jahrhunderts. Er konnte einen antimikrobiellen Effekt von kleinsten Metallmengen nachweisen, indem er Algen mit stark verdünnten Metallsalzlösungen in Berührung brachte. Dabei zeigten sich andere Absterbebilder als bei höheren Konzentrationen, also der metallischen Giftwirkung. Er bezeichnete diesen Effekt deshalb als Oligodynamie (griech. *oligos*: wenig, *dynamis*: Kraft) [15]. Er konnte zudem feststellen, dass der Effekt sich auch bei anderen Metallen zeigt und dort unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Dies sind

unter anderem (in absteigender Folge ihrer Wirksamkeit) Quecksilber, Silber, Kupfer inklusive seiner Legierungen Messing und Bronze, Zinn, Eisen, Blei und Bismut.

Obwohl die chemischen und mikrobiologischen Vorgänge des oligodynamischen Effekts heute besser verstanden und untersucht sind, konnte noch immer keine eindeutige, allgemein anerkannte Erklärung der Wirkungsweise gegeben werden. Insbesondere die Ursache der unterschiedlichen Absterbebilder von Zellen bei niedrigen und hohen Metallionenkonzentrationen wird weiterhin kontrovers diskutiert. Allgemein wird davon ausgegangen, dass mehrere Faktoren zugleich für den oligodynamischen Effekt verantwortlich sind. Am Beispiel des Silbers sind hier zwei wesentliche Vorgänge zu nennen, die chemische sowie die katalytische Wirkung.

Chemisch betrachtet, gehen die Silberionen irreversible Bindungen mit Elektronendonatoren in und an der Zelle ein. Thiolgruppen ( $-SH$ ) von Enzymen und anderen Proteinen sind hier hauptsächlich betroffen, jedoch können die Ag-Ionen unter anderem auch an Carboxy- ( $-COOH$ ) und Aminogruppen ( $-NH_2$ ) binden. Des Weiteren kann Silber die zentralen Metallatome von Enzymen ersetzen und diese somit inhibieren. Diese Prozesse führen zur Störung des Energietransports durch die Zellmembran sowie der Translation und Transkription von DNS und Proteinen, wodurch die biologischen Funktionen der Zellen außer Kraft gesetzt werden. Zudem kann durch silberinduzierte Strukturänderungen an Proteinen die Zellstruktur derart verändert werden, dass die Membran zerstört wird. Selbst der Aufbau des bakteriellen Biofilms kann durch diese Vorgänge empfindlich gestört werden [46, 47, 48, 49].

Zusätzlich zu den chemischen Effekten reagiert durch Silber katalysierter atomarer Sauerstoff mit den Wasserstoffatomen je zweier Thiolgruppen zu Wasser. Die hierdurch induzierte R-S-S-R Bindung an der Zelloberfläche blockiert die Atmung und den Elektronenaustausch der Zelle [14].

Diese beiden Vorgänge gelten auch als Ursachen für die Giftwirkung von Metallen, jedoch werden hier noch weitere Effekte wie die Senkung der Kaliumkonzentration im Inneren der Zelle und die Zerstörung der Mitochondrien beobachtet [50]. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass es sich beim oligodynamischen Effekt nicht um einen eigenständigen Prozess, sondern um die Metallwirkung im Bereich kleiner Konzentrationen handelt.

Da Silber mit Ausnahme des für den klinischen Einsatz bedenklichen Quecksilbers die höchste antimikrobielle Wirksamkeit zeigt, ist es für den Einsatz als Bakterizid äußerst interessant. Eine antibakterielle Wirkung ergibt sich hierbei schon ab 35 ppb, während sich toxische Wirkungen für humane Zellen erst bei

wesentlich höheren Konzentrationen von 300 bis 1200 ppb zeigen [48]. Zu beachten ist hierbei jedoch, dass die Wirksamkeit des Silbers konzentrationsabhängig ist und aufgrund der variierenden Ag-Toleranzen verschiedener Bakterienstämme für ein vollständiges Abtöten aller Keime deutlich höhere Konzentrationen als die angegebenen 35 ppb nötig sind.

Durch den multifaktoriellen Mechanismus der Zellschädigung besitzt Silber eine Breitbandwirkung gegen Bakterien und Pilze. Zudem konnte sogar eine antivirale Wirkung gegen Influenza, Hepatitis und HIV nachgewiesen werden [51, 52, 53]. Des Weiteren wird durch den Angriff an mehreren Stellen der Zelle die Bildung von Resistenzen erschwert. So sind noch keine durch silberresistente Keime vermittelten Erkrankungen bekannt geworden, während eine antimikrobielle Wirksamkeit gegenüber antibiotikaresistenten MRSA und MRSE nachgewiesen werden konnte [1]. Allerdings wurden inzwischen Bakterienstämme mit gesteigerter Silbertoleranz nachgewiesen, welche durch die Entwicklung von Metallionenpumpen dazu in der Lage sind, die Silberkonzentration in der Zelle zu verringern [1, 54]. Deshalb sollte, wie bei Antibiotika, der Einsatz von Silber auf das notwendige Maß beschränkt werden, um keine weitere Ausbildung von Resistenzen zu fördern.

Reine Silberschichten sind jedoch viel zu weich, um den Kräften, die auf eine Prothese einwirken, zu widerstehen und führen zudem zu hohen Silberkonzentrationen im Blut [55], weshalb in der vorliegenden Arbeit Ag-Nanopartikel verwendet wurden. Als Matrix für diese Nanopartikel wurde dabei mit diamantähnlichem Kohlenstoff ein Material mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften gewählt, welches im Folgenden genauer vorgestellt wird.

## 2.2 Physikalische Grundlagen

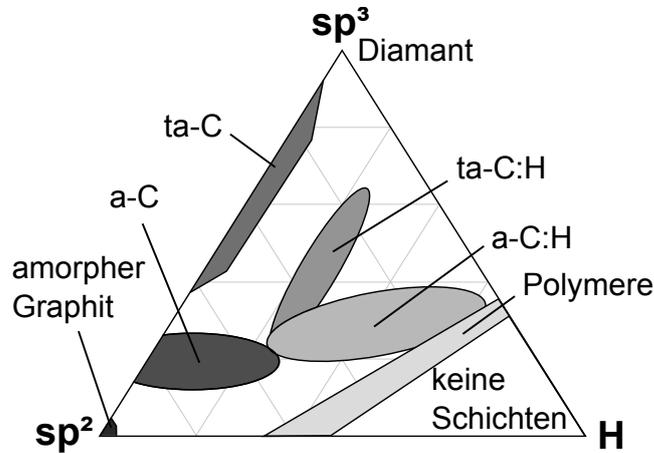
### 2.2.1 Diamantähnlicher Kohlenstoff

#### Eigenschaften

Diamantähnlicher Kohlenstoff (engl. *diamond-like carbon*, DLC) ist eine metastabile Form amorphem Kohlenstoffs [10]. Er enthält sowohl  $sp^2$ - als auch  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome und stellt somit eine Mischform der allotropen Kohlenstoffmodifikationen Graphit und Diamant dar. Wichtigstes Merkmal von DLC ist dabei ein signifikanter Anteil von  $sp^3$ -Atomen (mehr als 10%), ansonsten spricht man von glasartigem Kohlenstoff oder amorphem Graphit. Zusätzlich kann auch ein Anteil  $sp^1$ -hybridisierter C-Atome vorhanden sein, dieser ist jedoch meist vernachlässigbar klein. Aus den Hybridisierungen resultieren orientierte und starke  $\sigma$ -Bindungen, welche der Diamant- und der Graphitstruktur innerhalb der Graphitebenen eine sehr hohe Stabilität verleihen. Im Gegensatz dazu führen  $\pi$ -Orbitale zu schwachen van der Waals-Kräften, wie sie zwischen den Ebenen des Graphits herrschen. Da  $sp^3$ -hybridisierte C-Atome vier,  $sp^2$ -hybridisierte jedoch nur drei  $\sigma$ -Bindungen eingehen können, ist das Verhältnis dieser beiden Hybridisierungszustände von zentraler Bedeutung für die physikalischen Eigenschaften des amorphen Kohlenstoffs. Der  $sp^3$ -Anteil kann dabei über einen weiten Bereich variieren, während noch zusätzlich eine signifikante Menge an Wasserstoff im amorphen Kohlenstoff vorhanden sein kann.

Da die genaue Zusammensetzung einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften hat, wird diamantähnlicher Kohlenstoff üblicherweise in mehrere Unterklassen unterteilt (siehe Abbildung 2.3). Amorpher Kohlenstoff mit moderatem  $sp^3$ -Anteil  $c_{sp^3}$  wird im Allgemeinen als a-C bezeichnet. Da sich bei hohen  $sp^3$ -Anteilen (ab etwa 60%) eine zunehmend von tetraedrisch koordinierten C-Atomen bestimmte Struktur ausbildet, wird diese Untergruppe als ta-C (tetraedrischer amorpher Kohlenstoff) bezeichnet. Im Falle eines maßgeblichen Wasserstoffanteils  $c_H$  wird zur Unterscheidung zusätzlich „:H“ angehängt, man bezeichnet die entsprechenden Strukturen folglich als a-C:H und ta-C:H. In Abhängigkeit von  $c_{sp^3}$  und  $c_H$  bilden die chemischen und physikalischen Eigenschaften von DLC dabei häufig einen Mittelwert zwischen den Kennwerten von Diamant, Graphit und Polymeren. In Tabelle 2.4 werden die wesentlichen Daten und Eigenschaften zusammengefasst.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, zeigt DLC zum Teil eine sehr hohe Härte, die im Falle des ta-C sogar bis an die Werte von Diamant heranreicht. Diese



**Abb. 2.3:** Zuordnung der DLC-Unterklassen nach Wasserstoffgehalt und Bindungsverhältnissen [10]

Material	$c_{sp^3}$ [%]	$c_H$ [at%]	Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	Härte [GPa]
a-C	20-30	0	2,2	10-20
ta-C	60-80	0	3,1	60-80
a-C:H	30-40	20-40	1,6-2,2	10-20
ta-C:H	70	30	2,4	50
Diamant	100	0	3,52	100
Graphit	0	0	2,27	8
Polyethylen (PE)	100	67	0,92	<1
Polyvinylpyrrolidon (PVP)	83	53	1,1	<1

**Tab. 2.4:** Vergleich charakteristischer Kenngrößen verschiedener Kohlenstoffmodifikationen [10, 56]

Eigenschaft begründete das ursprüngliche Interesse in diamantähnliche Kohlenstoffschichten und gab der Materialgruppe ihren Namen. Da es zudem eine äußerst niedrige Oberflächenrauheit aufweist, wurde es zunächst als Schutzschicht für Festplatten verwendet [57]. Aufgrund seines meist sehr niedrigen Reibkoeffizienten und seines sehr geringen Verschleißes wird es auch in immer größerem Maße in tribologischen Anwendungen wie Kugellagern oder Verschleißteilen von Verbrennungsmotoren eingesetzt [58, 59].

Für die Anwendung in der Medizintechnik wird DLC vor allem durch seine chemische Inertheit und Biokompatibilität interessant. So konnte unter anderem anhand von Mausfibroblasten und humanen Gewebezellen gezeigt werden, dass es keine Zytotoxizität besitzt, diese Zellen also nicht angreift [11, 12, 13, 60, 61]. Im Vergleich zu Edelstahl oder Titanlegierungen weist es eine gleichwertige oder sogar leicht verbesserte Biokompatibilität auf [62]. Da DLC im Gegensatz zu den Metallen nicht korrodiert, wurde bereits häufiger eine Beschichtung medizinischer Oberflächen erforscht. Eine genauere Darstellung des aktuellen Stands der Technik bei Oberflächenbeschichtungen findet sich in Kapitel 2.2.5.

### Herstellung

Durch seinen hohen Anteil an  $sp^3$ -hybridisierten Atomen, welche die Hochdruckkonfiguration von Kohlenstoff darstellen, ist DLC metastabil und kann folglich nicht im thermischen Gleichgewicht hergestellt werden. Stattdessen werden verschiedene vakuumbasierte Abscheidungsverfahren verwendet, die sich in die physikalische und chemische Gasphasenabscheidung (*physical vapor deposition*, PVD, beziehungsweise *chemical vapor deposition*, CVD) unterteilen lassen.

Die PVD wird üblicherweise zur Herstellung von a-C und ta-C angewandt, in Form der Vakuumverdampfung und -deposition von Graphit. Im industriellen Maßstab wird dazu oftmals das Magnetronspütern eingesetzt. Hierbei wird durch ein Potentialgefälle eine Glimmentladung in einem Edelgas zwischen Sputterkathode und Anode induziert. Durch die Beschleunigung der Edelgasionen auf die Graphitkathode wird diese abgetragen und deren Atome auf dem Substrat abgeschieden [63]. Zur Herstellung von ta-C wird häufig die Lichtbogenverdampfung eingesetzt (siehe auch Kapitel 3.2.2). Dabei wird eine Graphitkathode durch eine Lichtbogenentladung verdampft und auf dem Substrat abgeschieden. Durch die hohen Ionisationsgrade und Ionenenergien resultieren hohe Dichten und  $sp^3$ -Anteile. Zur Erzeugung von ta-C wird ebenfalls die ge-

pulste Laserdeposition (*pulsed laser deposition*, PLD) verwendet, bei der das Graphittarget mit einem hochenergetischen, kurzwelligen Laserpuls verdampft wird [64].

Für die Herstellung von a-C:H und ta-C:H wird größtenteils die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (*plasma assisted chemical vapor deposition*, PACVD; auch als *plasma enhanced CVD*, PECVD, bezeichnet) verwendet. Aus einem Niederdruckplasma werden dabei Kohlenwasserstoffspezies auf ein Substrat abgeschieden, oftmals durch eine negative gepulste Substratspannung unterstützt [10, 65]. Als Precursorgase werden meist Methan oder Acetylen eingesetzt. Mit diesem Prozess können Schichten mit hoher Härte bis 40 GPa und geringen Defektdichten hergestellt werden, allerdings besitzen sie hohe Schichtspannungen und neigen deshalb zu Delaminationen [66]. Das Problem des Spannungsaufbaus betrifft auch mit anderen Methoden hergestellte DLC-Schichten und wird meist durch Verwendung haftvermittelnder, oftmals silanhaltiger ( $\text{SiH}_4$ ) Zwischenschichten bekämpft. Hinzu kommt bei den genannten Prozessen eine hohe Geometrieabhängigkeit, welche die Anwendung bei dreidimensionalen Objekten deutlich erschwert.

Für eine allseitige Beschichtung eignet sich dagegen die Plasmaimmersions-Ionenimplantation und -Deposition, meist als PIII&D abgekürzt. Bei diesem Verfahren wird das zu beschichtende Substrat zunächst in ein Niederdruckplasma eingebracht. Anschließend werden durch Hochspannungspulse Plasmaionen auf das Substrat beschleunigt und somit implantiert. Durch das Hinzufügen schichtbildender Precursorgase (meist identisch mit PACVD-Precursorgasen) entsteht ein ionengestützter Schichtabscheideprozess, welcher zu einer dreidimensionalen und gut haftenden Schicht führt [67]. Die PIII(&D) wurde auch in der vorliegenden Arbeit angewandt und wird in Kapitel 3.1.3 ausführlich beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung diamantähnlichen Kohlenstoffs besteht im Ionenbeschuss von Polymeren. Diese Methode wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit verwendet, weshalb im Folgenden die theoretischen Grundlagen hierzu detailliert dargestellt werden.

### 2.2.2 Ionen-Festkörper-Wechselwirkung

Die theoretische Beschreibung der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung bildet die Grundlage zum Verständnis der Vorgänge bei der Ionenimplantation. Beim Beschuss eines Festkörpers mit Ionen besteht die Wechselwirkung in einem Bremsvorgang und der damit verbundenen Energiedeposition sowie der anschließenden Einlagerung des Ions in die Festkörperstruktur.

Die Abbremsung eines Projektilions in Materie findet im Wesentlichen durch zwei voneinander unabhängig beschreibbare Prozesse statt, dem elektronischen und dem nuklearen Energieverlust. Diese sind charakterisiert durch die inelastische Streuung an Elektronen beziehungsweise die elastische Streuung an Atomen. Andere mögliche Interaktionen des Projektils mit dem Target sind inelastische Stöße mit den Atomkernen, elastische Stöße mit gebundenen Elektronen sowie die Čerenkov-Strahlung, deren Beiträge im betrachteten Energiebereich jedoch vernachlässigbar sind. Somit ist der gesamte Energieverlust  $\frac{dE}{dx}$  als Summe der beiden Einzelbeiträge von elektronischem und nuklearem Energieverlust gegeben:

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_e + \left. \frac{dE}{dx} \right|_n \quad (2.1)$$

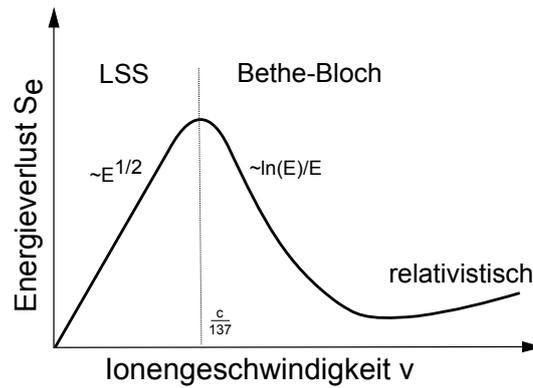
Aufgrund der Proportionalität des Energieverlustes zur Atomdichte  $n$  des Festkörpers werden zusätzlich  $S_e$  und  $S_n$  als Proportionalitätsfaktor zwischen Energieverlust und Dichte verwendet.

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = n \cdot S_e \quad \text{und} \quad \left. \frac{dE}{dx} \right|_n = n \cdot S_n \quad (2.2)$$

$S_e$  und  $S_n$  werden als elektronisches beziehungsweise nukleares Bremsvermögen bezeichnet. Häufig und auch in dieser Arbeit werden sie direkt für den Energieverlust selbst verwendet, wobei sie dann bereits die Dichte enthalten.

#### Elektronische Abbremsung

Der elektronische Energieverlust  $S_e$  stellt die inelastische Streuung des Ions an den Elektronen des Festkörpers dar und hängt wesentlich von der Ordnungszahl und Energie des Projektils ab. Da die Projektilionen in der Regel deutlich höhere Energien als die Bindungsenergien von Elektronen besitzen, können diese hier als freies Elektronengas behandelt werden. In Abhängigkeit der Ionengeschwindigkeit wird  $S_e$  in drei Bereiche unterteilt, in denen er jeweils durch ein spezielles Modell beschrieben werden kann.



**Abb. 2.4:** Qualitativer Verlauf des elektronischen Energieverlusts in Abhängigkeit der Ionengeschwindigkeit

Bei Geschwindigkeiten bis  $\frac{1}{137}c$  wird die nach Lindhart, Scharff und Schiøtt benannte LSS-Theorie verwendet, wonach das Ion eine Polarisation des Elektronengases bewirkt und durch die daraus resultierende Coulomb-Wechselwirkung abgebremst wird [68, 69]. Dabei steigt der Energieverlust  $S_e$  proportional zur Geschwindigkeit des Ions und somit proportional zu  $\sqrt{E}$  [56]:

$$S_e(E) = \frac{4a_0}{h} \frac{Z_1^{\frac{7}{6}} Z_2}{(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}})^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{2E}{M_1}} \quad (2.3)$$

In dieser Gleichung steht  $a_0$  für den Bohr-Radius,  $h$  für das Plancksche Wirkungsquantum und  $M_1$  für die Masse des Projektils. Es zeigt sich also, dass das Bremsvermögen maßgeblich von den Ordnungszahlen  $Z_1$  und  $Z_2$  der beteiligten Stoßpartner abhängt.

Bei Ionengeschwindigkeiten über den bereits genannten  $\frac{1}{137}c$  kann diese Formel nicht mehr angewandt werden, da in diesem Bereich der Impulsübertrag des Projektils auf die Elektronen relevant wird. Somit wird hier die Theorie von Bethe und Bloch verwendet [70, 71]. Der elektronische Energieverlust ist in diesem Bereich gegeben durch:

$$S_e(E) = \frac{4\pi e^4}{m_e} \frac{Z_1^2 Z_2 M_1}{E} \ln \left( \frac{E}{I} \right) \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $m_e$  die Elektronenmasse und  $I$  eine charakteristische Anregungsenergie ( $I \approx 10\text{eV} \cdot Z_2$ ). Das Bremsvermögen fällt im Bethe-Bloch-Bereich also mit  $\ln(E)/E$  ab.

Bei hohen Geschwindigkeiten nahe  $c$  spielen schließlich auch relativistische Effekte eine Rolle, wodurch das Bremsvermögen wieder ansteigt. Abbildung 2.4 zeigt qualitativ den Verlauf des elektronischen Energieverlusts in den genannten Bereichen.

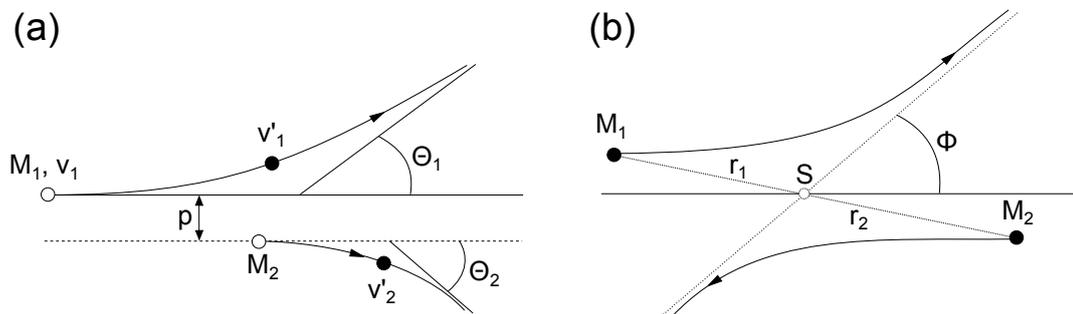
Zur Ermittlung des Bremsvermögens in Materialien, die aus mehreren Elementen bestehen, wird die Bragg-Regel verwendet. Dies ist eine Näherung, bei der der elektronische Energieverlust aus der Summe der einzelnen Bremskräfte jedes Targetelementes, gewichtet durch deren Atomdichte, bestimmt wird.

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = \sum_{i=1}^N n_i \cdot S_i \quad (2.5)$$

Für Materialien mit hohen Anteilen leichter Elemente, also insbesondere Polymere, müssen nach Ziegler jedoch noch Korrekturfaktoren eingefügt werden, um das Modell an experimentelle Befunde anzupassen [72].

### Nukleare Abbremsung

Der nukleare Energieverlust erfolgt durch Stöße des Projektilions mit Targetatomen. Eine schematische Darstellung eines solchen Stoßes findet sich in Abbildung 2.5. Bei solchen Stößen kann, sofern dabei genug Energie übertragen wird, um das getroffene Atom aus seiner Bindung zu lösen, ein weiteres Projektil (Recoil) entstehen, welches sich anschließend ebenfalls durch das Target bewegt.



**Abb. 2.5:** Zweikörperstoß zwischen Teilchen der Masse  $M_1$  und  $M_2$  im Laborsystem (a) und im Schwerpunktsystem (b).

Der nukleare Energieverlust ist proportional zur atomaren Dichte  $n$  des Targets und der Summe aller in Einzelstößen übertragenen Energien  $T_n$ :

$$S_n(E) = n \int_0^\infty T_n 2\pi p dp = n \int_0^{T_m} T_n d\sigma \quad (2.6)$$

Dabei ist  $p$  der Stoßparameter,  $d\sigma = 2\pi p dp$  der differentielle Wirkungsquerschnitt und  $T_m$  die beim zentralen Stoß maximal übertragbare Energie.  $T_n$  und  $T_m$  lassen sich wie folgt berechnen:

$$T_n(E,p) = E \frac{2M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} (1 - \cos \phi) \quad (2.7)$$

$$T_m = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (2.8)$$

Der Ablenkwinkel im Schwerpunktsystem  $\phi$  wird berechnet durch

$$\phi = \pi - 2p \int_0^{u_m^{ax}} \frac{du}{\sqrt{\frac{1-V(u)}{E_r - p^2 u^2}}} \quad (2.9)$$

mit  $u = l/r$ , wobei  $l$  der Betrag des Drehimpulses und  $r = r_1 + r_2$  der Abstand der Teilchen im Schwerpunktsystem ist.  $E_r = E \frac{M_2}{M_1 + M_2}$  ist die Energie des Ions im Schwerpunktsystem und  $V(u)$  bezeichnet das Wechselwirkungspotential. Wegen der Abschirmung der positiven Ionen- und Atomkerne durch die negativen Ladungswolken der Elektronen wirkt beim Stoß ein abgeschwächtes Potential, welches erst bei hohen Teilchenenergien in das klassische Coulomb-Potential übergeht. Deshalb kann  $V(u)$  nur näherungsweise durch eine geeignete Abschirmfunktion angegeben werden. Inzwischen hat sich das durch Ziegler, Biersack und Littmark vorgeschlagene „universelle Potential“ durchgesetzt [73].

### Simulation der Abbremsmechanismen

Zu einem genauen Verständnis der Ionenimplantation und der damit einhergehenden Effekte trug maßgeblich die von Ziegler, Biersack und Littmark erarbeitete Computersimulation SRIM (*stopping and range of ions in matter*) bei, welche den Weg eines Ions durch den Festkörper als Reihe von mehreren elastischen Stößen simuliert [74]. Zwischen diesen Stößen findet, unter Verwendung der oben dargestellten Grundlagen, die elektronische Abbremsung statt.

Durch die Simulation können unter anderem die Ionenreichweite, die laterale Bewegung sowie die Werte des nuklearen und elektronischen Bremsvermögens für Ionen in Materie berechnet werden, in Abhängigkeit der atomaren Zusammensetzung und Dichte. Somit lässt sich mit Hilfe des Programms leicht abschätzen, welche Art der Abbremsung bei bestimmten Ionen und Energien dominiert und wie groß deren Verhältnis ist.

Es zeigt sich, dass im hier verwendeten Bereich von 5 bis 180 keV bei kleinen Ionenmassen und hohen Energien die elektronische, bei großen Massen und niedrigen Energien dagegen die nukleare Abbremsung überwiegt. Bei noch höheren Energien dominiert die elektronische Abbremsung deutlich, während die nukleare Wechselwirkung vernachlässigbar gering wird.

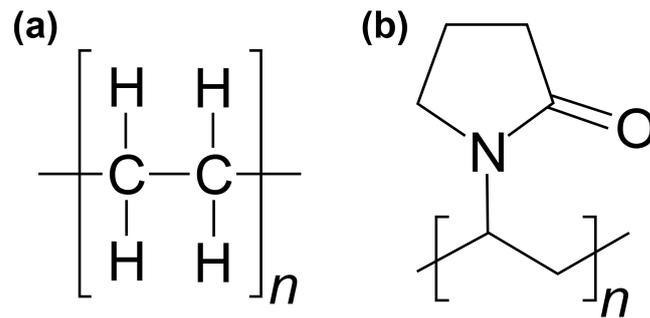
Bei der Ionenimplantation ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, die Materialeigenschaften der beschossenen Oberflächen durch eine geeignete Wahl von Ionensorte, Energie und Fluenz zu beeinflussen. Sie stellt daher seit Jahrzehnten ein intensiv erforschtes Gebiet der Experimentalphysik dar. Auch die Ionenbestrahlung von Polymeren wird seit vielen Jahren untersucht und bringt dabei immer wieder neue Anwendungsmöglichkeiten mit sich. Im Folgenden wird zunächst der aktuelle Stand der Forschung im Bezug auf ioneninduzierte Polymer-zu-DLC-Umwandlung dargestellt. Anschließend werden die theoretischen Grundlagen dieser Umwandlung ausführlich besprochen.

### 2.2.3 Ioneninduzierte Umwandlung von Polymeren zu diamantähnlichem Kohlenstoff

#### Stand der Forschung

Die Forschung am Themengebiet der Ionenimplantation in Polymere begann vor allem aus dem Interesse heraus, sie chemisch oder biologisch zu funktionalisieren oder zu sterilisieren. Dies sollte durch Vernetzung der Polymerketten, Aufrauen der Oberfläche oder die Integration funktioneller Gruppen erreicht werden. Die grundlegenden physikalischen und chemischen Vorgänge hierzu, insbesondere die Vernetzung im Bereich niedriger Fluenzen, wurden von Calcagno et al. detailliert untersucht [18].

Da einige Gruppen bei höheren Fluenzen eine irreversible Schädigung beziehungsweise Degradation der verwendeten Polymere feststellten, wurde in vielen Studien meist nur mit relativ niedrigen Fluenzen implantiert [75]. Bei höheren Fluenzen konnte dabei ein signifikanter Wasserstoffverlust und eine Erhöhung der Leitfähigkeit beobachtet werden, weshalb dieser Vorgang als „Car-



**Abb. 2.6:** Strukturformeln der beiden verwendeten Polymere (a) Polyethylen (PE) und (b) Polyvinylpyrrolidon (PVP).

bonisierung“, also Entstehung einer Graphitschicht interpretiert wurde [76]. Es wurde jedoch schon bald erkannt, dass dieser Prozess unter anderem die tribologischen Eigenschaften hinsichtlich der Verschleißfestigkeit deutlich verbessert [17]. Genauere Untersuchungen zeigten, dass die angenommene Carbo- nisierung einer Umwandlung des Polymers zu amorphem, wasserstoffhaltigem Kohlenstoff a-C:H entspricht [56].

In der Folge wurden der Ionenbeschuss und dessen Auswirkungen auf die Eigenschaften einer Vielzahl von Polymeren, wie beispielsweise PVC, PET und PEEK, untersucht [77, 78]. Aufgrund der großen Menge an Studien soll hier aber nur auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polymere UHMWPE und Polyvinylpyrrolidon (PVP) eingegangen werden, deren Strukturformeln in Abbildung 2.6 dargestellt sind.

Die Modifikation von UHMWPE-Oberflächen ist in letzter Zeit in den Fo- kus der Forschung gerückt, um die in Kapitel 2.1.2 dargestellten Probleme im Bereich der Endoprothetik zu lösen. Dabei konnte in verschiedenen Studien festgestellt werden, dass der Ionenbeschuss von UHMWPE mit unterschied- lichsten Ionensorten (unter anderem H, He und N), Energien (von wenigen keV bis zu mehreren hundert keV) und Fluenzen zu deutlichen Verbesserun- gen der mechanischen Oberflächeneigenschaften durch Umwandlung zu a-C:H führt [19, 79, 80, 81, 82, 83, 84]. Zudem wurde gezeigt, dass die niederenergeti- sche Implantation verschiedener Metalle wie Silber, Gold oder Cobalt zur Bil- dung von Metallnanopartikeln an beziehungsweise wenige Nanometer unter der Oberfläche führt [85]. Eine umfassende methodische Untersuchung blieb bisher jedoch aus, da die meisten Studien nur wenige ausgesuchte Ionenspezies, Ener- gien und Fluenzen verwendeten. Des Weiteren sind die Studien aufgrund ihrer voneinander abweichenden Analysemethoden nicht untereinander vergleichbar.

Eine Angabe idealer Umwandlungsparameter ist daher bisher noch nicht erfolgt.

Die Umwandlung von PVP zu diamantähnlichem Kohlenstoff wurde unter anderem von Schwarz et al. eingehend untersucht [86]. Die dort entwickelte Methode der Herstellung metallnanopartikelhaltiger DLC-Schichten aus PVP bildet die Grundlage für die in dieser Arbeit entwickelte Titanbeschichtung und wird deshalb in Kapitel 2.2.4 ausführlich dargestellt.

Zusammengefasst betrachtet, zeigen die vorliegenden Studien die Möglichkeit der Umwandlung von Polymeren zu DLC. Der maßgebliche Faktor der Umwandlung ist dabei die Fluenz, für welche bei der Transformation in Abhängigkeit von Material, Ionenspezies und Implantationsenergie offenbar ein optimaler Wert existiert. Die Überschreitung dieses Wertes führt zu einer Degradation, wie sie auch beim Ionenbeschuss von per PVD oder CVD hergestellten DLC-Schichten zu beobachten ist [87, 88, 89].

Zum besseren Verständnis der Vorgänge während der Umwandlung werden im nächsten Abschnitt die dafür nötigen theoretischen Grundlagen erläutert.

### Subplantationsmodell

Der Begriff der Subplantation wurde von Lifshitz zunächst zur Beschreibung ionengestützter Abscheideprozesse entwickelt und anschließend im Hinblick auf die Herstellung von DLC mittels Ionenstrahldeposition von Kohlenstoff vertieft [57, 90, 91, 92]. Bei diesem Vorgang können die in die Oberfläche implantierten Ionen die Bildung  $sp^3$ -reicher Schichten bewirken. Die dabei maßgeblichen Energieübertrags- und Umordnungsvorgänge können jedoch auch auf die Ionenimplantation in Polymere und die damit verbundenen (Kohlenstoff-) Recoils angewandt werden.

Voraussetzung für die Subplantation ist zunächst, dass das Ion eine genügend hohe Energie besitzt, um in die Schicht zu gelangen. Diese Energie berechnet sich aus der Auslöseenergie abzüglich der Oberflächenbindungsenergie und beträgt im Falle von Kohlenstoff etwa 21 eV [10]. Ionen, die diese Voraussetzung erfüllen, dringen in die Oberfläche des Targets ein und deponieren dort ihre Energie. Lifshitz unterteilt diesen Vorgang in drei Phasen: die Kollisionsphase innerhalb der ersten  $10^{-13}$  s, die Thermalisierungsphase ( $10^{-11}$  s) und die anschließende Relaxationsphase ( $10^{-10}$  s bis 1 s).

In der Kollisionsphase gibt das Ion seine Energie durch Anregung von Elektronen und Phononen sowie durch Stöße mit Atomkernen ab und wird gestoppt. Dabei finden die in Kapitel 2.2.2 dargestellten Ionen-Festkörper-

Wechselwirkungen statt und führen zu einer lokalen Dichteerhöhung unter der Oberfläche.

In der anschließenden Thermalisierungsphase wird die durch das Ion eingebrachte Energie im Festkörper dissipiert. Diese Phase wird häufig durch sogenannte *thermal spikes* beschrieben.

In der Relaxationsphase finden schließlich sekundäre, durch die Prozesse der ersten beiden Phasen ausgelöste Vorgänge statt, durch welche die an der Kollisionskaskade beteiligten Atome wieder in das thermische Gleichgewicht zurückgelangen. Hierbei handelt es sich um die Diffusion von Zwischengitteratomen, chemische Reaktionen und Phasenumwandlungen. Der Bindungszustand, welchen die angeregten und versetzten Atome dabei annehmen, hängt maßgeblich von der umgebenden Dichte und der Zahl möglicher Bindungspartner ab. Je höher die umgebende Dichte, desto wahrscheinlicher ist in diesem Prozess die Ausbildung von  $sp^3$ -Bindungen.

Von wesentlicher Bedeutung für die Entstehung von DLC sind vor allem die Thermalisierungsphase und die damit verbundenen thermal Spikes. Deren Konzept wurde von Seitz und Köhler entworfen und von Hofsäss auf das Wachstum von DLC übertragen [93, 94]. Als thermal spike wird dabei die Abgabe einer Energiemenge  $Q$  des implantierten Ions auf die umgebenden Atome bezeichnet. Der wesentliche Parameter zur Beschreibung eines Spikes ist die Zahl der atomaren Umordnungsvorgänge in seinem Volumen. Der Energieübertrag durch Phononen findet dabei in einem sowohl zeitlich als auch räumlich derart limitierten Rahmen statt, dass innerhalb eines begrenzten Volumens eine Änderung der Atom- und Bindungsstruktur möglich ist. Die zur Verfügung stehende thermische Energie erlaubt während eines thermal Spikes atomare Umordnungen mit einer Rate  $\nu$  von

$$\nu = \nu_0 e^{E'/kT}. \quad (2.10)$$

$E'$  bezeichnet die Aktivierungsenergie und  $\nu_0$  eine Anklopfrate, für die typische Phononenfrequenzen zu verwenden sind. Hofsäss benutzt hier die transversal optische Phononenfrequenz von Diamant ( $\nu_0 = 4 \cdot 10^{13}$  Hz). Die gesamte Zahl atomarer Umordnungen  $n_T$ , die während eines Spikes in einem Material der Atomdichte  $n_0$  stattfindet, ergibt sich durch Integration:

$$n_T = \int_0^\infty 4\pi n_0 r^2 \int_{t_0}^\infty \nu_0 e^{E'/kT(r,t)} dt dr \quad (2.11)$$

$T(r,t)$  ist dabei die Temperatur zur Zeit  $t$  in der Entfernung  $r$  vom Ursprung des thermal Spikes. Unter Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten  $D$ , den Hofsäss für DLC zu  $D \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$  berechnet, kann  $T$  für ein Material mit der Dichte  $\rho$  und der spezifischen Wärme  $c$  durch

$$T(r,t) = \frac{Q}{8\pi^{\frac{3}{2}}c\rho(Dt)^{\frac{3}{2}}}e^{-r^2/4Dt} \quad (2.12)$$

berechnet werden. Bei Verwendung eines zylinderförmigen Spikes, welcher die Energieverteilung entlang einer Ionentrajektorie besser beschreibt als ein sphärischer Ansatz, ergibt sich für die Anzahl der von einem thermal Spike ausgelösten Umordnungen schließlich folgende Näherung:

$$n_T \approx \frac{\nu_0}{4\pi n_0 L D} \left( \frac{Q}{E'} \right)^2. \quad (2.13)$$

Die Länge  $L$  des thermal Spikes ist dabei die Reichweite des Projektils im Target.

Welche Hybridisierung sich bei den Atomen in einem Spike einstellt, hängt von der lokalen Dichte, der Anzahl der nächsten Nachbarn und der Substrattemperatur ab. Wenn der Großteil der Atome im Spikevolumen aktiviert wurde und die Dichte hoch genug ist, entstehen  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Atome. Wurden dagegen zu wenige Atome aktiviert, können Interstitials aufgrund des Mangels an freien Bindungsplätzen nur  $\text{sp}^2$ -hybridisiert eingebunden werden. Hofsäss und Schwarz gehen davon aus, dass eine Neubildung von  $\text{sp}^3$ -Bindungen bei Prozessen im keV-Bereich ausgeschlossen werden kann, da die Entstehung von  $\text{sp}^2$ -Bindungen in diesem Bereich energetisch stark bevorzugt ist [56, 94]. Folglich wird bei steigender Fluenz von einer stetigen Abnahme der  $\text{sp}^3$ -Bindungen ausgegangen, wobei die Abnahmegeschwindigkeit von der umgebenden Dichte bestimmt wird.

Für die ioneninduzierte Bildung von a-C:H aus Polymeren spielt zudem der in den Polymeren gebundene Wasserstoff eine wichtige Rolle. Dieser wird in der Thermalisierungsphase durch den Ionenbeschuss aus dem Material gelöst und hat somit einen großen Einfluss auf die entstehende Bindungsstruktur. Aus diesem Grund wird der Vorgang des Wasserstoffaustriebs im nächsten Abschnitt genauer erläutert.

### Wasserstoffaustrieb

Bei der Ionenimplantation in wasserstoffhaltige Materialien kann experimentell mit zunehmender Fluenz eine fortschreitende Reduktion des Wasserstoffs festgestellt werden. Besonders bei Polymeren ist dieser Effekt deutlich ausgeprägt. Das von Adel et al. entwickelte Modell für diesen Wasserstoffaustrieb wird *bulk molecular recombination model* genannt. Es wurde ursprünglich für die Ionenimplantation in a-C:H entworfen und später von anderen Gruppen weiterentwickelt [56, 95, 96, 97].

Die Ursache der Wasserstoffreduktion liegt nach diesem Modell in der Abspaltung von H-Atomen entlang des Ionenpfads durch elektronische Abbremsung. Als Ionenpfad wird auch hier ein zylinderförmiges Volumen um die Ionentrajektorie betrachtet, in dessen Radius genug Energie für die Abspaltung von Wasserstoffatomen zur Verfügung steht. Die abgespaltenen Atome können im Anschluss zu molekularem Wasserstoff H<sub>2</sub> kombinieren oder an Fehlstellen wieder gebunden werden. Für die Bildung eines Moleküls müssen zwei H-Atome durch das gleiche Ion innerhalb eines kritischen Rekombinationsabstandes  $x_c$  entstehen, welchen Adel mit etwa 5,2 Å angibt. Bei größeren Abständen werden die Diffusionslängen zu groß und die Atome binden an Fehlstellen. Bereits gebildete Moleküle können jedoch nicht mehr an Fehlstellen gebunden werden und diffundieren aus. Dieser Vorgang konnte auch experimentell bestätigt werden [98]. Bei diesem Prozess skaliert die Wahrscheinlichkeit der Abspaltung von Wasserstoffatomen mit dem Wasserstoffgehalt des Materials sowie seiner Elektronendichte. Die Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung ist dagegen umso größer, je geringer die Fehlstellendichte ist. Diese ist in amorphem Kohlenstoff näherungsweise durch den sp<sup>2</sup>-Gehalt bestimmt.

Laut Schwarz können bei den in der vorliegenden Arbeit betrachteten Energien von wenigen keV bis in den niedrigen dreistelligen keV-Bereich nukleare Effekte beim Wasserstoffaustrieb nicht außer acht gelassen werden [56]. Dabei müssen zwei Wasserstoffatome zeitgleich innerhalb des kritischen Abstandes abgespalten werden, um kombinieren zu können. Dies kann bei nuklearer Wechselwirkung des Projektils durch direkt aufeinanderfolgende Stöße mit zwei H-Atomen oder durch die Kollision eines Wasserstoffrecoils mit einem anderen H-Atom stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit dieser Vorgänge ist jedoch relativ gering, so dass die durch elektronische Abbremsung induzierten Prozesse bei der Wasserstoffreduktion dominieren.

Interessant ist der Wasserstoffaustrieb für die Polymer-zu-DLC-Transformation vor allem aufgrund der leeren Bindungsplätze, die er hinterlässt. Die-

se spielen eine große Rolle in der Modellierung der Umwandlung, welche im nächsten Abschnitt genau beschrieben wird.

### Modell der Umwandlung

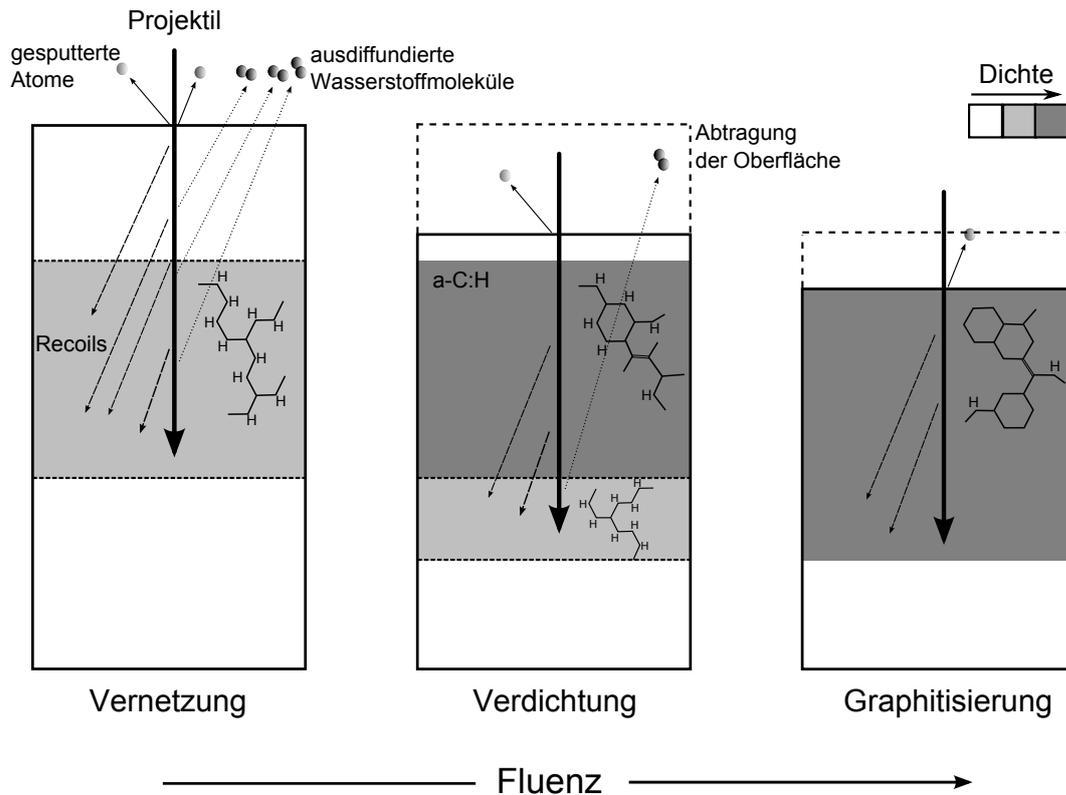
Aus den vorhergehend genannten theoretischen und experimentellen Erkenntnissen lässt sich schließen, dass durch die Ionenimplantation in Polymere eine diamantähnliche Kohlenstoffstruktur erzeugt werden kann. Dabei unterscheiden sich die durch elektronische und nukleare Wechselwirkung ausgelösten Prozesse im Polymer.

Durch elektronische Abbremsung verursachte Ionisierungen von Atomen und Plasmonen führen in der Polymerstruktur vorwiegend zur Bildung neuer kovalenter Bindungen, oft auch zwischen den einzelnen Polymerketten. Dieser Prozess, der als *cross-linking* oder Vernetzung bezeichnet wird, bewirkt somit eine Erhöhung des Molekulargewichts und stört die kristalline Struktur des Polymers [99]. Meist geht dies mit einer leichten Erhöhung der Härte und einer deutlichen Verbesserung der tribologischen Eigenschaften einher [79]. Zudem führt die elektronische Wechselwirkung wie zuvor beschrieben zum Austrieb von Wasserstoff und bewirkt dadurch freie Bindungsplätze und eine damit einhergehende Bindungsumordnung, welche durch die umgebende Dichte bestimmt ist.

Die nukleare Abbremsung bewirkt im Gegensatz dazu die Versetzung von Atomen und führt in der Folge zu Kettentrennungen und der Abspaltung von Seitengruppen, was eine Degradation des Polymers hervorrufen kann [99]. Zudem bewirken die durch den Ionenbeschuss ausgelösten Recoils eine Verdichtung des Polymers am Ende der Ionentrajektorie, während an der Oberfläche durch die Versetzungen und Sputtern eine Verarmungszone entsteht.

Für eine Verbesserung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften von Polymeren scheint es also wünschenswert, Ionen mit einem möglichst hohen  $S_e/S_n$ -Verhältnis zu verwenden, um eine gute Vernetzung zu erreichen. Ist dagegen eine Umwandlung zu DLC gewünscht, welches noch deutlich bessere mechanische Eigenschaften zeigt, so muss auch die Verdichtung des Polymers und somit die nukleare Abbremsung miteinbezogen werden. Das Modell des Wachstums von a-C:H gliedert sich dabei laut Schwarz in die drei Phasen Vernetzung, Verdichtung und Graphitisierung, welche mit steigender Fluenz fließend ineinander übergehen (siehe Abbildung 2.7) [56].

In der Vernetzungsphase zu Beginn der Polymerumwandlung dominieren der Wasserstoffaustrieb sowie die Bildung einer Verarmungs- und einer Ver-



**Abb. 2.7:** Drei-Phasen-Modell der Umwandlung eines Polymers zu DLC [56].

dichtungszone durch die versetzten Recoils. Die Wasserstoffreduktion und die damit verbundenen freien Bindungsplätze führen zur Vernetzung der Polymerketten in beiden Zonen. Durch die gleichzeitig stattfindende Kettentrennung durch nukleare Effekte kann so bei zunehmender Fluenz eine amorphe Struktur entstehen. Dabei bestimmt, wie oben bereits erläutert, die lokale Dichte die Bindungsstruktur. In der Verdichtungszone findet somit eine stärkere Vernetzung mit höherem  $sp^3$ -Anteil als in der Verarmungszone statt. Diese erleidet dagegen durch Sputtern, Recoils und Wasserstoffreduktion einen Materialverlust, der zu einem Schrumpfen der Schicht führt.

Durch dieses Zurückweichen der Oberfläche verschiebt sich in der Verdichtungsphase die Ionenreichweite in zuvor tiefergelegene Schichten, so dass dort nun eine Vernetzung unter der Verdichtungszone beginnt. Währenddessen unterliegt die bereits verdichtete Schicht nun einer Schädigung, ähnlich der Verarmungsschicht in der Anfangsphase, wobei bevorzugt  $sp^2$ -Bindungen entstehen. Durch die höhere Dichte dieser Schicht im Vergleich zur Verarmungsschicht der Anfangsphase fällt die Schädigung jedoch geringer aus. Bei einer optimalen Fluenz  $\Phi^*$ , welche vom  $S_e/S_n$ -Verhältnis der verwendeten Ionen abhängt,

stellt sich nun die optimale erreichbare a-C:H-Struktur ein, bei der eine möglichst hohe Dichte und ein möglichst hoher  $sp^3$ -Anteil vorliegen.

Nach Überschreiten von  $\Phi^*$  beginnt schließlich die Carbonisierungsphase. Dabei ist der Wasserstoffgehalt des Polymers bereits so niedrig, dass kein weiterer Wasserstoffaustritt stattfindet und somit auch keine C-Atome mehr auf freiwerdende  $sp^3$ -Leerstellen binden können. Dennoch finden weiterhin Umordnungen in den thermal Spikes statt. Da keine weitere Verdichtung mehr zu erwarten ist und  $sp^2$ -Bindungen energetisch leicht bevorzugt sind, führen diese Umordnungen letztlich zur Bildung einer amorphen Graphitschicht. Der Effekt der zunehmenden Umordnung von  $sp^3$ - zu  $sp^2$ -Bindungen konnte auch experimentell beim Ionenbeschuss von abgedichtetem a-C:H gezeigt werden [88][89].

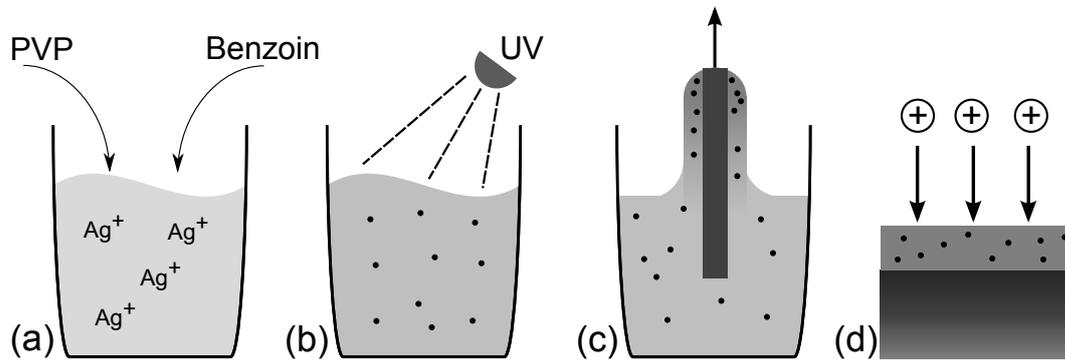
Wie zuvor bereits erwähnt, lässt dieses Modell nur eine qualitative Beschreibung des Vorgangs der Polymer-zu-DLC-Transformation zu. Eine quantitative Modellierung ist aufgrund der großen Anzahl an Parametern, wie verwendetes Polymer, Ionenspezies und -energie, nur schwer möglich.

Nachdem nun die theoretischen Grundlagen der DLC-Herstellung durch Ionenbeschuss von Polymeren dargelegt wurden, wird im nächsten Abschnitt die Herstellungsmethode edelmetallnanopartikelhaltiger DLC-Schichten aus kolloidalen Edelmetalldispersionen erläutert. Hierbei spielt die Transformation von Polymeren zu amorphem Kohlenstoff durch Ionenimplantation eine entscheidende Rolle.

#### 2.2.4 Oberflächenbeschichtung mittels kolloidaler Edelmetalldispersionen

Zur Beschichtung der metallenen Implantatbestandteile wurde in der vorliegenden Arbeit ein von Schwarz et al. entwickelter Ansatz aufgegriffen und weiterentwickelt. Hierbei wird zunächst eine Polymerdispersion mit darin enthaltenen Edelmetallnanopartikeln hergestellt, diese anschließend auf das Bauteil aufgebracht und schließlich durch Ionenbeschuss zu edelmetallhaltigem DLC umgewandelt (siehe Abbildung 2.8) [20, 21, 56, 86, 100]. Schwarz verwendete dabei Siliziumwafer als Substrat.

Die Herstellung kolloidaler Edelmetalldispersionen bildet die Grundlage dieser Beschichtungsmethode. Als Kolloide beschreibt man den Übergangsbereich zwischen homogenen und heterogenen Gemischen, also Feststoffmikro- oder Feststoffnanopartikel, welche in einer flüssigen Phase dispergiert sind. Die hier verwendete Methode zur Herstellung einer kolloidalen Dispersion ist ein *bottom up*-Vorgang, bei dem aus einer Lösung durch eine Fällungsreaktion ein Feststoff

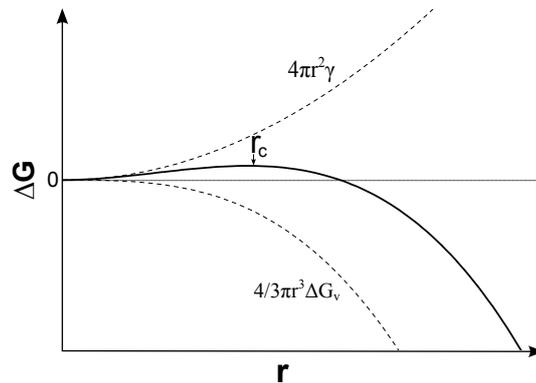


**Abb. 2.8:** Schematische Darstellung der Herstellung einer Ag-nanopartikelhaltigen DLC-Beschichtung mittels einer kolloidalen Dispersion [20]:  
 (a) Lösen von  $\text{AgNO}_3$ , PVP und Benzoin in einer Ethanol-Aceton-Mischung  
 (b) Bildung von kolloidalen Ag-Nanopartikeln durch Reduktion und sterische Stabilisation  
 (c) Abscheiden des nanopartikelhaltigen Polymers auf das Substrat mittels Dip-Coating  
 (d) Umwandlung des Polymers zu DLC durch Ionenimplantation.

erzeugt wird, welcher anschließend durch Keimbildung und Partikelwachstum zu Kolloiden heranwächst.

Als Keim wird in diesem Zusammenhang eine Agglomeration weniger Atome verstanden, welche näherungsweise als kugelförmig angenommen werden kann. Somit ist das Keimvolumen durch  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$  und die Oberfläche durch  $O = 4\pi r^2$  gegeben. Durch eine Änderung des Radius  $r$  ändert sich auch die freie Energie  $\Delta G$  des Keims.  $\Delta G$  setzt sich dabei aus zwei Beiträgen zusammen, der freien Volumenenergie  $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ , welche mit steigendem Radius sinkt, und der Oberflächenenergie  $4\pi r^2 \gamma$ , welche mit  $r$  zunimmt. In der Summe zeigt sich, dass das Wachstum bis zu einem kritischen Radius  $r_c$  energetisch ungünstig ist und der Keim unterhalb dieser Grenze zum Zerfallen neigt, während der Keim oberhalb von  $r_c$  stabil ist und unter Energiegewinn wachsen kann (siehe Abbildung 2.9).

Zur Vermeidung weiteren Wachstums wird nun ein Stabilisator benötigt, wobei häufig die sogenannte sterische Stabilisierung Anwendung findet. Hierfür werden langkettige gelöste Polymere verwendet, welche sich an die Oberfläche der wachsenden Partikel anlagern und weiteres Wachstum sowie Agglomeration der Partikel verhindern können. Dabei ist die Konzentration des Polymers ausschlaggebend dafür, ob und wie die Partikel stabilisiert werden [101].



**Abb. 2.9:** Verlauf der freien Energie bei Keimbildung und Wachstum eines Nanopartikels.

Zur Herstellung von Silbernanopartikeln bietet sich die Verwendung eines Ag-Salzes (zum Beispiel Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$ ) an, welches mittels Polyvinylpyrrolidon  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}]_n$  (PVP) in einer Ethanollösung stabilisiert wird. Schwarz benutzte zur Reduktion des Salzes einen photoinduzierten Prozess unter Verwendung von Benzoin, welches in Aceton gelöst hinzugegeben wurde. Benzoin spaltet sich unter Einwirkung von UV-Licht in zwei Radikale, welche die Reduktion beschleunigen. Dabei konnte er zeigen, dass mittels geeigneter Mischungsverhältnisse Dispersionen mit sehr schmalen Partikelgrößenverteilungen um durchschnittlich 4 nm Durchmesser hergestellt werden können. Als gute Parameter zur Herstellung einer Dispersion empfiehlt Schwarz ein Ag:PVP-Verhältnis von 1:2, ein Ag:Benzoin-Verhältnis von 1:1 und eine Polymerkonzentration von etwa 6 g/l bei einer anschließenden UV-Bestrahlung von 60 Minuten Dauer unter Stickstoffatmosphäre. Während die Größenverteilung der Nanopartikel nicht auf eine leichte Veränderung der Benzoin-Konzentration (von Ag:Benzoin 1:1 auf 1:2 oder 2:1) reagierte, konnte eine deutliche Abhängigkeit von der Polymerkonzentration festgestellt werden. So bewirkt eine Erhöhung der PVP-Konzentration im Durchschnitt eine Vergrößerung der Partikel bei gleichzeitiger Verbreiterung der Verteilung. Schwarz stellte ebenfalls eine Abhängigkeit der Größenverteilung vom PVP:Ag-Verhältnis fest. Da sich in dieser Versuchsreihe jedoch auch die Polymerkonzentration änderte, ist das Ergebnis möglicherweise durch diesen Parameter beeinflusst. Bezüglich der zeitlichen Stabilität der Lösungen konnte Schwarz Flockungen und Niederschlag bereits nach einigen Stunden bis Tagen feststellen und gibt als mögliche Erklärung eine unvollständige Reduktion des Silbersalzes an.

Zum Aufbringen der Polymerdispersion auf das Substrat bieten sich verschiedene Verfahren wie beispielsweise Aufsprühen oder Spin-Coating an. Schwarz griff hierfür auf ein Dip-Coating-Verfahren zurück, bei dem das Substrat in die Dispersion getaucht und anschließend mit definierter Geschwindigkeit wieder herausgezogen wird. Durch das Verdampfen der flüchtigen Ethanol-Aceton-Mischung entsteht hierdurch ein dünner Polymerfilm mit den darin enthaltenen Ag-Nanopartikeln auf der Substratoberfläche. Die Dicke der Schicht hängt von der Polymerkonzentration und der Rückzugsgeschwindigkeit ab. Die genauen Parameter müssen für das jeweilige verwendete Substrat empirisch bestimmt werden. Als optimale Schichtdicke gilt hier das zwei- bis dreifache der Eindringtiefe der eingesetzten Ionen, da die Schicht bei der anschließenden Verdichtung auf etwa ein Drittel der Ausgangsdicke reduziert wird. Somit kann eine vollständige Durchdringung der aufgetragenen Schicht mit Ionen gewährleistet werden.

Die anschließende Polymertransformation kann mittels klassischer Ionenimplantation oder per Plasmaimmersions-Ionenimplantation (PIII) erfolgen, für die Beschichtung dreidimensionaler Objekte bietet sich jedoch die PIII an. Eine genaue Erklärung dieser Prozesse findet sich in den Kapiteln 3.1.3 beziehungsweise 3.2.1. Schwarz ermittelte als optimale Parameter zur Umwandlung von PVP eine Implantation mit  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  Neonionen mit einer Energie von 20 keV und erzielte damit Schichten mit typischen a-C:H-Kennwerten. Zusätzlich muss in der PIII ein Kohlenwasserstoffgas (zum Beispiel Methan,  $\text{CH}_4$ ) in das Plasma eingebracht werden, um durch Abscheidung dem Materialabtrag durch Plasmaätzen entgegenzuwirken. Dieser Effekt wird ebenfalls in Kapitel 3.1.3 genauer erläutert.

Nachdem nun die wichtigsten Grundlagen zur Herstellung silbernanopartikelhaltiger DLC-Schichten dargestellt wurden, wird im folgenden Kapitel kurz auf den derzeitigen Stand der Technik im Hinblick auf die DLC- beziehungsweise Silber-Beschichtung von Implantaten eingegangen.

### **2.2.5 Antimikrobiell wirksame Beschichtungen von medizinischen Implantaten - Stand der Forschung**

Die Beschichtung beziehungsweise Modifikation von Implantatoberflächen stellt aufgrund ihrer in den Kapiteln 1 und 2.1 aufgezeigten medizinischen und ökonomischen Notwendigkeiten und Chancen ein äußerst umfangreiches Forschungsgebiet dar. Im Folgenden wird deshalb ein kleiner Überblick über derzeitige Entwicklungen in diesem Bereich gegeben, wobei der Fokus auf an-

antimikrobiell wirksame Beschichtungen gelegt wird. Weitere Forschungsgebiete, welche zum Beispiel auf die Verbesserung der Biointegration oder der Verringerung von allergischen Reaktionen abzielen, sollen hier nicht angesprochen werden, da sie im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter relevant sind.

Grundsätzlich können zwei Strategien zur Bekämpfung von Infektionen unterschieden werden, die antiadhäsive Ausrüstung der Oberflächen durch verschiedene physikalische und chemische Methoden sowie die Integration antimikrobieller Wirkstoffe in die Oberfläche [5].

Antiadhäsive Oberflächen sollen durch die Verwendung stark hydrophiler oder hydrophober Bestandteile die Adsorption von Proteinen, Zellen und Bakterien reduzieren oder verhindern [102, 103]. Im Bereich des Knochens ist eine geringere Protein- und Zelladsorption jedoch nicht gewünscht, da dies die Integration des Implantats gefährdet.

Im Bereich der antimikrobiell wirksamen Beschichtungen konnten für Chlorhexidin und Silbersulfadiazin bakterizide Eigenschaften nachgewiesen werden, allerdings kam es zu Immunreaktionen und Resistenzen gegenüber diesen Antiseptika [104]. Zudem können diese Wirkstoffe leicht abgerieben werden, weshalb sie als Implantatbeschichtung ungeeignet sind. Durch die Verwendung verschiedener Antibiotikabeschichtungen können die Infektionsraten ebenfalls deutlich verringert werden, jedoch besteht auch hier das Problem der fehlenden Abriebfestigkeit, so dass sie als reine Antibiotikaschicht ungeeignet für Endoprothesen sind [105]. Des Weiteren ergibt sich die Problematik der zunehmenden Resistenzen, so dass der Einsatz von Antibiotika auch in möglicherweise abriebfesten Implantatbeschichtungen generell nicht ratsam ist (siehe Kapitel 2.1.2). Insbesondere eine nicht kontrollierbare Langzeitfreisetzung, wie sie bei solchen Beschichtungen stattfindet, sollte unbedingt vermieden werden, da die Unterschreitung einer minimalen Hemmkonzentration die Resistenzbildung fördert [106]. Somit konnte sich bis jetzt keine der genannten Möglichkeiten als Implantatbeschichtung etablieren.

Die Verwendung von Silber als antimikrobieller Wirkstoff wurde im Bereich der Orthopädie bislang vor allem bei der Beschichtung von Pins, die von außen durch die Haut in den Knochen gehen, untersucht. Dabei zeigten sich sehr gute antimikrobielle Eigenschaften. Da jedoch in zwei Studien bei reinen Silberbeschichtungen die Edelmetallkonzentrationen im Körper zu hoch waren, wurde der Ansatz der vollständigen Silberbeschichtung nicht weiter verfolgt [55, 107].

Ewald et al. konnten durch die Abscheidung einer Titan-Silber-Schicht auf ein Titansubstrat mittels PVD durch die Steuerung der Ag-Konzentration bei der Sputterdeposition sehr gute biologische Eigenschaften erzielen [108]. Auch

Khalilpour et al. konnten bei der Beschichtung von Pins mit einem silberhaltigen  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ -Plasmapolymer im Tierversuch eine effektive Reduktion des Bakterienwachstums bei gleichzeitiger guter Verträglichkeit zeigen [109]. Beide Methoden wurden jedoch nicht auf Endoprothesen getestet und verfügen vermutlich nicht über die dafür nötige Abriebfestigkeit.

DLC-Beschichtungen zeigen dagegen die notwendige mechanische Stabilität und können für die Beschichtung sämtlicher Prothesenbestandteile verwendet werden, besitzen jedoch keinerlei antimikrobielle Wirksamkeit [110]. Zudem ergaben sich bei einigen aufgetragenen DLC-Schichten Abplatzungen aufgrund von hohen Eigenspannungen in der Schicht [111].

Verschiedene Gruppen versuchten bereits, silbernanopartikelhaltige DLC-Beschichtungen herzustellen. Dabei wurde der Ansatz einer gleichzeitigen Abscheidung von Kohlenstoff und Silber mittels PVD oder CVD verwendet, wobei sich die Ag-Partikel jeweils durch Selbstorganisation in der Kohlenstoffmatrix bilden [112, 113, 114, 115, 116, 117]. Allerdings neigt Silber bei den für die DLC-Abscheidung notwendigen Parametern dazu, an der Oberfläche zu segregieren, weshalb diese Ansätze ebenfalls nicht für eine Implantatbeschichtung geeignet sind [118].

Zusammenfassend ist bisher also keine antimikrobiell wirksame und dabei biokompatible Implantatbeschichtung bekannt, deren mechanische Eigenschaften gut genug sind, um die in Kapitel 2.1.2 dargestellten Anforderungen zu erfüllen. Dennoch zeigen die bisherigen Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet, dass silbernanopartikelhaltiger diamantähnlicher Kohlenstoff eine äußerst vielversprechende Endoprothesenbeschichtung darstellt.

Nachdem nun die medizinischen und physikalischen Grundlagen zur Herstellung dieser Beschichtungen erläutert wurden, werden im nächsten Kapitel die verwendeten experimentellen Methoden dargestellt.

# 3 Experimentelle Methoden

## 3.1 Beschichtung metallener Oberflächen

Zur Beschichtung metallener Substrate wurde in der vorliegenden Arbeit der in Kapitel 2.2.4 beschriebene Ansatz von Schwarz et al. aufgegriffen. Aufgrund der Verwendung anderer Substrate und Anlagen sowie der Notwendigkeit, große Probenmengen mit verschiedenen Silberkonzentrationen herzustellen, mussten die Prozessparameter jedoch überprüft und zumeist auch angepasst werden. Deshalb werden im Folgenden zunächst die verwendeten Methoden erläutert. Die genauen ermittelten Parameter finden sich in Kapitel 5.1.

### 3.1.1 Herstellung kolloidaler Silberdispersionen

Für die Herstellung der kolloidalen Silberdispersionen wurde die bereits beschriebene lichtinduzierte Reduktion von Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) in Alkohol angewandt. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde Benzoin verwendet, während Polyvinylpyrrolidon (PVP, Molekulargewicht: 40.000) zur sterischen Stabilisation der entstehenden Partikel benutzt wurde.

Die Edukte wurden in Ethanol ( $\text{AgNO}_3$  und PVP) beziehungsweise Aceton (Benzoin) gelöst, wobei die verwendeten Lösungsmittel zuvor durch ein 15-minütiges Ultraschallbad von gelösten Gasen gereinigt wurden. Die Molaritäten der Lösungen wurden bei allen Versuchen konstant gehalten und lagen bei 0,1 mol/l ( $\text{AgNO}_3$ ), 0,6 mol/l (PVP) und 0,05 mol/l (Benzoin). Dabei erfolgte die Auswahl der Konzentrationen jeweils so, dass die Chemikalien gut lösbar waren und innerhalb weniger Minuten vollständig gelöst vorlagen. Danach wurden die Lösungen in den gewünschten Verhältnissen zusammengegeben, vermischt und anschließend sofort in Stickstoffatmosphäre mit UV-Licht bestrahlt. Da die lichtinduzierte Reduktion von  $\text{AgNO}_3$  in Ethanol auch ohne Benzoin stattfindet, wurde die Silberlösung während des gesamten Lösungs- und Mischprozesses soweit möglich durch Umwickeln der Bechergläser mit Aluminiumfolie und weitgehende Minimierung der Raumbeleuchtung vor vorzeitiger Reaktion geschützt.

#### 3.1.2 Tauchbeschichtung

Im nächsten Schritt wurde zum Aufbringen der beschriebenen kolloidalen Silberdispersion ein Tauchbeschichtungsverfahren (auch als Dip-Coating bezeichnet) angewandt. Dabei blieb durch die Flüchtigkeit der Lösungsmittel nach deren Verdampfen eine Polymerschicht auf den benetzten Oberflächen zurück, welche die durch Reduktion und sterische Stabilisation entstandenen Ag-Nanopartikel enthielt.

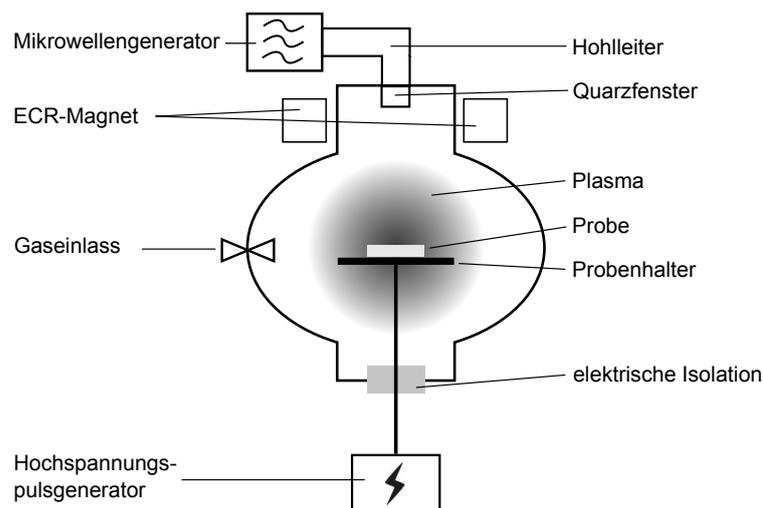
Für die Beschichtung wurde eine Vorrichtung verwendet, bei der an einer Klammer befestigte Substrate mittels eines Motors in die Dispersion abgesenkt und mit definierter Geschwindigkeit wieder herausgezogen werden können. Auf diese Weise konnte auf das Substrat eine dünne Polymerschicht aufgetragen werden, deren Dicke von der Polymerkonzentration der Dispersion, von der Rückzugsgeschwindigkeit sowie von Substratmaterial und -oberfläche abhing. Diese Abhängigkeit musste für das jeweilige Substrat empirisch bestimmt werden. Die für Ti6Al4V bestimmten Werte finden sich in Kapitel 5.1.2. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Schichtdicke von 130 nm gewählt, da dies in etwa der doppelten Einringtiefe der zur Implantation genutzten 20 keV-Neonionen entspricht und somit, wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben, die optimale Voraussetzung zur Umwandlung zu DLC bot.

Sofern nicht anders erwähnt, wurden für die Beschichtung Ti6Al4V-Plättchen ( $d = 10 \text{ mm}$ ,  $h = 2 \text{ mm}$ ) der Firma *MedTitan* verwendet, welche durch die Firma *Aesculap* korundgestrahlt wurden. Daraus resultierte eine Oberflächenrauheit von etwa  $R_a = 5 \mu\text{m}$ . Diese Oberflächenmodifikation wurde aufgrund ihres bereits erwähnten optimalen Knochen-Implantat-Kontakts gewählt (siehe Kapitel 2.1.2). Da für die meisten physikalischen Untersuchungsmethoden glatte Oberflächen erforderlich sind, wurden bei allen Herstellungsdurchgängen zusätzlich polierte Titanplättchen mitbeschichtet. Alle Substrate wurden vor dem Dip-Coating unter Verwendung von Aceton, Ethanol und destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Um größere Stückzahlen der Substrate beschichten zu können, wurden mehrere der verwendeten Titanplättchen zusammen mittels eines leitfähigen Klebebandes auf ein Edelstahlblech gebracht und dieses dann komplett gedippt. Hierbei fand keine Beschichtung der Substratunterseiten statt, für die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit war eine Beschichtung der Oberseite jedoch vollkommen ausreichend. Zur Beschichtung komplexer dreidimensionaler Objekte im industriellen Maßstab würde sich jedoch eher ein Spritzverfahren anbieten, welches eine gleichmäßige Beschichtung aller Oberflächen gewährleistet.

### 3.1.3 Polymerverdichtung durch Plasmaimmersions-Ionenimplantation

Zur Umwandlung der im vorhergehenden Schritt auf die Substrate aufgetragenen Polymerschicht wurde in der vorliegenden Arbeit die Plasmaimmersions-Ionenimplantation (PIII) verwendet. Bei dieser Methode wird das Bauteil, in welches implantiert werden soll, in ein Plasma eingebracht. Durch an das Werkstück angelegte negative Hochspannungspulse werden Ionen aus dem Plasma extrahiert und in die Oberfläche implantiert. Im Gegensatz zur konventionellen Ionenimplantation, die im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung der Umwandlung von UHMWPE angewandt wurde und in Kapitel 3.2.1 genauer beschrieben wird, erlaubt die PIII eine allseitige Implantation in das Bauteil.

In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau der verwendeten PIII-Anlage dargestellt. Grundsätzlich besteht eine solche Anlage aus einem Vakuumgefäß mit Gaseinlassventilen, einer Plasmaquelle sowie einem Hochspannungspulsgenerator, welcher an den gegenüber der Kammer elektrisch isolierten Probenhalter angeschlossen ist. Generell stehen für die PIII verschiedene Möglichkeiten der Plasmageneration zur Verfügung, unter anderem mittels induktiv oder kapazitiv gekoppelten Radiowellen, durch Bogenentladungen oder – wie im vorliegenden Fall – durch Einkopplung von Mikrowellen. Diese erfolgt durch ein Quarzglasfenster, sodass die Anregung der Elektronen und die daraus resultierende Ionisierung durch stehende elektrische Wellen im Kammervolumen



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung einer PIII-Anlage mit Plasmaerzeugung durch Mikrowellengenerator und ECR-Magnet

stattfindet. Dabei kann durch die Verwendung unterstützender Magnetfelder die Kopplung weiter verstärkt werden. Bei einer solchen Elektron-Zyklotron-Resonanzquelle (*electron cyclotron resonance*, ECR) bewegen sich die Elektronen schraubenförmig im Magnetfeld. Durch richtige Dimensionierung der Magnetfeldstärke stimmt die Umlauffrequenz der Elektronen mit der Mikrowellenfrequenz überein und es kommt zur Zyklotronresonanz, bei der die Elektronen phasensynchron nahezu auf Kreisbahnen laufen und die Energieeinkopplung ein Maximum annimmt. Die Umlauffrequenz  $\omega_e$  kann dabei durch

$$\omega_e = \frac{eB}{m_e} \quad (3.1)$$

bestimmt werden, wobei  $B$  die magnetische Flussdichte des angelegten Feldes angibt. Für die Standardmikrowellenfrequenz  $\frac{\omega}{2\pi} = 2,45$  GHz ergibt sich somit ein Wert von  $B = 87,5$  mT [67]. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Magnetron-Mikrowellengenerator der Firma *Muegge* (2,45 GHz) mit regelbarer Leistung bis 1250 kW in Kombination mit einem ECR-Magneten zur Plasmaerzeugung benutzt.

Wie zuvor bereits erwähnt, beruht die PIII-Methode darauf, an ein in das Plasma eingebrachtes Bauteil Hochspannungspulse anzulegen und somit Ionen auf das Werkstück zu beschleunigen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür ein Hochspannungspulsgenerator *RUP 3* von *GBS Elektronik* mit regelbarer Pulsspannung bis 20 kV verwendet.

Durch die Extraktion der Ionen aus dem umgebenden Plasma kann bei der PIII eine Implantation an allen Substratflächen stattfinden, jedoch werden dadurch auch niederenergetische Ionen implantiert. Zudem kann die implantierte Fluenz nicht direkt gemessen werden, sondern muss aus der Plasmadichte berechnet werden. Zum besseren Verständnis dieser Punkte werden im Folgenden die für die PIII nötigen Grundlagen der Plasmaphysik dargestellt. Ausführliche und weitergehende Erläuterungen finden sich in [119, 120, 121].

Plasmen können durch die Dichte der geladenen Teilchen, also Ionendichte  $n_i$  und Elektronendichte  $n_e$ , charakterisiert werden. Auf Längenskalen größer als die Debye-Länge  $\lambda_D$ , welche die typische Ausdehnung von Ladungsfluktuationen in Plasmen angibt, können sie als quasineutral angenommen und durch die Plasmadichte  $n_0 = n_e = n_i$  beschrieben werden. Für die Debye-Länge gilt

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_0}}. \quad (3.2)$$

Im thermischen Gleichgewicht sind die Elektronentemperatur  $T_e$  und die Iontemperatur  $T_i$  identisch. In den meisten Laborplasmen gilt jedoch durch die verstärkte Elektronenantwort auf die externe Plasmaquelle  $T_e > T_i$ . Bei den für die PIII verwendeten Niederdruckplasmen mit Drücken um 1 Pa liegen die Neutralteilchen- und Iontemperaturen im Bereich der Raumtemperatur, während  $T_e$  die Größenordnung  $10^5$  K erreichen kann. Der Ionisationsgrad des Plasmas liegt dabei meist im Promille- bis niedrigen Prozentbereich, sodass die typischen Plasmadichten je nach Art der Plasmageneration zwischen  $10^{16}$  und  $10^{18} \text{ m}^{-3}$  liegen.

Entsteht durch eine äußere Störung eine Ladungstrennung, hat dies die Ausbildung eines elektrischen Feldes zur Folge. Durch die Bewegung der Plasmatteilchen unter Einwirkung dieses Feldes entstehen Schwingungen der Frequenz  $\omega_p$ , der sogenannten Plasmafrequenz, welche sich aufgrund der unterschiedlichen Massen  $m_e$  und  $M_i$  für Elektronen und Ionen unterscheidet:

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{\epsilon_0 m_e}}, \quad \omega_{pi} = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{\epsilon_0 M_i}} \quad (3.3)$$

Ein Elektron benötigt folglich eine Zeit in der Größenordnung von  $\frac{1}{\omega_{pe}}$ , um eine Strecke von  $\lambda_D$  zurückzulegen. Diese Reaktionszeit liegt bei typischen Laborplasmen im Bereich weniger Nanosekunden und ist damit etwa  $10^2$  mal schneller als bei Ionen. Auch die thermischen Geschwindigkeiten von Elektronen  $v_e$  und Ionen  $v_i$ , welche durch

$$v_e = \sqrt{\frac{eT_e}{m_e}} \quad \text{und} \quad v_i = \sqrt{\frac{eT_i}{M_i}} \quad (3.4)$$

gegeben sind, unterscheiden sich durch die verschiedenen Massen und Temperaturen deutlich voneinander. Dies ist von großer Bedeutung, wenn das Plasma in Kontakt mit einer Grenzfläche tritt. Im Fall einer geerdeten Grenzfläche, wie zum Beispiel der Kammerwand, führt die höhere Beweglichkeit der Elektronen zu einem Stromfluss über die Wand, während sich im Bereich von  $2$  bis  $3 \cdot \lambda_D$  eine auf das positive Plasmapotential aufgeladene Randschicht aufbaut. Diese wird von einer quasineutralen Vorschicht umgeben, in der die Ionen auf die Bohm-Geschwindigkeit  $u_B = (k_B T_e / M_i)^{\frac{1}{2}}$  beschleunigt werden.

Beim Einbringen elektrisch isolierter Körper in das Plasma erfahren diese ebenfalls einen Stromfluss, bis sich das sogenannte Floating-Potential

$$\Phi_f = -\frac{k_B T_e}{2e} \ln \sqrt{\frac{M_i}{2\pi m_e}} \quad (3.5)$$

einstellt.

Wird nun, wie in der PIII, eine negative Hochspannung angelegt, ändert sich dieses Potential  $\Phi$  auf Werte  $e\Phi \gg T_e$ , wodurch die Elektronen bis zu einer Tiefe von etwa  $10 \cdot \lambda_D$  vollständig verdrängt werden. Die aufgrund ihrer längeren Reaktionszeit zurückbleibenden Ionen bilden dadurch im Zeitbereich  $\frac{1}{\omega_{pe}}$  die Ionenmatrixschicht aus, deren Dicke  $s_0$  durch

$$s_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\Phi}{en_0}} \quad (3.6)$$

gegeben ist. Nach der Zeitdauer  $\frac{1}{\omega_{pi}}$  reagieren auch die Ionen auf das Potential. Es entsteht ein Ionenstrom aus der Randschicht, welche sich auszubreiten beginnt. Die Geschwindigkeit der Schichtausdehnung  $s(t)$ , welche durch

$$s(t) = s_0 \sqrt[3]{1 + \frac{2}{3}\omega_{pi}t} \quad (3.7)$$

gegeben ist, überschreitet bei für die PIII typischen hohem  $\Phi$  und niedrigem  $n_0$  die Bohm-Geschwindigkeit. Somit resultiert der Ionenstrom aus dem Abbau der Ionendichte des sich ausdehnenden Schichtvolumens.

Unter der Voraussetzung großer freier Weglängen, wie sie in der PIII vorhanden sind, kann angenommen werden, dass sich Ionen ohne Stöße mit Gas-molekülen durch die Randschicht bewegen. In diesem Fall kann für planare Geometrien die Stromdichte durch die Schicht mit dem Child-Gesetz

$$j = \frac{4}{9}\epsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{M_i}} \frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{s^2} \quad (3.8)$$

beschrieben werden. Durch Einsetzen von Gleichung 3.7 und Integration erhält man für einen Hochspannungspuls der Länge  $t_p$  die implantierte Fluenz  $F_p$  durch

$$F_p = \frac{2\epsilon_0\Phi}{e}(s(t_p) - s_0). \quad (3.9)$$

Bei Abweichung von der planaren Geometrie muss diese Gleichung noch durch entsprechende Faktoren angepasst werden [119]. Für den Fall von Mehrfachla-

dungen müssen weitere Faktoren berücksichtigt werden [99]. Bei kurzen Pulsdauern kann die Fluenz aus der Ionenmatrixschicht nicht vernachlässigt werden und muss hinzuaddiert werden. Diese Ionen durchlaufen nicht das gesamte Potentialgefälle und werden somit mit niedrigerer Energie implantiert. Die Fluenz aus der Ionenmatrixschicht kann aus der Breite  $s_0$  und der Plasmadichte  $n_0$  berechnet werden.

Die zur Berechnung der Fluenz nötige Plasmadichte  $n_0$  kann experimentell mit Hilfe einer Langmuir-Sonde bestimmt werden. Eine genaue Beschreibung hierzu findet sich in [122].

Wird ein Festkörper in ein Plasma eingebracht, so findet ein Materialabtrag von der Oberfläche statt. Dieser wird durch Impulsübertrag der Plasmaionen an gebundene Atome (Sputtern) oder durch chemische Wechselwirkung reaktiver Radikale mit den Oberflächenatomen (Ätzen) ausgelöst [56]. Zudem tritt vor allem bei kohlenstoffbasierten Materialien chemisches Sputtern auf. Dieser Effekt wird durch den gleichzeitigen Fluss von Ionen und Wasserstoffradikalen auf eine Kohlenstoffoberfläche ausgelöst. Die Radikale reagieren dabei mit den C-Atomen und lösen oberflächennahe Bindungen. Folglich sinkt die Bindungsenergie der Oberflächenatome, wodurch sie leichter abgesputtert werden können. Die daraus resultierende Verlustrate ist deutlich größer als die Summe der Abtragungsraten durch Sputtern und Ätzen [123].

Dieser Materialabtrag wird häufig gezielt eingesetzt, zum Beispiel um Oberflächen durch Plasmaätzen zu reinigen. Im vorliegenden Prozess war dieser Effekt jedoch unerwünscht und musste ausgeglichen werden. Dies geschah durch die Beimischung von Methan ( $\text{CH}_4$ ) in die Plasmakammer. Dabei lagern sich die Kohlenwasserstoffe an durch Ätzen freigewordene H-Bindungsplätze an und werden anschließend entsprechend dem Subplantationsmodell (siehe Kapitel 2.2.3) durch Vorwärtsstreuung in das Substrat eingebaut [64].

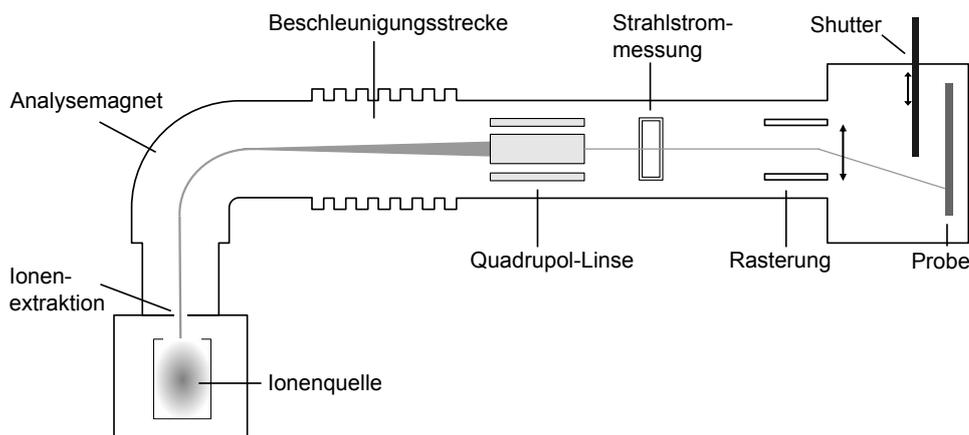
Für die Beschichtung des Implantatpolymers UHMWPE ist es im Gegensatz zu den metallenen Werkstoffen nicht notwendig, den hier vorgestellten mehrstufigen Hybridprozess zu verwenden. Stattdessen kann die Ionenimplantation direkt in die Polymeroberfläche vorgenommen werden, welche durch den Ionenbeschuss modifiziert wird. Die hierfür verwendeten experimentellen Methoden werden im Folgenden vorgestellt.

## 3.2 Beschichtung von Polymeroberflächen

### 3.2.1 Polymermodifikation durch Ionenimplantation

Wie in Kapitel 2.2.3 bereits dargestellt, existiert bisher keine umfassende methodische Untersuchung des Beschusses von UHMWPE mit Ionen. Da in der PIII die Ionenfluenzen nicht genau bestimmt werden können und zudem ein Anteil niederenergetischer Projektile vorliegt (siehe Kapitel 3.1.3), ist sie für eine solche Grundlagenuntersuchung nicht ideal geeignet. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit die Ionenimplantation in UHMWPE mittels eines konventionellen Ionenimplanters durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurde ein Implanter des Typs NV3206 der Firma *Eaton* verwendet (siehe Abbildung 3.2). Zur Ionenerzeugung wird hierbei zunächst ein geeignetes Arbeitsgas über ein geheiztes Wolframfilament geführt. Die Atome des Gases werden dabei durch thermische Elektronen des Filaments ionisiert und anschließend mit einer Spannung von 20 kV aus dem Bereich der Ionenquelle extrahiert und vorbeschleunigt. Als Arbeitsgase wurden in dieser Arbeit  $H_2$ , He,  $CO_2$ , Ar, Ne und Xe genutzt. Zusätzlich wurden zur Erzeugung von Silber- und Kupferionen entsprechende Metalldrähte durch Aufheizen verdampft und die Metallatome anschließend mittels eines Gasstroms über das Filament geführt. Die extrahierten Ionen werden daraufhin durch einen regelbaren Ablenkmagneten massenspektrometrisch selektiert und in der Beschleunigungsstrecke durch starke elektrische Felder auf die gewünschte Energie beschleunigt. In der verwendeten Anlage beträgt die maximal nutzbare Beschleunigungsspannung 180 kV. Anschließend wird der Ionenstrahl durch eine Quadrupollinse fokussiert und in der Beschleunigungsstrecke durch starke elektrische Felder auf die gewünschte Energie beschleunigt. In der verwendeten Anlage beträgt die maximal nutzbare Beschleunigungsspannung 180 kV. Anschließend wird der Ionenstrahl durch eine Quadrupollinse fokussiert



**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung des Aufbaus eines Ionenimplanters [124]

und über ein Blendensystem auf einen Querschnitt von  $1\text{ cm}^2$  gebracht. Um größere Targetbereiche homogen bestrahlen zu können, wird der Ionenstrahl daraufhin mittels zweier Ablenkplattenpaare über die Probe gerastert, welche mit Stickstoff gekühlt werden kann, um eine Aufheizung zu vermeiden. Des Weiteren verfügt der eingesetzte Implanter über einen Shutter, welcher direkt vor der Probenoberfläche in den Strahlengang eingebracht werden kann und somit Teile der Targetfläche vor Ionenbestrahlung schützen kann. Durch kontrolliertes Verschieben dieses Shutters während eines Implantationsvorgangs können mehrere Proben mit verschiedenen Fluenzen implantiert werden.

Im Gegensatz zur PIII kann im Ionenimplanter die Fluenz der implantierten Ionen durch ein integriertes Faraday-Becher-Messsystem exakt bestimmt werden. Da durch die Massenselektion und die definierte Beschleunigungsspannung zudem nur monoenergetische Ionen des gleichen Elements implantiert werden, eignet sich die konventionelle Ionenimplantation hervorragend zur Grundlagenuntersuchung. Durch die lineare Anordnung von Ionenimplantern können jedoch nur planare Strukturen vollständig bestrahlt werden. Eine allseitige, dreidimensionale Implantation ist hier folglich nicht möglich.

Aus diesem Grund wurden die im Verlauf dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse anschließend auf die PIII umgesetzt und überprüft, um schließlich auch komplexe Polymeroberflächen für die Medizintechnik beschichten zu können. Die Grundlagen der PIII sind in Kapitel 3.1.3 ausführlich dargestellt. Da es nicht möglich ist, an Isolatoren wie Polymeren oder Keramiken direkt Hochspannungspulse anzulegen, wurde ein Kupfergitter in einem Abstand von  $1\text{ mm}$  über der Polymerprobe angebracht und die Hochspannung daran angelegt. Durch diese Konstruktion werden die Ionen in Richtung des Gitters beschleunigt, durchdringen dieses und treffen anschließend auf die Probenoberfläche [81].

Mit der oben vorgestellten Methode können jedoch nur Ionen aus gasförmigen Precursoren, die in das Plasma überführt werden, implantiert werden. Die Implantation von Metallionen ist dagegen schwierig, da es hier kaum geeignete Precursorgase gibt. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit die Methode der Lichtbogenverdampfung zur Erzeugung von Metallionenplasmen verwendet, welche im folgenden Abschnitt erläutert wird.

### 3.2.2 Plasmainmersions-Ionenimplantation von Metallen mittels Lichtbogenverdampfung

Zur Implantation von Metallionen mittels PIII müssen diese zunächst in ein Plasma überführt werden. Dafür wurde in der vorliegenden Arbeit die Lichtbogenverdampfung (auch als *Arc-PVD* bezeichnet) angewandt, da mit dieser Methode relativ einfach sehr hohe Metallionendichten erzeugt werden können. Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen der Lichtbogenverdampfung dargestellt. Eine umfassende Beschreibung ist in [125] zu finden.

Bei dieser Methode wird unter Vakuum eine Lichtbogenentladung auf einer Kathode gezündet, welche zu einer Plasmafackel aus ionisierten Kathodenatomen führt. Die Kathode kann prinzipiell aus jedem leitfähigen Material bestehen. So können Reinmetalle, Legierungen, Graphit und entsprechend dotierte Halbleiter verwendet werden. Zur Erzeugung des Lichtbogens im Vakuum muss ein Potentialunterschied zwischen den Elektroden in der Größenordnung von mehreren zehn Volt herrschen. Anschließend kann der Lichtbogen durch die Erzeugung einer kleinen Plasmaentladung initiiert werden. Dies geschieht üblicherweise durch einen Zünder auf Anodenpotential, welcher mechanisch an die Kathode herangeführt wird. Nach der Zündung erhält sich die Entladung selbst, solange eine Potentialdifferenz aufrecht erhalten wird und die Anode Elektronen aufnehmen kann. Um dies zu gewährleisten, ist die Anode meist als Hohlzylinder ausgeführt, welcher entweder um die Kathode herum oder vor dieser angebracht ist. Der Lichtbogen, der vom Zünder ausgeht, springt dabei über die Kathodenoberfläche, kann jedoch durch Magnetfelder gesteuert werden [99].

Aufgrund der hohen lokalen Temperaturen am Auftreffpunkt des Lichtbogens auf der Kathode (etwa 15000 K) entstehen Mikroexplosionen, durch die etwa  $10^{11}$  Elektronen innerhalb einer Dauer von 10 ns von der Oberfläche freigesetzt werden. Dies geht mit der Aussendung einer Plasmafackel einher, welche große Mengen ionisierter Atome, aber auch Makropartikel enthält. Mesyats entwickelte für diese Mikroexplosionen das Modell der *Ectonen* (zusammengesetzt aus *explosive center* und der Endung *-ton* für Quasiteilchen), um sie als Einzelprozesse beschreiben zu können [126]. Tatsächlich wird heute davon ausgegangen, dass die Lichtbogenverdampfung kein kontinuierlicher Prozess ist, sondern aus vielen Einzelexplosionen besteht. Dabei muss der Energieeintrag  $\frac{dW}{dt}$  in einem Volumen  $l^3$  deutlich größer als die maximal mögliche Wärme-

Element	Ladung					Ø
	1+	2+	3+	4+	5+	
$_{14}\text{Si}$	63	35	2	0	0	1,39
$_{22}\text{Ti}$	11	75	14	0	0	2,03
$_{29}\text{Cu}$	16	63	20	1	0	2,06
$_{47}\text{Ag}$	13	61	25	1	0	2,14
$_{74}\text{W}$	2	23	43	26	6	3,07

**Tab. 3.1:** Prozentualer Anteil der Ionisationsstufen verschiedener Kathodenmaterialien sowie deren durchschnittliche Ladung bei der Lichtbogenverdampfung [127].

abfuhr sein, um eine solche Explosion auszulösen. Die Explosionsbedingung lautet demnach

$$\frac{dW}{dt} \gg \frac{E_{CE}}{\tau}, \quad (3.10)$$

wobei  $E_{CE}$  die Kohäsionsenergie des Kathodenmaterials und  $\tau$  die charakteristische Abfuhrzeit ist, welche wiederum durch

$$\tau = \frac{l}{v_s} \quad (3.11)$$

gegeben ist. Dabei bezeichnet  $v_s$  die Schallgeschwindigkeit im Kathodenmaterial.

Aufgrund der sehr hohen lokalen Energiedichte im Bereich eines Ectons liegt der Ionisierungsgrad des durch den Lichtbogen verdampften Kathodenmaterials bei 30 bis 100%. Zudem liegen viele Ionen doppelt oder noch höher geladen vor (siehe Tabelle 3.1). Da sie üblicherweise nicht nach ihrer Ladung separiert werden, kann mit dieser Methode jedoch keine monoenergetische Ionenimplantation stattfinden.

Die angesprochene hohe lokale Energiedichte eines Ectons führt neben der Bildung der Plasmafackel aus Elektronen und teils mehrfach geladenen Ionen auch zur Entstehung von Neutralteilchen, Atomclustern und Makropartikeln (*Droplets*), die ebenfalls aus der Targetoberfläche entfernt und herausgeschleudert werden. Insbesondere Droplets, welche Durchmesser im Bereich von 0,1  $\mu\text{m}$  aufweisen, haben aufgrund ihrer Größe einen erheblichen negativen Einfluss auf die Qualität der Beschichtung. Sie verlassen die Kathode in flüssigem Zustand und kühlen anschließend ab. In Abhängigkeit ihres Aggregatzustandes beim Auftreffen auf eine Oberfläche bleiben sie dort haften, prallen ab oder zersprin-

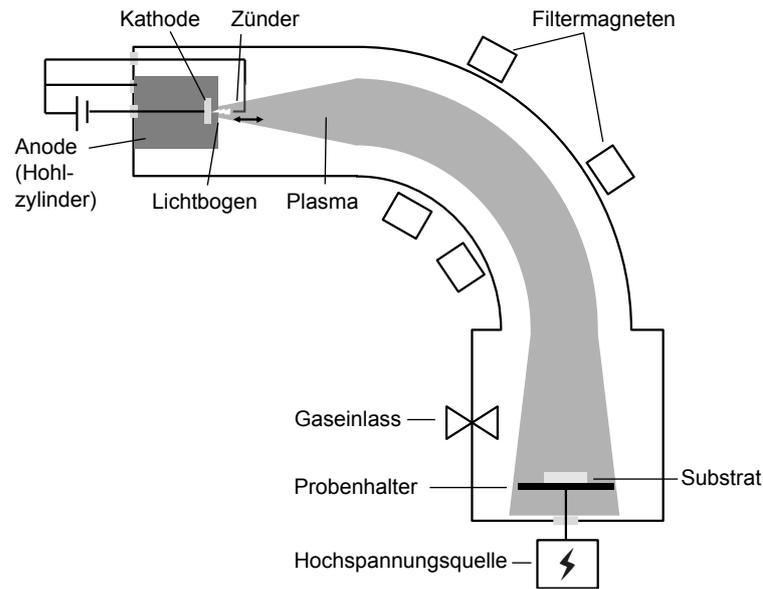
gen. Zur Filterung der Makropartikel wird meist ein Magnetfilter verwendet, in welchem die geladenen Ionen durch die Lorentzkraft in einem angelegten Magnetfeld um  $90^\circ$  auf das Substrat abgelenkt werden, während die ungeladenen Droplets unbeeinflusst an die Kammerwand prallen. Zusätzlich wird der Lichtbogenspot häufig mit Hilfe von Magnetfeldern über die Kathode bewegt, da die Menge der Droplets mit steigender Verweildauer an einer Stelle zunimmt.

Eine weitere Methode zur Vermeidung hoher Dropletmengen ist die Verwendung gepulster Lichtbögen. Da sich die Lichtbogenentladung nach ihrer Zündung selbst erhält, werden viele Geräte in einem DC-Dauerbetrieb verwendet. Neben der angesprochenen hohen Droplettdichte, der mit Magnetfeldern begegnet werden kann, führt diese Methode jedoch auch zu einer starken Erwärmung der Kathode und schwankenden Ionenfluenzen durch die Fluktuationen des Lichtbogens auf der Kathodenoberfläche [99]. Zur Vermeidung dieser Probleme können gepulste Lichtbogenverdampfer eingesetzt werden, bei denen der Zünder durch eine oszillierende Bewegung den Lichtbogen regelmäßig unterbricht und wieder neu zündet. Aufgrund der deutlich geringeren Kathodenerhitzung kann hier zudem auf größere Kühlsysteme verzichtet werden, jedoch sind meist auch die Abscheideraten geringer als bei der DC-Methode.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine gepulste Lichtbogenverdampfungsanlage *PSQ01* der Firma *Inovap* genutzt, welche in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt ist. Durch einen Schrittmotor wird hier der Zünder in einstellbaren Intervallen auf und ab bewegt und bewirkt dabei die Entladung eines vorgeschalteten Kondensators. Dieser Aufbau bewirkt sehr gleichmäßige Abscheideraten, da bei jedem Puls die gleiche Kondensatorladung zur Erzeugung des Lichtbogens genutzt wird. Bei den durchgeführten Versuchen wurde eine Kapazität von  $3000 \mu\text{F}$  verwendet.

Nach der Entladung passieren die ausgesandten Ionen und Droplets einen  $90^\circ$ -Magnetfilter und treffen schließlich auf das Target. Dieses ist mit einer Hochspannungsquelle *RUP 6* (*GBS Elektronik*) verbunden, welche die Ionen auf das Bauteil beschleunigt und deren Implantation bewirkt. Auch hier wurde, um der Abschwächung des elektrischen Feldes durch den dielektrischen Charakter der Polymere entgegenzuwirken, ein mit dem Substrathalter verbundenes Kupfernetz  $1 \text{ mm}$  über dem Substrat angebracht.

Prinzipiell funktioniert die Lichtbogenverdampfung bei mechanischem Kontakt von Trigger und Kathode auch im Vakuum. In Vorversuchen wurde jedoch festgestellt, dass bei Werten unter  $10^{-4} \text{ mbar}$  nur bei weniger als jedem vierten Bewegungszyklus des Zünders eine Entladung stattfindet (bei einer Zyklenfrequenz von  $0,35 \text{ Hz}$ ). Deshalb erfolgten die Versuche unter  $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$



**Abb. 3.3:** Schematische Darstellung des verwendeten gepulsten Lichtbogenverdampfers mit angeschlossener Hochspannungsquelle zur Plasmaimmersions-Ionenimplantation.

Argondruck, was den niedrigsten kontrollierbaren Gasdruck in der verwendeten Anlage darstellt. Bei diesen Bedingungen liegt die mittlere freie Weglänge mit etwa 1,09 m deutlich über der Entfernung zwischen Kathode und Substrat von circa 0,5 m. Da hier bei mehr als 95% der Zünderannäherungen ein Lichtbogen entstand, konnte die Prozesszeit somit deutlich verringert werden. Weitere Vorversuche ergaben unter diesen Bedingungen eine Abscheiderate von  $1,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Silberatomen pro Puls, wobei aufgrund der Neutralpartikelfilterung und der großen freien Weglänge davon ausgegangen werden kann, dass diese als Ionen auf das Substrat auftreffen. Zusätzlich wurden etwa 1% Wolfram-Verunreinigungen festgestellt, die durch Abtragung des Zünders entstanden.

Nachdem nun die verwendeten experimentellen Methoden erläutert wurden, wird im nächsten Kapitel genauer auf die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Analyseverfahren eingegangen.

# 4 Analyseverfahren

## 4.1 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie stellt eine der am häufigsten genutzten Methoden zur Charakterisierung von DLC dar. Der 1923 durch Chandrasekhara Venkata Raman entdeckte Effekt beruht auf der inelastischen Streuung von Photonen an Materie. Im Gegensatz zur elastischen Streuung (*Rayleigh*-Streuung) erfährt das gestreute Photon bei der um etwa drei Größenordnungen schwächeren Ramanstreuung einen Energieverlust (*Stokes-Prozess*) oder -gewinn (*Anti-Stokes-Prozess*). Die Analyse der damit einhergehenden Frequenzverschiebung erlaubt eine Charakterisierung des Materials, an dem gestreut wurde.

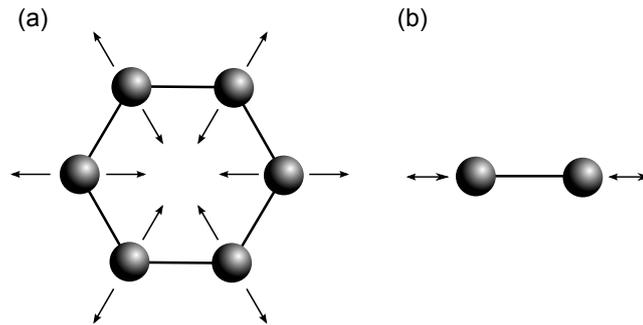
Die Kopplung der Strahlung mit Materie erfolgt dabei über deren elektrische Polarisierbarkeit  $P$ . Bei Molekülen können Schwingungs- und Rotationszustände angeregt werden, während im Festkörper die für den Ramaneffekt wesentlichen Störungen von  $P$  durch Phononen oder Plasmonen entstehen. In kristallinen Festkörpern können Ramanmoden nur auftreten, wenn kein Inversionszentrum vorhanden ist oder Defekte zu einem Symmetriebruch führen. In nanokristallinen und amorphen Festkörpern tragen dagegen alle Phononen entsprechend ihrer Zustandsdichte zum Spektrum bei [128].

In Abhängigkeit der jeweiligen Phononenfrequenz  $\Omega$  ergibt sich somit für die Stokes- und Anti-Stokes-Banden erster Ordnung  $\omega'$  eine symmetrische Anordnung zur Frequenz des einfallenden Photons  $\omega$ :

$$\omega' = \omega \pm \Omega \quad (4.1)$$

Durch die Messung der Ramanverschiebung des eingestrahltten Lichts können die Intensitäten verschiedener Schwingungsmoden gemessen und somit Rückschlüsse auf die kurzreichweitige Ordnung des untersuchten Materials gezogen werden.

Für die ramanspektroskopische Untersuchung von DLC sind hauptsächlich zwei Kohlenstoff-Schwingungsmoden von Bedeutung. Dies ist zum einen die Atemschwingung von Sechsfach-Kohlenstoffringen, welche nur in ungeordne-

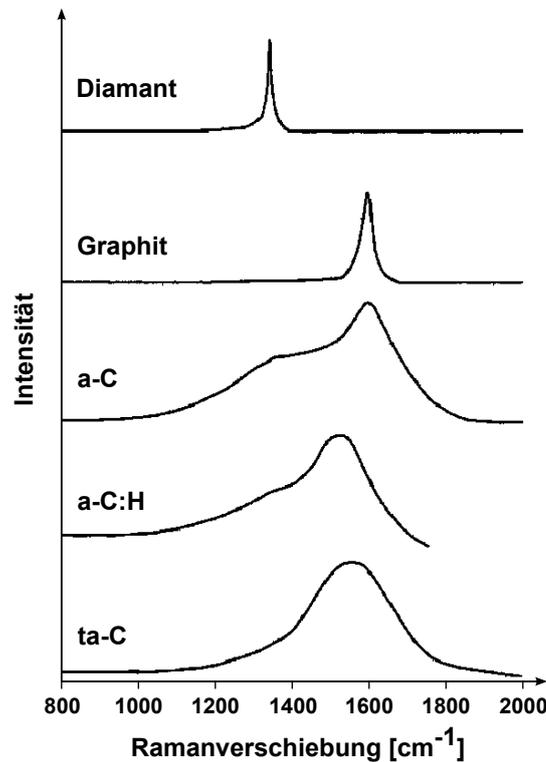


**Abb. 4.1:** Charakteristische Schwingungsmoden von Kohlenstoff:  
(a) D-Mode, (b) G-Mode

tem Kohlenstoff auftritt und deshalb als D-Mode (von engl. *disordered*) bezeichnet wird und zum anderen die Streckerschwingung, welche für Graphit charakteristisch ist und als G-Mode (engl. *graphite*) bezeichnet wird (siehe Abbildung 4.1). Diese Moden liegen bei einer Ramanverschiebung von  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D) beziehungsweise  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G). Obwohl beide Schwingungsmoden auf  $\text{sp}^2$ -Bindungen zurückzuführen sind, können daraus indirekt Rückschlüsse auf den  $\text{sp}^3$ -Gehalt eines Materials gezogen werden. Nach Robertson und Ferrari kann der  $\text{sp}^3$ -Anteil durch das Verhältnis der Intensitäten der beiden Schwingungsmoden zueinander bestimmt werden, da dieses in direktem Zusammenhang zur Größe der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-Cluster steht [10, 129]:

$$\frac{I(D)}{I(G)} \propto L_a^2. \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnet  $L_a$  den Durchmesser eines solchen Clusters. Die Clustergröße steht nach Robertson in Verbindung mit dem  $\text{sp}^2$ -Gehalt des Materials. Da Kohlenstoff in DLC praktisch ausschließlich in diesen beiden Hybridisierungen vorkommt, kann daraus der  $\text{sp}^3$ -Anteil bestimmt werden. So stellte Robertson, basierend auf Ergebnissen von Tamor et al., einen Zusammenhang zwischen  $\frac{I(D)}{I(G)}$  und dem  $\text{sp}^3$ -Gehalt von amorphem Kohlenstoff her [10, 130]. Er zeigte, dass das Verhältnis bei a-C:H im Falle steigender  $\text{sp}^3$ -Anteile abnimmt und der D-Peak zugleich zu kleineren Wellenzahlen wandert. Bei unter 20%  $\text{sp}^3$ -Gehalt befindet sich der G-Peak bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  und  $\frac{I(D)}{I(G)}$  liegt über 3, während bei für a-C:H typischen 30 bis 40%  $\text{sp}^3$  das Peakverhältnis zwischen 1 und 2 und der G-Peak bei etwa  $1550\text{ cm}^{-1}$  liegt. Wenn der tetraedrische Charakter der Bindungen weiter zunimmt und die Struktur gegen ta-C:H tendiert, geht  $\frac{I(D)}{I(G)}$  schließlich



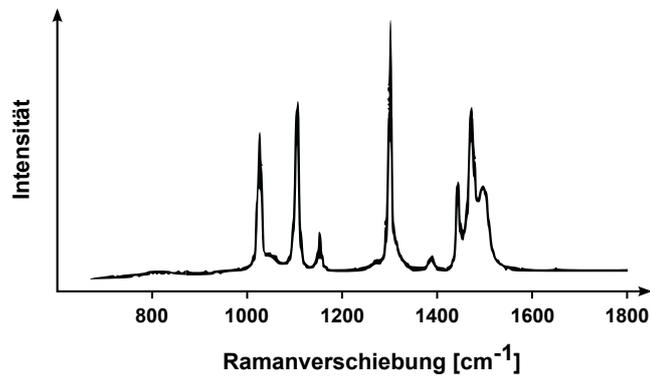
**Abb. 4.2:** Ramanspektren verschiedener Kohlenstoffmodifikationen [10].

gegen 0, während der G-Peak sich weiter bis zu 1520 cm<sup>-1</sup> bewegt. Abbildung 4.2 zeigt typische Ramanspektren verschiedener Kohlenstoffmodifikationen.

Bei der Untersuchung der Umwandlung von PVP muss zudem berücksichtigt werden, dass das Polymer Stickstoff enthält und folglich C–N Bindungen auftreten. Da im betrachteten Bereich eine Mode der C=N-Bindung liegt ( $\sim 1400$  cm<sup>-1</sup>), muss diese ebenfalls beachtet werden [131].

Auch Polyethylen zeigt im untersuchten Bereich von 900 bis 1900 cm<sup>-1</sup> mehrere charakteristische Banden, deren Auftreten beziehungsweise Verschwinden Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse des Materials bieten. Abbildung 4.3 zeigt ein typisches Spektrum kristallinen Polyethylens. Die Lage der charakteristischen Peaks von kristallinem und amorphem PE findet sich in Tabelle 4.1.

Bei der Ramanspektroskopie kann unter Anwesenheit oberflächennaher Metall-Nanostrukturen die oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS, engl. *surface enhanced Raman scattering*) auftreten [134, 135]. Wenn die Metallnanostrukturen an der Oberfläche kleiner als  $\frac{1}{15}$  der Wellenlänge des einfallenden Lichts sind, können insbesondere Gold, Silber und Kupfer zu einer



**Abb. 4.3:** Typisches Ramanspektrum von Polyethylen [132].

Lage [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung	Umgebung
897	C–C-Streckschwingung (Seitenkette)	amorph
1067	C–C-Streckschwingung	kristallin
1084	C–C-Streckschwingung	amorph
1132	C–C-Streckschwingung	kristallin
1174	$\text{CH}_2$ -Schaukelschwingung	kristallin
1299	$\text{CH}_2$ -Drehschwingung	kristallin
1308	$\text{CH}_2$ -Drehschwingung	amorph
1374	$\text{CH}_2$ -Wippschwingung	amorph
1421	$\text{CH}_2$ -Scherschwingung	kristallin
1445	$\text{CH}_2$ -Scherschwingung	kristallin
1465	$2 \times \text{CH}_2$ -Schaukelschwingung	kristallin

**Tab. 4.1:** Lage charakteristischer Ramanbanden von Polyethylen in kristallinen und amorphen Umgebungen [132, 133].

Verstärkung der Ramanbanden um einen Faktor von bis zu  $10^6$  führen. Hierfür sind zwei Effekte verantwortlich, die meist gemeinsam auftreten. Der chemische Anteil der Verstärkung, bei dem durch einen Ladungstransfer zwischen Metall und den Bulk-Molekülen eine Erhöhung der Polarisierbarkeit der Moleküle hervorgerufen wird, führt zu einer Erhöhung um den Faktor  $10$ - $10^2$ . Der elektromagnetische Anteil, welcher die Intensität des Ramansignals um den Faktor  $10^4$ - $10^5$  erhöht, kommt durch die Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes zustande. Dabei wird das eingestrahelte elektrische Feld an Oberflächenplasmonen des Metalls resonant gestreut. Dieser Effekt ist umso stärker, je näher die Frequenz des Lichts an der Plasmonenfrequenz liegt. Da der SERS-Effekt keine gleichmäßige Verstärkung aller Ramanbanden bewirkt, kann das Intensitäts-

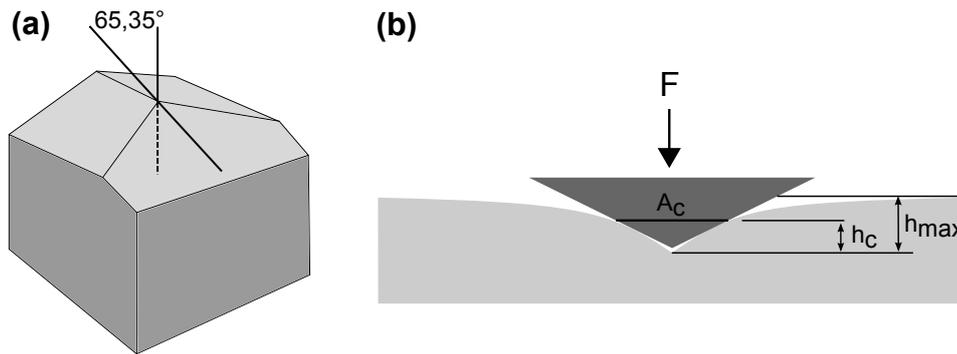
verhältnis zwischen zwei Moden dadurch verfälscht werden. Experimentell kann ein Einfluss dieses Effekts beispielsweise durch Messungen mit verschiedenen Lichtintensitäten festgestellt werden, da dies zu veränderten Peak-Intensitätsverhältnissen führt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Mikro-Raman-Aufbau zur Aufnahme der Ramanspektren verwendet. Hierbei wurde die 488 nm-Linie eines Argon-Lasers zur Anregung der beschichteten Titanoberflächen genutzt, während zur Vermessung der UHMWPE-Proben die 514,53 nm-Linie verwendet wurde, da in diesem Bereich die auftretende Fluoreszenz deutlich geringer ist. Der Laserstrahl wurde mittels eines Mikroskops auf die Oberfläche der Proben gelenkt und so geregelt, dass die dort auftreffende Leistung 1 mW betrug. Zur Minimierung von Strahlenschäden wurde der Strahl leicht defokussiert. Das Streulicht der Probe wurde in ein Gitterspektrometer ( $1800 \text{ mm}^{-1}$ ) geleitet und die Spektren im Bereich von  $900\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$  zweimal bei einer Messzeit von 200 s aufgenommen.

## 4.2 Nanohärtemessung

Die Härte einer dünnen Schicht stellt eine ihrer wesentlichen mechanischen Eigenschaften dar. Bei amorphen Kohlenstoffen kann aus der Härte einer Schicht indirekt auf deren Bindungsstruktur geschlossen werden, da bei steigendem  $\text{sp}^3$ -Gehalt einer solchen Schicht auch deren Härte zunimmt. Üblicherweise werden zur Härtemessung makroskopische Indentionsverfahren (z.B. Rockwell, Vickers oder Brinell) angewandt. Dabei werden Prüfkörper, deren Form vom jeweiligen Verfahren abhängt, mit definierter Kraft in das Material gedrückt und über die Vermessung des zurückbleibenden Eindrucks die Härte bestimmt. Hierfür sind jedoch relativ große Kräfte und Eindringtiefen nötig, welche die Dicke der in dieser Arbeit verwendeten DLC-Schichten um ein Vielfaches übersteigen. Deshalb wurde zur Härtemessung ein Nanoindentationsverfahren genutzt, welches die Möglichkeit bietet, auch sehr dünne Schichten zu vermessen, ohne eine Verfälschung des Resultates durch das darunterliegende Substrat zu erhalten [136].

Bei dieser Methode wird die verwendete Messspitze mit geringer Kraft in das Material eingedrückt, so dass sie nur wenige Nanometer in die Probe eindringt. Um einen Einfluss des Substrats auf das Messergebnis ausschließen zu können, sollte die Eindringtiefe hierbei weniger als 10% der Schichtdicke betragen. Die



**Abb. 4.4:** (a) Berkovich-Form einer Indenterspitze,  
(b) Prinzipielles Indentionsverfahren

Härte des Materials ergibt sich aus dem Quotienten aus maximaler Normalkraft  $F_{max}$  und der dazugehörigen Kontaktfläche  $A_c$ :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (4.3)$$

Durch die geringen Eindringtiefen ist bei der Nanoindentation im Gegensatz zur konventionellen Härtemessung eine direkte Messung der Kontaktfläche nicht exakt möglich. Deshalb wird hier eine Last-Tiefen-Kurve aufgenommen und  $A_c$  über eine zuvor ermittelte Flächenfunktion aus der maximalen Eindringtiefe  $h_{max}$  berechnet [137]. Dies ist notwendig, da die verwendeten Spitzen in der Praxis durch fertigungsbedingte Abweichungen und nutzungsbedingte Abrundung nicht der Idealform entsprechen. Insbesondere bei geringen Eindringtiefen können hier starke Abweichungen auftreten. Die Flächenfunktion wird dabei durch eine Serie von Indentionen verschiedener Lasten in Materialien bekannter Härte ermittelt.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Bestimmung der Nanohärte der Nanoindenter *UNAT* der Firma *Asmec* verwendet. Bei diesem Gerät werden die definierten Lasten mittels Piezo-Elementen aufgebracht, während die Eindringtiefe über die Kapazität der mit dem Indenter verbundenen Kondensatoren bestimmt wird. Als Indenterspitze wurde eine Diamantpyramide in Berkovich-Geometrie, eine dreiseitige Pyramide mit Flankenwinkeln von je  $65,35^\circ$ , benutzt (siehe Abbildung 4.4). Die Bestimmung der Flächenfunktion der Spitze erfolgte dabei durch Indentionen in Quarzglas und Saphir. Die minimal mögliche Indentionskraft des genutzten Nanoindenters liegt bei 1 mN, welche in dieser Arbeit auch verwendet wurde. Um den Messfehler bei dieser niedrigen Last möglichst gering zu halten, wurden mindestens 16 Messungen pro Schicht durchgeführt und deren Werte anschließend gemittelt.

### 4.3 Rutherford-Rückstreu-spektrometrie

Die Rutherford-Rückstreu-spektrometrie (engl. *Rutherford backscattering spectrometry*, RBS) basiert auf der Streuung eines monoenergetischen Strahls leichter Ionen an dem zu untersuchenden Material und der Messung des damit einhergehenden Energieverlusts [138, 139]. Aus der Energieverteilung der zurückgestreuten Ionen kann durch Anpassung eines simulierten Spektrums die tiefenabhängige Flächendichte der einzelnen Elemente der Probe bestimmt und somit die chemische Zusammensetzung dünner Schichten analysiert werden.

Grundsätzlich treten bei dieser Methode die beiden unter 2.2.2 beschriebenen Ionen-Festkörper-Wechselwirkungsmechanismen, die nukleare und die elektronische Wechselwirkung, auf. Den für die RBS grundlegenden Vorgang stellt dabei der elastische Stoß des Ions mit einem Targetatom dar, welcher als klassischer Zwei-Teilchen-Stoß beschrieben werden kann (siehe Abbildung 4.5(a)). Dabei überträgt das Primärion der Masse  $M_1$  und der Energie  $E_0$  einen Teil  $E_2$  seiner Energie auf das ruhende Targetatom der Masse  $M_2$ . Durch den Stoß wird das Ion um den Winkel  $\theta$  abgelenkt und setzt seinen Weg mit der Energie  $E_1$  fort, wobei aufgrund der Energieerhaltung

$$E_0 = E_1 + E_2 \quad (4.4)$$

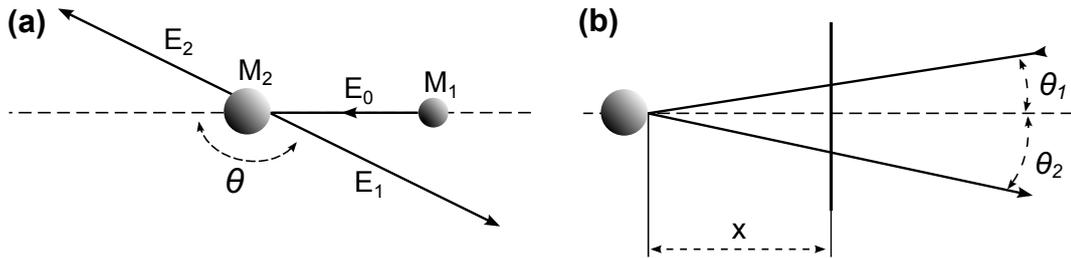
gilt. Die Größe des Energieverlusts ist dabei neben dem Streuwinkel maßgeblich durch die Massen  $M_1$  und  $M_2$  bestimmt. Bei konstanten Versuchsparametern ( $\theta$  und  $M_1$ ) ist das Verhältnis von  $E_0$  und  $E_1$  eine atomspezifische Größe, welche als kinematischer Faktor  $K$  bezeichnet wird:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2. \quad (4.5)$$

Die Anwesenheit zweier verschiedener Atomspezies im Target mit einer Massendifferenz  $\Delta M$  bewirkt in einem RBS-Spektrum zwei separate Signale, welche sich um die Energie

$$\Delta E = E_0 \left( \frac{dK}{dM_2} \Delta M \right) \quad (4.6)$$

unterscheiden. Die größte Massenaufösung ergibt sich somit für einen Streuwinkel von  $\theta = 180^\circ$ . Um den Primärionenstrahl nicht zu verdecken, wird in der Praxis meist eine Detektorposition bei  $170^\circ$  gewählt. In dieser Rückstreugeo-



**Abb. 4.5:** Zum Funktionsprinzip der RBS:  
 (a) Zwei-Teilchen-Stoß,  
 (b) elektronischer Energieverlust.

metrie können nur Targetatome nachgewiesen werden, die schwerer als das Projektil sind, während vorwärtsgestreute (leichtere) Atome durch ERDA (engl. *Elastic recoil detection analysis*) detektiert und ausgewertet werden können. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit ebenfalls verwendet, da diese Untersuchungen jedoch extern ausgeführt wurden, werden sie nur kurz an der entsprechenden Stelle (Kapitel 5.1.3) angesprochen.

Neben der durch den kinematischen Faktor gegebenen Elementinformation kann bei der RBS auch eine Tiefeninformation gewonnen werden. Dies ist aufgrund der Wechselwirkung des Projektils mit den Elektronenhüllen der Targetatome möglich. Dabei erfährt das Ion einen näherungsweise zur zurückgelegten Wegstrecke  $x'$  und der umgebenden Atomdichte  $N$  proportionalen Energieverlust. Aus dem Einfallswinkel  $\theta_1$  und dem Rückstreuwinkel  $\theta_2$  kann  $x'$  für ein in der Tiefe  $x$  zurückgestreutes Ion durch

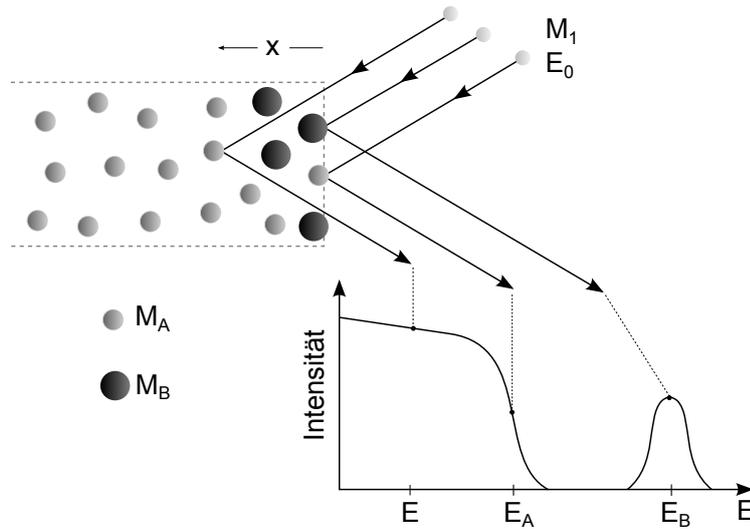
$$x' = \frac{x}{\cos \theta_1} + \frac{x}{\cos \theta_2} \quad (4.7)$$

berechnet werden (siehe Abbildung 4.5(b)). Für den Energieverlust  $S$  während des Weges im Target ergibt sich somit

$$S = xN \left( \frac{K}{\cos \theta_1} + \frac{1}{\cos \theta_2} \right) \frac{dE}{dx}. \quad (4.8)$$

Hierdurch kann lediglich die Flächenbelegung  $xN$  bestimmt werden. Deshalb ist es nur möglich, daraus die Dicke der Schicht zu berechnen, wenn deren Dichte bekannt ist und umgekehrt.

Somit ergibt sich durch die Energieverluste bei den Stößen und entlang der Trajektorie für jedes Element in einer bestimmten Tiefe eine charakteristische Energie. Die Anzahl der Ionen, die mit dieser Energie detektiert werden, hängt



**Abb. 4.6:** Beispielhaftes RBS-Spektrum für ein Substrat mit kleiner Atommasse  $M_A$  und einer dünnen Schicht schwererer Atome mit Masse  $M_B$  an der Oberfläche.

von der Konzentration des Elements sowie vom Streuquerschnitt  $\sigma_{RBS}$  ab, welcher durch die Ordnungszahlen  $Z_1$  und  $Z_2$  von Ion und Atom bestimmt wird:

$$\sigma_{RBS} \propto \left( \frac{Z_1 Z_2}{E_0} \right)^2. \quad (4.9)$$

Abbildung 4.6 zeigt ein Beispielspektrum für ein oberflächennahes schweres Element, das sich in einem leichteren Substrat befindet, wie man es bei der Implantation von Silberionen in ein Polymertarget erwartet. Bei komplexeren Schichtstrukturen kann es zu Überlagerungen der Signale kommen, so dass die Identifizierung des genauen Probenaufbaus äußerst schwierig werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Durchführung der Rutherford-Rückstreuungsspektrometrie ein *High Voltage Tandetron*-Beschleuniger benutzt, um die verwendeten  $\text{He}^{2+}$ -Ionen mit einer Energie von 1,8 MeV zu erzeugen. Zur Aufnahme der Spektren wurde ein Si-Sperrschicht-Detektor bei einer Position von  $\theta = 170^\circ$  sowie ein Vielkanalzähler mit 1024 Kanälen angewandt.

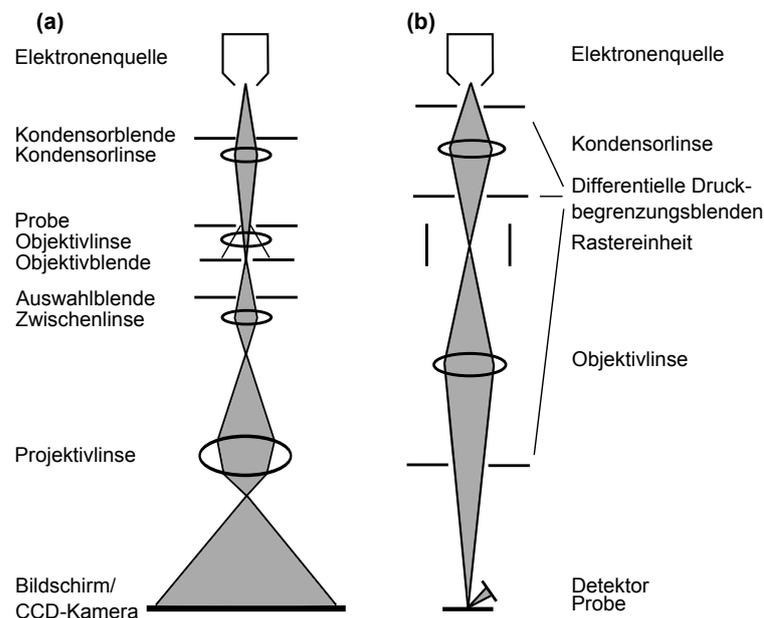
## 4.4 Elektronenmikroskopie

Als wesentliches bildgebendes Untersuchungsverfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit die Elektronenmikroskopie verwendet, wobei sowohl die Raster-(REM)<sup>3</sup> als auch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zum Einsatz kamen. Ausführliche Beschreibungen beider Methoden finden sich in [140, 141]. Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen dieser Verfahren dargestellt.

Grundlage der Elektronenmikroskopie ist die Welleneigenschaft von Elektronen, wobei für die Wellenlänge  $\lambda$  eines Elektrons der Energie  $E$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{2m_0E\left(1 + \frac{E}{2E_0}\right)} \quad (4.10)$$

gilt. Dies führt bei den in einem TEM üblicherweise angelegten Beschleunigungsspannungen von etwa 200 keV zu einer Wellenlänge von 0,0251 Å. Somit kann der Elektronenstrahl an Atomgittern gebeugt werden und eine Auflösung bis in den atomaren Bereich ermöglichen. Der grundsätzliche Aufbau eines TEMs ist in Abbildung 4.7(a) dargestellt. Dabei werden die Elektronen, die mittels einer Feldemissions- oder thermionischen Kathode erzeugt



**Abb. 4.7:** Schematischer Aufbau und Strahlengang (a) eines TEMs und (b) eines ESEMs.

<sup>3</sup>Von engl. *scanning electron microscopy* auch als SEM bezeichnet

werden, durch ein elektrisches Feld beschleunigt und mittels mehrerer Linsen auf die Probe fokussiert. Zur Bilderzeugung im Hellfeldmodus wird nach dem Durchstrahlen der Probe mit der Objektivblende der Hauptstrahl ausgewählt und gebeugte Strahlen somit ausgeblendet. Intensitätsverluste durch Beugung (Streukontrast) sowie Intensitätsänderungen aufgrund von Dicke-, Dichte- oder Zusammensetzungsdifferenzen in der Probe (Absorptionskontrast) führen zu Kontrasten im Hellfeldmodus. In der vorliegenden Arbeit wurde für die TEM-Aufnahmen ein *JEM 2100 F* der Firma *Jeol*, welches mit einer Beschleunigungsspannung von 200 keV arbeitet, verwendet.

Im Gegensatz zum TEM werden bei einem REM nicht die durch eine Probe transmittierten Elektronen gemessen, sondern durch die Elektronen ausgelöste Oberflächenprozesse detektiert. Hierfür wird ein Elektronenstrahl über die Probe gerastert, welcher zur Vermeidung von Strahlungsschäden deutlich geringere Energien als beim TEM besitzt (meist zwischen 5 und 30 keV). Durch die Rasterung kann jeder Position auf der Probe die Intensität der jeweils gemessenen Strahlung zugeordnet werden, so dass ein Bild ausgegeben wird. Meist werden rückgestreute Primärelektronen (engl. *back-scattered electrons*, BSE) oder ausgelöste Sekundärelektronen (SE) verwendet, wobei BSE einen höheren Elementkontrast und SE einen größeren Topographiekontrast bieten. Zusätzlich kann die charakteristische Röntgenstrahlung, welche als Folge der Anregung kernnaher Elektronen durch den einfallenden Strahl entsteht, detektiert werden. Somit kann bei der energiedispersiven Röntgenstrahlenanalyse (engl. *energy dispersive X-ray analysis*, EDX) die elementare Zusammensetzung eines Bereichs der Probe bestimmt werden. Zudem ist es möglich, sogenannte Element-Mappings aufzunehmen, womit die lokale Verteilung eines bestimmten Elements auf der untersuchten Fläche graphisch dargestellt werden kann.

Um eine hohe mittlere Weglänge der Elektronen und Signalstrahlen zu erreichen, befindet sich bei der konventionellen Elektronenmikroskopie der gesamte Innenraum des Geräts unter Hochvakuum. Dadurch kann jedoch keine Ladung von elektrisch isolierenden Oberflächen abgeführt werden, welche sich durch den Elektronenstrahl aufladen. Weitere eintreffende Elektronen werden von dieser Ladung deflektiert, wodurch das REM keine zufriedenstellenden Bilder dieser Materialien liefert. Deshalb müssen Isolatoren für eine REM-Analyse mit einer dünnen Metallschicht, meist aus Gold, überzogen werden, um eine leitende Oberfläche zu erhalten. Des Weiteren können in einem konventionellen REM keine Polymere untersucht werden, da die Energie des Elektronenstrahls die Kohlenstoffketten zerstört. Dies führt zum Verdampfen der Polymere und

folglich zu einer Verschmutzung der Elektronenkanone und -optik des Geräts. Diese Probleme lassen sich durch die Benutzung eines ESEMs (engl. *environmental scanning electron microscope*) umgehen. Hierbei sind die Elektronenkanone und die Probenkammer durch differentielle Druckbegrenzungsblenden getrennt und können somit nahezu unabhängig voneinander abgepumpt werden (siehe Abbildung 4.7(b)). Dadurch kann ein solches Gerät mit Gas, üblicherweise Wasserdampf oder Stickstoff mit einem Druck von 0,1 bis 10 Torr, gefüllt werden. Dieses Gas wird zur Signalerzeugung genutzt, indem die von der Probe emittierten Elektronen in Richtung des Detektors beschleunigt werden. Dabei ionisieren sie die Gasatome und erzeugen eine Elektronenkaskade, welche detektiert wird. Gleichzeitig werden die positiv geladenen Atome in Richtung Probe beschleunigt und sorgen dort für eine Neutralisierung der Aufladungen bei nichtleitenden Objekten. Zudem können aufgrund der Trennung von Probenkammer und Elektronenkanone bzw. -optik hier auch ausgasende Proben und Polymere untersucht werden. Durch die Streuung der Elektronen am Gas ist die maximale laterale Auflösung eines ESEMs jedoch leicht geringer als die eines konventionellen REMs.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl für REM- als auch ESEM-Aufnahmen ein Gerät der Firma *FEI* mit der Typbezeichnung *ESEM XL 30 FEG* verwendet. Im ESEM-Modus wurde dabei unter Wasserdampf mit einem Druck von 0,2 Torr gemessen.

## 4.5 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Abschätzung von Durchmesser und Form der Ag-Nanopartikel in der kolloidalen Dispersion genutzt. Sie basiert auf der Messung der Intensitätsabnahme elektromagnetischer Strahlung beim Durchgang eines Mediums durch Anregung diskreter Energieniveaus im UV- und sichtbaren Bereich (UV/VIS) [142]. Dabei wird Licht mit bekannter Intensität  $I_0$  auf die Probe eingestrahlt, welche in wässriger Lösung der Konzentration  $c$  in einer Küvette der Dicke  $d$  vorliegt. Nach Durchstrahlen der Lösung wird die Intensität des transmittierten Strahls  $I_1$  gemessen. Die wellenlängenabhängige Extinktion  $E$  durch Absorption und elastische Streuung kann durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben werden:

$$E = \log \frac{I_0}{I_1} = \epsilon \cdot c \cdot d. \quad (4.11)$$

Hierbei bezeichnet  $\epsilon$  den material- und wellenlängenspezifischen molaren Extinktionskoeffizienten.

Bei der UV/VIS-Spektroskopie kolloidaler Dispersionen mit Metall-Nanopartikeln wird die Absorption durch Anregung von Oberflächenplasmonen verursacht, deren Extinktionsbande im Falle von Ag-Nanopartikeln bei etwa 400 nm liegt [143]. Mit zunehmender Größe der Teilchen steigt der Einfluss der Lichtstreuung an der Extinktion, wodurch es zu einer Peak-Verbreiterung und zu einer Verschiebung des Extinktions-Maximums zu höheren Wellenlängen kommt. Zudem erlaubt die Anzahl der Banden Rückschlüsse auf die Form der Teilchen. Bei sphärischer Geometrie weist das Spektrum nur eine Bande auf, während mehrere Banden auf anisotrope Partikel schließen lassen. Somit kann mittels UV/VIS-Spektroskopie sehr schnell und einfach die Größe und Form der Nanopartikel in der kolloidalen Dispersion abgeschätzt werden. Diese schnelle Analyse ist besonders im Hinblick auf die begrenzte Haltbarkeit der Dispersionen wichtig. In der vorliegenden Arbeit wurde die UV/VIS-Spektroskopie deshalb zusätzlich zu den TEM-Untersuchungen der dispergierten Nanopartikel zur Überprüfung dieser Ergebnisse verwendet.

## 4.6 Profilometrie

Mit einem Profilometer können Oberflächentopographien sowie Rauheitsprofile vermessen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür ein taktiler Profilometer benutzt, bei welchem eine Tastspitze aus Diamant mit konstanter Geschwindigkeit über die Probe verfahren wird. Dabei steht die Spitze in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche. Über ein induktives Messsystem wird die vertikale Position der Tastspitze gemessen, woraus schließlich ein Profil erstellt wird. Dieses Verfahren wird auch als Tastschnittverfahren bezeichnet. Bei den durchgeführten Versuchen wurde ein Gerät von Typ *DEKTAK 8* der Firma *Veeco* verwendet. Die maximale Scanlänge dieses Geräts beträgt 200 mm, bei einer höchstmöglichen (digitalen) vertikalen Auflösung von 7,5 Å. Es wurde eine Diamantspitze mit einem Spitzenradius von 5 µm benutzt.

Zur Charakterisierung einer Oberfläche wird häufig die mittlere Rauheit  $R_a$  genutzt. Diese entspricht dem arithmetischen Mittel der Abweichungen von

der Mittellinie einer Messung, welche wiederum den Mittelwert der Profilabweichungen  $z(x_n)$  darstellt. Folglich wird die Mittellinie  $z_0$  durch

$$z_0 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N z(x_n) \quad (4.12)$$

berechnet. Für die mittlere Rauheit ergibt sich somit

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |z(x_n) - z_0|. \quad (4.13)$$

Da  $R_a$  nur von der absoluten Abweichung der Höhe vom Mittelwert, nicht aber von der Verteilung der  $z$ -Werte abhängt, sind Oberflächen über diesen Wert nur schwer zu vergleichen. Deshalb müssen zur genauen Charakterisierung noch weitere Parameter bestimmt werden [144]. Dies ist zum Beispiel die Strukturgröße der Oberfläche, welche im Rahmen dieser Arbeit durch Rasterelektronenmikroskopie analysiert wurde.

## 4.7 Bestimmung der Silberfreisetzung

Von zentraler Bedeutung für die Bestimmung der antimikrobiellen Wirksamkeit ist die Analyse der Silberfreisetzungskinetik der beschichteten Oberflächen. Da die biologischen Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften bezüglich der bakteriziden und zytotoxischen Wirkung einen erheblichen Zeitaufwand, große Probenmengen sowie einen zusätzlichen Sterilisationsschritt benötigen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren zur Bestimmung der zeitabhängigen Ag-Freisetzung entwickelt. Das Ziel war dabei, durch Korrelation dieser Freisetzung mit ihrer Wirkung die biologischen Versuche zu ergänzen oder idealerweise zu ersetzen und somit erheblich effizienter arbeiten zu können.

Hierfür wurden je drei identisch beschichtete Probenplättchen am Boden eines Kristallierglases in Paraffin eingebettet, wobei darauf geachtet wurde, dass die Probenoberfläche nicht mit dem Paraffin in Kontakt kam. Da durch die verwendete Beschichtungsmethode die Unterseite der Plättchen nicht oder nur ungleichmäßig beschichtet werden konnte, verhinderte das Paraffin eine hierdurch hervorgerufene Verfälschung der Ergebnisse. Zur Simulation der Freisetzung in Körperflüssigkeit wurden pro Becherglas 10 ml phosphatgepufferte Salzlösung (engl. *phosphate buffered saline*, PBS) mit dem Handelsnamen

*Dulbecco* der Firma *Biochrom* hinzugefügt<sup>4</sup>. Da diese Lösung den osmotischen Druck des menschlichen Organismus besitzt, wird sie häufig zur Simulation von Körperflüssigkeit genutzt. Anschließend wurde das Kristallierglas luftdicht verschlossen und für 10 Tage bei 37,2°C in einen Inkubator gegeben, wobei alle 24 Stunden die Flüssigkeit entnommen und durch neue PBS ersetzt wurde. Dieses Verfahren wurde für jeden Probensatz mit n=5 durchgeführt.

Die Analyse des Silbergehalts der Lösungen erfolgte anschließend durch optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*, ICP-OES). Dabei wird ein Aerosol der zu untersuchenden Probe in eine Argon-Plasmafackel geleitet. Durch die Zufuhr der thermischen Energie werden Elektronen der Probenatome angeregt und emittieren beim anschließenden Rückfall in den Grundzustand das elementspezifische Spektrum, dessen Intensität von der Konzentration des jeweiligen Elements abhängt [145]. Durch die Kalibrierung mit einer Standardlösung bekannter Konzentration kann somit eine quantitative Analyse erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein ICP-OES der Firma *Varian* mit der Bezeichnung *Vista-MPX* verwendet. Zur Kalibrierung wurde eine 10 µg/ml Silber-Plasma-Standardlösung von *Alfa Aesar* benutzt.

Nachdem nun die angewandten Methoden dargestellt wurden, werden im Folgenden die durchgeführten Versuche sowie deren Ergebnisse im Detail erläutert.

---

<sup>4</sup>Die verwendete Lösung enthielt 8000 mg/l NaCl, 1150 mg/l Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 200 mg/l KCl sowie 200 mg/l KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die notwendigen theoretischen Grundlagen sowie die verwendeten experimentellen und analytischen Methoden beschrieben. Darauf aufbauend werden nun die Ergebnisse der durchgeführten Versuche detailliert erläutert und diskutiert. Aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsweisen werden, wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln, die Beschichtungen der metallenen und der polymeren Substrate getrennt voneinander behandelt.

Im Rahmen dieser Arbeit lag der Fokus bei beiden Substratarten auf der Beschichtung statisch belasteter Implantatflächen, wobei zwei Ziele erreicht werden sollten: Zum einen war dies die Erzeugung einer stabilen DLC-Beschichtung, welche eine genügend hohe mechanische Stabilität sowie eine ausreichende Haftfestigkeit auf der Oberfläche aufweisen sollte, um prothesentypischen Belastungen standzuhalten. Zum anderen sollte die biologische Wirkung den spezifischen Anforderungen der Implantatchirurgie, wie sie in Kapitel 2.1.2 dargestellt werden, entsprechen. Zentraler Punkt war dabei die Ermittlung einer optimalen Silberkonzentration in der Beschichtung, welche bei beiden Substratarten antimikrobiell wirksam und im Fall der Metallsubstrate zusätzlich biokompatibel sein sollte. Deshalb nahmen die Ergebnisse der biologischen und medizintechnischen Untersuchungen externer Projektpartner großen Einfluss auf den Verlauf dieser Arbeit sowie die Auswahl der Herstellungsmethoden. Die Ergebnisse dieser externen Analysen werden, zusammen mit einer detaillierten Beschreibung der jeweiligen Verfahren, am Ende der entsprechenden Unterkapitel dargestellt. Zur Erläuterung der Motivation einzelner Vorgehensweisen wird jedoch gelegentlich darauf vorgegriffen.

## 5.1 Beschichtung der metallenen Oberflächen

### 5.1.1 Herstellung stabiler kolloidaler Silberdispersionen

Für die Herstellung der kolloidalen Silberdispersionen wurde das in Kapitel 3.1.1 beschriebene Verfahren angewandt. Zur Anfertigung Ag-nanopartikelhaltiger Beschichtungen wurden dabei Dispersionen mit variierenden Silberkonzentrationen hergestellt, um den Einfluss der freigesetzten Ag-Menge auf Bakterien und Körperzellen zu untersuchen. Für eine gute Vergleichbarkeit sollten dabei die Partikelgrößenverteilungen der jeweiligen Dispersionen möglichst identisch sein. Außerdem durfte der maximale Partikeldurchmesser ein Drittel der vorgesehenen Schichtdicke von 60 nm möglichst nicht überschreiten, um den Einfluss des Silbers auf die mechanische Stabilität der Beschichtung zu minimieren. Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen wurden dabei Kupfernetzchen mit den Dispersionen beschichtet und anschließend TEM-Hellfeldaufnahmen der nanopartikelhaltigen Polymerschichten angefertigt. Die Auswertung der Größenverteilungen erfolgte mit dem Programm *Image J*, wobei die Zählraten mehrerer Aufnahmen derselben Dispersion addiert wurden, um möglichst große Stichproben zu erhalten.

Ein weiteres Ziel, welches sich erst im Laufe dieser Arbeit ergab, war die Herstellung möglichst stabiler Dispersionen. Wie bereits von Schwarz angegeben, unterliegen die angefertigten Dispersionen einem Alterungsprozess, welcher meist nach wenigen Tagen zu Flockungen und Ausfall führt [56]. Aufgrund der großen Probenmengen, die für die biologischen Analysen und die Silberfreisetzungsuntersuchungen benötigt wurden, war jedoch eine Stabilitätsdauer von mindestens einer Woche notwendig, um alle Proben einer Versuchsreihe mit derselben Dispersion beschichten zu können.

Als Ausgangspunkt der Versuchsreihe wurden die in Kapitel 2.2.4 beschriebenen, von Schwarz empfohlenen Standardparameter verwendet, welche zu einer schmalen Größenverteilung führen sollten. Mit einem Ag:PVP-Verhältnis von 1:2, einem Ag:Benzoin-Verhältnis von 1:1, einer Polymerkonzentration von 6 g/l in der Lösung sowie einer UV-Bestrahlungsdauer von 2 h ergab sich eine Partikelgrößenverteilung, welche einer logarithmischen Normalverteilung mit einem Maximum bei 5 nm entspricht (siehe Abbildung 5.1(a)). Der maximale Durchmesser der Partikel betrug 18 nm. Bei dieser Dispersion zeigte sich jedoch bereits am dritten Tag ein Silberausfall. Da die kurze Stabilitätsdauer vermutlich auf die unvollständige Reduktion des Silbernitrats zurückzuführen war, wurde daraufhin versucht, durch Änderung einzelner Parameter eine ver-

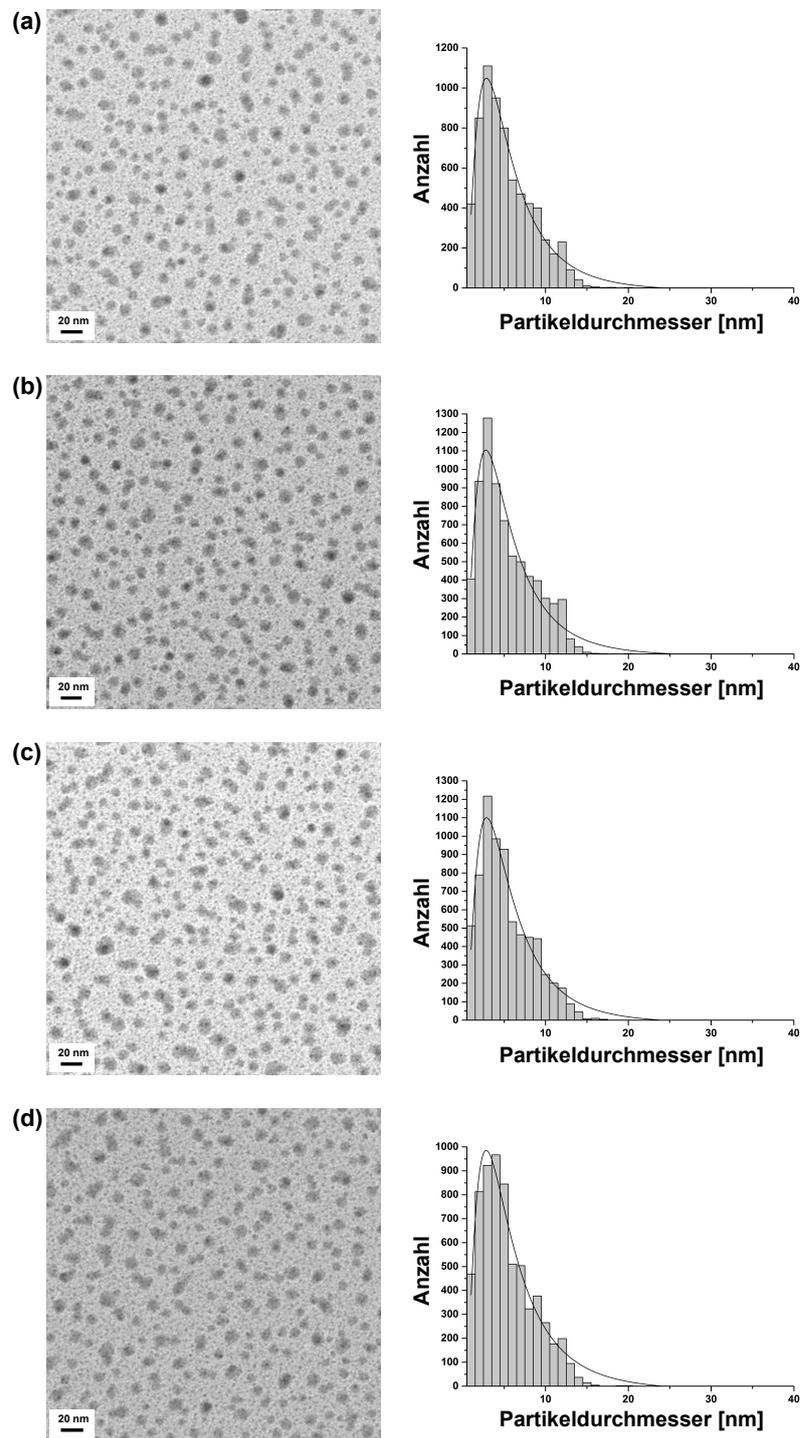


Abb. 5.1: TEM-Hellfeldaufnahmen und Größenverteilungen der Dispersionen (a) *Standard*, (b) *UV1*, (c) *UV2*, (d) *UV3*.

Variierter Parameter	Dispersionsbezeichnung	molares Verhältnis PVP:Ag	molares Verhältnis Benzoin:Ag	c(PVP) [g/l]	UV-Bestrahlung [h]
Standard	<i>Standard</i>	2:1	1:1	6	2
Dauer UV-Bestrahlung	<i>UV1</i>	2:1	1:1	6	4
	<i>UV2</i>	2:1	1:1	6	8
	<i>UV3</i>	2:1	1:1	6	12
Benzoin:Ag	<i>Ben1</i>	2:1	2:1	6	8
	<i>Ben2</i>	2:1	3:1	6	8
c(PVP)	<i>PVP1</i>	2:1	2:1	3	8
	<i>PVP2</i>	2:1	2:1	9	8
	<i>PVP3</i>	2:1	2:1	12	8
Ag:PVP	<i>Ag1</i>	1:1	2:1	9	8
	<i>Ag2</i>	1:10	2:1	9	8
	<i>Ag3</i>	1:20	2:1	9	8

**Tab. 5.1:** Herstellungsparameter der verwendeten Dispersionen.

besserte Umsetzung der Reaktionsedukte zu erzielen. Eine genaue Auflistung der verwendeten Parameter findet sich in Tabelle 5.1, während die jeweiligen Ergebnisse in Tabelle 5.2 aufgeführt sind.

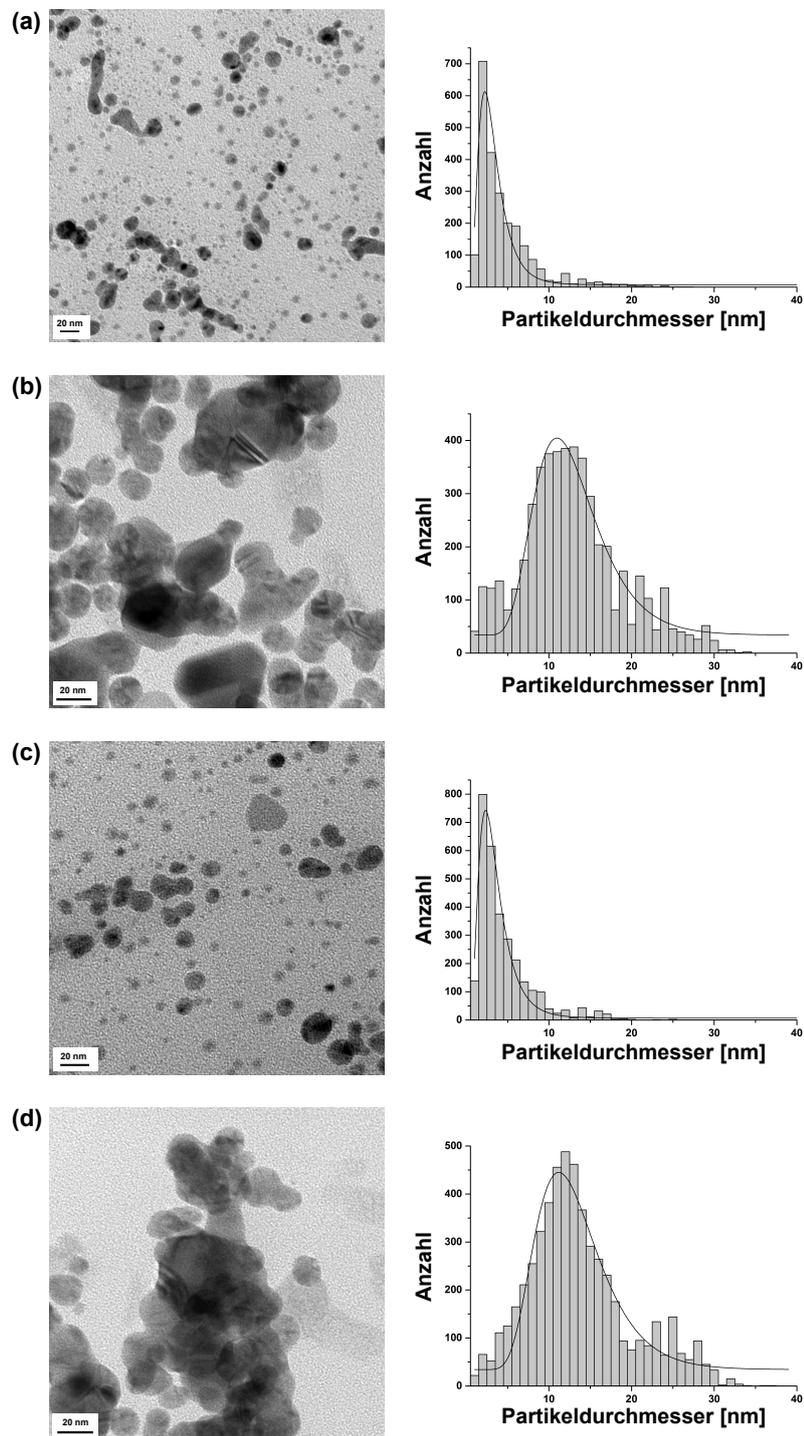
Zunächst wurde versucht, durch eine Verlängerung der UV-Bestrahlung eine vollständige Reaktion der Edukte zu erreichen. So wurden weitere Lösungen 4, 8 beziehungsweise 12 Stunden unter der UV-Lampe belassen (Probenbezeichnungen: *UV1*, *UV2*, *UV3*). Die verlängerte Bestrahlung führte wie erwartet zu einer längeren Haltbarkeit der Dispersionen, allerdings nur um einen Tag bei 4 Stunden Bestrahlungsdauer (Probe *UV1*) beziehungsweise um zwei Tage bei den beiden anderen Dispersionen. Die Partikelgrößenverteilung blieb nahezu unverändert (siehe Abbildung 5.1(b),(c) und (d)). Dies lässt darauf schließen, dass durch die längere Einwirkung der UV-Strahlung ein größerer Anteil des Silbernitrates reduziert und stabilisiert werden konnte. Da die Erhöhung von 8 auf 12 Stunden (*UV2* und *UV3*) jedoch keine erkennbare Veränderung mehr lieferte, wurde in den weiteren Versuchsreihen eine Dauer von 8 Stunden verwendet.

Zur weiteren Verbesserung der Umsetzung wurden im Anschluss die Benzoin-Anteile in der Lösung erhöht, um durch eine vermehrte Radikalbildung einen

Dispersions- bezeichnung	Maximum Größenverteilung [nm]	maximale Partikelgröße [nm]	Stabilitäts- dauer [d]
<i>Standard</i>	5	20	2
<i>UV1</i>	5	20	3
<i>UV2</i>	5	19	4
<i>UV3</i>	5	21	4
<i>Ben1</i>	3	27	6
<i>Ben2</i>	12	34	8
<i>PVP1</i>	-	-	0
<i>PVP2</i>	3	25	9
<i>PVP3</i>	13	37	9
<i>Ag1</i>	19	27	2
<i>Ag2</i>	3	26	11
<i>Ag3</i>	3	27	16

**Tab. 5.2:** Partikelgrößen und Stabilität der hergestellten Dispersionen.

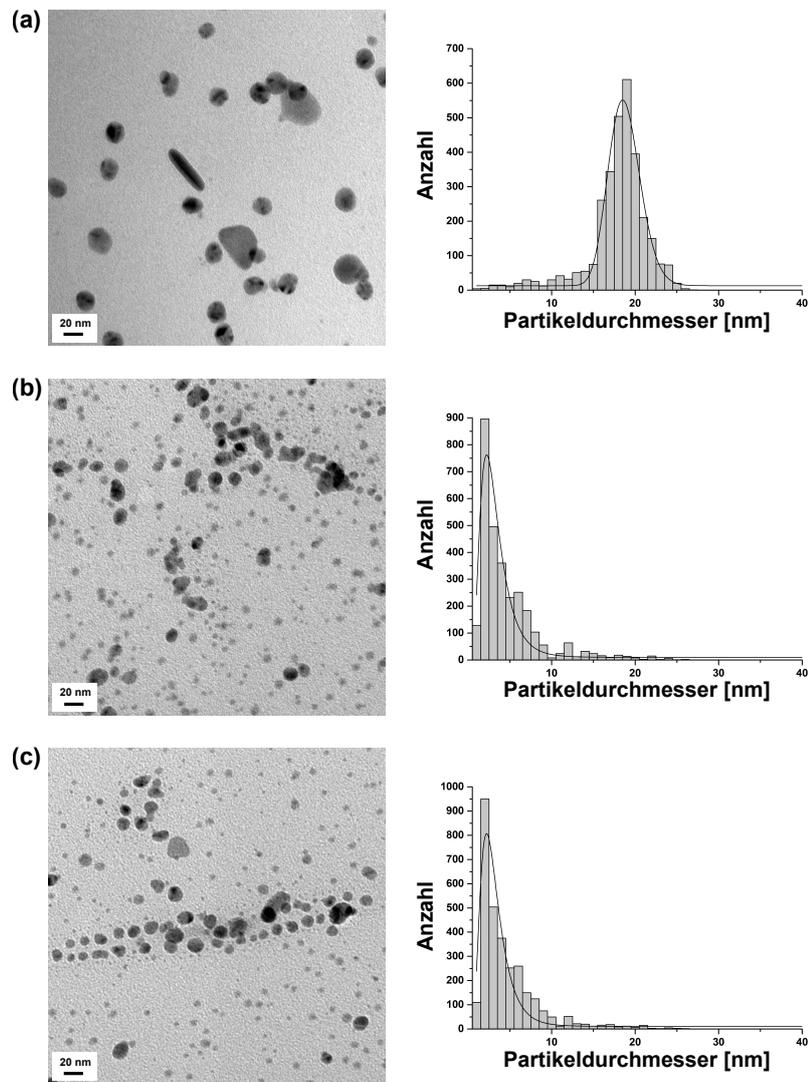
größeren Anteil des Silbernitrats reduzieren zu können. Die Erhöhung des Benzoin:Ag-Verhältnisses auf 2:1 (*Ben1*) führte dabei zu einer größeren Streuung der Partikelgrößen (siehe Abbildung 5.2(a)). Während das Maximum der logarithmischen Normalverteilung mit 3 nm niedriger als zuvor lag, traten deutlich mehr Partikel mit Größen über 15 nm auf, bis hin zu Durchmessern von 27 nm. Die Verschiebung des Verteilungsmaximums scheint jedoch nicht durch eine erhöhte absolute Anzahl kleiner Partikel begründet zu sein. Stattdessen liegt die Vermutung nahe, dass durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit viele Kolloide größere Durchmesser erreichten, was auch die steigende Anzahl der Ag-Nanopartikel über 15 nm erklären würde. Besonders deutlich wird dies bei einer weiteren Steigerung des Benzoin:Ag-Verhältnisses auf 3:1 (*Ben2*). Hier verschob sich das Maximum der Verteilung signifikant auf 12 nm, während Partikel bis 34 nm Durchmesser auftraten (siehe Abbildung 5.2(b)). Wie zuvor bewirkte die verbesserte Umsetzung des Silbernitrats auch hier eine Haltbarkeitssteigerung der kolloidalen Dispersionen auf 6 (*Ben1*) beziehungsweise 8 Tage (*Ben2*). Da die Partikelgrößen der zweiten Probe jedoch teils deutlich über dem maximal zulässigen Durchmesser lagen, wurde in der Folge ein Benzoin:Ag-Verhältnis von 2:1 verwendet.



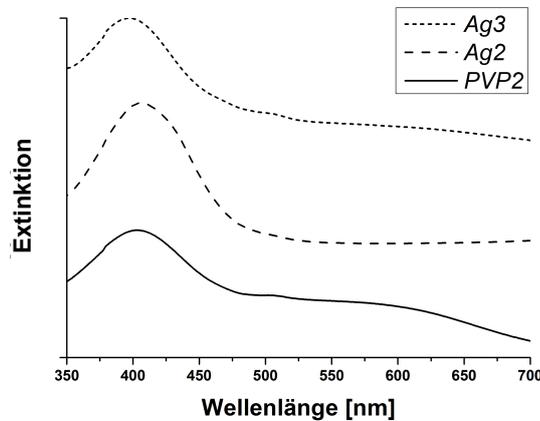
**Abb. 5.2:** TEM-Hellfeldaufnahmen und Größenverteilungen der Dispersionen (a) *Ben1*, (b) *Ben2*, (c) *PVP2*, (d) *PVP3*.

Aufgrund des großen Einflusses der Polymerkonzentration auf Partikelgröße und -stabilität wurde eine weitere Versuchsreihe mit variierenden PVP-Konzentrationen  $c_{\text{PVP}}$  durchgeführt, wobei Dispersionen mit  $c_{\text{PVP}}$  von 3, 9 und 12 g/l (*PVP1*, *PVP2*, *PVP3*) hergestellt wurden. Die niedrigste Konzentration führte dabei zu einer instabilen Lösung, welche bereits während der UV-Bestrahlung ausfiel und deshalb nicht weiter analysiert wurde. Vermutlich war hier der Polymeranteil zu gering, so dass es zur Überbrückungsflockung kam. Die Dispersion *PVP2* zeigte trotz ihrer höheren PVP-Konzentration annähernd die gleiche Größenverteilung wie die zuvor genannte *Ben1*, jedoch mit leicht geringeren maximalen Partikelgrößen von 25 nm (siehe Abbildung 5.2(c)). Zudem bewirkte der höhere Polymeranteil eine Erhöhung der Haltbarkeit auf 9 Tage, womit die Probe die gestellten Anforderungen erfüllte. Die weitere Erhöhung der Polymerkonzentration auf 12 g/l bewirkte zwar ebenfalls eine Stabilitätsdauer von 9 Tagen, jedoch wiederum mit deutlich größeren Partikeln bis hin zu einem Durchmesser von 37 nm (siehe Abbildung 5.2(d)). Somit dürfte bei dieser Konzentration eine Verminderungsflockung stattgefunden haben und der Bereich der sterischen Stabilisation bereits überschritten worden sein. Deshalb wurde entschieden, die weiteren Dispersionen mit einer PVP-Konzentration von 9 g/l herzustellen.

Da für die Untersuchung der biologischen Eigenschaften eine große Bandbreite verschiedener Silberkonzentrationen notwendig war, wurde in der letzten Versuchsreihe das Ag:PVP-Verhältnis variiert. Dabei wurden Dispersionen mit Werten für Ag:PVP von 1:1, 1:10 und 1:20 hergestellt (*Ag1*, *Ag2*, *Ag3*). Aufgrund der Ergebnisse der biologischen Untersuchungen, bei denen sich zeigte, dass der optimale Wirkungsbereich bei hohen Ag-Konzentrationen liegt, wurden geringere Silbergehalte nicht mehr verwendet. Wie in den Abbildungen 5.3(b) und (c) zu erkennen ist, konnte in den Dispersionen *Ag2* und *Ag3* eine zu *PVP2* identische und somit ideale Größenverteilung erreicht werden. Zudem ergaben sich Stabilitätsdauern von deutlich über einer Woche. Die weitere Erhöhung des Silbergehaltes auf Ag:PVP 1:1 führte jedoch zu einem Ausfall aus der Dispersion nach spätestens zwei Tagen. Aus der Größenverteilung ließ sich erkennen, dass in diesem Fall kaum kleine Partikel unter 15 nm vorhanden waren. Zudem waren in den TEM-Aufnahmen vereinzelte anisotrope Partikel in Nadelform zu sehen (siehe Abbildung 5.3(a)). Dies lässt darauf schließen, dass durch den hohen Silbergehalt keine ausreichende sterische Stabilisation mehr stattfinden konnte und es in der Folge zur vermehrten Bildung großer Partikel kam, welche anschließend aus der Dispersion ausfielen.



**Abb. 5.3:** TEM-Hellfeldaufnahmen und Größenverteilungen der Dispersionen (a) *Ag1*, (b) *Ag2*, (c) *Ag3*.



**Abb. 5.4:** UV/VIS-Spektren der drei im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Dispersionen.

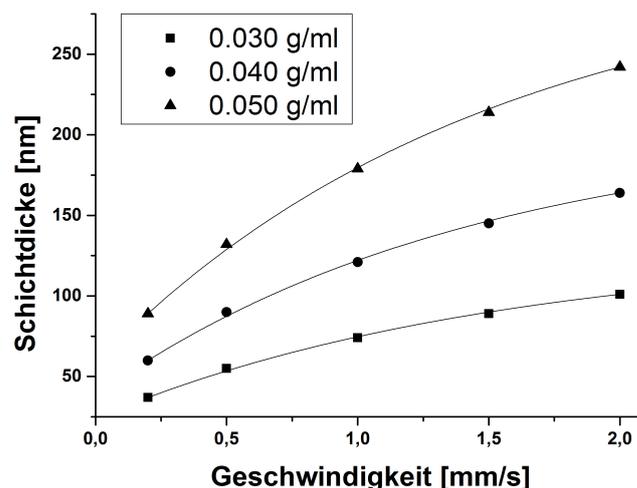
Somit wurden die Dispersionen *PVP2*, *Ag2* und *Ag3* mit den Ag:PVP-Verhältnissen von 1:2, 1:10 und 1:20 für die weiteren Beschichtungsschritte ausgewählt. Da die TEM-Untersuchungen immer nur einen kleinen Anteil der in einer Probe vorhandenen Nanopartikel zeigen, wurden zusätzlich UV/VIS-spektroskopische Aufnahmen der Dispersionen angefertigt. Diese sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Dabei weisen alle Spektren den erwarteten Peak bei 400 nm auf, welcher durch die sphärischen Ag-Nanopartikel zustande kommt. Bei der Probe mit dem höchsten Silbergehalt ist zudem ein deutlich kleinerer, breiter Peak bei größeren Wellenlängen zu erkennen, welcher vermuten lässt, dass hier zusätzlich ein geringer Anteil anisotroper Partikel vorliegt.

In weiteren Versuchsreihen wurde zudem die Herstellung kolloidaler Kupferdispersionen untersucht, um die biologische Wirksamkeit verschiedener Metalle in der Beschichtung analysieren zu können. Aufgrund der deutlich niedrigeren Löslichkeit der verwendeten Salze Kupfersulfat und Kupferperchlorat in der ethanolbasierten Lösung konnten jedoch keine ausreichend hoch dosierten kolloidalen Dispersionen hergestellt werden, so dass diese Herangehensweise verworfen wurde. Ein weiterer Ansatz, zur Vereinfachung des Verfahrens Metallnanopulver der Firma *American Elements* zu verwenden, gelang ebenfalls nicht. Die Ag- und Cu-Pulver verklumpten in der Ethanollösung und bildeten Agglomerationen mit dem mehrfachen Durchmesser der vorgesehenen Schichtdicke, so dass dieser Ansatz nicht weiter verfolgt werden konnte.

Anschließend wurden die erfolgreich hergestellten stabilen Ag-Dispersionen durch Dip-Coating auf die zu beschichtenden Oberflächen aufgebracht. Dies wird im folgenden Kapitel dargestellt.

### 5.1.2 Tauchbeschichtung glatter und rauer Ti6Al4V-Oberflächen

Zur Aufbringung der Polymerdispersionen auf die verwendeten Ti6Al4V-Substrate wurde, wie in Kapitel 3.1.2 bereits beschrieben, ein Tauchbeschichtungsverfahren genutzt. Da die Dicke der auf der Oberfläche zurückbleibenden Polymerschicht von der Dispersionskonzentration und dem Substratmaterial abhängt, mussten die entsprechenden Werte in Abhängigkeit der Rückzugsgeschwindigkeit bestimmt werden. Die mit dem verwendeten Aufbau möglichen Geschwindigkeiten reichten dabei von 0,2 bis 2 mm/s, mit einstellbaren Intervallen von 0,1 mm/s. Schwarz stellte fest, dass im Falle von Silizium-Substraten für die benötigte Schichtdicke von 130 nm eine Polymerkonzentration von 40 g/l bei einer Geschwindigkeit von 1 mm/s benötigt wird [56]. Davon ausgehend erfolgte in der vorliegenden Arbeit die Herstellung verschiedener PVP-Lösungen mit Konzentrationen von 30, 40 und 50 g/l. Anschließend wurden polierte Ti6Al4V-Substrate beschichtet und die resultierenden Schichtdicken mittels Profilometrie bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Es zeigte sich, dass die angestrebte Dicke von 130 nm auf den Titan-Oberflächen bei einer Polymerkonzentration von 42 g/l und einer Geschwindigkeit von 1 mm/s erreicht wird und somit kaum von den Werten der Si-Oberflächen abweicht. An den während des Tauchvorgangs unten lie-



**Abb. 5.5:** Dicke der resultierenden Polymerschicht nach der Tauchbeschichtung in Abhängigkeit von Rückzugsgeschwindigkeit und PVP-Konzentration

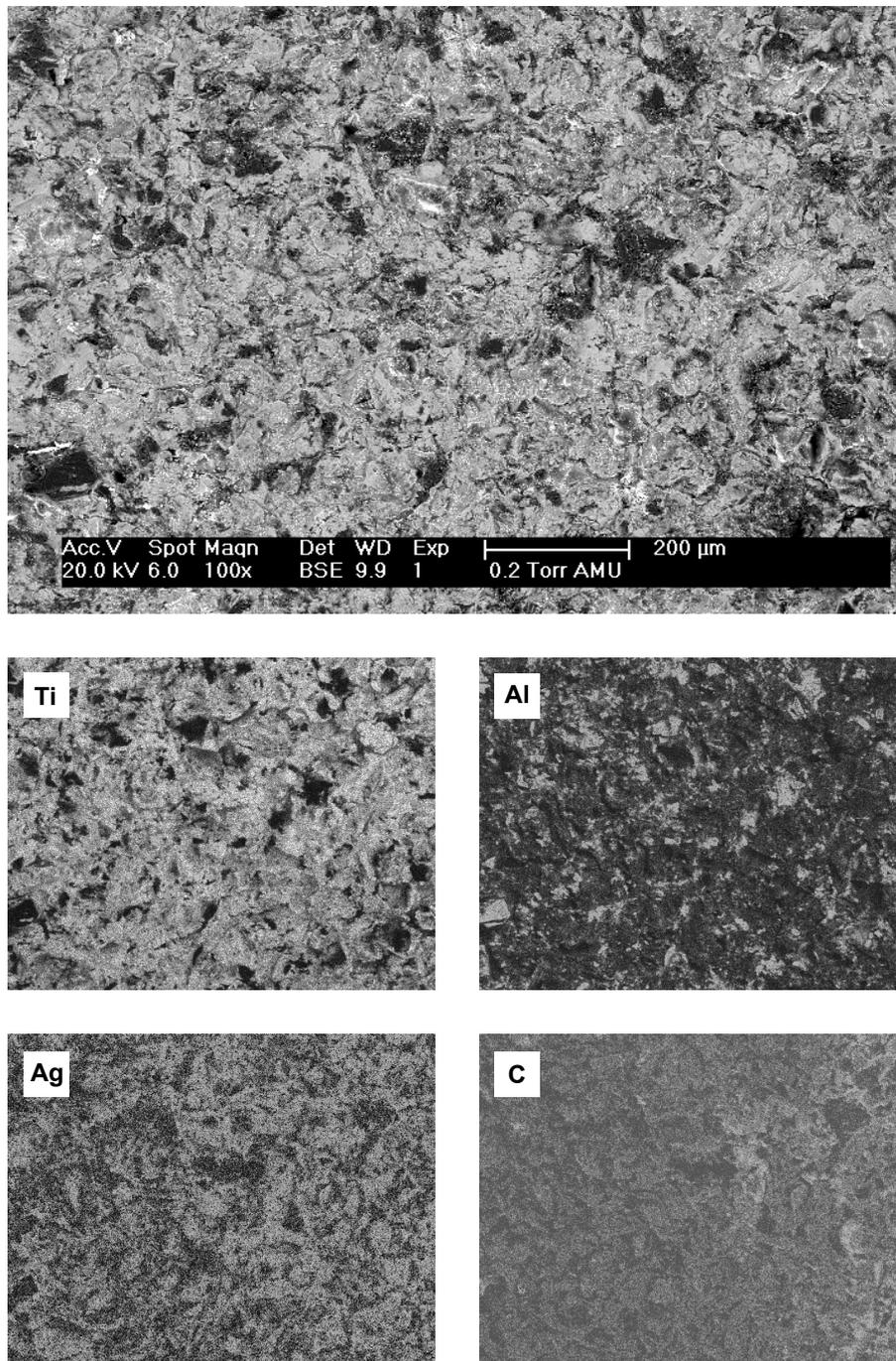
Proben- bezeichnung	verwendete Dispersion (vgl. Tabelle 5.1)	Silbergehalt in Dispersion [mol%]	Besonderheiten
<i>A</i>	<i>Ag3</i>	4,8	
<i>B</i>	<i>Ag2</i>	9,1	
<i>C</i>	<i>PVP2</i>	33,3	
<i>D</i>	<i>Ag1</i>	50,0	
<i>N</i>	-	0	Beschichtung ohne Silber
<i>R</i>	-	-	unbeschichtete Referenz

**Tab. 5.3:** Übersicht der hergestellten Probensätze.

genden Kanten ergaben sich jedoch in einem maximal 1 mm breiten Bereich bis zu doppelt so große Schichtdicken, da die Dispersionen hier nicht ungehindert abfließen konnten. Diese Inhomogenitäten traten bei den dickeren Titanplättchen deutlich stärker als bei den beschichteten Si-Wafern auf. Mit dem verwendeten Verfahren lassen sich diese Randeffekte nicht vermeiden, weshalb für eine industrielle Anwendung hierfür andere Lösungen, wie beispielsweise die Verwendung eines Spritzverfahrens, notwendig wären.

In den weiteren Versuchen wurden die drei in Kapitel 5.1.1 beschriebenen stabilen Dispersionen sowie eine reine PVP-Lösung ohne Silber auf die Titansubstrate aufgebracht (Schichtbezeichnungen *A*, *B*, *C* und *N*). Zusätzlich wurden anfänglich für einige wenige Versuche Beschichtungen mit der instabilen Dispersion *Ag1* durchgeführt (*D*). Des Weiteren wurden für die biologischen Tests stets unbeschichtete Plättchen als Referenz verwendet (*R*). Die hergestellten Proben sowie deren Silbergehalt und Bezeichnung sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Da die zur Erzeugung der optimalen Schichtdicke notwendige Polymerkonzentration deutlich über der der hergestellten Ag-Dispersionen lag, wurde deren Konzentration nach der UV-Bestrahlung durch Abdampfen des Lösungsmittels erhöht. Hierfür wurde Stickstoff über die Oberfläche der Dispersionen geleitet, um den Verdampfungsvorgang zu beschleunigen. Da die Erhöhung der Polymerkonzentration erst nach der Umwandlung erfolgte, hatte sie keinen Einfluss auf die Größenverteilung der dispergierten Nanopartikel. Ebenso konnte kein Einfluss dieses Verfahrens auf die Stabilität der Dispersionen festgestellt werden.



**Abb. 5.6:** BSE-Aufnahme und entsprechende EDX-Element-Mappings für Ti, Al, Ag und C einer beschichteten, korundgestrahlten Ti6Al4V-Oberfläche vor der Polymer-zu-DLC-Transformation.

Aufgrund der hohen Rauheit der tauchbeschichteten korundgestrahlten Substrate war es nicht möglich, ihre Schichtdicke zu bestimmen. In den EDX-Mapping-Aufnahmen konnten Kohlenstoff- und Silber-Signale auf der gesamten Probenoberfläche detektiert werden (siehe Abbildung 5.6), was für eine vollständige Beschichtung der Substrate spricht. Zugleich kann den Aufnahmen jedoch entnommen werden, dass die Beschichtung auf den rauen Oberflächen aufgrund der durch das Korundstrahlen hervorgerufenen kantigen Strukturen ungleichmäßig stattfand. So ist deutlich zu erkennen, dass die Ag-Signale in den Tälern eine höhere Intensität als an den Kanten aufweisen, was auf eine erhöhte Schichtdicke in den Mulden schließen lässt. Des Weiteren sind auf den BSE- und Mapping-Aufnahmen deutliche Rückstände des Korundstrahlens zu erkennen. Diese sind für derartig behandelte Implantatoberflächen üblich und zeigen keinen negativen Einfluss auf Biokompatibilität und Osseointegration der Prothesen [146].

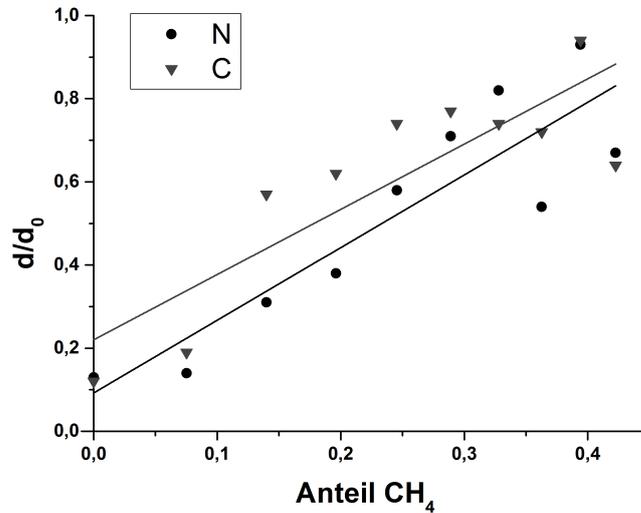
Nach der Beschichtung der Substrate folgte als nächster Schritt die ioneninduzierte Umwandlung der Polymerschicht zu DLC, deren Ergebnisse im folgenden Kapitel dargestellt werden.

### 5.1.3 Umwandlung des Polymers zu diamantähnlichem Kohlenstoff

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben, sind die zur Durchführung der PVP-zu-DLC-Transformation benötigten Parameter größtenteils bekannt und wurden im Rahmen dieser Arbeit entsprechend verwendet. So wurden Neonionen mit einer Pulsspannung von 20 kV implantiert. Bei einer Pulsdauer von 5  $\mu$ s und einer Pulsfrequenz von 200 Hz benötigte dieser Prozessschritt mit der für die Anlage bestimmten Plasmadichte von  $1,05 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  eine Implantationsdauer von 117 Minuten, um die optimale Fluenz von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  zu erreichen.

Da in der genutzten Anlage kein reines Neonplasma aufrecht erhalten werden konnte, musste zusätzlich Argongas im Volumenverhältnis von 33% des Gesamtgasvolumens in die Plasmakammer eingeleitet werden. Aufgrund dessen leichter Ionisierbarkeit konnte somit ein stabiles Plasma erreicht werden.

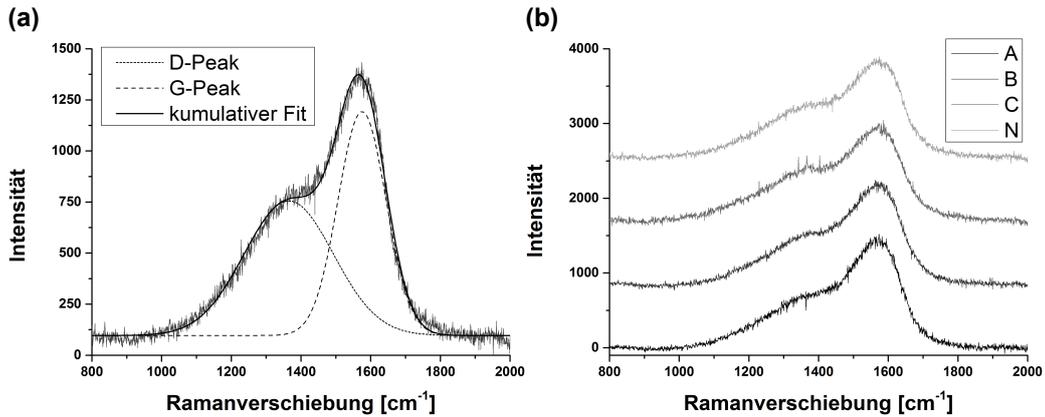
Zur Kompensation des in Kapitel 3.1.3 dargestellten Plasmaätzens wurde Methangas verwendet. Da die Ätzrate stark anlagen- und prozessspezifisch ist, musste zunächst der optimale Methananteil, mit dem eine ideale Verdichtung auf etwa 33 bis 40% der Ausgangsschichtdicke erreicht werden kann, festgestellt werden. Hierfür wurde die relative Schichtdickenänderung  $d/d_0$  in Abhängigkeit verschiedener Methankonzentrationen für silberhaltige (Beschichtung C)



**Abb. 5.7:** Verhältnis End- zu Ausgangsschichtdicke in Abhängigkeit des Methananteils während der PIII bei silberhaltigen (Beschichtung *C*) und silberfreien (*N*) DLC-Beschichtungen.

und silberfreie Polymerschichten (*N*) bestimmt. Die Ergebnisse, welche in Abbildung 5.7 dargestellt sind, zeigen eine leicht höhere Abtragsrate im Falle der silberfreien Schichten. Es ist anzunehmen, dass die höhere Ätzrate auf die stärkere Einwirkung des chemischen Sputterns auf kohlenstoffbasierte Substrate zurückzuführen ist und deshalb im Falle der silberhaltigen Schichten aufgrund des Metallanteils etwas geringer ausfällt. Wie der Grafik zu entnehmen ist, lag die erste mögliche Einstellung des Methananteils, bei der  $d/d_0$  für beide Proben höher als 0,33 war, bei 19,6%. Folglich wurde für die Plasmaimmersions-Ionenimplantation ein Gasgemisch von 47,7% Neon, 32,7% Argon und 19,6% Methan verwendet.

Nach der Ionenimplantation wurden die hergestellten Beschichtungen auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht, um festzustellen, ob die genannten Versuchsparameter eine erfolgreiche Umwandlung bewirken konnten. In den Ramanspektren aller untersuchten Probensätze waren die für a-C:H-Schichten typischen D- und G-Peaks bei 1365 bzw. 1570  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen (siehe Abbildung 5.8). Die Peaklagen sowie deren Verhältnisse zeigten dabei im Fehlerbereich keine messbaren Unterschiede zwischen den verschiedenen Probensätzen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Silbergehalt der Schichten keinen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse der entstehenden amorphen Kohlenstoffschichten hat. Es ergab sich bei allen Proben ein  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -



**Abb. 5.8:** Ramanspektren der beschichteten Ti-Oberflächen nach der PIII  
 (a) Spektrum der Probe *N* mit D- und G-Peak sowie kumulativem Fit  
 (b) Spektren der Proben *A*, *B*, *C* und *N* im Vergleich.

Proben- satz	I(D)/I(G)	Lage G-Peak
<i>A</i>	$1,12 \pm 0,09$	$1570 \pm 5$
<i>B</i>	$1,07 \pm 0,10$	$1575 \pm 6$
<i>C</i>	$1,05 \pm 0,06$	$1568 \pm 5$
<i>D</i>	$1,11 \pm 0,12$	$1569 \pm 7$
<i>N</i>	$1,11 \pm 0,10$	$1572 \pm 6$

**Tab. 5.4:** Ergebnisse der ramanspektroskopischen Aufnahmen der hergestellten Beschichtungen.

Verhältnis von  $1,1 \pm 0,1$ , welches nach Robertson näherungsweise einem  $sp^3$ -Gehalt von 35% entspricht [10]. Die genauen Messwerte aller Probensätze finden sich in Tabelle 5.4. Im Rahmen der ramanspektroskopischen Untersuchungen konnte zudem kein Einfluss des oberflächenverstärkten Ramaneffekts (siehe Kapitel 4.1) festgestellt werden. So wiesen die silberhaltigen Beschichtungen keine höheren Intensitäten als die reinen DLC-Schichten auf. Des Weiteren führten variierte Laserleistungen zu keiner Veränderung des  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Verhältnisses. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der SERS-Effekt bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben nicht auftrat. Dies ist wahrscheinlich auf die Einbettung der Nanopartikel in die Matrix zurückzuführen, so dass für diesen Effekt zu wenige Silberpartikel direkt an der Oberfläche vorlagen.

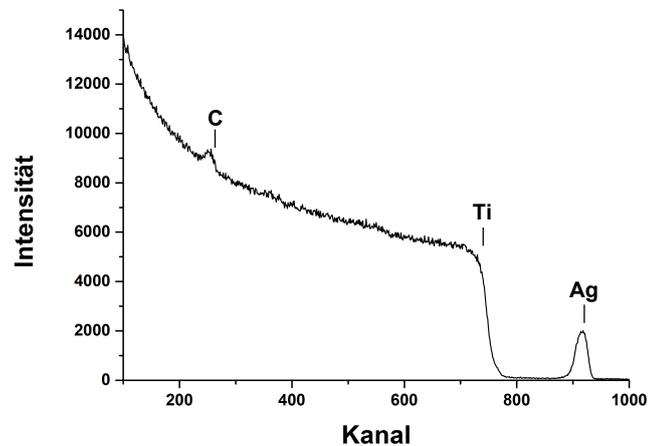
Proben- satz	Ag-Anteil in der Schicht [at%]	Matrix- dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Zusammensetzung der Schichtmatrix [at%]			
			H	C	N	O
<i>A</i>	0,9 ± 0,2	1,7 ± 0,1	34,2	55,7	4,8	5,2
<i>B</i>	1,7 ± 0,4	1,7 ± 0,2	34,4	55,1	5,1	5,4
<i>C</i>	4,5 ± 0,5	1,6 ± 0,2	33,7	56,2	5,2	4,9
<i>D</i>	7,0 ± 0,5	1,8 ± 0,3	35,5	53,9	5,4	5,2
<i>N</i>	0	1,7 ± 0,2	34,1	56,0	5,1	4,8

**Tab. 5.5:** Ergebnisse der RBS- und ERDA-Untersuchungen.

Die Untersuchung der Dichte und der elementaren Zusammensetzung der verschiedenen Beschichtungen mittels RBS lieferte – abgesehen vom Silbergehalt – ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zwischen den Probensätzen. So konnte bei allen Schichten eine Dichte von  $1,7 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$  festgestellt werden, was einen für a-C:H typischen Wert darstellt. Auch die elementare Zusammensetzung der Matrix zeigte, wie in Tabelle 5.5 dargestellt, bei allen Beschichtungen nahezu identische Werte, wobei zum besseren Vergleich der Proben der Silbergehalt zunächst vernachlässigt wurde.

Da der Wasserstoffanteil eine wichtige Kenngröße diamantähnlicher Kohlenstoffe darstellt, aber nicht durch RBS ermittelt werden kann, wurde zusätzlich eine externe ERDA (*Elastic recoil detection analysis*) der hergestellten Schichten am Lehrstuhl für Kernphysik der Ludwigs-Maximilians-Universität München durchgeführt. Diese Methode beruht auf den gleichen Prinzipien wie die RBS, jedoch werden hier die vorwärtsgestreuten Targetatome analysiert. Da folglich nur Elemente detektiert werden können, die leichter als das Projektil sind, werden für die ERDA üblicherweise hochenergetische Schwerionen verwendet. Im vorliegenden Fall wurden die Proben mit 40 MeV Au-Ionen untersucht. Während damit die Ergebnisse der RBS-Messungen hinsichtlich Dichte und Zusammensetzung bestätigt werden konnten, ergab die Analyse zudem einen H-Gehalt von  $34,5 \pm 1\%$  bei allen Schichten. Somit konnte auch hier kein Unterschied zwischen den Matrixzusammensetzungen der verschiedenen Beschichtungen festgestellt werden.

Die Bestimmung des Silbergehalts zeigte dagegen erwartungsgemäß große Unterschiede zwischen den Probensätzen. So ergaben sich bei den RBS-Messungen die in Tabelle 5.5 dargestellten Silberanteile. Im Vergleich zu den theoretisch erwarteten Werten, welche aus den molaren Verhältnissen der Edukte

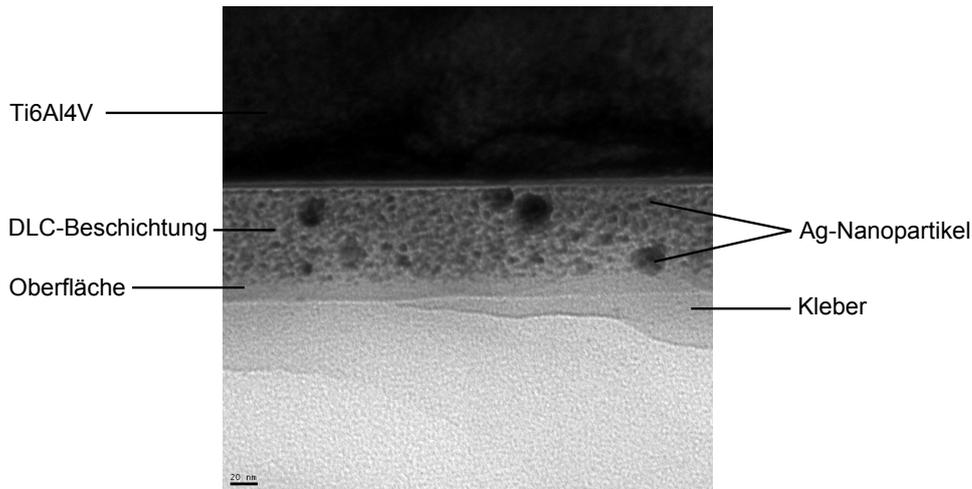


**Abb. 5.9:** RBS-Spektrum der Beschichtung *C*.

PVP und  $\text{AgNO}_3$  berechnet wurden, zeigten die Proben mit niedrigem Ag-Gehalt gute Übereinstimmungen. So deckten sich die ermittelten Silberanteile von  $0,9 \pm 0,2\%$  bei Probe *A* und  $1,7 \pm 0,4\%$  bei Probe *B* sehr gut mit den theoretischen Anteilen von  $0,83\%$  beziehungsweise  $1,64\%$ . Bei den höher dosierten Beschichtungen *C* und *D* ergaben sich jedoch teils deutliche Abweichungen. So lagen die gemessenen Werte von  $4,5 \pm 0,5\%$  (*C*) und  $7,0 \pm 0,5\%$  (*D*)<sup>5</sup> erheblich unter den erwarteten Werten von  $7,69\%$  und  $14,29\%$ . Während dies im Falle der am höchsten konzentrierten Probe *D* aufgrund der bereits beschriebenen Instabilität der Dispersion durch den Ausfall des Silbers vor der Tauchbeschichtung zu erklären ist, kann über die Ursache des geringeren Ag-Anteils des Probensatzes *C* nur gemutmaßt werden. Möglicherweise steht die reduzierte Silbermenge im Zusammenhang mit den durch UV/VIS-Spektroskopie festgestellten anisotropen Partikeln. Diese könnten unter Umständen zu groß sein, um bei der Tauchbeschichtung auf der Oberfläche haften zu bleiben oder sich am Boden der Lösung absetzen, ohne als Ausfall optisch erkennbar zu sein. Da der ermittelte Silbergehalt jedoch bei mehreren hergestellten Dispersionen reproduzierbar war, wurde die Probe *C* weiterhin verwendet.

In den TEM-Querschnittaufnahmen der Schichten war zudem zu erkennen, dass die Nanopartikel gleichmäßig über die gesamte Schichtdicke verteilt vorlie-

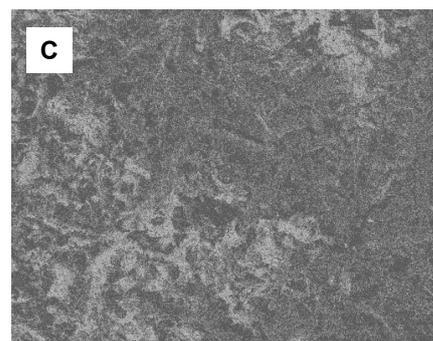
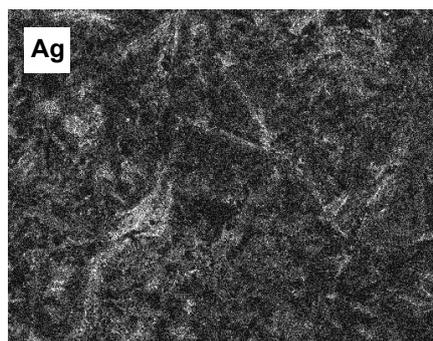
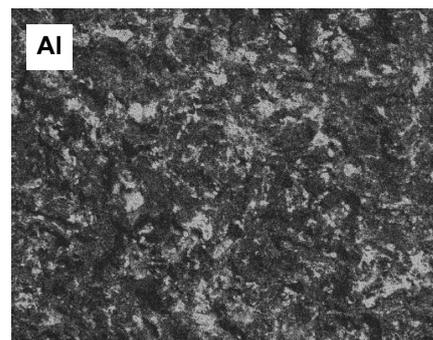
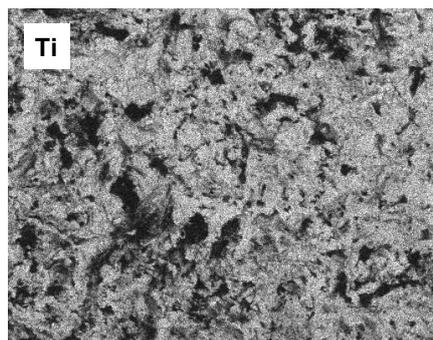
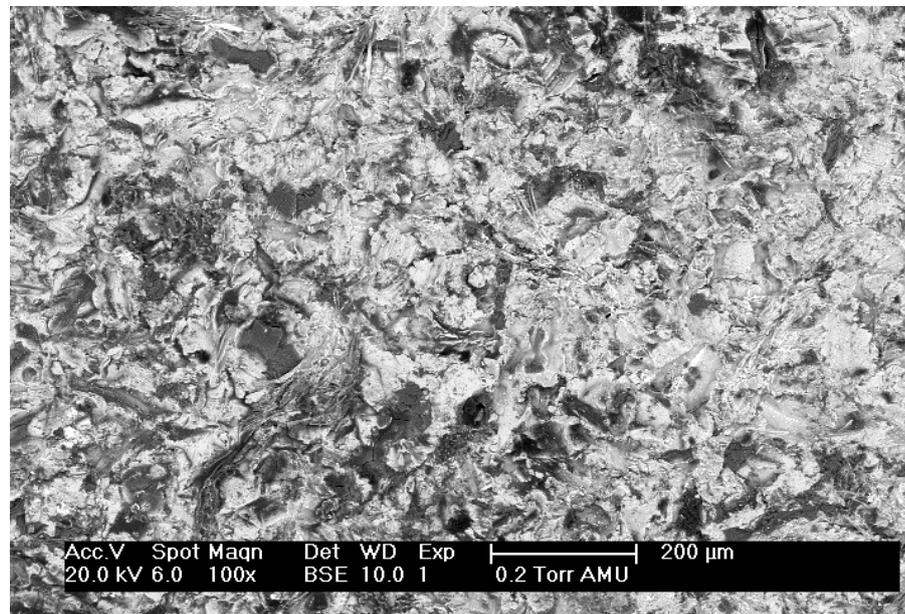
<sup>5</sup>Im Gegensatz zu den anderen Probensätzen, bei denen je mindestens drei identisch hergestellte Dispersionen zur Bestimmung des Fehlers verwendet wurden, bezieht sich der Fehler des Probensatzes *D* lediglich auf die Messwerte einer hergestellten Dispersion. Aufgrund deren Instabilität wurden keine weiteren Proben dieser Zusammensetzung hergestellt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der tatsächliche Fehler hier wesentlich höher liegt.



**Abb. 5.10:** TEM-Querschnittsaufnahme einer silberhaltigen DLC-Beschichtung (Probensatz *C*) auf poliertem Ti6Al4V.

gen. Abbildung 5.10 zeigt exemplarisch eine Aufnahme der Probenserie *C* auf polierter Oberfläche, bei der ausschließlich Nanopartikel in sphärischer Geometrie auftreten. Die aus den TEM-Aufnahmen bestimmten Größenverteilungen der Ag-Partikel entsprachen bei allen Beschichtungen den Verteilungen der Dispersionen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die von Schwarz teilweise festgestellte Partikelvergrößerung bei den verwendeten Parametern nicht stattfindet [56]. Leider gelang es trotz zahlreicher Versuche nicht, TEM-Querschnittsproben der beschichteten rauhen Substrate herzustellen, da die in großer Menge vorliegenden Strahlrückstände durch die notwendigen Schneide- und Polierschritte aus der Oberfläche gelöst wurden und dabei die Beschichtung abtrugen. Somit kann über die Tiefenverteilung der Nanopartikel auf den beschichteten rauhen Oberflächen keine verlässliche Aussage getroffen werden.

Die Untersuchung der lateralen Elementverteilung auf den beschichteten Oberflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigte keine erkennbaren Unterschiede zu den Aufnahmen vor der Ionenimplantation (siehe Kapitel 5.1.2). Wie in Abbildung 5.11 gezeigt, ist auch hier zu erkennen, dass die Ag-Signale auf der gesamten Oberfläche auftreten, jedoch lokal höhere Intensitäten im Bereich der Senken aufweisen. Zudem ist den Mapping-Aufnahmen zu entnehmen, dass die Anwesenheit von Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) keinen Einfluss auf die Elementverteilung der Beschichtung hat. Da die REM-Aufnahmen eine lokal höhere Dicke im Bereich der Mulden suggerieren, wurden profilometrische Aufnahmen angefertigt, um die Rauheitswerte der beschichteten und unbeschichteten Oberflächen zu vergleichen. Im Falle größerer Schichtdickenschwankungen durch



**Abb. 5.11:** BSE-Aufnahme und entsprechende EDX-Element-Mappings für Ti, Al, Ag und C einer beschichteten, korundgestrahlten Ti6Al4V-Oberfläche nach der Polymer-zu-DLC-Transformation.

Proben- satz	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	H-Anteil [at%]	sp <sup>3</sup> -Anteil [%]	Nanohärte [GPa]
<i>A</i>	1,7 ± 0,1	34,2 ± 0,5	35 ± 5	14,2 ± 0,6
<i>B</i>	1,7 ± 0,2	34,4 ± 0,5	35 ± 5	13,7 ± 0,5
<i>C</i>	1,6 ± 0,2	33,7 ± 0,5	35 ± 5	13,6 ± 0,6
<i>D</i>	1,8 ± 0,3	35,5 ± 0,5	35 ± 5	14,2 ± 0,6
<i>N</i>	1,7 ± 0,2	34,1 ± 0,5	35 ± 5	14,1 ± 0,7
a-C:H	1,6-2,2	20-40	30-40	10-20

**Tab. 5.6:** Ermittelte physikalische Messwerte der hergestellten Schichten im Vergleich mit typischen Werten für a-C:H.

Auffüllen der Senken mit der DLC-Beschichtung sollten diese Messungen eine deutliche Verringerung des Rauheitswertes ergeben. Da die ermittelten Werte für  $R_a$  jedoch mit  $4,91 \pm 0,20 \mu\text{m}$  und  $4,93 \pm 0,24 \mu\text{m}$  praktisch identisch waren, kann davon ausgegangen werden, dass die Dickenschwankungen aufgrund der im Vergleich zur Strukturgröße sehr geringen Schichtdicke eher klein sind.

Als letzte physikalische Messgröße wurde die Nanohärte aller hergestellten Beschichtungen bestimmt. Analog zu den vorangegangenen Ergebnissen konnte auch hier kein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen Probenätzen festgestellt werden. So lagen alle gemessenen Werte auf den Titanoberflächen bei  $14 \pm 1 \text{ GPa}$ , was einen sehr guten Wert für wasserstoffhaltige diamantähnliche Kohlenstoffschichten darstellt. Allerdings ergaben sich bei Verwendung anderer Substrate leichte Abweichungen. So wurden zur besseren Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen von Schwarz et al. bei einigen Probedurchgängen auch Silizium-Wafer beschichtet. Die hier bestimmten Werte lagen im Vergleich zu den Ti6Al4V-Proben im Mittel um etwa 2 GPa höher. Dies lässt darauf schließen, dass trotz der geringen Eindringtiefen ein Einfluss des Substrats auf die Messwerte gegeben ist. Aufgrund der sehr dünnen Schichten lag die Eindringtiefe bei der verwendeten Mindestkraft durchschnittlich bei etwa 20% der Schichtdicke und somit circa doppelt so tief wie nötig, um den Einfluss des Substrats vollständig ausschließen zu können. Dennoch scheint der Fehlerbereich klein genug, um von einer für a-C:H typischen Nanohärte der Schichten sprechen zu können.

Zusammenfassend betrachtet, lässt sich die Polymer-zu-DLC-Transformation mittels PIII aufgrund der physikalischen Messwerte der Schichten als gelungen bezeichnen. So zeigen alle Schichten, unabhängig von ihrem Silbergehalt,

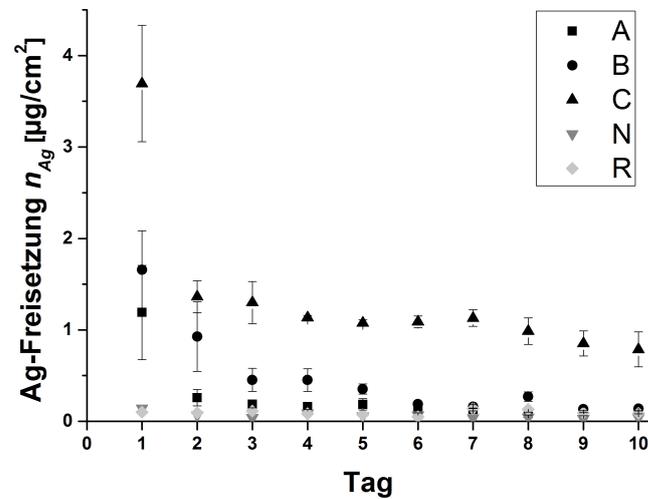
die für a-C:H typischen Parameter. Diese sind zur besseren Übersicht in Tabelle 5.6 nochmals zusammengefasst.

Neben den physikalischen Eigenschaften sind für die Verwendung als Implantatbeschichtung vor allem auch die biologischen Eigenschaften der Schichten von großem Interesse. Diese werden maßgeblich durch deren Silberfreisetzungskinetik bestimmt, deren Analyse im folgenden Kapitel dargestellt wird.

### 5.1.4 Kinetik der Silberfreisetzung

Die Kinetik der Silberfreisetzung stellt das Hauptcharakteristikum zur Beschreibung der biologischen Eigenschaften der hergestellten Beschichtungen dar, da die Menge und der Verlauf der Abgabe von Ag an das umgebende Medium das Wachstum von Bakterien und Körperzellen maßgeblich beeinflusst. Dabei wurde in der vorliegenden Arbeit das in Kapitel 4.7 dargestellte Verfahren angewandt.

Nach den aus der Literatur bekannten Ergebnissen der Ag-Freisetzungsvorversuche von Ewald et al. wurden zunächst abgegebene Silbermengen im ppb-Bereich erwartet [108]. Deshalb wurde in ersten Vorversuchen die äußerst sensible Messmethode des ICP-MS (*inductively coupled plasma mass spectrometry*) am Institut für ökologische Chemie im Helmholtz-Zentrum München verwendet. Da hierbei jedoch eine freigesetzte Menge im ppm-Bereich festgestellt werden konnte, wurde im Folgenden die in Kapitel 4.7 beschriebene, für diesen Bereich geeignete ICP-OES genutzt, welche am Institut für Physik der Universität Augsburg vorhanden und somit leichter zugänglich war. Des Weiteren zeigten einige der in den Vorversuchen verwendeten Salzlösungen nach dem ersten Kontakt mit den Proben bräunliche Verfärbungen, welche in Schlieren von den Kanten der Probenplättchen ausgingen. Dies lässt sich durch die in Kapitel 5.1.2 beschriebenen dickeren Polymerbereiche an den Kanten erklären, welche durch die inhomogene Tauchbeschichtung in diesen Bereichen entstanden. Dies führte offensichtlich zu einer unvollständigen Ionendurchdringung und somit nur zur teilweisen DLC-Umwandlung. Da die nicht umgewandelten Rückstände jedoch sehr leicht wasserlöslich sind, ergaben sich hierdurch am ersten Messtag große Schwankungen in den bestimmten Silbermengen. Aus diesem Grund wurden in der Folge alle beschichteten Proben nach ihrer Herstellung kurz mit destilliertem Wasser abgespült, um eventuelle nicht umgewandelte Schichtbestandteile zu entfernen. Dieses Vorgehen erwies sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit als erfolgreich, da keine Verfärbungen mehr auftraten und zudem die Schwankungen der Messwerte des ersten Tages deutlich zurückgin-



**Abb. 5.12:** Gemessene Silberfreisetzung pro Fläche der silberhaltigen Probensätze *A*, *B*, und *C* sowie des silberfreien Satzes *N* und der Referenz *R* auf rauen Ti6Al4V-Oberflächen.

gen. Im Folgenden wurde dieses Verfahren auch auf die zur biologischen Charakterisierung verwendeten Proben angewandt, um eine Verfälschung dieser Ergebnisse zu vermeiden.

Wie zuvor bereits erwähnt, wurden sowohl für die Freisetzungsversuche als auch die biologischen Untersuchungen, welche in Kapitel 5.1.5 dargestellt werden, korundgestrahlte Ti6Al4V-Plättchen mit einer Oberflächenrauheit von  $R_a = 5\ \mu\text{m}$  benutzt. Dabei wurden die silberhaltigen Beschichtungen *A*, *B* und *C* mit Silberkonzentrationen von 0,9%, 1,7% und 4,5% sowie die silberfreie Beschichtung *N* auf die Substrate aufgebracht. Des Weiteren wurde die unbeschichtete Referenzprobe *R* vermessen.

Beim Betrachten der Ergebnisse, welche in Abbildung 5.12 dargestellt sind, fällt die starke Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit der abgegebenen Silbermenge  $n_{Ag}$  auf. So zeigen alle Ag-haltigen Probensätze hohe initiale Werte, die bereits am zweiten Tag deutlich verringert sind und danach kontinuierlich weiter abfallen. Die Messwerte der silberfreien Probensätze *N* und *R* lagen wider Erwarten nicht bei Null, sondern bei bis zu  $0,1422\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , weshalb dieser Wert als Nachweisgrenze der verwendeten Messmethode angenommen wird. Diese untere Grenze, an welcher die abgegebene Silbermenge vernachlässigbar gering wird, wurde von den Proben des Satzes mit der niedrigsten Konzentration an Tag 7 und von Probensatz *B* am neunten Tag erreicht. Die Messwerte des

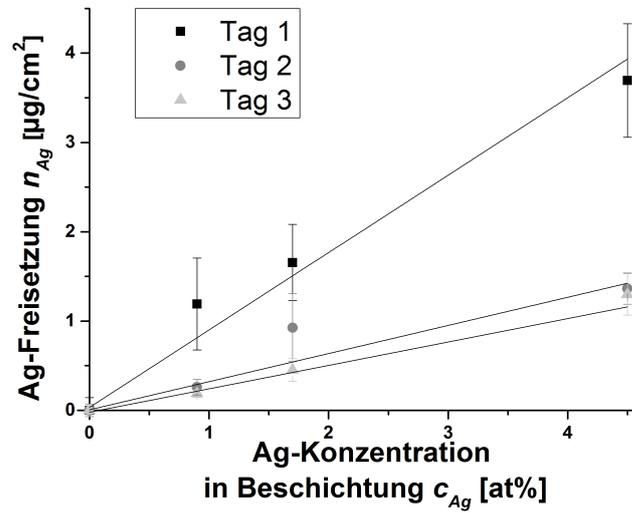
am höchsten dosierten Probensatzes  $A$  lagen über die gesamte Versuchsdauer deutlich über der Nachweisgrenze, eine lineare Extrapolation des Verlaufs der Tage 2 bis 10 ergab hierbei ein Erreichen des Wertes an Tag 25.

Der Vergleich der initialen Ag-Freisetzung der silberhaltigen Proben an Tag 1 zeigt einen linearen Zusammenhang der gelösten Silbermenge mit der Ag-Konzentration der Beschichtung  $c_{Ag}$ . Diese lineare Abhängigkeit ergibt sich im Fehlerbereich der Messungen auch an allen Folgetagen, wie in Abbildung 5.13 zu erkennen ist. Durch diesen Zusammenhang ist es möglich, die auf die initiale Silberkonzentration  $c_{Ag}$  normierte Ag-Freisetzung  $\bar{n}_{Ag}$  anzugeben, welche durch

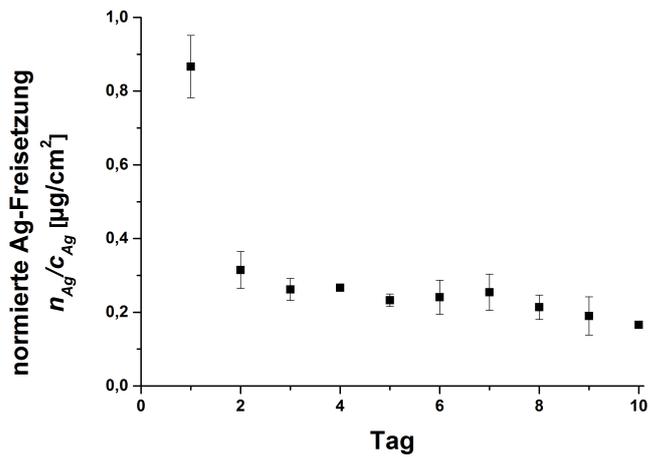
$$\bar{n}_{Ag} = \frac{n_{Ag}}{c_{Ag}} \quad (5.1)$$

berechnet wird. Der Verlauf von  $\bar{n}_{Ag}$  über die Messzeit ist in Abbildung 5.14 dargestellt, wobei zur Berechnung die Werte unter der Nachweisgrenze vernachlässigt wurden. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die initiale Silberfreisetzung in den ersten 24 Stunden mit  $\bar{n}_{Ag} = 0,8666 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  deutlich höher liegt als an den Folgetagen. So ist die abgegebene Menge in den zweiten 24 Stunden mit  $0,3148 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  bereits um den Faktor 2,75 geringer als an Tag 1. An den weiteren Tagen setzt sich der abnehmende Trend fort, jedoch mit deutlich geringeren Unterschieden. So wird am zehnten Tag nur noch  $0,1657 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  Silber aus den Oberflächen freigesetzt, was einer Abnahme gegenüber den ersten 24 Stunden von 81% entspricht. Eine genauere Untersuchung des Kurvenverlaufs von  $\bar{n}_{Ag}$  sowie der Einzeldatensätze  $n_{Ag}(c_{Ag})$  lässt erkennen, dass kein exponentieller Abfall der freigesetzten Silbermenge stattfindet, sondern nach dem sehr hohen Wert des ersten Tages ab Tag 2 ein nahezu linearer Abfall erfolgt. Dieses Verhalten kann möglicherweise durch die Oberflächenrauheit der Substrate erklärt werden. So gehen am ersten Tag vermutlich die an den scharfen Kanten in großer Zahl vorliegenden Partikel mit sehr kleinen Durchmessern in Lösung. Die kontinuierliche Abnahme an den Folgetagen wird dann wahrscheinlich durch den langsamen Abbau der größeren Partikel in den Mulden bewirkt.

Zur Bestimmung des Einflusses der Oberflächenrauheit wurde zusätzlich zu den korundgestrahlten Titanplättchen eine Probenserie glatt polierter Ti6Al4V-Probekörper vermessen. Hierfür wurden die Titansubstrate mittels sukzessiv feiner werdenden Schleifpapieren und Diamantsuspensionen spiegelnd glatt poliert, so dass die profilometrischen Untersuchungen keine messbare Rauheit ergaben. Wie bereits zuvor bei den korundgestrahlten Proben, wurden wiederum Titanprobekörper mit den Beschichtungen  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $N$



**Abb. 5.13:** Silberfreisetzung von rauen Oberflächen an den ersten drei Tagen in Abhängigkeit der Ag-Konzentration in den Beschichtungen.

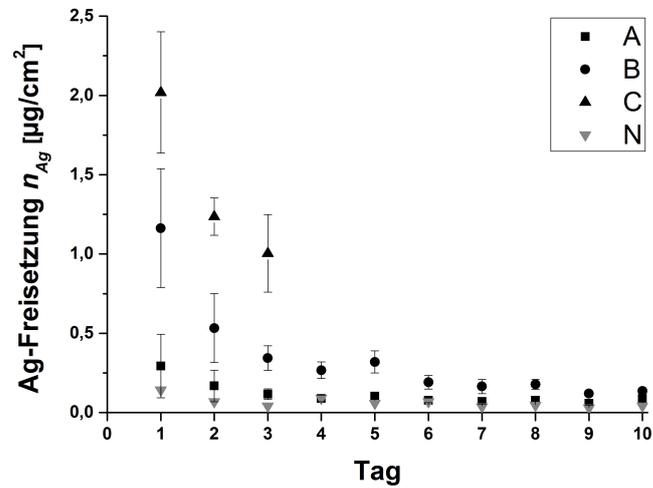


**Abb. 5.14:** Verlauf der normierten Silberfreisetzung  $\bar{n}_{Ag}$  über zehn Tage auf rauen Probelplättchen.

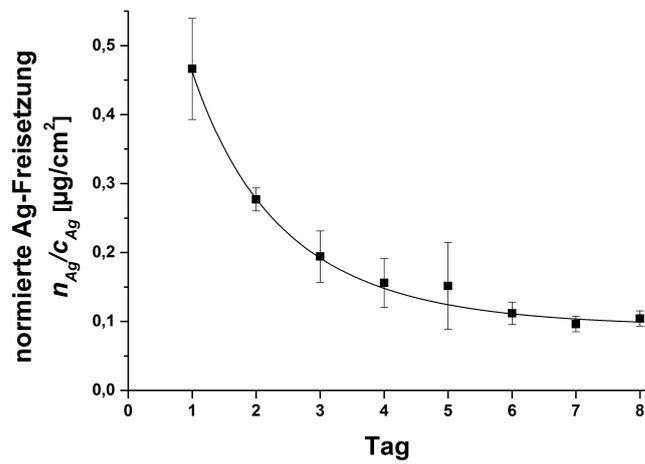
verwendet. Eine erneute Analyse der Referenzprobe *R* erfolgte im Hinblick auf die Ergebnisse der rauen Oberflächen nicht, da hier wiederum nur Werte deutlich unter der Nachweisgrenze des ICP-OES erwartet wurden.

Bei der Durchführung der Versuche zeigte Beschichtung *C* Stabilitätsprobleme. So wiesen nahezu alle mit dieser Beschichtung versehenen Proben spätestens am vierten Tag sichtbare Delaminationen auf, die teils die gesamte Probenoberfläche betrafen. Diese Probleme blieben auch nach mehrfacher Wiederholung des Herstellungsvorgangs der Dispersion und der Beschichtung reproduzierbar, traten jedoch weder bei den anderen Beschichtungen noch bei mit Beschichtung *C* versehenen 110-Si-Wafern auf. Somit können die Schichtablösungen möglicherweise auf Verspannungen aufgrund der zu großen Unterschiede im Elastizitätsmodul zwischen den Ti-Oberflächen (ca. 110 GPa) und den Beschichtungen (ca. 150-250 GPa) zurückgeführt werden. Die Lösung des relativ großen Silberanteils der hochkonzentrierten Beschichtung *C* aus der Matrix kann in der Folge zur Ausbildung von Rissen führen, welche von diesen Fehlstellen ausgehen. Dies führt schließlich zur Ablösung der Schicht. Aufgrund der geringeren Silbermenge in den anderen Beschichtungen sowie dem deutlich höheren E-Modul des Si-Wafers (170 GPa) zeigten sich dort keine Abplatzungen. Polierte Titanoberflächen spielen jedoch in der modernen Endoprothetik aufgrund ihrer zu geringen Härte keine Rolle (siehe Kapitel 2.1.1 und 2.1.2) und wurden im Rahmen dieser Arbeit lediglich für den Vergleich glatter und rauer Oberflächen verwendet. Bei den üblicherweise als Gelenkköpfe in Prothesen eingesetzten CoCrMo-Legierungen sind aufgrund ihres sehr hohen E-Moduls von etwa 230 GPa keine derartigen Abplatzungen zu erwarten.

Die Auswertung der freigesetzten Silbermengen zeigte aufgrund der kleineren effektiven Oberfläche der polierten Substrate erwartungsgemäß geringere Werte als bei den korundgestrahlten Proben (siehe Abbildung 5.15). So lag beispielsweise der Wert der Beschichtung *C* mit  $2,019 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  bei 23% des Wertes der rauen Ti-Plättchen. Durch die niedrigere freigesetzte Silbermenge erreichten die einzelnen Proben auch schneller die Nachweisgrenze der ICP-OES. So fielen die gemessenen Werte bei Beschichtung *A* bereits am dritten Tag unter die Grenze von  $0,1422 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , während dies bei Beschichtung *B* an Tag 8 der Fall war. Bei Betrachtung der Freisetzungskinetik fällt jedoch ein im Vergleich zu den rauen Proben abweichendes Abklingverhalten auf. Insbesondere bei der normierten Ag-Freisetzung, welche in Abbildung 5.16 dargestellt ist, kann deutlich ein exponentieller Abfall der gemessenen Silbermenge festgestellt werden. Dies steht im Gegensatz zur Freisetzungskinetik der korundgestrahlten Oberflächen, bei denen auf eine sehr hohe initiale Silbermenge innerhalb



**Abb. 5.15:** Gemessene Silberfreisetzung pro Fläche auf polierten Ti6Al4V-Oberflächen.



**Abb. 5.16:** Verlauf der normierten Silberfreisetzung  $\bar{n}_{Ag}$  über acht Tage auf polierten Probeplättchen.

der ersten 24 Stunden eine nahezu lineare Abnahme auf deutlich niedrigerem Niveau folgte. Ein Vergleich der auf die Silberkonzentration der Beschichtungen normierten Freisetzungen  $\bar{n}_{Ag}$  ergab eine um 46% verringerte freigesetzte Ag-Menge bei glatten Substraten in den ersten 24 Stunden. Die mittels des Profilometers bestimmte Differenz der effektiven Oberflächen lag zwar mit  $14,6 \pm 2,7\%$  deutlich niedriger, jedoch ist dieser Wert wohl aufgrund des relativ großen Spitzenradius des verwendeten Gerätes nicht sehr aussagekräftig und liegt bei Berücksichtigung kleinerer Unebenheiten und Hinterschneidungen wahrscheinlich deutlich höher. Somit kann hier nicht geklärt werden, ob der Unterschied der freigesetzten Mengen ausschließlich durch die größere effektive Oberfläche begründet ist oder noch weitere Effekte eine Rolle spielen. Da jedoch die weitere Freisetzung nicht nur geringere absolute Werte, sondern auch einen abweichenden Verlauf aufweist, ist ein Einfluss der Partikelverteilung auf den Substraten, insbesondere im Bereich der durch das Strahlen auftretenden scharfen Kanten, sehr wahrscheinlich. Aufgrund des unterschiedlichen Verlaufs der Freisetzungskinetik sind die Werte der weiteren Tage nur schwer vergleichbar.

Zusammenfassend betrachtet, zeigen die beschichteten Titanproben eine für den Einsatz als antimikrobiell wirksame Implantatbeschichtung ideale Silberfreisetzungskinetik. So kann die hohe initial freigesetzte Silbermenge zu einer sofortigen Inhibition schädlicher Keime führen, während der anschließende schnelle Abfall zu einem guten Einheilverhalten führen kann. Im Falle glatter Oberflächen zeigte sich, dass für vergleichbar hohe freigesetzte Silberdosen höhere Silberkonzentrationen in den Schichten notwendig sind.

Da somit das grundsätzliche Freisetzungsverhalten der Beschichtungen bekannt war, musste dieses in anschließenden biologischen Analysen mit der antibakteriellen und zytotoxischen Wirksamkeit korreliert werden, um eine optimale Beschichtungszusammensetzung finden zu können. Des Weiteren wurden biomechanische Tests an beschichteten Probekörpern durchgeführt, um die mechanische Eignung als Implantatbeschichtung festzustellen. Diese Untersuchungen werden im folgenden Kapitel dargestellt.

### 5.1.5 Biologische Wirkung und Eignung als Implantatbeschichtung

Zur Bestimmung der Eignung der hergestellten DLC-Schichten als Implantatbeschichtung wurden im Rahmen des mit dieser Arbeit verbundenen interdisziplinären Projekts diverse biologische und medizintechnische Versuche durchgeführt. Diese Untersuchungen, welche eng mit den zuvor beschriebenen Herstellungsschritten abgestimmt waren, wurden von externen Instituten durchgeführt, die im Folgenden an den entsprechenden Stellen genannt werden.

#### Antimikrobielle Wirksamkeit

Die Analyse der antimikrobiellen Eigenschaften der hergestellten Beschichtungen erfolgte – mit Ausnahme der mikroskopischen Untersuchungen – am Lehrstuhl für Orthopädie und Sportorthopädie des Klinikums rechts der Isar der Technischen Universität München, wobei für alle biologischen Untersuchungen die korundgestrahlten Oberflächen verwendet wurden.

Zunächst wurde der Einfluss verschiedener Sterilisationsverfahren (Autoklavieren, Gammasterilisation, Formaldehyd-Dampf und UV-Desinfektion) auf die Wirksamkeit der Beschichtungen untersucht. Nach Inkubation beschichteter Prüfkörper mit einer Bakteriensuspension aus *Staphylococcus epidermidis*<sup>6</sup> zeigte dabei kein Verfahren einen signifikanten Einfluss auf die bakterielle Besiedelung der Oberflächen. Deshalb wurde in der Folge die Gammasterilisation angewandt, welche üblicherweise bei der industriellen Herstellung von Implantaten eingesetzt wird und auch die Behandlung thermolabiler Materialien wie Polyethylen erlaubt. Die verwendete Dosis lag bei 26,5 kGy.

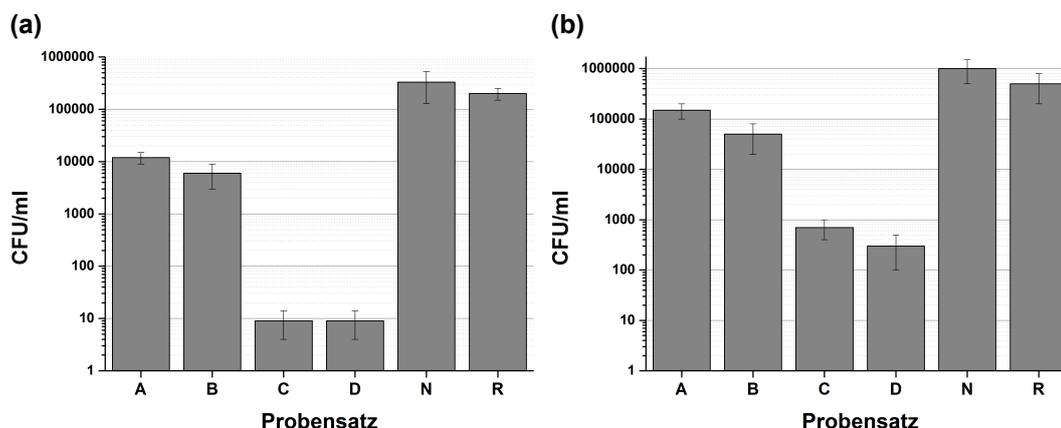
Zur Bestimmung der antibakteriellen Wirksamkeit wurden die Probenplättchen zusammen mit einer Bakteriensuspension für 24 Stunden bei 37,2°C inkubiert. Dabei wurden die Substrate wie bei den in Kapitel 4.7 beschriebenen Messungen der Silberfreisetzungskinetik in Paraffin eingebettet, um mögliche Beiträge nicht vollständig oder ungleichmäßig beschichteter Stellen an den Unterseiten der Proben auszuschließen. Als Testkeime wurden die klinisch relevanten Keime *S. epidermidis*, *Staphylococcus aureus*<sup>7</sup> und *Pseudomonas aeruginosa*<sup>8</sup> eingesetzt, welche in den Bakteriensuspensionen jeweils eine Konzentration von 10<sup>5</sup> koloniebildenden Einheiten (engl. *colony forming units*, CFU) pro Milliliter aufwiesen. Nach der Inkubation der zu untersuchenden Proben in je 1 ml

---

<sup>6</sup>Verwendeter Bakterienstamm: ATCC 35984

<sup>7</sup>ATCC 25923

<sup>8</sup>ATCC 27853



**Abb. 5.17:** Vergleich des Wachstums von *S. epidermidis* (a) auf der Oberfläche und (b) im Kulturmedium bei Probensätzen mit Beschichtungen verschiedener Silberkonzentrationen (*A*, *B*, *C*, *D*), silberfreier Beschichtung (*N*) sowie bei unbeschichteten Titan-Referenzproben (*R*).

Suspension wurde zunächst der Überstand abgenommen, neutralisiert und die darin enthaltene Menge an Bakterien bestimmt. Anschließend wurden eventuelle tote Keime von den Prüfkörpern abgewaschen und die auf den Oberflächen angewachsenen Zellen mittels eines Ultraschallbads abgelöst und schließlich gezählt. Um eine ausreichende statistische Genauigkeit zu gewährleisten, wurden alle Versuche mit  $n=16$  durchgeführt.

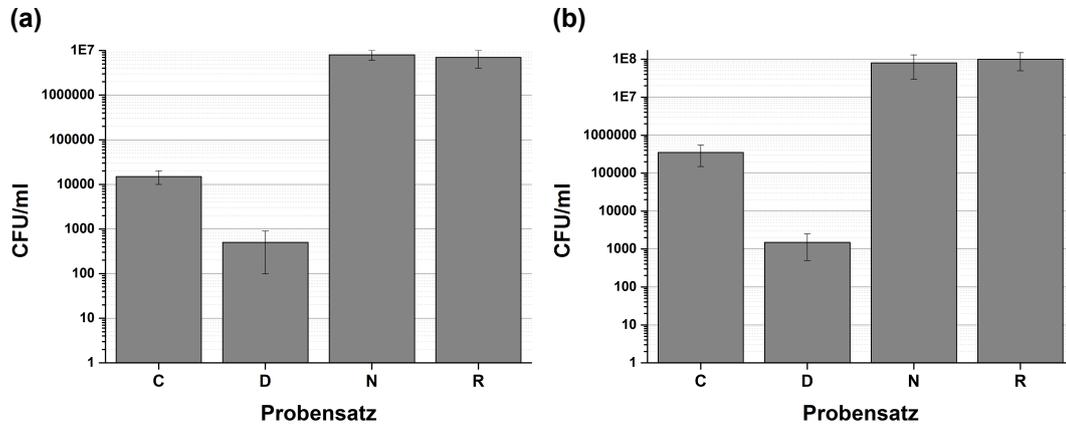
Die Auswertung dieser Untersuchungen ergab bei allen silberhaltigen Beschichtungen eine signifikante und klinisch relevante Verminderung des Bakterienwachstums um mehrere Logarithmusstufen im Vergleich zu den silberfreien Oberflächen. Die umfassendsten Untersuchungen wurden dabei mit *S. epidermidis*, dem häufigsten Auslöser von Protheseninfektionen, durchgeführt. Bei diesem wurde die Besiedlung aller vier hergestellten silberhaltigen Beschichtungen (*A*, *B*, *C* und *D*), der silberfreien DLC-Beschichtung (*N*) sowie der unbeschichteten Referenzprobe (*R*) analysiert. Wie Abbildung 5.17(a) zu entnehmen ist, ergab sich ein starker Einfluss der Silberkonzentration auf die Oberflächenadhäsion der Keime. So zeigte die Beschichtung *A* mit einer Ag-Konzentration von 0,9 at% eine Keimreduktion um etwa 94% im Vergleich zur Referenzprobe *R*, während die Beschichtung *B* (1,7 at% Ag) bereits eine 97-prozentige Verringerung bewirkte. Die noch höher konzentrierte Beschichtung *C* (4,5 at% Ag) führte mit einer Reduktion um über vier Logarithmusstufen (99,9955%) sogar zu einer fast vollständigen Abtötung der Bakterien. Die weitere Erhöhung der Konzentration in Beschichtung *D* zeigte keinen Einfluss

mehr und führte zu dem gleichen Ergebnis wie Probensatz *C*. Bemerkenswert ist zudem das im Vergleich zur Referenzprobe um den Faktor 1,65 erhöhte Keimwachstum auf der reinen DLC-Probe *N*, welches die hervorragende Biokompatibilität von a-C:H belegt.

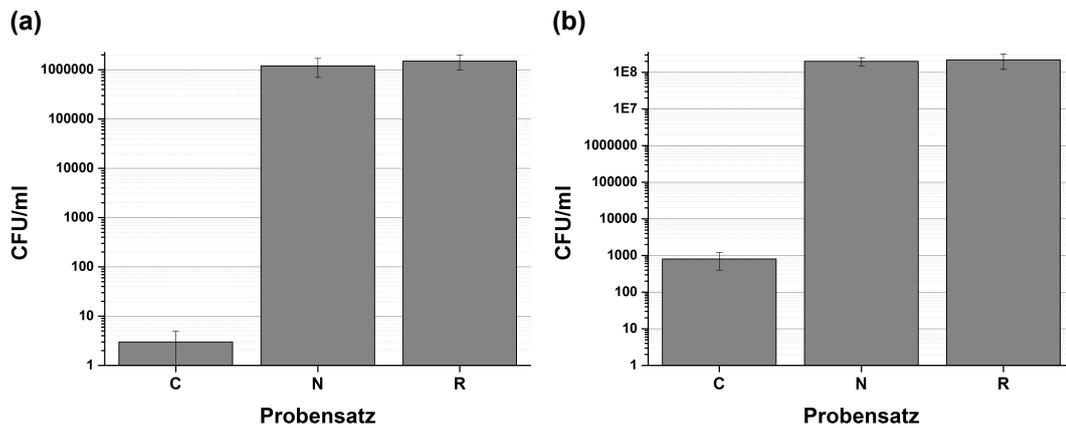
Ein ähnliches Bild ergab sich auch im Kulturmedium, wie Abbildung 5.17(b) entnommen werden kann. Hier bewirkte Beschichtung *A* eine Reduktion der lebenden Keime um 70%, während bei Probensatz *B* bereits eine 90-prozentige Verringerung beobachtet werden konnte. Im Gegensatz zur Wirkung an der Probenoberfläche wies die höchstdosierte Beschichtung *D* im Kulturmedium mit einer Verminderung um 99,94% eine geringfügig höhere Keimreduktion als Probe *C* auf (99,86%). Dies zeigt, dass die antimikrobielle Wirksamkeit der Implantatbeschichtungen nicht nur auf die an der Oberfläche vorhandenen Ag-Nanopartikel zurückgeführt werden kann, sondern auch durch in Lösung gehendes Silber bewirkt wird. Zudem kann den Ergebnissen entnommen werden, dass die keimabtötende Wirkung der Beschichtungen *A* und *B* nicht ausreicht, um eine genügend hohe Bakterienreduktion von mehr als 99% zu erreichen. Des Weiteren zeigte sich auch im Kulturmedium die sehr gute Biokompatibilität der silberfreien DLC-Beschichtung *N*, welche zu einer Verdoppelung der koloniebildenden Einheiten im Vergleich zur Referenz führte.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurde eine zweite Versuchsreihe mit dem ebenfalls klinisch äußerst relevanten Keim *S. aureus* durchgeführt. Nachdem sich in den vorhergehenden Untersuchungen bereits herausgestellt hatte, dass die Silberkonzentrationen der Beschichtungen *A* und *B* zu gering für eine umfassende antimikrobielle Wirksamkeit sind, wurden in diesem Fall nur die Probensätze *C*, *D*, *N* und *R* verglichen. Auch hier konnten auf den silberhaltigen Oberflächen deutliche Keimreduktionen von 99,79% (Beschichtung *C*) und 99,993% (*D*) festgestellt werden (siehe Abbildung 5.18(a)). Die Ermittlung der verbliebenen Keimzahlen im Kulturmedium ergab ebenfalls eine signifikante Reduktion, mit einer Verringerung der Keimzahlen um 99,65% (*C*) beziehungsweise 99,9985% (*D*) (siehe Abbildung 5.18(b)). Zudem konnte auch bei *S. aureus* die Biokompatibilität der reinen DLC-Beschichtung gezeigt werden.

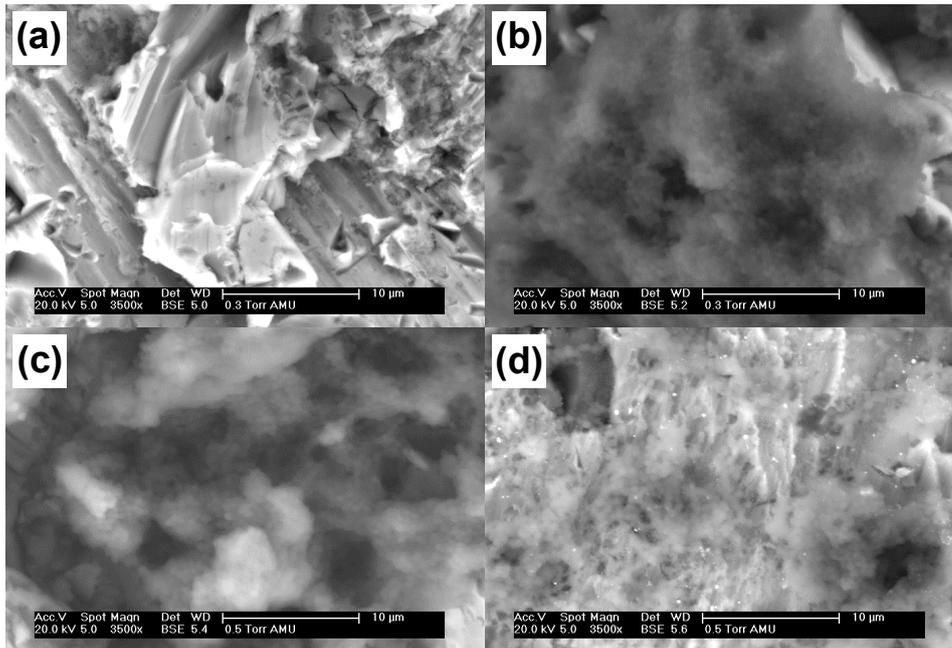
Nachdem sich bei der Präparation der kolloidalen Suspensionen die Instabilität des Probensatzes *D* herausgestellt hatte (siehe Kapitel 5.1.1) und beschlossen wurde, diese Proben in der Folge nicht weiter zu verwenden, wurde eine zusätzliche Versuchsreihe mit *P. aeruginosa* durchgeführt. Hier erfolgte lediglich die Analyse der Wirkung des Probensatzes *C* im Vergleich zu *N* und *R*, um festzustellen, ob der Silbergehalt der Probe *C* tatsächlich ausreicht, um bei



**Abb. 5.18:** Vergleich des Wachstums von *S. aureus* (a) auf der Oberfläche und (b) im Kulturmedium bei Probensätzen mit Beschichtungen verschiedener Silberkonzentrationen (*C*, *D*), silberfreier Beschichtung (*N*) sowie bei unbeschichteten Titan-Referenzproben (*R*).



**Abb. 5.19:** Vergleich des Wachstums von *P. aeruginosa* (a) auf der Oberfläche und (b) im Kulturmedium bei silberhaltigen (*C*) und silberfreien Beschichtungen (*N*) sowie bei unbeschichteten Titan-Referenzproben (*R*).



**Abb. 5.20:** ESEM-Aufnahmen (a) der unbesiedelten Titanoberfläche, (b) der durch *S. epidermidis* besiedelten Titanoberfläche (Probenreihe *R*), (c) der besiedelten DLC-Oberfläche (*N*) und (d) der besiedelten silberhaltigen DLC-Oberfläche (*C*).

den wichtigsten Keimen eine Reduktion von mehr als zwei Logarithmstufen zu bewirken. Wie in Abbildung 5.19 zu erkennen ist, zeigte die Beschichtung bei diesem Keim sogar eine noch höhere Reduktion als zuvor, mit über fünf Größenordnungen sowohl auf der Oberfläche (99,9998%) als auch im Kulturmedium (99,9996%).

Ferner wurde untersucht, ob die silberhaltigen DLC-Schichten auch eine Hemmung der Biofilmbildung auf den Implantatoberflächen bewirken können. Dies ist von großem Interesse für die Ausbildung von Infektionen und die Zugänglichkeit der auf dem Implantat vorhandenen Keime für eine Antibiotikatherapie (siehe Kapitel 2.1.2). Dazu wurden die Titanprüfkörper der Probenreihen *C*, *N* und *R* mit *S. epidermidis* RP62a, einem starken Biofilmbildner, für 24 Stunden inkubiert. Anschließend erfolgte eine qualitative Analyse des Biofilms mittels ESEM. Wie in Abbildung 5.20 zu sehen ist, bildete sich auf unbeschichtetem TiAl6V4 und reinem DLC ein flächendeckender, dichter Biofilm aus, während sich bei den Oberflächen mit integrierten Ag-Nanopartikeln eine signifikant reduzierte Biofilmbildung zeigte. Diese Inhibition der Biofilmbildung bietet ideale Voraussetzungen für eine Infektionsverhinderung

sowie für eine gute Osseointegration des Implantates, da es die Ausbildung eines geschlossenen, schwer zu bekämpfenden Bakterienfilms verhindert und zugleich Gewebezellen die Möglichkeit bietet, sich zuerst auf der Oberfläche anzusiedeln.

Da bekannt ist, dass Silber nicht nur auf Bakterien toxisch wirkt, sondern auch für Gewebezellen schädlich sein kann, wurden weitere biologische Untersuchungen zur Zytotoxizität der Beschichtungen durchgeführt, welche im Folgenden erläutert werden.

### Zytotoxizität

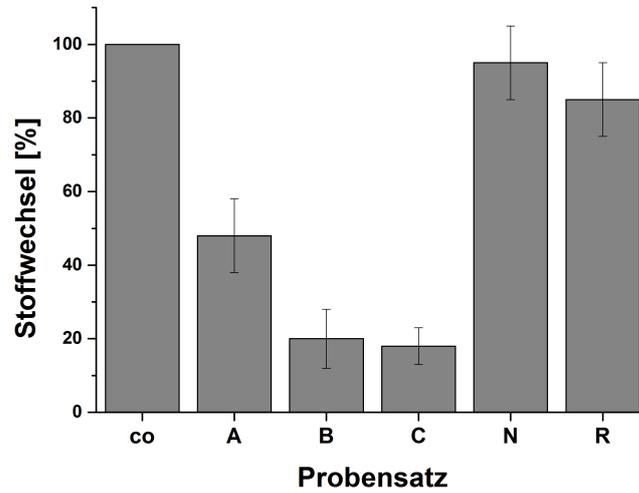
Die nachfolgend beschriebenen Analysen zur Zytotoxizität der hergestellten Beschichtungen wurden in der Sektion Experimentelle Dermatologie des Universitätsklinikums Mannheim der Universität Heidelberg durchgeführt.

Für die Bestimmung der toxischen Wirkung auf Gewebezellen wurden Mausfibroblasten<sup>9</sup> verwendet, welche auf die beschichteten Substrate aufgetragen und zunächst für 8 Stunden bei 37,2°C inkubiert wurden. Anschließend wurden die Fibroblasten von der Oberfläche abgelöst und mittels eines WST-1 Assays (*water soluble tetrazolium*) auf ihre Stoffwechselaktivität hin untersucht. In diesem Ansatz bewirken lebende Zellen mit einem intakten mitochondrialen Stoffwechselsystem eine enzymatische Umsetzung des schwach rot gefärbten Tetrazoliums Salzes WST-1 in das dunkelrote Formazan. Dieser Farbumschlag wurde anschließend in einem Spektralphotometer gemessen und ausgewertet, wobei über die auf diese Weise bestimmte Menge des umgesetzten Salzes auf die Stoffwechselaktivität der Zellen geschlossen werden kann.

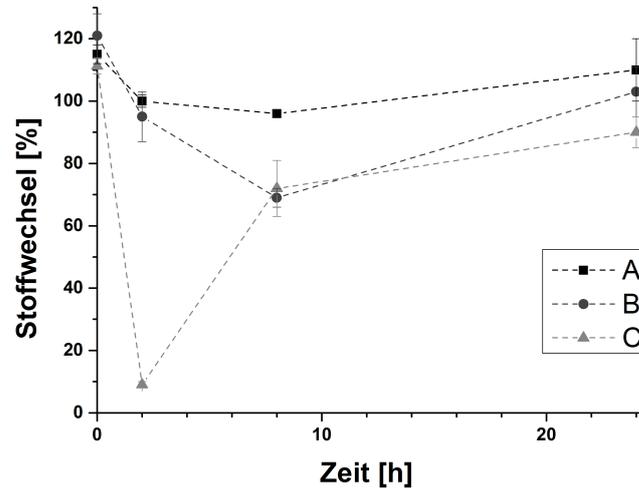
In Übereinstimmung mit den zuvor dargestellten Versuchen zur antimikrobiellen Wirkung zeigte sich auch hier ein signifikanter Einfluss der Silberkonzentration auf den Zellstoffwechsel. So konnte bei allen silberhaltigen Beschichtungen eine deutliche Reduktion der Stoffwechselaktivität festgestellt werden, wie in Abbildung 5.21 zu erkennen ist. Der niedrigste Ag-Anteil in Probensatz *A* führte dabei zu einem Rückgang um 52%, während die Verringerung der Zellaktivität bei den Probensätzen *B* und *C* mit 80% beziehungsweise 82% deutlich höher ausfiel. Auch bei diesen Versuchen zeigte sich die hervorragende Biokompatibilität der reinen DLC-Beschichtung, welche mit 95% zu einer höheren Zellviabilität (Anteil der lebendigen Zellen) als die unbeschichteten Titanproben (85%) führte.

---

<sup>9</sup>Zelllinie L929



**Abb. 5.21:** Stoffwechselaktivität von Mausfibroblasten nach Inkubation auf den silberhaltigen Beschichtungen *A*, *B* und *C*, der silberfreien Beschichtung *N* sowie der Referenzprobe *R*, normiert auf die Vergleichsprobe ohne Substrat *co*.



**Abb. 5.22:** Zeitabhängige Stoffwechselaktivität von Mausfibroblasten auf den Beschichtungen *A*, *B* und *C*.

Da in den Versuchen zur Silberfreisetzungskinetik (siehe Kapitel 5.1.4) jedoch eine starke Zeitabhängigkeit der Ag-Abgabe von den Probenoberflächen festgestellt werden konnte, wurde in einer weiteren Versuchsreihe der zeitliche Verlauf der zytotoxischen Wirkung untersucht. Dabei erfolgte die Analyse der Stoffwechselaktivität auf den verschiedenen Beschichtungen nach 2, 8 und 24 Stunden erneut mittels eines WST-1 Assays. Die Ergebnisse, welche in Abbildung 5.22 dargestellt sind, belegen die Annahme einer zeitabhängigen toxischen Wirkung auf Gewebezellen. So war bei allen silberhaltigen Proben ein deutlicher Einbruch der Zellviabilität innerhalb der ersten acht Stunden zu erkennen, wobei die am höchsten dosierte Probenserie *C* mit 91% nach zwei Stunden die größte Reduktion bewirkte. Die Probensätze *A* und *B* zeigten im Vergleich dazu in den ersten acht Stunden deutlich geringere Toxizitäten. Auffallend war, dass alle Probenserien unabhängig vom Silbergehalt bereits nach 24 Stunden wieder nahezu 100% Zellviabilität zeigten und somit nach diesem Zeitraum bereits wieder als biokompatibel bezeichnet werden können.

In weiteren Versuchsreihen, die im Rahmen des zu dieser Arbeit gehörigen Gesamtprojekts durchgeführt wurden, konnte festgestellt werden, dass Endothelzellen<sup>10</sup> und Osteoblasten<sup>11</sup> eine zu Fibroblasten vergleichbare Silbertoleranz besitzen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die oben genannten Ergebnisse auch für andere Gewebezellen gültig sind. Da diese Untersuchungen jedoch nicht auf den hier entwickelten Oberflächen, sondern mit Silbernitratlösungen durchgeführt wurden, wird hier nicht genauer darauf eingegangen.

Darüber hinaus wurde das inflammatorische (entzündungsfördernde) Potential der Beschichtungen durch Kultivierung humaner Makrophagen auf den Oberflächen und anschließender Untersuchung der Produktion des proinflammatorischen Zytokins TNF $\alpha$  untersucht. Dabei konnte bei keiner der untersuchten Proben ein Anstieg der TNF $\alpha$ -Produktion festgestellt werden, so dass die durchgeführten Versuche keine Hinweise auf eine durch die Beschichtungen vermittelte entzündungsfördernde Aktivierung von humanen Makrophagen ergaben.

Zusätzlich zu den vorgestellten biologischen Analysen wurden mit den Beschichtungen medizintechnische Versuche durchgeführt, um die mechanische Eignung als Implantatoberflächen zu untersuchen. Diese Analysen und deren Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

---

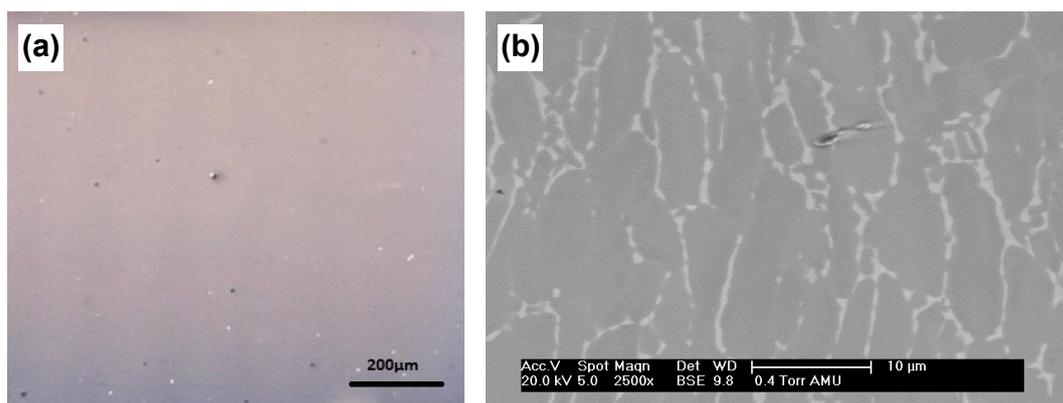
<sup>10</sup>HUVEC

<sup>11</sup>SAOS-2

### Medizinisch-mechanische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Haftfestigkeit der Beschichtung bei für Implantate typischen Belastungen wurden am Lehrstuhl für Orthopädie und Sportorthopädie des Klinikums rechts der Isar der Technischen Universität München Biegeversuche an beschichteten Probekörpern durchgeführt. Als Substrate wurden dabei drei mit der silberhaltigen Beschichtung *C* versehene, quaderförmige Ti6Al4V-Prüfkörper mit Abmessungen von 70x15x4 mm verwendet. Durch Verwendung dieser Prüfkörper ist es möglich, zu realen femoralen Hüftstielen vergleichbare Verhältnisse mit klar definierten Randbedingungen darzustellen. Der in den Biegeversuchen simulierte Lastfall entsprach dabei einer Biegebelastung, die im Alltag bei Implantaten auftreten kann. Mittels eines Belastungsstempels wurde eine Prüfkraft von 384 N angelegt, was einer mittleren Durchbiegung von 1,525 mm entsprach. An den beschichteten Flächen konnten nach der Belastung weder makroskopisch noch licht- oder rasterelektronenmikroskopisch Risse oder Abplatzungen der Beschichtung festgestellt werden (siehe Abbildung 5.23). Dies spricht für eine gute Haftfestigkeit sowie eine ausreichende Elastizität der verwendeten Beschichtung.

Zusätzlich wurden im externen Prüflabor *Endolab* Reibtests an den beschichteten Substraten durchgeführt, um eventuelle, durch die Oberflächenmodifikation hervorgerufene, erhöhte Abriebmengen oder Delaminationen feststellen zu können. Da von der Metallseite der Metall-Polymer-Reibpaare jedoch kein signifikanter Abrieb zu erwarten war, wurden diese Reibversuche primär zur Untersuchung der beschichteten UHMWPE-Probekörper verwendet und werden



**Abb. 5.23:** (a) Lichtmikroskopische und (b) ESEM-Aufnahme der Probenoberfläche nach dem Biegetest. Vereinzelt sind Beschichtungsfehler mit lokal höheren Schichtdicken zu erkennen, Risse traten jedoch nicht auf.

deshalb dort ausführlicher dargestellt (siehe Kapitel 5.2.5). Im Falle der Abriebuntersuchung der Metallbeschichtungen wurde ein CoCrMo-Hüftkopf mit der Beschichtung *C* versehen und anschließend über zwei Millionen Zyklen gegen einen reinen UHMWPE-Prüfkörper gerieben. Dabei konnte entsprechend den Erwartungen kein erhöhter Abrieb im Vergleich zu herkömmlichen, unbeschichteten Metall-Polymer-Paarungen festgestellt werden. Zudem zeigte dieser Versuch, dass bei der Beschichtung von glatten CoCrMo-Oberflächen im Gegensatz zu den polierten Titan-Substraten tatsächlich keine Abplatzungen auftraten.

### 5.1.6 Diskussion

Zusammenfassend lässt sich die Herstellung antimikrobiell wirksamer DLC-Beschichtungen für metallische Implantatwerkstoffe sowohl aus physikalischer als auch aus medizinischer Sicht als erfolgreich bezeichnen. So gelang es, stabile kolloidale Silberdispersionen mit über große Bereiche variablen Metallkonzentrationen herzustellen und ideale Parameter zur Beschichtung der Metallsubstrate zu finden. Dabei konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Ag-haltigen Schichten a-C:H-typische physikalische Eigenschaften zeigen, welche unabhängig von der enthaltenen Silberkonzentration sind.

Des Weiteren wiesen die verwendeten Beschichtungen auch aus medizintechnischer Sicht sehr gute Eigenschaften auf. So konnten weder bei Biege- noch bei Reibtests Abplatzungen oder erhöhte Abriebwerte festgestellt werden, was auf eine ausreichende Haftfestigkeit und gute tribologische Eigenschaften der Schichten schließen lässt.

Von besonderem Interesse bei der Untersuchung der Beschichtungen waren aufgrund des vorgesehenen Einsatzes als antimikrobiell wirksame Implantatoberfläche die biologischen Analysen. Dabei ließen sich bei allen silberhaltigen Schichten sowohl auf der Probenoberfläche als auch im Kulturmedium signifikante und klinisch relevante Verminderungen der Keimzahlen nachweisen. Wie erwartet, stand die Wirksamkeit dabei in direktem Zusammenhang zur Ag-Konzentration der Schichten, so dass die höchstdosierte stabile Beschichtung *C* mit einem Silbergehalt von 4,5 at% Ag die höchste Keimabtötungsrate aufwies.

Aufgrund der unspezifischen toxischen Wirkung von Edelmetallionen wurden in der Folge Untersuchungen zur zytotoxischen Wirkung der beschichteten Oberflächen auf Gewebezellen durchgeführt. Diese zeigten eine deutliche, konzentrationsabhängige Störung der Stoffwechselaktivität von Fibroblasten nach

wenigen Stunden. Weitere Analysen ließen jedoch eine starke Zeitabhängigkeit der Zytotoxizität erkennen. So wiesen die aufgebrauchten Gewebezellen nach 24 Stunden wieder eine hohe Viabilität auf, so dass nach dieser Zeitspanne bereits von einer guten Biokompatibilität der Oberflächen gesprochen werden kann. Dieses Verhalten steht in direktem Zusammenhang mit der ermittelten Ag-Freisetzungskinetik, welche eine sehr hohe Abgabe von Silber innerhalb der ersten 24 Stunden, gefolgt von einem schnellen Abklingen an den Folgetagen zeigte. Aus diesem Verhalten kann gefolgert werden, dass Beschichtung *C* auch im Hinblick auf die zytotoxische Wirkung als ideal erscheint, da sie eine sehr gute antimikrobielle Wirkung in den ersten 24 Stunden mit einer hohen Biokompatibilität an den folgenden Tagen vereint.

Zusammenfassend bedeutet dies für die biologische Wirkung, dass die hergestellten Beschichtungen in der besonders vulnerablen initialen Phase direkt nach der Operation eine Oberflächenbesiedelung durch Bakterien deutlich erschweren und somit einen potentiellen Schutz gegen Implantatinfektionen während und unmittelbar nach der Operation darstellen. Durch die schnelle und umfassende Abgabe des Silbers und die dadurch zurückbleibende biokompatible Oberfläche können die Implantate anschließend zügig von Gewebezellen besiedelt werden, wodurch die Integration der Prothesen durch die Beschichtung nicht behindert wird. In Verbindung mit den hervorragenden mechanischen Eigenschaften der DLC-Schichten ergibt sich somit insbesondere bei Beschichtung *C* ein großes Potential zur Verringerung implantatassoziiertes Infektionen sowie abriebinduzierter Lockerungen bei Endoprothesen.

## 5.2 Beschichtung der Polymeroberflächen

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, existiert für die ioneninduzierte Umwandlung des Implantatpolymers UHMWPE zu amorphem Kohlenstoff keine umfassende Untersuchung, obwohl mehrere Studien einen positiven Einfluss auf die mechanischen und tribologischen Eigenschaften zeigen konnten. Somit bestand das Hauptziel im Rahmen dieser Arbeit darin, die Umwandlung von UHMWPE unter Zuhilfenahme verschiedenster Ionensorten, -fluenzen und -energien grundlegend zu erforschen und für den Einsatz in Gelenkersatzprothesen ideale Parameter zu finden. Zudem sollte die Implantation von Edelmetallionen und die sich daraus ergebenden biologischen Eigenschaften untersucht werden. Die Zielsetzung bestand dabei in der Herstellung antimikrobiell wirksamer Oberflächen, idealerweise in Verbindung mit mechanisch und tribologisch vorteilhaften Eigenschaften. Im Gegensatz zu den Beschichtungen der metallischen Implantatbestandteile stand dabei die Biokompatibilität nicht im Vordergrund, da die Polymeroberflächen aufgrund ihrer Verwendung als Reibpartner üblicherweise nicht von Gewebezellen bedeckt und bewachsen werden sollen.

### 5.2.1 Vorbehandlung der Oberflächen

Für alle Untersuchungen an UHMWPE wurde das unter dem Handelsnamen *Chirulen 1020* vertriebene Polymer der Firma *MediTECH* verwendet. Dieses wurde im Extrusionsverfahren als Stab gefertigt und anschließend durch Abdrehen in Plättchen von 10 mm Durchmesser und 2 mm Höhe zerteilt. Durch das Drehen zeigten die Proben jedoch bereits mit bloßem Auge erkennbare Unebenheiten in Spiralform, welche zu einer Oberflächenrauheit  $R_a$  von etwa  $1,5 \mu\text{m}$  führten. Dieses Verfahren entspricht der in der Implantatchirurgie üblichen Fertigungsweise, bei der beispielsweise die Mulden der eingesetzten Hüftpfannen durch Drehen gefertigt werden und nach ISO-Norm 7206-2 Rauheiten von bis zu  $2 \mu\text{m}$  zulässig sind [147]. Aufgrund der weichen Polymeroberfläche schleifen sich diese relativ rauen Werkstücke durch die Artikulation im Körper selbst glatt. Im Rahmen dieser Arbeit sollten jedoch abriebfeste Oberflächen hergestellt werden, womit ein solches Einschleifen nicht möglich wäre. Da abriebfeste raue Oberflächen jedoch zu schlechten tribologischen Eigenschaften führen, war es notwendig, die Polymerplättchen vorzubehandeln und zu glätten. Zudem war auch für die Durchführung der Nanoindentionsmessungen eine glatte Oberfläche nötig, um die Werte nicht durch ein schräges Aufsetzen der Messspitze zu verfälschen. Marcondes et al., die dieses Problem ebenfalls er-

kannten, wendeten zur Glättung der Polymeroberfläche ein Schleif- und Polierverfahren mit feiner werdendem Schleifpapier und Korund-Polierpaste an [81]. Eigene Vorversuche mit Schleifpapier und Diamant-Polierpaste ergaben tatsächlich sehr glatte Oberflächen mit Rauheitswerten von etwa  $0,1\ \mu\text{m}$ . Allerdings konnten bei EDX-Untersuchungen deutliche Rückstände der Schleifpartikel festgestellt werden, welche nicht durch Abspülen entfernt werden konnten. Diese Rückstände hätten jedoch äußerst negative Auswirkungen auf Reibwert und Abrieb in tribologischen Systemen. Zudem ist die Verwendung von Schleif- und Polierverfahren bei nicht planaren Bauteilen sehr kompliziert.

Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Generierung glatter Oberflächen eine hydraulische Unterkolbenpresse mit beheiz- und kühlbaren Pressplatten der Firma *Vogt Maschinenbau* mit der Bezeichnung *Labo Press P200S* verwendet. In dieser wurden die Oberflächen der Probenkörper durch Temperatureinwirkung formbar gemacht und mittels der hydraulischen Druckplatten glatt gepresst. Hierfür wurden je 64 der abgedrehten Polymerplättchen in einen eigens hierfür angefertigten Probenhalter aus Aluminium mit gefrästen Mulden eingelegt. Die Muldendurchmesser stimmten dabei mit den Durchmessern der Probekörper überein, während die Muldentiefe so gewählt wurde, dass die Polymerplättchen um  $0,05\ \text{mm}$  überstanden. Somit konnte die Formstabilität des Substratkörpers gewährleistet werden, während durch die leicht herausstehenden Probeplättchen eine gute Formbarkeit der Oberfläche gegeben war. Als Pressparameter wurde mit  $130^\circ\text{C}$  die Schmelztemperatur von UHMWPE verwendet, welche bei 20 bar Druck für 2 Minuten auf die Polymerproben einwirkte. Hierdurch ergaben sich mit  $0,2 \pm 0,1\ \mu\text{m}$  leicht höhere Werte für  $R_a$  als bei den polierten Proben, jedoch ohne Rückstände auf der Oberfläche. Da die mit diesem Pressverfahren erzielten Rauheitswerte im Vergleich zu den abgedrehten Probenkörpern deutlich niedriger lagen, wurde es auf alle im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Polymerplättchen angewandt. Im industriellen Maßstab könnten derartige Oberflächen beispielsweise auch durch Verwendung eines Spritzgussverfahrens hergestellt werden.

## 5.2.2 Umwandlung von ultrahochmolekularem Polyethylen zu diamantähnlichem Kohlenstoff mittels Ionenimplantation

### Konventionelle Ionenimplantation

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 erläutert, existiert bislang keine umfassende Untersuchung der Polymer-zu-DLC-Transformation von ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE). Zur Durchführung einer solchen Analyse wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der in Kapitel 3.2.1 beschriebene Ionenimplanter verwendet, da dieser die Möglichkeit bietet, monoenergetische Ionen mit klar definierten Fluenzen zu implantieren. Zur Vermeidung von Wärmeschäden wurden die Substrate während der Ionenimplantation mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Zur Durchführung der angestrebten umfassenden Untersuchung wurden die drei wesentlichen Parameter Ionensorte, Implantationsenergie und Fluenz über große Bereiche variiert. Verwendete Ionensorten waren dabei (in aufsteigender Reihenfolge nach ihrer Atommasse) Wasserstoff, Helium, Kohlenstoff, Neon, Argon, Kupfer, Silber und Xenon, wobei Cu und Ag auch im Hinblick auf ihre antimikrobielle Wirkung ausgesucht wurden. Alle Elemente wurden jeweils mit 20, 40, 60, 80, 100, 120, 150 und 180 keV implantiert, wobei je fünf verschiedene Fluenzen ( $1 \cdot 10^{15}$ ,  $5 \cdot 10^{15}$ ,  $1 \cdot 10^{16}$ ,  $5 \cdot 10^{16}$  und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) verwendet wurden, so dass sich eine Gesamtzahl von 320 Parameterkombinationen ergab. Bei jeder Kombination wurden dabei zwei Probe-

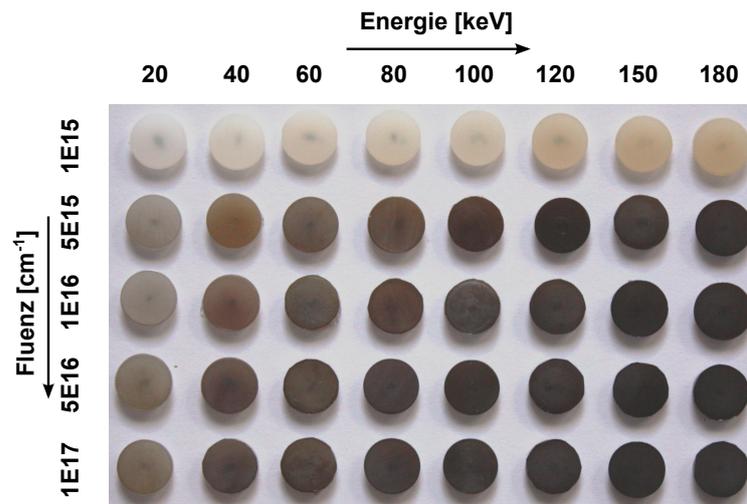
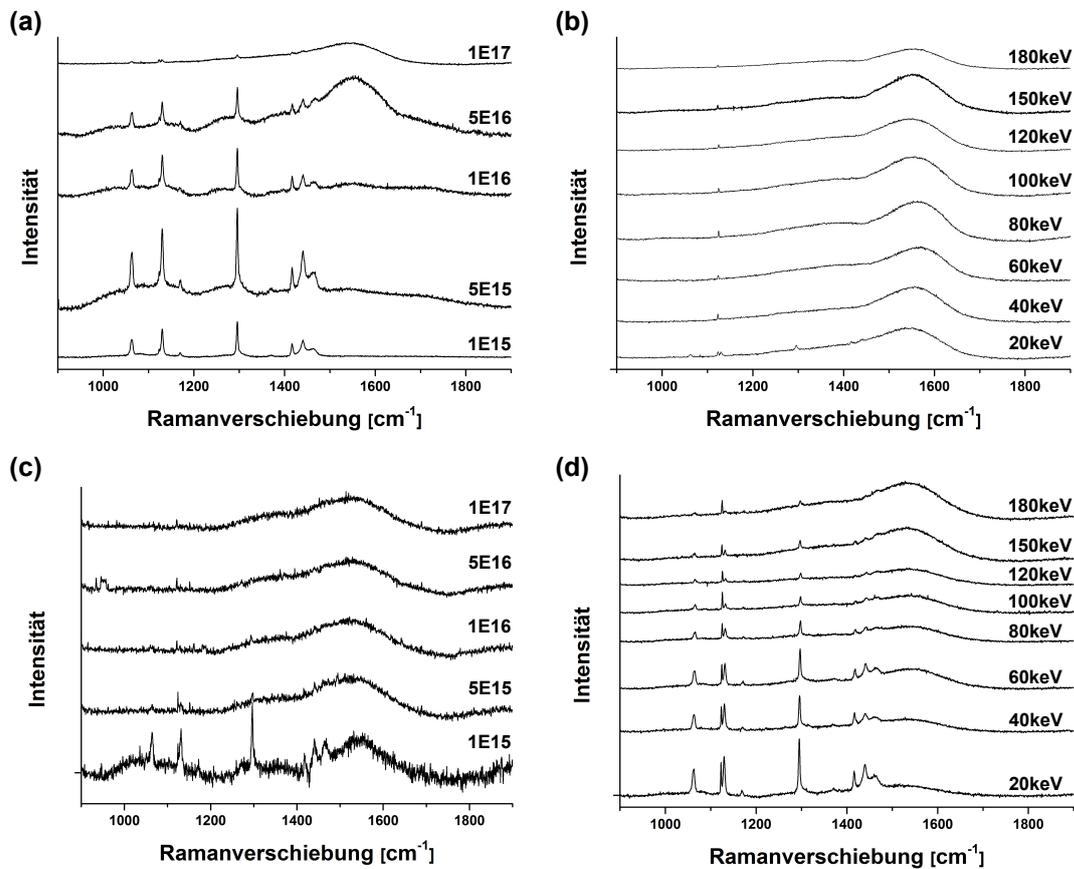


Abb. 5.24: Fotografie aller mit Neon implantierten UHMWPE-Proben.



**Abb. 5.25:** Ramanspektren implantierter UHMWPE-Oberflächen:

- (a) 20 keV Wasserstoff
- (b)  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  Wasserstoff
- (c) 40 keV Neon
- (d)  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  Xenon.

körper bestrahlt und analysiert. Abbildung 5.24 zeigt eine Fotografie des mit Neonionen implantierten Probensatzes.

Bei Betrachtung der Ramanspektren der hergestellten Proben fällt zunächst auf, dass die grundsätzliche Annahme, eine Umwandlung von UHMWPE zu amorphem Kohlenstoff mittels Ionenimplantation erreichen zu können, bestätigt werden kann. So zeigen sich für alle verwendeten Elemente bei ausreichend hohen Fluenzen und Energien die für a-C:H typischen D- und G-Banden, während die bei  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  bei allen Ionen und Energien noch erkennbaren PE-Banden mit steigender Fluenz verschwinden (siehe Abbildung 5.25). Zudem sind auf den Spektren im Übergangsbereich zwischen UHMWPE und amorphem Kohlenstoff sehr gut die breiten Banden des amorphen Polyethylens bei

1084, 1308 und  $1374\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Dies belegt die Annahme, dass zunächst eine Amorphisierung des Polymers stattfindet, welches anschließend durch Verdichtung zu DLC umgewandelt wird. Des Weiteren zeigt sich bei näherer Betrachtung, dass die PE-Banden bei den leichteren Elementen bereits im Bereich niedrigerer Fluenzen und Energien verschwinden als im Falle schwererer Ionensorten. Dies ist deutlich in den Abbildungen 5.25(b) und (d) zu erkennen, welche die Spektren der mit  $1 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$  implantierten Wasserstoff- und Xenonproben zeigen. Das bevorzugte Verschwinden der PE-Banden bei leichten Ionen und hohen Energien könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Trennung der Polymerketten, wie theoretisch erwartet, durch den in diesen Bereichen dominanten elektronischen Energieverlust bevorzugt stattfindet. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass durch die höhere Reichweite der leichten Ionen bei der Raman-spektroskopie weniger Signale aus dem außerhalb der Ionenreichweite liegenden, unbehandelten Polymer detektiert werden können. Das vollständige Verschwinden der kristallinen PE-Banden des Substrats bei steigenden Fluenzen kann zudem über die Amorphisierung und die damit einhergehende sinkende Rückstretiefe des Laserlichts erklärt werden.

Wesentlich aussagekräftiger für die Qualität der Oberflächen ist dagegen das  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Verhältnis der Spektren, da dieses den Rückschluss auf den  $\text{sp}^3$ -Gehalt der entstehenden DLC-Schichten erlaubt und aufgrund der oberflächennahen Lage der amorphisierten Schicht nicht durch die Eindringtiefe der Ionen beeinflusst wird. Die Abbildungen 5.26 und 5.27 zeigen die Werte aller hergestellten Proben, wobei die fehlenden Ergebnisse aufgrund zu geringer Intensitäten der beiden Banden nicht ermittelt werden konnten. Bei einzelnen Werten kann es dabei aufgrund der Überlagerung von bis zu drei Peaks (kristallines PE, amorphes PE, amorpher Kohlenstoff) zu relativ großen Fehlerbereichen von maximal 25% des ermittelten Verhältnisses kommen<sup>12</sup>. Dies betrifft insbesondere die Verhältnisse bei mittleren Fluenzen um  $1 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ . Die Analyse der ermittelten Werte ergibt keinen eindeutigen Zusammenhang des  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Verhältnisses mit der eingebrachten Gesamtenergiemenge, dem elektronischen oder dem nuklearen Energieeintrag. Somit kann kein globaler Parameter angegeben werden, von dem die Umwandlung abhängt.

Dennoch zeigen sich klare Abhängigkeiten der Transformation von UHMW-PE zu amorphem Kohlenstoff, insbesondere im Hinblick auf die verwendete Ionensorte. Bei Mittelung der errechneten  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Verhältnisse der jeweiligen Elemente (siehe Abbildung 5.28) wird zunächst die Sonderstellung des Kohlen-

---

<sup>12</sup>Zur besseren Übersichtlichkeit wurde hier darauf verzichtet, die Fehlerbalken in die Diagramme einzutragen.

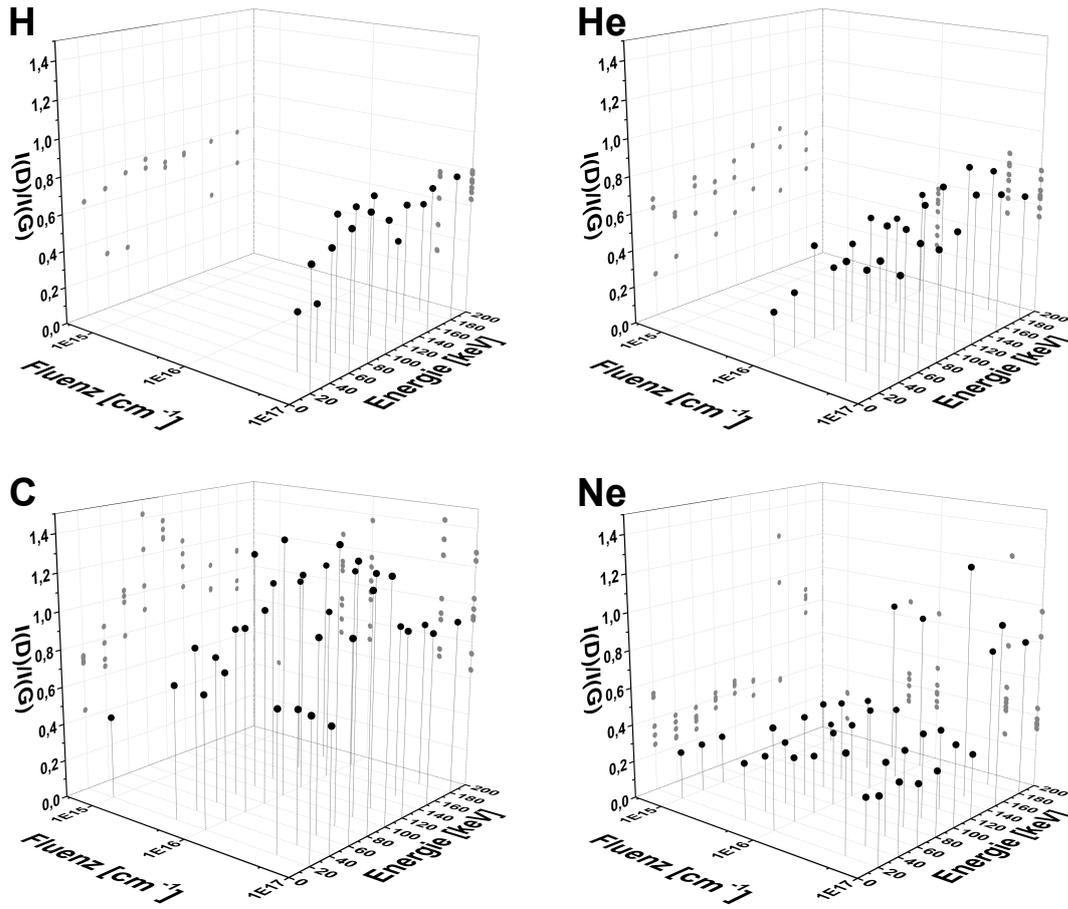


Abb. 5.26: Graphische Darstellung der  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Verhältnisse der mit H, He, C und Ne implantierten Proben.

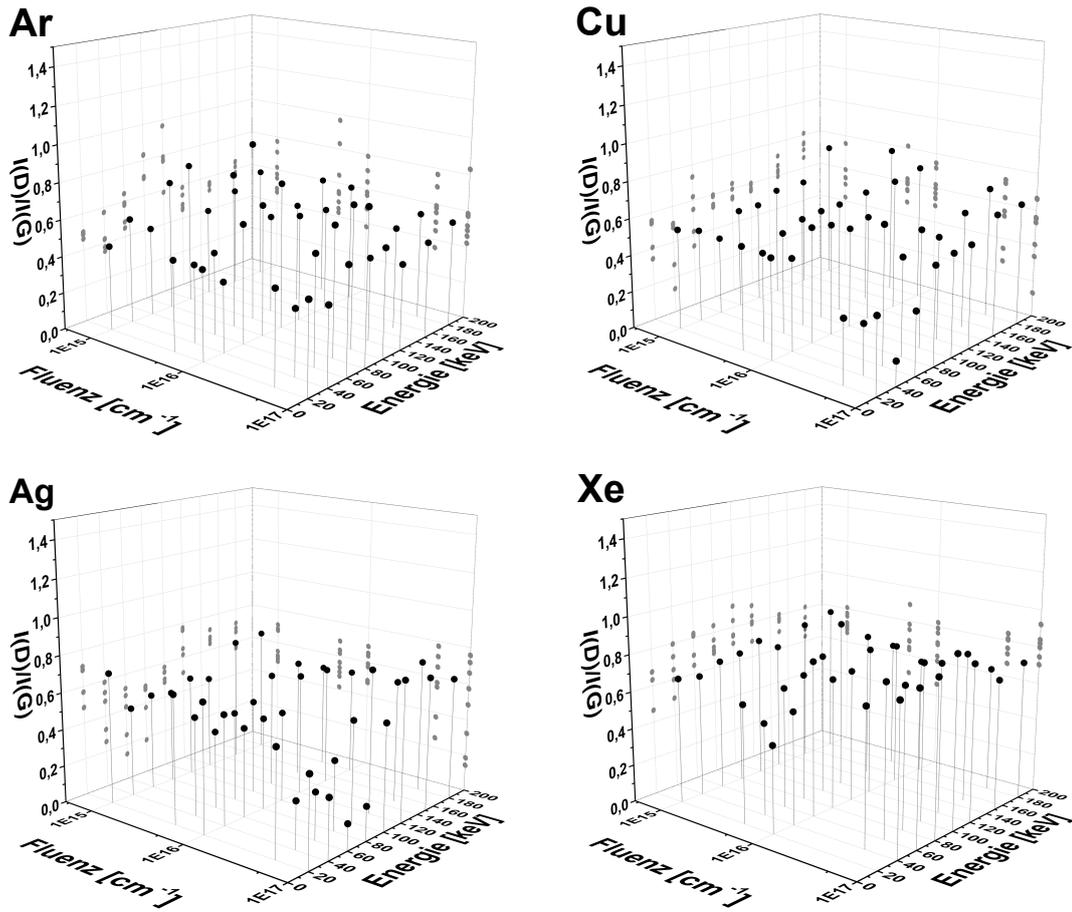
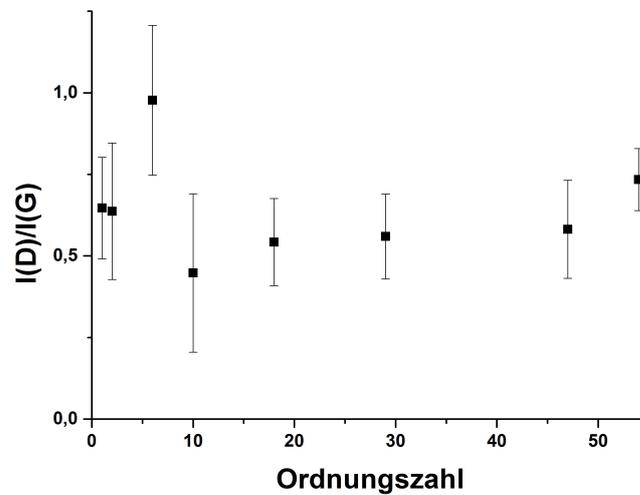


Abb. 5.27: Graphische Darstellung der  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Verhältnisse der mit Ar, Cu, Ag und Xe implantierten Proben.



**Abb. 5.28:** Mittelwert der errechneten  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Werte in Abhängigkeit der Ordnungszahl der verwendeten Ionen.

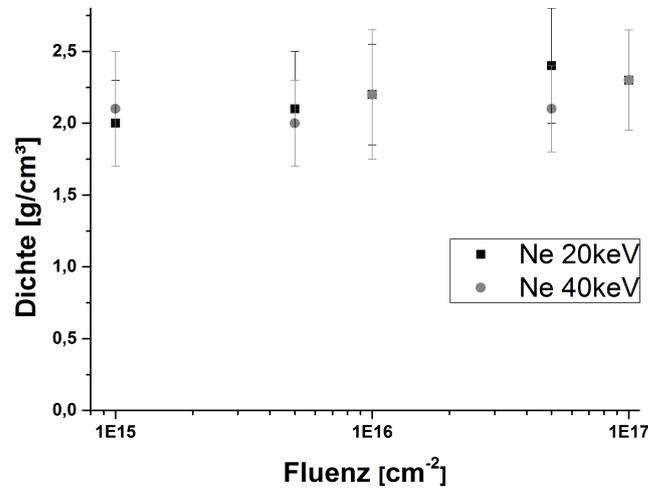
stoffs deutlich, dessen Wert mit 0,977 signifikant über denen der anderen Elemente liegt und damit aus dem Trend der anderen Ionensorten ausschert. Somit ergeben sich hier, verglichen mit den anderen Elementen, im Durchschnitt wesentlich geringere Werte für den  $sp^3$ -Gehalt. Diese Besonderheit ist vermutlich durch den Einbau der Kohlenstoffatome in die Polymermatrix begründet. Da diese eine sehr geringe Dichte aufweist und somit wenige Bindungspartner zur Verfügung stellt, binden die C-Atome nach dem Subplantationsmodell bevorzugt  $sp^2$ -hybridisiert (siehe Kapitel 2.2.3). Folglich wird hier nicht nur der ursprüngliche  $sp^3$ -Anteil durch die Implantation verringert, sondern zusätzliche  $sp^2$ -hybridisierte Atome eingefügt und somit im Vergleich zu den anderen Elementen ein signifikant höheres  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Verhältnis erreicht. Bei Vernachlässigung der Ergebnisse des Kohlenstoffs ist zu erkennen, dass der Durchschnitt der  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Verhältnisse im Bereich von Neon ein Minimum erreicht, während es bei leichteren und sehr schweren Ionen ansteigt. Dies entspricht den in Kapitel 2.2.4 vorgestellten und für die Beschichtung der Metalloberflächen verwendeten Erkenntnissen der Umwandlung von PVP zu amorphem Kohlenstoff. Die Verwendung leichterer Elemente führt nach dem Umwandlungsmodell durch den dominierenden elektronischen Energieverlust zu verstärkter Vernetzung und Amorphisierung, welche allerdings aufgrund der fehlenden Verdichtung bevorzugt  $sp^2$ -hybridisierte C-Atome ausbildet. Im Gegensatz dazu bewirkt der dominante nukleare Energieverlust bei den schwereren Ionen Kettentrennung

und Polymerdegradation, welche in der Konsequenz aufgrund der fehlenden Amorphisierung ebenfalls zu geringeren  $sp^3$ -Anteilen führt.

Bei Betrachtung der Abhängigkeit von Energie und Fluenz kann trotz der teils großen Streuung jeweils ein Anstieg des  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Verhältnisses bei Erhöhung der beiden Parameter festgestellt werden. Somit konnten bei den geringsten Werten für Fluenz und Ionenenergie durchgehend die höchsten  $sp^3$ -Anteile erreicht werden, während eine Steigerung jeweils zu einem Absinken des  $sp^3$ -Gehalts führte. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass bei den leichten Elementen die niedrigsten Parameter nicht für eine Umwandlung ausreichen. Dieses Verhalten stimmt gut mit der Theorie des Subplantationsmodells überein, da das reine Polymer 100%  $sp^3$ -hybridisierte Atome aufweist, welche durch die Ionenbestrahlung mit steigender Fluenz sukzessive zu  $sp^2$ -Bindungen umgewandelt werden. Somit besteht der höchste  $sp^3$ -Anteil des amorphen Kohlenstoffs zu Beginn der Umwandlung. Des Weiteren führt die dominierende nukleare Abbremsung bei niedrigeren Energien zu einer erhöhten Verdichtung des Polymers und somit zu einem langsameren Absinken des  $sp^3$ -Gehalts. Zusammengefasst bedeutet dies, dass die besten Parameter für die Umwandlung von UHMWPE zu DLC durch eine Neonimplantation mit 20 bis 40 keV gegeben sind. Bei einer sehr niedrigen Fluenz ergeben sich aufgrund der fortschreitenden  $sp^2$ -Bildung zwar die höchsten  $sp^3$ -Anteile, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall die Umwandlung des Polymers noch nicht vollständig abgeschlossen ist und folglich eine höhere Fluenz notwendig ist. Dies kann jedoch mit dem verwendeten Versuchsaufbau nicht überprüft werden, da nicht genau bekannt ist, aus welcher Tiefe die detektierten PE-Signale stammen. In der durchgeführten Versuchsreihe lagen die niedrigsten Werte für  $\frac{I(D)}{I(G)}$ , welche bei  $1 \cdot 10^{15}$  Neonionen mit 20 und 40 keV auftraten, bei 0,25. Dies entspricht einem  $sp^3$ -Anteil von etwa 60 bis 70%. Dieser Wert stimmt mit der Lage des G-Peaks überein, welcher bei beiden Proben bei  $1525 \text{ cm}^{-1}$  liegt und somit in etwa den gleichen  $sp^3$ -Gehalt anzeigt. Folglich entsteht bei diesen Parametern aufgrund des hohen  $sp^3$ -Anteils sogar das im Vergleich zu a-C:H härtere ta-C:H.

Wie bereits in Kapitel 5.1.3 für die Beschichtungen der metallenen Substrate erläutert, wurde auch bei den hier beschriebenen edelmetallhaltigen Proben eine Untersuchung hinsichtlich des Einflusses des oberflächenverstärkten Ramaneffekts durchgeführt. Die zu diesem Zweck vorgenommenen Messungen bei variierten Laserleistungen zeigten jedoch auch bei den polymeren Substraten keinen Einfluss des SERS-Effekts auf das  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Verhältnis.

Eine genaue Untersuchung der Dichte der entstehenden Schichten mittels RBS war aufgrund des Versuchsdesigns nicht möglich, da die Schichtdicken



**Abb. 5.29:** Errechnete Dichte der mit 20 beziehungsweise 40 keV Neon implantierten Schichten.

nicht bekannt waren. Eine Simulation der Ionenreichweiten mittels SRIM reicht zur Dickenbestimmung nicht aus, da hier mögliche Sputtereffekte sowie atomare Umordnungsprozesse nicht berücksichtigt werden. Dennoch wurde für die beiden besten Implantationsparameter, 20 und 40 keV Neon, eine Abschätzung der resultierenden Dichte aus den RBS-Spektren durchgeführt. Hierfür wurde die Dichte aus dem Quotienten der ermittelten Flächenbelegung und der simulierten Reichweite berechnet. Es ergaben sich für alle zehn Proben im Mittel Werte von  $2,2 \text{ g/cm}^3$ , wobei mit steigender Fluenz eine leicht höhere Dichte zu erkennen war (siehe Abbildung 5.29). Aufgrund des großen Fehlerbereichs kann jedoch nicht sicher belegt werden, dass steigende Fluenzen tatsächlich – in Übereinstimmung mit der Theorie des Umwandlungsmodells – zu höheren Dichten führen.

Die Betrachtung der ermittelten Nanohärten, welche in den Abbildungen 5.30 und 5.31 dargestellt sind, ergibt ein im Vergleich zu den Ergebnissen der Ramanmessungen deutlich abweichendes Bild. So zeigt sich hier eine klare Abhängigkeit der Härte von der Ordnungszahl des implantierten Ions sowie von Fluenz und Energie. Dabei muss beachtet werden, dass die Eindringtiefen des Nanoindenters aufgrund des gerätebedingten Kraftminimums von 1 mN mehr als 10% der Schichtdicken betragen. Somit geben die gemessenen Werte nicht die Härte der Schichten, sondern des Gesamtsystems, bestehend aus der bestrahlten Oberfläche und der darunter liegenden Polymerschicht, wieder. Die

höchsten Nanohärten von bis zu 1,92 GPa ergaben sich bei Wasserstoffimplantation mit möglichst hohen Energien und Fluenzen, während bei schwereren Ionen die Härte signifikant abnahm und die Werte des unbehandelten Polymers (0,04 GPa) erreichte. Eine genaue Betrachtung lässt eine Steigerung der Nanohärte bei kleinen  $\frac{S_n}{S_e}$ -Verhältnissen sowie bei gleichzeitigem hohem Gesamtenergieeintrag  $S_{ges}$  erkennen. Dies bedeutet, dass die gemessene Nanohärte bei möglichst leichten Kernen und hohen Energien (kleines  $\frac{S_n}{S_e}$ ) sowie hohen Fluenzen (höherer Energieeintrag) maximal wird. Somit erreicht die gemessene Nanohärte bei möglichst hohem elektronischen und gleichzeitigem minimalem nuklearen Energieeintrag ihr Maximum. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.32 graphisch dargestellt. Daraus lässt sich schließen, dass die Umwandlung des Polymers zu DLC für die mechanische Belastbarkeit des Gesamtsystems einer bestrahlten UHMWPE-Oberfläche nicht von Belang ist. Stattdessen führt die verstärkte Vernetzung des Polymers durch den elektronischen Energieeintrag zu besseren Härtewerten, während sich der nukleare Energieeintrag, welcher die Kettentrennung und die Verdichtung des Polymers bewirkt, negativ auf die mechanische Stabilität des Systems auswirkt.

Bei der lichtmikroskopischen Untersuchung der bestrahlten Substrate (siehe Abbildung 5.33) zeigte sich die Ursache dieses mechanischen Verhaltens. So entstanden mit zunehmendem nuklearen Energieverlust vermehrt Risse in den Oberflächen, die sich bei den verwendeten Plättchen radial von der Mitte zu den Randbereichen ausbreiteten. Dies lässt darauf schließen, dass die Verdichtung der Oberfläche zu Verspannungen in der Schicht führt, welche dadurch spröde und brüchig wird. Somit bietet diese Schicht dem Nanoindenter weniger Widerstand, da sie unter Lastaufbringung zerbricht.

Aus diesem Verhalten lässt sich folgern, dass für eine mechanische Anwendung der ionenbestrahlten UHMWPE-Oberflächen die Umwandlung zu DLC eine untergeordnete Rolle spielt. Stattdessen führt die reine Vernetzung der Polymerketten durch hohen elektronischen Energieeintrag, verbunden mit einer möglichst geringen Kettentrennung und Verdichtung durch nuklearen Energieverlust, zu optimalen Härtewerten des Gesamtsystems.

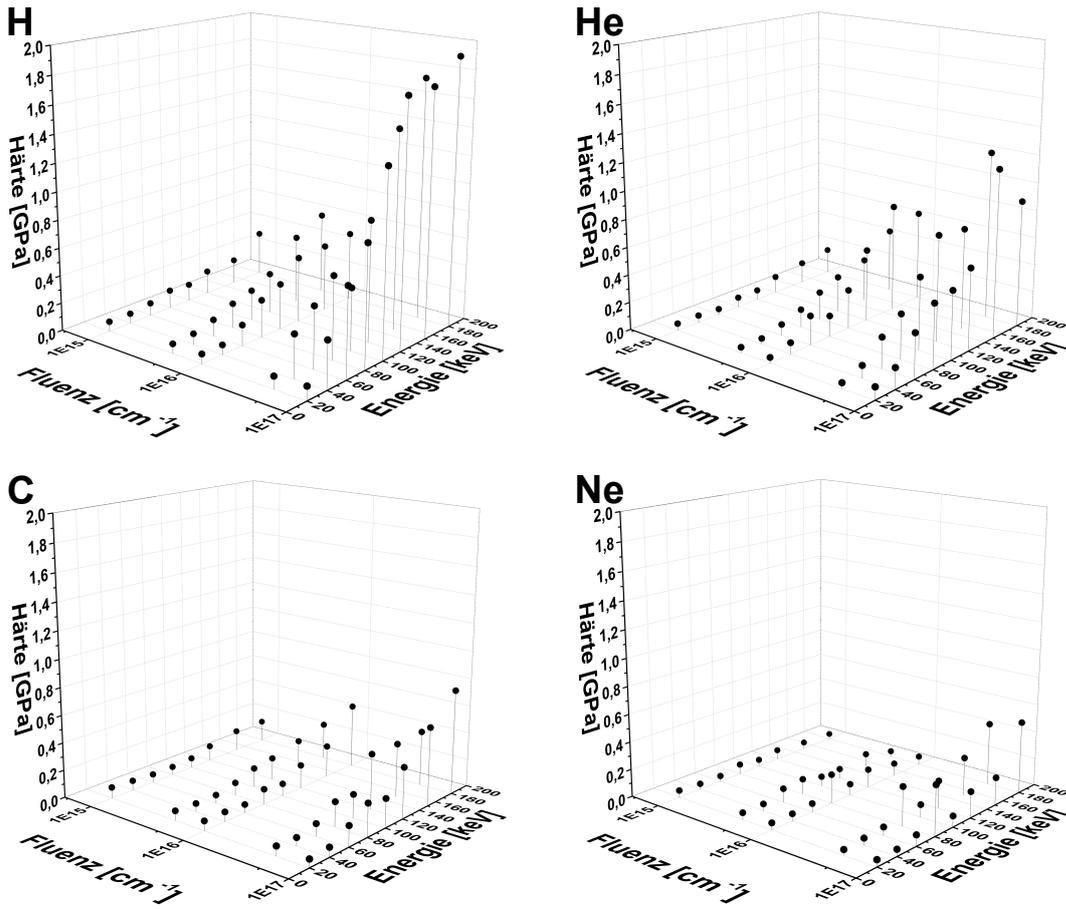


Abb. 5.30: Graphische Darstellung der gemessenen Nanohärte der mit H, He, C und Ne implantierten Proben.

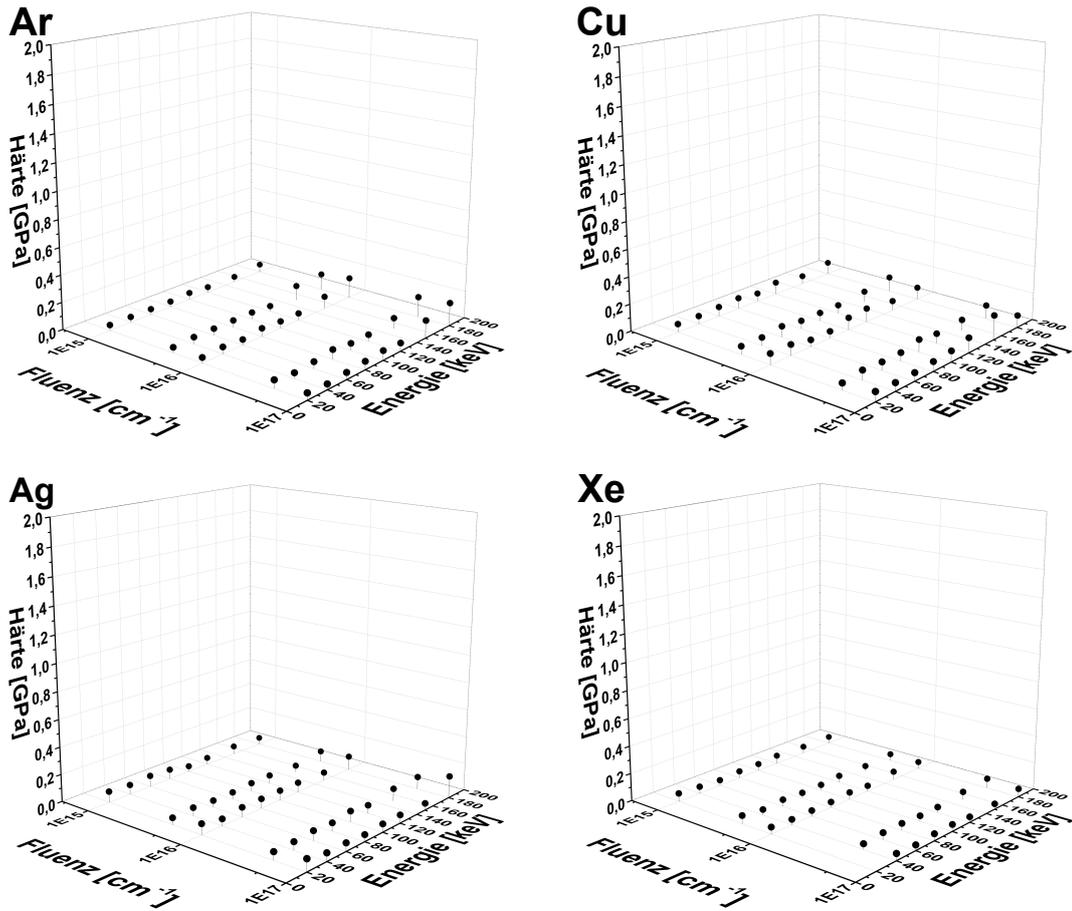
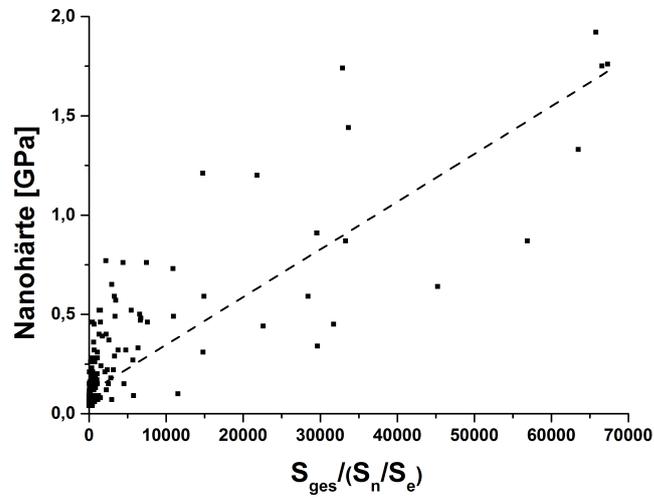
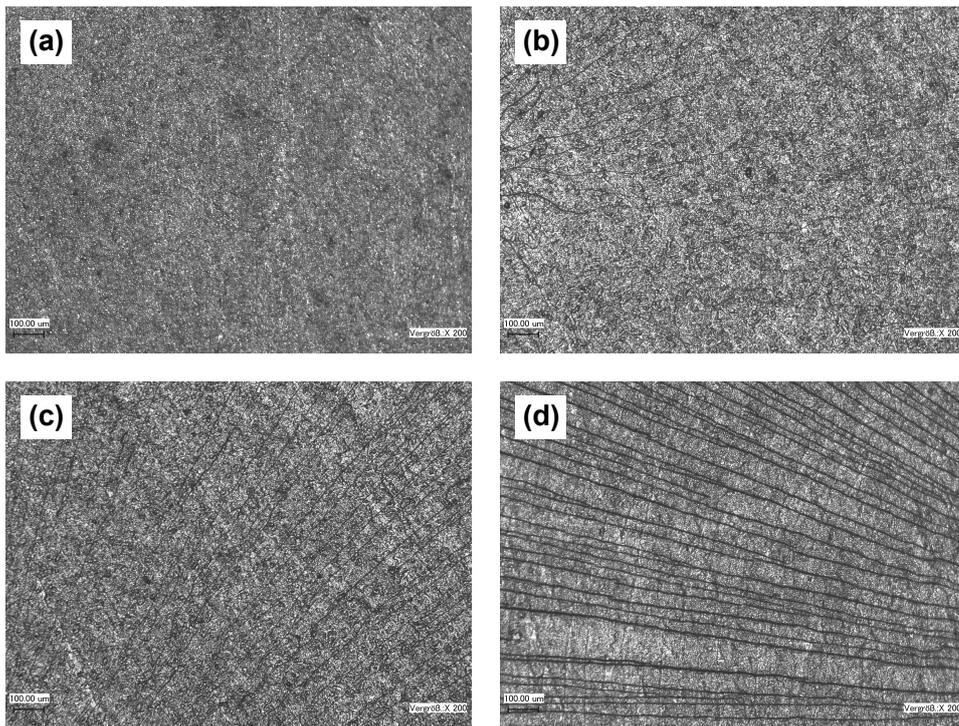


Abb. 5.31: Graphische Darstellung der gemessenen Nanohärte der mit Ar, Cu, Ag und Xe implantierten Proben.



**Abb. 5.32:** Gemessene Nanohärte über dem Quotienten aus  $S_{ges}$  und  $\frac{S_n}{S_e}$  mit Trendlinie zur Veranschaulichung des Verlaufs.



**Abb. 5.33:** Mikroskopische Aufnahmen der behandelten UHMWPE-Oberflächen:

- (a)  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  180 keV Wasserstoff
- (b)  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  180 keV Wasserstoff
- (c)  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  180 keV Neon
- (d)  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  180 keV Xenon.

### Plasmaimmersions-Ionenimplantation

Aufgrund der beabsichtigten Anwendung des Verfahrens auf dreidimensionale Implantatbestandteile wurden die durch konventionelle Ionenimplantation gewonnenen Erkenntnisse im Anschluss in der Plasmaimmersions-Ionenimplantation untersucht. Hierfür wurden UHMWPE-Probenplättchen mit  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  Wasserstoff- und Neonionen bestrahlt. Diese Parameter wurden gewählt, da sie bei der Beamline-Implantation zu maximaler Härte (Wasserstoff) und maximalem  $\text{sp}^3$ -Gehalt (Neon) der entstehenden Schichten führten. Als Implantationsenergie wurde das gerätebedingte Maximum von 20 keV verwendet, bei einer Pulsfrequenz von 200 Hz und einer Pulsdauer von 5  $\mu\text{s}$ . Dabei ergab die Neonimplantation ein  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Verhältnis von 0,52, welches somit um 0,16 höher lag als bei der Beamline-Implantation mit gleichen Parametern (siehe Tabelle 5.7). Analog verschob sich auch die Lage des G-Peaks zu höheren Werten und bewegte sich von  $1521 \text{ cm}^{-1}$  zu  $1527 \text{ cm}^{-1}$ . Die Wasserstoffimplantation führte ebenfalls zu einer leichten Erhöhung des  $\frac{I(D)}{I(G)}$ -Verhältnisses von 0,64 auf 0,72 und der Lage des G-Peaks von 1543 auf  $1549 \text{ cm}^{-1}$ . Dies stimmt mit den Erkenntnissen von Schwarz überein, der bei der Umwandlung von PVP durch Ionenimplantation ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Werten beim Übergang auf die PIII feststellte [56]. Nach Robertson ergibt sich aus den gemessenen Werten ein im Vergleich zur konventionellen Ionenimplantation deutlich niedrigerer  $\text{sp}^3$ -Gehalt von etwa 50% für Neon und 35% für Wasserstoff [10]. Dies hängt vermutlich mit den für die PIII typischen, niederenergetischen Ionen zusammen, welche durch ihren zu geringen elektronischen Energieeintrag das Polymer nicht ausreichend verdichten. Insgesamt kann jedoch aus den Ergebnissen der Ramanspektroskopie gefolgert werden, dass auch in der PIII bei geeigneten Parametern eine Transformation des Polymers zu DLC stattfindet.

Messwert	Konv. Implanter		PIII	
	H	Ne	H	Ne
$\frac{I(D)}{I(G)}$	0,64	0,36	0,72	0,52
Lage (G) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	1543	1521	1549	1527
Nanohärte [GPa]	0,10	0,05	0,09	0,05

**Tab. 5.7:** Physikalische Messwerte der behandelten UHMWPE-Oberflächen nach Wasserstoff- und Neonimplantation (20 keV,  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) im konventionellen Implanter und in der PIII.

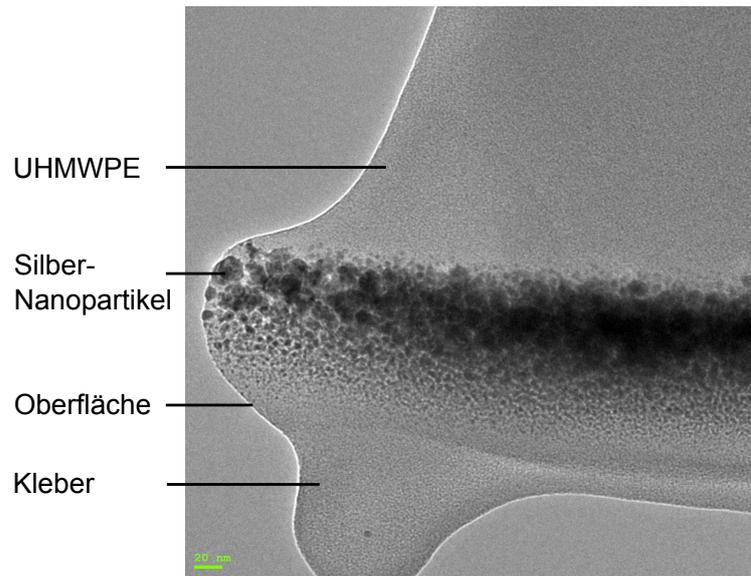
Der Vergleich der gemessenen Nanohärten lieferte im Fehlerbereich nahezu keine Veränderung. Während die Härte der Ne-Proben mit 0,05 GPa bei beiden Implantationsmethoden identisch war, konnte bei der plasmabasierten H-Implantation ein im Vergleich zur konventionellen Ionenimplantation (0,10 GPa) geringfügig niedrigerer Wert (0,09 GPa) gemessen werden. Da in diesem niedrigen Messbereich der instrumentale Fehler des verwendeten Nanoindenters bei 0,02 GPa liegt, kann hier keine Aussage über eine Veränderung der Schichthärte getroffen werden. Aus den Ergebnissen der konventionellen Ionenimplantation, welche eine Erhöhung der Härte für größere Implantationsenergien zeigt, lässt sich jedoch schließen, dass die niederenergetischen Anteile der PIII sich eher negativ auf die Nanohärte des Systems auswirken. Aufgrund der gerätebedingten Begrenzung der Implantationsspannung auf 20 keV konnten somit im Rahmen dieser Arbeit die im Ionenimplanter erreichten Härtewerte von über 1 GPa in der PIII nicht erzielt werden. Dennoch bedeutet die gemessene Härte von 0,09 GPa bei der H-Implantation eine Steigerung um 125% im Vergleich zu unbehandelten UHMWPE-Oberflächen (0,04 GPa).

### 5.2.3 Implantation von Edelmetallionen

Wie bereits mehrfach beschrieben, bestand eines der Hauptziele dieser Arbeit darin, die Oberflächen medizinischer Implantate antimikrobiell auszurüsten, wobei hierfür im Fall der polymeren Bauteile die Ionenimplantation von Kupfer und Silber als Ansatz gewählt wurde.

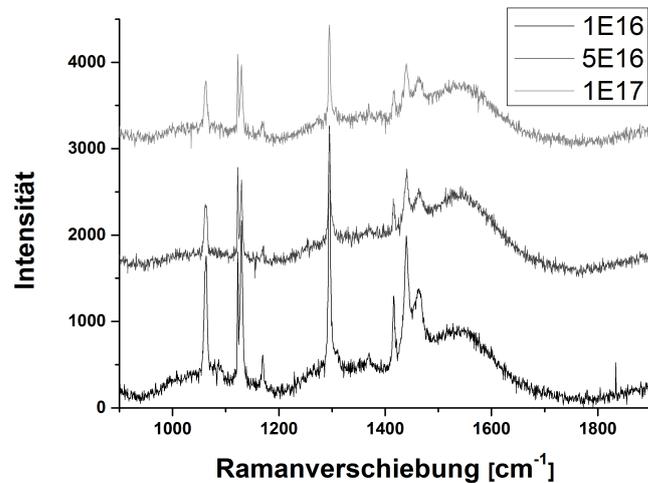
Wie in Kapitel 5.2.2 dargestellt, führte die Implantation von Ag und Cu zwar zur Ausbildung amorphem Kohlenstoffs, jedoch mit im Vergleich zu Neon relativ geringem  $sp^3$ -Anteil. Dies gilt insbesondere bei den für eine biologische Wirksamkeit notwendigen hohen Fluenzen. Zudem ergab sich bei Ag- und Cu-Implantation für das Gesamtsystem aus behandelter Oberfläche und darunterliegendem Polymer keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Daraus folgt, dass zur Erzeugung mechanisch verbesserter und zugleich antimikrobiell wirksamer Polymeroberflächen ein zweistufiger Prozess unter Verwendung zweier verschiedener Ionensorten notwendig ist. Nachdem die mechanische Komponente in den vorhergehenden Kapiteln eingehend untersucht wurde, wird im Folgenden die biologische Wirkung der Implantation von Cu und Ag analysiert.

Von besonderem Interesse war dabei zunächst die Wechselwirkung der Ionen mit der umgebenden Polymermatrix. Hierfür wurden TEM-Querschnittsproben der implantierten Polymeroberflächen angefertigt, um feststellen zu kön-



**Abb. 5.34:** TEM-Querschnittsaufnahme einer mit 100 keV und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  Silberionen implantierten UHMWPE-Oberfläche

nen, ob die Edelmetallionen in die Matrix integriert werden oder zu Metallpartikeln agglomerieren. Die präparierten Proben erwiesen sich dabei unter dem Elektronenstrahl des Mikroskops als äußerst instabil und zersetzten sich meist, bevor sie betrachtet werden konnten. Dennoch gelang es, bei einer Ag-implantierten Probe mit einer Energie von 100 keV und einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  eine TEM-Aufnahme anzufertigen, welche eindeutig die Segregation der implantierten Ionen und die daraus folgende Agglomeration zu Silbernanopartikeln unter der Oberfläche zeigt (siehe Abbildung 5.34). Dieses Verhalten ist für eine Silberfreisetzung ideal, da hierdurch das Edelmetall (wie bei den vorgestellten Beschichtungen für die metallenen Substrate) als Nanopartikel vorliegt und somit gut in Lösung gehen kann. Ein Einbau der Ionen in das Polymergitter hätte dagegen eine Freisetzung verhindert. In der Abbildung ist zudem zu erkennen, dass die Nanopartikel bei Verwendung hoher Implantationsenergien deutlich unter der Oberfläche liegen und somit nicht zu einer Freisetzung beitragen können. Dies wurde auch durch die biologischen Untersuchungen bestätigt, welche lediglich bei mit geringen Energien implantierten Probekörpern eine antimikrobielle Wirksamkeit nachweisen konnten (siehe Kapitel 5.2.5). Da diese Analysen zudem eine zu geringe antibakterielle Wirkung von Cu-implantierten Oberflächen aufzeigten, wurde in der Folge beschlossen, umfangreiche Untersuchungen zur Metallfreisetzung und biologischen Wirkung ausschließlich an mit 10 keV Silberionen implantierten Probekörpern durchzuführen.



**Abb. 5.35:** Ramanspektren der mittels PIII mit 10 keV Ag implantierten UHMW-PE-Oberflächen.

Aufgrund der Tatsache, dass der verwendete Ionenimplanter bei diesen Parametern nur sehr geringe Strahlströme lieferte und hochfluente Prozesse teils mehr als eine Woche gedauert hätten, wurde für die niederenergetische Implantation von Silberionen direkt auf die PIII zurückgegriffen. Dabei wurde eine Implantationsspannung von 5 kV gewählt, da hierdurch die Mehrzahl der Ionen mit 10 keV implantiert wird (siehe Kapitel 3.2.2). Als Fluenzen wurden  $1 \cdot 10^{16}$ ,  $5 \cdot 10^{16}$  und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  gewählt, da niedrigere Werte bei den ersten biologischen Untersuchungen keine Wirksamkeit zeigten.

Ramanspektroskopische Untersuchungen der auf diese Weise behandelten Oberflächen zeigten das gleiche Verhalten wie die niederenergetisch im Implanter bestrahlten Proben (siehe Abbildung 5.35). So sind sowohl die Peaks des amorphen Kohlenstoffs als auch die Polyethylenbanden zu erkennen, deren Intensität mit zunehmender Fluenz abnimmt. Peaklagen und -verhältnisse der D- und G-Peaks unterscheiden sich dabei nur minimal und lassen auf einen  $\text{sp}^3$ -Gehalt der Schichten von etwa 45% schließen. Nanohärtemessungen der so hergestellten Beschichtungen ergaben bei allen drei Probekörpern Werte von  $0,08 \pm 0,02 \text{ GPa}$ . Somit lieferte die Implantation mittels PIII die aus den vorhergehenden Versuchen (siehe Kapitel 5.2.2) erwarteten Werte.

Des Weiteren wurden zur Simulation des angesprochenen zweistufigen Prozesses im Implanter mit 180 keV und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  Wasserstoff sowie mit 20 keV und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  Neon bestrahlte Probenplättchen verwendet, welche anschlie-

ßend in der PIII mit den beschriebenen 10 keV und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  Silberionen behandelt wurden. Hierbei ergaben sowohl Ramanspektroskopie als auch Härtemessungen im Fehlerbereich keine Unterschiede vor und nach der Ag-Implantation. Dies könnte bedeuten, dass eine solche Implantation tatsächlich keine Veränderungen in der bereits behandelten Oberfläche bewirkt. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Änderung der Messwerte durch die geringe Eindringtiefe der Ionen so klein ausfällt, dass sie durch die Messmethoden nicht aufgelöst werden kann.

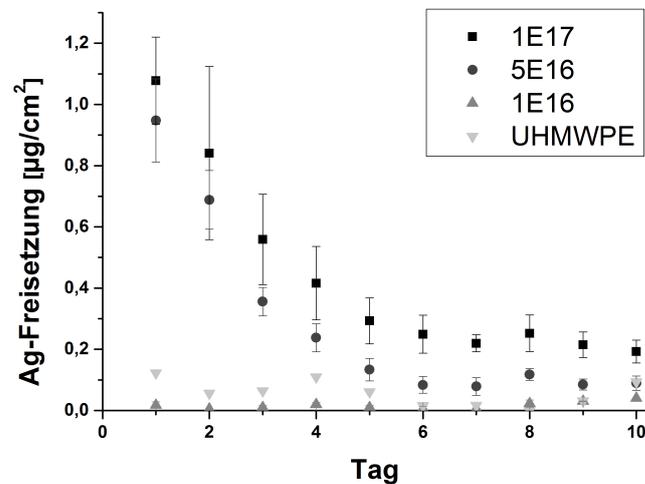
Nachdem nun die physikalischen Ergebnisse der Ag-implantierten Polymeroberflächen dargestellt wurden, folgt im nächsten Kapitel die Untersuchung der für die biologische Wirkung maßgeblichen Silberfreisetzung dieser Proben.

#### 5.2.4 Kinetik der Silberfreisetzung

Die Bestimmung der Silberfreisetzung erfolgte, wie zuvor bei den beschichteten metallenen Substraten, über die in Kapitel 4.7 vorgestellte Methode. Hierbei wurden die in Paraffin eingebetteten Probekörper für zehn Tage in PBS inkubiert, während die Flüssigkeit alle 24 Stunden ausgetauscht wurde. Die Untersuchung des Silbergehalts der PBS-Lösungen erfolgte wiederum mittels ICP-OES.

Nachdem erste biologische Untersuchungen bereits gezeigt hatten, dass implantierte Silberfluenzen unter  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  keine erkennbare biologische Wirksamkeit aufweisen, wurden zur Bestimmung der Silberfreisetzungskinetik die in Kapitel 5.2.3 dargestellten, in der PIII mit 10 keV Ag-Ionen bestrahlten UHMWPE-Proben verwendet, welche Fluenzen von  $1 \cdot 10^{16}$ ,  $5 \cdot 10^{16}$  und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (Probenbezeichnungen *1E16*, *5E16* und *1E17*) enthielten. Zudem wurden unbehandelte UHMWPE-Plättchen als Referenz eingesetzt.

In einem ersten Versuch lag die gemessene freigesetzte Silbermenge der Probe *5E16* am ersten Tag höher als bei *1E17*. Dies widersprach jedoch völlig den biologischen Untersuchungen und war möglicherweise durch Droplets begründet, welche trotz des Magnetfilters auf die Oberfläche der Probekörper gelangen konnten. Deshalb wurde in der Folge beschlossen, die behandelten Polymerplättchen analog zu den metallenen Substraten nach der Ionenimplantation kurz mit destilliertem Wasser abzuspülen, um mögliche leicht lösliche Verunreinigungen zu entfernen. Bei der anschließenden Wiederholung des angesprochenen Versuchs zeigten die Oberflächen auch an Tag 1 das erwartete Ergebnis. Die gemessenen Silbergehalte der PBS-Lösungen sind in Abbildung 5.36 dargestellt.



**Abb. 5.36:** Gemessene Silberfreisetzung pro Fläche der silberhaltigen Proben *1E16*, *5E16* und *1E17* sowie der unbehandelten UHMWPE-Referenz.

Dabei ist zu erkennen, dass die Proben *5E16* und *1E17* ein ähnliches Freisetzungsverhalten wie die polierten Titanproben aufweisen (vergleiche Kapitel 5.1.4). So zeigt das Abklingverhalten einen exponentiellen Verlauf, der im Gegensatz zum stufenartigen Abfall nach dem ersten Tag bei den rauen Titanproben steht. Daraus kann geschlossen werden, dass der besondere Freisetzungsverlauf der korundgestrahlten Titanproben tatsächlich auf deren spezielle Oberflächentopografie zurückzuführen ist.

Die Proben *5E16* und *1E17* zeigten mit 0,948 beziehungsweise 1,078  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  am ersten Tag Messwerte in der Größenordnung der metallenen Proben *B* und *C*, welche 1,7 beziehungsweise 0,9% Silber in der Beschichtung enthielten. Besonders auffallend ist das Freisetzungsverhalten der am niedrigsten dosierten Probe *1E16*, deren Werte an allen Tagen unter der Nachweisgrenze des verwendeten ICP-OES lagen. Aus diesem Grund ergab sich im Fall der Polymerproben keine lineare Abhängigkeit der Freisetzung von der Silberfluenz, wie sie bei den metallenen Substraten beobachtet wurde. Stattdessen scheint die Überschreitung einer Schwellenfluenz notwendig zu sein, um eine Ag-Freisetzung zu erreichen. Möglicherweise beginnt erst ab einer solchen Schwelle die Bildung genügend großer Nanopartikel, welche eine Freisetzung ermöglichen. Somit kann bei den Polymerproben keine auf die Fluenz normierte Ag-Freisetzung angegeben werden.

Zusammengefasst zeigen auch die hergestellten Polymerproben ein für den Einsatz als Implantatbeschichtung ideales Freisetzungverhalten, welches initiale Infektionen während und kurz nach der Operation bekämpfen kann und anschließend innerhalb kurzer Zeit die Freigabe des für die Körperzellen schädlichen Silbers einstellt. Auch im Fall der behandelten UHMWPE-Oberflächen wurden deshalb biologische Untersuchungen zur antimikrobiellen Wirksamkeit der Probekörper durchgeführt, um diese mit der Silberfreisetzung korrelieren zu können. Des Weiteren wurden, wie zuvor bereits bei den metallenen Substraten, biomechanische Tests durchgeführt, um die mechanische Eignung als Implantatbeschichtung festzustellen. Diese biologisch-medizinischen Untersuchungen werden im folgenden Kapitel dargestellt.

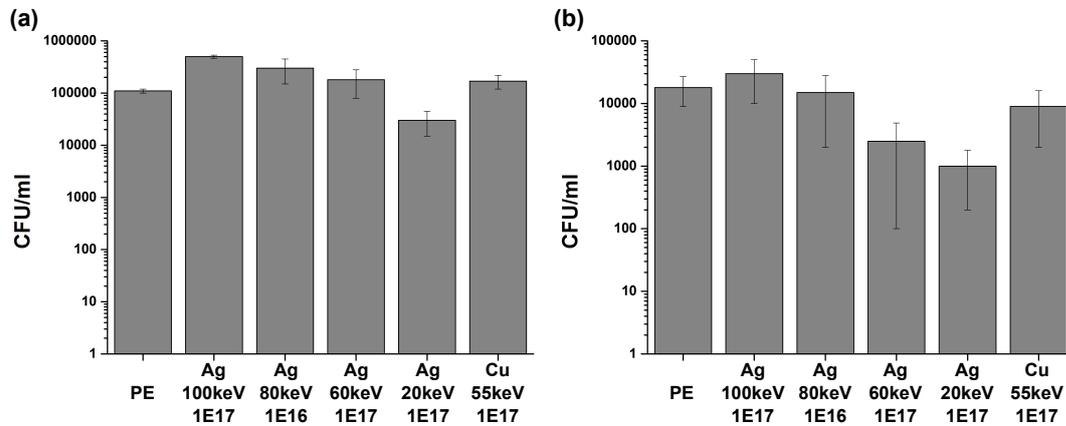
### 5.2.5 Biologische Wirkung und Eignung als Implantatbeschichtung

Die im Folgenden dargestellten biologischen und medizintechnischen Untersuchungen der beschichteten Probekörper wurden – mit Ausnahme der mikroskopischen Untersuchungen – im Rahmen des interdisziplinären Projekts, in das diese Arbeit eingebunden war, vom Lehrstuhl für Orthopädie und Sportorthopädie des Klinikums rechts der Isar der Technischen Universität München durchgeführt.

#### Antimikrobielle Wirksamkeit

Die Untersuchung der antimikrobiellen Wirksamkeit der behandelten UHMWPE-Oberflächen erfolgte analog zu den in Kapitel 5.1.5 ausführlich dargestellten Analysen der Metallsubstrate. Hierzu wurden die Polymerproben in Paraffin eingebettet und mit 1 ml Bakteriensuspension für 24 Stunden bei 37,2°C inkubiert. Dabei wurde als Testkeim das klinisch relevanteste Bakterium *S. epidermidis* mit einer Konzentration von  $10^5$  koloniebildenden Einheiten pro Milliliter (CFU/ml) verwendet. Anschließend wurden die nach dieser Zeit überlebenden Bakterien auf den Oberflächen und im Überstand gezählt.

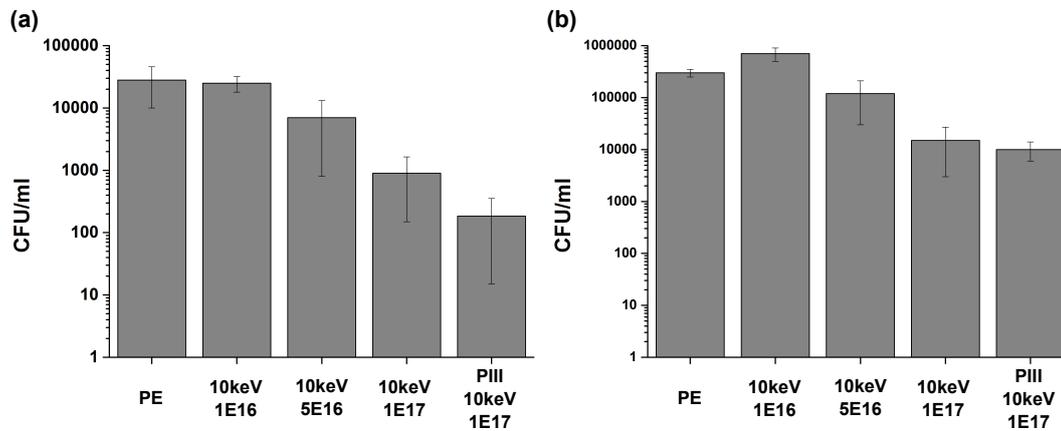
Zunächst wurde die Abhängigkeit der antibakteriellen Wirkung von der Implantationstiefe der Ionen erforscht, welche sich durch die Implantationsenergie und die Ionensorte ergibt. Hierfür erfolgte eine Behandlung der PE-Substrate mit  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  Silberionen, wobei Energien von 20, 60, 80 und 100 keV verwendet wurden. Somit variierten die simulierten Eindringtiefen der Ionen von 31,3 bis 93,3 nm. Zusätzlich wurde eine weitere Probe mit 55 keV Kupferionen be-



**Abb. 5.37:** Vergleich des Wachstums von *S. epidermidis* (a) auf der Oberfläche und (b) im Kulturmedium verschieden behandelter PE-Probekörper.

strahlt, da diese Ionen mit 79 nm die gleiche Eindringtiefe wie 80 keV Ag-Ionen besitzen und somit eine gute Vergleichbarkeit dieser beiden Proben möglich gewesen wäre. Allerdings wurde nach Durchführung der biologischen Untersuchungen bei der Überprüfung der Implantat-Aufzeichnungen festgestellt, dass die 80 keV Ag-Proben irrtümlich nur mit einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  behandelt wurden und eine Vergleichbarkeit somit nur bedingt gegeben ist.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche in Abbildung 5.37 dargestellt sind, belegen eindeutig die Abhängigkeit der antibakteriellen Wirkung von der Eindringtiefe der Ionen. Dabei zeigten insbesondere die mit hoher Energie implantierten Proben keine oder nur geringe inhibierende Wirkungen auf die Bakterien. Bei einer Implantation mit 100 keV war die antimikrobielle Wirkung der Ag-Ionen sogar so gering, dass die Keimzahl im Vergleich zur unbehandelten Probe zunahm. Dies ist vermutlich auf die Amorphisierung der Oberfläche und die damit einhergehende steigende Biokompatibilität zurückzuführen, während durch die zu tiefe Implantation zu wenig Silber freigesetzt wird. Im Gegensatz dazu zeigte die mit 20 keV implantierte Polymeroberfläche eine deutliche Reduktion der haftenden Keime um über eine Größenordnung. Im Überstand konnte dagegen bei keiner der Oberflächen eine Reduktion um mehr als 90% erreicht werden, was auf eine zu geringe Ag-Freisetzung aller Proben schließen lässt. Die Kupferprobe erzielte trotz ihrer um den Faktor 10 höheren Fluenz eine im Fehlerbereich praktisch identische Wirkung wie die mit 80 keV implantierte Ag-Probe. Da somit für die Verwendung von Cu-Ionen als antimikrobieller Wirkstoff deutlich höhere Fluenzen nötig wären, wurde dieser Ansatz

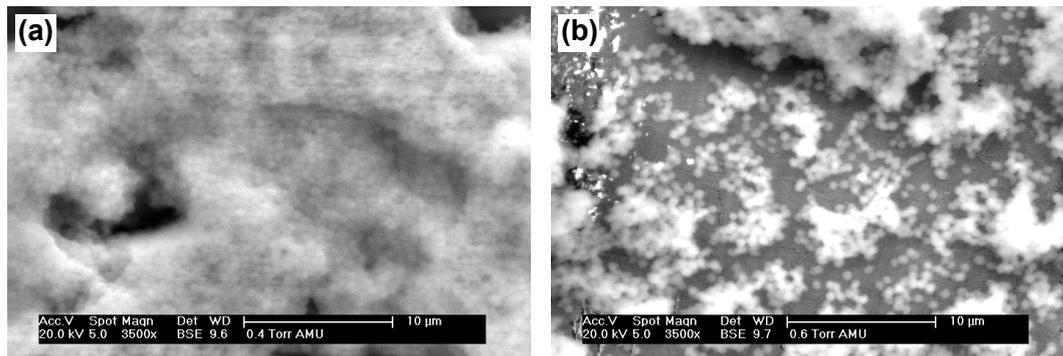


**Abb. 5.38:** Vergleich des Wachstums von *S. epidermidis* (a) auf der Oberfläche und (b) im Kulturmedium mit 10 keV implantierter PE-Probekörper.

im Hinblick auf die dadurch stark ansteigenden Prozessdauern verworfen und weiterhin an Silberionen festgehalten.

Folglich wurde eine weitere Versuchsreihe mit einer Ionenenergie von 10 keV durchgeführt, da hier eine deutliche Keimreduktion erwartet wurde. Noch geringere Energien führen in der benutzten Anlage zu sehr niedrigen Strahlströmen, welche für hohe Fluenzen zu einer Prozessdauer von über einer Woche führen und somit nicht praktikabel sind. In der angesprochenen Versuchsreihe erfolgte dabei die Implantation von  $1 \cdot 10^{16}$ ,  $5 \cdot 10^{16}$  und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  Silberionen. Zusätzlich wurde zur Erforschung der Auswirkungen des niederenergetischen Ionenanteils ein Satz der UHMWPE-Probenplättchen in der PIII behandelt. Hierbei wurden  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  Ag-Ionen mit einer angelegten Hochspannung von 5 kV implantiert, was zu einer überwiegenden Implantationsenergie von 10 keV führte (siehe Kapitel 3.2.2).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, welche in Abbildung 5.38 dargestellt sind, ergaben eine deutliche Abhängigkeit der Bakterienviabilität von der implantierten Fluenz. Während  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  Ag-Ionen im Fehlerbereich keine Verbesserung der antimikrobiellen Wirksamkeit im Vergleich zur Referenzprobe zeigten, war bei  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  eine Verminderung der Keimzahl um 96,8% auf der Probenoberfläche und um 95,0% im Kulturmedium zu erkennen. Erwartungsgemäß wiesen die mittels PIII behandelten Proben aufgrund des niederenergetisch implantierten Ag-Anteils mit 99,5% auf der Oberfläche und 96,7% im Medium eine noch höhere Abtötungsrate auf. Daraus ergibt sich, dass mit dieser Art der Oberflächenbeschichtung eine antibakterielle Wirkung im klinisch relevanten Bereich erzielt werden kann.



**Abb. 5.39:** ESEM-Aufnahmen der durch *S. epidermidis* besiedelten Oberflächen von (a) unbehandeltem UHMWPE und (b) mit  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  und 10 keV Ag-Ionen implantiertem UHMWPE.

Ein Vergleich der Abtötungsraten in Korrelation mit den jeweiligen Silberfreisetzungen zeigt, dass die untersuchte Polymeroberfläche trotz der geringeren abgegebenen Silbermenge von  $1,08 \text{ mg/cm}^2$  (vgl. Kapitel 5.2.4) mit 99,5% eine deutlich bessere antimikrobielle Wirksamkeit zeigt als beispielsweise Titanprobe *B*, welche bei  $1,66 \text{ mg/cm}^2$  Ag-Freisetzung nur 90% erreicht. Daraus folgt, dass das ursprüngliche Ziel, durch ausschließliche Untersuchung der Silberfreisetzungsraten auf die antimikrobielle Wirksamkeit der Beschichtungen schließen zu können, nicht erreichbar ist. Offensichtlich spielen hier noch weitere Faktoren wie die Rauheit der Oberfläche oder das Matrixmaterial eine Rolle, so dass ein Verzicht auf biologische Untersuchungen nicht möglich ist.

Da die Biofilmbildung der Bakterien im Hinblick auf die Ausbildung einer Infektion bei medizinischen Implantaten von besonderem Interesse ist, wurde auch bei den Polymerproben das Verhalten filmbildender Bakterien auf den Oberflächen untersucht. Hierfür wurde eine mit  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  Ag-Ionen bei 5 kV angelegter Spannung in der PIII bestrahlte UHMWPE-Probe äquivalent zu den metallenen Probekörpern (siehe Kapitel 5.1.5) durch *S. epidermidis* besiedelt und anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich erneut der Einfluss des freigesetzten Silbers auf den Biofilm. Während sich dieser auf der gesamten unbehandelten Oberfläche wolkeförmig ausbildet, zeigt die silberhaltige Probe eine deutliche Hemmung des Wachstums. Somit kann diese Beschichtung eine flächige Ausbildung des Biofilms verhindern und die Entstehung einer Infektion wirkungsvoll bekämpfen.

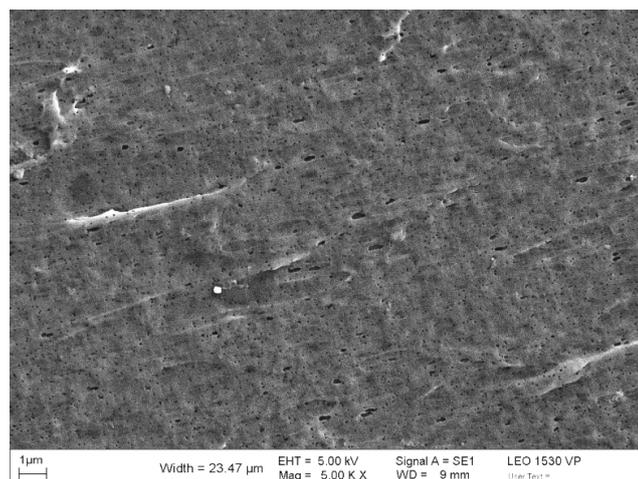
Da die polymeren Bestandteile orthopädischer Implantate üblicherweise nicht in direkten Kontakt mit Knochen- oder Gewebezellen des Körpers geraten, wurde in diesem Fall auf eine Untersuchung der Zytotoxizität verzichtet.

Im Gegensatz dazu ist die Untersuchung der tribologischen Eigenschaften der Oberflächen von großem Interesse. Die Untersuchung dieser Eigenschaften wird im folgenden Kapitel dargestellt.

### Medizinisch-mechanische Untersuchungen

Da die polymeren Werkstoffe in der modernen Endoprothetik hauptsächlich als Reibpartner im Gelenkbereich eingesetzt werden und dort durch Abrieb zur aseptischen Lockerung beitragen können (siehe Kapitel 2.1.2), sind die Reibeigenschaften und insbesondere Menge und Form der Abriebpartikel von großem Interesse. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit medizintechnische Reibtests durchgeführt.

Dazu wurden drei verschieden behandelte UHMWPE-Scheiben hergestellt: Eine reine DLC-Probe ( $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  60 keV Ne), eine im Ionenimplanter mit Silber bestrahlte Probe ( $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  40 keV Ag) sowie eine in der PIII hergestellte Silber-Probe ( $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  5 kV Ag). Desweiteren wurde ein unbehandeltes Substrat als Vergleichsprobe verwendet. Diese Polymerplättchen wurden jeweils gegen zwei CoCr-Hüftköpfe (Durchmesser: 28 mm) mit und ohne DLC-Beschichtung in einem Dauerreibprüfstand normgerecht über 2 Millionen Zyklen untersucht, wobei die DLC-Beschichtung der in Kapitel 5.1.2 dargestellten Beschichtung  $N$  entsprach. Die Untersuchungen wurden nach der ISO-Norm 17853 durchgeführt [148]. Bei der entsprechend detaillierten Abrieb- und Parti-



**Abb. 5.40:** REM-Aufnahme des filtrierte Überstandes nach Dauerreibtestungen einer beschichteten UHMWPE-Oberfläche ( $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  40 keV Ag) mit einem unbehandelten CoCr-Hüftkopf nach zwei Millionen Zyklen.

kelanalyse zeigte sich bei allen Gleitpaarungen nur ein minimaler Abrieb. Auch nach normgerechter Filterung konnten nahezu keine Verschleißpartikel gefunden werden. Bei derartig geringer Partikelanzahl sieht die Norm eigentlich keine weitere Formanalyse vor. In der dennoch durchgeführten rasterelektronenmikroskopischen Analyse zeigten sich vereinzelte Partikel von rundlicher Form (siehe Abbildung 5.40). Zusammenfassend lässt sich durch diese ersten Testserien zeigen, dass bei den verwendeten Beschichtungsvarianten nur minimale Mengen an Abriebpartikeln entstehen. Somit sind diese noch nicht systematisch für tribologische Anwendungen optimierten Gleitpaarungen mindestens vergleichbar gut einsetzbar wie herkömmlich zugelassene Implantate, besitzen aber darüber hinaus eine antimikrobielle Wirksamkeit.

### 5.2.6 Diskussion

Zusammenfassend kann die Herstellung antimikrobiell wirksamer und abriebarmer Polymerbeschichtungen als gelungen bezeichnet werden. So gelang es, mittels Ionenimplantation in ultrahochmolekulares Polyethylen eine Oberfläche herzustellen, welche durch die Freisetzung von Silber toxisch auf Bakterien wirkt und zugleich in Reibtests geringe Abriebraten zeigt.

Hierfür wurde zunächst eine Methode zur rückstandsfreien Glättung der Oberflächen mittels einer Heizpresse entwickelt, welche vergleichbar auch in industriellem Maßstab anwendbar wäre.

Anschließend konnte mittels ramanspektroskopischer Untersuchungen gezeigt werden, dass die Umwandlung von UHMWPE zu amorphem Kohlenstoff durch Ionenimplantation grundsätzlich möglich ist, wobei die verwendeten Implantationsparameter einen starken Einfluss auf die Bindungsstruktur der entstehenden Schicht zeigten. Dabei hing der  $sp^3$ -Anteil der amorphen Schicht wesentlich von der Ionensorte ab und wies bei Neon ein Optimum auf. Eine Erhöhung von Fluenz und Energie führte bei allen Ionen zu einer Verringerung des  $sp^3$ -Gehalts, da der steigende Energieeintrag eine vermehrte Bildung von  $sp^2$ -Bindungen bewirkt, während zu niedrige Werte von Fluenz und Energie zu einer unvollständigen Umwandlung des Polymers führen.

Die Analyse der Nanohärte der ionenbestrahlten Polymerprüfkörper belegte eine Abhängigkeit der Stabilität der Gesamtstruktur von der Vernetzung des Polymers. So konnten die höchsten Härten bei maximalem elektronischen und minimalem nuklearen Energieeintrag erreicht werden und hingen somit maßgeblich von der Vernetzung des Polymers ab, während die Umwandlung zu DLC keinen Einfluss auf die Härte des Systems zeigte. Dieses Verhalten ist

vermutlich auf die Versprödung der DLC-Oberflächen zurückzuführen, welche dann bei Kraftaufbringung zerbrechen.

Die zusätzlich durchgeführten Reibversuche konnten dabei keine Veränderung des Abriebverhaltens im Vergleich zu unbehandelten Polymerprüfkörpern belegen, da durch das Testdesign keine Verbesserung messbar war. Da jedoch auch keine Verschlechterung der Reibeigenschaften auftrat, können die Beschichtungen aus medizintechnischer Sicht als vielversprechend eingestuft werden.

Im Hinblick auf die vorgesehene Verwendung als antimikrobiell wirksame Bestandteile orthopädischer Endoprothesen waren insbesondere die biologischen Untersuchungen von großem Interesse. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Wirksamkeit gegen Bakterien stark von der Implantationsenergie und somit von der Eindringtiefe der Silberionen abhängt, welche unter der Oberfläche zu Nanopartikeln agglomerieren. So konnte im konventionellen Ionenimplanter die höchste Wirksamkeit bei der niedrigsten verwendeten Energie von 10 keV gezeigt werden, wobei höhere Fluenzen mit geringerer Bakterienviabilität einhergingen. Aufgrund des Anteils niederenergetisch implantierter Ionen in der Plasmaimmersions-Ionenimplantation zeigten die mit 5 kV angelegter Spannung implantierten Ag-Ionen eine noch höhere, klinisch relevante Wirksamkeit.

Die Untersuchung der Silberfreisetzung ergab darüber hinaus eine schnelle und umfassende Abgabe des Silbers, analog zu dem Verhalten der beschichteten Metallsubstrate. Somit kann auch hier davon ausgegangen werden, dass durch die hohe initiale Silbermenge eine effektive Infektionsverhinderung erfolgen kann, während der schnelle Abfall der Freisetzung unter die Nachweisgrenze zu einer Minimierung der Belastung des Körpers durch die Edelmetallionen führt.

Zusammenfassend bedeutet dies, dass eine kombinierte Implantation niederenergetischer Silberionen und hochenergetischer Wasserstoffionen einen äußerst vielversprechenden Ansatz zur Herstellung antimikrobiell wirksamer und abriebbarer Implantatbeschichtungen darstellt, welche einen wirkungsvollen Schutz vor Infektionen und aseptischen Lockerungen bieten können.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Infektionen und aseptische Lockerungen stellen in der modernen Endoprothetik die häufigsten und zugleich schwerwiegendsten Komplikationen dar, da sie zu starken Belastungen für die betroffenen Patienten und das gesamte Gesundheitswesen führen. Zur gleichzeitigen Bekämpfung beider Effekte ist dabei eine antimikrobiell wirksame und zugleich abriebfeste Oberfläche notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür der Ansatz einer Beschichtung aus diamantähnlichem Kohlenstoff mit darin enthaltenen Silbernanopartikeln verwendet, welche die hervorragenden mechanischen Eigenschaften von DLC mit der resistenzfreien Bakterizität von Silber kombinieren sollte. Zur Herstellung dieser Schichten wurden für metallene und polymere Implantatbestandteile unterschiedliche Verfahren entwickelt, welche beide auf der Ioneninduzierten Modifikation von Polymeren basieren.

Für die Beschichtung polierter und korundgestrahlter Ti6Al4V-Oberflächen wurde ein mehrstufiger Prozess verwendet, der die Herstellung einer Agnanopartikelhaltigen Polymerdispersion, die Beschichtung der Substrate mittels Dip-Coating und die anschließende Umwandlung der silberhaltigen Polymerschicht zu DLC durch Plasmainmersions-Ionenimplantation beinhaltet. Dabei gelang es, durch Variation der Herstellungsparameter stabile Dispersionen mit einer großen Bandbreite verschiedener Silberkonzentrationen herzustellen. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Implantation von Neonionen in der PIII unabhängig vom Silbergehalt zu Schichten mit DLC-typischen Eigenschaften führt. Medizintechnische Biege- und Reibversuche konnten zudem die mechanische Eignung der entwickelten Schichten für Endoprothesen belegen.

Untersuchungen zur Silberfreisetzungskinetik in körperähnlicher Flüssigkeit zeigten eine konzentrationsabhängige, hohe initiale Ag-Abgabe, welche innerhalb weniger Tage unter die Nachweisgrenze abfiel. Analog dazu ergaben biologische Untersuchungen eine Ag-konzentrationsabhängige, hohe antimikrobielle Wirksamkeit der hergestellten Schichten. Zudem konnte durch Analysen der zytotoxischen Wirkung belegt werden, dass durch den schnellen Abfall

---

der abgegebenen Silbermenge bereits nach wenigen Stunden eine biokompatible Oberfläche vorliegt, welche ideale Voraussetzungen für ein Anwachsen von Gewebezellen liefert. Zusammenfassend konnte somit eine mechanisch stabile Beschichtung für metallene Implantatbestandteile entwickelt werden, welche potentiell initiale Infektionen verhindern kann, ohne den Integrationsprozess der Prothese negativ zu beeinflussen.

Im Gegensatz zu den Titansubstraten wurde bei den untersuchten Proben aus ultrahochmolekularem Polyethylen kein mehrstufiger Prozess angewandt, da hier die Herstellung amorpher Kohlenstoffschichten durch direkte Ionenimplantation in die Polymeroberfläche möglich war. In der durchgeführten umfassenden Versuchsreihe konnte eine deutliche Abhängigkeit der Bindungsstruktur der entstehenden amorphen Kohlenstoffschichten von der Ionensorte festgestellt werden, wobei die höchsten  $sp^3$ -Anteile bei Implantation von Neonionen gemessen wurden. Zudem zeigten die Ergebnisse eine Verringerung dieses Anteils bei steigenden Fluenzen und Ionenenergien. Die Untersuchung der Nanohärte konnte jedoch keine Abhängigkeit des Gesamtsystems aus Beschichtung und darunterliegendem Polymersubstrat von den  $sp^3$ -Anteilen belegen. Stattdessen konnte gezeigt werden, dass die Nanohärte bei maximalem elektronischen und minimalem nuklearen Energieeintrag ein Optimum erreicht und somit maßgeblich von der Vernetzung der Polymerschicht bestimmt wird. Außerdem zeigte sich, dass implantierte Silberionen in der Polymermatrix agglomerieren und Nanopartikel ausbilden, welche für eine spätere Freisetzung ideal sind. Eine nachträgliche Implantation niederenergetischer Silberionen in bereits bestrahlte Substrate bewirkte dabei keine messbaren Veränderungen des mechanischen Verhaltens der Probekörper. Des Weiteren wurden auch hier Reibversuche durchgeführt, bei denen nur minimale Abriebpartikel von beschichteten Substraten festgestellt werden konnten.

Die biologischen Untersuchungen belegten eine deutliche Abhängigkeit der antimikrobiellen Wirksamkeit von der Implantationstiefe der Silberionen. Insbesondere die Verwendung der PIII bot aufgrund des vorhandenen Anteils niederenergetisch implantierter Ionen hervorragende bakterizide Eigenschaften. Die durchgeführte Analyse der Ag-Freisetzungskinetik konnte zudem auch bei den polymeren Substraten einen schnellen Abfall der abgegebenen Silbermengen belegen, so dass nach der anfänglichen toxischen Wirkung keine weitere Belastung für den Körper zu erwarten ist. Somit konnte auch für die Polymersubstrate eine abriebfeste und antimikrobiell wirksame Beschichtung entwickelt werden, welche potentiell geeignet ist, Infektionen und aseptische Lockerungen zu verhindern.

Da der Fokus dieser Arbeit hauptsächlich auf der Beschichtung statisch belasteter Implantatbestandteile lag, ist eine weitere Untersuchung der tribologischen Eigenschaften dieser Schichten unerlässlich. Dabei ist insbesondere das Verhalten der Polymerbeschichtungen in Reibversuchen mit mindestens 5 Millionen Zyklen von Interesse, da hierbei untersucht werden kann, ob die Beschichtungen tatsächlich bessere Abriebeigenschaften im Vergleich zu herkömmlichen Implantatmaterialien zeigen. Aufgrund des hierfür nötigen Zeitaufwandes konnten diese Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr durchgeführt werden. Des Weiteren sollte dabei eine Analyse des Einflusses der tribologischen Belastung auf die Silberfreisetzung durchgeführt werden, um die biologische Langzeitwirkung der Beschichtungen abschätzen zu können.

Ein weiterer möglicher Ansatz wäre zudem eine Umsetzung des entwickelten Verfahrens auf keramische Substrate, da diese durch ihre geringe Rauheit und Kompressibilität unter Umständen zu besseren Reibwerten und erhöhter Langzeithaftung der Beschichtung führen können.

# Literaturverzeichnis

- [1] Ascherl, R.: *Infektionsmanagement bei Megaimplantaten*. Der Orthopäde, 39(10):980–993, 2010.
- [2] Bitzer, E., Grobe, T., Neusser, S., Schneider, A., Döming, H. und Schwartz, F.: *Barmer-GEK-Report Krankenhaus 2010*. Asgard-Verlag, Siegburg, 2010.
- [3] Kurtz, S.: *Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030*. The Journal of Bone & Joint Surgery (American), 89(4):780, 2007.
- [4] Gallo, J., Kaminek, P., Ticha, V., Rihakova, P. und Ditmar, R.: *Particle disease. A comprehensive theory of periprosthetic osteolysis: a review*. Biomedical Papers, 146(2):21–28, 2002.
- [5] Darouiche, R.O.: *Treatment of infections associated with surgical implants*. New England Journal of Medicine, 350(14):1422–1429, 2004.
- [6] Diehl, P., Haenle, M., Bergschmidt, P., Gollwitzer, H., Schauwecker, J., Bader, R. und Mittelmeier, W.: *Cementless total hip arthroplasty: a review*. Biomedizinische Technik/Biomedical Engineering, 55(5):251–264, 2010.
- [7] Otto, M., Kriegsmann, J., Gehrke, T. und Bertz, S.: *Wear particles: key to aseptic prosthetic loosening?* Der Pathologe, 27(6):447–460, 2006.
- [8] Sundfeldt, M., Carlsson, L.V., Johansson, C.B., Thomsen, P. und Gretzer, C.: *Aseptic loosening, not only a question of wear: a review of different theories*. Acta Orthopaedica, 77(2):177–197, 2006.
- [9] Ratner, B.D.: *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*. Elsevier Academic Press, Amsterdam and Boston, 2 Aufl., 2004.
- [10] Robertson, J.: *Diamond-like amorphous carbon*. Materials Science & Engineering Reports, 37(4-6):129–281, 2002.

- [11] Ma, W.J., Ruys, A.J., Mason, R.S., Martin, P.J., Bendavid, A., Liu, Z., Ionescu, M. und Zreiqat, H.: *DLC coatings: Effects of physical and chemical properties on biological response*. Biomaterials, 28(9):1620–1628, 2007.
- [12] Dearnaley, G. und Arps, J.H.: *Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review*. Surface and Coatings Technology, 200(7):2518–2524, 2005.
- [13] Thorwarth, G., Saldamli, B., Schwarz, F., Jürgens, P., Leiggner, C., Sader, R., Haeberlen, M., Assmann, W. und Stritzker, B.: *Biocompatibility of doped diamond-like carbon coatings for medical implants*. Plasma Processes and Polymers, 4(S1):364–368, 2007.
- [14] Davies, R.L. und Etris, S.F.: *The development and functions of silver in water purification and disease control*. Catalysis Today, 36(1):107–114, 1997.
- [15] Nägeli, C.W.: *Über oligodynamische Erscheinungen in lebenden Zellen*. Neue Denkschriften der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft, (33):1–51, 1893.
- [16] Percival, S., Bowler, P. und Russell, D.: *Bacterial resistance to silver in wound care*. Journal of Hospital Infection, 60(1):1–7, 2005.
- [17] Chen, J.S., Lau, S.P., Sun, Z., Tay, B.K., Yu, G.Q., Zhu, F.Y., Zhu, D.Z. und Xu, H.J.: *Structural and mechanical properties of nitrogen ion implanted ultra high molecular weight polyethylene*. Surface & Coatings Technology, 138(1):33–38, 2001.
- [18] Calcagno, L., Compagnini, G. und Foti, G.: *Structural modification of polymer-films by ion irradiation*. Nuclear Instruments & Methods in physics, 65(1-4):413–422, 1992.
- [19] Jagielski, J., Tuross, A., Biefinski, D., Abdul-Kader, A.M. und Platkowska, A.: *Ion-beam modified polymers for biomedical applications*. Nuclear Instruments & Methods in physics, 261:690–693, 2007.
- [20] Schwarz, F., Thorwarth, G. und Stritzker, B.: *Synthesis of silver and copper nanoparticle containing  $\alpha$ -C:H by ion irradiation of polymers*. Solid State Sciences, 11(10):1819–1823, 2009.

- [21] Schwarz, F. und Stritzker, B.: *Plasma immersion ion implantation of polymers and silver-polymer nano composites*. Surface and Coatings Technology, 204(12-13):1875–1879, 2010.
- [22] Mittelmeier, H. und Mittelmeier, W.: *Die geschichtliche Entwicklung der Hüftendoprothetik*. In R. Haaker und W. Konermann (Hg.), *Navigation und Robotic in der Gelenk- und Wirbelsäulen Chirurgie*, Springer, Berlin, 39–68, 2003.
- [23] Plitz, W.: *Materialien und Implantate*. In M. Krukemeyer und G. Möllenhoff (Hg.), *Endoprothetik*, De Gruyter, Berlin and Boston, 33–46, 2013.
- [24] Zacher, J.: *Implantate und Biomaterialien*. In H. Zeidler, J. Zacher und F. Hiepe (Hg.), *Interdisziplinäre klinische Rheumatologie*, Springer, Berlin, 473–477, 2001.
- [25] Knahr, K. und Pospischill, M.: *Künstlicher Hüftgelenksersatz heute - hohe Ansprüche an Material und Funktion*. Journal für Mineralstoffwechsel, 11(1):22–26, 2004.
- [26] Krukemeyer, M. und Möllenhoff, G. (Hg.): *Endoprothetik: Ein Leitfaden für den Praktiker*. De Gruyter, Berlin and Boston, 3 Aufl., 2013.
- [27] Malchau, H.: *Revision total hip arthroplasty. Failure mechanisms and outcomes*. Orthopedics, 19(9):769–770, 1996.
- [28] MacDonald, S.J., Charron, K.D., Bourne, R.B., Naudie, D.D., McCalden, R.W. und Rorabeck, C.H.: *The John Insall Award: Gender-specific total knee replacement: Prospectively collected clinical outcomes*. Clinical Orthopaedics and Related Research, 466(11):2612–2616, 2008.
- [29] Robertsson, O., Knutson, K., Lewold, S. und Lidgren, L.: *The Swedish Knee Arthroplasty Register 1975-1997: An update with special emphasis on 41,223 knees operated on in 1988-1997*. Acta Orthopaedica, 72(5):503–513, 2001.
- [30] Franklin, J., Robertsson, O., Gestsson, J., Lohmander, L.S. und Ingvarsson, T.: *Revision and complication rates in 654 Exeter total hip replacements, with a maximum follow-up of 20 years*. BMC Musculoskeletal Disorders, 4(1):6, 2003.

- [31] Ellenrieder, M., Bader, R. und Mittelmeier, W.: *Komplikationen nach endoprothetischen Eingriffen*. In M. Krukemeyer und G. Möllenhoff (Hg.), *Endoprothetik*, De Gruyter, Berlin and Boston, 287–322, 2013.
- [32] Porat, M., Parvizi, J., Sharkey, P.F., Berend, K.R., Lombardi, A.V. und Barrack, R.L.: *Causes of failure of ceramic-on-ceramic and metal-on-metal hip arthroplasties*. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 470(2):382–387, 2012.
- [33] Drees, P., Eckardt, A., Gay, R.E., Gay, S. und Huber, L.C.: *Molecular pathways in aseptic loosening of orthopaedic endoprosthesis*. *Biomedizinische Technik*, 53:93–103, 2008.
- [34] Lang, N.P. und Jepsen, S.: *Implant surfaces and design (Working group 4)*. *Clinical Oral Implants Research*, 20:228–231, 2009.
- [35] Morshed, S., Bozic, K.J., Ries, M.D., Malchau, H. und Colford, J.M.: *Comparison of cemented and uncemented fixation in total hip replacement*. *Acta Orthopaedica*, 78(3):315–326, 2007.
- [36] Kaddick, C., Catelas, I., Pennekamp, P. und Wimmer, M.: *Verschleiß und aseptische Prothesenlockerung*. *Der Orthopäde*, 38(8):690–697, 2009.
- [37] Harsha, A.P. und Joyce, T.J.: *Comparative wear tests of ultra-high molecular weight polyethylene and cross-linked polyethylene*. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 227(5):600–608, 2013.
- [38] Catelas, I., Wimmer, M.A. und Utzschneider, S.: *Polyethylene and metal wear particles: characteristics and biological effects*. *Seminars in Immunopathology*, 33(3):257–271, 2011.
- [39] Otto, M.: *Klassifikation bei Protheseninsuffizienz und Partikelbestimmung*. *Der Pathologe*, 29(S2):232–239, 2008.
- [40] Del Pozo, J.L. und Patel, R.: *Infection associated with prosthetic joints*. *New England Journal of Medicine*, 361(8):787–794, 2009.
- [41] Gristina, A.: *Implant failure and the immuno-incompetent fibro-inflammatory zone*. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 298:106–118, 1994.

- [42] Wodtke, J. und Löhr, J.F.: *Das infizierte Implantat*. Der Orthopäde, 37(3):257–269, 2008.
- [43] Schierholz, J.M., Morszeck, C., Brenner, N., König, D.P., Yücel, N., Korenkov, M., Neugebauer, E., Rump, A.F.E., Waalenkamp, G., Beuth, J., Pulverer, G. und Arens, S.: *Besonderheiten der implantatassoziierten Infektion in der orthopädischen Chirurgie*. Der Orthopäde, 33(4):397–404, 2004.
- [44] Gristina, A.: *Biomaterial-centered infection: microbial adhesion versus tissue integration*. Science, 237(4822):1588–1595, 1987.
- [45] Epple, M.: *Biomaterialien und Biomineralisation: Eine Einführung für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure*. Teubner-Studienbücher: Chemie, Teubner, Stuttgart and Leipzig and Wiesbaden, 1. Aufl., 2003.
- [46] Schreurs, W.J.A.: *The effect of silver ions on the transport of phosphate in Escherichia coli K12*. Journal of Bacteriology, (152):7–13, 1982.
- [47] Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N. und Kim, J.O.: *A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus*. Journal of Biomedical Materials Research, 52(4):662–668, 2000.
- [48] Ahrens, H., Gosheger, G., Streitbürger, A., Gebert, C. und Harges, J.: *Antimikrobielle Silberbeschichtung von Tumorprothesen*. Der Onkologe, 12(2):145–151, 2006.
- [49] Kittler, S.: *Synthese, Löslichkeit und biologische Aktivität von Silber-Nanopartikeln*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg-Essen, 2009.
- [50] Braun, R., Fuhrmann, G.F., Legrum, W. und Steffen, C.: *Spezielle Toxikologie für Chemiker: Eine Auswahl toxischer Substanzen*. Teubner-Studienbücher, Teubner, Stuttgart, 1999.
- [51] Pedersen, G., Sidwell, R.W., Moloff, A. und Saum, R.W.: *Effect of prophylactic treatment with ASAP-AGX-32 and ASAP solutions on an avian influenza A (H5N1) virus infection in mice*. Journal of the Sciences of Healing Outcomes, 1(1), 2008.

- [52] Lu, L., Sun, R.W., Chen, R., Hui, C.K., Ho, C.M., Luk, J.M., Lau, G.K.K. und Che, C.M.: *Silver nanoparticles inhibit hepatitis B virus replication*. Antiviral Therapy, 13(2):253–262, 2007.
- [53] Lara, H.H., Ayala-Nuñez, N.V., Ixtepan-Turrent, L. und Rodriguez-Padilla, C.: *Mode of antiviral action of silver nanoparticles against HIV-1*. Journal of Nanobiotechnology, 8(1):1, 2010.
- [54] Silver, S., Phung, L.T. und Silver, G.: *Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds*. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 33(7):627–634, 2006.
- [55] Massè, A., Bruno, A., Bosetti, M., Biasibetti, A., Cannas, M. und Gallinaro, P.: *Prevention of pin track infection in external fixation with silver coated pins: Clinical and microbiological results*. Journal of Biomedical Materials Research, 53(5):600–604, 2000.
- [56] Schwarz, F.P.: *Ioneninduzierte Umwandlung von Polymerschichten zu diamantähnlichem Kohlenstoff mit darin enthaltenen Silber-Nanopartikeln*. Dissertation, Universität Augsburg, Augsburg, 2010.
- [57] Lifshitz, Y., Edrei, R., Hoffman, A., Grossman, E., Lempert, G., Berthold, J., Schultrich, B. und Jäger, H.: *Surface roughness evolution and growth mechanism of carbon films from hyperthermal species*. Diamond and Related Materials, 16(10):1771–1776, 2007.
- [58] Erdemir, A. und Donnet, C.: *Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects*. Journal of Physics D: Applied Physics, 39(18):R311–R327, 2006.
- [59] Hainsworth, S.V. und Uhure, N.J.: *Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterisation methods and applications*. International Materials Reviews, 52(3):153–174, 2007.
- [60] Thomson, A.L., Law, F.C., Rushton, N. und Franks, J.: *Biocompatibility of diamond-like carbon coating*. Biomaterials, 12(1):37–40, 1991.
- [61] Parker, T., Parker, K., McColl, I., Grant, D. und Wood, J.: *The biocompatibility of low temperature diamond-like carbon films: a transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and cytotoxicity study*. Diamond and Related Materials, 3(8):1120–1123, 1994.

- [62] Tang, L., Tsai, C., Gerberich, W., Kruckeberg, L. und Kania, D.: *Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond*. Biomaterials, 16(6):483–488, 1995.
- [63] Chowdhury, S., Laugier, M. und Rahman, I.: *Characterization of DLC coatings deposited by rf magnetron sputtering*. Journal of Materials Processing Technology, 153-154:804–810, 2004.
- [64] Thorwarth, G.B.: *Herstellung und Eigenschaften amorpher Kohlenstoffschichten in der Plasma-Immersionen-Ionenimplantation*. Shaker, Aachen, 2005.
- [65] Michler, T., Grischke, M., Traus, I., Bewilogua, K. und Dimigen, H.: *DLC films deposited by bipolar pulsed DC PACVD*. Diamond and Related Materials, 7(2-5):459–462, 1998.
- [66] Ianno, N., Dillon, R., Ali, A. und Ahmad, A.: *Deposition of diamond-like carbon on a titanium biomedical alloy*. Thin Solid Films, 270(1-2):275–278, 1995.
- [67] Anders, A.: *Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition*. Wiley, New York u.a., 2000.
- [68] Lindhard, J. und Scharff, M.: *Energy dissipation by ions in the keV region*. Physical Review, 124(1):128–130, 1961.
- [69] Lindhard, J., Scharff, M. und Schiött, H.E.: *Range concepts and heavy ion ranges: (notes on atomic collisions, 2)*, Bd. 33,14 von *Matematisk-fysiske meddelelser*. Munksgaard, København, 1963.
- [70] Bethe, H.: *Bremsformel für Elektronen relativistischer Geschwindigkeit*. Zeitschrift für Physik, (76):293–299, 1932.
- [71] Bloch, F.: *Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen*. Zeitschrift für Physik, (81):363–376, 1933.
- [72] Ziegler, J. und Manoyan, J.: *The stopping of ions in compounds*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 35(3-4):215–228, 1988.
- [73] Ziegler, J.F. und Biersack, J.P.: *The stopping and range of ions in matter*. In D.A. Bromley (Hg.), *Treatise on heavy-ion science*, Springer, Boston and MA, 93–129, 1985.

- [74] Ziegler, J.F., Biersack, J.P. und Ziegler, M.D.: *SRIM, the stopping and range of ions in matter*. SRIM Co, 2008.
- [75] Clough, R.: *High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 185(1-4):8–33, 2001.
- [76] Hnatowicz, V., Peřina, V., Macková, A., Švorčik, V., Rybka, V., Fink, D. und Heitz, J.: *Degradation of polyimide by 100 keV He+, Ne+, Ar+ and Kr+ ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 175-177:437–441, 2001.
- [77] Mackova, A., Malinsky, P., Miksova, R., Khaibullin, R., Valeev, V., Svorcik, V., Slepicka, P. und Slouf, M.: *The characterization of PEEK, PET and PI implanted with Co ions to high fluences*. Applied Surface Science, 275:311–315, 2013.
- [78] Asadinezhad, A., Lehocký, M., Sába, P. und Mozetič, M.: *Recent progress in surface modification of polyvinyl chloride*. Materials, 5(12):2937–2959, 2012.
- [79] Dong, H., Bell, T., Blawert, C. und Mordike, B.L.: *Plasma immersion ion implantation of UHMWPE*. Journal of Materials Science Letters, 19:1147–1149, 2000.
- [80] Kostov, K.G., Ueda, M., Tan, I.H., Leite, N.F., Beloto, A.F. und Gomes, G.F.: *Structural effect of nitrogen plasma-based ion implantation on ultra-high molecular weight polyethylene*. Surface & Coatings Technology, 186(1-2):287–290, 2004.
- [81] Marcondes, A.R., Ueda, M., Kostov, K.G., Beloto, A.F., Leite, N.F., Gomes, G.F. und Lepienski, C.M.: *Improvements of ultra-high molecular weight polyethylene mechanical properties by nitrogen plasma immersion ion implantation*. Brazilian Journal of physics, 34:1667–1672, 2004.
- [82] Shi, W., Li, X.Y. und Dong, H.: *Improved wear resistance of ultra-high molecular weight polyethylene by plasma immersion ion implantation*. Wear, 250:544–552, 2001.

- 
- [83] Valenza, A., Visco, A., Torrisi, L. und Campo, N.: *Characterization of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) modified by ion implantation*. Polymer, 45(5):1707–1715, 2004.
- [84] Veres, M., Fule, M., Toth, S., Pocsik, I., Koos, M., Toth, A., Mohai, M. und Bertoti, I.: *Raman scattering of ultra-high molecular weight polyethylene treated by plasma-based ion implantation*. Thin Solid Films, 482:211–215, 2005.
- [85] Popok, V.N.: *Ion implantation of polymers: Formation of nanoparticulate materials*. Reviews on advanced Materials Science, 30(1):1–26, 2012.
- [86] Schwarz, F., Thorwarth, G., Wehls, T. und Stritzker, B.: *Silver nanocluster containing diamond like carbon*. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science, 205(4):976–979, 2008.
- [87] Oates, T.W., Ryves, L., Burgmann, F.A., Abendroth, B., Bilek, M.M., McKenzie und McCulloch, D.G.: *Ion implantation induced phase transformation in carbon and boron nitride thin films*. Diamond and Related Materials, 14(8):1395–1401, 2005.
- [88] Galvão, J., Luce, F., Baptista, D., da Costa, M.M., Lepienski, C. und Zawislak, F.: *Ion irradiation effects on a-C:H, a-C:N:H and a-C:F:H films*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 249(1-2):409–413, 2006.
- [89] Baptista, D. und Zawislak, F.: *Hard and  $sp^2$ -rich amorphous carbon structure formed by ion beam irradiation of fullerene, a-C and polymeric a-C:H films*. Diamond and Related Materials, 13(10):1791–1801, 2004.
- [90] Lifshitz, Y., Kasi, S., Rabalais, J. und Eckstein, W.: *Subplantation model for film growth from hyperthermal species*. Physical Review B, 41(15):10468–10480, 1990.
- [91] Lifshitz, Y.: *Diamond-like carbon — present status*. Diamond and Related Materials, 8(8-9):1659–1676, 1999.
- [92] Lifshitz, Y.: *Pitfalls in amorphous carbon studies*. Diamond and Related Materials, 12(2):130–140, 2003.
- [93] Seitz, F. und Köhler, J.: *Displacement of atoms during irradiation*. Solid State Physics-Advances in Research and Application, (2):305–448, 1956.

- [94] Hofsäss, H., Feldermann, H., Merk, R., Sebastian, M. und Ronning, C.: *Cylindrical spike model for the formation of diamondlike thin films by ion deposition*. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 66(2):153–181, 1998.
- [95] Adel, M.E., Amir, O., Kalish, R. und Feldman, L.C.: *Ion-beam-induced hydrogen release from a-C:H: A bulk molecular recombination model*. Journal of Applied Physics, 66(7):3248, 1989.
- [96] Marée, C., Vredenberg, A. und Habraken, F.: *Mechanism of MeV ion induced hydrogen depletion from organic layers*. Materials Chemistry and Physics, 46(2-3):198–205, 1996.
- [97] Walker, S., Davies, J., Forster, J., Wallace, S. und Kockelkoren, A.: *Radiation damage during heavy ion elastic recoil detection analysis of insulating materials*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 136-138:707–712, 1998.
- [98] Möller, W., Borgesen, P. und Scherzer, B.: *Thermal and ion-induced release of hydrogen atoms implanted into graphite*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 19-20:826–831, 1987.
- [99] Oates, T.W.: *Metal plasma immersion ion implantation and deposition using polymer substrates*. Dissertation, University of Sydney, Sydney, 2003.
- [100] Schwarz, F.P., Hauser-Gerspach, I., Waltimo, T. und Stritzker, B.: *Antibacterial properties of silver containing diamond like carbon coatings produced by ion induced polymer densification*. Surface & Coatings Technology, 205:4850–4854, 2011.
- [101] Dörfler, H.D.: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. VCH, Weinheim, 1994.
- [102] Olsson, J., van der Heijde, Y. und Holmberg, K.: *Plaque formation in vivo and bacterial attachment in vitro on permanently hydrophobic and hydrophilic surfaces*. Caries Research, 26(6):428–433, 1992.
- [103] Pascual, A.: *Pathogenesis of catheter-related infections: lessons for new designs*. Clinical Microbiology and Infection, 8(5):256–264, 2002.

- [104] Toshiyuki, O., Junichiro, H., Naomi, K. und Mikami, K.: *Anaphylactic shock induced by an antiseptic-coated central nervous catheter*. *Anesthesiology*, (87):1242–1244, 1997.
- [105] Darouiche, R.O., Raad, I.I., Heard, S.O., Thornby, J.I., Wenker, O.C., Gabrielli, A., Berg, J., Khardori, N., Hanna, H., Hachem, R., Harris, R.L. und Mayhall, G.: *A comparison of two antimicrobial-impregnated central venous catheters*. *New England Journal of Medicine*, 340(1):1–8, 1999.
- [106] Raad, I.I. und Hanna, H.: *Intravascular catheter-related infections: New horizons and recent advances*. *Archives of Internal Medicine*, 162(8):871–878, 2002.
- [107] Bodnar, E.: *The silzone dilemma—what did we learn?* *The Journal of Heart Valve Disease*, 9(2):170–173, 2000.
- [108] Ewald, A., Glueckermann, S.K., Thull, R. und Gbureck, U.: *Antimicrobial titanium/silver PVD coatings on titanium*. *Biomedical Engineering Online*, 5:22–31, 2006.
- [109] Khalilpour, P., Lampe, K., Wagener, M., Stigler, B., Heiss, C., Ullrich, M.S., Domann, E., Schnettler, R. und Alt, V.: *Ag/SiO<sub>x</sub> C<sub>y</sub> plasma polymer coating for antimicrobial protection of fracture fixation devices*. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 94B(1):196–202, 2010.
- [110] Love, C., Cook, R., Harvey, T., Dearnley, P. und Wood, R.: *Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants—A review*. *Tribology International*, 63:141–150, 2013.
- [111] Walter, K., Nastasi, M. und Munson, C.: *Adherent diamond-like carbon coatings on metals via plasma source ion implantation*. *Surface and Coatings Technology*, 93(2-3):287–291, 1997.
- [112] Hussain, S., Roy, R. und Pal, A.: *Incorporation of silver nanoparticles in DLC matrix and surface plasmon resonance effect*. *Materials Chemistry and Physics*, 99(2-3):375–381, 2006.
- [113] Hussain, S. und Pal, A.: *Synthesis of composite films of mixed Ag–Cu nanocrystallites embedded in DLC matrix and associated surface plasmon properties*. *Applied Surface Science*, 253(7):3649–3657, 2007.

- [114] Kwok, S., Zhang, W., Wan, G., McKenzie, D., Bilek, M. und Chu, P.K.: *Hemocompatibility and anti-bacterial properties of silver doped diamond-like carbon prepared by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition*. Diamond and Related Materials, 16(4-7):1353–1360, 2007.
- [115] Endrino, J., Escobar Galindo, R., Zhang, H.S., Allen, M., Gago, R., Espinosa, A. und Anders, A.: *Structure and properties of silver-containing a-C(H) films deposited by plasma immersion ion implantation*. Surface and Coatings Technology, 202(15):3675–3682, 2008.
- [116] Choi, H.W., Dauskardt, R.H., Lee, S.C., Lee, K.R. und Oh, K.H.: *Characteristic of silver doped DLC films on surface properties and protein adsorption*. Diamond and Related Materials, 17(3):252–257, 2008.
- [117] Marciano, F., Bonetti, L., Pessoa, R., Marcuzzo, J., Massi, M., Santos, L. und Trava-Airoldi, V.: *The improvement of DLC film lifetime using silver nanoparticles for use on space devices*. Diamond and Related Materials, 17(7-10):1674–1679, 2008.
- [118] Gerhards, I., Stillrich, H., Ronning, C., Hofsäss, H. und Seibt, M.: *Self-organized nanoscale multilayer growth in hyperthermal ion deposition*. Physical Review B, 70(24), 2004.
- [119] Liebermann, M.A.: *Fundamentals of plasmas and sheaths*. In A. Anders (Hg.), *Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition*, Wiley, New York u.a., 29–124, 2000.
- [120] Kegel, W.H.: *Plasmaphysik: Eine Einführung*. Springer, Berlin [u.a.], 1998.
- [121] Dinklage, A., Klinger, T., Marx, G. und Schweikhard, L.: *Plasma physics: Confinement, transport and collective effects*, Bd. 670 von *Lecture Notes in Physics*. Springer-Verlag GmbH, Berlin Heidelberg, 2005.
- [122] Janzen, G.: *Plasmatechnik: Grundlagen, Anwendungen, Diagnostik*, Bd. 3 von *Technische Physik*. Hüthig, Heidelberg, 1992.
- [123] Keudell, A.v. und Jacob, W.: *Elementary processes in plasma–surface interaction: H-atom and ion-induced chemisorption of methyl on hydrocarbon film surfaces*. Progress in Surface Science, 76(1-2):21–54, 2004.

- [124] Hammerl, C.: *Hochfrequenzimplantation von Sauerstoffionen in Übergangsmetalle*. Dissertation.de, Berlin, 2003.
- [125] Anders, A.: *Cathodic arcs: From fractal spots to energetic condensation*, Bd. 50 von *Springer series on atomic, optical, and plasma physics*. Springer, New York, 2008.
- [126] Mesyats, G.: *Ecton mechanism of the vacuum arc cathode spot*. IEEE Transactions on Plasma Science, 23(6):879–883, 1995.
- [127] Brown, I. und Godechot, X.: *Vacuum arc ion charge-state distributions*. IEEE Transactions on Plasma Science, 19(5):713–717, 1991.
- [128] Schrader, B.: *General survey of vibrational spectroscopy*. In B. Schrader (Hg.), *Infrared and Raman Spectroscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim and Germany, 7–61, 1995.
- [129] Ferrari, A.C. und Robertson, J.: *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 61(20):14095–14107, 2000.
- [130] Tamor, M.A. und Vassell, W.C.: *Raman “fingerprinting” of amorphous carbon films*. Journal of Applied Physics, 76(6):3823, 1994.
- [131] Kaufman, J., Metin, S. und Saperstein, D.: *Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands*. Physical Review B, 39(18):13053–13060, 1989.
- [132] Sato, H., Shimoyama, M., Kamiya, T., Amari, T., Sasic, S., Ninomiya, T., Siesler, H.W. und Ozaki, Y.: *Raman spectra of high-density, low-density, and linear low-density polyethylene pellets and prediction of their physical properties by multivariate data analysis*. Journal of Applied Polymer Science, 86(2):443–448, 2002.
- [133] Gall, M., Hendra, P., Peacock, O., Cudby, M. und Willis, H.: *The laser-Raman spectrum of polyethylene*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 28(8):1485–1496, 1972.
- [134] Giese, B. und McNaughton, D.: *Surface-enhanced Raman spectroscopic and density functional theory study of adenine adsorption to silver surfaces*. The Journal of Physical Chemistry B, 106(1):101–112, 2002.

- [135] Stiles, P.L., Dieringer, J.A., Shah, N.C. und van Duyne, R.P.: *Surface-enhanced Raman spectroscopy*. Annual Review of Analytical Chemistry, 1(1):601–626, 2008.
- [136] Fischer-Cripps, A.C.: *Nanoindentation*. Mechanical engineering series, Springer, New York, 2 Aufl., 2004.
- [137] Oliver, W. und Pharr, G.: *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 7(06):1564–1583, 1992.
- [138] Chu, W.K., Mayer, J.W. und Nicolet, M.A.: *Backscattering spectrometry*. Academic Press, New York, 1978.
- [139] Perrière, J.: *Rutherford backscattering spectrometry*. Vacuum, 37(5-6):429–432, 1987.
- [140] Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Lyman, C.E., Lifshin, E., Sawyer, L. und Michael, J.R.: *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer US, Boston and MA, third edition. Aufl., 2003.
- [141] Reimer, L. und Kohl, H.: *Transmission electron microscopy: Physics of image formation*, Bd. 36 von *Springer series in optical sciences*. Springer, New York and NY, 5 Aufl., 2009.
- [142] Lambert, J.B.: *Spektroskopie - Strukturaufklärung in der organischen Chemie*. Pearson Studium - Chemie, Pearson, München, 2 Aufl., 2012.
- [143] Slistan-Grijalva, A., Herrera-Urbina, R., Rivas-Silva, J., Ávalos-Borja, M., Castellón-Barraza, F. und Posada-Amarillas, A.: *Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 27(1-2):104–112, 2005.
- [144] Volk, R.: *Rauheitsmessung: Theorie und Praxis*. Beuth, Berlin and Wien and Zürich, 1 Aufl., 2005.
- [145] Boss, C.B. und Fredeen, K.J.: *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*. Perkin Elmer, Norwalk and CT, 2 Aufl., 1997.

- [146] Piattelli, A.: *Residual aluminum oxide on the surface of titanium implants has no effect on osseointegration*. *Biomaterials*, 24(22):4081–4089, 2003.
- [147] BS ISO 7206-2:2011: *Implants for surgery. Partial and total hip joint prostheses. Articulating surfaces made of metallic, ceramic and plastics materials*. BSI, London, 2011.
- [148] BS ISO 17853:2011: *Wear of implant materials. Polymer and metal wear particles. Isolation and characterization*. BSI, London, 2011.

# Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die an der Entstehung dieser Arbeit direkt oder indirekt beteiligt waren. Ich bedanke mich bei:

- Prof. Dr. Stritzker für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen, für seine wunderbare Art der Betreuung, bei der er viele Freiheiten gewährte, aber zugleich immer ein offenes Ohr bei Problemen hatte und für seine Bereitschaft, sich um alle verwaltungstechnischen Schwierigkeiten zu kümmern
- Prof. Dr. Wixforth für seinen großen Einsatz im Rahmen des gesamten Projekts sowie für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen
- PD Dr. Burgkart, PD Dr. Assmann, Prof. Dr. Schneider und PD Dr. Gollwitzer, die durch ihren Einsatz dazu beitrugen, das Projekt in eine erfolgreiche Richtung zu steuern
- Dr. Belma Saldamli, Sebastian Jüssen und Jutta Tübel für die Durchführung der antimikrobiellen Untersuchungen
- Dr. Christian Gorzelanny für die Durchführung der zytotoxischen Untersuchungen und für das ein oder andere längere Telefonat zur Planung des weiteren Vorgehens
- Andreas Hartmann, Natalia Halter, Dr. Matthias Schneider, Dr. Thomas Franke, Melanie Stamp und allen anderen am Projekt beteiligten Mitarbeitern der Lehrstühle Experimentalphysik I der Universität Augsburg, Experimentelle Dermatologie des Universitätsklinikums Mannheim, Orthopädie und Sportorthopädie des Klinikums rechts der Isar sowie Medizinphysik der LMU München, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen
- Dr. Florian Schwarz für die Steilvorlage zu dieser Arbeit
- Wolfgang Brückner für seine unermüdliche Bereitschaft, Ionen für mich zu implantieren

- Wolfgang Reiber, Birgit Knoblich und Sybille Heidemeyer für ihre tatkräftige Unterstützung bei allen auftretenden experimentellen Problemen
- Michael Weigl für die Reparatur diverser Gerätschaften
- Prof. Dr. Brütting für die freundliche Unterstützung in der Endphase dieser Arbeit
- meinen Diplom- und Masterstudenten Alexander Hartwig, Sascha Buchegger und Inga Helgadóttir für die gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse und den Spaß bei der Arbeit
- meinen Bachelorstudenten Thomas Metzenrath, Andrea Menacher und Moritz Winter die gute Zusammenarbeit
- Dr. Stefan Gsell für die Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit
- Stefan Richler, Alfred Grieser, Andreas Monden und Michael Kreißle für die tägliche Aufheiterung beim Mittagessen
- Martin Fischer, Daniel Kraus und Michael Mayr für die angenehme Atmosphäre im Büro
- Maria Fuso, Christine Schäfer, Bettina Schestak und Conny Ludescher für die Geduld und Unterstützung bei Anträgen und Formularen aller Art
- dem gesamten Lehrstuhl Experimentalphysik IV für die tolle Arbeitsatmosphäre
- meinen Eltern, die mich immer bei allem unterstützt haben. Leider konnte mein Vater den Abschluss der Arbeit nicht mehr miterleben.
- meiner Familie und meinen Freunden für die Ablenkung von der Arbeit
- meiner Frau Katha für ihre Hilfe, ihre Geduld und ihre Liebe

# Lebenslauf des Autors

<b>Name</b>	Ralf Kmeth
<b>Geburtstag</b>	15. Januar 1984
<b>Geburtsort</b>	Starnberg
<b>Staatsangehörigkeit</b>	deutsch
<hr/>	
<b>Schulbildung</b>	
1990 - 1994	Bürgermeister-Prandl-Grundschule Penzberg
1994 - 2003	Gymnasium Penzberg Abschluss: Abitur
<b>Hochschulausbildung</b>	
2004-2007	Studium an der Universität Augsburg Studiengang Materialwissenschaften Abschluss: Bachelor of Science
2007-2009	Studium an der Universität Augsburg Studiengang Materials Science Abschluss: Master of Science
2009-2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotion Universität Augsburg, Lehrstuhl für Experimentalphysik IV