

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

Modifizierung und Beschichtung orthopädischer Implantatmaterialien mittels Ionenstrahlen

vorgelegt von
Sascha Buchegger

September 2017



Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-
Technische Fakultät

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Stritzker
Zweitgutachter: Prof. Dr. Achim Wixforth
Tag der mündl. Prüfung: 18.12.2017

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Grundlagen	5
2.1	Medizinische Grundlagen	5
2.1.1	Aufbau von Totalendoprothesen	5
2.1.2	Ursachen für das Versagen von Endoprothesen	6
2.1.3	Antimikrobielle Wirkung von Metallen	10
2.2	Physikalisch-Materialwissenschaftliche Grundlagen	12
2.2.1	Diamantähnlicher Kohlenstoff	12
2.2.2	Ionen-Festkörper-Wechselwirkung	16
2.2.3	Ioneninduzierte Transformation von Polymeren zu DLC	20
3	Analyseverfahren	25
3.1	Ramanspektroskopie	25
3.2	Nanohärtemessung	27
3.3	Rutherford-Rückstreupektrometrie	29
3.4	Optische Emissionsspektroskopie	31
3.5	Schichthaftungs-Test	32
3.6	Elektronenmikroskopie	33
3.7	Dynamische Differenzkalorimetrie	35
4	DLC-Beschichtungen mit Ag-, Cu-, und ZnO-Nanopartikeln	37
4.1	Einleitung	37
4.2	Methoden und Materialien	38
4.3	Ergebnisse und Diskussion	39
4.4	Schlussfolgerungen und Ausblick	44
5	Herstellung stabiler DLC-Multilagen	47
5.1	Einleitung	47
5.2	Methoden und Materialien	48
5.3	Ergebnisse und Diskussion	49
5.4	Schlussfolgerungen und Ausblick	55

6 Einsatz von ZnO-Nanopartikeln in DLC als intelligente, antimikrobielle Beschichtung	57
6.1 Einleitung	57
6.2 Methoden und Materialien	58
6.3 Ergebnisse und Diskussion	60
6.4 Schlussfolgerungen und Ausblick	64
7 Ionenfreisetzungskinetik von DLC-modifiziertem ultrahochmolekulargewichtigem Polyethylen	65
7.1 Einleitung	65
7.2 Methoden und Materialien	66
7.3 Ergebnisse und Diskussion	67
7.4 Schlussfolgerungen und Ausblick	75
8 Modifizierung dreidimensionaler, elektrisch isolierender Polymeroberflächen	77
8.1 Simulation der Ionentrajektorien	78
8.2 Entwicklung einer neuartigen optischen Messtechnik zur Bestimmung der Fluenz implantierter Ionen	82
8.3 Schlussfolgerungen und Ausblick	86
9 Zusammenfassung und Ausblick	89
10 Anhang	93
10.1 DLC-Transformation in PIII	93
10.2 Ag-Implantation in PIII	95
10.3 Herstellung der kolloidalen Lösungen	96
Literaturverzeichnis	99

1 Motivation

Die Implantation von orthopädischen Implantaten wie Hüft- oder Kniegelenkersätzen gilt heute als eine der Standardtherapien zur Behandlung von Gelenkerkrankheiten, wobei Arthrose eine der häufigsten Indikationen darstellt [1]. Dies zeigt sich in den hohen Zahlen an Erstimplantationen von Hüft- und Kniegelenken, welche zu einer wesentlichen Verbesserung der Lebensqualität der betroffenen Patienten führt [1]. Jedes Jahr werden allein in Deutschland 400.000 Erstimplantationen von Hüft- und Kniegelenken durchgeführt [2, 3]. Trotz hoher Implantationszahlen gibt es eine große Zahl an Versagensfällen. Als Hauptursachen für das Versagen von Endoprothesen gelten die aseptische Lockerung sowie die implantatassoziierte Infektion [4, 5]. Bedingt durch die enormen Belastungen, die ein künstlicher Gelenkersatz während der Bewegung erfährt, sind vor allem die Gleitflächen anfällig für Verschleiß. Der daraus resultierende Abrieb führt nachweislich zur Entzündung beziehungsweise Infektion des Implantats und somit im schlimmsten Fall zum Totalversagen, der sogenannten aseptischen Lockerung. Als ursächlich für die implantatassoziierte Infektion gilt die Besiedelung des Implantats mit Keimen während der Operation, welche sich trotz größtmöglicher Hygienestandards nicht vollständig verhindern lässt. Als Konsequenz wird versucht, durch prophylaktische Antibiotikagabe ein Ausbreiten von Keimen zu verhindern, was jedoch nicht in allen Fällen den gewünschten Erfolg aufweist [6, 7]. Während der anfänglichen Phase nach der Operation zeigt eine antibakterielle Therapie eine hohe Erfolgswahrscheinlichkeit, bildet sich jedoch ein Biofilm aus, zeigt auch eine hochdosierte Antibiotikatherapie keine Wirksamkeit mehr [8]. Zur Ausheilung der Infektion ist es daher meist notwendig, das Implantat wieder aus dem Körper zu entfernen, was zum einen für die Patienten eine hohe Belastung darstellt und zum anderen auch einen großen volkswirtschaftlichen Schaden verursacht. So kostet die Erstimplantation eines künstlichen Hüftgelenks ca. 8.000 € [9], während sich die Kosten bei einer aseptisch bedingten Revision auf 14.760 € belaufen und im Falle einer septischen Revision auf 27.059 € steigen [6]. Einen zusätzlichen Risikofaktor stellen dabei multiresistente Keime dar, welche in zunehmendem Maße auftreten und nicht auf eine Antibiotikatherapie ansprechen [7, 3].

Um die Standzeit von orthopädischen Implantaten zu verlängern und die Fallzahlen der genannten Probleme zu verringern, sollten moderne Implantate möglichst abriebarm sowie bruchsicher und korrosionsbeständig sein und zugleich antimikro-

krobielle Eigenschaften aufweisen. Diese komplexen Anforderungen können mit nur einem Vollmaterial nicht erfüllt werden. Daher ist es nötig, die Oberfläche zu funktionalisieren um die gewünschten Effekte zu erzielen. Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz ist die Oberflächenbeschichtung bzw. -modifikation mit diamantähnlichem Kohlenstoff (engl. *diamond-like carbon*, DLC) und darin enthaltenen Metallnanopartikeln. Diese Partikel aus Ag, Cu oder ZnO setzen in wässriger Lösung bzw. im menschlichen Körper Ionen frei, welche den gewünschten antimikrobiellen Effekt zeigen [10, 11, 12, 13]. Diamantähnlicher Kohlenstoff hingegen ist ein sehr vielfältig eingesetztes Material, welches aufgrund seiner hervorragenden mechanischen und tribologischen Eigenschaften oftmals in tribologisch beanspruchten Bauteilen eingesetzt wird. Durch seine zusätzliche Biokompatibilität [14, 15] eignet sich DLC besonders für den Einsatz in medizinischen Anwendungen wie orthopädischen Implantaten. Diese Arbeit wurde im Rahmen des DFG-Erkenntnistransferprojektes *Antibakterielle und abriebarme Beschichtung von Gleitflächen orthopädischer Implantate* angefertigt und soll, aufbauend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Projektphase, den Einsatz von DLC mit darin enthaltenen Nanopartikeln untersuchen und die Beschichtungen bzw. Oberflächenmodifikation weiterentwickeln. Insbesondere widmet sich diese Arbeit folgenden elementaren Fragestellungen:

- Lassen sich DLC-Schichten mit Nanopartikeln aus Silber, Kupfer und Zinkoxid herstellen und mit welcher Kinetik setzen diese Schichten Metallionen frei?
- Kann die methodische Limitierung der Schichtdicke einer DLC-Einzellage durch wiederholte Beschichtung überwunden werden und welche Eigenschaften weisen derartige Multilagen-Beschichtungen auf?
- Können auf der Basis von ZnO-Nanopartikeln intelligente DLC-Beschichtungen designed werden, die bedarfsgerecht ihre antimikrobiellen Eigenschaften aufgrund einer infektionsbedingten Ansäuerung erhöhen?
- Verhält sich die Freisetzung von Metallionen aus DLC-modifiziertem ultrahochmolekulargewichtigem Polyethylen (engl. *Ultra-high-molecular-weight Polyethylene*, UHMWPE) analog zur Freisetzung aus DLC-modifiziertem PVP?
- Wie können elektrisch isolierende Polymermaterialien mit nicht-planaren dreidimensionalen Geometrien gleichmäßig DLC-modifiziert werden? Wie muss eine Elektrode für eine homogene Beschichtung geformt sein und wie kann man die Homogenität überprüfen?

Der Beantwortung dieser Fragestellungen widmen sich die Kapitel 4-8. Darin wird jeweils der Stand der Wissenschaft zusammengefasst, die konkret ange-

wandten Methoden beschrieben und anschließend die Ergebnisse gezeigt und diskutiert. Als Basis für das Verständnis erläutern die Kapitel 2 und 3 physikalische und medizinische Grundlagen der Thematik sowie die verwendeten Analyseverfahren.

2 Grundlagen

2.1 Medizinische Grundlagen

2.1.1 Aufbau von Totalendoprothesen

Endoprothesen sind künstliche Implantate, welche im Körper ein fehlendes oder geschädigtes Körperteil ersetzen und somit dessen Funktion wiederherstellen sollen. Hüft- oder Kniegelenkprothesen werden hauptsächlich bei fortgeschrittener Gelenkarthrose eingesetzt, sofern konservative Behandlungsmethoden wie Medikation oder Krankengymnastik nichts mehr helfen und der Patient dadurch in seiner Lebensqualität und Mobilität eingeschränkt wird. Die Geschichte der Endoprothetik geht zurück auf die Idee von Themistokles von Gluck, der ab dem Jahr 1890 bereits erste Versuche mit künstlichen Gelenkersätzen machte [16]. Die erste Hüfttotalendoprothese wurde Ende der 1930er Jahre in London von Dr. Wiles implantiert. Diese frühen Prothesen versagten jedoch bereits nach kurzer Zeit [1]. Bis zum breiten Einsatz künstlicher Gelenkersätze dauerte es jedoch bis in die 1960er Jahre, als John Charnley den Knochenzement zur Verankerung von Prothesen im Knochen entwickelte und Polyethylen als Werkstoff für die Gleitfläche einführte [16, 17]. Während die frühen Endoprothesen hauptsächlich aus Metallkomponenten bestanden, sind moderne Hüft- oder Knie-Prothesen modular aufgebaut (siehe Abb. 2.1) und lassen sich dadurch perfekt an die Erfordernisse des Patienten anpassen. So werden für die Schäfte und Pfannenschalen bei Hüfttotalendoprothesen nach wie vor metallische Werkstoffe eingesetzt, da diese eine gute Festigkeit und Bruchsicherheit bieten. Die Anforderungen an heutige Prothesenwerkstoffe sind Biokompatibilität sowie chemische Inertheit, weshalb heute hauptsächlich Titan- sowie Cobalt-Chrom-Molybdänlegierungen eingesetzt werden. Hierbei werden Titanlegierungen hauptsächlich bei zementfreien Prothesenschäften eingesetzt, während CoCrMo-Schäfte meist mit Knochenzement im Knochen verankert werden. Ebenso werden für die Tibia¹ und Femurkomponenten² bei Knieendoprothesen Titanlegierungen beziehungsweise CoCrMo eingesetzt. Ob man zementfrei oder zementiert implantiert, hängt dabei von der persönlichen Situation beziehungsweise dem Alter des Patienten ab. Im deutschsprachigen Raum wendet man bei jüngeren Patienten oftmals

¹lat. *Tibia*: Schienbein

²lat. *Femur*: Oberschenkelknochen

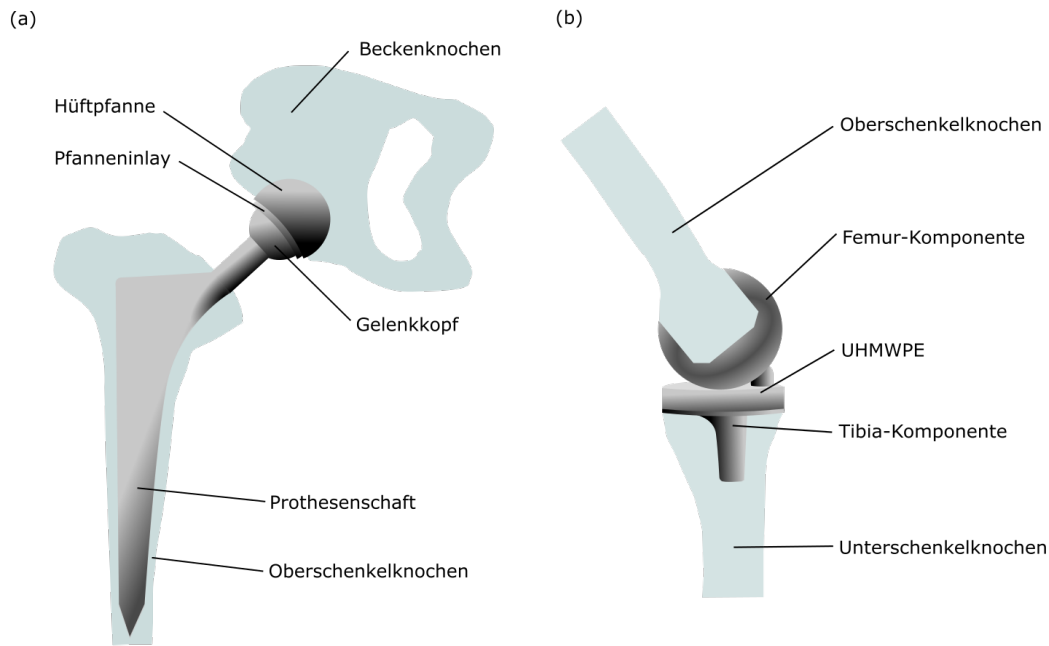


Abb. 2.1: Prinzipieller Aufbau einer (a) Hüftgelenkttotalendoprothese (b) Kniegelenkttotalendoprothese

die zementfreie Methode an, während bei älteren Patienten ab dem 75. Lebensjahr eher zementierte Prothesen verwendet werden. Der Vorteil der zementierten Prothese liegt in seiner sofortigen Belastbarkeit. Als Nachteile werden Zement-Unverträglichkeitsreaktionen sowie Probleme bei Revisionsoperationen genannt, bei denen der komplette Zement während der Explantation entfernt werden muss [18]. Für die artikulierenden Gleitflächen von Hüftgelenken wird häufig für den Gelenkkopf Keramik (Al_2O_3 bzw. ZrO_2) oder Metall verwendet. Für das Pfanneninlay wird oftmals Polyethylen aber auch Keramik oder Metall verwendet. Dabei wird die Gleitpaarung auf die Anforderungen des Patienten zugeschnitten. Bei Kniegelenken wird nahezu immer die Reibpaarung Polyethylen-Metall verwendet.

Trotz aller Fortschritte beim Implantatdesign moderner Totalendoprothesen kommt es nach wie vor zu teils erheblichen Problemen, die die Standzeit solcher Implantate beschränken und den Stress von Patienten durch etwaige Revisionsoperationen erhöhen. Im folgenden Kapitel werden diese Probleme sowie deren Ursachen dargestellt.

2.1.2 Ursachen für das Versagen von Endoprothesen

Der Einsatz von Endototalprothesen gehört in den Industrieländern zu den Routineoperationen mit entsprechend hohen Fallzahlen. So wurden laut Statistik im Jahr 2014 in Deutschland 219.000 Implantationen von künstlichen Hüftgelenken durchgeführt. Der Ersatz von Kniegelenken beläuft sich in Deutschland auf

Versagensursache	Anteil Knieimplantate	Anteil Hüftimplantate
Aseptische Lockerung	48 %	42 %
Infektionen	10 %	28 %
Materialverschleiß	21 %	5 %
Lockerung/Instabilität	16 %	16 %
Knochenfraktur	5 %	6 %

Tab. 2.1: Statistische Daten zu den Versagensursachen bei Hüft- und Knieendoprothesen. (Studien der Jahre 2014 und 2015) [5, 20]

149.000 [9]. Bezogen auf die Gesamtbevölkerung bedeutet dies, dass im Jahr 2014 bei 0,26 % der Deutschen eine Erstimplantation einer Hüftprothese erfolgte und 0,19 % ein Knieersatzgelenk bekamen [9]. Mit 40 % ist die Altersgruppe der 70-79-Jährigen am häufigsten betroffen.

Obwohl die Orthopädietechnik in den letzten Jahrzehnten deutliche Fortschritte gemacht hat, kommt es dennoch zu Komplikationen, die einen Prothesenwechsel und damit eine Revisionsoperation erforderlich machen. Die Erwartungen an heutige Gelenkersatzprothesen sind hoch, so sind bei fachgerechter Operation 90% aller Implantate auch nach einer Standzeit von 15-20 Jahren noch intakt und funktionieren zufriedenstellend [19], jedoch versagen etwa 10% aller künstlichen Gelenkersatzprothesen nach diesem Zeitraum [2], dies entspricht für das Jahr 2014 etwa 30.000 Hüftrevisionsoperationen und 20.000 Revisionen des Kniegelenks [9]. Aufgrund der insgesamt hohen Zahl an Prothesen-Implantationen entstehen jedoch durch die 10% an Revisionen erhebliche Kosten für das Gesundheitssystem. Die gesamten durch Arthrose verursachten sozioökonomischen Kosten in Deutschland betragen im Jahr 2009 etwa 10 Milliarden Euro [1], wobei zusätzliche volkswirtschaftliche Kosten von Frühverrentungen und Arbeitsunfähigkeitstagen nicht eingerechnet sind. Daher kann man davon ausgehen, dass in Deutschland allein durch Revisionsoperationen jährlich ein geschätzter Betrag von grob einer Milliarde Euro durch Revisionen verursacht wird. Da, wie in der Einleitung erwähnt, mit weltweit steigenden Zahlen an Hüft- und Kniegelenk-Erstimplantationen zu rechnen ist, wird auch die Zahl an Revisionsoperationen weltweit zunehmen. Studien rechnen bis zum Jahr 2030 in den Vereinigten Staaten mit einer Steigerung an Erstimplantationen um 174 % bei Hüft- und um 673 % bei Knieimplantaten. Dadurch wird die Zahl an Revisionsoperationen auf das Doppelte bei Hüft- beziehungsweise das sechsfache bei Kniegelenken prognostiziert [21] Die Ursachen für das Versagen von Endoprothesen und damit die Auslöser solcher Revisionsoperationen sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Die häufigste Ursache stellt dabei die aseptische Lockerung der Prothese gefolgt von infektionsbedingtem Implantatversagen dar. Diese Ursachen werden im Folgenden erläutert.

Materialkombination	linearer Abrieb (mm/Jahr)
Metall - UHMWPE	0,1 bis 0,3
Keramik - UHMWPE	0,01 bis 0,02
Metall - Metall	0,002
Keramik - Keramik	0,001

Tab. 2.2: Abrieb verschiedener Gleitpaarungen im Hüftgelenksimulator [16, 17]

Aseptische Lockerung

Aseptische Lockerung bezeichnet die mechanische Lockerung der Verbindung zwischen Knochen und Implantat, welche nicht durch Infektionen hervorgerufen wird. Sie ist die häufigste Versagensursache von Gelenkersatzprothesen und damit der Hauptgrund für Revisionsoperationen.

Diese Lockerung kann ihre Ursache in den unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften von Knochen und Implantat haben. Wegen der höheren Härte und Steifigkeit der Prothese wird der Knochen von den auftretenden Kräften abgeschirmt und damit weniger beansprucht als es normalerweise der Fall wäre. Durch diese Minderbeanspruchung kommt es zu einem lokalen Knochenabbau und somit zu einer Lockerung des Implantats. Auch infolge von Mikrobewegungen aufgrund fehlerhafter Anbindung sind Prothesenlockerungen möglich. Durch die geometrische Optimierung der Prothesen, eine verbesserte Anbindung an den Knochen durch eine poröse Oberfläche und durch adäquate Zementier- und Operationstechniken lassen sich diese Probleme jedoch gut reduzieren [22, 17]. Vor allem das für die Osseointegration förderliche Aufrauen der Oberfläche findet in der Medizintechnik breite Anwendung. Aufgrund der größeren Oberfläche, welche durch Strahlen, Ätzen oder durch einen Plasmabeschichtungsprozess geschaffen wird, kommt es zu einem größeren Kontakt mit dem Knochen und deshalb zu einem verbesserten Einwachsverhalten [23].

Die Hauptursache für die aseptische Lockerung liegt im Verschleißvorgang der Gleitpaarung und den damit verbundenen Abriebpartikeln. Keine Gleitpaarung und somit auch kein Prothesenmodell sind bisher frei von Abrieb [22]. Die Menge des Abriebs ist jedoch von Gleitpaarung zu Gleitpaarung stark unterschiedlich. In Tabelle 2.2 sind unterschiedliche tribologische Systeme in Bezug auf ihren Abrieb dargestellt. Der klinisch bedeutendste Abrieb stammt hierbei von UHMWPE. Metall-Metall- und Keramik-Keramik-Gleitpaarungen verursachen deutlich weniger Abrieb. Untersuchungen haben ergeben, dass die Ansammlung von Abriebpartikeln in der Knochen-Implantat-Grenzschicht ab einer signifikanten Menge zur Infiltration mit Makrophagen und einem damit verbundenen Knochenabbau (Osteolyse) im Bereich der Endprothese führen. Kleinere Partikel werden dabei von Makrophagen aufgenommen, während größere lediglich von mehreren fusionierten Makrophagen umgeben werden. Die Aufnahme führt zur

Freisetzung von Entzündungsfaktoren, sogenannter Zytokine (wachstumsregulierende Proteine), wie dem Tumornekrosefaktor- α (TNF- α). Diese steuern die Bindung der Rezeptoraktivatoren RANK (receptor activator of nuclear factor κ B) und RANKL (RANK ligand) an die Rezeptoren des multinukleären Osteoklasten. Dadurch werden diese aktiviert, wodurch der Knochenabbau induziert wird [22, 24]. Weitere der zahlreichen potentiellen Mechanismen, welche zur Osteolyse durch die Abriebpartikel führen können, sind die gesteigerte Produktion von reaktiven Sauerstoffspezies durch Makrophagen und Osteoklasten oder eine durch zytotoxische Effekte der Abriebpartikel gegenüber Stammzellen ausgelöste Störung der Knochenneubildung [25].

Während bei UHMWPE hauptsächlich die Osteolyse als Reaktion auf den Materialverschleiß problematisch ist, werden im Falle von reinen Metall-Paarungen zusätzlich Hypersensitivitäten des umliegenden Gewebes auf die Metallpartikel diskutiert [24]. Im Falle von Keramik-Keramik-Paaren befürchtete man lange sowohl einen Bruch des Materials, als auch den Nachteil des oftmals auftretenden Gelenkquitschens. Deshalb werden reine Keramik-Paarungen oftmals trotz der hervorragenden Verchleißigenschaften nur zurückhaltend eingesetzt [26]. In den letzten Jahren wird vermehrt vernetztes Polyethylen (*cross-linked polyethylene*, XPE) eingesetzt. Dieses wird durch beta-Strahlung quervernetzt und zeigt in Gelenksimulatoren im Labor bis zu 80% weniger Abrieb [27]. Als Nachteil stellte sich die höhere inflammatorische Wirkung der XPE-Abriebpartikel heraus, wobei als Ursache der größere Anteil an kleineren Partikeln vermutet wird [28]. Um dem Verschleiß durch Oxidation entgegenzuwirken, werden seit wenigen Jahren Vitamin-E-dotierte UHMWPE-Komponenten verwendet. Diese zeigen in Laborversuchen ebenfalls eine bessere Haltbarkeit, jedoch sind hierfür noch keine Langzeiterfahrungen verfügbar. Dementsprechend gibt es auf dem Gebiet der Materialentwicklung in der Endoprothetik noch Forschungsbedarf, um die angesprochenen Probleme zu verringern und die Standzeit solcher Endoprothesen zu verlängern.

Infektionen

Die zweithäufigste Ursache für das Versagen von künstlichen Hüft- oder Kniegelenken stellen nach der aseptischen Lockerung die implantatassoziierten Infektionen dar. Verschiedene Studien geben die Häufigkeit von durch Infektionen ausgelöstem Implantatversagen bei Totalendoprothesen mit 1%-2,5% an [29, 30, 31]. Gleichzeitig gelten sie aufgrund ihrer verheerenden Auswirkungen als die schwerwiegendste Komplikation. Trotz großer Vorsichtsmaßnahmen gelangen die infektiösen Keime unvermeidlich bereits im Operationssaal über die offene Wunde in den Körper [32] und beginnen an die Implantatoberfläche zu adhären. So beginnt im Anschluss an die Operation das sogenannte „race for

the surface“, einem Wettlauf um die schnellere Besiedelung der Implantatoberfläche zwischen Gewebezellen und Bakterien [32]. Erfolgt die Besiedelung durch Bakterien, können sich diese in eine Matrix aus Polysacchariden und Proteinen hüllen, dem sogenannten Biofilm. Hat sich erst ein Biofilm ausgebildet, sind die Bakterien deutlich unempfindlicher gegen Antibiotika, wodurch die Therapie erheblich erschwert wird [8]. Um der Biofilmbildung entgegenzuwirken, versucht man bisher durch eine prophylaktische Antibiotikatherapie die Vermehrung der Bakterien zu verhindern und ein Anwachsen der Gewebezellen zu begünstigen [33]. Als Haupterreger von implantatassoziierten Infektionen werden die Erreger *Staphylococcus epidermidis* mit 35 % und *staphylococcus aureus* mit 15 % genannt [34]. Gelingt es nicht, eine Infektion durch diese Erreger zu verhindern, ist die Standard-Therapie die Explantation der Prothese sowie eine ausgedehnte Antibiotikatherapie [32]. Die Mortalitätsrate bei der Diagnose einer solch schwerwiegenden Protheseninfektion liegt verschiedenen Studien zufolge bei 2,7 %-18 % [30]. Die Kosten hierbei werden auf 50.000 Dollar für jeden betroffenen Patienten geschätzt. Dieses Problem wird immer größer durch vermehrtes Auftreten multiresistenter Keime. Diese sind unempfindlich gegenüber den üblichen Antibiotika und stellen deshalb eine besondere Gefährdung dar [35, 3]. Dabei sind in erster Linie der methicillinresistente *S. aureus* (MRSA) sowie der methicillinresistente *S. epidermidis* zu nennen. Studien geben die Häufigkeit von Infektionen, die durch multiresistente Keime verursacht werden, mit etwa 44 % an [3].

2.1.3 Antimikrobielle Wirkung von Metallen

Die Verwendung von Metallen als antimikrobielle Substanz geht bis in die Antike zurück. Von König Kyrus II. (550 bis 529 v. Chr.) ist überliefert, dass er Wasser, um es länger haltbar zu machen, in Behältnissen aus Silber aufbewahren ließ. Zudem ist der Einsatz von Silberfolien und kupferhaltigen Ölen zur Wundbehandlung beziehungsweise Behandlung von Geschwüren in der Antike nachgewiesen [36]. Auch im ersten Weltkrieg, vor der Erfindung des Antibiotikums, wurde Silber zudem gegen Wundinfektionen eingesetzt [37].

Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen der biologischen Wirkung von Metallen ging auf Carl Wilhelm von Nägeli zurück. Der Schweizer Botaniker brachte Ende des 19. Jahrhunderts Algen mit stark verdünnten Metallsalzlösungen in Kontakt und beobachtete bei kleinen Konzentrationen andere Absterbebilder als bei der bekannten metallischen Vergiftung. Er bezeichnete diesen Effekt als Oligodynamie (griech. *oligos*: wenig, *dynamis*: Kraft) [38].

Grundlegend für den oligodynamischen Effekt ist die Fähigkeit, Metallionen an die Umgebung abzugeben, wobei kleinere Nanopartikel aufgrund ihres höheren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses in der Lage sind, schneller Ionen abzugeben [39, 40, 41]. Diese Ionen reagieren an verschiedensten Angriffspunkten

mit den Bakterien bzw. Zellen. So können Metallionen durch die Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies eine Zerstörung der Zellmembran bewirken [12, 42]. Zudem bewirken die Metallionen eine katalytische Oxidation der Thiolgruppen (-SH) von Enzymen und Proteinen. Weiterhin können Metallionen die zentralen Metallatome eines Enzyms, welches für dessen Funktion verantwortlich ist, ersetzen und das Enzym dadurch inhibieren [43]. Des Weiteren können Metallionen eine Strukturveränderung der Proteine in der Zellmembran bewirken und somit lebenswichtige Funktionen der Zelle außer Funktion setzen. Zusätzlich können Metallionen an die Nukleinsäuren wie DNA oder RNA binden und somit deren Replikation und damit die Zellteilung stören. Die Wirkung von Metallionen beschränkt sich nicht nur auf Bakterien. Auch andere Mikroorganismen wie Pilze und Viren werden durch Metallionen gehemmt [44, 45]. Der multifaktorielle Wirkungsmechanismus führt dazu, dass die Ausbildung von Resistenzen erschwert wird. Im Hinblick auf die zunehmende Zahl an Antibiotika-resistenten Keimen werden Metallionen zu einer besonders interessanten Alternative in der Infektionsbekämpfung. Die am weitesten verbreiteten und am besten untersuchten Metall-Nanopartikel sind hierbei Silber-Nanopartikel. Diese zeigen auch den stärksten antimikrobiellen Effekt [37]. Silber hat im Gegensatz zu Kupfer und Zink keine bekannte Funktion in Zellen. Das könnte ein Vorteil von Kupfer und Zink sein, da sie zwar einen antimikrobiellen Effekt zeigen, jedoch auch notwendige Spurenelemente im menschlichen Körper darstellen [46]. Ein Vorteil von ZnO Nanopartikeln ist deren gezielte Wirkung auf prokaryotische Zellen [41]. Bulk-Material aus Silber, Kupfer oder ZnO besitzt jedoch nicht die für orthopädische Prothesen erforderlichen mechanischen Eigenschaften wie z.B. hohe Härte. Zudem ist die Konzentration an Metallionen im Körper nicht regelbar. Wünschenswert ist jedoch eine hohe initiale Metallionenfreisetzung, um eine anfängliche Keimbesiedlung zu verhindern und anschließend eine stark abfallende Freisetzung an Metallionen, um das Anwachsen von Knochenzellen zu ermöglichen. Mit nur einem Vollmaterial ist dieses Ziel nicht zu erreichen, daher werden in der vorliegenden Arbeit Metallnanopartikel in eine Oberfläche aus diamantähnlichem Kohlenstoff eingebracht. Dabei handelt es sich um eine Materialklasse mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften, welche im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

2.2 Physikalisch-Materialwissenschaftliche Grundlagen

2.2.1 Diamantähnlicher Kohlenstoff

Eigenschaften

Diamantähnlicher Kohlenstoff (engl. *diamond-like carbon*, DLC) stellt eine amorphe Modifikation des Kohlenstoffs dar [47]. Dies bedeutet, dass DLC als eine Mischform der beiden bekannten allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs, Graphit und Diamant, auftritt. Daher beinhaltet DLC sowohl sp^2 - als auch sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome, wobei man jedoch nur ab einem signifikanten Anteil an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen (mindestens 10 %) von einem diamantähnlichen Charakter, also DLC, spricht. Besitzt amorpher Kohlenstoff einen geringeren Anteil an sp^3 -Hybridisierungen, spricht man von glasartigem Kohlenstoff oder von amorphem Graphit. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass ein vernachlässigbar kleiner Teil an sp^1 -hybridisierten Kohlenstoffatomen vorhanden ist [48]. Diese unterschiedlichen Hybridisierungen sind von grundlegender Bedeutung für die physikalischen Eigenschaften des Kohlenstoffs. So bildet Diamant durch die sp^3 -Hybridisierung tetragonal orientierte und starke σ -Bindungen aus, welche zu extrem hoher Härte und Stabilität führen. Die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffe der Graphitstruktur bilden in der Graphitebene eine hexagonale Kristallstruktur aus, die in dieser Ebene ebenfalls über starke, kovalente σ -Bindungen verbunden sind. Die einzelnen Ebenen sind jedoch untereinander nur durch π -Bindungen verbunden, die die Ebenen über schwache Van-der-Waals-Kräfte zusammenhalten.

DLC als Mischform enthält beide Hybridisierungszustände, wobei deren Verhältnis über einen weiten Bereich variieren kann. Zusätzlich kann amorpher Kohlenstoff eine signifikante Menge an Wasserstoff enthalten. Da diese Zusammensetzungen die physikalischen und mechanischen Eigenschaften maßgeblich bestimmen, unterteilt man diamantähnlichen Kohlenstoff in mehrere Unterklassen (siehe Abb. 2.2). Man unterscheidet anhand der Hybridisierung zwischen amorphem Kohlenstoff (a-C) mit moderatem sp^3 -Anteil c_{sp^3} und tetraedrischem amorphem Kohlenstoff (ta-C) mit hohem sp^3 -Anteil. Des Weiteren bezeichnet man die wasserstoffhaltigen Pendanten ab einem maßgeblichen Wasserstoffanteil c_H als a-C:H und ta-C:H. Ausgewählte Charakteristika der verschiedenen DLC-Klassen sowie weiterer Kohlenstoffmodifikationen sind in Tabelle 2.3 dargestellt. Wie in der Tabelle ersichtlich, bilden die physikalischen Eigenschaften einen Mittelwert aus den Eigenschaften von Graphit und Diamant. Im Falle von ta-C sind die charakteristischen Eigenschaften sehr ähnlich zu denen von Diamant, dadurch erhielt diese Materialklasse auch ihren Namen. Durch die hohe Härte, verbunden mit einer sehr geringen Oberflächenrauheit, wurde DLC zunächst als Schutzschicht für Festplatten verwendet [50]. Des Weiteren bietet

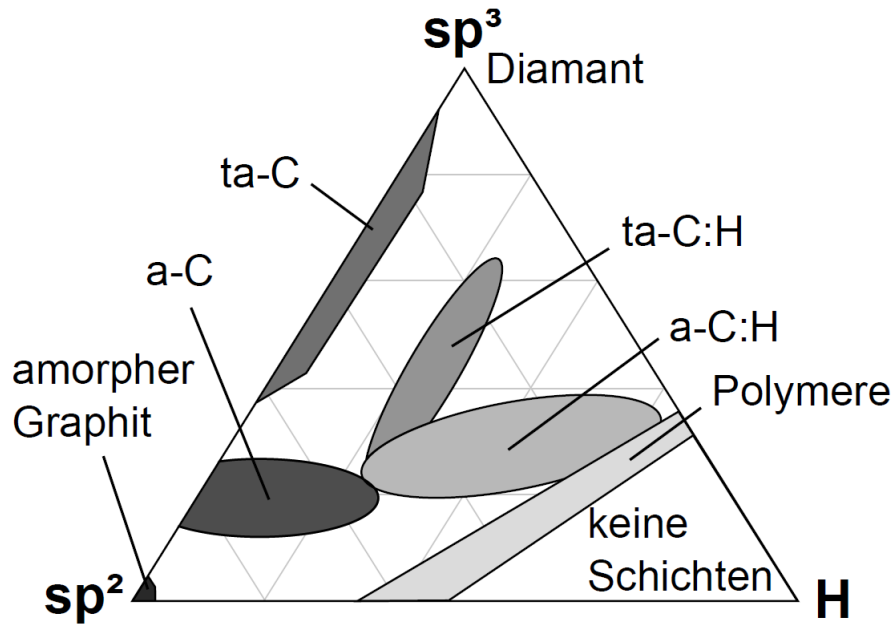


Abb. 2.2: Phasendiagramm von diamantähnlichem Kohlenstoff nach Bindungsverhältnissen und Wasserstoffgehalt [47]

DLC geringere Reibwerte als die meisten Festkörper. Die Reibkoeffizienten sind von den Umweltbedingungen abhängig [51], liegen jedoch für wasserstoffhaltige DLC-Schichten im Bereich von 0,01 bis 0,7 und für wasserstofffreie Schichten zwischen 0,05 und 0,7 [51, 52]. Durch die niedrigen Reibwerte und seines geringen Verschleißes bietet diese Materialgruppe ein enormes Potential zum Einsatz in tribologischen Anwendungen wie Kugellagern, Ventiltriebskomponenten oder Verschleißteilen von Motoren [52, 53, 54]. Darüber hinaus besitzt DLC eine hohe chemische Inertheit und Biokompatibilität. Durch zahlreiche Studien mit Mausfibroblasten und menschlichen Gewebezellen konnte nachgewiesen werden, dass DLC keine Zytotoxizität besitzt [55, 56, 57] und im Vergleich zu etablierten Legierungen aus Edelstahl und Titan eine gleichwertige oder leicht verbesserte

Material	c_{sp^3} [%]	c_H [at%]	Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	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. 2.3: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Kohlenstoffmodifikationen [47, 49]

Biokompatibilität aufweist [58]. Dadurch ist dieses Material auch für Anwendungen in der Medizintechnik von großem Interesse.

Herstellungsverfahren

Zur Herstellung von DLC eignen sich eine Vielzahl an vakuumbasierten Abscheidungsverfahren. Diese lassen sich grob in die physikalische Gasphasenabscheidung (*physical vapor deposition*, PVD) und die chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD) unterteilen.

Bei der PVD wird hauptsächlich die Festkörperverdampfung eingesetzt. Dabei wird ein Feststofftarget (üblicherweise Graphit) durch physikalische Prozesse in die Gasphase überführt. Die PVD-Verfahren werden hauptsächlich zur Herstellung von wasserstofffreiem a-C und ta-C genutzt. Ein weit verbreitetes Verfahren, welches oftmals im industriellen Maßstab eingesetzt wird, ist das Magnetronspütern [59, 60]. Hierbei wird unter Verwendung eines elektrischen Felds eine Glimmentladung in einem Edelgas (meist Argon) zwischen Anode und Sputterkathode induziert. Durch den Potentialgradienten werden die entstandenen Edelgasionen auf die Graphit-Kathode beschleunigt, wodurch deren Kohlenstoffatome herausgelöst werden. Diese Kohlenstoffatome scheiden sich auf dem Substrat ab und bilden eine DLC-Schicht. Durch ein geeignetes Magnetfeld werden die Elektronen auf Zykloidbahnen gelenkt, wodurch die Elektronenbahn und somit die Einschlusszeit verlängert wird. Dadurch erhöht sich die Elektrodendichte, was zu einer verbesserten Ionisation und damit Sputterrate führt. Häufig wird zur Herstellung von ta-C die gepulste Laserdeposition (*pulsed laser deposition*, PLD) verwendet, bei der das Graphittarget durch einen hochenergetischen, kurzwelligen Laserpuls verdampft und der Kohlenstoff auf dem Substrat abgeschieden wird [61, 62]. Ein weiteres Verfahren zur Abscheidung harter ta-C-Schichten stellt die Lichtbogenverdampfung dar [63, 64]. Hierbei wird eine Graphitkathode verwendet, die durch eine Lichtbogenentladung verdampft wird. Dieses Verfahren ist in Kapitel 10.2 genauer beschrieben.

Die am häufigsten verwendete Methode zur Herstellung von DLC ist die plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (*plasma assisted chemical vapor deposition*, PACVD) [47]. Dieses Verfahren eignet sich zur Herstellung von wasserstoffhaltigem a-C:H und ta-C:H. Dabei wird das Plasma aus einem gasförmigen Precursor erzeugt. Oftmals wird Methan oder Acetylen verwendet, welches in ein Niederdruckplasma überführt wird. Dadurch scheiden sich, oft unterstützt durch eine negative Bias-Spannung am Substrat [47, 65, 66], Kohlenwasserstoffspezies auf dem Substrat ab und bilden eine DLC-Schicht mit Härten bis zu 40 GPa. Nachteile dieses Verfahrens sind eine starke Geometrieabhängigkeit sowie hohe Schichtverspannungen, welche eine Adhäsionsreduktion und damit möglicherweise Delamination zur Folge haben [67]. Letzteres Problem

wird meist durch zusätzliche Haftvermittler-Schichten zwischen Substrat und DLC-Beschichtung gelöst [68].

Für die Beschichtung komplex geformter Werkstücke ist die Plasmainmersions-Ionenimplantation und -Deposition (PIII&D) geeignet. Hier wird das Substrat in ein Niederdruckplasma eingebracht, an welches Hochspannungspulse angelegt werden. Zusätzliche kohlenstoffhaltige Precursorgase (analog zu denen der PACVD) führen zu einer allseitigen Schichtabscheidung mit guter Schichthaftung [69, 70]. Dieses Verfahren wurde auch in dieser Arbeit angewandt. Eine genauere Beschreibung findet sich in Kapitel 10.1.

Es besteht außerdem die Möglichkeit, DLC-Schichten durch den direkten Beschuss von Polymersubstraten zu erzeugen. Auch dieses Verfahren ist grundlegender Bestandteil dieser Arbeit, weshalb im nachfolgenden Kapitel die theoretischen Grundlagen hierfür erläutert werden.

2.2.2 Ionen-Festkörper-Wechselwirkung

Da in dieser Arbeit der Ionenbeschuss von Polymeren als Methode zur Herstellung von DLC-Schichten aus Polymerschichten ein wesentlicher Bestandteil ist, bildet die theoretische Beschreibung der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung die Grundlage zum Verständnis dieses Prozesses. Zwei Aspekte dieser Wechselwirkung sind hier von grundlegender Bedeutung: Zum einen wird im Festkörper durch die Abbremsung des Ions in diesem Energie deponiert und zum anderen wird das Ion nach vollständiger Abbremsung in die Festkörperstruktur eingelagert. Für die Abbremsung des Ions sind hauptsächlich zwei voneinander unabhängige Stoßprozesse verantwortlich: Einerseits die sogenannte *elektronische Abbremsung*, welche durch die inelastische Streuung an gebundenen Elektronen charakterisiert wird und andererseits die *nukleare Abbremsung*, welche eine elastische Streuung an Atomkernen beschreibt. Zusätzlich sind noch weitere Ion-Festkörper-Interaktionen wie inelastische Kernstöße, elastische Stöße mit Elektronen sowie Čerenkov-Strahlung möglich. Jedoch sind deren Beiträge zur Ionen-Abbremsung in dem in dieser Arbeit betrachteten Energiebereich vernachlässigbar klein. Daher lässt sich der Energieverlust des Ions als Summe der beiden Beiträge aus nuklearem beziehungsweise elektronischem Energieverlust beschreiben.

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

Da der Energieverlust hier proportional zur Atomdichte n des Festkörpermateri- als ist, verwendet man S_n und S_e als Proportionalitätsfaktor zwischen Energieverlust und Dichte.

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

Die beiden Proportionalitätsfaktoren S_n und S_e werden als nukleares beziehungsweise elektronisches Bremsvermögen bezeichnet. Oft, so auch in dieser Arbeit, werden sie direkt für den Energieverlust verwendet. In diesem Fall enthalten sie bereits die Dichte.

Elektronische Abbremsung

Der elektronische Energieverlust beschreibt die inelastische Streuung eines Ions an den Elektronen des Targets. Daher ist dieser Mechanismus stark von der Ordnungszahl des Ions und dessen Energie abhängig. Da die Energie der Ionen die Bindungsenergie der Elektronen typischerweise übersteigt, kann man die Elektronen des Festkörpers hier als freies Elektronengas betrachten. Der elektronische Energieverlust wird in Abhängigkeit der Ionenenergie in drei Bereiche unterteilt, in denen er durch verschiedene Theorien beschrieben werden kann (siehe Abb.

2.3). Für den ersten Bereich formulierten Lindhard, Scharff und Schiøtt (LSS)

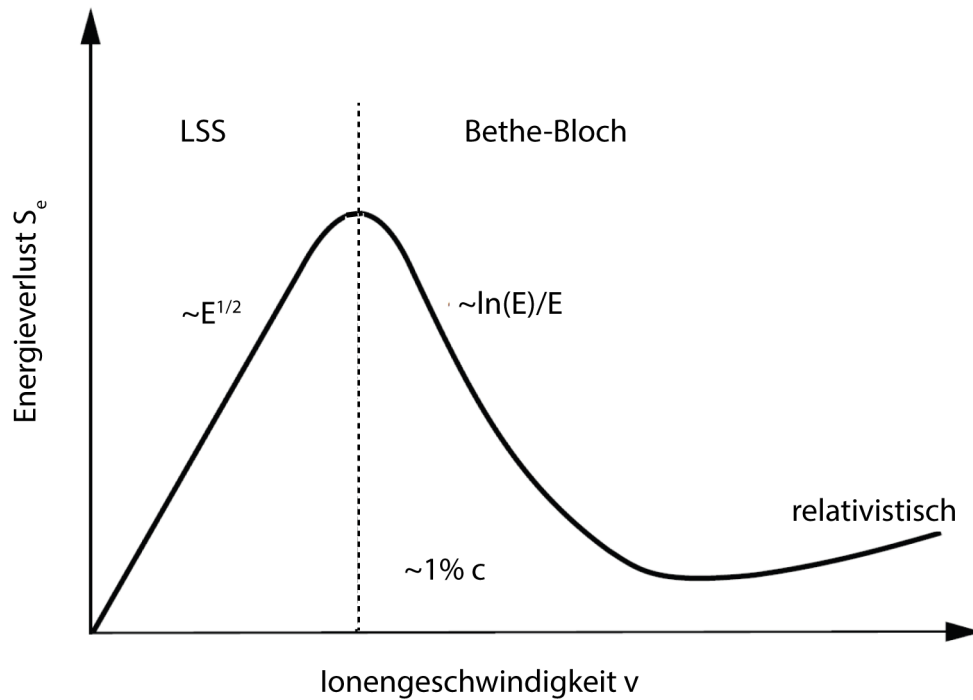


Abb. 2.3: Verlauf des elektronischen Energieverlusts in Abhängigkeit der Ionengeschwindigkeit (nach [71])

eine Theorie, in der das Ion zu einer Polarisation des Elektronengases führt und infolgedessen eine Abbremsung durch die Coulomb-Wechselwirkung erfährt [72, 73]. Die LSS-Theorie ist gültig bis zu einer Ionengeschwindigkeit von ungefähr 1 % der Vakuumlichtgeschwindigkeit c . Der Energieverlust nimmt dabei proportional zu \sqrt{E} des Ions, also zu dessen Geschwindigkeit zu:

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

Hier steht a_0 für den Bohr-Radius, h für das Plancksche Wirkungsquantum und M_1 für die Masse des Ions. Man kann erkennen, dass der elektronische Energieverlust in diesem Bereich stark von den Ordnungszahlen Z_1 und Z_2 der beiden Stoßpartner abhängt. Bei höheren Ionengeschwindigkeiten als 1 % von c ist der Impulsübertrag des Ions auf die Elektronen von Bedeutung. Daher muss in diesem Geschwindigkeitsbereich die Bethe-Bloch-Theorie verwendet werden [74, 75]. Hier berechnet sich der elektronische Bremsverlust durch:

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

Hierbei bezeichnet m_e die Elektronenmasse und I eine charakteristische Anregungsenergie ($I \approx 10 \text{ eV} \cdot Z_2$). In diesem Geschwindigkeitsbereich verläuft das Bremsvermögen S_e also mit $\ln(E)/E$. Bei noch höheren Geschwindigkeit nahe c müssen relativistische Effekte berücksichtigt werden. In diesem Bereich steigt das elektronische Bremsvermögen wieder an. In der Realität bestehen die verwendeten Materialien oft aus mehreren Elementen und nicht, wie hier beschrieben, aus nur einem einzigen Element. Um den elektronischen Energieverlust in diesen Verbindungen zu beschreiben, kann man die Bragg-Regel verwenden. In dieser Näherung gewichtet man die einzelnen Bremsvermögen S_i durch die entsprechende Atomdichte dieses Elements.

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

Eine Ungenauigkeit der Bragg-Regel besteht für Materialien mit hohem Anteil an leichten Elementen, was vor allem auf die in dieser Arbeit verwendeten Polymere sowie DLC zutrifft. Daher muss diese theoretische Beschreibung nach Ziegler für solche Materialien durch Korrekturfaktoren angepasst werden [76].

Nukleare Abbremsung

Der nukleare Energieverlust ist bestimmt durch elastische Stöße des Ions mit Atomen des Targets. In Abbildung 2.4 ist dieser Stoß schematisch dargestellt. Der Energieverlust ist hier proportional zur atomaren Dichte n und der Summe

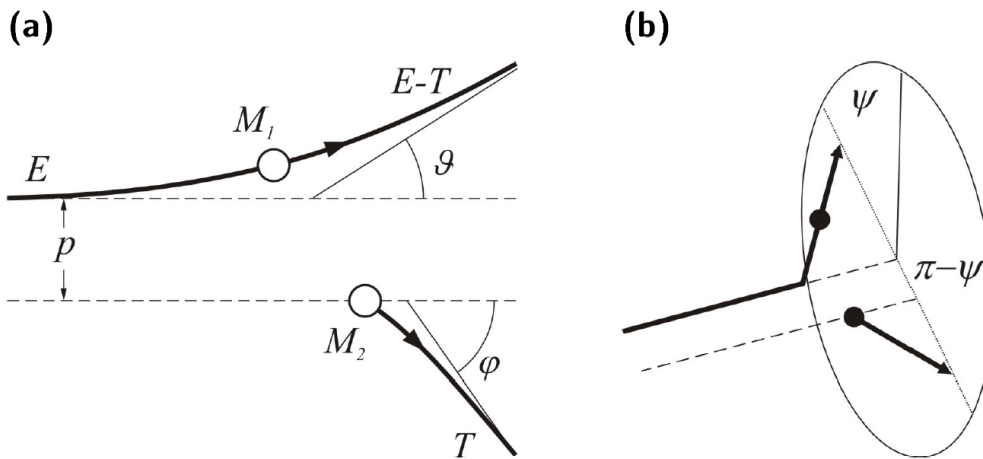


Abb. 2.4: Stoßvorgang zwischen zwei geladenen Teilchen mit Masse M_1 bzw. M_2 im Laborsystem (a) und im Schwerpunktsystem (b) [77]

der in jedem Einzelstoß übertragenen Energien T_n :

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

wobei $d\sigma = 2\pi p dp$ den differentiellen Wirkungsquerschnitt, p den Stoßparameter und T_m die beim zentralen Stoß maximal übertragene Energie darstellt. T_n und T_m lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$T_m = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (2.7)$$

$$T_n(E, p) = E \frac{2M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} (1 - \cos \phi) \quad (2.8)$$

wobei M_1 und M_2 die Massen von Ion und Targetatom und ϕ den Ablenkwinkel im Schwerpunktsystem darstellen. Dieser wird berechnet zu

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

Hierbei ist $u = l/r$, wobei l den Betrag des Drehimpulses und $r = r_1 + r_2$ den Abstand der Teilchen im Schwerpunktsystem darstellt. $V(u)$ beschreibt das Wechselwirkungspotential und $E_r = EM_2/(M_1 + M_2)$ die Energie des Ions im Schwerpunktsystem. Das Potential ist beim Stoß aufgrund der Abschirmung der positiven Ionen- und Atomkerne durch die negativen Elektronenwolken abgeschwächt. Diesen Effekt kann man durch die Einführung einer Abschirmfunktion berücksichtigen und somit $V(U)$ näherungsweise berechnen. Üblicherweise wird das von Ziegler, Biersack und Littmark eingeführte „universelle Potential“ verwendet [78].

Simulation der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung

Ein vielseitiges und populäres Programm zur Simulation der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung ist das durch Ziegler, Biersack und Littmark entwickelte Programm SRIM (stopping and range of ions in matter). Diesem Programm basiert auf der Monte-Carlo-Simulation von binären Stößen des Ions mit den Festkörpertomen. Zusätzlich findet zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen wie oben beschrieben die elektronische Abbremsung statt. Durch die Simulation dieser Ereignisse können beispielsweise die Reichweite der Ionen in beliebigen Festkörpern, die laterale Bewegung sowie der Beitrag des nuklearen sowie des elektronischen Energieverlusts berechnet werden. Aufbauend auf diesen Grundlagen wurde die für diese Arbeit wichtige Ionenbestrahlung von Polymeren seit vielen Jahren untersucht. Im Folgenden wird die auf diesen Grundlagen aufbauende ioneninduzierte Polymer-zu-DLC-Transformation beschrieben und der Stand der Forschung dargestellt.

2.2.3 Ioneninduzierte Transformation von Polymeren zu DLC

Subplantationsmodell

Der Begriff der Subplantation geht auf Lifshitz zurück und beschreibt das Wachstum von wasserstofffreiem, amorphem Kohlenstoff. Bei diesem Vorgang dringen energiereiche Ionen unter die Oberfläche der wachsenden Schicht ein. Dort können die Ionen zur Bildung von sp^3 -hybridisierten, tetraedrischen Bindungen führen. Eine detaillierte Beschreibung ist der Literatur zu entnehmen [50, 79, 80, 81, 82]. Bei der Subplantation kommt es zu einer Energieübertragung und damit verbundenen Umordnungsvorgängen, welche die Hybridisierung der Kohlenstoffatome bestimmen.

Lifshitz unterschied bei der Subplantation drei Phasen: In der *Kollisionsphase*, die während der ersten 10^{-13} s stattfindet, wird das eintreffende Ion durch die in Kapitel 2.2.2 dargestellten Effekte abgebremst und gibt seine Energie in Form von Kernstößen, Ionisation und Anregung von Phononen ab. Durch das eingelagerte Ion kommt es zu einer lokalen Dichteerhöhung. Daran schließt die *Thermalisierungsphase* an, die in der Zeit bis 10^{-12} s nach der Implantation des Ions vorherrscht. In diesem Zeitraum wird die durch das Ion eingebrachte Energie im Material dissipiert. Es bildet sich ein sogenannter *thermal spike* aus, welcher zu einer zusätzlichen Anregung von Atomen führt. In der daran anschließenden *Relaxationsphase* (10^{-10} s – 1 s) finden sekundäre Prozesse statt, welche durch die ersten beiden Phasen ausgelöst wurden. Hierbei relaxieren die durch die Kollision betroffenen Atome wieder in das thermische Gleichgewicht. Bei diesen Prozessen handelt es sich um die Diffusion von Zwischengitteratomen (sogenannten *interstitials*), chemische Reaktionen sowie um Phasenumwandlungen. Von besonderem Interesse bei der Bildung von DLC ist hierbei, in welchen Bindungszuständen beziehungsweise Hybridisierungen diese Vorgänge resultieren.

Von herausragender Bedeutung hierbei wurde von Hofsäss die Thermalisierungsphase erkannt [81]. Wie bereits angedeutet, wird in dieser Phase die Energiemenge Q eines implantierten Ions durch Phononen auf die umgebenden Atome übertragen, was als *thermal spike* bezeichnet wird. Dieses Konzept wurde erstmals von Seitz und Köhler entworfen [83]. Hofsäss übertrug dieses Konzept auf das Wachstum von DLC und identifizierte die Zahl der atomaren Umordnungsvorgänge im Spike-Volumen als den entscheidenden Parameter für die Bildung von DLC [81]. Da ein solcher Energieübertrag zeitlich und räumlich sehr konzentriert stattfindet, ist es möglich, dass innerhalb eines Volumens V eine Umordnung der Atom- bzw. Bindungsstruktur stattfindet. Die thermische Energie der Atome innerhalb eines *thermal spikes* ermöglicht atomare Umordnungen mit

einer Rate ν von

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

Hierbei bezeichnet E' die Aktivierungsenergie und ν_0 eine Anklopfrate, gleichzusetzen mit typischen Phononenfrequenzen. Hofsäss verwendete hier die transversal optische Phononenfrequenz von Diamant ($\nu_0 = 4 \cdot 10^{13}$ Hz). Durch Integration erhält man die Gesamtzahl n_T an atomaren Umordnungen während eines thermal spikes in einem Material der Atomdichte n_0 :

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

Dabei ist $T(r, t)$ die Temperatur zur Zeit t , die in einer Entfernung r vom Ursprung eines sphärischen thermal spikes vorherrscht. Um T abzuschätzen, nahm Hofsäss einen konstanten Diffusionskoeffizienten D an und berechnete damit die Temperatur T für einen thermal spike durch:

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

mit der Dichte ρ und der spezifischen Wärme c . Mit dieser Abschätzung berechnete Hofsäss die Zahl der Umordnungen in einem solchen thermal spike anhand Gleichung (2.11) auf 5 bis 100, wobei er einen Energiebereich von 100 eV bis zu einigen keV annahm. In diesem Energiebereich liegen auch die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Ionen. Eine etwas genauere Beschreibung für die Energieverteilung entlang einer Ionentrajektorie ergibt sich für die Verwendung eines zylinderförmigen anstatt eines sphärischen Ansatzes. Durch diese Annahme ergibt sich folgende Abschätzung:

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

Dabei ist die Länge L des thermal spikes der Reichweite des Projektils im Target gleichzusetzen. Laut Hofsäss muss die Zahl der umgeordneten Atome n_T innerhalb des thermal spikes in Relation zu der Gesamtzahl n_s an Atomen im Volumen gesetzt werden. Dieses Verhältnis n_T/n_s ist demnach ein entscheidender Parameter für das DLC-Wachstum.

Dies bedeutet, dass der Bindungszustand, den die Interstitials und angeregten Atome im thermal spike annehmen, durch die lokale Dichte sowie die Zahl möglicher Bindungspartner bestimmt ist. Bei hoher Dichte und vielen angeregten Atomen im Volumen des thermal spikes ist entsprechend die Bildung von sp^3 -Hybridisierungen wahrscheinlicher. Hofsäss und Schwarz gehen jedoch davon aus, dass im Bereich von einigen keV die Bildung von sp^3 -Hybridisierungen praktisch ausgeschlossen werden kann, da die Bildung von sp^2 -Hybridisierungen

energetisch stark bevorzugt ist [77, 81]. Dies hat zur Folge, dass bei zunehmender Fluenz mit einer Abnahme an sp^3 -Hybridisierungen zu rechnen ist, wobei die Geschwindigkeit dieser Abnahme durch die lokale Dichte beeinflusst wird.

Da in der vorliegenden Arbeit Polymere zu a-C:H transformiert werden, ist auch der Einfluss des Ionenbeschusses auf den Wasserstoff der Polymere von großer Bedeutung. Im folgenden Abschnitt werden daher die Auswirkungen auf den Wasserstoffanteil bei diesem Prozess genauer erläutert.

Wasserstoffreduktion

Bei der Ionenimplantation in wasserstoffhaltige Materialien, wie beispielsweise Polymere, kommt es zu einem weiteren Effekt: Der Wasserstoffanteil im Material nimmt mit zunehmender Fluenz stetig ab. Das Modell des Wasserstoffaustriebs durch Ionenbeschuss wurde ursprünglich von Adel et al. entwickelt und ist als *bulk molecular recombination model* bekannt [84]. Andere Gruppen entwickelten das Modell schließlich weiter. Eine detailliertere Beschreibung findet sich in [77, 85, 86].

Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass die Ionen bei der Ionenimplantation entlang ihrer Trajektorie durch elektronische Abbremsung die Abspaltung von H-Atomen bewirken. Als Ionenpfad wird dabei, wie bei der Subplantation (Kap. 2.2.3), näherungsweise ein zylinderförmiges Volumen entlang des Ionenpfades angenommen. Abgespaltene H-Atome können entweder wieder an Fehlstellen binden oder zu einem Wasserstoffmolekül rekombinieren. Für die Rekombination zu molekularem Wasserstoff müssen gleichzeitig zwei H-Atome von dem selben Ion abgespalten werden und innerhalb eines bestimmten Abstands zur Verfügung stehen. Adel gab diesen kritischen Rekombinationsabstand x_c mit $5,2 \text{ \AA}$ an. Eine Diffusion über größere Strecken ist unwahrscheinlich, daher binden die H-Atome bei größeren Abständen an Fehlstellen. Moleküle, die bereits gebildet sind, können nicht mehr an Fehlstellen binden und diffundieren aus dem Festkörper heraus [87]. Dabei bestimmen der Wasserstoffgehalt des Festkörpers sowie dessen Elektronendichte die Wahrscheinlichkeit der Wasserstoffabspaltung. Die Zahl der Molekülbildungen korreliert hingegen mit der Fehlstellendichte: Je weniger Fehlstellen, desto mehr Molekülrekombinationen.

Schwarz schätzte den Einfluss des nuklearen Energieverlusts im unteren keV-Bereich auf den Wasserstoffaustrieb als relativ gering ein [77]. Der Grund liegt in der Annahme, dass dafür das Projektil durch zwei direkt aufeinanderfolgende Stöße mit zwei H-Atomen diese innerhalb des kritischen Radius abspalten müsste, um eine Molekülrekombination zu ermöglichen. Denkbar ist ebenfalls der Stoß eines Wasserstoffrecoils mit einem zweiten H-Atom. Beide Vorgänge sind jedoch relativ unwahrscheinlich, weshalb die Wasserstoffreduktion hauptsächlich auf den elektronischen Energieverlust zurückzuführen ist.

Durch die Wasserstoffreduktion entstehen bei der Polymer-zu-DLC-Transformation zudem freie Bindungsplätze, die eine Vernetzung des Kohlenstoffs ermöglichen. Im folgenden Abschnitt soll das Modell von Schwarz vorgestellt werden, welches die DLC-zu-Polymer-Transformation beschreiben soll.

3-Phasen-Modell der DLC-Transformation

Aus den Erkenntnissen der letzten beiden Abschnitte entwarf Schwarz ein Modell, welches die Polymer-zu-DLC-Transformation beschreiben soll [77]. Dafür unterschied er während dieses Prozesses drei aufeinanderfolgende Phasen: Die Vernetzungs-, die Verdichtungs- und die Graphitisierungsphase, welche mit zunehmender Fluenz fließend ineinander übergehen. Das Modell ist in Abb. 2.5 schematisch dargestellt. Die Polymer-zu-DLC-Transformation beginnt mit der

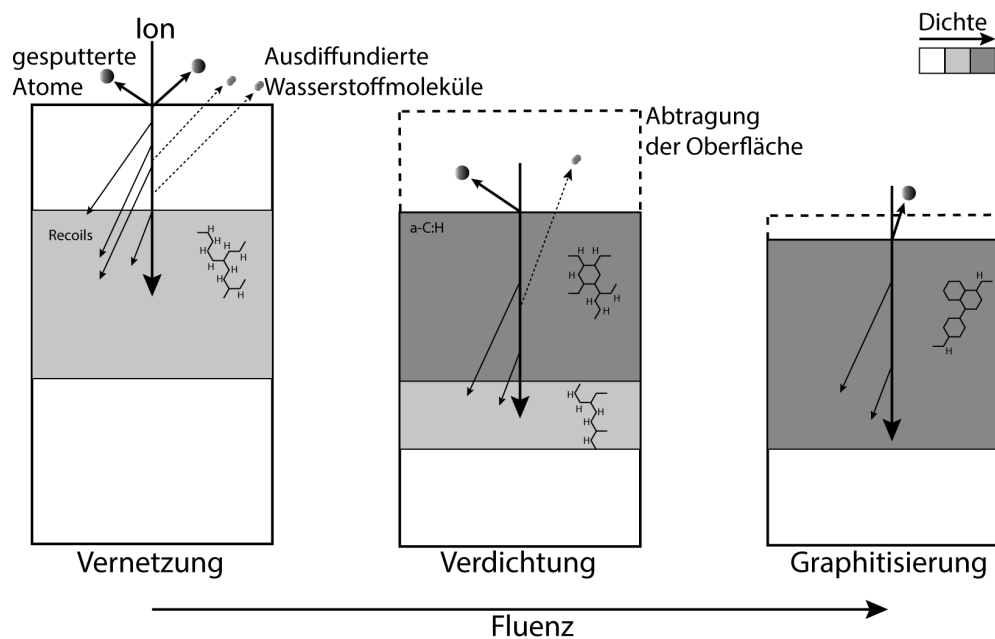


Abb. 2.5: Drei-Phasen-Modell der Polymer-zu-DLC-Transformation (nach [77])

Vernetzungsphase, welche vor allem durch den Wasserstoffverlust sowie durch die Ausbildung einer Verarmungs- und Verdünnungszone gekennzeichnet ist. Diese entstehen durch den nuklearen Energieverlust, welcher durch Kernstöße die Vernetzung von Atomen bewirkt. Diese sogenannten Recoils führen am Ende der Ionentrajektorie zu einer Verdichtung, während gleichzeitig an der Oberfläche die Verarmungszone entsteht. In beiden Zonen bewirken die durch den Austritt von Wasserstoff freiwerdenden Bindungsplätze eine Vernetzung der Polymerketten. Dabei hängt, wie oben bereits beschrieben, die Hybridisierung des Kohlenstoffs von der lokalen Dichte ab. Aus diesem Grund ist der sp^3 -Anteil in der Verdichtungszone höher als in der Verarmungszone. Zusätzlich zu den Recoils

führen Sputtereffekte an der Oberfläche zu einem Materialabtrag, welcher ein Schrumpfen der Verarmungszone bewirkt. Dadurch werden in der Verdichtungsphase das Implantationsprofil und die Verdichtungszone sukzessive in tiefergelegene Schichten verschoben und somit tiefere Schichten vernetzt. Die darüberliegenden, bereits verdichteten Schichten erleiden durch den Ionenbeschuss eine Schädigung. Hierbei entstehen, ähnlich zu der Verarmungszone, bevorzugt sp^2 -Hybridisierungen. Durch den bereits abgesunkenen Wasserstoffanteil sowie durch die höhere Dichte verläuft diese Schädigung jedoch langsamer als in der Verarmungszone. Bei einer optimalen Fluenz Φ^* erhält man die ideale a-C:H-Struktur, welche eine möglichst hohe Dichte mit möglichst hohem sp^3 -Anteil kombiniert. Die optimale Fluenz hängt vom Verhältnis S_e/S_n der verwendeten Ionen ab.

Überschreitet man die optimale Fluenz Φ^* , so setzt die Graphitisierung ein. Da der Wasserstoffanteil in dieser Phase bereits so weit abgesunken ist, dass keine weitere Rekombination von H_2 -Molekülen mehr möglich ist, werden auch keine freien Bindungsplätze mehr frei. Die Umordnung in den thermal spikes findet jedoch weiterhin statt. Da aber keine weitere Verdichtung mehr erfolgt und sp^2 -Hybridisierungen energetisch leicht bevorzugt sind, nimmt der sp^3 -Anteil kontinuierlich ab und es kommt zur Ausbildung einer amorphen Graphitschicht. Dies wurde auch durch den Ionenbeschuss von abgeschiedenem a-C:H experimentell bestätigt [88, 89].

Dieses Modell beschreibt die Vorgänge bei der Polymer-zu-DLC-Transformation nur qualitativ. Eine quantitative Modellierung lässt dieses Modell aufgrund der vielen Parameter (wie Polymer, Ionenspezies sowie -energie), die Einfluss auf die Polymer-zu-DLC-Transformation nehmen, nicht zu.

3 Analyseverfahren

3.1 Ramanspektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine verbreitete Methode zur Untersuchung der Materialeigenschaften von Molekülen und Festkörpern wie diamantähnlichem Kohlenstoff. Mithilfe der Raman-Spektroskopie ist es möglich, den Anteil an sp^2 - und sp^3 -Hybridorbitalen in DLC zu bestimmen und somit die Umwandlung von Polymer zu DLC zu überprüfen. Der Raman-Spektroskopie liegt der gleichnamige Raman-Effekt zu Grunde, welcher 1928 durch den indischen Physiker und Nobelpreisträger Chandrasekhara Venkata Raman entdeckt wurde. Dieser Effekt beruht auf der inelastischen Streuung von Photonen an Phononen in einem Festkörper, wobei das Photon im Gegensatz zur elastischen Streuung (Rayleigh-Streuung) eine Energieänderung und damit eine Verschiebung der Wellenlänge bzw. Frequenz erfährt, welche als Raman-Verschiebung bezeichnet wird. Dabei kann es sowohl zu einer Energieabnahme (Stokes-Prozess) als auch zu einem Energiegewinn (Anti-Stokes-Prozess) kommen. Die Stokes- bzw. Anti-Stokes-Banden ordnen sich für dieselbe Elementaranregung symmetrisch zur Anregungsfrequenz ω an. Die Analyse der Frequenzverschiebung ω' ermöglicht Rückschlüsse auf das Material, an dem gestreut wurde. Die Frequenzverschiebung ist in Abhängigkeit der Frequenz Ω der Phononen folgendermaßen definiert:

$$\omega' = \omega \pm \Omega \tag{3.1}$$

Durch die Messung der Raman-Verschiebung und deren Intensitäten ist es möglich, die Intensitäten verschiedener Schwingungsmoden zu messen und somit Rückschlüsse auf die Bindungsstruktur des Materials zu ziehen. Für die Charakterisierung von DLC sind im Wesentlichen zwei Schwingungsmoden des Kohlenstoffs wichtig. Dies ist zum einen die sogenannte D-Mode (engl. *disordered*) bei 1350cm^{-1} und zum anderen die G-Mode (engl. *graphite*) bei 1580cm^{-1} . Erstere ist auf die sogenannte Atemschwingung von Sechsfach-Kohlenstoffringen zurückzuführen, die nur bei ungeordnetem Kohlenstoff auftritt und nicht in kristallinem Graphit auftreten kann, wohingegen die G-Mode eine Streckerschwingung darstellt, welche für Graphit charakteristisch ist. Die beiden Schwingungsmoden sind in Abb. 3.1 dargestellt.

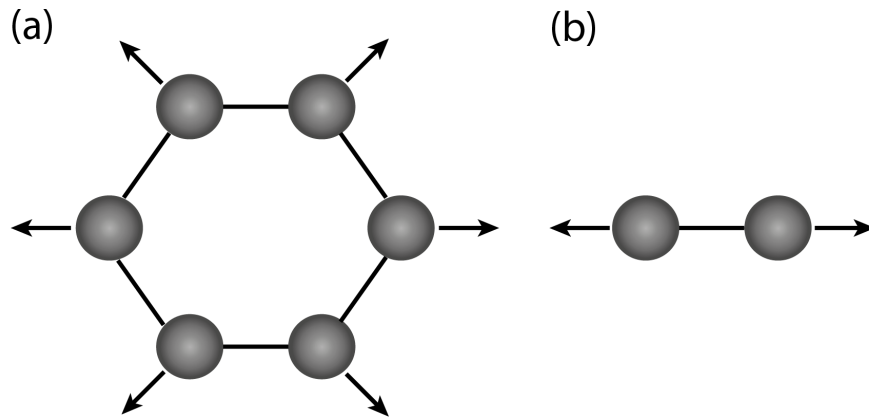


Abb. 3.1: Charakteristische Schwingungsmoden von Kohlenstoff: (a) D-Mode, (b) G-Mode

Beide Schwingungsmoden im Raman-Spektrum sind demnach auf sp^2 -Bindungen zurückzuführen, dennoch sind indirekte Aussagen über den sp^3 -Anteil möglich. Direkte Messungen sind nicht möglich, da der Streuquerschnitt von sp^2 -Hybridorbitalen viel größer ist als der von sp^3 -Orbitalen. Der Grund liegt in der stärkeren Polarisierbarkeit der sp^2 -Orbitale, da deren π -Zustände bei geringeren Energien liegen als die σ -Niveaus. Um Rückschlüsse auf den sp^3 -Anteil ziehen zu können, kann laut Robertson und Ferrari das Verhältnis der Intensitäten der beiden Schwingungsmoden bestimmt werden, welches in direktem Zusammenhang zur Größe der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Cluster steht [90, 47]:

$$\frac{I(D)}{I(G)} \propto L_a^2. \quad (3.2)$$

Hier bezeichnet L_a den Durchmesser eines solchen Kohlenstoff-Clusters. Aufbauend auf den Ergebnissen von Tamor und Vassel stellte Robertson einen Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis $\frac{I(D)}{I(G)}$ und dem sp^3 -Anteil her [91, 47]. Robertson konnte zeigen, dass dieses Intensitätsverhältnis mit zunehmendem sp^3 -Gehalt abnimmt, während der G-Peak gleichzeitig zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird. Durch vergleichende EELS-Messungen an a-C:H-Proben konnte Robertson eine Korrelation zwischen diesen beiden Kennzahlen und dem sp^3 -Anteil herstellen. Bei einem sp^3 -Anteil von unter 20 % liegt $\frac{I(D)}{I(G)}$ über 3 und der G-Peak bei 1580 cm^{-1} . Bei a-C:H mit einem typischen sp^3 -Gehalt zwischen 30 % und 40 % sinkt das Verhältnis auf einen Wert zwischen 1 und 2, während der G-Peak bei etwa 1550 cm^{-1} liegt. Nimmt der Anteil an sp^3 -hybridisierten Atomen weiter zu, tendiert also die DLC-Struktur immer weiter zu ta-C:H, fällt das Intensitätsverhältnis schließlich auf einen Wert nahe 0 und die Lage des G-Peaks verschiebt sich im Spektrum weiter bis auf 1520 cm^{-1} .

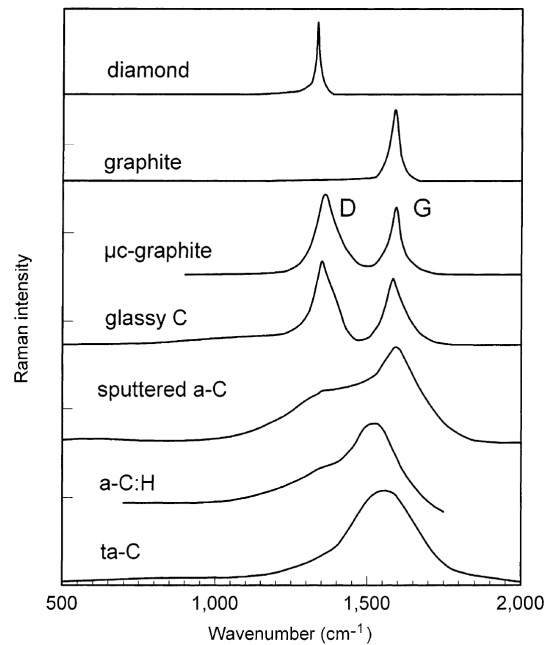


Abb. 3.2: Raman-Spektren verschiedener Kohlenstoffmodifikationen [47]

Die typischen Raman-Spektren unterschiedlicher Kohlenstoffmodifikationen sind in Abb. 3.2 dargestellt. Bei den aus PVP hergestellten DLC-Beschichtungen muss zudem die Mode einer C=N-Bindung berücksichtigt werden, da diese mit 1400 cm^{-1} im betrachteten Bereich liegt. Auch Polyethylen besitzt im betrachteten Bereich zwischen 800 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} mehrere charakteristische Ramanbanden. Ein typisches Spektrum von UHMWPE ist in Abb. 3.3 dargestellt.

In dieser Arbeit wurden die Raman-Untersuchungen mit einem Mikro-Raman-Aufbau vorgenommen. Als Strahlungsquelle wurde die $514,53\text{ nm}$ -Linie eines Argon-Ionen-Lasers verwendet. Der Laserstrahl wurde durch ein Mikroskop mit einem Objektiv von 100-facher Vergrößerung auf die Oberfläche der Proben gerichtet und die Strahlungsleistung auf der Probenoberfläche durch Abschwächer auf $0,5$ bis 1 mW geregelt. Das an der Probe gestreute Licht wurde in ein Gitterspektrometer geleitet und die Spektren mittels einer CCD-Kamera aufgenommen. Die Spektren wurden im Bereich von 800 cm^{-1} - 1800 cm^{-1} zweimal aufgenommen.

3.2 Nanohärtemessung

DLC-Schichten zeichnen sich neben ihrer Bindungsstruktur auch durch mechanische Eigenschaften wie einen geringen Reibungskoeffizient und eine hohe Härte aus. Bei amorphen Kohlenstoffen korreliert dabei die Bindungsstruktur mit der Härte der Schicht, mit zunehmendem sp^3 -Anteil steigt auch die Härte. Daher

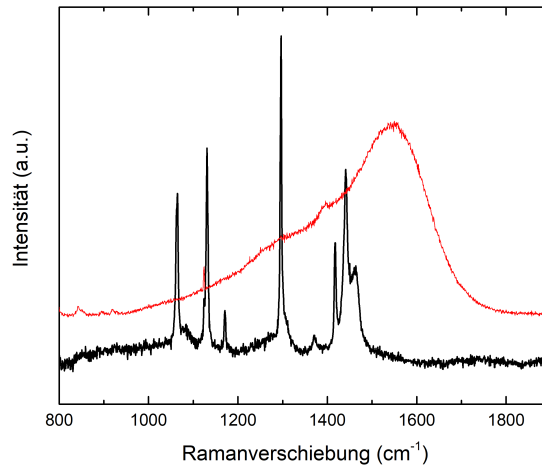


Abb. 3.3: Typische Raman-Spektren von Polyethylen und DLC.

kann aus der Härte der Schicht indirekt auf die Bindungsstruktur geschlossen werden. Üblicherweise verwendet man zur Bestimmung der Härte unterschiedliche Indentationsverfahren. Bei allen Verfahren wird ein Prüfkörper mit einer definierten Kraft in die Oberfläche des Materials gepresst und über die verbleibende plastische Verformung die Härte des Materials bestimmt. Es existieren mehrere makroskopische Prüfverfahren, die sich durch den Prüfkörper unterscheiden (z.B. Vickers, Rockwell oder Brinell). Diese Verfahren werden bei relativ großen Kräften durchgeführt, was relativ große Eindringtiefen zur Folge hat. Daher sind sie für die in dieser Arbeit behandelten, relativ dünnen DLC-Schichten nicht geeignet. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Nanoindentation zur Bestimmung der Härte verwendet. Bei dieser Methode werden nur kleine Kräfte benötigt und dadurch geringe Eindringtiefen möglich. Durch die geringe Eindringtiefe ist es möglich, den Substrateinfluss auf die Messung zu reduzieren. Um einen Einfluss des Substrats komplett ausschließen zu können, sollte die Eindringtiefe 10% der Schichtdicke nicht übersteigen.

Bei der Nanoindentation wird unter Lastaufbringung auf einen Prüfkörper aus Diamant mit der Form einer Berkovich-Pyramide (siehe Abb. 3.4 eine Beschriftung sowie eine Entlastungskurve aufgezeichnet). Die Härte des Materials ergibt sich dabei aus dem Quotienten aus maximaler Last F_{\max} und der zugehörigen Kontaktfläche A_c .

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c} \quad (3.3)$$

Da die Kontaktfläche experimentell nicht zugänglich ist und die Spitzengeometrie in der Realität von der idealen Berkovich-Pyramide abweicht, muss diese indirekt aus der Eindringtiefe der Indenterspitze über eine Flächenfunktion $A(h)$

ermittelt werden. Diese Flächenfunktion wird durch Indentation von Referenzmaterialien bestimmt.

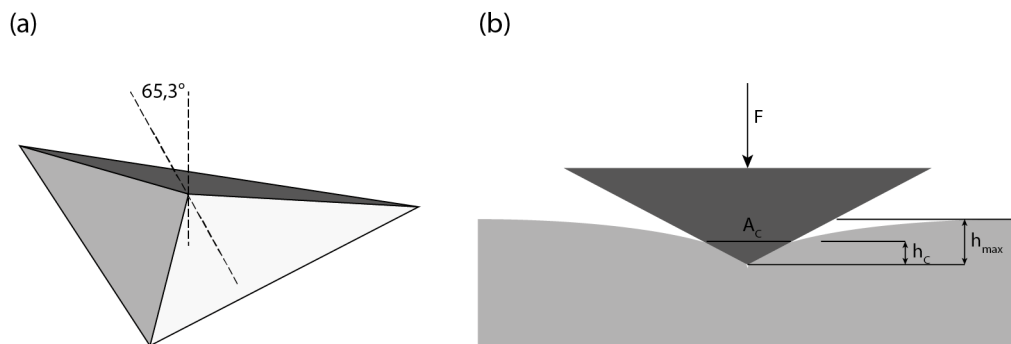


Abb. 3.4: (a) Berkovich-Pyramide (b) Prinzipielles Indentationsverfahren - Verformung der Probe unter Last

Zur Ermittlung der Nanohärte wurde in dieser Arbeit ein Nanoindenter UNAT der Firma *Asmec* GmbH verwendet. Die Härtemessungen wurden im QCSM-Modus (*quasi continuous stiffness module*) durchgeführt. Dabei wird der aufgebrachten Last permanent eine zusätzliche Schwingung überlagert, die es ermöglicht, die Nanohärte des Materials tiefenaufgelöst zu bestimmen. Dies ist besonders bei sehr dünnen Schichten ein Vorteil, da dadurch der Substrateinfluss besser ausgeschlossen bzw. herausgerechnet werden kann. Um den Messfehler gering zu halten, wurden für jede untersuchte Schicht mindestens 12 Messungen durchgeführt und deren Härtewerte anschließend gemittelt. Die maximal eingesetzten Kräfte lagen für alle Messungen bei 1 mN.

3.3 Rutherford-Rückstreuungsspektrometrie

Zur Analyse der tiefenaufgelösten chemischen Zusammensetzung der hergestellten Schichten wurde die Rutherford-Rückstreuungsspektrometrie (engl. *Rutherford backscattering spectrometry*, RBS) angewandt. Diese basiert auf der Streuung eines monoenergetischen Ionenstrahls an dem zu untersuchenden Material. Durch Messung der Energieverteilung der zurückgestreuten Ionen kann die tiefenabhängige Flächendichte der verschiedenen Elemente der Probe ermittelt werden. Dies erfolgt durch Anpassung eines simulierten Spektrums an das gemessene Spektrum.

Die physikalischen Prozesse, die dieser Methode zugrunde liegen, sind in Abschnitt 2.2.2 dargestellt. Der grundlegende Vorgang hierbei ist der elastische Stoß des eingeschossenen Primärions mit dem Targetatom. Dieser lässt sich als

klassischen Zweiteilchen-Stoß beschreiben, siehe Abb. 3.5(a). Das Primärion der Energie E_0 und der Masse M_1 überträgt dabei einen bestimmten Teil E_2 seiner kinetischen Energie auf das Targetatom der Masse M_2 . Dadurch wird das Primärion um den Winkel θ abgelenkt und folgt seiner Flugbahn mit reduzierter Energie E_1 . Hierbei gilt die Energieerhaltung:

$$E_0 = E_1 + E_2. \quad (3.4)$$

Das Verhältnis $\frac{E_1}{E_0}$ wird als kinematischer Faktor K bezeichnet, welcher neben dem Winkel θ hauptsächlich von den beiden Massen M_1 und M_2 der beiden Stoßpartner abhängt:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (3.5)$$

Für den Fall, dass das Material aus zwei verschiedenen Elementen der Massen M_2 und M'_2 besteht, zeigt das RBS-Spektrum zwei Signale, die sich um die Energie ΔE unterscheiden:

$$\Delta E = E_0 \left(\frac{dK}{dM_2} \right) |M_2 - M'_2| \quad (3.6)$$

Die beste Massenauflösung ergibt sich somit für einen Streuwinkel von $\theta = 180^\circ$. Da ein Detektor bei diesem Streuwinkel den Primärstrahl verdecken würde, wird in der Praxis oft ein etwas kleinerer Winkel von 170° gewählt. Aufgrund der Rückstreugeometrie können nur Elemente nachgewiesen werden, die schwerer sind als die Primärionen. Vorwärtsgestreute, leichtere Atome können durch die ERDA (engl. *Elastic recoil detection analysis*) analysiert werden. Zusätzlich zu

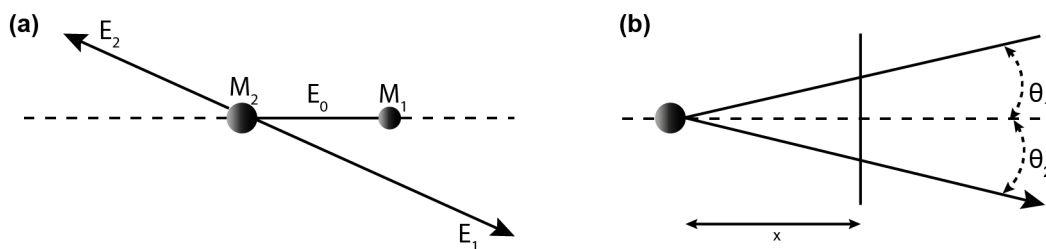


Abb. 3.5: (a) Zwei-Teilchen-Stoß, (b) elektronischer Energieverlust

der durch Atomstöße abgegebenen Energie kommt es durch Wechselwirkung des Primärions mit der Elektronenhülle zu einem kontinuierlichen Energieverlust, welcher näherungsweise proportional zur zurückgelegten Wegstrecke x' und der Atomdichte N des Materials ist. Aus dem Einfallswinkel θ_1 und dem Rückstreuungswinkel θ_2 kann die Wegstrecke x' für ein Ion berechnet werden, welches in der

Tiefe x gestreut wird:

$$x' = \frac{x}{\cos \theta_1} + \frac{x}{\cos \theta_2}. \quad (3.7)$$

Der Energieverlust S entlang der zurückgelegten Wegstrecke im Material wird durch

$$S = xN \left(\frac{K}{\cos \theta_1} + \frac{1}{\cos \theta_2} \right) \frac{dE}{dx} \quad (3.8)$$

beschrieben. Da hierdurch nur die Flächenbelegung xN bestimmt werden kann, kann die Dicke der Schichten nur unter Kenntnis der Dichte berechnet werden und umgekehrt. Beide Energieverluste kombiniert ergeben für jedes Element in einer bestimmten Tiefe eine charakteristische Energie. Die Menge der zurückgestreuten Ionen, die mit einer bestimmten Energie detektiert werden, hängt von der Konzentration des jeweiligen Elements sowie vom Streuquerschnitt σ_{RBS} ab, welcher wiederum von den Ordnungszahlen Z_1 und Z_2 der beteiligten Stoßpartner bestimmt wird:

$$\sigma_{RBS} \propto \left(\frac{Z_1 Z_2}{E_0} \right)^2. \quad (3.9)$$

In Abb. 3.6 ist als Beispiel das RBS-Spektrum einer Probe dargestellt, die wie im Falle von metallhaltigem DLC aus einem relativ leichten Substrat und einer oberflächennahen Schicht eines schwereren Elements besteht. Zur Durchführung der RBS-Messungen wurde in dieser Arbeit ein *High Voltage Tandetron*-Beschleuniger verwendet, welcher einen monoenergetischen Strahl von 1,8 MeV bereitgestellt hat. Zur Aufnahme der Spektren diente ein Si-Sperrschicht-Detektor, der in einem Winkel von $\theta = 170^\circ$ angebracht war. Die Spektren wurden mittels eines Vielkanalzähler mit 1024 Kanälen aufgezeichnet und mit Hilfe der Software *RUMP* ausgewertet.

3.4 Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*, ICP-OES) basiert auf der Anregung der Elektronen eines Atoms und der Detektion des dabei ausgesandten Lichts. Der zugrundeliegende Prozess ist die sogenannte spontane Emission: Regt man die Elektronen eines Atoms oder Ions durch Energiezufuhr (z.B. Wärme oder Strahlung) aus den Orbitalen mit dem Grundzustand E_n in Orbitale höherer Energie E_k an, so fallen sie anschließend wieder auf ein niedrigeres Energieniveau ab. Dabei wird ein Photon mit derjenigen Wellenlänge λ ausgesendet, deren Energie der Energiedifferenz der beiden Energieniveaus des

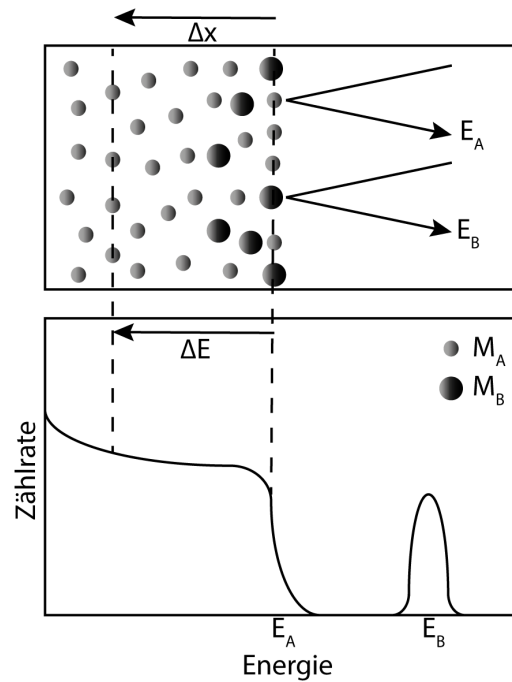


Abb. 3.6: Beispielhaftes Spektrum für ein Substrat mit kleiner Atommasse M_A und an der Oberfläche verteilten Atomen schwerer Atommasse M_B

Elektronenübergangs entspricht:

$$\Delta E = E_k - E_n = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.10)$$

Da diese elektronischen Übergänge spezifisch für jedes Element sind, ist auch die emittierte Strahlung charakteristisch für das entsprechende Element. Die Intensität dieser Linien hängt zudem von der Konzentration des jeweiligen Elements ab [92]. Die flüssigen Proben werden mittels einer Peristaltikpumpe angesaugt und in einen Zerstäuber geleitet. Die Probenlösung wird dabei in ein Aerosol überführt und in die Argon-Fackel geleitet. Bei der ICP-OES wird ein induktiv gekoppeltes Argon-Plasma als Anregungsquelle verwendet. Durch Kalibrierung mit einer Standardlösung definierter Konzentration ist es möglich, quantitative Aussagen über die enthaltenen Elemente zu machen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein ICP-OES *Vista-MPX* der Firma *Varian* verwendet. Zur Kalibrierung wurden Ag, Cu bzw Zn-Plasma-Standardlösungen von *Alfa Aesar* mit einer Konzentration von 10 µg/ml verwendet.

3.5 Schichthaftungs-Test

Die Haftung der Beschichtung am Substrat ist eine der wichtigsten mechanischen Eigenschaften. Um die Schichthaftung zu testen, wurden in der vorliegenden

Arbeit zwei verschiedene Verfahren angewendet: Der Nano-Scratch-Test sowie die Rockwell-Eindringprüfung.

Der Scratch-Test dient der Analyse der Haftfestigkeit von Beschichtungen. Bei der Durchführung wird eine Diamantspitze unter Aufbringung einer Lastrampe mit konstanter Geschwindigkeit über die zu untersuchende Schichtoberfläche gekratzt. Die Last, bei welcher eine Schädigung bzw. Delamination der Beschichtung auftritt, wird als kritische Last bezeichnet. Diese kritische Last stellt eine Kenngröße für die Haftfestigkeit von Oberflächenbeschichtungen dar. Die Ablösung der Schicht ist in der Messkurve als Knick oder Last-Tiefen-Stufe erkennbar. Zusätzlich macht sich die Schädigung in einer Änderung des Reibungskoeffizienten bemerkbar.

Zur Durchführung des Scratch-Tests wurde ein Nanoindenter UNAT der Firma *Asmec* GmbH verwendet. Dabei wurde ein Diamantprüfkörper mit einer kugelförmigen Spitze mit 10 μm Durchmesser verwendet. Dieser wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 3 $\mu\text{m/s}$ über ein Strecke von 100 μm über die Probenoberfläche bewegt, wobei eine Lastrampe von 0 mN bis 700 mN aufgebracht wurde. Die Oberflächentopographie der getesteten Strecke wurde dabei jeweils vorher und nachher aufgenommen, um die Schräglage der Probe auszugleichen sowie plastische Verformungen und Abplatzungen zu erkennen.

Eine weitere destruktive Methode zur Untersuchung der Schichthftung stellt die Rockwell-Eindringprüfung dar. Dabei wird ein Rockwell-C-Diamant analog zur Härteprüfung auf die Probe gedrückt, wodurch die zu untersuchende Schicht plastisch verformt wird. Der verbleibende Eindruck in der Schicht wird nach der Vorschrift *VDI 3198* [93] unter dem optischen Mikroskop untersucht und anhand von Vergleichstabellen in sechs verschiedene Haftklassen mit unterschiedlich großen Abplatzungen klassifiziert [93, 94].

3.6 Elektronenmikroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit werden zur Untersuchung der Proben sowohl die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als auch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Durch diese Verfahren können sehr hohe örtliche Auflösungen, bei der TEM sogar bis auf die atomare Skala, erreicht werden. Grundlage für diese Verfahren ist der Wellencharakter von Elektronen, deren Wellenlänge λ gemäß der de-Broglie-Beziehung durch die Energie E des Elektrons bestimmt ist:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{2m_0E \left(1 + \frac{E}{2E_0}\right)} \quad (3.11)$$

Mit diesen elektronenmikroskopischen Verfahren lassen sich durch die geringere Wellenlänge weitaus bessere Ortsauflösungen erreichen als es mit der Lichtmi-

roskopie möglich ist. In beiden Fällen werden von einer Kathode Elektronen emittiert und mittels Beschleunigungsspannung durch ein System aus Blenden und Linsen in Richtung Probe geschossen. Bei der Transmissionselektronenmikroskopie detektiert man hierbei den durch die Probe transmittierten Strahl, während bei der Rasterelektronenmikroskopie der Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert wird und rückwärts gestreute Elektronen bzw. Sekundärelektronen detektiert werden. Die Sekundärelektronen (SE) bieten einen guten Topographiekontrast, die Rückstreuelektronen (engl. *back-scattered electrons*, BSE) bieten einen guten Elementkontrast. Der schematische Aufbau beider Verfahren ist in Abb. 3.7 dargestellt. Zusätzlich entsteht durch den Beschuss

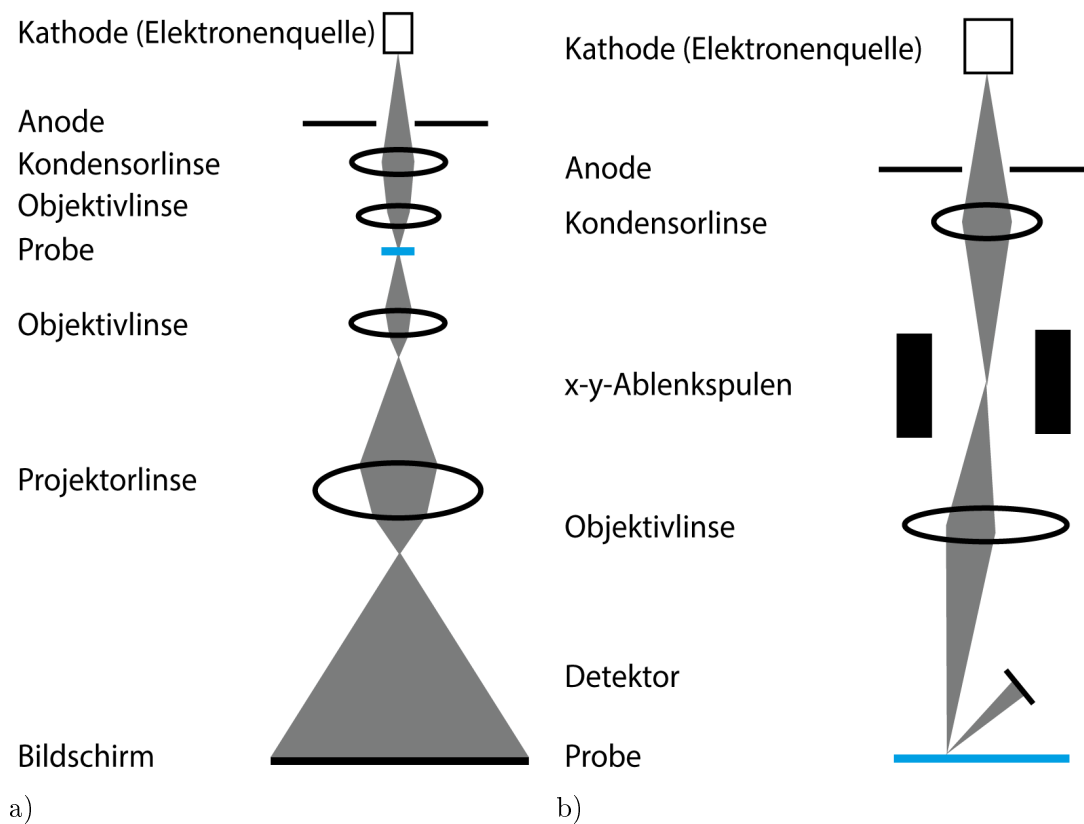


Abb. 3.7: Schematischer Aufbau eines a) Transmissionselektronenmikroskops und b) eines Rasterelektronenmikroskops

des Probenmaterials mit hochenergetischen Elektronen Röntgenbremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlen. In Abb. 3.8 sind eine Auswahl an Wechselwirkungen von beschleunigten Elektronen mit dem Probenmaterial schematisch dargestellt, eine detailliertere Darstellung der Wechselwirkungen sowie der Elektronenmikroskopie findet sich beispielsweise in [95]. Der Elektronenstrahl wird beim Durchqueren des Probenmaterials gestreut, sodass die Röntgenstrahlen beispielsweise aus einem birnenförmigen Volumen unterhalb der Probe stammen, während die Sekundärelektronen direkt an der Oberfläche entstehen und dadurch nicht gestreut werden. Trotz geringerer Ortsauflösung bietet die Aus-

wertung der Röntgenstrahlung den Vorteil, Elementanalysen durchzuführen. Die Energie der charakteristischen Röntgenstrahlung unterscheidet sich für die verschiedenen Elemente, wodurch es, neben der herkömmlichen Bildgebung möglich ist, die in der Probe vorhandenen Elemente und deren Konzentration ortsauflösend zu bestimmen. Diese Methode wird energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray analysis*, EDX) genannt. In dieser Arbeit wurde zur TEM-Bildgebung ein *JEM 2100 F* (JEOL) verwendet. Zur Rasterelektronenmikroskopie wurde ein Gerät von FEI mit der Bezeichnung *ESEM XL 30 FEG* verwendet.

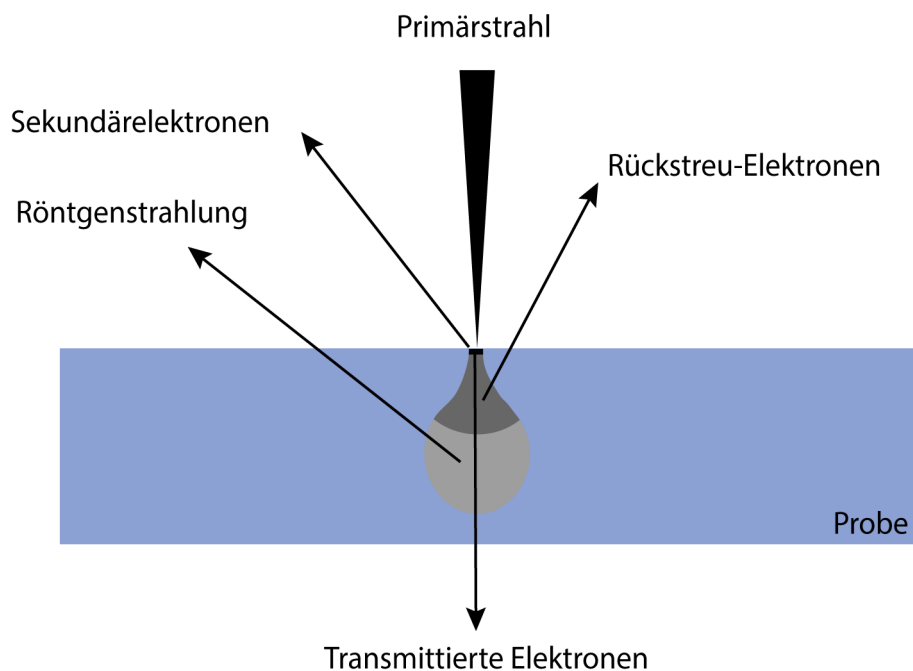


Abb. 3.8: Interaktion beschleunigter Elektronen mit Materie.

3.7 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC) ist ein thermisches Messverfahren zur Bestimmung der abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge beim Aufheizen oder Abkühlen einer Probe. In dieser Arbeit wurde die DSC dazu verwendet, über die Messung der Schmelzenthalpie von UHMWPE-Proben auf die Kristallinität der Proben zurückschließen zu können. Ein DSC-Messgerät besteht typischerweise aus einem Ofen mit entsprechenden Temperatursensoren, wobei jeweils ein Platz für einen Referenz- und für einen Proben Tiegel vorhanden ist. Als Referenz wird ein leerer Tiegel

verwendet. Beide Tiegel werden demselben Temperaturänderungsprogramm, bestehend aus Aufheiz-, Abkühl- und Temperaturhaltephasen, unterzogen. Infolge der Wärmekapazität der Probe, treten exotherme oder endotherme Prozesse beziehungsweise Phasenänderungen auf, die eine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz zur Folge haben. Da beide Tiegel das gleiche Temperaturprofil durchlaufen, werden die Wärmeströme so nachgeregelt, dass diese Temperaturdifferenz null wird. Aus dem benötigten Wärmestrom wird die Enthalpie der Probe abgeleitet. In dieser Arbeit wurde ein *DSC 204 F1* der Firma Netzsch verwendet. Es wurden jeweils Kurven von 30 °C bis 220 °C bei einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen. Den aufgenommenen Kurven wurden mittels sigmoidealem Fit eine Basislinie angefitet und damit die Schmelzenthalpie berechnet. Um die Kristallinität zu bestimmen, wurde das Verhältnis $\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}}$ aus der gemessenen Schmelzenthalpie ΔH und der Schmelzenthalpie $\Delta H_{100\%} = 291 \text{ J/g}$ von 100 % kristallinem UHMWPE berechnet [96].

4 DLC-Beschichtungen mit Ag-, Cu-, und ZnO-Nanopartikeln

4.1 Einleitung

Trotz großer Fortschritte in der Implantat-Technik gibt es, wie zuvor bereits ausführlich beschrieben, noch große Probleme, die zu einer hohen Zahl an Revisionsoperationen führen. Die Implantat-Infektion und die aseptische Lockerung (siehe Abschnitt 2.1.2) sind dabei zwei der wichtigsten Versagensursachen. Daher ist es notwendig, einerseits die Standzeit solcher Implantate zu erhöhen, indem man den Abrieb minimiert, als auch andererseits die Zahl der Infektionen zu senken. Um dies zu erreichen, ist der Einsatz von abriebarmen und gleichzeitig antimikrobiell funktionalisierten Oberflächen ein vielversprechender Ansatz. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob sich DLC-Oberflächen mit darin enthaltenen, antimikrobiell wirksamen Metallnanopartikeln als Beschichtung für künstliche Gelenkersätze eignen. Um die Schichten herzustellen, wird eine Polymerbeschichtung (mit Nanopartikeln) unter Ionenbeschuss zu DLC umgewandelt. Diese DLC-Transformation findet in der Plasma-Immersion-Ionenimplantation statt. DLC hat sich in den letzten Jahren schon oftmals als abriebarmes Beschichtungsmaterial bewiesen [97, 98, 99, 49], unter anderem auch in der Medizintechnik, wo DLC-beschichtete Stents oder Zahnimplantate als Beispiele dienen [98, 13]. In dieser Arbeit werden die herausragenden mechanischen Eigenschaften solcher DLC-Beschichtungen mit den antimikrobiellen Eigenschaften von Ag-, Cu- und ZnO-Nanopartikeln kombiniert. Solche Nanopartikel waren in den letzten Jahren im Fokus vieler Untersuchungen. Die Wirkung basiert auf der Freisetzung von Metallionen aus den Nanopartikeln und der Interaktion dieser mit dem biologischen System. Dabei führen kleinere Partikel zu einer schnelleren Freisetzung [40, 39, 41]. Für alle drei getesteten Metalle wurde bereits in vielen Studien die antimikrobielle Wirksamkeit nachgewiesen [100, 101]. Aufgrund des Vorteils einer selektiven Wirkung gegen prokaryotische Systeme waren in den letzten Jahren vermehrt ZnO-Nanopartikel Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [11, 41]. Alle drei aufgeführten Metall-Nanopartikel werden bereits in verschiedenen medizinischen Anwendungen, wie zum Beispiel in Venenkathetern oder Zahnimplantaten eingesetzt [102, 103, 104]. Bislang sind noch keine Anwendungen bekannt, in denen die antimikrobiellen Eigenschaften solcher Nanopar-

tikel mit den mechanischen Eigenschaften von DLC kombiniert wurden. Für einen Einsatz in orthopädischen Implantaten muss daher gezeigt werden, dass sich DLC-Beschichtungen mit Nanopartikeln aus Ag, Cu, ZnO herstellen lassen und untersucht werden, wie sich deren Freisetzungsverhalten darstellt. Daher wurde in diesem Kapitel die Kinetik der Freisetzung untersucht und ein Modell der Ionenfreisetzung erstellt, um die Freisetzungskinetik an das gewünschte Verhalten anpassen zu können. Diese Untersuchungen wurden in enger Zusammenarbeit mit Caroline Vogel im Rahmen einer Masterarbeit [105] durchgeführt. Diese Kapitel basieren in weiten Teilen auf der Publikation „Antibacterial metal ion release from diamond-like carbon modified surfaces for novel multifunctional implant materials“ [106].

4.2 Methoden und Materialien

Zylinderförmige Proben (Durchmesser 10mm, Dicke 2mm, Aesculap AG) aus einer Titanlegierung (Ti6Al4V) dienten als Substratmaterial. Die Probenoberfläche wurde korundgestrahlt und weist eine Rauheit von $R_q = 5 \mu\text{m}$ auf. Für die Beschichtung dieser Substrate wurde eine kolloidale Lösung aus Polyvinylpyrrolidon (PVP) hergestellt, die die Ag-, Cu- oder ZnO-Nanopartikel enthält. Die Herstellung der drei verschiedenen kolloidalen Lösungen unterscheidet sich voneinander. Während die Ag-Nanopartikel direkt in der Polymerlösung gewachsen wurden, wurden die Cu- bzw. ZnO-Nanopartikel in einem separaten Schritt zuvor synthetisiert und anschließend in der Polymerlösung dispergiert. Die genauen Verfahrensweisen zur Herstellung dieser Lösungen sind im Anhang dargestellt (Abschnitt 10.3).

Mittels Dip-Coating und der jeweiligen Polymer-Nanopartikel-Lösung wurden auf den Titanoberflächen ein Polymer-Nanokomposit abgeschieden. Die Schichtdicke wurde dabei durch Anpassung der Rückzugsgeschwindigkeit auf 126 nm eingestellt. Anschließend wurde die Polymeroberfläche unter Ionenbeschuss zu DLC umgewandelt, woraus eine ca. 40 nm bis 50 nm dicke, nanopartikelhaltige DLC-Schicht resultierte. Der Prozess ist schematisch in Abb. 4.1 dargestellt. Anschließend wurde zur Überprüfung der mechanischen Eigenschaften der sp^3 -Anteil der Proben mittels Raman-Spektroskopie untersucht sowie die Nanohärte gemessen. Diese Verfahren sind in Abschnitt 3 detaillierter beschrieben. Zur Charakterisierung der Nanopartikel wurden TEM-Bilder der Partikel angefertigt. Hierfür wurde jeweils ein Tropfen der kolloidalen Lösung auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfergitter (Plano GmbH) aufgebracht und anschließend getrocknet.

Um die Metallionenfreisetzung der funktionalisierten Oberflächen zu untersu-

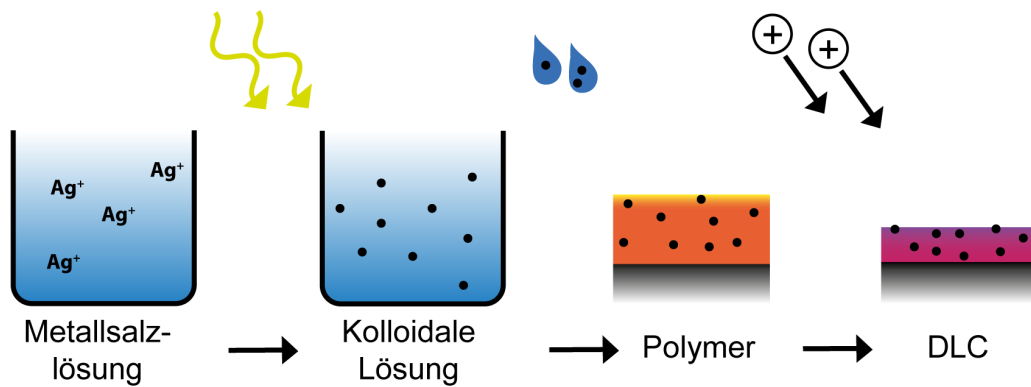


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Probenpräparation. Eine kolloidale Lösung wird mittels Dip-Coating auf dem Substrat abgeschieden, wodurch ein Polymerfilm mit Nanopartikeln entsteht. Dieser Polymerfilm wird in der Plasma-Immersionen-Ionenimplantation zu einer DLC-Schicht modifiziert (nach [77]).

chen, wurden jeweils zwei Proben mittels Paraffin-Wachs in einem Kristallierglas eingebettet. Um eine definierte Freisetzungsfläche zu erhalten und eine Freisetzung von Ionen aus der Rückseite zu verhindern, welche zwar beschichtet, aber durch die Eigenabschirmung nicht zu DLC umgewandelt wurde, wurden die Mantel- und Rückseiten der Proben mit Rostschutzlack (Hammerite, AkzoNobel N.V., Niederlande) versiegelt. Anschließend wurden die Proben in 10 ml Kälberserum (Biochrom GmbH, Proteinkonzentration 30 g/l) mit EDTA als Stabilisator und Amphotericin B als Fungizid in einem Inkubator bei 37 °C eingelegt. Nach bestimmten Zeitperioden wurde das Kälberserum komplett ausgetauscht und die Silberkonzentration des entnommenen Kälberserums mittels ICP-OES (siehe Kapitel 3.4) analysiert.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

Um die Hybridisierung in der DLC-Schicht zu untersuchen, wurden Raman-Spektroskopie-Messungen durchgeführt. Die sogenannten D- und G-Peaks in den Spektren wurden durch einen Lorentz-Fit angepasst und die Intensitätsverhältnisse $I(D)/I(G)$ der beiden Moden berechnet. Sowohl dieses Verhältnis als auch die Verschiebung des G-Peaks wurden mit Literaturwerten von Robertson [47] verglichen, um den sp^3 -Anteil in der DLC-Schicht abzuschätzen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.2 dargestellt. Alle Raman-Spektren zeigen ein Intensitätsverhältnis von ungefähr 1,4 und den G-Peak bei ungefähr 1540 cm^{-1} . Dies entspricht einem sp^3 -Anteil von ca. 35 %, was einen typischen Wert für a-c:H darstellt. Ergänzend wurde die Nanohärte bestimmt, um die erfolgreiche Umwandlung von Polymer zu DLC zu untersuchen. Wie bei den Ergebnissen

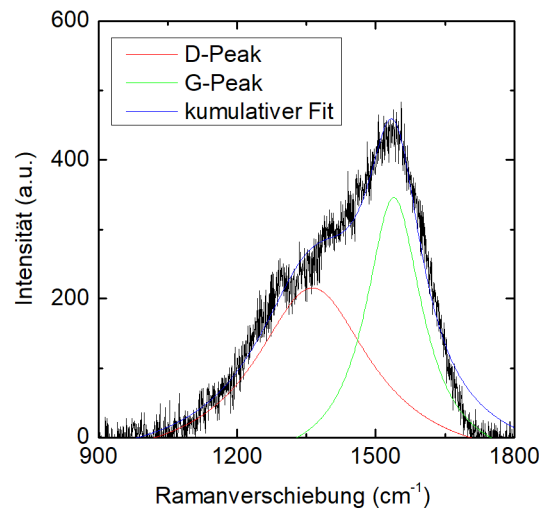


Abb. 4.2: Raman-Spektrum der DLC-Beschichtung. Die grüne und die rote Linie stellen den Lorentz-Fit des D- und G-Peaks dar. Der Kummulative Fit ist durch die blaue Linie dargestellt.

der Raman-Untersuchungen ist auch hier die Umwandlung unabhängig von der Art der Nanopartikel und beträgt ca. 14 GPa. Auch dies stellt einen typischen Wert für a-C:H dar, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass das Polymer erfolgreich zu DLC umgewandelt wurde.

Des Weiteren wurden die Morphologie sowie die Größe der Nanopartikel mittels TEM untersucht. Die Cu Nanopartikel neigen hierbei zur Bildung von Agglomeraten (Abb. 4.3 a). Da deren Durchmesser die Schichtdicke der DLC-Schicht bei Weitem übersteigt, wurden diese Agglomerate herausgefiltert. Die einzelnen Cu-Nanopartikel zeigen eine sphärische Form mit einem Durchmesser von 5 nm - 10 nm (Abb. 4.3 b). Die ZnO-Nanopartikel sind weniger kugelförmig und mit ca. 30 nm Durchmesser (Abb. 4.3 c) etwas größer als die Kupfer-Partikel. Die eher sphärischen Ag-Nanopartikel (Abb. 4.3 d) zeigen eine breitere Größenverteilung mit einem Medianwert von ungefähr 20 nm. Wie in Abb. 4.4 dargestellt setzen alle getesteten Proben über mehrere Tage Metallionen frei. Die Gesamtmenge der freigesetzten Ionen unterscheidet sich für die unterschiedlichen Metalle, wobei Zink die größte Menge freisetzt, gefolgt von Kupfer und Silber. Dies entspricht auch ihrer Reihenfolge in der elektrochemischen Spannungsreihe, wobei Zink das unedelste Metall der drei getesteten darstellt. Zudem wurde festgestellt, dass die Metallionen-Freisetzung aus den untersuchten DLC-Beschichtungen ein zweistufiger Prozess ist. Einer schnellen Freisetzung in den ersten zwei Tagen folgt eine langsamere Freisetzung während der darauffolgenden Tage. Dieses Verhalten wird einem rein geometrischen Effekt zugeschrieben: Nanopartikel, welche di-

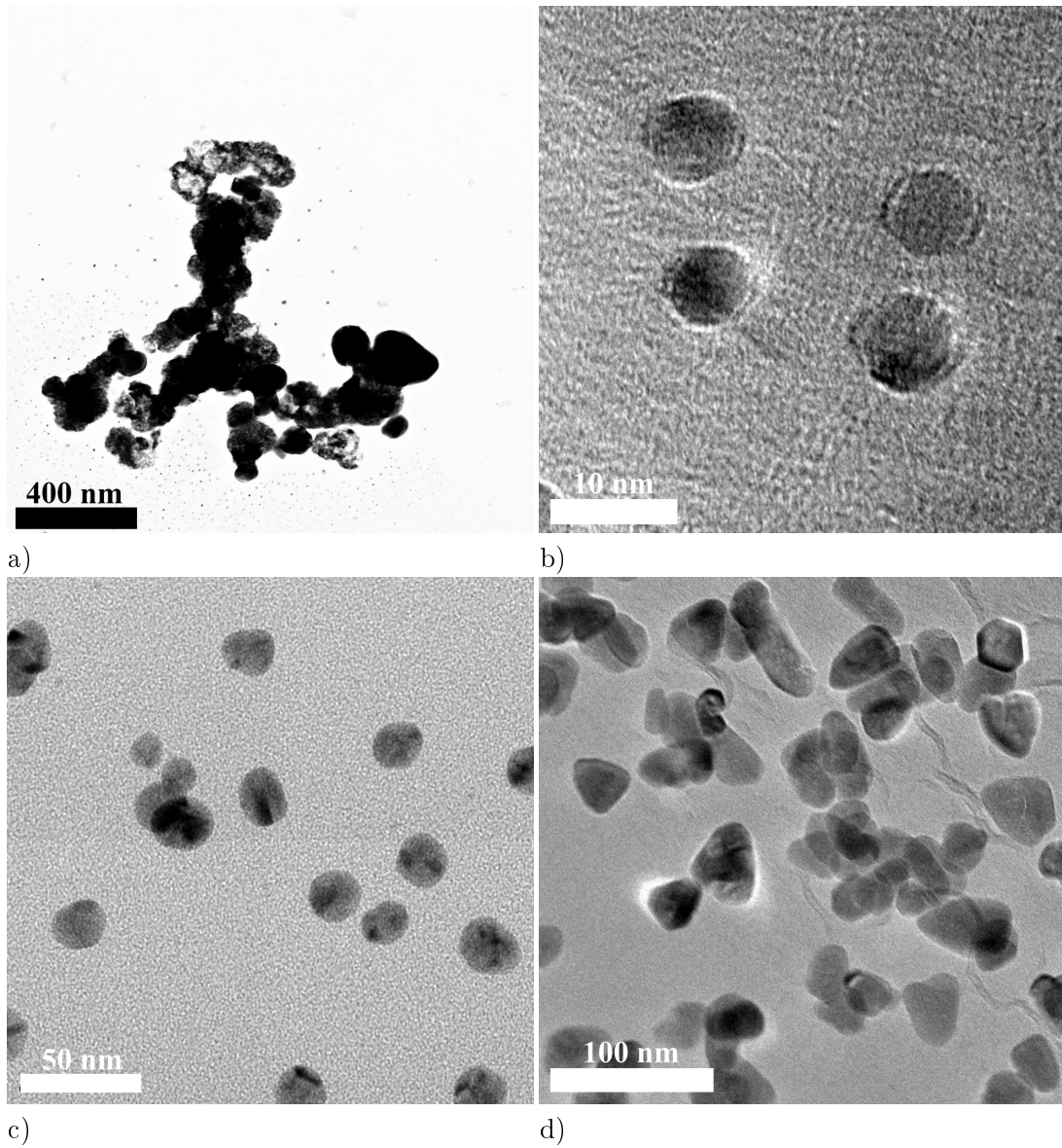
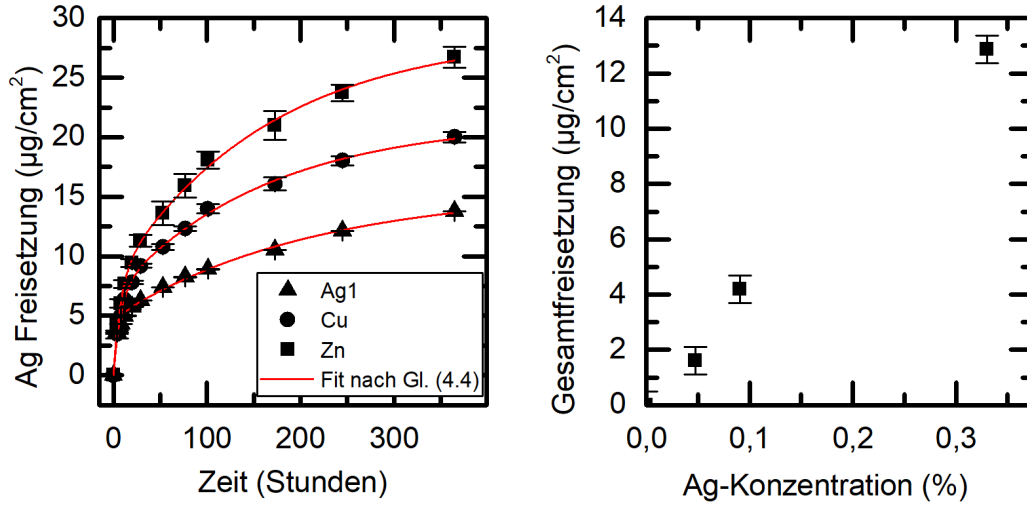


Abb. 4.3: Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Nanopartikel in Polymer-Lösung. a) und b) Cu-Nanopartikel, c) Ag-Nanopartikel und d) ZnO-Nanopartikel



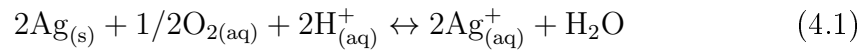
a)

b)

Abb. 4.4: Metallionenfreisetzungskinetik a) Kumulative Freisetzung von DLC-Schichten als Funktion der Zeit. b) Linearer Zusammenhang zwischen Ag-Konzentration in der DLC-Schicht und Kumulativer Freisetzung über zwei Wochen.

rekt an der Oberfläche liegen, und Nanopartikel, welche unter der Oberfläche verborgen sind, tragen auf zwei verschiedene Weisen zur Metallionenfreisetzung bei. Während die Nanopartikel der ersten Freisetzungsskala in direktem Kontakt mit der wässrigen Lösung stehen und unverzüglich Ionen freisetzen, müssen die Ionen der zweiten Zeitskala, welche aus dem Inneren der DLC-Schicht stammen, erst durch diese Schicht hindurchdiffundieren. Daher hängt die erste Zeitskala t_1 überwiegend von der schnellen Oxidation durch Sauerstoff und der Hydratation der Ionen ab (siehe Abb. 4.4).

Die Kinetik der Nanopartikel-Auflösung wurde bereits zuvor diskutiert [107, 108, 109]. Dabei betrachtete man die Stöchiometrie der Oxidationsreaktion von (teilweise) einer wässrigen Umgebung ausgesetzten Ag Nanopartikeln (Szenario 1 in Abb. 4.5):



Unter Anwendung der Arrhenius-Gleichung stellt sich die Ag^+ -Freisetzungsrates γ_{Ag^+} dar als [107]:

$$\gamma_{\text{Ag}^+} \sim r^2 T^{1/2} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) [\text{AgNPs}] [\text{O}_2]^{0,5} [\text{H}^+]^2 \quad (4.2)$$

Hier stellt r den Radius der Ag Nanopartikel, k_B die Boltzmannkonstante, E_A die Aktivierungsenergie dar. $[\text{AgNPs}]$, $[\text{O}_2]$ und $[\text{H}^+]$ sind die entsprechenden

molaren Konzentrationen der jeweiligen Elemente. Weitere Anpassungen von Gleichung 4.1 führen zur gesamten Freisetzungsmenge von Ionen.

$$[\text{Ag}^+]_{\text{freigesetzt}} = [\text{Ag}^+]_0 [1 - \exp(-at)] \quad (4.3)$$

Diese wurde zuvor benutzt, um die experimentellen Daten mit a und $[\text{Ag}^+]_0$ als Fit-Parameter zu beschreiben.

Der mikroskopische Ursprung beziehungsweise der Mechanismus, welcher zu der zweiten Zeitskala führt, ist noch nicht endgültig geklärt. Theoretisch könnte dieser Prozess eine Diffusion von entweder bloßen oder hydrierten Metallionen durch die DLC-Schicht sein. In letzterem Fall könnte Wasser entweder in die DLC-Schicht diffundieren oder aus einem Wasserstoffatom der DLC-Schicht und einem Sauerstoffatom, welches ins DLC diffundiert, entstehen. Bislang wurde ein solches Verhalten für amorphen Kohlenstoff jedoch noch nicht beschrieben. Denkbar ist, dass die Diffusion ins Innere der Schicht durch die Auflösung der oberflächennahen Partikel ermöglicht wird. Auf jeden Fall zeigt die Ionen-Freisetzung auf zwei Zeitskalen, dass es einen Freisetzungsmechanismus geben muss. Dieser Mechanismus existiert nicht für trockene Proben, da diese auch noch Wochen nach der Präparation stabil sind. Abbildung 4.5 skizziert den vermuteten, zuvor beschriebenen Ionenfreisetzungsprozess. Unabhängig des tatsächlichen Transportmechanismus ist ein diffusives Verhalten und daher eine Kinetik vom selben Typ wie Gleichung 4.3 offensichtlich. Somit wird die Gesamtfreisetzungsmenge A an Metallionen als eine Kombination der Freisetzungen beschrieben, welche von Nanopartikeln an der Oberfläche (*, Szenario 1 in Abb. 4.5) und aus dem Inneren (**, Szenario 2 in Abb. 4.5) herrühren.

$$A(t) = \underbrace{A_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) \right]}_* + \underbrace{A_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) \right]}_{**} \quad (4.4)$$

Gleichung 4.4 wurde benutzt, um die experimentellen Daten mit den Fit-Parametern A_1 , A_2 , t_1 und t_2 zu fiten (siehe Abb. 4.4). In den ersten Tagen wird die Freisetzung von der Menge A_1 dominiert, welche von der DLC-Oberfläche freigesetzt wird.

Eine Zusammenfassung aller Fit-Parameter ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Fit-Werte t_1 und t_2 verhalten sich für Cu und Zn recht ähnlich. Diese Erkenntnis suggeriert, dass sich die Freisetzung und der anschließende Transportmechanismus von Cu- und Zn-Ionen durch das DLC gleich verhalten. Das könnte an den ähnlichen Ionenradien von Cu und Zn und der Ladung der freigesetzten Ionen (Cu^{2+} und Zn^{2+} gegen Ag^+) liegen. Die Unterschiede in der gesamten Freisetzungsmenge $A_{\text{ges}} = A_1 + A_2$ an Zn^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen können durch Abweichungen in der Precursor-Schichtdicke und der Nanopartikel-Konzentration

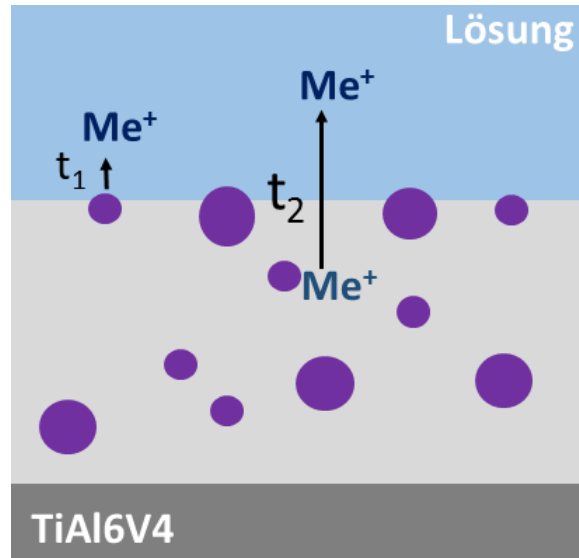


Abb. 4.5: Mögliche Ursache für die Freisetzungskinetik mit zwei Zeitskalen. Die initiale, kurze Zeitskala wird Nanopartikeln an der Oberfläche, die längere Zeitskala tiefer in der Schicht verborgenen Nanopartikeln zugeschrieben.

	Ag 1	Cu	ZnO
$A_1 [g/cm^2]$	4,21	6,82	8,04
$A_2 [g/cm^2]$	10,24	14,59	20,67
$t_1 [h]$	3,85	7,70	7,72
$t_2 [h]$	196,02	162,76	165,35

Tab. 4.1: Berechnete Fit-Parameter der Freisetzungskinetik von Ag-, Cu- und ZnO-Nanopartikelhaltigen DLC-Schichten.

erklärt werden. Die atomaren Verhältnisse des eingebetteten ZnO und Cu, welche durch RBS Messungen bestimmt wurden, zeigen qualitativ das Verhältnis von $A_{ges,Zn} : A_{ges,Cu}$.

In Abbildung 4.4 b) ist der näherungsweise lineare Zusammenhang zwischen Ag^+ -Freisetzung und Ag-Konzentration in der kolloidalen Lösung für drei getestete Konzentrationen ($Ag\ 1 \rightarrow Ag\ 1/5 \rightarrow Ag\ 1/10$) dargestellt. Aus diesem linearen Zusammenhang kann man schließen, dass die Metallionenfreisetzung durch die anfängliche $AgNO_3$ -Konzentration einstellbar ist und somit an die biologischen Erfordernisse angepasst werden kann.

4.4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass die gewünschten Eigenschaften für den Einsatz von Nanopartikelhaltigem DLC in orthopädischen Implantaten erreicht werden können. Diese Eigenschaften umfassen sowohl die mechanischen Eigenschaften wie Härte und die damit verbundene Abriebfestigkeit, als auch die Freisetzung von Metal-

lionen aus Ag-, Cu- oder ZnO-Nanopartikeln in der Beschichtung. Sowohl die gemessene Härte als auch der sp^3 -Anteil in der Beschichtung weisen a-C:H-typische Werte auf, somit erfüllen diese Beschichtungen die Anforderungen an Härte und Abriebfestigkeit. Zudem konnte für alle drei eingesetzten Metallnanopartikel eine Ionenfreisetzung in wässriger Lösung erreicht werden, wodurch auch die Anforderungen an die antimikrobielle Funktionalität erzielt werden konnten. Aus der gemessenen Freisetzungskinetik konnte ein theoretisches Modell erstellt werden, mit welchem es möglich ist, in Zukunft durch die Variation des Verhältnisses der oberflächennahen und der tiefer liegenden Nanopartikel die Metallionenfreisetzung an das gewünschte Verhalten anzupassen. Es konnte gezeigt werden, dass ein linearer Zusammenhang zwischen gesamter Freisetzungsmenge und $AgNO_3$ -Konzentration (bzw. Nanopartikelkonzentration) besteht. Durch Variieren der Gesamtkonzentration an Nanopartikeln in der kolloidalen Lösung kann somit die Gesamtfreisetzungsmenge angepasst werden. Die freigesetzte Menge an Metallionen liegt auch im biologisch relevanten Bereich. Um eine grobe Abschätzung zu geben, kann man die Freisetzung an Silberionen nach 24 Stunden für den Probenotyp Ag 1 betrachten: Nimmt man die Oberfläche des Kniegelenks mit 50 cm^2 an, so beträgt die Gesamtfreisetzungsmenge während dieses Zeitraums $0,3\text{ mg Ag}$. Ein Kniegelenk einer erwachsenen, männlichen Person hat ein Volumen von durchschnittlich $103,6\text{ ml}$ [110], was zu einer gesamten Silberkonzentration von $2,9\text{ mg/l}$ führt. Dieser Wert liegt oberhalb der minimalen Hemmkonzentration gegen *S. Aureus* ($2,5\text{ mg/l}$), jedoch unterhalb der mittleren inhibitorischen Konzentration IC_{50} ($3,23\text{ mg/l}$) für die Inhibition des Metabolismus von Fibroblasten [111]. Dies zeigt das Potential solcher Oberflächen für den Einsatz in orthopädischen Implantaten. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Ergebnisse das Potential bieten, die Metallionenfreisetzung nach Wunsch zu modellieren und somit größte Relevanz für Anwendungen in der Medizintechnik besitzen.

5 Herstellung stabiler DLC-Multilagen

5.1 Einleitung

Analog zu der Vielzahl an Anwendungen für DLC gibt es auch eine Vielzahl an Beschichtungstechniken, die in CVD- oder PVD-Methoden eingeteilt werden (siehe Abschnitt 2.2.1). Aufgrund der ausgezeichneten tribologischen Eigenschaften und der guten Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität bietet DLC eine Vielzahl an möglichen Anwendungen. Es wird beispielsweise oft in tribologischen Systemen wie Motorteilen, in medizinischen Anwendungen wie orthopädischen Implantaten [112, 113] oder in Oxidationsschutzschichten eingesetzt [114, 115]. Da die Schichthaftung von DLC-Beschichtungen auf metallischen Substraten durch die hohe Eigenspannung des DLC oftmals nur ungenügend ist, werden in vielen Anwendungen Haftvermittlerschichten zwischen Substrat und DLC-Beschichtung eingebracht. Gängige Materialien hierfür sind beispielsweise Carbid-bildende Metalle wie Wolfram [68], Silizium oder Chrom [116, 117]. Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Schichthaftung ist die Dotierung der DLC-Schicht, was zur Reduzierung der Eigenspannung führt. Auf diese Weise wurden bereits DLC-Multilagen-Systeme mit einer schichtweise variierenden Dotierung hergestellt und untersucht [118]. Des Weiteren werden in der Literatur Beschichtungen aus Wolframcarbid-DLC-Multilagen diskutiert, welche die Schichthaftung verbessern sollen [119].

In dieser Arbeit wird eine Polymerschicht mittels Dip-Coating auf dem Substrat abgeschieden und die Polymerschicht anschließend durch Ionenbestrahlung in einem PIII-Prozess (siehe Kapitel 10.1) zu DLC umgewandelt. Durch die limitierte Ionenreichweite in Festkörpern ist jedoch die Schichtdicke solcher Beschichtungen auf ungefähr 50 nm begrenzt. Da es zahlreiche Anwendungen gibt, welche eine größere Schichtdicke benötigen, stellt sich die Frage, ob sich die Gesamtschichtdicke durch mehrfaches Anwenden der Polymerbeschichtung mit anschließender DLC-Transformation vergrößern lässt und welche physikalischen und mechanischen Eigenschaften solche Multilagenbeschichtungen besitzen. Dazu wurden undotierte DLC-Multilagen-Proben mit unterschiedlicher DLC-Schichtanzahl hergestellt und deren Eigenschaften wie Rauheit, Härte, sp^3 -Anteil und Schichthaftung untersucht. Diese Untersuchungen wurden in enger Zusammenarbeit mit Natascha Schuster im Rahmen einer Masterarbeit [120] durchgeführt und publiziert. Dieses Kapitel basiert in weiten Teilen auf der Pu-

blikation „Multilayer diamond-like carbon coatings produced by irradiation of polymer films“ [121].

5.2 Methoden und Materialien

Es wurden Stammlösungen aus Polyvinylpyrrolidon (PVP), welches in Ethanol mit einer Konzentration von 35 mg/ml gelöst wurde, hergestellt. Als Substratmaterial wurden Silizium-Wafer-Stücke verwendet, welche vor dem Beschichten für 20 Minuten in Ethanol und Aceton in einem Ultraschallbad gereinigt wurden. Anschließend wurde mit Hilfe von Dip-Coating aus der Polymerlösung eine 126 nm dicke Polymerschicht auf dem Substrat abgeschieden und diese, wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, mittels Ionenbestrahlung zu DLC umgewandelt. In diesem Prozess wird das Polymer fortwährend verdichtet und quervernetzt, eine detailliertere Beschreibung des Transformationsprozesses ist im Abschnitt 2.2.3 zu finden. Die DLC-Transformation wurde in einer Plasma-Immersions-Ionenimplantations-Anlage (PIII), wie sie im Anhang (Abschnitt 10.1) dargestellt ist, durchgeführt. Die genauen Prozessparameter sind ebenfalls im Anhang beschrieben. Da die Implantationsspannung im PIII-Prozess limitiert ist und vorangegangene Studien zudem gezeigt haben, dass zu hohe Implantationsspannungen zu abnehmender Härte sowie zu abnehmendem sp^3 -Anteil führen, ist eine DLC-Schicht auf ungefähr 50 nm Schichtdicke limitiert. Es ist nicht möglich, die DLC-Schichtdicke durch beliebige Vergrößerung der Ausgangsschichtdicke und der Implantationsspannung beliebig zu steigern. Aus diesem Grund wurde hier der Ansatz verfolgt, mehrere DLC-Lagen aufeinander abzuschneiden, indem man den Beschichtungsprozess mehrfach wiederholt. Der Prozessablauf ist schematisch in Abb. 5.1 dargestellt. Anschließend wur-

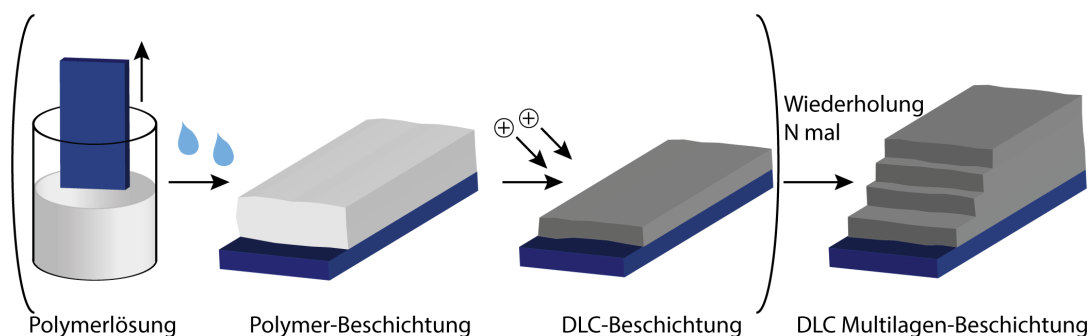


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Probenpräparation von DLC-Multilagen.

den die Proben mithilfe des Nanoindenters auf ihre Härte untersucht und die Struktur der Bindungen bzw. die Hybridisierungen der Kohlenstoffatome mittels Raman-Spektroskopie analysiert. Zur Ermittlung der Schichtanhaftung wurden Nano-Scratch-Tests durchgeführt. Zudem wurde die Struktur der Multilagen-

Beschichtung durch Rasterkraftmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die Analysemethoden und Messparameter sind im Abschnitt 3 genauer erläutert.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Bereich der Reibeflächen von tribologischen Systemen ist die Rauheit der Reibepartner von besonderer Bedeutung. Um die durchschnittliche Rauheit der getesteten Oberflächen zu bestimmen, wurden Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der Oberflächen gemacht. Dazu wurde für sämtliche getesteten Beschichtungen (1 - 15 Schichten, 40 nm - 600 nm Gesamtschichtdicke) jeweils eine Fläche von $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ vermessen und aus dieser Fläche die jeweilige Rauheit R_A bestimmt. Wie in Abb. 5.2 zu sehen ist, ändert sich die Rauheit mit zunehmender Anzahl an DLC-Schichten nur minimal von $R_A = 0,34\ \text{nm}$ bei einer einzelnen DLC-Schicht auf $R_A = 0,39\ \text{nm}$ bei fünfzehn DLC-Schichten. Diese Zunahme an

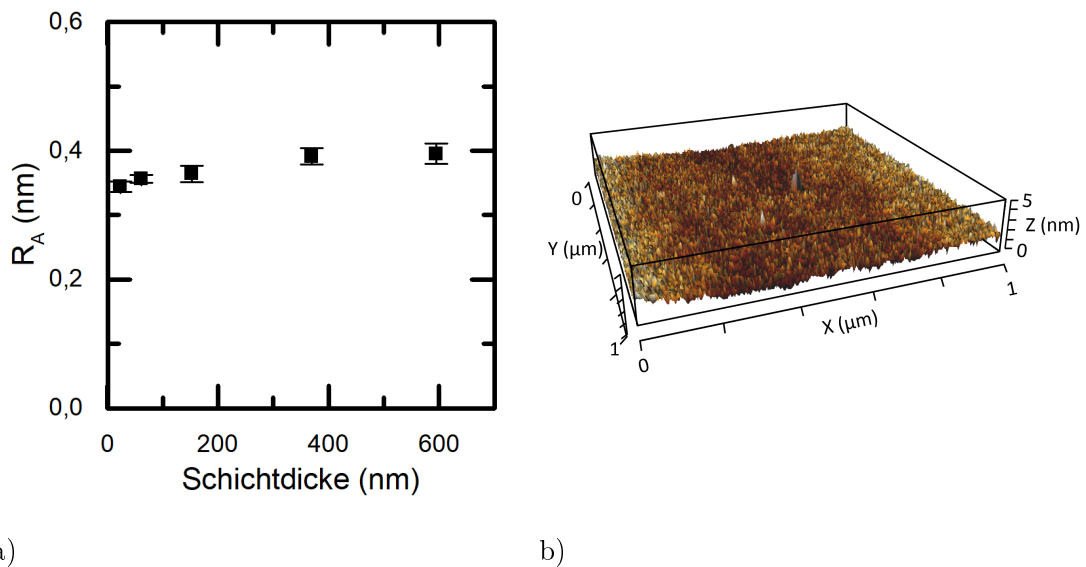


Abb. 5.2: a) Oberflächenrauheit als Funktion der Schichtdicke. b) Topologie einer DLC-Multilagen-Beschichtung (15 Schichten, 600 nm)

Oberflächenrauheit ist, trotz mehrfacher Wiederholung der Beschichtungsprozedur, vernachlässigbar klein. Die Oberfläche bleibt auch für die dickste getestete Beschichtung fast perfekt glatt. Die Herstellung und Untersuchung von DLC-Multilagen-Beschichtungen auf anderen Substraten als Silizium-Wafern hat gezeigt, dass die Rauheit des Substrates weitaus mehr Einfluss auf die Rauheit der DLC-Beschichtung hat als die Erhöhung der Beschichtungsdicke. Daher scheint es möglich zu sein, die Anzahl der DLC-Schichten beliebig zu erhöhen, ohne die Oberflächenrauheit merklich zu verändern. Dieses Verhalten ist sehr wünschenswert für den zukünftigen Einsatz in tribologischen Anwendungen.

Neben der Rauheit ist die Härte der Beschichtung von herausragender Bedeutung für die Abriebfestigkeit der Oberfläche. Aus diesem Grund wurden Nanohärte-Messungen für alle hergestellten Schichtdicken durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.3 als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Wie hier zu

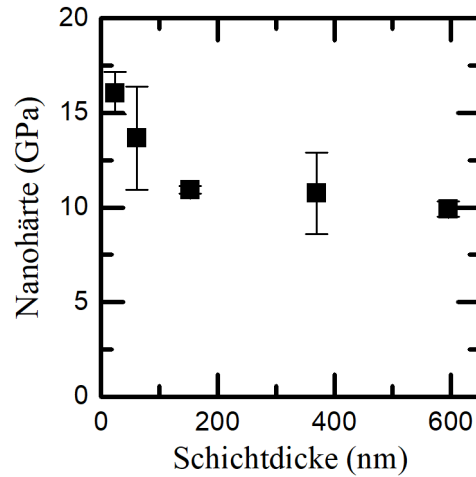
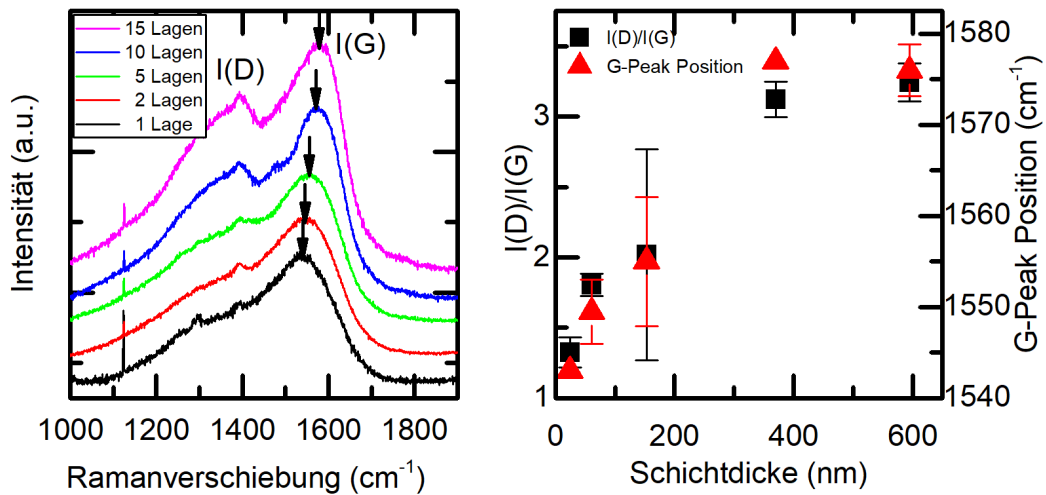


Abb. 5.3: Nanohärte in Abhängigkeit der Schichtdicke.

sehen ist, nimmt die Härte der Multilagen-Beschichtung mit zunehmender Anzahl an Schichten bis zu einem Sättigungswert ab. Während eine Einzelschicht eine Härte von ungefähr 16 GPa aufweist, nimmt die Härte mit zunehmender Schichtanzahl bis auf einen Sättigungswert von ungefähr 11 GPa ab. Gemäß Robertson [47] sind diese Werte typisch für a-C:H. Zum besseren Verständnis dieses Härteverlaufs wurden Raman-Spektroskopie-Messungen durchgeführt. Die sogenannten D- und G-Peaks der Spektren wurden mit einem Lorentz-Fit gefittet und anschließend deren Intensitätsverhältnis $I(D)/I(G)$ bestimmt. Anhand dieses Verhältnisses kann man den Anteil an sp^2 - bzw. sp^3 -Hybridisierungen abschätzen. Die aufgenommenen Spektren sind in Abb. 5.4 a) zu sehen, die daraus bestimmten Intensitätsverhältnisse $I(D)/I(G)$ und die Position des G-Peaks sind in Abb. 5.4 b) gezeigt. Wie hier zu erkennen ist, nimmt $I(D)/I(G)$ mit zunehmender Anzahl an DLC-Schichten ab. Die Position des G-Peaks zeigt exakt denselben Verlauf wie das Intensitätsverhältnis. Beide Messwerte konvergieren gegen einen Sättigungswert. Der G-Peak verschiebt sich von 1543 cm^{-1} für eine Einzelschicht hin zu höheren Wellenzahlen und konvergiert gegen einen Wert von 1575 cm^{-1} für eine hohe Zahl an Schichten (15 oder mehr). Das $I(D)/I(G)$ -Verhältnis beträgt 1,3 für eine Einzelschicht, während es für 15 oder mehr Schichten den Sättigungswert von 3,2 aufweist. Durch Vergleich mit Literaturwerten [90, 47] ist es möglich, den Anteil an sp^3 -Hybridisierungen in der



a)

b)

Abb. 5.4: a) Raman-Spektren der getesteten DLC-Multilagen. Die Pfeile markieren den G-Peak. b) Intensitätsverhältnis $I(D)/I(G)$ und Position des G-Peaks als Funktion der Schichtdicke.

Beschichtung abzuschätzen. Dieser wird mit ungefähr 36 % sp^3 -Hybridisierungen für eine Einzelschicht und mit ungefähr 25 % für die dickste getestete Beschichtung (15 Schichten) abgeschätzt. Diese Abnahme des sp^3 -Anteils kann dadurch erklärt werden, dass die Reichweite der Projektion-Ionen die Schichtdicke der oberen DLC-Schicht bei der DLC-Transformation in jedem Transformationsschritt übersteigt. Dadurch treffen die Ionen des nachfolgenden Ionenimplantationsschritts nicht nur die umzuwandelnde Polymerschicht dieses Schritts, sondern treten auch in die darunterliegende, bereits umgewandelte DLC-Schicht des letzten Schritts ein. Aus diesem Grund ist die Gesamtfluenz in der darunterliegenden Schicht höher als die ideale Fluenz. Höhere Fluenzen als die Idealfluenz führen überwiegend zur Bildung von sp^2 -Hybridisierungen und daher zu einer Abnahme des sp^3 -Anteils. Dieser Prozess wird Graphitisierung genannt [122, 123, 88]. Diese Hypothese wird durch zusätzliche Messungen an Proben unterstützt, bei denen die Prozesszeit und somit die implantierte Fluenz erhöht wurde. Durch Verdoppelung der Fluenz von $1 \cdot 10^{17}$ Atome/ cm^2 auf $2 \cdot 10^{17}$ Atome/ cm^2 fiel der sp^3 -Anteil von 39 % auf 31 %. Da die Härte durch den sp^3 -Anteil bestimmt wird und sowohl Härte als auch sp^3 -Anteil denselben abnehmenden Verlauf aufweisen, können beide Verläufe durch die Graphitisierung der DLC-Schicht erklärt werden. Ferner können Temperatureffekte, wie sie bereits publiziert wurden [124], ausgeschlossen werden, da die Temperatur während des PIII-Prozesses signifikant kleiner ist als die dort beschriebenen Temperaturen. Nichtsdestotrotz weisen alle gemessenen Spektren einen für a-C:H typischen sp^3 -Anteil auf. Trotz dieses Graphitisierungseffektes ist es nicht empfehlenswert, die Implantationsspannung

bzw. Ionenreichweite zu verringern, da die Beschichtung mit dem Substrat bzw. der darunterliegenden Schicht vernetzt werden soll und somit die Ionenreichweite die finale DLC-Schichtdicke übersteigen muss. Da die Anhaftung der Schicht extrem wichtig ist, wurde die Schichtadhäsion mittels Nano-Scratch-Tests untersucht. Das Ergebnis eines typischen Scratch-Tests auf einer 600 nm dicken DLC-Multilagen-Schicht ist in Abb. 5.5 dargestellt. Die kritische Kraft, bei der

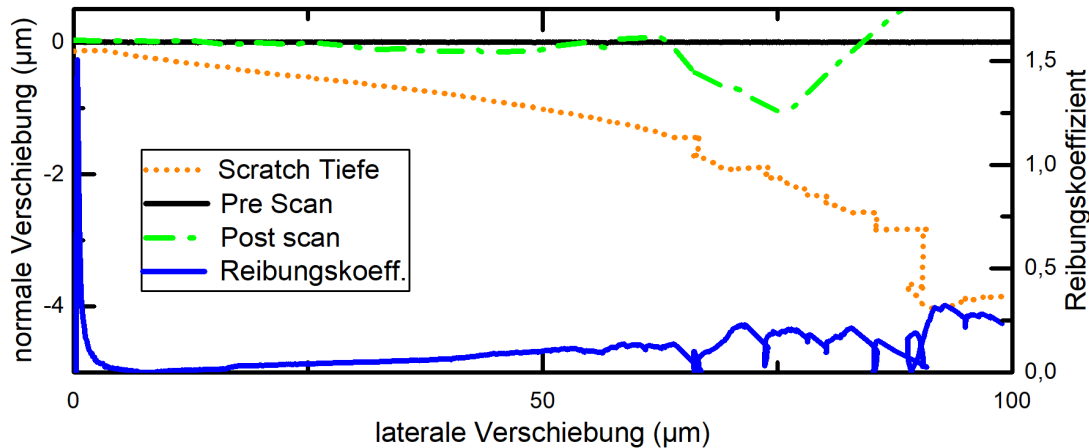


Abb. 5.5: Typisches Messergebnis eines Scratch-Tests einer 600 nm dicken DLC-Beschichtung.

sich die Beschichtung komplett ablöst, blieb für alle Proben annähernd konstant bei ungefähr $350 \text{ mN} \pm 50 \text{ mN}$. Dieser Wert übersteigt die Literaturwerte von DLC-Beschichtungen, welche mit PECVD hergestellt wurden [117], obwohl bei den dort hergestellten Schichten eine zusätzliche Haftvermittlerschicht aus Chrom verwendet wurde. Dort wird ein Wert von 265 mN für eine 200 nm dicke DLC-Schicht angegeben, welche für zunehmende Schichtdicken abnahm. Bei einer 600 nm dicken Schicht betrug die kritische Kraft nur 95 mN . Im Gegensatz dazu weisen die in dieser Arbeit untersuchten DLC-Beschichtungen unabhängig von der Anzahl der Schichten bzw. der Schichtdicke dieselbe kritische Kraft für das Schichtversagen auf. Dies ist auf eine geringe Eigenverspannung des DLC zurückzuführen, welche auch durch eine Vielzahl an Schichten nicht signifikant zunimmt. Infolgedessen wird die Schichtanhaftung nicht durch die Dicke der Multilagen-Beschichtung beeinflusst. Bei Profilometermessungen über 2000 µm konnte keine signifikante Krümmung nachgewiesen werden. Unter Verwendung der Stoney Gleichung [125] und unter Annahme einer Messunsicherheit von 2 nm , kann man die interne Schichtverpannung auf unter $0,04 \text{ GPa}$ abschätzen, was sehr gering im Vergleich zu DLC-Beschichtungen, welche mittels PECVD und FVCA hergestellt wurden, ist. Diese weisen Werte zwischen 1 und 8 GPa auf [126, 127, 128].

Zusätzlich zu den Scratch-Tests wurden Adhäsionstests nach der Industrienorm

VDI3198 [94] durchgeführt. Hierfür wurde, analog zu der Rockwell-Härteprüfung, eine konusförmige Messspitze in die Oberfläche gepresst und anschließend der zurückbleibende Abdruck in der Beschichtung optisch bewertet. Die Norm VDI3198 sieht dabei eine Einteilung in sechs Haftklassen vor, beginnend bei optimaler Haftung (HF1), bei der nur ein Netzwerk aus Mikrorissen rund um den Eindruck sichtbar ist, bis zu schlechter Adhäsion (HF6), bei welcher eine komplette Schichtablösung in weiten Bereichen rund um den Prüfeindruck zu erkennen ist. Auf diese Weise wurden Beschichtungen mit nur einer DLC-Schicht und einer Multilagen-Schicht, bestehend auf 15 DLC-Schichten, untersucht. Für jede Probe wurden jeweils drei Eindrücke mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht. Typische Prüfergebnisse sind in Abb. 5.6 gezeigt. Da ausschließlich Mikrorisse

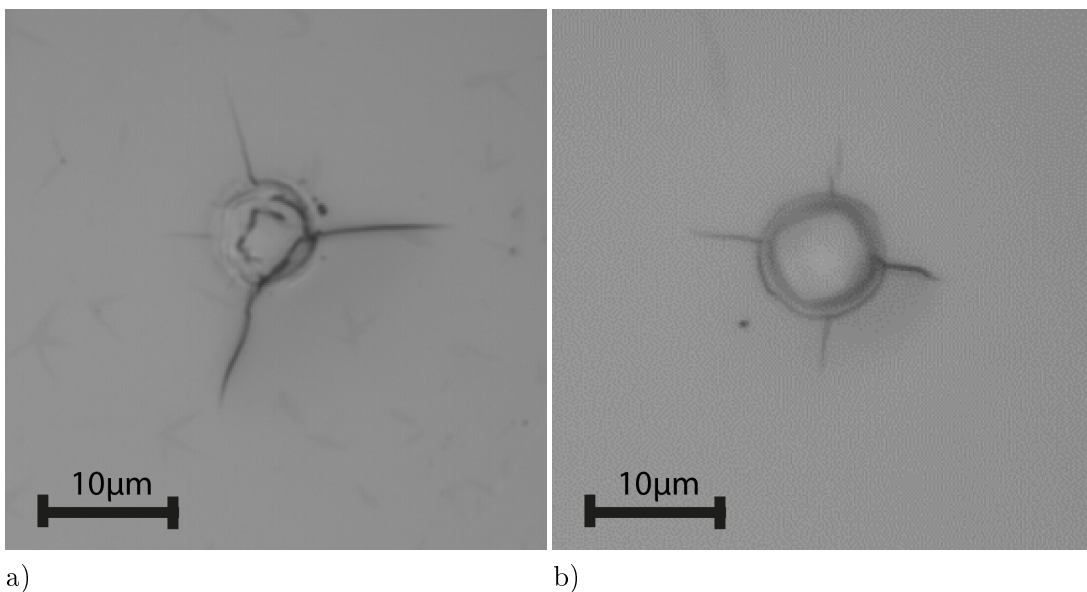


Abb. 5.6: Abdrücke nach dem Adhäsionstest nach VDI3198 einer a) Einzelschicht und b) einer Beschichtung aus 15 Schichten.

und keine großflächigen Schichtabplatzungen zu erkennen sind, sind die DLC-Beschichtungen in Haftklasse HF1 einzuordnen, welche eine sehr gute Schichtanhaftung repräsentiert. Anhand dieser Haftklassen-Einordnung und anhand der Ergebnisse der Scratch-Tests kann man annehmen, dass die sehr gute Adhäsion der hier getesteten DLC-Beschichtungen unabhängig von der Schichtdicke bzw. der Anzahl der DLC-Lagen ist.

Dies steht im Gegensatz zu dicken DLC-Beschichtungen, welche mit Standard-CVD-Methoden hergestellt wurden, da dort die Schichtanhaftung mit zunehmender Schichtdicke schlechter wird. Ein weiterer großer Vorteil der hier verwendeten Beschichtungsmethode ist, dass keine Haftvermittlerschicht notwendig ist. Durch die ioneninduzierte Quervernetzung mit dem Substrat und durch die geringe Eigenspannung ist die Schichthaftung sogar besser als bei konventionellen DLC-Beschichtungen mit Haftvermittlerschicht [117]. Analog zu den in

der Literatur beschriebenen Multilagen-DLC-Beschichtungen [118] ist es mit der hier verwendeten Technik möglich, durch Variation der Implantations-Fluenz die Härte und den sp^3 -Anteil der DLC-Beschichtung individuell anzupassen.

Um die interne Struktur von Multilagen-DLC aufklären zu können, wurden TEM-Querschnittsaufnahmen der Proben angefertigt. In Abb. 5.7 ist die Aufnahme der 15 Schichten enthaltenden DLC-Probe dargestellt. Mit Ausnahme der

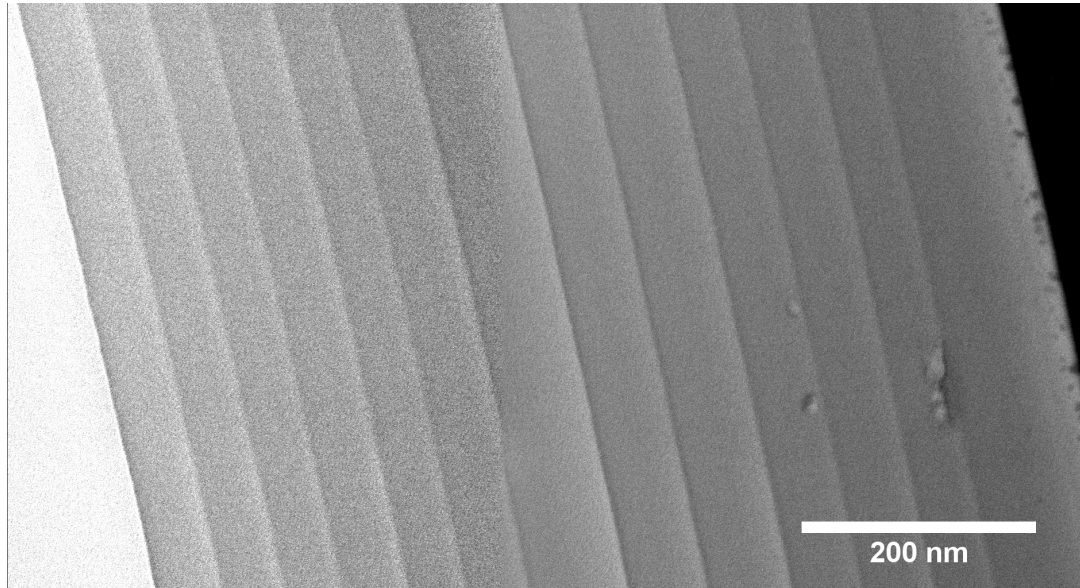


Abb. 5.7: TEM-Querschnitts-Aufnahme einer 15-lagigen Beschichtung. Das Bild wurde aus zwei überlappenden Einzelbildern zusammengefügt.

letzten DLC-Einzelschicht sind sämtliche Grenzschichten zwischen zwei DLC-Lagen klar zu erkennen. Die Helligkeitsänderungen entlang der Grenzschichten können dadurch erklärt werden, dass selektive Sputterraten bei der Probenpräparation für die TEM-Querschnittsbilder in unterschiedlichen Dicken der TEM-Probe resultieren. Diese unterschiedlichen Sputterraten lassen sich durch Unterschiede in der Atomstruktur erklären, was Unterschiede in der Bindungsstärke zur Folge hat. Eine EDX-Mapping-Aufnahme der Probe zeigte keine Kontamination mit anderen Elementen entlang der Grenzschichten. Dieses Verhalten könnte die Erklärung für die geringen Eigenspannungen sein, welche mit zunehmender Schichtanzahl nicht zunehmen. Ein EDX-Linienscan quer zu der Silizium-DLC-Grenzschicht (Abb. 5.8) zeigte einen Gradienten im Kohlenstoff-Anteil unterhalb der Silizium-Oberfläche, welcher während des Implantationsprozesses durch Kohlenstoff-Recoil-Atome sowie durch Kohlenstoff aus dem im Plasma enthaltenen Methan verursacht wird. Das Sauerstoffsignal gehört zu der Siliziumoxidschicht auf der Oberfläche des Siliziumwafers und zeigt daher die Position der Siliziumoberfläche an. Das Mischen der Elemente innerhalb des Substrats erklärt die sehr gute Adhäsion der DLC-Beschichtung.

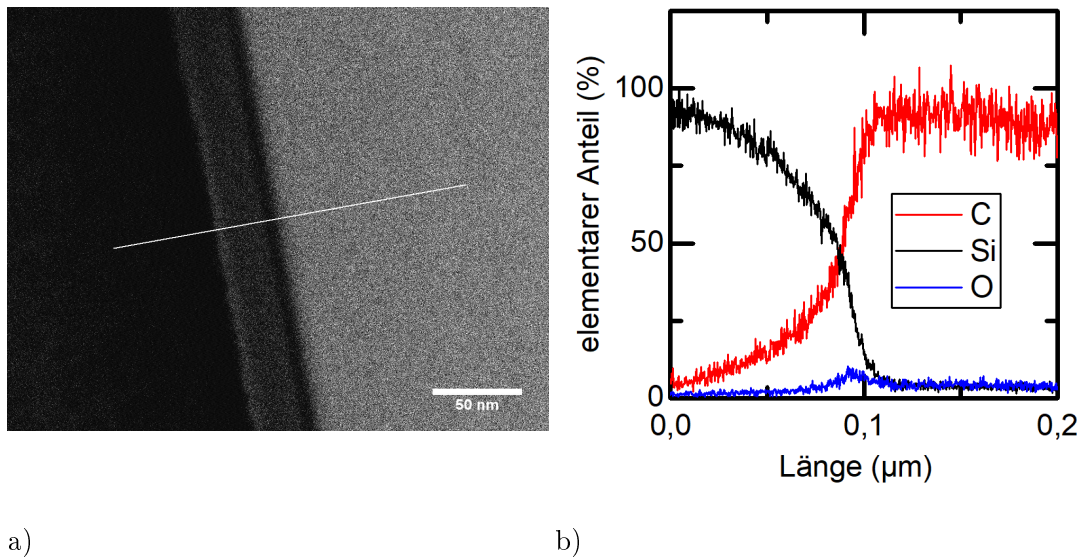


Abb. 5.8: EDX-Linien-Scan über die Silizium-DLC-Grenzschicht. a) Position des Linien-Scans. b) Ergebnisse der Elementanalyse.

Ergänzend wurden ERDA- und RBS-Messungen durchgeführt, um den Wasserstoffanteil sowie die Dichte zu bestimmen. Die Dichte errechnet sich aus der Flächenbelegungsdichte und der Dicke der Beschichtung. Der Wasserstoffanteil der getesteten Kohlenstoffstrukturen beträgt ungefähr 34 %, was einen typischen Wert für a-C:H darstellt [47]. Ebenso zeigt die Dichte typische DLC-Werte von $1,7 \text{ g/cm}^3$.

5.4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Es wurden erfolgreich DLC-Multilagen-Beschichtungen mit verschiedener Schichtanzahl auf Silizium-Substraten hergestellt und diese Schichten sowohl auf ihre Rauheit, Härte und Bindungsstruktur als auch auf die Schichtanhaftung untersucht. Die Messungen haben gezeigt, dass die DLC-Multilagen-Beschichtungen sehr glatt sind und sehr gut an dem Substrat anhaften. Diese guten Eigenschaften verhalten sich unabhängig von der Anzahl der DLC-Schichten und bleiben somit auch für dicke Beschichtungen erhalten. Die Messung der Nanohärte ergab jedoch eine Abnahme der Härte mit zunehmender Schichtanzahl. Diese Verringerung der Härte wird durch den Anteil an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff bestimmt, welcher für eine zunehmende Anzahl an DLC-Schichten denselben Verlauf wie die Härte aufweist. Die Verringerung der Härte und des sp^3 -Anteils resultiert daraus, dass die Ionenreichweite die Schichtdicke einer einzelnen DLC-Schicht übersteigt. Somit ist die effektive Fluenz für jede darunterliegende Schicht durch die Ionenimplantation der darüberliegenden Schicht größer als die optimale Fluenz für die Polymer-zu-DLC-Transformation. Dies führt zur

sogenannten Graphitisierung und somit zu einer Abnahme der diamantähnlichen Eigenschaften der Beschichtung. Dennoch zeigen alle Messdaten, auch die der dicksten Beschichtung, typische Werte für a-C:H. Eine Möglichkeit, diese Graphitisierung bei Multilagen zu verhindern, ist, die effektive Gesamtfluenz jeder Schicht derart anzupassen, dass sie nahe der optimalen Fluenz liegt und eine Quervernetzung zwischen den einzelnen Schichten stattfindet. Zusammenfassend ist es möglich, DLC-Multilagen mit hoher Härte und sehr guter Schichtanhaftung herzustellen, was beispielsweise für funktionelle Multilagen-Systeme genutzt werden kann. So ist es denkbar, in Multilagen einzelne Schichten mit Nanopartikeln aus jeweils unterschiedlichen Elementen zu verwenden, um ein zeitversetztes Freisetzungsverhalten zu erreichen. Mit diesem Verhalten könnte man die Gewöhnung von Bakterien an ein Element verhindern. In Voruntersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass Ionen trotz einer Deckschicht freigesetzt werden können, was die Grundlage für derartige Schichtsysteme darstellt.

6 Einsatz von ZnO-Nanopartikeln in DLC als intelligente, antimikrobielle Beschichtung

6.1 Einleitung

Aufgrund der sehr hohen Zahl an orthopädischen Operationen und der erhöhten Anzahl an antibiotikaresistenten Keimen gerät die Entwicklung alternativer Ansätze zur Verringerung der klinischen Komplikationen in den letzten Jahren vermehrt in den Fokus. Dies sind zum Beispiel antimikrobiell wirksame Oberflächen oder die Möglichkeit, auf auftretende Infektionen intelligent reagieren zu können. So sind in der Literatur intelligente Hydrogele beschrieben, welche auf eine Änderung des pH-Werts in der umgebenden Flüssigkeit mit einer Änderung des aufgenommenen Wasservolumens reagieren [129, 130, 131]. Dadurch schwillt das Hydrogel an und erlaubt bei intestinalen pH-Werten eine Freisetzung des enthaltenen Medikaments. Des Weiteren werden Kieselgel-Nanopartikel in Anwendungen zur kontrollierten Wirkstofffreisetzung untersucht. Diese Partikel können funktionalisiert werden, indem sie die Wirkstofffreisetzung durch Nanoporen steuern [132]. Ein weiterer Ansatz der gezielten Wirkstofffreisetzung sind magnetisierbare Implantate und funktionalisierte magnetische Botenstoffe [133]. Bei diesem Ansatz reagiert das Implantat nicht selbstständig auf eine Entzündung, jedoch erlaubt er den gezielten Wirkstofftransport direkt zu den infizierten Implantaten, indem man manuell die funktionalisierten Medikamente als Reaktion auf die Entzündung verabreicht. Zerbrechlichkeit und das Fehlen mechanischer Festigkeit limitiert jedoch die Einsatzgebiete derartiger Materialien. Als abriebarmes Material mit großer mechanischer Stabilität wird in der Automobilindustrie, in Maschinenteilen oder in Festplatten oftmals eine DLC-Beschichtung eingesetzt [134, 47]. Zudem wird DLC oftmals als Schutzbeschichtung in medizinischen Geräten oder Endoprothesen eingesetzt [135]. Während reines DLC biokompatibel ist, kann man durch Dotierung mit beispielsweise Silber, Kupfer oder Vanadium einen antimikrobiellen Effekt erreichen [15, 136], welcher durch die Freisetzung von Metallionen in das biologische Medium und die Aufnahme der Ionen durch Zellen und Bakterien etc. hervorgerufen wird. Auch Zinkoxid Nanopartikel weisen einen antimikrobiellen Effekt gegen Bakte-

rien wie E. Coli, Salmonellen oder Campylobacter Jejuni auf [137, 138]. Des Weiteren haben Studien gezeigt, dass ZnO-Nanopartikel eine pH-sensitive antimikrobielle Wirksamkeit gegen E. Coli und S. Aureus in Glycol aufweisen [139]. Im Fall von Infektionen kann der pH-Wert im umliegende Gewebe in den sauren Bereich verschoben werden, was Azidose genannt wird [140, 141]. Dieses Kapitel beschäftigt sich daher mit der Fragestellung, ob durch die Einbettung von ZnO-Nanopartikeln in DLC-Schichten eine pH-sensitive Zn^{2+} -Freisetzung erreicht wird und derartige Beschichtungen als quasi-intelligente Beschichtungen selbstständig auf eine Infektion des umliegenden Gewebes reagieren. Das Prinzip ist in Abb. 6.1 illustriert. Diese Untersuchungen wurde in enger Zusammenarbeit mit Sven Fuchs im Rahmen einer Masterarbeit [142] durchgeführt und basieren in weiten Teilen auf der Publikation „Quasi-intelligent antimicrobial efficacy employing pH-sensitive ZnO-doped DLC coatings“ [143].

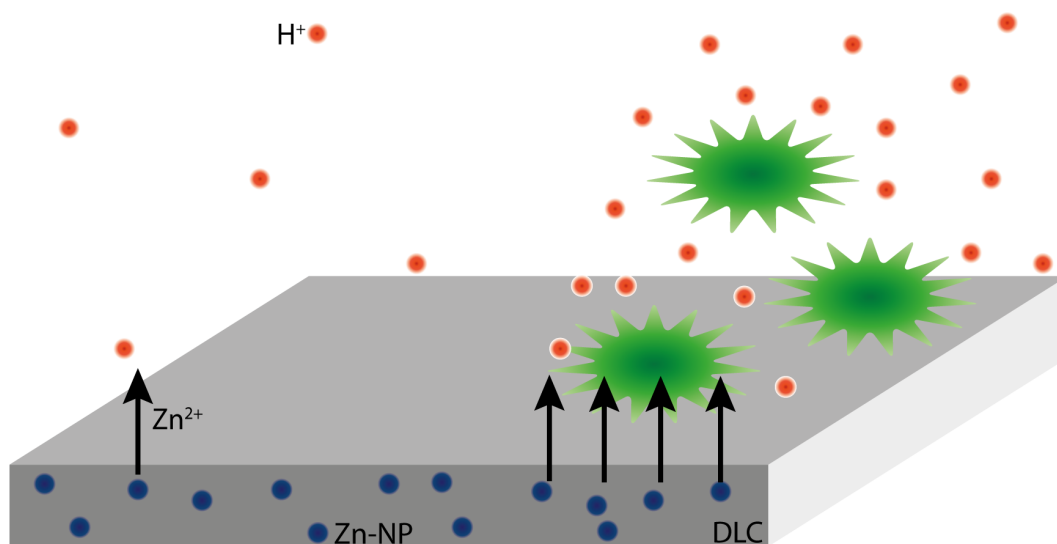


Abb. 6.1: Schematische Darstellung des gewünschten Freisetzungsverhaltens: Eine geringe Zn-Freisetzung soll im Bereich des physiologischen pH-Wertes stattfinden, während eine Steigerung der Zn-Freisetzung bei einer durch Infektionen hervorgerufenen sauren Umgebung stattfindet

6.2 Methoden und Materialien

Es wurden ZnO-Nanopartikel nach dem im Anhang (Abschnitt 10.3) erläuterten Verfahren hergestellt und anschließend eine Dispersion aus 500 mg ZnO-Nanopartikeln und 5 g PVP in 145 ml Ethanol hergestellt. Mittels Dip-Coating

wurde aus dieser Dispersion ein Polymer-Nanokomposit auf einem Silizium-Substrat abgeschieden. Als Substrat dienten quadratische Wafer-Stücke (15 mm x 15 mm), welche auf einem Metall-Probenhalter mit leitfähigem Kohlenstoffband befestigt wurden. Die Schichtdicke wurde beim Dip-Coating durch Einstellen der Rückzugsgeschwindigkeit auf 14 mm/s auf 126 nm eingestellt. Anschließend wurde die Polymer-Matrix durch Plasma-Immersionen-Ionenimplantation zu DLC transformiert, der Prozess ist detailliert im Anhang dargestellt (10.1). Hieraus resultiert eine 40 nm - 50 nm dicke DLC-Schicht mit darin enthaltenen ZnO-Nanopartikeln. Um die DLC-Transformation zu überprüfen und den sp^3 -Anteil der hergestellten DLC-Proben zu messen, wurden Mikro-Raman-Messungen durchgeführt. Zudem wurden die Nanopartikel elektronenmikroskopisch charakterisiert. Zur Herstellung der TEM-Bilder wurde ein Tropfen der kolloidalen Lösung auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfergitter abgeschieden und anschließend getrocknet. Zur Untersuchung der Zn-Freisetzungskinetik wurden die Mantelfläche und die Rückseite der Proben mit Rostschutzlack (Hammerite, AkzoNobel N.V., Niederlande) versiegelt, sodass ausschließlich eine definierte Probenoberfläche zu der Pufferlösung exponiert war. Jeweils eine Probe wurde mittels Paraffin in ein Becherglas eingebettet und dieses anschließend mit 10 ml Pufferlösung gefüllt. Hierzu wurde ein PIPES-Puffer bei fünf verschiedenen pH-Werten zwischen 5,4 und 9,4 verwendet. Die Proben wurden für definierte Zeitabstände im Inkubator bei 37 °C gelagert und nach diesen Zeitabständen die Pufferlösung vollständig entnommen und ersetzt. Die Zn-Konzentration der entnommenen Lösung wurde mittels ICP-OES untersucht. Ergänzend zu der Ionenfreisetzung wurde die Zellintegration auf diesen Implantatmaterialien untersucht. Hierzu wurde die Lebensfähigkeit von Zellen auf diesen neuartigen Beschichtungen durch ein WST-1-Assay [144] am Universitätsklinikum Mannheim von unseren Kooperationspartnern überprüft. Dieses Verfahren erlaubt die Quantifizierung von metabolisch aktiven Zellen durch die Messung des Absorptionsgrads eines Formazan-Farbstoffs. Hierzu wurden 30.000 Zellen des Typs L-929 (Mausfibroblasten) auf der Zelloberfläche gesät. Dazu wurden zuerst 100 µl Zellsuspension auf die Oberfläche pipettiert und den Zellen zwei Stunden Zeit zum Adhärenz gegeben, bevor die Kavitäten auf 400 µl aufgefüllt wurden. Nach 24 Stunden wurde der WST-1-Wirkstoff hinzugegeben und nach weiteren zwei Stunden der Überstand in eine Mikrotiterplatte überführt. In diesem Fall wurde der Absorptionsgrad bei einer Wellenlänge von 450 nm gemessen. Zellen mit 0 % metabolischer Aktivität und 100 % metabolischer Aktivität wurden als Referenzproben verwendet.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Um die DLC-Schicht zu charakterisieren und den Anteil an sp^3 -Hybridisierungen zu überprüfen, wurden Raman-Spektroskopie-Messungen durchgeführt. Zur Bestimmung des sp^3 -Anteils wurden die sogenannten D- und G-Peaks durch einen Lorentz-Fit angepasst und das Intensitätsverhältnis $I(D)/I(G)$ der beiden Moden bestimmt. Daraus und aus der Verschiebung des G-Peaks konnten Rückschlüsse auf den sp^3 -Anteil gezogen werden, indem die Messwerte mit den Literaturwerten [47] verglichen wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.2 a) dargestellt. Die

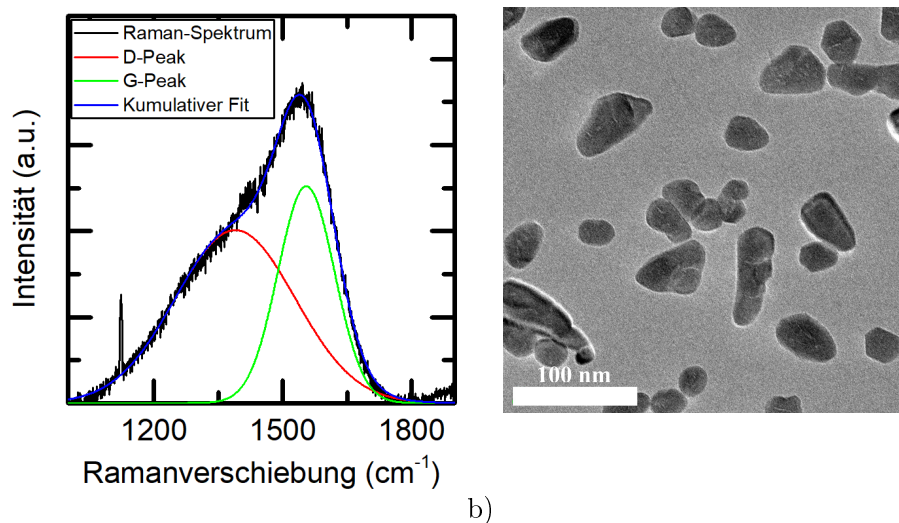
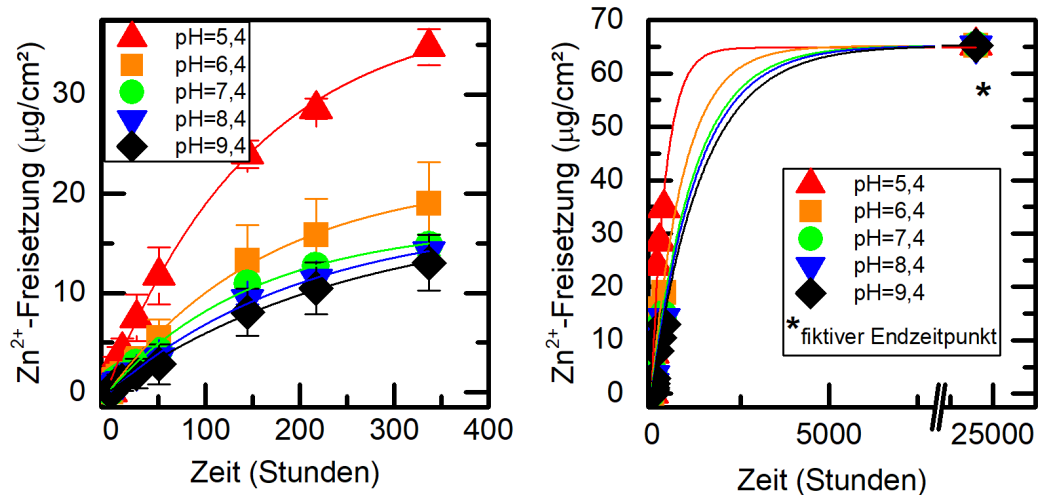


Abb. 6.2: a) Raman-Spektrum der DLC-Beschichtung b) TEM-Aufnahme der verwendeten ZnO-Nanopartikel

Raman-Spektren zeigen ein Intensitätsverhältnis von ungefähr 1,7 und der G-Peak ist bei einer Position von ungefähr 1555 cm^{-1} . Durch Vergleich mit den Literaturwerten lässt sich somit der sp^3 -Anteil auf ungefähr 33 % abschätzen. Dies entspricht einem typischen Wert für a-C:H. Ergänzend dazu wurden Nano Härtemessungen durchgeführt. Die hergestellten Schichten weisen eine Härte von 14 GPa auf, was ebenfalls typisch für a-C:H ist. Zur Charakterisierung von Größe und Form der hergestellten ZnO-Nanopartikel wurden TEM-Aufnahmen angefertigt. Diese sind exemplarisch in Abb. 6.2 b) dargestellt. Die Partikel weichen etwas von einer sphärischen Form ab und sind meist leicht in die Länge gezogen. Der durchschnittliche Durchmesser der Partikel liegt bei ungefähr 30 nm. Die Ionenfreisetzungskinetik der Beschichtung wurde über 14 Tage für fünf verschiedene pH-Werte von 5,4 bis 9,4 getestet. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.3 a) dargestellt. Die gezeigten Datenpunkte stellen den Mittelwert dreier unabhängiger Messungen dar. Offensichtlich besteht ein starker Zusammenhang zwischen der Freisetzungskinetik und dem pH-Wert. So ist die Gesamtfreisetzungsmenge nach 24 Stunden für den pH-Wert 5,4 mehr als doppelt so groß als bei einem



a)

b)

Abb. 6.3: a) Freisetzungskinetik von Zn²⁺ für verschiedene pH-Werte über den klinisch relevanten Zeitabschnitt von 14 Tagen. b) Fit-Modell mit dem zusätzlich gemessenen Datenpunkt durch Auflösung bei einem pH-Wert von 1. Die Zeit dieses Endwertes wurde willkürlich auf 1000 Tage festgelegt, was ausreichend groß für ein Konvergieren der Fitfunktion ist.

physiologischen pH-Wert von 7,4. Bereits bei einem pH-Wert von 6,4 ist die Freisetzungsmenge ungefähr 30 % höher als für den physiologischen pH-Wert von 7,4. Dieses Verhalten setzt sich über die gesamten 14 Tage der Messung fort. Bei pH-Werten von 8,4 und 9,4 fällt der Unterschied zum physiologischen Wert sehr gering aus. Um die experimentell bestimmten Daten beschreiben zu können, wurden anhand des in Kapitel 4 entwickelten Modells (Gleichung 4.3) die Parameter der Fit-Funktionen an die Messdaten angepasst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 präsentiert. Die Ergebnisse weisen einen unterschiedlichen Wert für die Gesamtmenge A zwischen den unterschiedlichen pH-Werten auf, obwohl sämtliche Proben identisch behandelt wurden und die gesamte ZnO-Konzentration in jeder Probe identisch sein sollte. Somit sollte auch der Grenzwert für die Gesamtfreisetzung für alle Proben identisch sein. Dass dies bei der Fit-Kurve nicht der Fall ist, wird der Tatsache zugeschrieben, dass die Messpunkte auch nach 14 Tagen noch weit von dem Endwert, bei welchem alle enthaltenen ZnO-Partikel aufge-

pH	Gesamtmenge A	Zeitkonstante t
9,4	17,7 ± 1,6	256,9 ± 40,7
8,4	17,6 ± 1,6	208,4 ± 26,7
7,4	16,6 ± 1,6	157,2 ± 23,9
6,4	21,7 ± 1,6	169,6 ± 16,7
5,4	37,5 ± 1,6	157,3 ± 15,5

Tab. 6.1: Parameter der Fit-Kurven an die Daten in Abb. 6.3 a)

löst sind, entfernt sind. Für den klinisch relevanten Zeitabschnitt der ersten 14 Tage lässt sich die Freisetzung dennoch sehr gut modellieren und somit beschreiben. Um die Freisetzungskinetik physikalisch sinnvoll zu modellieren, wurde ein zusätzlicher Endpunkt in die Kurve eingefügt und erneut eine Kurvenanpassung durchgeführt. Hierfür wurde die gesamte Zinkionen-Freisetzungsmenge A bestimmt, indem identisch hergestellte Proben einer beschleunigten Freisetzung unterzogen wurden. Dazu wurden die Proben in einer 0,1-molaren HCl-Lösung für 14 Tage bei 37 °C eingelegt, um sämtliches enthaltenes Zn auszulösen. Anschließend wurde die freigesetzte Zink-Menge bestimmt. Dieser Wert wurde als Endwert für eine frei gewählte, für das Konvergieren des Fits ausreichend große Zeit von 20.000 Stunden zu den Messwerten hinzugefügt und erneut ein Fit der Messdaten durchgeführt. Diese Daten sind in Abb. 6.3 b) zu sehen. Mit diesem zusätzlichen Endwert konvergiert die Gesamtfreisetzungsmenge für alle fünf Kurven gegen $63,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 1,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die aus dem Fit gewonnene Zeitkonstante der Zn^{2+} -Freisetzung ist in Abb. 6.4 in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt. Wie man sehen kann, wird die Freisetzung mit abnehmendem pH-

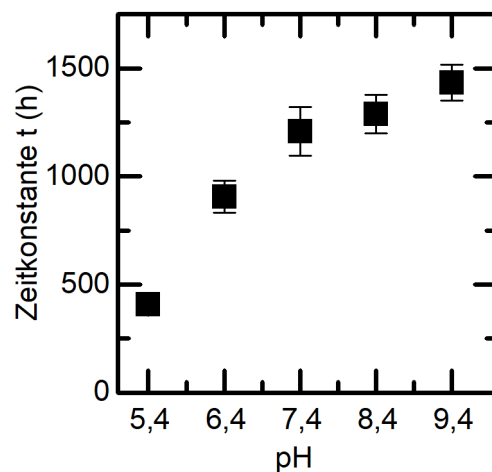


Abb. 6.4: Zeitkonstante der Zn^{2+} -Freisetzung in Abhängigkeit des pH-Wertes, gewonnen aus der Fitkurve in Abb. 6.3 b)

Wert kontinuierlich beschleunigt. So findet die Freisetzung bei einem pH-Wert von 5,4 mehr als doppelt so schnell und bei einem pH-Wert von 6,4 ungefähr 30 % schneller als im Fall des physiologischen pH-Werts statt. Zudem sind die Unterschiede der Zeitskalen im alkalischen Bereich relativ gering. Somit zeigen diese Beschichtungen das gewünschte Verhalten und sind geeignet, um im Fall einer infektiös bedingten Azidose auf intelligente Weise der Infektion entgegenzuwirken. Die Freisetzung findet im sauren Bereich automatisch beschleunigt statt, während im physiologischen pH-Bereich keine große Änderung der Frei-

setzungskinetik stattfindet. Diese Beobachtung entspricht qualitativ der in der Literatur beschriebenen Untersuchung, welche durch saure Umgebung eine gesteigerte Toxizität von ZnO Nanopartikeln in Glycerol nachweisen konnte [139]. Ergänzend zu der Messung der Ionenfreisetzungskinetik wurde die Zellintegration auf den Implantaten für drei verschiedene pH-Werte überprüft. In Abb. 6.5 sind die Ergebnisse dieser Messung dargestellt. Wie man sehen kann, ist die me-

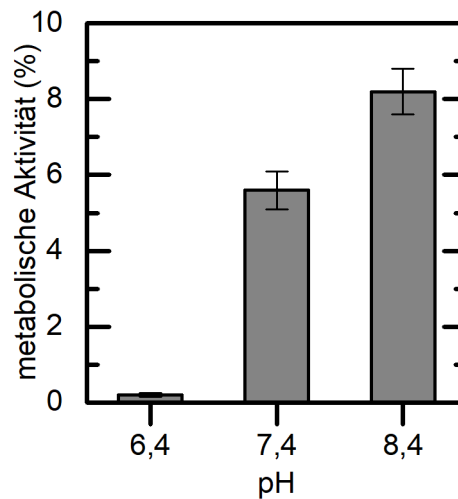


Abb. 6.5: Metabolische Aktivität des Zelltyps L929 nach Anwachsen auf der Implantatoberfläche

tabolische Aktivität der Zellen im sauren Bereich stark verringert. Nahezu keine Zellen können mehr auf dem Implantat überleben. Im physiologischen und im alkalischen Bereich hingegen überleben 6 % bis 8 % der Zellen auf der Implantatoberfläche. Zudem ändert sich die metabolische Aktivität nicht sehr stark bei Verschiebung des pH-Wertes in den alkalischen Bereich. Für ein Überleben der Zellen müsste die ZnO-Konzentration in der Implantatoberfläche gegebenenfalls noch optimiert werden, sodass mehr Zellen im physiologischen pH-Bereich von ungefähr 7,4 überleben können. In vivo wäre jedoch die Zahl gesunder Zellen verglichen mit der Bakterienanzahl viel größer. Durch diesen Effekt kann die Abtötung der Bakterien sichergestellt werden, während eine große Anzahl an gesunden Zellen überleben kann. Dennoch stimmt der Trend in der metabolischen Zellaktivität in vitro mit der gemessenen Zn^{2+} -Freisetzung überein, welche ebenfalls diesen Trend zeigt. Wünschenswert wäre es, dasselbe Verhalten auch für Bakterien nachzuweisen. Die Bakterien sollen im Fall einer Infektion zu einer Absenkung des pH-Wertes im umliegenden Gewebe führen und sich so selbst ein Milieu schaffen, in dem sie sich selbst schaden. Aktuelle Studien setzen an dieser Stelle an und werden diesen Effekt ausführlich auch für Bakterien untersuchen. Die Proben hierfür wurden bereits hergestellt und die Untersuchungen werden in Kürze am Klinikum rechts der Isar durchgeführt werden.

6.4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Es wurden DLC-Beschichtungen mit ZnO-Nanopartikeln hergestellt und deren physikalische und mechanische Eigenschaften untersucht. Die Eigenschaften der hergestellten Beschichtung entsprechen denen von a-C:H. Die Zn^{2+} -Freisetzung aus diesen Implantatmaterialien wurde gemessen und mit dem in Kapitel 4 erstellten Modell der Freisetzungskinetik verglichen. Es konnte eine klare Abhängigkeit der Zeitkonstanten der Ionenfreisetzungskinetik gezeigt werden. Mit abnehmendem pH-Wert nimmt die Freisetzungsgeschwindigkeit im sauren Milieu sukzessive zu, während sie sich im alkalischen Bereich annähernd konstant verhält. Dieser Effekt konnte für Zellen des Typs L-929 ebenfalls gezeigt werden. Bei pH-Werten von 7,4 und 8,4 können die Zellen relativ gut überleben und die Unterschiede in der Lebensfähigkeit der Zellen zwischen diesen pH-Werten ist relativ gering. Für einen pH-Wert von 6,4 konnte jedoch gezeigt werden, dass die Lebensfähigkeit der Zellen stark reduziert ist. Die Studie, die diesen Effekt auch für Bakterien nachweisen soll, wird in Kürze am Klinikum rechts der Isar durchgeführt werden. Auch ohne diese Untersuchungen lässt sich sagen, dass im Falle einer Versauerung des umliegenden Gewebes die Zn^{2+} -Freisetzung stark beschleunigt stattfindet und somit einer bakteriellen Azidose entgegenwirkt, während die Freisetzung ohne bakterielle Azidose mit normaler Geschwindigkeit und damit langsamer stattfindet. Dieses Implantatmaterial lässt sich somit als intelligentes Material einsetzen, welches bei einer Infektion selbstständig reagiert und der Infektion verstärkt entgegenwirkt.

7 Ionenfreisetzungskinetik von DLC-modifiziertem ultrahochmolekulargewichtigem Polyethylen

7.1 Einleitung

Ein künstlicher Gelenkersatz ist aus mehreren Komponenten modular aufgebaut, die einzelnen Komponenten erfüllen dabei unterschiedliche Anforderungen bezüglich der Materialeigenschaften (siehe Abschnitt 2.1.1). So bestehen die statischen Komponenten wie beispielsweise der Prothesenschaft üblicherweise aus einer Titan-Legierung, während einer der beiden Reibpartner der Gleitflächen meist aus einem Polymer besteht. Hierfür hat sich der Einsatz von Polyethylen mit ultrahoher molekularer Masse (engl. *Ultra-high molecular weight Polyethylene*, UHMWPE) über Jahre bewährt. UHMWPE ist nicht toxisch, sehr widerstandsfähig gegenüber Abrieb und Korrosion und es besitzt einen geringen Reibungskoeffizienten [145]. Trotz hoher Abriebsfestigkeit sind es vor allem Polyethylen-Abriebpartikel im Submikrometerbereich, welche im Körper von Makrophagen aufgenommen werden und somit als Initiator für die aseptische Lockerung verantwortlich sind [146]. Aus diesem Grund ist es von besonderer Notwendigkeit, auch den polymeren Teil der Prothese hinsichtlich der Abriebsfestigkeit zu optimieren. So wurde in den letzten Jahren die Abriebsfestigkeit und die Alterungsbeständigkeit von UHMWPE weiterentwickelt [147, 148]. Durch starke Quervernetzung und Vitamin-E-Dotierung konnten sowohl der Oxidationsschutz als auch die Abriebsfestigkeit erhöht werden. Dennoch ist es wünschenswert, die Abriebsfestigkeit und damit die Standzeit weiter zu verbessern, beispielsweise durch die Oberflächenmodifikation mit DLC.

Analog zu der in den voranstehenden Kapitel verwendeten ioneninduzierten DLC-Transformation von PVP ist es möglich, UHMWPE zu DLC zu transformieren. Da hier der Grundwerkstoff bereits eine Kohlenwasserstoffverbindung ist, ist es nicht notwendig, eine zusätzliche Polymerschicht aus PVP aufzubringen. Man kann die Oberfläche von UHMWPE durch Ionenimplantation direkt

zu DLC modifizieren. Aufgrund der natürlichen Reichweiteverteilung der Ionen schafft man einen Gradienten in Härte und Dichte, welcher eine besonders gute Abriebfestigkeit der entstandenen DLC-Schicht verspricht. Zusätzlich zu den abriebarmen Eigenschaften ist es notwendig, die gesamte Oberfläche des Gelenkersatzes antimikrobiell auszustatten. Dafür wurden in die DLC-modifizierte Oberfläche der polymeren Substrate Silberionen implantiert, welche unter der Oberfläche aggregieren und Nanopartikel bilden [71]. Die antimikrobielle Wirkung entsteht auch hier durch Freisetzung von Ag-Ionen aus der funktionalisierten Oberfläche in die wässrige Umgebung des menschlichen Körpers. Um den Grad der Wirksamkeit vorhersagen und einstellen zu können, ist es notwendig, die Kinetik der Metallionenfreisetzung dieser Oberflächen zu kennen. Es stellt sich die Frage, ob sich die Ionenfreisetzung der auf diese Weise hergestellten DLC-Oberflächen analog zu den in Kapitel 4 untersuchten DLC-Beschichtungen auf PVP-Basis verhält. Dieses Kapitel befasst sich daher mit der Frage, wie sich die Ag-Freisetzungskinetik von DLC-modifizierten UHMWPE verhält. Es soll geklärt werden, welche Materialeigenschaften die Freisetzung von Silber maßgeblich bestimmen, sodass man das Material hinsichtlich der Ionenfreisetzung optimieren kann.

7.2 Methoden und Materialien

Als Grundmaterial wurde ein hochvernetztes Polyethylen mit Vitamin-E-Stabilisierung verwendet (Vitelene, Aesculap AG). Das Polyethylenpulver (GUR1020) wurde mit Vitamin E (0,1 % α -Tocopherol) vermischt, zu Platten gepresst und durch Elektronenstrahlung quervernetzt. Anschließend wurden mittels CNC-Technologie 2 mm dicke Plättchen mit 10 mm Durchmesser aus der Platte gefräst. Die Oberfläche wurde in einem zweistufigen Verfahren zuerst zu DLC modifiziert und anschließend durch Ag-Implantation antimikrobiell ausgestattet. Dieses Verfahren zur DLC-Transformation basiert auf den Untersuchungen von Kmeth [71]. Kmeth bewies, dass die Implantation von Ag nicht zu den gewünschten diamantähnlichen Eigenschaften wie hoher Härte führt. Deshalb ist es notwendig, die Oberfläche vor der Ag-Implantation durch Implantation mit anderen Elementen zu DLC zu transformieren. Kmeth identifizierte Wasserstoff als optimal, um die maximale Härte zu erreichen. Beide Prozesse wurden mittels Plasma-Immersionen-Ionenimplantation durchgeführt, die Prozessparameter sind im Anhang (Abschnitt 10.1) detailliert dargestellt.

Die mechanischen Eigenschaften der DLC-Modifikation wurden durch die Messung der Härte und durch Raman-Spektroskopie überprüft. Um die Freisetzungskinetik zu untersuchen, wurden, analog zu den Untersuchungen in den vorste-

henden Kapiteln, jeweils zwei Proben in ein Kristallierglas eingebettet. Das Kristallierglas wurde mit 10 ml eines Phosphatpuffers (PBS, engl. *Phosphate buffered saline*) mit pH 7,4 gefüllt und luftdicht verschlossen. Der Überstand wurde nach bestimmten Zeitintervallen komplett ausgetauscht und die Ag-Konzentration des entnommenen Überstands mittels ICP-OES gemessen.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Hybridisierung der DLC-modifizierten Oberfläche wurde mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Ein typisches Spektrum ist in Abb. 7.1 dargestellt. Das Verhältnis $I(D)/I(G)$ der Intensitäten von D- und G-Peak liegt bei einem

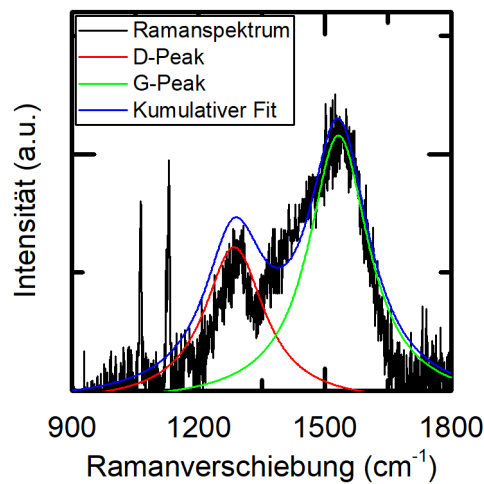


Abb. 7.1: Raman-Spektrum einer DLC-modifizierten Vitelene-Oberfläche.

Wert von ungefähr 0,6 und die Position des G-Peaks liegt bei 1537 cm^{-1} . Der Vergleich beider Messwerte mit Literaturwerten [47] ergibt einen Anteil von ungefähr 40 % - 45 % sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in der DLC-Oberfläche. Dieser Anteil ist im Vergleich zu den PVP-basierten DLC-Schichten leicht erhöht, entspricht aber den Werten, die Kmeth für DLC-modifiziertes Standard-UHMWPE gemessen hat [71]. Diese Werte sind außerdem typisch für DLC. Um eine Verhärtung der Oberfläche im Vergleich zu nativem Vitelene festzustellen, wurden Nano-Härte-Messungen durchgeführt. Die absolute Messung der Härte der DLC-Schicht ist aufgrund des vergleichsweise sehr weichen Vitelene-Untergrunds nicht möglich, da die Eindringtiefe auch bei kleinen Kräften am gerätebedingten Minimum von 1 mN mehr als 10 % der Schichtdicke beträgt. Somit misst man immer das gesamte System aus harter DLC-Oberfläche und weichem Vitelene-Untergrund. Dennoch lässt sich eine Verdopplung der Härte des Gesamtsystems von 0,04 GPa auf 0,08 GPa feststellen. Bedenkt man, dass diese

Verhärtung des Gesamtsystems ausschließlich durch die dünne DLC-Schicht an der Oberfläche hervorgerufen wird, kann man davon ausgehen, dass die reale Härte dieser DLC-Schicht weit über der gemessenen Härte liegt. Analog dazu wurden in vorangegangenen Studien durch Beamline-Implantation DLC-Schichten mit einer größeren Schichtdicke hergestellt, für die eine Härte von mehreren GPa gemessen wurde [71].

Um die antimikrobielle Wirksamkeit von funktionalisiertem Vitelene abschätzen zu können, wurde die Ag-Freisetzungskinetik dieser Schichten untersucht. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Voruntersuchungen ist in Abb. 7.2 dargestellt. In dieser Zusammenfassung sind die über 14 Tage kumulierten Frei-

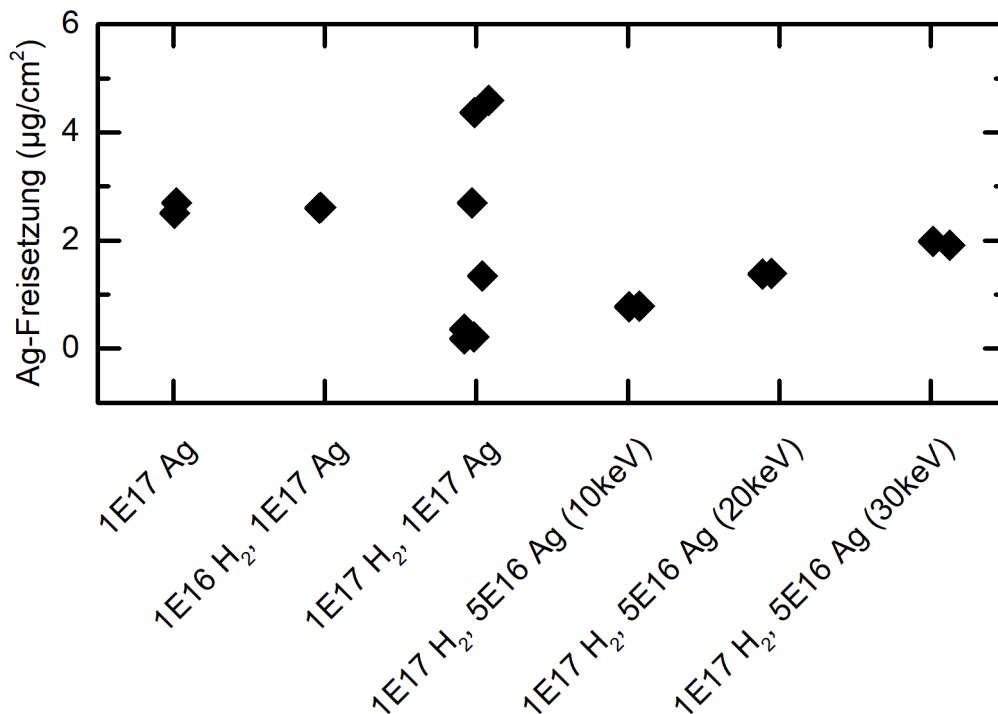


Abb. 7.2: Übersicht über die Gesamtfreisetzungsmenge von verschiedenen, DLC-modifizierten Vitelene-Proben. Die Proben mit einer Ag-Fluenz von $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ wurden in der Beamline-Implantation hergestellt.

setzungsmengen aller in dieser Voruntersuchung analysierten Proben dargestellt. Man muss beachten, dass bei den in der Beamline-Implantation hergestellten Proben mit $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ nur die Hälfte der sonst verwendeten Ag-Fluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantiert wurde und man somit die Gesamtfreisetzungsmenge für einen direkten Vergleich verdoppeln müsste. Jedoch zeigen die Proben, auch unter Beachtung dieser Gegebenheit, eine sehr große Streuung in der Freisetzungsmenge. Diese Streuung ist sogar für identisch hergestellte Proben gegeben. Die Probe mit der geringsten Ag-Freisetzung und die Probe mit der höchsten

Ag-Freisetzung unterscheiden sich um einen Faktor von etwa 20, obwohl diese Proben identisch hergestellt wurden und somit die gleiche Freisetzungskinetik aufweisen sollten.

Um zu klären, ob hier der DLC-Transformationsschritt oder der Schritt zur Ag-Implantation der kritische Parameter ist, wurde eine Versuchsreihe entworfen und eine entsprechende Probenserie, wie in Abb. 7.3 a) skizziert, angefertigt. Es wurde jeweils ein Satz von drei Proben in identischen, aufeinanderfolgenden DLC-Transformationsschritten angefertigt. Von diesen modifizierten Proben wurde aus jedem Satz eine Probe entnommen und in diese Ag implantiert. Mit den restlichen Proben wurde ebenso verfahren, sodass theoretisch alle Proben identisch sein sollten, wobei jedoch nicht alle Proben im selben DLC-Transformationsschritt bzw. im selben Ag-Transformationsschritt hergestellt wurden. Nach der Herstellung wurden die Freisetzungskinetiken der gesamten Probenserie über zwei Wochen gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.3 b)-d) dargestellt. Wie man erkennen kann, sind Abweichungen in der Silberfreisetzung sowohl zwischen den Ag-Implantationsschritten als auch zwischen den einzelnen DLC-Transformationsschritten entstanden, wobei die Abweichung zwischen den einzelnen DLC-Transformationsschritten weit größer als zwischen den Ag-Implantationsschritten ist. So ist die Abweichung in der Gesamtfreisetzung zwischen den Proben aus den aufeinanderfolgenden Ag-Implantationsschritten mit einem Faktor zwei viel geringer als zwischen den Proben aus den aufeinanderfolgenden DLC-Transformationsschritten, welche um einen Faktor zehn variieren. Somit wird der DLC-Transformationsschritt als der kritische Parameter betrachtet, welcher die größten Unterschiede in der Freisetzungskinetik auslöst.

Denkbar ist, dass die Wasserstoff-Fluenz, die während diesem Prozess implantiert wird, leicht variiert und somit möglicherweise Dichte oder Kristallinität der DLC-Oberflächen variiert. Daher wurde in einer neuen Probenserie untersucht, welchen Einfluss die Wasserstoff-Fluenz auf die Freisetzung von Silber hat. In einem gemeinsamen Schritt wurde Ag jeweils in natives Vitelene und in DLC-modifiziertes Vitelene mit unterschiedlichen H-Fluenzen ($1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bzw. $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) implantiert. Die Freisetzungskinetiken dieser Probenserie sind in Abb. 7.4 dargestellt. Die Freisetzungskinetiken von fünf der sechs getesteten Proben stimmen relativ gut überein, Unterschiede zwischen den einzelnen Proben sind im Vergleich zu den Vorversuchen vernachlässigbar klein. Diese fünf Proben zeigen die gewünschte Ag-Freisetzungskinetik, die der von aus den in Kapitel 4 studierten Proben aus DLC-transformierten PVP entspricht. Einer initialen hohen Freisetzung innerhalb der ersten 24 Stunden folgt eine gedrosselte Freisetzungsgeschwindigkeit in den darauffolgenden Tagen. Diese Freisetzung

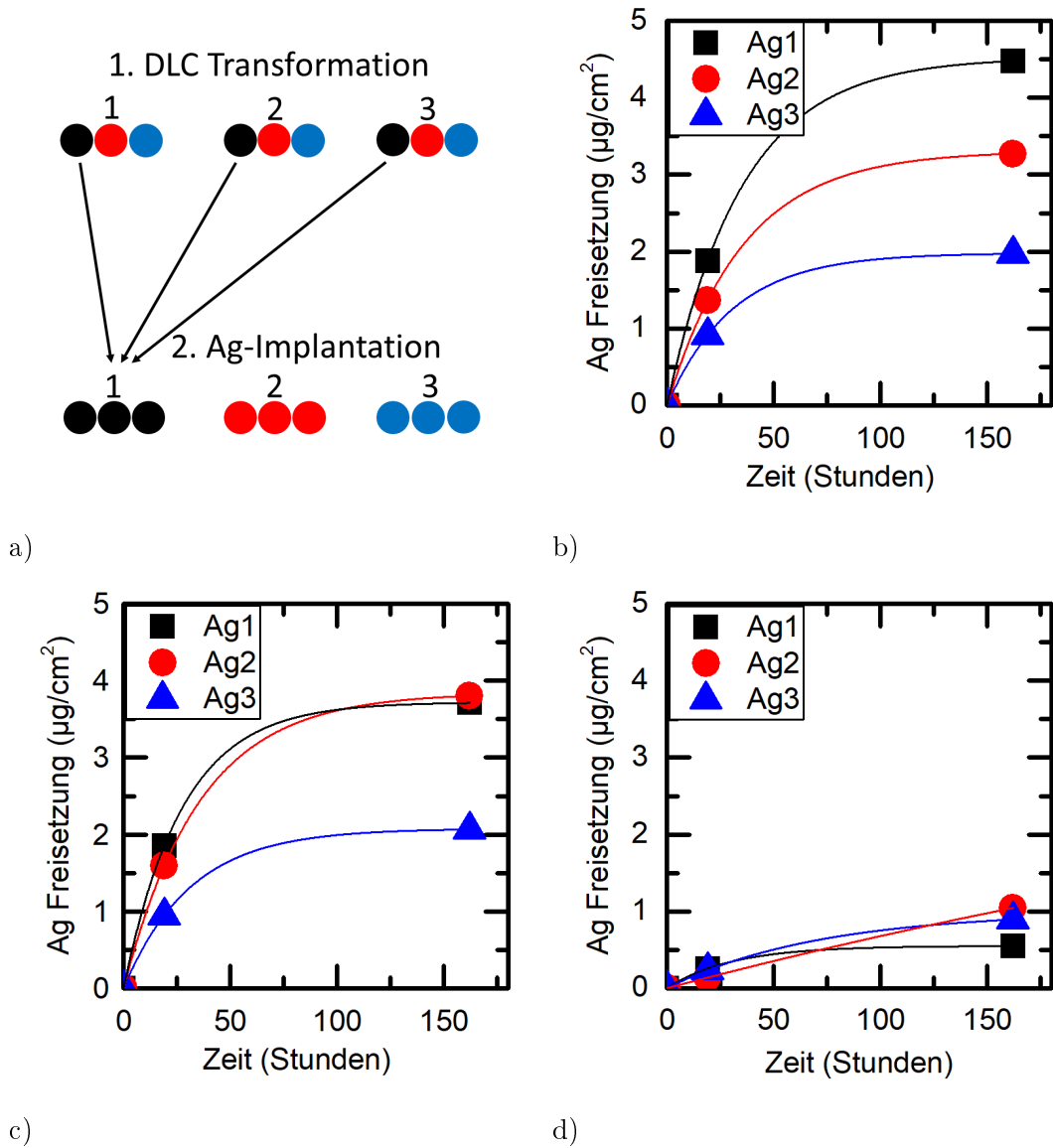


Abb. 7.3: Freisetzungskinetik von Proben, welche in drei identischen, aufeinanderfolgenden DLC-Transformationsschritten hergestellt wurden. Nach der DLC-Transformation wurde in jeweils eine Probe eines jeden DLC-Transformationsschrittes in einem Prozess gemeinsam Ag implantiert und mit den restlichen Proben gleich verfahren.

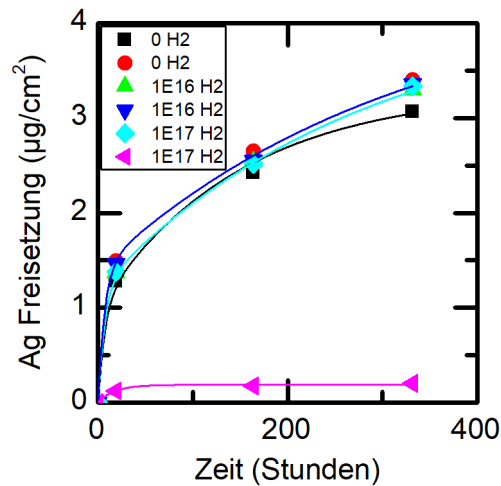


Abb. 7.4: Einfluss der Wasserstoff-Fluenz im DLC-Transformationsschritt auf die Ag-Ionenfreisetzung.

scheint auch unabhängig von der implantierten H-Fluenz während der DLC-Transformation zu sein, da die unterschiedlichen Proben dasselbe Verhalten zeigen. Unter den Proben mit der höchsten H-Fluenz weicht eine Probe stark vom Freisetungsverhalten der übrigen ab, da sie kaum Ag freisetzt. Diese Abweichung tritt trotz der Tatsache, dass die beiden Proben mit der höchsten H-Fluenz zusammen in einem Transformationsschritt behandelt wurden und somit denselben Prozessbedingungen ausgesetzt waren, auf. Dies deutet an, dass die H-Fluenz nicht der kritische Parameter ist, welcher die Ag-Freisetzungskinetik bestimmt.

Als Konsequenz ist die Ursache für die großen Abweichungen bei dem Material selbst oder bei etwaigen Verunreinigungen zu suchen. Um die Verunreinigungen auszuschließen, wurde eine weitere Probenserie untersucht, von der die Hälfte der Proben gezielt mit einem dünnen Paraffin-Film verunreinigt wurde. Diese Proben wurden mit einer H-Fluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ zu DLC transformiert und anschließend eine Ag-Fluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantiert. Die Ag-Freisetzungskinetik dieser Probenserie ist in Abb. 7.5 zu sehen. Wie man erkennen kann, setzen die gezielt verunreinigten Proben trotz des Paraffin-Films Silber frei. Die kumulierte Freisetzungsmenge ist lediglich etwas geringer als bei den gereinigten Referenzproben, jedoch nicht in dem Maße, wie sie in den vorangegangenen Untersuchungen beobachtet wurde. Des Weiteren ist die kumulierte Freisetzungsmenge der gereinigten Proben geringer als bei identischen Proben der vorangegangenen Untersuchungen (siehe Abb. 7.4). Da die hier untersuchten Proben die beiden extremen Zustände völliger Verunreinigung und völliger Rein-

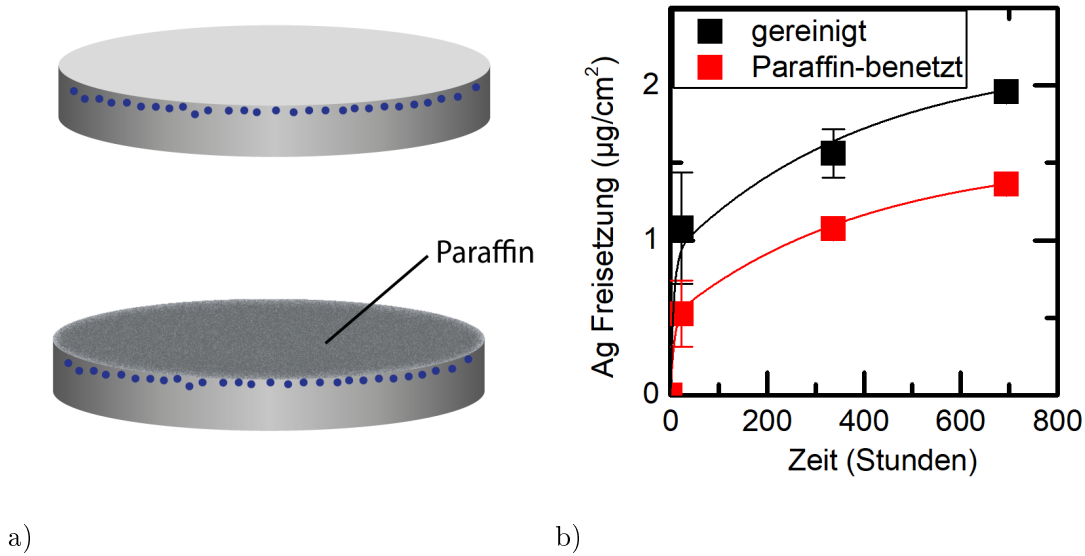


Abb. 7.5: Ag-Freisetzung nach gezielter Oberflächen-Verunreinigung mit Paraffin.

heit darstellen und die Unterschiede in der Freisetzungsmenge hier vergleichsweise klein ausfallen, ist davon auszugehen, dass eine eventuelle Verunreinigung die Freisetzungskinetik nicht kritisch beeinflusst. Die Ursache für die ungenügende Reproduzierbarkeit der Ag-Freisetzung ist somit bei den Materialeigenschaften zu suchen. In Abb. 7.6 b) ist eine Probe nach der Durchführung der Freisetzungstests gezeigt. Es handelt sich um natives Vitelene, bei welchem der DLC-Transformationsschritt weggelassen und direkt eine Ag-Fluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ implantiert wurde. Wie man erkennen kann, sind nach der Freisetzung einige Stellen heller geworden, was bedeutet, dass von diesen Flächen das Silber freigesetzt wurde. Die dunklen Bereiche hingegen haben kaum Silber freigesetzt. Dieses Freisetzungsverhalten korreliert mit der Kristallinität des Vitelenes. In Abb. 7.6 a) sind die Kristallinitäten der hellen und dunklen Bereiche dieser Probe im Vergleich zu nativem Vitelene gezeigt. Die Kristallinität wurde aus Kalorimetrie-Messungen bestimmt, indem das Verhältnis $\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}}$ aus der gemessenen Schmelzenthalpie ΔH und der Schmelzenthalpie $\Delta H_{100\%}$ von 100 % kristallinem Vitelene berechnet wurde [96]. Man sieht, dass die hellen Bereiche der Probe, welche eine hohe Freisetzung gezeigt haben, eine geringere Kristallinität besitzen als die dunklen Bereiche, mit geringer Ag-Freisetzung. Im Vergleich dazu, in rot dargestellt, ist die Streuung der Kristallinität von nativem Vitelene gezeigt. Da ein mehrmaliges Aufheizen in der Kalorimetriemessung zu einer Verringerung der Kristallinität führt und aufgrund der vorangegangenen Studie ein Zusammenhang zwischen Kristallinität und Freisetzungskinetik vermutet wird, wurde in einer darauf aufbauenden Studie eine weitere Probenserie von zehn Proben hergestellt. Davon wurden jeweils fünf Proben temperaturbehandelt und

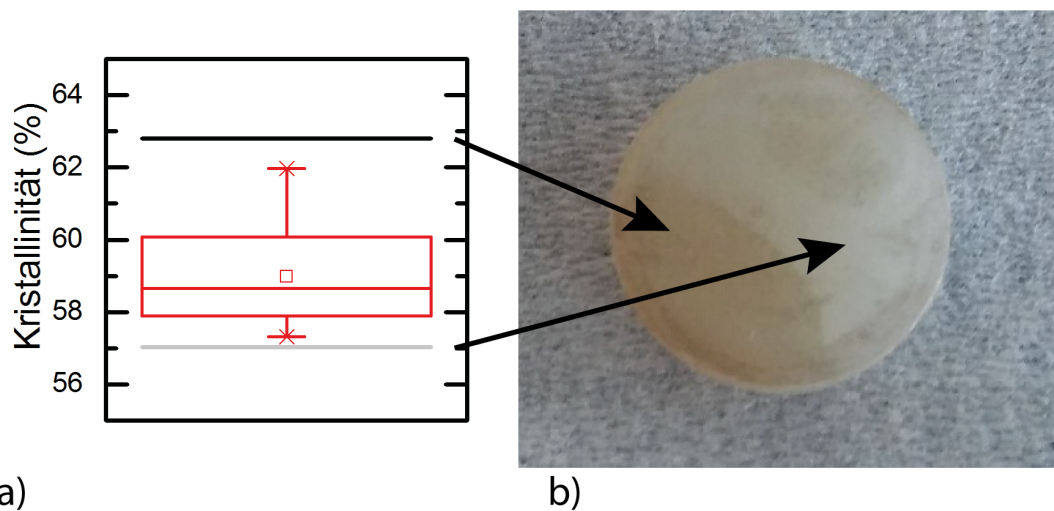


Abb. 7.6: a) Kristallinität von nativem Vitelene (rot). Der dunkle, wenig entfärbte Teil der Probe besitzt eine Kristallinität von ca. 62 % (schwarz), während der helle Teil der Probe eine Kristallinität von 57% aufweist (grau). b) Variierende Oberflächeneigenschaften führen zu einer inhomogenen Silberfreisetzung, sichtbar durch unterschiedlich starke „Entfärbung“

fünf ohne Temperaturbehandlung belassen. Zur Temperaturbehandlung wurden die Proben auf 150 °C aufgeheizt und anschließend mit 10 K/s auf Raumtemperatur abgekühlt. Nachdem eine Hälfte der Proben dieser Behandlung unterzogen wurde, wurde die Oberfläche aller zehn Proben zusammen mit einer H-Fluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ zu DLC modifiziert und anschließend $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ Ag-Ionen implantiert. Im Anschluss wurde die Freisetzungskinetik dieser Proben über 14 Tage hinweg gemessen. Abb. 7.7 a) und b) zeigen die kumulierte Freisetzungsmenge nach 14 Tagen. Wie man in Abb. 7.7 a) sehen kann, führt die Temperaturbehandlung zu einer geringeren Streuung der Freisetzungsmenge. Insbesondere wird verhindert, dass bei einigen Proben überhaupt keine Freisetzung stattfindet. Die Streuung ohne Temperaturbehandlung ist hingegen signifikant größer, zudem weisen zwei der fünf Proben ohne Temperaturbehandlung kaum eine Silberfreisetzung auf (siehe Abb. 7.7 b)). Der Median der Gesamtfreisetzung liegt bei den Proben mit Temperaturbehandlung bei ungefähr $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, während dieser bei Proben ohne Temperaturbehandlung ungefähr halb so groß ist und bei $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ liegt. Dies entspricht auch den aus dem vorangegangenen Experiment erwarteten Ergebnis. Die Temperaturbehandlung sollte zu einer Verringerung der Kristallinität und demnach zu einer verbesserten Ionenfreisetzung führen. Die Kristallinität dieser Proben wurde durch Kalorimetriemessungen jeder Probe bestimmt, der Median beträgt ungefähr 53 % für die temperaturbehandelten Proben und ca. 60 % für die Proben ohne Temperaturbehandlung. Somit führt im Mittel eine höhere Kristallinität zu einer geringeren Ionen-Freisetzung, innerhalb einer Probengruppe lässt sich für die einzelnen Proben jedoch kein eindeutiger

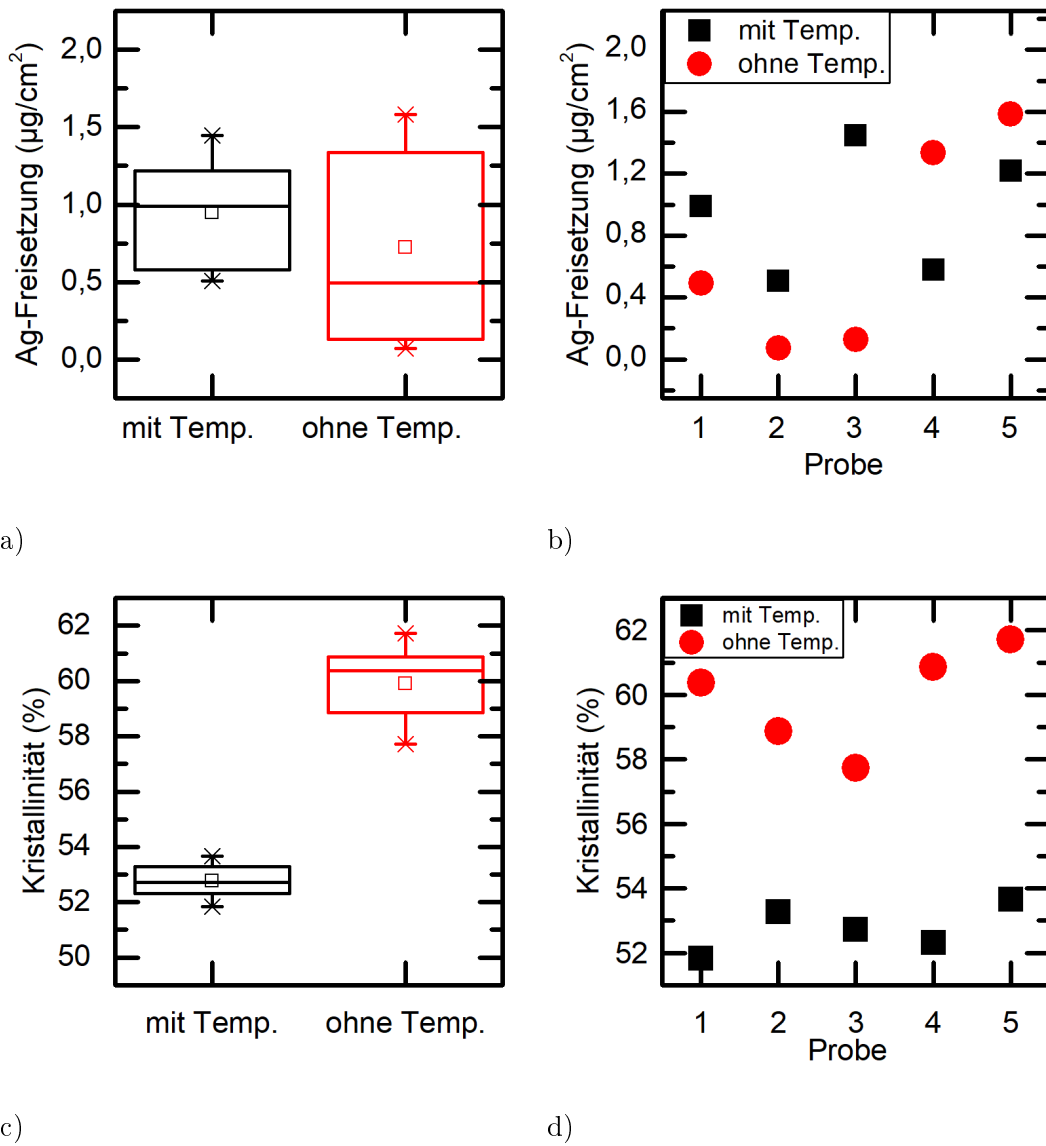


Abb. 7.7: Ag-Freisetzung nach Temperaturbehandlung (schwarz) und ohne Temperaturbehandlung (rot).

Zusammenhang zwischen Kristallinität und Freisetzungskinetik nachweisen (siehe Abb. 7.7 b) und d)). Zusammenfassend haben diese Studien die Kristallinität als einen kritischen Parameter identifiziert, welcher einen signifikanten Einfluss auf die Freisetzungskinetik dieser Proben hat. Die Studien haben jedoch gezeigt, dass ein weiterer Parameter existieren muss, welcher die Ionenfreisetzung kritisch beeinflusst. Um diesen Parameter zu identifizieren, sollten weitere Studien durchgeführt werden, die beispielsweise den Einfluss der Kristallinität auf die Ionenreichweite bei der Ionenimplantation untersuchen könnten. Im Mittel führt die Temperaturbehandlung dennoch zu einer höheren Freisetzung verbunden mit einer kleineren Streuung. Bei realen Implantatkomponenten, die eine weitaus größere Fläche als die in dieser Studie verwendeten Proben besitzen, führt dies über das gesamte Implantat gemittelt zu einer guten und reproduzierbaren Freisetzungskinetik.

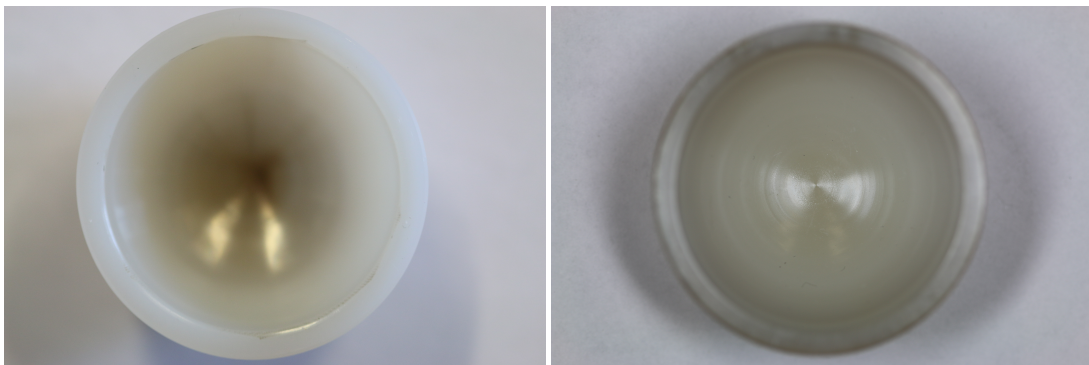
7.4 Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Studie sollte die Frage geklärt werden, ob sich das Freisetzungsverhalten von modifiziertem UHMWPE analog zu modifiziertem PVP verhält. Für eine Vielzahl an Proben konnte ein analoges Freisetzungsverhalten beobachtet werden. Jedoch weisen die Proben eine starke Streuung in der kumulierten Freisetzungsmenge auf. Dies konnte sogar bei Proben beobachtet werden, welche identisch hergestellt beziehungsweise im selben Prozessschritt behandelt wurden. Zur Klärung der Ursache für diese große Streuung wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, in denen gezeigt werden konnte, dass ein Großteil der Streuung während der DLC-Umwandlung entsteht. In weiteren Versuchsreihen konnten Parameter wie Verunreinigungen und Abweichungen in der Wasserstoff-Fluenz während der DLC-Transformation ausgeschlossen werden. Stattdessen konnte gezeigt werden, dass bei einigen Proben auch innerhalb der Probenoberfläche Unterschiede im Freisetzungsverhalten bestehen müssen, da diese nach dem Freisetzungsversuch durch teilweises Auslösen von Ag eine fleckige Verfärbung aufweisen. Es konnte nachgewiesen werden, dass diese Verfärbung auf eine unterschiedliche Kristallinität zurückzuführen ist, welche zu einer verschiedenen starken Ag-Freisetzung führt. So führt eine Probe mit höherer Kristallinität zu einer verringerten Freisetzungsmenge. Die Studien zeigen jedoch, dass die Ionen-Freisetzung durch einen weiteren kritischen Parameter beeinflusst wird. Dieser Parameter sollte in zukünftigen Studien identifiziert und genauer untersucht werden. In den durchgeführten Studien konnte zusammenfassend ein positiver Effekt durch eine gezielte Temperaturbehandlung nachgewiesen werden. Die durch die Temperaturbehandlung verringerte Kristallinität in der Probe führt zu einer schnelleren Ionen-Freisetzung. Zudem wird die Streuung in der

Gesamtfreisetzung kleiner, was für eine Anwendung in Implantatkomponenten wünschenswert ist. Somit lässt sich das Freisetzungsverhalten von UHMWPE durch eine gezielte Temperaturbehandlung positiv beeinflussen und führt über die gesamte Implantatoberfläche gemittelt zu einer guten und reproduzierbaren Freisetzungskinetik.

8 Modifizierung dreidimensionaler, elektrisch isolierender Polymeroberflächen

Die Modifikation der Polyethylen-Oberflächen gestaltet sich aufgrund ihrer dielektrischen Eigenschaften schwieriger. Da es nicht möglich ist, direkt am Werkstück eine Spannung anzulegen und so die Ionen in der PIII auf die Oberfläche des Werkstücks zu beschleunigen, ist es notwendig, eine Elektrode entweder auf der Vorder- oder auf der Rückseite des Werkstücks zu verwenden. Hierzu wurden zunächst Voruntersuchungen durchgeführt, die die grundlegende Tauglichkeit einer Rückseitenelektrode bzw. eines Kupfergitters zwischen Probe und Plasma als Elektrode überprüfen sollten. In Abb. 8.1 sind Fotografien von derartig behandelten Hüftpfanneneinsätzen aus UHMWPE dargestellt. Wie man bereits



a)

b)

Abb. 8.1: DLC-Transformation durch Ionenimplantation mittels a) Rückseitenelektrode. b) Halbkugelförmiges Kupfergitter als Elektrode oberhalb der Probe

optisch erkennen kann, führt der Einsatz der Rückseitenelektrode zu einer homogenen Ionenimplantation auf der Halbkugelschale des Hüftpfanneneinsatzes. Diese Vorgehensweise setzt jedoch voraus, dass das zu behandelnde Werkstück überall dieselbe Stärke hat, da ansonsten durch das dielektrische Material die effektive Implantationsspannung und somit die Ionenreichweite variiert. Beispielsweise bei Hüftpfanneneinsätzen ist es aufgrund unterschiedlicher Materialstärken sinnvoller, eine Gitterelektrode zwischen Werkstück und Plasma anzubringen. Somit werden die Ionen während eines Hochspannungspulses auf die Gitterelek-

trode beschleunigt. Ein Teil der Ionen wird dabei durch das Gitter abgeschirmt, der restliche Teil der Ionen bewegt sich durch die Maschen des Gitters hindurch und erreicht die Oberfläche des Werkstücks. Die Gesamtfluenz muss somit an die Maschenweite des Gitters angepasst werden, sodass die effektive Fluenz, die die Werkstückoberfläche erreicht, der gewünschten Fluenz entspricht. Für ein ebenes Werkstück ist dies die einzig nötige Anpassung. Beabsichtigt man jedoch, wie im Fall von Komponenten orthopädischer Implantate, die Oberflächenmodifikation auf dreidimensionale, komplex geformte Oberflächen zu übertragen, muss man auch die Gitterelektrode und somit das elektrische Feld derart anpassen, dass die Homogenität der implantierten Ionendichte gewährleistet ist. Passt man die Form des Gitters nicht entsprechend an, wird die Oberflächenmodifikation sehr inhomogen (siehe Abb. 8.1). In diesem Kapitel sollen deshalb die Trajektorien der Ionen simuliert werden, um mithilfe der Simulationen die Gitterelektrode optimieren zu können. Dazu wurde ein Python-Skript geschrieben, welches über das elektrische Feld der Gitterelektrode die Trajektorien berechnet und damit die Homogenität in der Fluenz bestimmt. Des Weiteren wurde eine Technik entwickelt, die über die Messung der optischen Reflektivität der Probe Aufschluss über die implantierte Wasserstoff-Fluenz geben kann. Dieses Kapitel wurde in enger Zusammenarbeit mit Jochen Taiber im Rahmen einer Masterarbeit bearbeitet [149] und basiert in weiten Teilen auf der Publikation „Ion-induced surface-modification of non-planar, insulating UHMWPE components“ [121]. Im Folgenden soll zunächst auf die Simulation eingegangen werden, bevor im Anschluss daran die entwickelte Messmethode beschrieben wird und damit ein Vergleich zwischen Experiment und Simulation gezogen wird.

8.1 Simulation der Ionentrajektorien

Ausgangspunkt für die Simulation der Trajektorien ist ein CAD-Modell des Werkstücks. In dieses Modell wurde eine Gitterelektrode eingefügt und anschließend mittels COMSOL Multiphysics (Comsol GmbH) das statische elektrische Feld für diese Elektrode simuliert. Das elektrische Feld wurde in ein Python-Skript importiert, welches für jedes Teilchen die Trajektorie berechnet. Das Prinzip des Skripts ist in dem Blockdiagramm in Abb. 8.1 zu sehen. Dazu wurden Protonen oberhalb der Gitterelektrode angeordnet. Anschließend wurde die Position und Geschwindigkeit des ersten Teilchens nach einem Zeitintervall von $3 \mu\text{s}$ bestimmt. Somit erfolgte für jedes Teilchen n und jeden Zeitschritt t_i die Berechnung:

$$\vec{s}_i(t) = \vec{s}_{i-1} + \vec{v}_0 t_i + \frac{1}{2} \frac{Q \cdot E(\vec{s}_1)}{m} t_i^2 \quad (8.1)$$

$$\vec{v}(t_i) = \frac{Q}{m} \cdot E t_i + \vec{v}_{i-1} \quad (8.2)$$

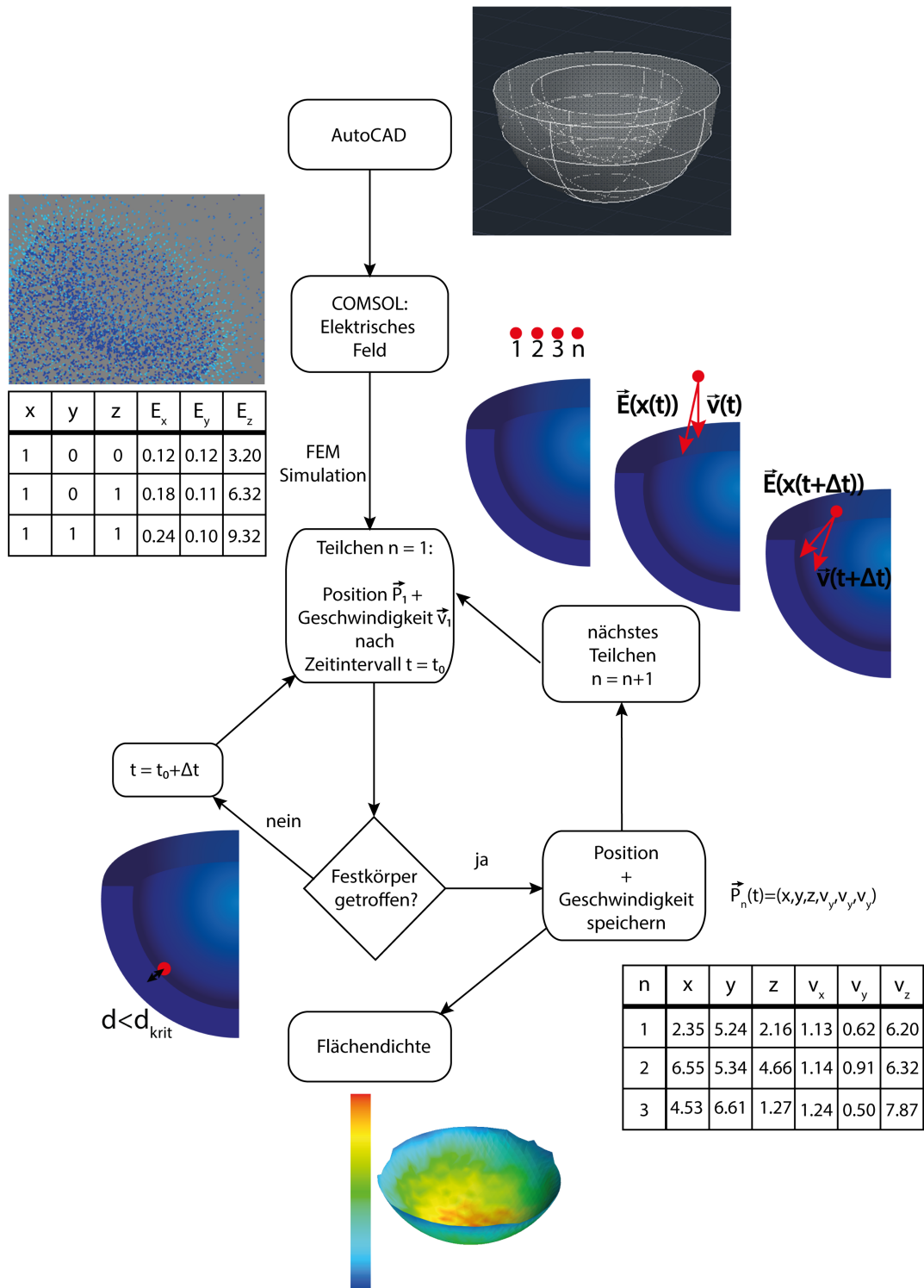


Abb. 8.2: Blockdiagramm des Programmablaufs zur Simulation der Flächenbelegungsdichte nach der Ionenimplantation

Da die Punkte des Koordinatensystems in der Simulation einen kleinen Abstand haben, muss die exakte Position des Protons nach diesem Zeitintervall nicht unbedingt auf einen dieser Gitterpunkte entfallen. Daher wurde für die Teilchen nach jedem Zeitintervall der nächstmögliche Punkt des Koordinatensystems gesucht und die Position des Teilchens auf diesen Punkt approximiert. Diese Schritte wurden so lange wiederholt, bis die Position des Teilchens einem Punkt auf dem Werkstück oder auf dem Gitter entspricht. Für diesen Fall wurde die Position abgespeichert und die Simulation mit dem nächsten Proton fortgesetzt. Abschließend wurde die lokal implantierte Fluenz auf dem Werkstück graphisch aufbereitet, indem die Anzahl der implantierten Teilchen über einen Radius von 2 mm gemittelt und in einer Farbskala dargestellt wurde.

Mit diesem Skript wurden verschiedene Elektroden-Layouts auf ihre Tauglichkeit für eine möglichst homogene Implantation untersucht. Bei den im Folgenden dargestellten Simulationen wurden jeweils 22.000 Wasserstoff-Ionen mit einer Energie von 20 keV in die Oberfläche eines Hüftpfanneneinsatzes implantiert und deren Flächendichte graphisch dargestellt. Zunächst wurde die Simulation mit einer ebenen Gitterelektrode im Abstand von 1 mm oberhalb der Oberseite des Werkstücks durchgeführt. Das Modell sowie die Simulationsergebnisse sind in Abb. 8.3 dargestellt. Die Simulation zeigt, dass der Großteil der Ionen, un-

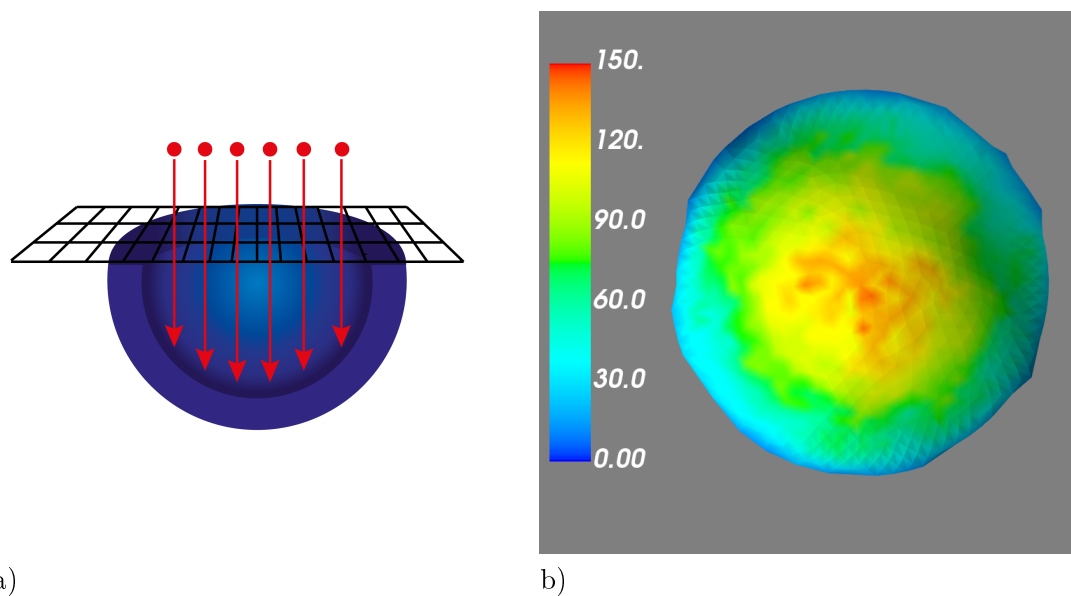


Abb. 8.3: a) Skizze des in der Simulation verwendeten Modells b) Die Simulation zeigt eine erhöhte Implantation im Zentrum des Implantats.

ter Verwendung einer ebenen Gitterelektrode über einem halbkugelförmigen Hüftpfanneneinsatz, im Zentrum des Bauteils implantiert wird. Die Flächendichte der implantierten Ionen an den Randflächen beträgt lediglich ca. 20 % der implantierten Flächendichte im Zentrum. Dadurch ist entweder die Fluenz in den Randbereichen zu gering oder die Fluenz in der Mitte des Implantats zu

hoch für eine optimale Polymer-zu-DLC-Transformation. Somit ist eine ebene Elektrode nicht geeignet für eine homogene Oberflächenmodifikation von Hüftpfanneneinsätzen. Aus diesem Grund wurde das Gitter derart modifiziert, dass es äquidistant oberhalb der Oberfläche des Hüftpfanneneinsatzes verläuft. Das Modell sowie das Resultat der Simulation sind in Abb. 8.4 zu sehen. Es ist

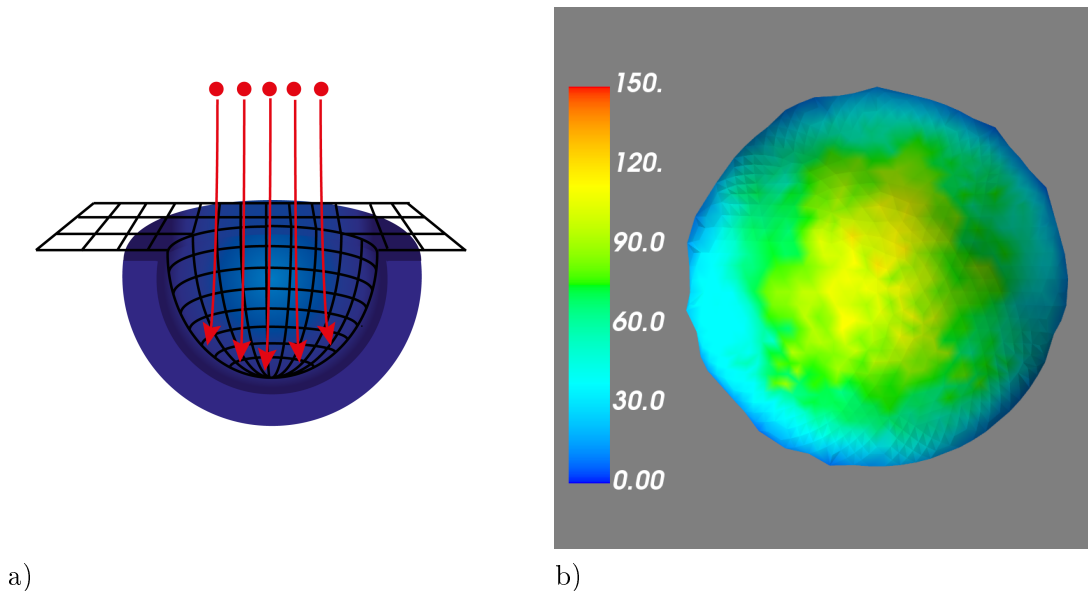


Abb. 8.4: a) Skizze des in der Simulation verwendeten Modells b) Die Simulation zeigt nur wenig Veränderung zu einer flachen Gitterelektrode.

zu erkennen, dass eine derart geformte Elektrode ebenfalls zu einer inhomogenen Implantation führt. Die Unterschiede sind zwar etwas geringer als zuvor, jedoch immer noch zu groß, um von einer homogenen Modifikation der Oberfläche ausgehen zu können. Auch bei dieser Elektrodenform wird der Großteil der Ionen im Zentrum des Hüftpfanneneinsatzes implantiert, während in den Randbereichen nur eine vergleichsweise geringe Fluenz implantiert wird. Daraus wird ersichtlich, dass es notwendig ist, einen Teil der Ionen, welche im Zentrum auftreffen, nach außen hin abzulenken und somit die Fluenzen im Zentrum und im Randbereich anzugleichen. Zu diesem Zweck wurde auf dem Gitter ein Hohlzylinder angebracht, welcher leitfähig und mit dem Gitter elektrisch verbunden ist. Der Zylinder führt dazu, dass das elektrische Feld an dessen oberem Ende inhomogen wird und zu einer radial nach außen wirkenden Kraft auf die Ionen führt. Die Höhe des Zylinders legt dabei fest, in welchem Abstand zur Probe diese Kraft wirkt. Die Teilchen erfahren somit am oberen Ende des Zylinders eine Kraft nach außen und fliegen anschließend geradeaus durch den Zylinder hindurch, bis sie auf die Oberfläche des Implantats treffen. In Abb. 8.6 sind die Ergebnisse für verschiedene Höhen des Zylinders dargestellt. Wie man sieht, wird mit zunehmender Zylinderhöhe ein immer größerer Teil der Ionen auch in den äußeren Bereichen der Halbkugelschale implantiert, bis bei einer Zylinder-

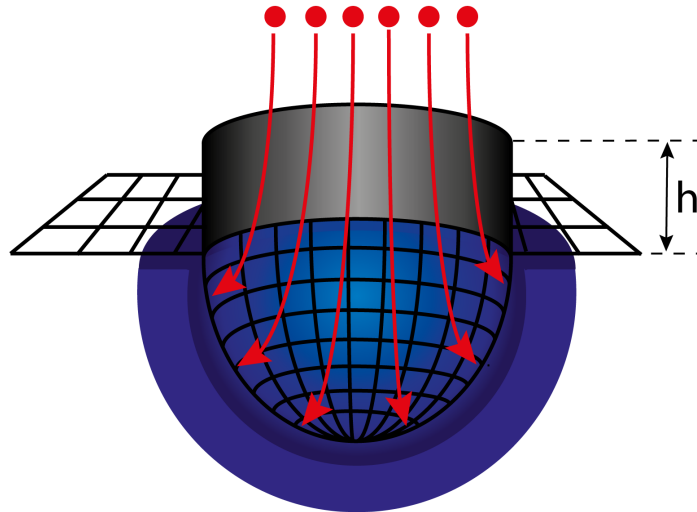


Abb. 8.5: Beeinflussung der Trajektorien durch einen Hohlzylinder mit unterschiedlichen Höhen.

höhe von 30 mm eine relativ homogene Implantation erfolgt. Nimmt die Höhe des Zylinders weiter zu (40 mm), treffen mehr und mehr Ionen auf der Innenseite des Hohlzylinders auf und können somit das Implantat nicht mehr erreichen. Somit gibt es eine optimale Zylinderhöhe, welche sich bei ca. 30 mm befindet. Aus dieser Elektrodenform folgt in der Simulation eine homogene Flächendichte implantierter Ionen.

Um die Simulation experimentell überprüfen zu können, wurde eine Messtechnik entwickelt, die im Folgenden dargestellt ist.

8.2 Entwicklung einer neuartigen optischen Messtechnik zur Bestimmung der Fluenz implantierter Ionen

Zur Überprüfung der Fluenz der implantierten Ionen wurde eine Messtechnik entwickelt. Diese nutzt eine Veränderung des Reflexionsverhaltens von UHMW-PE aus, welches nach der Implantation von Wasserstoff die Farbe und optische Reflexion verändert. Mithilfe einer Xenon-Lampe und eines Glasfaserkabels wurde die Probe optisch angeregt. Das Glasfaserkabel (Thorlabs, Reflection Probe RP22, 250 nm - 1200 nm) ist für die Reflexionsmessung optimiert und besteht aus mehreren Einzelfasern an einer gemeinsame Messspitze. Dadurch wird eine Trennung von emittiertem und reflektiertem Licht in zwei einzelne Fasern ermöglicht und die Messung der Reflexion nicht durch interne Reflexionen gestört. An der Messspitze wurde ein Abstandhalter angebracht, der einen konstanten Abstand von der Messspitze zur Probe von 1 mm sicherstellt. Mit diesem Aufbau sollte zunächst die optimale Wellenlänge für eine reflexionsabhängige Flu-

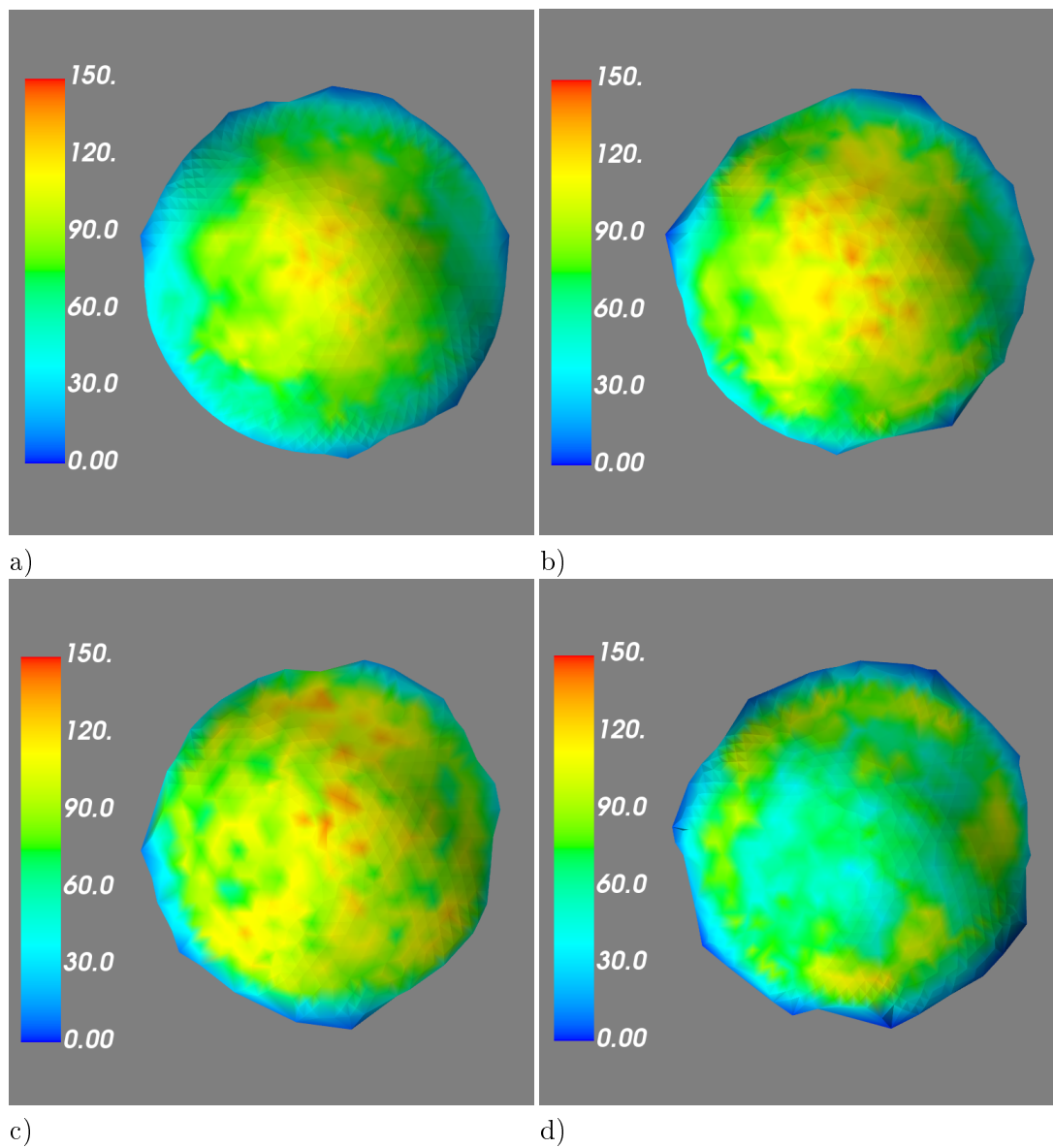


Abb. 8.6: Simulation der implantierten Flächendichte für verschiedene Zylinderhöhen
a) 10 mm b) 20 mm c) 30 mm d) 40 mm.

enzmessung gefunden werden. Dazu wurden an Kalibrierproben zunächst die Spektren in einem Bereich von 500 nm bis 1000 nm aufgenommen. Als Kalibrierproben dienten natives Vitelene (Aesculap) sowie vier Vitelene-Proben, welche mit unterschiedlicher Wasserstoff-Fluenz mit dem in Kapitel dargestellten Prozess 10.1 modifiziert wurden. Als Fluenzen wurden hier $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ sowie $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ genutzt. Die Spektren sind in Abb. 8.7 dargestellt. Die dargestellten Intensitäten wurden auf die von der Lampe emittierte Inten-

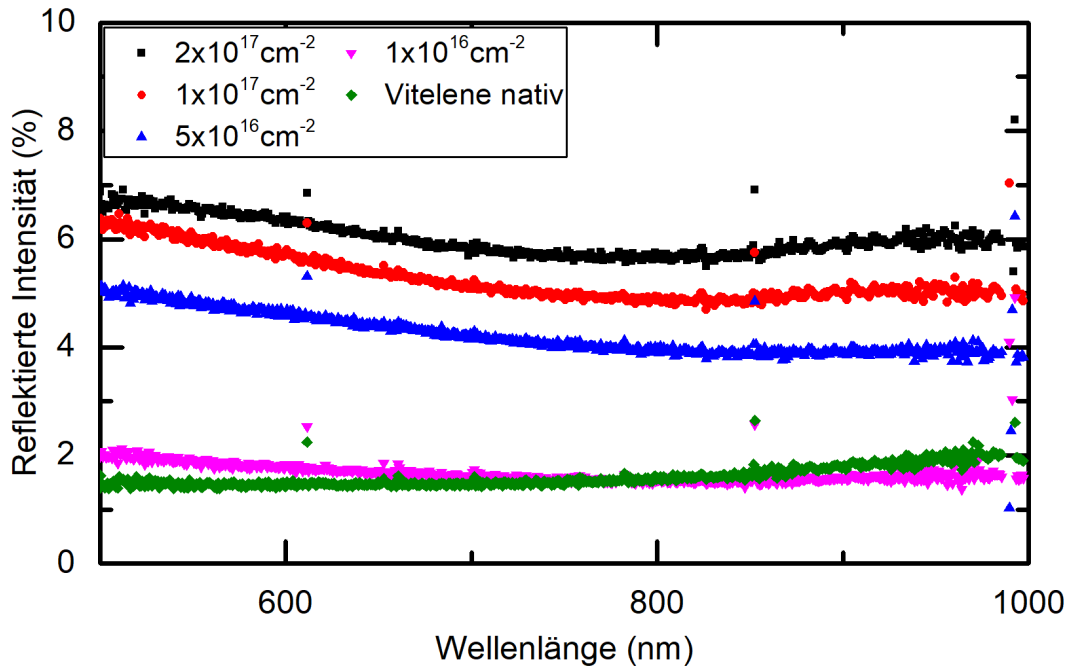


Abb. 8.7: Reflektierte Intensität in Abhängigkeit der Wellenlänge. Die Intensität wurde normiert auf die emittierte Leistung der verwendeten Xenon-Lampe.

sität normiert und stellen das Reflexionsverhalten der modifizierten Vitelene-Proben dar. Die kleinen Peaks bei etwa 600 nm, 850 nm und 1000 nm sind auf diese Normierung zurückzuführen und lediglich Artefakte aus der Normierung. Bei diesen Wellenlängen befinden sich im Spektrum der Xenon-Lampe Peaks, wodurch die Normierung etwas ungenau wurde. Im rechten Teil des Spektrums, bei Wellenlängen größer als etwa 750 nm, weist die native Vitelene-Probe eine höhere Intensität auf als die mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ modifizierte Probe. Bei Wellenlängen kleiner als 750 nm steigt die reflektierte Intensität mit der implantierten Fluenz an. Im gesamten Bereich zwischen 500 nm und 750 nm bleibt diese Reihenfolge gewahrt. Im Wellenlängenbereich von etwa 650 nm bis 750 nm ist die Differenz der Intensitäten zwischen der mit $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ modifizierten Probe und der nativen Probe jedoch relativ gering. Im Bereich etwas oberhalb von 500 nm sind die Intensitätsdifferenzen zwischen diesen beiden Proben am größten, jedoch wird hier die Differenz zwischen der mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ und von $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ modifizierten Probe mit abnehmender Wellenlänge kleiner.

Somit lässt sich zusammenfassend sagen, dass der Bereich zwischen 550 nm und 650 nm am geeignetsten für eine reflexionsabhängige Fluenzbestimmung ist. Da die Intensität der verwendeten Lampe relativ gering und dadurch das Rauschen verhältnismäßig groß ist, wurde für die nachfolgenden Messungen eine Hochleistungsleuchtdiode verwendet. Die Wellenlänge dieser LED wurde mit 640 nm so gewählt, dass sie im ermittelten, optimalen Bereich liegt. Mit dieser LED wurden zunächst die bereits oben verwendeten Kalibrierproben vermessen, sodass der in Abb. 8.8 gezeigte Zusammenhang zwischen Fluenz und reflektierter Intensität ermittelt wurde. Mit diesem Zusammenhang ist es möglich, durch Messung

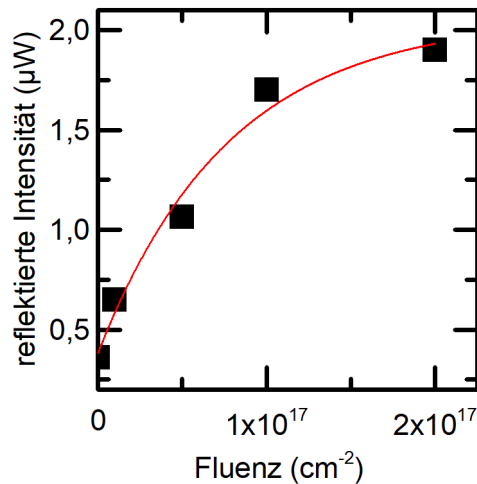


Abb. 8.8: Reflektierte Intensität bei einer Wellenlänge von 640 nm in Abhängigkeit der implantierten Wasserstoff-Fluenz.

der reflektierten Intensität bei unterschiedlichen, modifizierten Vitelene-Proben auf die dort implantierte Fluenz zurückzuschließen. Somit ist diese Technik hervorragend geeignet, um die oben durchgeführten Simulationen mit der entsprechenden experimentellen Durchführung vergleichen zu können. Hierfür wurden zwei exemplarische Gitteranoden ausgewählt und die damit hergestellten Proben auf die implantierte Fluenz untersucht. Dies waren zum einen der in Abb. 8.4 gezeigte Anoden-Aufbau, welcher eine sehr inhomogene, nach außen abfallende Fluenz zur Folge hat. Zum anderen wurde der in Abb. 8.6 c) gezeigte Aufbau mit einem 30 mm hohen Zylinder verwendet und die damit hergestellte Probe mit der Simulation verglichen. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.9 dargestellt. Hierbei wurden die Fluenzen auf die höchste Fluenz normiert. Offensichtlich entspricht der Verlauf aus der Simulation dem experimentell ermittelten Verlauf der Fluenzverteilung. Die Anode mit einem 30 mm hohen Zylinder führt sowohl im Experiment, als auch in der Simulation zu einer homogenen Fluenzverteilung, während die Anode ohne Zylinder ab einem Winkel von etwa 50° einen starken

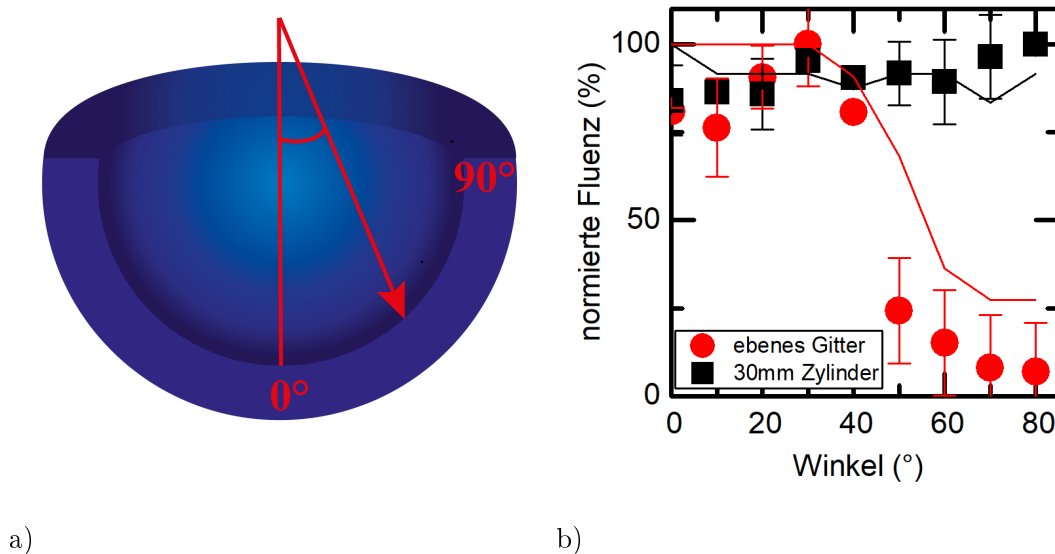


Abb. 8.9: Vergleich der aus der Simulation und der Reflexionsmessung gewonnenen, normierten Fluenzverteilung. Hierbei sind die Punkte experimentell gewonnen und die durchgezogenen Linien aus der Simulation ermittelt.

Abfall in der Fluenz aufweist. Bedingt durch den experimentellen Aufbau war eine Messung bei einem Winkel größer als 80° nicht durchführbar. Die sehr gute Übereinstimmung von der simulierten Fluenzverteilung und der mit der entwickelten Messtechnik gemessenen Fluenzverteilung verdeutlicht die Exaktheit der simulierten Fluenzverteilung und auch die Eignung der optischen Messmethode zur Fluenzbestimmung.

8.3 Schlussfolgerungen und Ausblick

Aufgrund der dielektrischen Eigenschaften von Polyethylen-Werkstoffen ist bei dreidimensionalen Probekörpern eine Elektrode zur Durchführung der Ionenimplantation notwendig. Um die Geometrie der Anode optimieren zu können, wurde in enger Zusammenarbeit mit Jochen Taiber im Rahmen einer Masterarbeit ein Python-Skript zur Simulation der Trajektorien in der Ionenimplantation entworfen und hiermit die Fluenzverteilung auf dreidimensionalen Hüftpfanneneinsätzen bestimmt. Durch die Simulation konnte gezeigt werden, dass eine flache Gitterelektrode nicht ausreicht, um auf Hüftpfanneneinsätzen eine ausreichend homogene Implantation zu gewährleisten. Hingegen bewirkt die Kombination einer Gitterelektrode mit einem 30 mm hohen Zylinder eine Veränderung der Trajektorien, die zu einer homogenen Implantation auf der Halbkugelschale des Hüftpfanneneinsatzes führt. Zu dem Zweck der Fluenzmessung wurde eine neue Messtechnik entwickelt, mit der man anhand der Änderung des Reflexionsverhaltens der Probe die implantierte Fluenz bestimmen kann. Mit dieser

Messtechnik konnte bestätigt werden, dass die aus der Simulation gewonnenen Daten im Einklang mit der experimentellen Umsetzung sind. Durch die sehr gute Übereinstimmung konnte gezeigt werden, dass die in der Simulation gewonnenen Ergebnisse den tatsächlich im Experiment erreichbaren Ergebnissen entsprechen. Durch die Simulation lässt sich für jedes beliebige Werkstück die Elektrodenform schnell und kostengünstig optimieren. Darüber hinaus ist die neu entwickelte Fluenz-Messtechnik eine vielseitig einsetzbare Methode, um die implantierte Fluenz schnell und zerstörungsfrei messen zu können. Dies ist beispielsweise in der Forschung und Entwicklung sowie zur Qualitätsprüfung solcher Bauteile in industriellem Maßstab von großem Nutzen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Standzeit orthopädischer Gelenkprothesen ist heutzutage vor allem durch die aseptische Lockerung sowie implantatassoziierte Infektionen begrenzt. Um diese Probleme zu bekämpfen und die Standzeit solcher Implantate zu verbessern, sind abriebarme und gleichzeitig antimikrobiell funktionalisierte Oberflächen notwendig. In dieser Arbeit wurde hierfür der Ansatz verfolgt, die Oberfläche solcher Implantate durch die Modifikation der Oberfläche zu diamantähnlichem Kohlenstoff und darin enthaltenen Nanopartikeln zu funktionalisieren und dadurch abriebarme sowie antimikrobielle Eigenschaften zu schaffen, welche der aseptischen Lockerung und der Implantatassoziierten Infektion entgegenwirken.

Dazu wurde zunächst der Fragestellung nachgegangen, ob sich DLC-Schichten mit Nanopartikeln aus Silber, Kupfer und Zinkoxid herstellen lassen und mit welcher Kinetik diese Schichten Metallionen freisetzen. Es konnte gezeigt werden, dass sich stabile Schichten mit diesen Nanopartikeln herstellen lassen und die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der DLC-Matrix mit einem sp^3 -Anteil von ungefähr 35 % und einer Härte von rund 14 GPa Werte aufweisen, die denen von a-C:H entsprechen. Die mechanischen Eigenschaften der DLC-Matrix sind zudem unabhängig von der Wahl der Nanopartikel. Somit sind alle drei getesteten Beschichtungsvarianten durch die hohe Härte und durch damit verbundene abriebarme Eigenschaften hervorragend für den Einsatz in orthopädischen Implantaten geeignet. Zudem konnte gezeigt werden, dass aus allen getesteten Beschichtungsvarianten Metallionen freigesetzt werden. Die Freisetzungskinetik für derartige Oberflächenmodifikationen wurde zudem durch ein Modell beschrieben.

Da die Dicke solcher Beschichtungen durch die begrenzte Ionenreichweite jedoch methodisch limitiert ist, stellte sich zudem die Frage, ob diese Limitierung durch wiederholte Beschichtung überwunden werden kann und welche Eigenschaften derartige Multilagen aufweisen. Hierfür wurden erfolgreich Multilagenbeschichtungen mit unterschiedlicher Gesamtschichtdicke hergestellt und systematisch charakterisiert. Es wurde festgestellt, dass die Härte und der sp^3 -Anteil derartiger Multilagen mit zunehmender Schichtanzahl abnehmen. Der Grund hierfür ist die Überlappung der Ionenreichweiten für jede Einzelschicht, sodass Schichten unterhalb der obersten Schicht eine Fluenz erfahren, welche größer

als die für die DLC-Transformation optimale Fluenz ist. Zusammen mit einer Abnahme der Härte, die für eine große Anzahl an Schichten gegen einen Sättigungswert von 11 GPa tendiert, nimmt der sp^3 -Anteil ab (Graphitisierung). Alle Schichten weisen jedoch auch für eine große Anzahl von Schichten die Eigenschaften von a-C:H auf, sodass die gewünschten Eigenschaften auch bei einer dickeren Beschichtung erhalten bleiben. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass diese Multilagen sowohl in Bezug auf die Rauheit der Oberfläche, als auch auf die Schichthftung (unabhängig von der Anzahl der Schichten) sehr gute Eigenschaften aufweisen. Als Grund für die gute Schichthftung konnte ein Kohlenstoff-Gradient im Substrat identifiziert werden, welcher im Gegensatz zu einem scharfen Übergang zwischen dem Substrat und der Beschichtung zu einer sehr guten Schichthftung führt. Somit lässt sich die Limitierung der Schichtdicke durch das Herstellen derartiger Multilagen überwinden, wodurch auch ein breiteres Anwendungsspektrum denkbar ist.

Da weiterhin für die antimikrobielle Wirksamkeit ein intelligentes Verhalten wünschenswert ist, widmete sich diese Arbeit auch der Fragestellung, ob sich auf der Basis von ZnO-Nanopartikeln DLC-Beschichtungen entwerfen lassen, welche im Falle einer bakteriellen Infektion die Ionen-Freisetzung bedarfsgerecht steuern. Hier konnte gezeigt werden, dass die Freisetzung von Zn^{2+} aus den getesteten Beschichtungen stark vom pH-Wert abhängig ist. Im Falle einer bakteriell bedingten Ansäuerung setzen die Implantate die Zn^{2+} -Ionen schneller frei als im Bereich eines physiologischen pH-Wertes. So findet die Ionen-Freisetzung im Vergleich zum gesunden pH-Wert von 7,4 bei einem pH-Wert von 6,4 um 30 % und bei einem pH-Wert von 5,4 sogar um 100 % schneller statt. Für Zellen des Typs L-929 (Mausfibroblasten) konnte dieses Verhalten ebenfalls in einer verringerten Vitalität im sauren Bereich gegenüber des gesunden Bereichs nachgewiesen werden. Für die Studie der Wirksamkeit auf Bakterien wurden Proben hergestellt, sodass diese Untersuchungen in Kürze am Klinikum rechts der Isar durchgeführt werden. Alle bisher gewonnenen Ergebnisse zeigen jedoch deutlich, dass im Fall einer Azidose die Ionenfreisetzung und damit der antimikrobielle Effekt verstärkt werden und somit das Implantat die Ionenfreisetzung bedarfsgerecht steuert.

Über eine herkömmliche Beschichtung hinausgehend wurden in dieser Arbeit auch DLC-Oberflächenmodifikationen von ultrahochmolekulargewichtigem Polyethylen untersucht. In die DLC-modifizierte Oberfläche wurde durch Ionenimplantation Silber eingebracht, welches, analog zu den Beschichtungen auf PVP-Basis, durch die Freisetzung von Ag-Ionen einen antimikrobiellen Effekt bewirken soll. Diese Arbeit widmete sich der Fragestellung, ob PVP-basierte und

UHMWPE-basierte Oberflächenmodifikationen eine ähnliche Freisetzungskinetik aufweisen. Im Fall der UHMWPE-basierten Oberflächenmodifikation konnte jedoch eine starke Streuung in einer Vielzahl an Versuchsreihen nachgewiesen werden. Mehrere Parameter wie Verunreinigungen oder Unterschiede in der Fluenz konnten als Grund für diese Streuung ausgeschlossen werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Ionenfreisetzung stark von der Kristallinität des Materials abhängt. Kristallineres Material führt im Gegensatz zu weniger kristallinem zu einer reduzierten Freisetzung. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Temperaturbehandlung zu einer Änderung der Kristallinität und damit zu einer Veränderung der Freisetzungskinetik führt. Eine gezielte Temperaturbehandlung vor der Oberflächenmodifikation führt zu einer verbesserten Freisetzungskinetik und zu einer verringerten Streuung, was einen großen Erfolg für die Anwendbarkeit derartiger Oberflächenmodifikationen darstellt.

Um die in dieser Arbeit behandelte Oberflächenmodifikation auch auf dreidimensional geformtes UHMWPE anwenden zu können, ist der Einsatz einer Gitter-Elektrode notwendig. Daher wurde die Fragestellung behandelt, wie eine solche Elektrode geformt sein muss, um eine homogene Oberflächenmodifikation zu gewährleisten. Des Weiteren sollte die Fragestellung beantwortet werden, wie man die Homogenität einer solchen Oberflächenmodifikation überprüfen kann. Für die Optimierung der Elektrodengeometrie wurde zunächst ein Simulationsprogramm geschrieben, welches aus der Geometrie von Probe und Elektrode die Trajektorien der implantierten Ionen berechnet. Um die Homogenität der Implantation experimentell überprüfen zu können, wurde eine neuartige optische Messtechnik entwickelt, welche über die Messung des Reflexionsverhaltens der Probe Rückschlüsse auf die dort implantierte Fluenz liefert. Mit dieser Messtechnik konnte gezeigt werden, dass die experimentellen und die durch die Simulation gewonnenen Erkenntnisse übereinstimmen. Mit Hilfe der entwickelten Simulation konnte die Geometrie einer Elektrode für einen Hüftpfanneneinsatz optimiert und die Homogenität der damit durchgeführten Oberflächenbehandlung mit Hilfe der entwickelten Messtechnik experimentell bestätigt werden.

Aufbauend auf den Ergebnissen vorangegangener Projektphasen, konnten in dieser Arbeit weitere Erkenntnisse gewonnen und die Funktionalisierung der Implantatoberflächen weiter optimiert werden. Auch hinsichtlich einer industriellen Anwendung konnten in dieser Arbeit große Fortschritte gemacht werden. Die gewonnenen Erkenntnisse sollten zukünftige Studien weiter vertiefen. Beispielsweise könnte die Konzentration der Nanopartikel in den Beschichtungen optimiert werden und die Freisetzung aus modifiziertem UHMWPE weiter untersucht werden. Zudem könnten heterogene Multilagen mit unterschiedlichen

Wirkstoffen in den einzelnen Schichten untersucht werden. Diese Heterostrukturen hätten den Vorteil, dass die zeitversetzte Ionenfreisetzung einer Adaption von Bakterien entgegenwirken könnte und somit Resistenzen besser verhindert werden könnten.

10 Anhang

10.1 DLC-Transformation in PIII

Die DLC-Transformation von Polymeren durch Ionenimplantation, wie in Abschnitt 2.2.3 erläutert, wurde in der Plasma-Immersionen Ionenimplantation (PIII) durchgeführt. Bei dieser Methode ist das Werkstück in der Mitte der Vakuumkammer platziert und somit vom Plasma umgeben. Durch Anlegen von negativen Hochspannungspulsen an das Werkstück werden die Ionen aus dem Plasma auf das Werkstück beschleunigt und in dessen Oberfläche implantiert. Dies hat den Vorteil, dass das Werkstück von allen Seiten gleichmäßig behandelt werden kann, was für die industrielle Anwendung einen großen Vorteil gegenüber der konventionellen Beamline-Ionen-Implantation darstellt. Die in dieser Arbeit verwendete PIII-Anlage ist in Abb. 10.1 skizziert. Die Anlage besteht aus einer

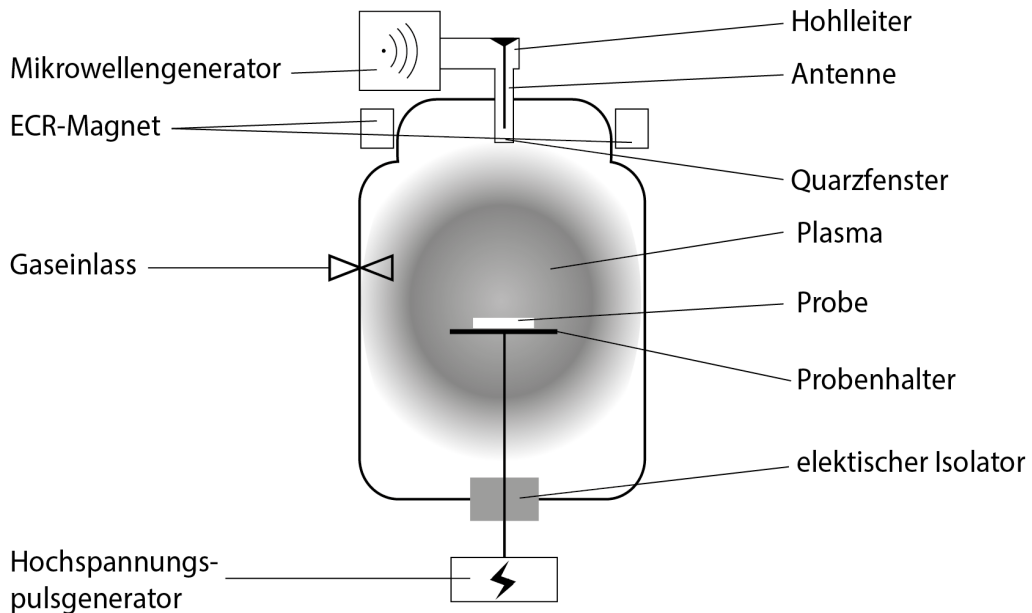


Abb. 10.1: Skizze der verwendeten Plasma-Immersionen Ionenimplantations-Anlage.

Vakuumkammer mit Pumpensystem und regelbarer Gaszufuhr. Das eingelassene Gas bzw. Gasgemisch wird durch die ECR-Plasmaquelle (engl. *electron cyclotron resonance*), bestehend aus Mikrowellengenerator und Elektromagnet, zu einem

Plasma angeregt. Dieses System nutzt den Elektron-Zyklotron-Resonanz-Effekt aus, durch welchen die Elektronen des Gases mittels Mikrowellenstrahlung gezielt geheizt und dadurch die Atome ionisiert werden. Die Elektronen bewegen sich dabei schraubenförmig durch das Magnetfeld des Elektromagnets. Die Umlauffrequenz ω_e ist dabei bestimmt durch die Stärke des Magnetfeldes:

$$\omega_e = \frac{eB}{m_e}. \quad (10.1)$$

Hier stellt B die magnetische Flussdichte dar. e und m_e sind die Ladung und die Masse des Elektrons. Wählt man die Magnetfeldstärke so, dass die Umlauffrequenz der eingestrahlten Mikrowellenfrequenz entspricht, kann man die Elektronen resonant anregen. Im Fall der vorliegenden Arbeit wurde eine Frequenz von 2,45 GHz bei einer Magnetfeldstärke von 87,5 mT verwendet. Die Leistung der eingestrahlten Mikrowelle wurde auf 800 W festgelegt.

Um die Ionen des so erzeugten Plasmas auf das Werkstück zu beschleunigen, wurden am Probenhalter über einen Hochspannungsgenerator *RUP 3* (GBS Elektronik) Hochspannungspulse angelegt. Diese Hochspannungspulse führen dazu, dass Ionen aus der Plasmarandschicht auf die Probe beschleunigt werden, wodurch sich eine Verarmungszone am Rand des Plasmas ausbildet, welche sich während des Hochspannungspulses ausbreitet. Um ein Erlöschen des Plasmas zu verhindern und eine Regeneration desselben zu ermöglichen, muss die Hochspannung gepulst sein. Eine detailliertere Darstellung der Prozesse im Plasma findet sich beispielsweise in [150]. Der Prozess zur DLC-Transformation in der PIII unterscheidet sich für die beiden Polymere PVP und UHMWPE:

Im Fall von PVP wurde durch Schwarz und Kmeth ein Verfahren entwickelt [71, 77]. Ein Gasgemisch aus 47,6 % Ne, 32,9 % Ar und 19,5 % CH₄ wurde bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar verwendet. Neon führte zu den besten DLC-Eigenschaften, während Argon lediglich der Aufrechterhaltung des Plasmas diene. Das Methan diene als Kohlenstoffquelle, um das Plasmabedingte Sputtern zu kompensieren. Dieses Gasgemisch wurde durch die ECR-Quelle zu einem Plasma angeregt und die Ionen anschließend durch Hochspannungspulse von -20 kV mit einer Pulsdauer von 5 μ s bei einer Frequenz von 200 Hz auf das Werkstück beschleunigt. Bei einer Plasmadichte von $2,15 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ wurde für eine Fluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ eine Prozessdauer von 73 min berechnet.

Für die DLC-Transformation von UHMWPE wurde durch Kmeth gezeigt, dass Wasserstoff-Implantation zu den besten Ergebnissen für die Härte der entstehenden Schicht führt [71]. Es wurde ein Gasgemisch aus 20 % Ar und 80 % H₂ bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar verwendet. Das Argon diene in diesem

Fall ebenfalls der Aufrechterhaltung des Plasmas. Die Ionen des Plasmas wurden ebenfalls mit Hochspannungspulsen von -20 kV mit einer Pulsdauer von 5 μ s in die Oberfläche implantiert. Die Frequenz wurde jedoch auf 30 Hz reduziert, da sich die UHMWPE-Werkstücke bei höheren Frequenzen auf Temperaturen nahe der Schmelztemperatur erwärmen, wodurch die Formstabilität der Teile nicht mehr gegeben ist. Mit entsprechender Kühlung sollte es dennoch möglich sein, die Frequenz zu erhöhen um die Prozessdauer zu verkürzen. Die Prozessdauer wurde ebenfalls durch die Plasmadichte bestimmt, welche $3,02 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ betrug und eine Prozesszeit von 234 min für eine Fluenz von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ergab.

10.2 Ag-Implantation in PIII

Die Metallionen-Implantation wurde in einer Me-PIII-Anlage durchgeführt, welche in Abb. 10.2 schematisch dargestellt ist. Zur Erzeugung des Plasmas wurde als Ionenquelle ein Lichtbogenverdampfer verwendet (engl. *Vacuum Arc evaporation*), welcher durch eine Lichtbogenentladung das Target im Hochvakuum verdampft und auf dessen Oberfläche eine Plasmafackel aus Kathodenmaterial erzeugt. Dazu ist eine Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode in der Größenordnung von mehreren 10 V bis 100 V notwendig. Die Anode ist dabei meist zylinderförmig um die scheibenförmige Kathode angeordnet. Initiiert wird die Plasmafackel durch das Auf- und Abbewegen des Trigger-Pins auf der Kathodenoberfläche. Der Trigger-Pin ist dabei auf Anodenpotential und löst bei Annäherung an die Kathode einen kleinen Lichtbogen aus, welcher die Plasmafackel erzeugt. Durch die hohen Stromdichten (10^7 Am^{-2} - 10^{11} Am^{-2}) [151] im Brennpunkt des Lichtbogens wird das Kathodenmaterial explosionsartig verdampft. Durch Entladung eines Kondensators wird die Plasmaentladung so lange aufrecht erhalten, bis der Kondensator vollständig entladen bzw. die Potentialdifferenz zu gering ist. Heute wird davon ausgegangen, dass das Erzeugen des Plasmas bei der Lichtbogenverdampfung kein kontinuierlicher Prozess ist, sondern durch viele aufeinanderfolgende Mikro-Explosionen erfolgt. Zur Beschreibung dieser Mikro-Explosionen führte Mesyats das Modell der *Ectonen* ein (ein Akronym aus *Explosive Center* und der Endung *ton* für Quasiteilchen) [152]. Ein solches Ecton entsteht unter der Bedingung, dass der Energieeintrag innerhalb eines Volumens größer ist als die maximale Wärmeabfuhr aus diesem Volumen. Die Voraussetzung für die Entstehung von Ectonen lautet somit:

$$\frac{dW}{dt} \gg \frac{E_{CE}}{\tau}. \quad (10.2)$$

Hierbei stellt E_{CE} die Kohäsionsenergie und τ die charakteristische Wärmeabfuhrzeit dar, welche durch die Schallgeschwindigkeit im Kathodenmaterial bestimmt ist. Ist diese Explosionsbedingung erfüllt, so werden Ionen mit ei-

Element	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. 10.1: Übersicht über die Ladungsverteilung bei der Lichtbogenverdampfung von verschiedenen Kathodenmaterialien [153]

ner gewissen Ladungsverteilung emittiert (siehe Tab. 10.1). Dadurch ist es mit dieser Methode nicht möglich, eine monoenergetische Ionenimplantation durchzuführen. Zusätzlich zu den Ionen werden durch die erwähnte hohe Stromdichte der Plasmafackel auch Droplets emittiert. Diese bestehen aus geschmolzenem Kathodenmaterial und müssen durch einen 90°-Magnetfilter von den geladenen Teilchen im Plasma separiert werden, da diese makroskopischen Teilchen sich sonst auf der Probenoberfläche ablagern würden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine gepulste Lichtbogenverdampfungsanlage *PSQ01* (Inovap GmbH) genutzt. Das erzeugte Plasma passiert hierbei einen 90°-Filter, bei dem die geladenen Partikel zur Probe gelenkt werden, während ungeladene Teilchen herausgefiltert werden. Der Probenhalter ist mit einem Hochspannungs-Pulsgenerator *RUP 6* (GBS Elektronik) verbunden. Dieser ist mit der Plasmaquelle synchronisiert, sodass während des Plasmapulses an dem Probenhalter ein Hochspannungspuls anliegt. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Plasmaerzeugung ein Kondensator von 3000 μF verwendet, was zu einer Pulsdauer von ungefähr 300 μs führt. Die Vakuumkammer wurde auf einen Basisdruck von unter $1 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert, bevor der Prozess gestartet wurde. Es wurde die Abscheiderate pro Puls bestimmt und anhand dieser die Anzahl der Pulse berechnet, die für die verschiedenen verwendeten Fluenzen nötig war.

10.3 Herstellung der kolloidalen Lösungen

Um die Polymerlösung mit Ag-Nanopartikeln herzustellen, wurden zuvor drei Stammlösungen aus jeweils PVP ($M = 55000$, Sigma-Aldrich, 66,7 g/l) in Ethanol, Silbernitrat (AgNO_3 , 17,0 g/l) in Ethanol und Benzoin (10,6 g/l) in Aceton hergestellt. Diese Stammlösungen wurden im Volumenverhältnis 1:3:3 (Ag 1), 1:0,6:0,6 (Ag 1/5) und 1:0,3:0,3 (Ag 1/10) gemischt, angefangen mit 75 ml einer PVP-Lösung. Nach der kompletten Auflösung und Mischung aller Reaktanden wurde die Lösung 12 Stunden mit einer Quecksilberlampe (36 W) aus einer Ent-

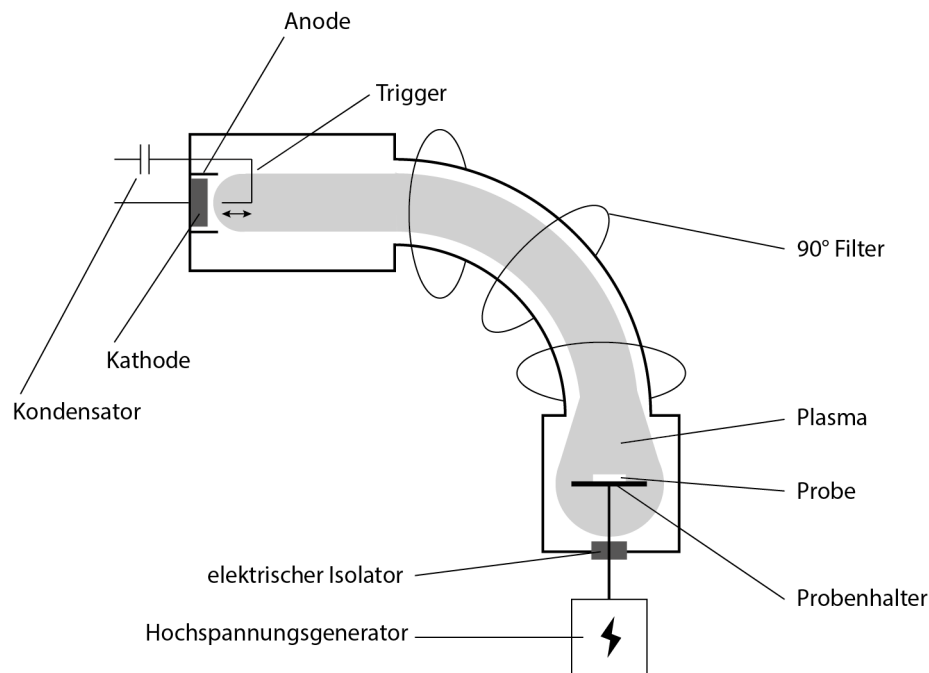


Abb. 10.2: Skizze des verwendeten Lichtbogenverdampfers zur Metallionen-Implantation.

fernung von 25 cm UV-bestrahlt. Dies führt zu einer lichtinduzierten Reduktion des Silbernitrats und einer anschließenden Bildung von Ag-Nanopartikeln. Bei dieser Reaktion dient Benzoin als Photoinitiator. Die Nanopartikel-Dispersionen Ag 1/5 und Ag 1/10 wurden ohne weitere Behandlung direkt für den Dip-Coating-Prozess verwendet, während das gesamte Volumen im Fall der höchsten Ag-Konzentration Ag 1 durch Verdampfen auf 150 ml reduziert wurde, bevor es für das Dip-Coating verwendet wurde.

Die Zink-Nanopartikel wurden nach einem modifizierten Standardprotokoll [154, 155] hergestellt. Dazu wurden 3 g Zinkacetat in einer Lösung aus 65 ml Heptanol, 260 ml p-Toluolsulfonsäuremonohydrat und 32 ml p-Xylol gelöst. Die Lösung wurde anschließend 6 - 7 Stunden unter ständigem Rühren in einem Ölbad (140 °C) unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurden die Partikel durch Zentrifugieren (6700 G, 15 min) separiert und in Ethanol redispersiert. Dieser Vorgang wurde drei mal wiederholt. Zum Beschichten mittels Dip-Coating wurde eine Dispersion aus 500 mg ZnO-Nanopartikeln und 5 g PVP in 145 ml Ethanol hergestellt.

Analog dazu wurden die Cu-Nanopartikel nach einem angepassten Standardprotokoll [156] synthetisiert. Dabei wurden ein Kupfersalz ($\text{CuCl}_2 \geq 98\%$, Merck,

0,4 g), PVP (6,48 g) und Polyethylenglycol (PEG, $M = 8000$, Sigma Aldrich, 8,52 g) unter einem langsamen Stickstoff-Strom in 120 ml entionisiertem Wasser gelöst und in einem Ölbad auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurde wässrige NH_3 -Lösung (25 %, 3 ml) hinzugefügt und für 45 Minuten gerührt. Im nächsten Schritt wurde Hydrazinsulfat ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich, 2,22 g) hinzugefügt und für weitere 100 Minuten bei 70°C gerührt, gefolgt von 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur. Die Nanopartikel wurden durch Zentrifugieren (6700 G, 15 min) separiert und in 70 ml Wasser redispergiert. Dieser Schritt wurde wiederholt, wobei die Nanopartikel hier in Ethanol dispergiert wurden. Für den Dip-Coating-Prozess wurde, analog zu den ZnO-Nanopartikeln, eine Dispersion aus 500 mg Nanopartikel und 5 g PVP in 145 ml Ethanol hergestellt.

Literaturverzeichnis

- [1] WINTER, Eugen: Entwicklung und aktueller Stand der Hüftendoprothetik. Version: 2009. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-93936-8_74. In: WINTERMANTEL, Erich (Hrsg.) ; HA, Suk-Woo (Hrsg.): *Medizintechnik*. Berlin : Springer, 2009. – DOI 10.1007/978-3-540-93936-8_74. – ISBN 978-3-540-93935-1, S. 1667–1697
- [2] WENGLER, Annelene ; NIMPTSCH, Ulrike ; MANSKY, Thomas: Hip and knee replacement in Germany and the USA: analysis of individual inpatient data from German and US hospitals for the years 2005 to 2011. In: *Deutsches Ärzteblatt international* 111 (2014), Nr. 23-24, S. 407–416. <http://dx.doi.org/10.3238/arztebl.2014.0407>. – DOI 10.3238/arztebl.2014.0407. – ISSN 1866-0452
- [3] ASCHERL, R.: Infection management of megaimplants. In: *Der Orthopäde* 39 (2010), Nr. 10, S. 980–993. <http://dx.doi.org/10.1007/s00132-009-1570-z>. – DOI 10.1007/s00132-009-1570-z. – ISSN 0085-4530
- [4] SADOGLI, Patrick ; LIEBENSTEINER, Michael ; AGREITER, Mark ; LEITNER, Andreas ; BÖHLER, Nikolaus ; LABEK, Gerold: Revision surgery after total joint arthroplasty: a complication-based analysis using worldwide arthroplasty registers. In: *The Journal of Arthroplasty* 28 (2013), Nr. 8, S. 1329–1332. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arth.2013.01.012>. – DOI 10.1016/j.arth.2013.01.012. – ISSN 08835403
- [5] SHARKEY, Peter F. ; LICHSTEIN, Paul M. ; SHEN, Chao ; TOKARSKI, Anthony T. ; PARVIZI, Javad: Why are total knee arthroplasties failing today—has anything changed after 10 years? In: *The Journal of Arthroplasty* 29 (2014), Nr. 9, S. 1774–1778. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arth.2013.07.024>. – DOI 10.1016/j.arth.2013.07.024. – ISSN 08835403
- [6] MUHLHOFER, H. M. L. ; SCHAUWECKER, J. ; BANKE, I. J. ; EISENHART-ROTHE, R. von: Septic endoprosthesis exchange: Preoperative diagnosis and reimplantation. In: *Der Orthopäde* 44 (2015), Nr. 12, S. 946–951. <http://dx.doi.org/10.1007/s00132-015-3191-z>. – DOI 10.1007/s00132-015-3191-z. – ISSN 0085-4530

- [7] VAN DE BELT, H. ; NEUT, D. ; SCHENK, W. ; VAN HORN, J. R. ; VAN DER MEI, H. C. ; BUSSCHER, H. J.: Infection of orthopedic implants and the use of antibiotic-loaded bone cements. A review. In: *Acta orthopaedica Scandinavica* 72 (2001), Nr. 6, S. 557–571. <http://dx.doi.org/10.1080/000164701317268978>. – DOI 10.1080/000164701317268978. – ISSN 0001–6470
- [8] STEWART, Philip S. ; WILLIAM COSTERTON, J.: Antibiotic resistance of bacteria in biofilms. In: *The Lancet* 358 (2001), Nr. 9276, S. 135–138. [http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736\(01\)05321-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736(01)05321-1). – DOI 10.1016/S0140-6736(01)05321-1. – ISSN 01406736
- [9] BLESS, Hans-Holger (Hrsg.) ; KIP, Miriam (Hrsg.): *Weißbuch Gelenkersatz: Versorgungssituation bei endoprothetischen Hüft- und Knieoperationen in Deutschland*. [1. Aufl.]. Berlin and Heidelberg : Springer Open, 2017. – ISBN 9783662529041
- [10] JUN SUNG KIM: Antimicrobial effects of silver nanoparticles. In: *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* (2007), Nr. 1, S. 95–101
- [11] SALEM, Wesam ; LEITNER, Deborah R. ; ZINGL, Franz G. ; SCHRATTER, Gebhart ; PRASSL, Ruth ; GOESSLER, Walter ; REIDL, Joachim ; SCHILD, Stefan: Antibacterial activity of silver and zinc nanoparticles against *Vibrio cholerae* and enterotoxigenic *Escherichia coli*. In: *International journal of medical microbiology : IJMM* 305 (2015), Nr. 1, S. 85–95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmm.2014.11.005>. – DOI 10.1016/j.ijmm.2014.11.005. – ISSN 1618–0607
- [12] SEIL, Justin T. ; WEBSTER, Thomas J.: Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature. In: *International journal of nanomedicine* 7 (2012), S. 2767–2781. <http://dx.doi.org/10.2147/IJN.S24805>. – DOI 10.2147/IJN.S24805. – ISSN 1178–2013
- [13] SCHWARZ, Florian P. ; HAUSER-GERSPACH, Irmgard ; WALTIMO, Tuomas ; STRITZKER, Bernd: Antibacterial properties of silver containing diamond like carbon coatings produced by ion induced polymer densification. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2011), Nr. 20, S. 4850–4854. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.078>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2011.04.078. – ISSN 0257–8972
- [14] DEARNALEY, Geoffrey ; ARPS, James H.: Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review. In:

- Surface and Coatings Technology* 200 (2005), Nr. 7, S. 2518–2524. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.077>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2005.07.077. – ISSN 0257–8972
- [15] HAUERT, R. ; THORWARTH, K. ; THORWARTH, G.: An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications. In: *Surface and Coatings Technology* 233 (2013), S. 119–130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.015>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2013.04.015. – ISSN 0257–8972
- [16] MORSCHER, E. W.: *Endoprothetik*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1995. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-79298-4>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-79298-4>. – ISBN 978–3–642–79299–1
- [17] KNAHR, K. ; POSPISCHILL, M.: Künstlicher Hüftgelenkersatz heute - hohe Ansprüche an Material und Funktion. In: *Journal für Mineralstoffwechsel* 11 (2004), Nr. 1, S. 22–26
- [18] WINTERMANTEL, Erich (Hrsg.) ; HA, Suk-Woo (Hrsg.): *Medizintechnik: Interdisziplinarität Biokompatibilität Technologien Implantate Diagnostik Werkstoffe Zertifizierung Business*. 5., überarb. und erw. Aufl. Berlin : Springer, 2009. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-93936-8>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-93936-8>. – ISBN 978–3–540–93935–1
- [19] KRUKEMEYER, Manfred G. (Hrsg.): *Endoprothetik: Ein Leitfaden für den Praktiker: Literaturangaben*. 3., aktualisierte und erw. Aufl. Berlin : De Gruyter, 2013. – ISBN 3–11–028261–5
- [20] LIU, Kuan-Lin ; WU, Wen-Tien ; WANG, Jen-Hung ; YU, Tzai-Chiu ; WEN, Shu-Hui ; CHEN, Ing-Ho: When and how do prosthetic hips fail after total hip arthroplasties?-A retrospective study. In: *Journal of the Formosan Medical Association = Taiwan yi zhi* 115 (2016), Nr. 9, S. 786–793. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfma.2015.07.014>. – DOI 10.1016/j.jfma.2015.07.014. – ISSN 0929–6646
- [21] KURTZ, Steven M. ; ONG, Kevin L. ; SCHMIER, Jordana ; MOWAT, Fionna ; SALEH, Khaled ; DYBVIK, Eva ; KARRHOLM, Johan ; GARELLICK, Goran ; HAVELIN, Leif I. ; FURNES, Ove ; MALCHAU, Henrik ; LAU, Edmund: Future clinical and economic impact of revision total hip and knee arthroplasty. In: *The Journal of bone and joint surgery. American volume* 89 Suppl 3 (2007), S. 144–151. <http://dx.doi.org/10.2106/JBJS.G.00587>. – DOI 10.2106/JBJS.G.00587. – ISSN 0021–9355

- [22] DREES, Philipp ; ECKARDT, Anke ; GAY, Renate E. ; GAY, Steffen ; HUBER, Lars C.: Molecular pathways in aseptic loosening of orthopaedic endoprosthesis. In: *Biomedizinische Technik. Biomedical engineering* 53 (2008), Nr. 3, S. 93–103. <http://dx.doi.org/10.1515/BMT.2008.021>. – DOI 10.1515/BMT.2008.021. – ISSN 0013–5585
- [23] MAMALIS, Anastasios A. ; MARKOPOULOU, Cleopatra ; VROTSOS, Ioannis ; KOUTSILIRIERIS, Michael: Chemical modification of an implant surface increases osteogenesis and simultaneously reduces osteoclastogenesis: an in vitro study. In: *Clinical oral implants research* 22 (2011), Nr. 6, S. 619–626. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0501.2010.02027.x>. – DOI 10.1111/j.1600-0501.2010.02027.x. – ISSN 0905–7161
- [24] KADDICK, C. ; CATELAS, I. ; PENNEKAMP, P. H. ; WIMMER, M. A.: Implant wear and aseptic loosening. An overview. In: *Der Orthopade* 38 (2009), Nr. 8, S. 690–697. <http://dx.doi.org/10.1007/s00132-009-1431-9>. – DOI 10.1007/s00132-009-1431-9. – ISSN 0085–4530
- [25] WANG, Mark L. ; SHARKEY, Peter F. ; TUAN, Rocky S.: Particle bioreactivity and wear-mediated osteolysis. In: *The Journal of Arthroplasty* 19 (2004), Nr. 8, S. 1028–1038. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arth.2004.03.024>. – DOI 10.1016/j.arth.2004.03.024. – ISSN 08835403
- [26] PORAT, Manny ; PARVIZI, Javad ; SHARKEY, Peter F. ; BEREND, Keith R. ; LOMBARDI, Adolph V. JR ; BARRACK, Robert L.: Causes of failure of ceramic-on-ceramic and metal-on-metal hip arthroplasties. In: *Clinical orthopaedics and related research* 470 (2012), Nr. 2, S. 382–387. <http://dx.doi.org/10.1007/s11999-011-2161-y>. – DOI 10.1007/s11999-011-2161-y. – ISSN 0009–921X
- [27] HARSHA, A. P. ; JOYCE, Tom J.: Comparative wear tests of ultra-high molecular weight polyethylene and cross-linked polyethylene. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part H, Journal of engineering in medicine* 227 (2013), Nr. 5, S. 600–608. <http://dx.doi.org/10.1177/0954411913479528>. – DOI 10.1177/0954411913479528. – ISSN 0954–4119
- [28] CATELAS, Isabelle ; WIMMER, Markus A. ; UTZSCHNEIDER, Sandra: Polyethylene and metal wear particles: characteristics and biological effects. In: *Seminars in immunopathology* 33 (2011), Nr. 3, S. 257–271. <http://dx.doi.org/10.1007/s00281-011-0242-3>. – DOI 10.1007/s00281-011-0242-3. – ISSN 1863–2297

- [29] NABLO, Brian J. ; PRICHARD, Heather L. ; BUTLER, Renita D. ; KLITZMAN, Bruce ; SCHOENFISCH, Mark H.: Inhibition of implant-associated infections via nitric oxide release. In: *Biomaterials* 26 (2005), Nr. 34, S. 6984–6990. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.017>. – DOI 10.1016/j.biomaterials.2005.05.017. – ISSN 1878–5905
- [30] BONGARTZ, Tim ; HALLIGAN, Christine S. ; OSMON, Douglas R. ; REINALDA, Megan S. ; BAMLET, William R. ; CROWSON, Cynthia S. ; HANSEN, Arlen D. ; MATTESON, Eric L.: Incidence and risk factors of prosthetic joint infection after total hip or knee replacement in patients with rheumatoid arthritis. In: *Arthritis and rheumatism* 59 (2008), Nr. 12, S. 1713–1720. <http://dx.doi.org/10.1002/art.24060>. – DOI 10.1002/art.24060. – ISSN 0004–3591
- [31] KURTZ, Steven ; ONG, Kevin ; LAU, Edmund ; MOWAT, Fionna ; HALPERN, Michael: Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030. In: *The Journal of bone and joint surgery. American volume* 89 (2007), Nr. 4, S. 780–785. <http://dx.doi.org/10.2106/JBJS.F.00222>. – DOI 10.2106/JBJS.F.00222. – ISSN 0021–9355
- [32] SCHIERHOLZ, J. M. ; BEUTH, J.: Implant infections: a haven for opportunistic bacteria. In: *The Journal of hospital infection* 49 (2001), Nr. 2, S. 87–93. <http://dx.doi.org/10.1053/jhin.2001.1052>. – DOI 10.1053/jhin.2001.1052. – ISSN 0195–6701
- [33] GRISTINA, A.: Biomaterial-centered infection: Microbial adhesion versus tissue integration. In: *Science* 237 (1987), Nr. 4822, S. 1588–1595. <http://dx.doi.org/10.1126/science.3629258>. – DOI 10.1126/science.3629258. – ISSN 0036–8075
- [34] SANDERSON, P. J.: Infection in orthopaedic implants. In: *Journal of Hospital Infection* 18 (1991), S. 367–375. [http://dx.doi.org/10.1016/0195-6701\(91\)90043-8](http://dx.doi.org/10.1016/0195-6701(91)90043-8). – DOI 10.1016/0195–6701(91)90043–8. – ISSN 01956701
- [35] DEL POZO, Jose L. ; PATEL, Robin: Clinical practice. Infection associated with prosthetic joints. In: *The New England journal of medicine* 361 (2009), Nr. 8, S. 787–794. <http://dx.doi.org/10.1056/NEJMcp0905029>. – DOI 10.1056/NEJMcp0905029. – ISSN 0028–4793
- [36] DAVIES, Richard L. ; ETRIS, Samuel F.: The development and functions of silver in water purification and disease control. In: *Catalysis Today* 36 (1997), Nr. 1, S. 107–114.

- [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00203-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00203-9). – DOI 10.1016/S0920-5861(96)00203-9. – ISSN 09205861
- [37] BONDARENKO, Olesja ; JUGANSON, Katre ; IVASK, Angela ; KASEMETS, Kaja ; MORTIMER, Monika ; KAHRU, Anne: Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. In: *Archives of toxicology* 87 (2013), Nr. 7, S. 1181–1200. <http://dx.doi.org/10.1007/s00204-013-1079-4>. – DOI 10.1007/s00204-013-1079-4. – ISSN 0340-5761
- [38] NÄGELI, Karl W.: *Neue Denkschriften der Allg. Schweizerischen Gesellschaft für die Gesamten Naturwissenschaften*. Bd. Band 33, [Abh. 2]: *Über oligodynamische Erscheinungen in lebenden Zellen*. Basel : Kommissions-Verlag Georg, 1893
- [39] DAMM, C. ; MÜNSTEDT, H.: Kinetic aspects of the silver ion release from antimicrobial polyamide/silver nanocomposites. In: *Applied Physics A* 91 (2008), Nr. 3, S. 479–486. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-008-4434-1>. – DOI 10.1007/s00339-008-4434-1. – ISSN 0947-8396
- [40] ELKHAWASS, Elham A. ; MOHALLAL, Mahmoud E. ; SOLIMAN, Maha F.: Acute toxicity of different sizes of silver nanoparticles intraperitoneally injected in balb/c mice using two toxicological methods. In: *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 7 (2014), Nr. 2, S. 94–99. – ISSN 0975-1491
- [41] MA, Hongbo ; WILLIAMS, Phillip L. ; DIAMOND, Stephen A.: Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles—a review. In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 172 (2013), S. 76–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.08.011>. – DOI 10.1016/j.envpol.2012.08.011. – ISSN 0269-7491
- [42] SIRELKHATIM, Amna ; MAHMUD, Shahrom ; SEENI, Azman ; KAUS, Noor Haida M. ; ANN, Ling C. ; BAKHORI, Siti Khadijah M. ; HASAN, Habsah ; MOHAMAD, Dasmawati: Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. In: *Nano-Micro Letters* 7 (2015), Nr. 3, S. 219–242. <http://dx.doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>. – DOI 10.1007/s40820-015-0040-x. – ISSN 2311-6706
- [43] KITTLER, Stefanie: *Synthese, Löslichkeit und biologische Aktivität von Silber-Nanopartikeln*. 2009

- [44] LARA, Humberto H. ; AYALA-NUNEZ, Nilda V. ; IXTEPAN-TURRENT, Liliana ; RODRIGUEZ-PADILLA, Cristina: Mode of antiviral action of silver nanoparticles against HIV-1. In: *Journal of nanobiotechnology* 8 (2010), S. 1. <http://dx.doi.org/10.1186/1477-3155-8-1>. – DOI 10.1186/1477-3155-8-1. – ISSN 1477-3155
- [45] LU, L. ; SUN, R. W. ; CHEN, R. ; HUI, C. K. ; HO, C. M. ; LUK, J. M. ; LAU, G. K. ; CHE, C. M.: Silver nanoparticles inhibit hepatitis B virus replication. In: *Antiviral therapy* 13 (2008), Nr. 2, S. 253–262. – ISSN 1359-6535
- [46] SANDSTEAD, H. H.: Requirements and toxicity of essential trace elements, illustrated by zinc and copper. In: *The American journal of clinical nutrition* 61 (1995), Nr. 3 Suppl, S. 621S–624S. – ISSN 0002-9165
- [47] ROBERTSON, J.: Diamond-like amorphous carbon. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 37 (2002), Nr. 4-6, S. 129–281. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0). – DOI 10.1016/S0927-796X(02)00005-0. – ISSN 0927796X
- [48] STARYGA, E. ; BAŁ, G. W.: Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films. In: *Diamond and Related Materials* 14 (2005), Nr. 1, S. 23–34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2004.06.030>. – DOI 10.1016/j.diamond.2004.06.030. – ISSN 09259635
- [49] SCHWARZ, F. ; STRITZKER, B.: Plasma immersion ion implantation of polymers and silver-polymer nano composites. In: *Surface and Coatings Technology* 204 (2010), Nr. 12-13, S. 1875–1879. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.044>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2009.10.044. – ISSN 0257-8972
- [50] LIFSHITZ, Y. ; EDREI, R. ; HOFFMAN, A. ; GROSSMAN, E. ; LEMPET, G. D. ; BERTHOLD, J. ; SCHULTRICH, B. ; JÄGER, H. U.: Surface roughness evolution and growth mechanism of carbon films from hyperthermal species. In: *Diamond and Related Materials* 16 (2007), Nr. 10, S. 1771–1776. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2007.07.019>. – DOI 10.1016/j.diamond.2007.07.019. – ISSN 09259635
- [51] RONKAINEN, H. ; HOLMBERG, K.: Environmental and Thermal Effects on the Tribological Performance of DLC Coatings. Version:2008. http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1_6. In: DONNET, Christophe (Hrsg.): *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*. Boston,

- MA : Springer Science + Business Media LLC, 2008. – DOI 10.1007/978-0-387-49891-1_6. – ISBN 978-0-387-30264-5, S. 155–200
- [52] SEITZ, Jasmin A.: *Charakterisierung hoch belasteter amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffbeschichtungen zur tribologischen Anwendung auf Ventiltriebskomponenten*. 2012
- [53] HAINSWORTH, S. V. ; UHURE, N. J.: Diamond like carbon coatings for tribology: Production techniques, characterisation methods and applications. In: *International Materials Reviews* 52 (2013), Nr. 3, S. 153–174. <http://dx.doi.org/10.1179/174328007X160272>. – DOI 10.1179/174328007X160272. – ISSN 0950–6608
- [54] ERDEMIR, Ali ; DONNET, Christophe: Tribology of diamond-like carbon films: Recent progress and future prospects. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006), Nr. 18, S. R311–R327. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/39/18/R01>. – DOI 10.1088/0022-3727/39/18/R01. – ISSN 0022–3727
- [55] THORWARTH, Goetz ; SALDAMLI, Belma ; SCHWARZ, Florian ; JÜRGENS, Philipp ; LEIGGENER, Christoph ; SADER, Robert ; HAEBERLEN, Maik ; ASSMANN, Walter ; STRITZKER, Bernd: Biocompatibility of Doped Diamond-Like Carbon Coatings for Medical Implants. In: *Plasma Processes and Polymers* 4 (2007), Nr. S1, S. S364–S368. <http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200731001>. – DOI 10.1002/ppap.200731001. – ISSN 16128850
- [56] ANNE THOMSON, L. ; LAW, Frances C. ; RUSHTON, Neil ; FRANKS, J.: Biocompatibility of diamond-like carbon coating. In: *Biomaterials* 12 (1991), Nr. 1, S. 37–40. [http://dx.doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90129-X](http://dx.doi.org/10.1016/0142-9612(91)90129-X). – DOI 10.1016/0142-9612(91)90129-X. – ISSN 1878–5905
- [57] PARKER, T. L. ; PARKER, K. L. ; MCCOLL, I. R. ; GRANT, D. M. ; WOOD, J. V.: The biocompatibility of low temperature diamond-like carbon films: A transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and cytotoxicity study. In: *Diamond and Related Materials* 3 (1994), Nr. 8, S. 1120–1123. [http://dx.doi.org/10.1016/0925-9635\(94\)90104-X](http://dx.doi.org/10.1016/0925-9635(94)90104-X). – DOI 10.1016/0925-9635(94)90104-X. – ISSN 09259635
- [58] TANG, L. ; TSAI, C. ; GERBERICH, W. W. ; KRUCKEBERG, L. ; KANIA, D. R.: Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond. In: *Biomaterials* 16 (1995), Nr. 6, S. 483–488.

- [http://dx.doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)98822-V](http://dx.doi.org/10.1016/0142-9612(95)98822-V). – DOI 10.1016/0142-9612(95)98822-V. – ISSN 1878-5905
- [59] SAVVIDES, N.: Diamondlike amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering of graphite. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 3 (1985), Nr. 6, S. 2386. <http://dx.doi.org/10.1116/1.572887>. – DOI 10.1116/1.572887. – ISSN 07342101
- [60] KEUNECKE, M. ; WEIGEL, K. ; BEWILOGUA, K. ; CREMER, R. ; FUSS, H.-G.: Preparation and comparison of a-C: H coatings using reactive sputter techniques. In: *Thin Solid Films* 518 (2009), Nr. 5, S. 1465-1469. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.099>. – DOI 10.1016/j.tsf.2009.09.099. – ISSN 00406090
- [61] DONNET, Christophe (Hrsg.): *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. Boston, MA : Springer Science + Business Media LLC, 2008. <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1>. – ISBN 978-0-387-30264-5
- [62] PAPPAS, David L. ; SAENGER, Katherine L. ; BRULEY, John ; KRAKOW, William ; CUOMO, Jerome J. ; GU, Tieer ; COLLINS, Robert W.: Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films. In: *Journal of Applied Physics* 71 (1992), Nr. 11, S. 5675. <http://dx.doi.org/10.1063/1.350501>. – DOI 10.1063/1.350501. – ISSN 00218979
- [63] COLL, B. F. ; SATHRUM, P. ; AHARONOV, R. ; TAMOR, M. A.: Diamond-like carbon films synthesized by cathodic arc evaporation. In: *Thin Solid Films* 209 (1992), Nr. 2, S. 165-173. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90670-7](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(92)90670-7). – DOI 10.1016/0040-6090(92)90670-7. – ISSN 00406090
- [64] ANDERS, A. ; FONG, W. ; KULKARNI, A. V. ; RYAN, F. W. ; BHATTIA, C. S.: Ultrathin diamond-like carbon films deposited by filtered carbon vacuum arcs. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 29 (2001), Nr. 5, S. 768-775. <http://dx.doi.org/10.1109/27.964472>. – DOI 10.1109/27.964472. – ISSN 0093-3813
- [65] MICHLER, T. ; GRISCHKE, M. ; TRAU, I. ; BEWILOGUA, K. ; DIMIGEN, H.: DLC Films deposited by bipolar pulsed DC PACVD. In: *Diamond and Related Materials* 7 (1998), Nr. 2-5, S. 459-462. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00236-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00236-7). – DOI 10.1016/S0925-9635(97)00236-7. – ISSN 09259635

- [66] NAKAZAWA, Hideki ; KATOH, Shigeki ; ASAI, Yuhki ; MASHITA, Masao: Effects of Substrate Bias Voltage on Structural, Mechanical and Tribological Properties of Diamond-Like Carbon Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Using Methane and Argon Gases. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (2008), Nr. 1, S. 231–236. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.47.231>. – DOI 10.1143/JJAP.47.231. – ISSN 0021–4922
- [67] IANNO, N. J. ; DILLON, R. O. ; ALI, Abbas ; AHMAD, A.: Deposition of diamond-like carbon on a titanium biomedical alloy. In: *Thin Solid Films* 270 (1995), Nr. 1-2, S. 275–278. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06710-8](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)06710-8). – DOI 10.1016/0040–6090(95)06710–8. – ISSN 00406090
- [68] LEE, Kwang-Ryeol ; YONG EUN, Kwang ; KIM, Inyoung ; KIM, Jongryoul: Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels. In: *Thin Solid Films* 377-378 (2000), S. 261–268. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01429-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01429-2). – DOI 10.1016/S0040–6090(00)01429–2. – ISSN 00406090
- [69] ANDERS, André: *Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition*. New York : Wiley, 2000 (A Wiley-Interscience publication). – ISBN 0–471–24698–0
- [70] PAKPUM, C. ; PASAJA, N. ; SUANPOOT, P. ; BOONYAWAN, D. ; SRISANTITHUM, P. ; SILAWATSHANANAI, C. ; VILAITHONG, Thiraphat: Diamond-Like Carbon Formed by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition Technique on 304 Stainless Steel. In: *Solid State Phenomena* 107 (2005), S. 129–132. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.107.129>. – DOI 10.4028/www.scientific.net/SSP.107.129. – ISSN 1662–9779
- [71] KMETH, Ralf: *Ioneninduzierte Polymermodifikation zur Herstellung antimikrobiell wirksamer medizinischer Implantatbeschichtungen*. 2013
- [72] LINDHARD, J. ; SCHARFF, M.: Energy Dissipation by Ions in the kev Region. In: *Physical Review* 124 (1961), Nr. 1, S. 128–130. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.124.128>. – DOI 10.1103/PhysRev.124.128. – ISSN 0031–899X
- [73] LINDHARD, Jens ; SCHARFF, Morten ; SCHIØTT, Hans E.: *Notes on atomic collisions*. Bd. 2: *Range concepts and heavy ion ranges*. København : Munksgaard in Komm, 1963

- [74] BLOCH, F.: Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen. In: *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)* 81 (1933), Nr. 5-6, S. 363–376. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01344553>. – DOI 10.1007/BF01344553
- [75] BETHE, H.: Bremsformel für Elektronen relativistischer Geschwindigkeit. In: *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)* 76 (1932), Nr. 5-6, S. 293–299. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01342532>. – DOI 10.1007/BF01342532
- [76] ZIEGLER, J. F. ; MANOYAN, J. M.: The stopping of ions in compounds. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 35 (1988), Nr. 3-4, S. 215–228. [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90273-X](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(88)90273-X). – DOI 10.1016/0168-583X(88)90273-X. – ISSN 0168-583X
- [77] SCHWARZ, Florian P.: *Ioneninduzierte Umwandlung von Polymer-schichten zu diamantähnlichem Kohlenstoff mit darin enthaltenen Silber-Nanopartikeln*. 2010
- [78] ZIEGLER, James F. ; BIRSACK, Jochen P. ; LITTMARK, U.: *The stopping and ranges of ions in matter*. Bd. 1: *The stopping and range of ions in solids*. New York : Pergamon Pr, 1985. – ISBN 0-08-021603-X
- [79] LIFSHITZ, Y. ; KASI, S. R. ; RABALAIS, J. W. ; ECKSTEIN, W.: Subplantation model for film growth from hyperthermal species. In: *Physical Review B* 41 (1990), Nr. 15, S. 10468–10480. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.10468>. – DOI 10.1103/PhysRevB.41.10468. – ISSN 0163-1829
- [80] LIFSHITZ, Y.: Pitfalls in amorphous carbon studies. In: *Diamond and Related Materials* 12 (2003), Nr. 2, S. 130–140. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00014-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00014-1). – DOI 10.1016/S0925-9635(03)00014-1. – ISSN 09259635
- [81] HOFSSÄSS, H. ; FELDERMANN, H. ; MERK, R. ; SEBASTIAN, M. ; RONNING, C.: Cylindrical spike model for the formation of diamondlike thin films by ion deposition. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 66 (1998), Nr. 2, S. 153–181. <http://dx.doi.org/10.1007/s003390050652>. – DOI 10.1007/s003390050652. – ISSN 0947-8396
- [82] LIFSHITZ, Y.: Diamond-like carbon — present status. In: *Diamond and Related Materials* 8 (1999), Nr. 8-9, S. 1659–1676. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00087-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00087-4). – DOI 10.1016/S0925-9635(99)00087-4. – ISSN 09259635

- [83] SEITZ, F. ; KÖHLER, J. S.: Displacement of atoms during irradiation. In: *Solid state physics - Advances in Research and Application* (1956), Nr. 2, S. 305–448
- [84] ADEL, M. E. ; AMIR, O. ; KALISH, R. ; FELDMAN, L. C.: Ion-beam-induced hydrogen release from a-C: H: A bulk molecular recombination model. In: *Journal of Applied Physics* 66 (1989), Nr. 7, S. 3248. <http://dx.doi.org/10.1063/1.344116>. – DOI 10.1063/1.344116. – ISSN 00218979
- [85] MARÉE, C.H.M. ; VREDENBERG, A. M. ; HABRAKEN, F.H.P.M.: Mechanism of MeV ion induced hydrogen depletion from organic layers. In: *Materials Chemistry and Physics* 46 (1996), Nr. 2-3, S. 198–205. [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)80014-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80014-4). – DOI 10.1016/S0254-0584(97)80014-4. – ISSN 02540584
- [86] WALKER, S. R. ; DAVIES, J. A. ; FORSTER, J. S. ; WALLACE, S. G. ; KOCKELKOREN, A. C.: Radiation damage during heavy ion elastic recoil detection analysis of insulating materials. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 136-138 (1998), S. 707–712. [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00886-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00886-0). – DOI 10.1016/S0168-583X(97)00886-0. – ISSN 0168-583X
- [87] MÖLLER, W. ; BORGESSEN, P. ; SCHERZER, B.M.U.: Thermal and ion-induced release of hydrogen atoms implanted into graphite. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 19-20 (1987), S. 826–831. [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(87\)80165-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(87)80165-9). – DOI 10.1016/S0168-583X(87)80165-9. – ISSN 0168-583X
- [88] GALVÃO, J. R. ; LUCE, F. P. ; BAPTISTA, D. L. ; DA COSTA, M.E.M. M. ; LEPIENSKI, C. M. ; ZAWISLAK, F. C.: Ion irradiation effects on a-C: H, a-C:N:H and a-C:F:H films. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 249 (2006), Nr. 1-2, S. 409–413. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2006.04.040>. – DOI 10.1016/j.nimb.2006.04.040. – ISSN 0168-583X
- [89] BAPTISTA, D. L. ; ZAWISLAK, F. C.: Hard and sp²-rich amorphous carbon structure formed by ion beam irradiation of fullerene, a-C and polymeric a-C: H films. In: *Diamond and Related Materials* 13 (2004), Nr. 10, S. 1791–1801. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2004.04.006>. – DOI 10.1016/j.diamond.2004.04.006. – ISSN 09259635

- [90] FERRARI, A. C. ; LIBASSI, A. ; TANNER, B. K. ; STOLOJAN, V. ; YUAN, J. ; BROWN, L. M. ; RODIL, S. E. ; KLEINSORGE, B. ; ROBERTSON, J.: Density, sp³ fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy. In: *Physical Review B* 62 (2000), Nr. 16, S. 11089–11103. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.11089>. – DOI 10.1103/PhysRevB.62.11089. – ISSN 0163–1829
- [91] TAMOR, M. A. ; VASSELL, W. C.: Raman “fingerprinting” of amorphous carbon films. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), Nr. 6, S. 3823. <http://dx.doi.org/10.1063/1.357385>. – DOI 10.1063/1.357385. – ISSN 00218979
- [92] BOSS, Charles B. ; FREDEEN, Kenneth J.: *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*. 3. Perkin Elmer, Norwalk, 1999
- [93] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: *Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung: CVD- und PVD- Verfahren*. August 1992
- [94] VIDAKIS, N. ; ANTONIADIS, A. ; BILALIS, N.: The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. In: *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003), S. 481–485. [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00300-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00300-5). – DOI 10.1016/S0924-0136(03)00300-5. – ISSN 09240136
- [95] OETTEL, Heinrich: *Metallografie: Mit einer Einführung in die Keramografie*. 15., überarb. und erw. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – ISBN 978-3-527-32257-2
- [96] PUÉRTOLAS, J. A. ; MARTÍNEZ-MORLANES, M. J. ; MARISCAL, M. D. ; MEDEL, F. J.: Thermal and dynamic mechanical properties of vitamin E infused and blended ultra-high molecular weight polyethylenes. In: *Journal of Applied Polymer Science* 120 (2011), Nr. 4, S. 2282–2291. <http://dx.doi.org/10.1002/app.33454>. – DOI 10.1002/app.33454. – ISSN 00218995
- [97] MOHAMMED, Mohsin T. ; KHAN, Zahid A. ; SIDDIQUEE, Arshad N.: Surface Modifications of Titanium Materials for developing Corrosion Behavior in Human Body Environment: A Review. In: *Procedia Materials Science* 6 (2014), S. 1610–1618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.144>. – DOI 10.1016/j.mspro.2014.07.144. – ISSN 22118128

- [98] GUTENSOHN, K. ; BEYTHIEN, C. ; BAU, J. ; FENNER, T. ; GREWE, P. ; KOESTER, R. ; PADMANABAN, K. ; KUEHNL, P.: In Vitro Analyses of Diamond-like Carbon Coated Stents. In: *Thrombosis Research* 99 (2000), Nr. 6, S. 577–585. [http://dx.doi.org/10.1016/S0049-3848\(00\)00295-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0049-3848(00)00295-4). – DOI 10.1016/S0049-3848(00)00295-4. – ISSN 00493848
- [99] MARCIANO, F. R. ; LIMA-OLIVEIRA, D. A. ; DA-SILVA, N. S. ; DINIZ, A. V. ; CORAT, E. J. ; TRAVA-AIROLDI, V. J.: Antibacterial activity of DLC films containing TiO₂ nanoparticles. In: *Journal of colloid and interface science* 340 (2009), Nr. 1, S. 87–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.024>. – DOI 10.1016/j.jcis.2009.08.024. – ISSN 1095–7103
- [100] PAUKSCH, Linda ; ROHNKE, Marcus ; SCHNETTLER, Reinhard ; LIPS, Katrin S.: Silver nanoparticles do not alter human osteoclastogenesis but induce cellular uptake. In: *Toxicology Reports* 1 (2014), S. 900–908. <http://dx.doi.org/10.1016/j.toxrep.2014.10.012>. – DOI 10.1016/j.toxrep.2014.10.012. – ISSN 22147500
- [101] KARLSSON, Hanna L. ; CRONHOLM, Pontus ; HEDBERG, Yolanda ; TORNBERG, Malin ; BATTICE, Laura de ; SVEDHEM, Sofia ; WALLINDER, Inger O.: Cell membrane damage and protein interaction induced by copper containing nanoparticles—Importance of the metal release process. In: *Toxicology* 313 (2013), Nr. 1, S. 59–69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tox.2013.07.012>. – DOI 10.1016/j.tox.2013.07.012
- [102] CHALOUPIKA, Karla ; MALAM, Yogeshkumar ; SEIFALIAN, Alexander M.: Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications. In: *Trends in biotechnology* 28 (2010), Nr. 11, S. 580–588. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2010.07.006>. – DOI 10.1016/j.tibtech.2010.07.006. – ISSN 1879–3096
- [103] ALLAKER, R. P.: The use of nanoparticles to control oral biofilm formation. In: *Journal of dental research* 89 (2010), Nr. 11, S. 1175–1186. <http://dx.doi.org/10.1177/0022034510377794>. – DOI 10.1177/0022034510377794. – ISSN 1544–0591
- [104] AYDIN SEVINÇ, Berdan ; HANLEY, Luke: Antibacterial activity of dental composites containing zinc oxide nanoparticles. In: *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials* 94 (2010), Nr. 1, S. 22–31. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.31620>. – DOI 10.1002/jbm.b.31620. – ISSN 1552–4981

- [105] CAROLINE VOGEL: *Antibacterial metal ion release from nanoparticle containing diamond-like carbon modified surfaces and interaction of nanoparticles with lipid membranes*. Augsburg, Universität Augsburg, Master Thesis, 2015
- [106] BUCHEGGER, Sascha ; VOGEL, Caroline ; HERRMANN, Rudolf ; STRITZKER, Bernd ; WIXFORTH, Achim ; WESTERHAUSEN, Christoph: Antibacterial metal ion release from diamond-like carbon modified surfaces for novel multifunctional implant materials. In: *Journal of Materials Research* 31 (2016), Nr. 17, S. 2571–2577. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2016.275>. – DOI 10.1557/jmr.2016.275. – ISSN 0884–2914
- [107] ZHANG, Wen ; YAO, Ying ; SULLIVAN, Nicole ; CHEN, Yongsheng: Modeling the primary size effects of citrate-coated silver nanoparticles on their ion release kinetics. In: *Environmental science & technology* 45 (2011), Nr. 10, S. 4422–4428. <http://dx.doi.org/10.1021/es104205a>. – DOI 10.1021/es104205a. – ISSN 0013–936X
- [108] MEULENKAMP, Eric A.: Size Dependence of the Dissolution of ZnO Nanoparticles. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), Nr. 40, S. 7764–7769. <http://dx.doi.org/10.1021/jp982305u>. – DOI 10.1021/jp982305u. – ISSN 1520–6106
- [109] HO, Chi-Ming ; YAU, Sammi King-Woon ; LOK, Chun-Nam ; SO, Man-Ho ; CHE, Chi-Ming: Oxidative dissolution of silver nanoparticles by biologically relevant oxidants: a kinetic and mechanistic study. In: *Chemistry, an Asian journal* 5 (2010), Nr. 2, S. 285–293. <http://dx.doi.org/10.1002/asia.200900387>. – DOI 10.1002/asia.200900387. – ISSN 1861–471X
- [110] VISURI, T. ; KIVILUOTO, O.: Arthroscopic volume of the knee joint in young male adults. In: *Scandinavian journal of rheumatology* 15 (1986), Nr. 3, S. 251–254. – ISSN 0300–9742
- [111] CHERNOUSOVA, Svitlana ; EPPLE, Matthias: Silver as antibacterial agent: ion, nanoparticle, and metal. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 52 (2013), Nr. 6, S. 1636–1653. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201205923>. – DOI 10.1002/anie.201205923. – ISSN 1521–3773
- [112] ROY, Ritwik K. ; LEE, Kwang-Ryeol: Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: a review. In: *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials* 83 (2007), Nr.

- 1, S. 72–84. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.30768>. – DOI 10.1002/jbm.b.30768. – ISSN 1552–4981
- [113] ROY, Marcel E. ; WHITESIDE, Leo A. ; KATERBERG, Brian J.: Diamond-like carbon coatings enhance scratch resistance of bearing surfaces for use in joint arthroplasty: hard substrates outperform soft. In: *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials* 89 (2009), Nr. 2, S. 527–535. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.31244>.. – DOI 10.1002/jbm.b.31244.. – ISSN 1552–4981
- [114] CUI, Mingjun ; PU, Jibin ; ZHANG, Guangan ; WANG, Liping ; XUE, Qunji: The corrosion behaviors of multilayer diamond-like carbon coatings: Influence of deposition periods and corrosive medium. In: *RSC Adv* 6 (2016), Nr. 34, S. 28570–28578. <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA05527C>. – DOI 10.1039/C6RA05527C. – ISSN 2046–2069
- [115] MANSANO, R. D. ; MASSI, M. ; MOUSINHO, A. P. ; ZAMBOM, L. S. ; NETO, L. G.: Protective carbon layer for chemical corrosion of stainless steel. In: *Diamond and Related Materials* 12 (2003), Nr. 3-7, S. 749–752. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00270-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00270-4). – DOI 10.1016/S0925-9635(02)00270-4. – ISSN 09259635
- [116] CEMIN, F. ; BIM, L. T. ; MENEZES, C. M. ; MAIA DA COSTA, M.E.H. ; BAUMVOL, I.J.R. ; ALVAREZ, F. ; FIGUEROA, C. A.: The influence of different silicon adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD. In: *Surface and Coatings Technology* 283 (2015), S. 115–121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.031>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2015.10.031. – ISSN 0257–8972
- [117] WEI, Chehung ; YEN, Jui-Ying: Effect of film thickness and interlayer on the adhesion strength of diamond like carbon films on different substrates. In: *Diamond and Related Materials* 16 (2007), Nr. 4-7, S. 1325–1330. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2007.02.003>. – DOI 10.1016/j.diamond.2007.02.003. – ISSN 09259635
- [118] DELPLANCKE-OGLETREE, M.P ; MONTEIRO, O.R: Wear behavior of diamond-like carbon/metal carbide multilayers. In: *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998), S. 484–488. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00572-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00572-6). – DOI 10.1016/S0257-8972(98)00572-6. – ISSN 0257–8972
- [119] RINCON, C. ; ZAMBRANO, G. ; CARVAJAL, A. ; PRIETO, P. ; GALINDO, H. ; MARTINEZ, E. ; LOUSA, A. ; ESTEVE, J.: Tungsten carbide

- diamond-like carbon multilayer coatings on steel for tribological applications. In: *Surface and Coatings Technology* 148 (2001), Nr. 2-3, S. 277–283. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01360-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01360-3). – DOI 10.1016/S0257-8972(01)01360-3. – ISSN 0257-8972
- [120] SCHUSTER, Natascha: *Herstellung und Charakterisierung von diamant-ähnlichen Kohlenstoff Dick- und Multischichtsystemen*. Augsburg, Universität Augsburg, Master Thesis, 2016
- [121] BUCHEGGER, Sascha ; TAIBER, Jochen ; WIXFORTH, Achim ; WESTERHAUSEN, Christoph: Ion-induced surface modification of non-planar, insulating UHMWPE components. In: *In Vorbereitung* (2017)
- [122] KRAUSER, J. ; NIX, A.-K. ; GEHRKE, H.-G. ; HOFSSÄSS, H. ; TRAUTMANN, C. ; WEIDINGER, A. ; WÜNSCH, F. ; BRUNS, J.: Ion track lithography and graphitic nanowires in diamondlike carbon. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 26 (2008), Nr. 6, S. 2468–2472. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3010738>. – DOI 10.1116/1.3010738. – ISSN 0734211X
- [123] SORKIN, A. ; ADLER, Joan ; KALISH, R.: Computer simulations of damage due to passage of a heavy fast ion through diamond. In: *Physical Review B* 70 (2004), Nr. 6. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.064110>. – DOI 10.1103/PhysRevB.70.064110. – ISSN 0163-1829
- [124] CONWAY, N.M.J. ; FERRARI, A. C. ; FLEWITT, A. J. ; ROBERTSON, J. ; MILNE, W. I. ; TAGLIAFERRO, A. ; BEYER, W.: Defect and disorder reduction by annealing in hydrogenated tetrahedral amorphous carbon. In: *Diamond and Related Materials* 9 (2000), Nr. 3-6, S. 765–770. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00271-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00271-X). – DOI 10.1016/S0925-9635(99)00271-X. – ISSN 09259635
- [125] WEI, Q. ; NARAYAN, R. J. ; SHARMA, A. K. ; SANKAR, J. ; NARAYAN, J.: Preparation and mechanical properties of composite diamond-like carbon thin films. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 17 (1999), Nr. 6, S. 3406. <http://dx.doi.org/10.1116/1.582074>. – DOI 10.1116/1.582074. – ISSN 07342101
- [126] BONETTI, L. F. ; CAPOTE, G. ; SANTOS, L. V. ; CORAT, E. J. ; TRAVA-AIROLDI, V. J.: Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. In: *Thin Solid Films* 515 (2006), Nr. 1, S. 375–

379. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.154>. – DOI 10.1016/j.tsf.2005.12.154. – ISSN 00406090
- [127] WANG, Peng ; WANG, Xia ; XU, Tao ; LIU, Weimin ; ZHANG, Junyan: Comparing internal stress in diamond-like carbon films with different structure. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), Nr. 17, S. 6899–6903. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.02.069>. – DOI 10.1016/j.tsf.2007.02.069. – ISSN 00406090
- [128] SHEEJA, D. ; TAY, B.K ; LEONG, K.W ; LEE, C.H: Effect of film thickness on the stress and adhesion of diamond-like carbon coatings. In: *Diamond and Related Materials* 11 (2002), Nr. 9, S. 1643–1647. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00109-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00109-7). – DOI 10.1016/S0925-9635(02)00109-7. – ISSN 09259635
- [129] DONG, Liang-chang ; HOFFMAN, Allan S.: A novel approach for preparation of pH-sensitive hydrogels for enteric drug delivery. In: *Journal of Controlled Release* 15 (1991), Nr. 2, S. 141–152. [http://dx.doi.org/10.1016/0168-3659\(91\)90072-L](http://dx.doi.org/10.1016/0168-3659(91)90072-L). – DOI 10.1016/0168-3659(91)90072-L. – ISSN 01683659
- [130] QIU, Yong ; PARK, Kinam: Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. In: *Advanced Drug Delivery Reviews* 53 (2001), Nr. 3, S. 321–339. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00203-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00203-4). – DOI 10.1016/S0169-409X(01)00203-4
- [131] GUPTA, Piyush ; VERMANI, Kavita ; GARG, Sanjay: Hydrogels: From controlled release to pH-responsive drug delivery. In: *Drug Discovery Today* 7 (2002), Nr. 10, S. 569–579. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6446\(02\)02255-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6446(02)02255-9). – DOI 10.1016/S1359-6446(02)02255-9. – ISSN 13596446
- [132] MENG, Huan ; XUE, Min ; XIA, Tian ; ZHAO, Yan-Li ; TAMANOI, Fuyuhiko ; STODDART, J. F. ; ZINK, Jeffrey I. ; NEL, Andre E.: Autonomous in vitro anticancer drug release from mesoporous silica nanoparticles by pH-sensitive nanovalves. In: *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010), Nr. 36, S. 12690–12697. <http://dx.doi.org/10.1021/ja104501a>. – DOI 10.1021/ja104501a. – ISSN 1520-5126
- [133] ROSENGART, Axel J. ; KAMINSKI, Michael D. ; CHEN, Haitao ; CAVINESS, Patricia L. ; EBNER, Armin D. ; RITTER, James A.: Magnetizable implants and functionalized magnetic carriers: A novel approach for noninvasive yet targeted drug delivery. In: *Jour-*

- nal of Magnetism and Magnetic Materials* 293 (2005), Nr. 1, S. 633–638. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.01.087>. – DOI 10.1016/j.jmmm.2005.01.087. – ISSN 03048853
- [134] LETTINGTON, Alan H.: Applications of diamond-like carbon thin films. In: *Carbon* 36 (1998), Nr. 5-6, S. 555–560. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00062-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00062-1). – DOI 10.1016/S0008-6223(98)00062-1. – ISSN 00086223
- [135] GRILL, A.: Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview. In: *Diamond and Related Materials* 12 (2003), Nr. 2, S. 166–170. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00018-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00018-9). – DOI 10.1016/S0925-9635(03)00018-9. – ISSN 09259635
- [136] MARCIANO, F. R. ; BONETTI, L. F. ; SANTOS, L. V. ; DA-SILVA, N. S. ; CORAT, E. J. ; TRAVA-AIROLDI, V. J.: Antibacterial activity of DLC and Ag-DLC films produced by PECVD technique. In: *Diamond and Related Materials* 18 (2009), Nr. 5-8, S. 1010–1014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2009.02.014>. – DOI 10.1016/j.diamond.2009.02.014. – ISSN 09259635
- [137] JIN, T. ; SUN, D. ; SU, J. Y. ; ZHANG, H. ; SUE, H-J: Antimicrobial efficacy of zinc oxide quantum dots against *Listeria monocytogenes*, *Salmonella Enteritidis*, and *Escherichia coli* O157:H7. In: *Journal of food science* 74 (2009), Nr. 1, S. M46–52. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2008.01013.x>. – DOI 10.1111/j.1750-3841.2008.01013.x. – ISSN 1750-3841
- [138] XIE, Yanping ; HE, Yiping ; IRWIN, Peter L. ; JIN, Tony ; SHI, Xianming: Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni*. In: *Applied and environmental microbiology* 77 (2011), Nr. 7, S. 2325–2331. <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.02149-10>. – DOI 10.1128/AEM.02149-10. – ISSN 1098-5336
- [139] SALIANI, Mahsa ; JALAL, Razieh ; KAFSHDARE GOHARSHADI, Elaheh: Effects of pH and Temperature on Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanofluid Against *Escherichia coli* O157: H7 and *Staphylococcus aureus*. In: *Jundishapur journal of microbiology* 8 (2015), Nr. 2, S. e17115. <http://dx.doi.org/10.5812/jjm.17115>. – DOI 10.5812/jjm.17115. – ISSN 2008-3645
- [140] STEEN, K. H. ; STEEN, A. E. ; REEH, P. W.: A dominant role of acid pH in inflammatory excitation and sensitization of nociceptors in rat skin, in

- vitro. In: *The Journal of neuroscience : the official journal of the Society for Neuroscience* 15 (1995), Nr. 5 Pt 2, S. 3982–3989. – ISSN 0270–6474
- [141] PUNNIA-MOORTHY, A.: Evaluation of pH changes in inflammation of the subcutaneous air pouch lining in the rat, induced by carrageenan, dextran and staphylococcus aureus. In: *Journal of Oral Pathology and Medicine* 16 (1987), Nr. 1, S. 36–44. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0714.1987.tb00674.x>. – DOI 10.1111/j.1600–0714.1987.tb00674.x. – ISSN 0904–2512
- [142] SVEN FUCHS: *Intelligent antibacterial coatings for medical implants*. Augsburg, Universität Augsburg, Masterarbeit, 2017
- [143] BUCHEGGER, Sascha ; FUCHS, SVEN, HERRMANN, RUDOLF ; GORZELANNY, Christian ; OBERMEIER, Andreas ; STRITZKER, B. ; WIXFORTH, Achim ; WESTERHAUSEN, Christoph: Quasi-intelligent antimicrobial efficacy employing pH-sensitive ZnO-doped DLC coatings. In: *In Vorbereitung* (2017)
- [144] GORZELANNY, Christian ; K METH, Ralf ; OBERMEIER, Andreas ; BAUER, Alexander T. ; HALTER, Natalia ; KUMPEL, Katharina ; SCHNEIDER, Matthias F. ; WIXFORTH, Achim ; GOLLWITZER, Hans ; BURGKART, Rainer ; STRITZKER, Bernd ; SCHNEIDER, Stefan W.: Silver nanoparticle-enriched diamond-like carbon implant modification as a mammalian cell compatible surface with antimicrobial properties. In: *Scientific reports* 6 (2016), S. 22849. <http://dx.doi.org/10.1038/srep22849>. – DOI 10.1038/srep22849. – ISSN 2045–2322
- [145] GE, Shirong ; WANG, Shibo ; HUANG, Xiaolong: Increasing the wear resistance of UHMWPE acetabular cups by adding natural biocompatible particles. In: *Wear* 267 (2009), Nr. 5-8, S. 770–776. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2009.01.057>. – DOI 10.1016/j.wear.2009.01.057. – ISSN 00431648
- [146] MINODA, Yukihide ; KOBAYASHI, Akio ; IWAKI, Hiroyoshi ; IWAKIRI, Kentarou ; INORI, Fumiaki ; SUGAMA, Ryo ; IKEBUCHI, Mitsuhiko ; KADOYA, Yoshinori ; TAKAOKA, Kunio: In vivo analysis of polyethylene wear particles after total knee arthroplasty: the influence of improved materials and designs. In: *The Journal of bone and joint surgery. American volume* 91 Suppl 6 (2009), S. 67–73. <http://dx.doi.org/10.2106/JBJS.I.00447>. – DOI 10.2106/JBJS.I.00447. – ISSN 0021–9355
- [147] LERF, Reto ; ZURBRÜGG, Daniel ; DELFOSSE, Daniel: Use of vitamin E to protect cross-linked UHMWPE from oxi-

- dation. In: *Biomaterials* 31 (2010), Nr. 13, S. 3643–3648. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.076>. – DOI 10.1016/j.biomaterials.2010.01.076. – ISSN 1878–5905
- [148] ORAL, Ebru ; MURATOGLU, Orhun K.: Vitamin E diffused, highly cross-linked UHMWPE: a review. In: *International Orthopaedics* 35 (2011), Nr. 2, S. 215–223. <http://dx.doi.org/10.1007/s00264-010-1161-y>. – DOI 10.1007/s00264-010-1161-y. – ISSN 0341–2695
- [149] TAIBER, Jochen: *Ioneninduzierte Oberflächenmodifikation von nicht-planaren, dielektrischen UHMWPE-Komponenten*. Augsburg, Universität Augsburg, Diss., 2017
- [150] STROTH, Ulrich: *Plasmaphysik: Phänomene, Grundlagen, Anwendungen*. 1. Aufl. Wiesbaden : Vieweg & Teubner, 2011. – ISBN 978–3–8348–8326–1
- [151] KIENEL, Gerhard: *Vakuumbeschichtung*. Düsseldorf : VDI-Verl.. – ISBN 3–540–63355–3
- [152] MESYATS, G. A.: Ecton mechanism of the vacuum arc cathode spot. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 23 (1995), Nr. 6, S. 879–883. <http://dx.doi.org/10.1109/27.476469>. – DOI 10.1109/27.476469. – ISSN 0093–3813
- [153] BROWN, I. G. ; GODECHOT, X.: Vacuum arc ion charge-state distributions. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 19 (1991), Nr. 5, S. 713–717. <http://dx.doi.org/10.1109/27.108403>. – DOI 10.1109/27.108403. – ISSN 0093–3813
- [154] DEMIR, Mustafa M. ; MUÑOZ-ESPÍ, Rafael ; LIEBERWIRTH, Ingo ; WEGNER, Gerhard: Precipitation of monodisperse ZnO nanocrystals via acid-catalyzed esterification of zinc acetate. In: *J. Mater. Chem.* 16 (2006), Nr. 28, S. 2940–2947. <http://dx.doi.org/10.1039/B601451H>. – DOI 10.1039/B601451H. – ISSN 0959–9428
- [155] HERRMANN, Rudolf ; GARCIA-GARCIA, F. J. ; RELLER, Armin: Rapid degradation of zinc oxide nanoparticles by phosphate ions. In: *Beilstein journal of nanotechnology* 5 (2014), S. 2007–2015. <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.5.209>. – DOI 10.3762/bjnano.5.209. – ISSN 2190–4286
- [156] CHOWDHURY, Partha P. ; SHAIK, Aabid H. ; CHAKRABORTY, Jayanta: Preparation of stable sub 10nm copper nanopowders redispersible in polar and non-polar solvents. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 466 (2015), S. 189–

196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.031>. – DOI
10.1016/j.colsurfa.2014.10.031. – ISSN 09277757

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit beruflich oder privat in irgendeiner Form unterstützt haben:

- Prof. em. Dr. Bernd Stritzker ganz besonders dafür, dass er sich trotz seiner Emeritierung sehr dafür eingesetzt hat, dieses Projekt zu ermöglichen und mir damit erst die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit anzufertigen.
- Prof. Dr. Achim Wixforth für meine „Adoption“ am Lehrstuhl. Für die stets sehr freundliche Unterstützung während meiner Zeit am Lehrstuhl und für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Dr. Christoph Westerhausen (a.k.a. Dr. Chris und bald ganz sicher Prof. Chris) für die stets motivierende Art und das allzeit offene Ohr bei sämtlichen Fragen und Problemen. Für die lockere und humorvolle Art und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre in der Biophysikgruppe.
- Caroline Vogel, Natascha Schuster, Jochen Taiber, Swetlana Schwab und Sven Fuchs für die Unterstützung, die gewonnenen Erkenntnisse und den Spaß bei der Arbeit.
- Dr. Rudolf Herrmann für die Unterstützung bei chemischen Fragen und Problemen, die TEM-Bilder und viele anregende Diskussionen.
- Den Projektpartnern in München, Mannheim (bzw. jetzt Hamburg) und Tuttlingen für die angenehme Zusammenarbeit und die vielen anregenden Diskussionen.
- Michael Weigl und Michael Mayr für die technische Unterstützung bei den Raman-Messungen.
- Dem technischen Team des Lehrstuhls, Sidonie Lieber, Alexander Hupfer, Olga Ustinov, Adrian Mainka, Andreas Spörhase und auch bei Dr. Andreas Hörner für die Unterstützung bei Bestellungen, oder bei Problemen mit der Technik, der Chemie oder der Informatik.
- Den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls Experimentalphysik 4, Wolfgang Reiber, Birgit Knoblich, Wolfgang Brückner und Olga Lik für die

die technische Unterstützung, die Präparation der TEM-Proben und die Implantation.

- Dem Team des AMU für die Unterstützung in der Anfangsphase.
- Den Mitbewohnern von 308 für die tolle und lustige Zeit und das ein oder andere Bier.
- Dem gesamten Lehrstuhl EP1 für einige unvergessliche Tage in der Geislinger Hütte, in Bärnau und in Venedig, und für ganz viele unvergessliche Tage in Augsburg.
- Meiner Familie für die (persönliche, finanzielle und manchmal auch kulinarische) Unterstützung während meines Studiums und während meiner Promotion.
- Last but not least Daniela Jäkel für die schöne Zeit und die Nachhilfe in Orthographie und Grammatik.