

stawiono na RYS. 3. Wyniki pomiarów potencjostatycznych wskazują (RYS. 3), że próbka ze stopu magnezu AZ31 z warstwą węglową posiadała około 250% wyższą wartość potencjału przebicia (krzywa - 2), w porównaniu do próbki bez tej warstwy (krzywa - 1). Ten fakt potwierdza istotny wzrost odporności korozyjnej próbki z warstwą węglową wytworzoną metodą PACVD.

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania umożliwiły wytworzenie warstw węglowych na stopie magnezu AZ31 metodą PACVD oraz sprawdzenie ich właściwości użytkowych. Dokonano identyfikacji wytworzonych warstw węglowych na powierzchni próbek ze stopu magnezu oraz określono ich grubość (wynoszącą około  $0,5 \mu\text{m}$ ). Wytworzone tą metodą warstwy węglowe wykazywały istotny wzrost odporności korozyjnej. Cecha ta znacznie podnosi przydatność stopów magnezu w zastosowaniach medycznych, zwłaszcza w implantologii, gdzie dodatkowym atutem jest niska masa stopów.

**RYS. 3. Porównanie krzywych potencjostatycznych próbek ze stopu magnezu AZ31: 1 - próbek przygotowanych do wytwarzania warstw węglowych metodą PACVD, 2 - próbek z wytworzoną na ich powierzchni warstwą węglową.**  
**FIG. 3. Comparison of potentiostatic curves for AZ31 magnesium alloy samples: 1 - sample prepared for manufacturing of carbon layer, 2 - sample with manufactured on its surface carbon layer using PACVD method.**

## Summary

The investigations carried out have enabled to manufacture carbon layers on AZ31 magnesium alloy using PACVD method and test their operational properties.

Also the identification of manufactured carbon layers on surfaces of AZ31 magnesium alloy samples and estimation of their thickness (equal to about  $0,5 \mu\text{m}$ ) have been done. Manufactured carbon layers using PACVD method have been characterized by very good corrosion resistance, what is very important for medical application especially for implantology.

## Piśmiennictwo

## References

- [1] Hollstein F., Wiedemann R., Scholz J.: Characteristics of PVD-Coatings on AZ31hp Magnesium Alloys. Proceedings of 29th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. California, USA, 2002.
- [2] Gołąbczak M., Couvrat P.: Investigations of carbon layers manufactured on magnesium alloys using PACVD method. Investigation Report, Ecam 2004.
- [3] Gołąbczak M., Niedzielski P.: Wytwarzanie warstw nanokrystalicznego diamentu na stopie magnezu. Wybrane zagadnienia obróbek skoncentrowanym strumieniem energii, Bydgoskie Towarzystwo Naukowe, Bydgoszcz 2003 s. 260-265.
- [4] Gray J.E., Luan B.: Protective Coatings on Magnesium and its alloys-a critical review. Journal of Alloys and Compounds, no 336/2002, pp. 88-113.

## WYTWARZANIE WARSTW WĘGLOWYCH W NOWYM REAKTORZE MW/RF

W. KACZOROWSKI, P. NIEDZIELSKI, S. MITURA

CENTRUM DOSKONAŁOŚCI NANODIAM,  
 ZAKŁAD INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ,  
 INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA ŁÓDZKA  
 WITEKK@P.LODZ.PL

### Streszczenie

Warstwy węglowe wytworzono metodą dwuczęstotliwościową (MW/RF PCVD - microwave and radio frequency plasma chemical vapor deposition) z zastosowaniem częstotliwości radiowej i mikrofalowej. Optymalizacja parametrów procesu umożliwiła nanoszenie jednorodnych powłok na stali AISI 316 L. War-

## MANUFACTURE OF CARBON COATING FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS IN A NEW MW/RF REACTOR

W. KACZOROWSKI, P. NIEDZIELSKI, S. MITURA

CENTRE OF EXCELLENCE NANODIAM,  
 BIOMEDICAL ENGINEERING DIVISION,  
 INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE,  
 TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, POLAND, WITEKK@P.LODZ.PL

### Abstract

Carbon films were prepared in microwave and radio frequency plasma reactor using dual frequency

stwy zostały wytworzone przy wykorzystaniu różnych mieszanin gazów (metanu -  $\text{CH}_4$  albo metanu z argonem -  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ ). Analiza morfologii i struktury uzyskanych powłok przeprowadzona została z wykorzystaniem technik: mikroskopu optycznego, skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i mikroskopu sił atomowych (AFM). Do identyfikacji składu fazowego wytwarzanych warstw zastosowano spektroskopię ramanowską. W pracy tej zostały opisane szczegóły eksperymentu oraz uzyskane wyniki.

**Słowa kluczowe:** warstwy węglowe, technika MW/RF PCVD, nanokrystaliczny diament [Inżynieria Biomateriałów, 43-44, (2005), 28-31]

## Wstęp

Warstwy węglowe nanoszone są na różnorodnych podłożach z zastosowaniem wielu fizycznych [1, 2] i chemicznych [3,4] technik wytwarzania. Powłoki w postaci nanokrystalicznego diamentu (NCD) posiadają bardzo interesujące właściwości, takie jak: wysoką twardość i odporność na zużycie, niski współczynnik tarcia, chemiczną obojętność oraz dobrą biokompatybilność. Kombinacja wymienionych właściwości sprawia, że warstwy te są atrakcyjnym materiałem dla zastosowań biomedycznych [5, 6]. Właściwości powłok węglowych zależą od stosunku pomiędzy ilością występujących w warstwie atomów o hybrydyzacji  $\text{sp}^2$  (wiązań typu grafitowego) i  $\text{sp}^3$  (wiązań typu diamentowego).

Obiecujące medyczne zastosowania warstw węglowych wytwarzanych metodą RF PCVD (radio frequency plasma chemical vapor deposition) zostały potwierdzone w badaniach Mitury i Niedzielskiego [7, 8]. W prezentowanej pracy analizowano powłoki węglowe wytwarzane w reaktorze MW/RF.

## Szczegóły eksperymentu

### Przygotowanie próbek

Zastosowane w prezentowanej pracy podłoża ze stali AISI 316 L szlifowano, elektropolerowano, czyszczono metanolem w łaźni ultradźwiękowej i suszono. Każdy proces wytwarzania poprzedzało 10 minutowe czyszczenie powierzchni z użyciem obojętnej plazmy argonowej w komorze reaktora.

### Stanowisko eksperymentalne

W badaniach analizowano warstwy węglowe naniesione z zastosowaniem nowego systemu wytwarzania MW/RF PCVD, którego schemat i widok pokazano na RYSUNKACH 1 i 2.

Podczas procesów zastosowano szerokie zakresy parametrów: moc mikrofalową od 0 do 250 W, moc RF od 0 do 500 W, odpowiadającą poziomowi potencjału autopolaryzacji od 0 do 700 V. Próbkę montowano na elektrodzie (o średnicy 200 mm), do której został podłączony generator o częstotliwości radiowej 13,56 MHz. Moc MW była dostarczana przez kwarcową rurę umieszczoną w górnej części reaktora, po przeciwnej stronie elektrody. Metan ( $\text{CH}_4$ ), albo mieszaninę metanu z argonem ( $\text{CH}_4/\text{Ar}$ ), doprowadzano do reaktora z przepływami 20-80 sccm ( $0,33-1,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ). Metan jako gaz roboczy rozpraszano prysznicem, który znajdował się blisko uchwytu na próbki. Argon, gaz plazmotwórczy, dostarczano przez rurę kwarcową. Komorę reaktora odpompowywano do ciśnienia około kilku Pa. Podczas procesów kontrolowano: całkowite ciśnienie, moc częstotliwości radiowej i mikrofalowej, przepływy gazów Ar i  $\text{CH}_4$  oraz czas wytwarzania. Każdorazowo moc RF i MW była tak dostosowywana, aby osiągnąć minimalną wartość mocy odbitej.

method (MW/RF PCVD -microwave and radio frequency plasma chemical vapour deposition). The parameters of the deposition were optimised to get uniform films on the stainless steel AISI 316 L. These films were obtained from different mixtures of gases (methane -  $\text{CH}_4$  or methane/argon-  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ ). Optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) techniques were used to analyse the morphology and structure of deposited layers. Raman spectroscopy was performed to identify phases present in the films. In this paper experimental details and results were described.

**Key words:** carbon layers, MW/RF PCVD technique, nanocrystalline diamond [Engineering of Biomaterials, 43-44, (2005), 28-31]

## Introduction

Carbon coatings are deposited on various substrates by many of physical [1, 2] and chemical [3, 4] vapour deposition techniques. Nanocrystalline diamond (NCD) have very interesting characteristics such as: high hardness and wear resistance, low friction coefficient, chemical inertness and good biocompatibility. A combination of these properties makes carbon film very attractive material for biomedical applications [5, 6]. Properties of carbon coatings strongly depend on the balance between  $\text{sp}^2$  (graphite type bonds) and  $\text{sp}^3$  (diamond type tetragonal bonds) hybridization of the atoms in the carbon layer. The promising medical applications of the carbon coatings deposited by RF PCVD (radio frequency plasma chemical vapour deposition) method, elaborated at the Technical University of Lodz, have been confirmed in Mitura and Niedzielski investigations [7, 8]. In the preliminary work we have studied NCD coatings produced by the new deposition technique MW/RF PCVD.

## Experimental details

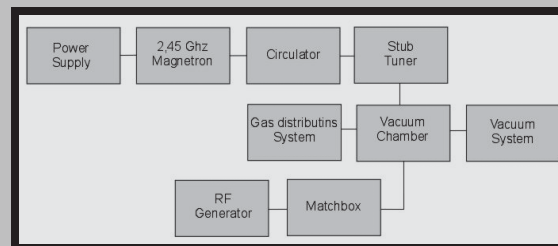
### Sample preparation

Stainless steel AISI 316 L substrates used in the present study were machined, electropolished, ultrasonically cleaned in methanol and dried. Prior to NCD deposition, the surface were cleaned in an argon inert plasma in the vacuum chamber for 10 minutes.

### Experimental equipment

In the preliminary work we have studied NCD coating produced by the new deposition technique MW/RF PCVD. A schematic diagram and the picture of plasma MW/RF PCVD system used in this study was shown in FIGURES 1 and 2.

In investigations a wide range of parameters: microwave power from 0 to 250 W, RF power from 0 to 500W, corresponding to bias voltage values in range from 0 to -700V



RYS. 1. Schemat systemu MW/RF PCVD.  
FIG. 1. Schematic diagram of the MW/RF PCVD system.

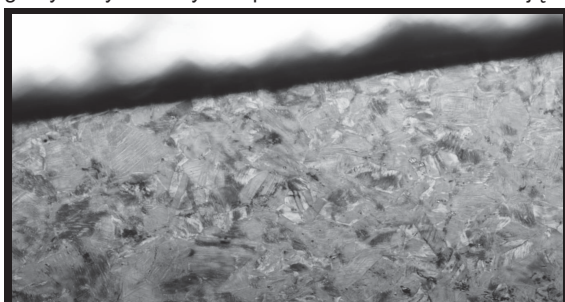


RYS. 2. Widok systemu MW/RF PCVD.  
FIG. 2. A view of the MW/RF PCVD system.

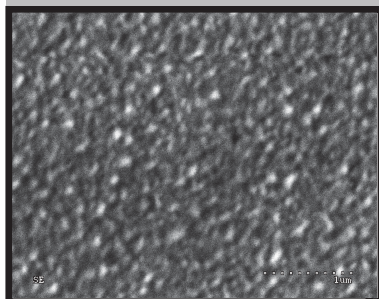
## Wyniki

Wstępna analiza wytworzonych warstw została przeprowadzona w oparciu o mikroskop optyczny. Badania te potwierdziły, że możliwe było nanoszenie jednolitych powłok (RYS. 3).

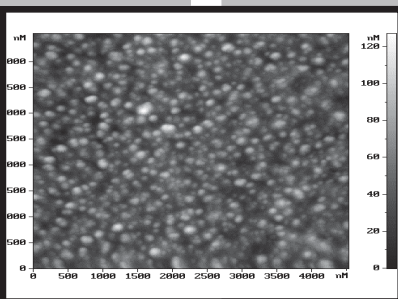
Na RYSUNKU 4A pokazano zdjęcie SEM warstw węglowych wytworzonych w plazmie MW/RF. Ta interesująca



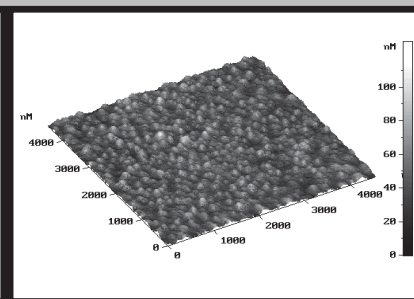
RYS. 3. Widok warstwy węglowej. Powiększenie 20x.  
FIG. 3. A view of carbon layers. Magnification 20x.



RYS. 4A. Obraz SEM warstwy węglowej z plazmy MW/RF.  
FIG. 4A. SEM picture of carbon coating deposited by MW/RF plasma.



RYS. 4B. Obraz AFM warstwy węglowej z plazmy MW/RF.  
FIG. 4B. AFM picture of carbon coating deposited by MW/RF plasma.



have been used. The substrates were mounted on the electrode (200 mm diameter). A radio-frequency generator, with an operating frequency 13.56 MHz, was connected to electrode. The MW power was applied through a quartz tube, which is on the top of the stainless steel reactor, opposite the RF electrode. Methane -  $\text{CH}_4$  or methane/argon -  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  mixtures were introduced into the reactor at flow rate 20 - 80 sccm ( $0.33 - 1.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ). Methane was used as a precursor gas and was introduced in the shower close to the substrate holder. Argon - plasma gas was fed into the quartz tube. The chamber was evacuated to the pressure of several Pa. The total pressure, microwave power, radio frequency power, Ar and  $\text{CH}_4$  flow rate and time of deposition were controlled. The MW and RF power were adjusted till the reflected power was brought to minimum.

## Results

For preliminary analysis of manufactured carbon films the optical microscope has been used. This investigations have shown, that it was possible to create the uniform coatings (FIG. 3).

SEM image of carbon coatings manufactured in MW/RF plasma, was shown in FIGURE 4A. These interesting nanostructures were confirmed on the AFM image (FIG.4B). The typical values for roughness in these carbon films were varied from 10 to 12 nm. The size of grains was varied from 80 to 200 nm

Raman measurements of NCD films were performed with a T-64000 Yobin-Yvon spectrometer using a 514.5 nm argon ion laser light. The Raman spectra of carbon films deposited by MW/RF PCVD process with different  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  mixtures were fitted using Gauss-Lorentz curves with two peaks as shown in FIGURE 5 and 6.

The spectrum of NCD films was dominated by the G (graphite) peak at  $1590 \text{ cm}^{-1}$  and D (diamond) peak around  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . These results have shown, that there was possibility to create NCD coatings with high  $\text{sp}^3$  bond connect. It was found, that the argon concentration about 40% in  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  mixture promoted formation of the  $\text{sp}^3$  hybridization. The investigations characterized the intensity ratio of the D band to the G band (ID/IG) in the Raman spectra. It was noted, that the ID/IG increased from 1.61 (for films deposited from  $\text{CH}_4$ ) to 1.75 (for films deposited from  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  mixtures).

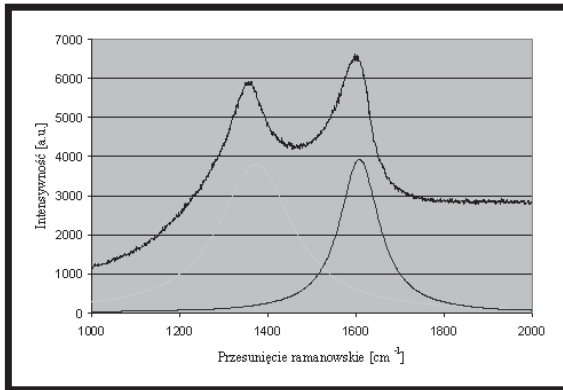
## Conclusions

New MW/RF reactor have been successfully used to deposit of carbon films. The investigations have shown,

nanostruktura została potwierdzona także na zdjęciach AFM (RYS. 4B). Typowa wartość chropowatości prezentowanych powłok wahała się od 10 do 12 nm, natomiast wielkość używanych ziaren od 80 do 120 nm.

Badania ramanowskie warstw NCD przeprowadzone zostały w oparciu o spektrometr T-64000 Yobin-Yvon, wykorzystujący laser argonowy o długości fali 514,5 nm. Użyte warstwy węglowe, nanoszonych z wykorzystaniem różnych mieszanin gazów  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ , widma Ramana zostały dopasowane krzywymi rozkładu Gaussa- Lorentza (RYS. 5, 6).

Widma NCD zostały zdominowane przez pik G (grafitowy) - przy  $1590\text{ cm}^{-1}$  oraz D (diamentowy) - około  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Wyniki te pokazują, że możliwe było wytworzenie powłok NCD z wysoką zawartością fazy  $\text{sp}^3$ . Stwierdzono, że 40% koncentracja argonu w mieszaninie  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  sprzyja powstawaniu atomów o hybrydyzacji  $\text{sp}^3$ . Analizując widma Ramana scharakteryzowano stosunek intensywności widma pochodzących od wiązań typu D i G (ID/IG). Odnotowano że ID/IG rośnie od 1,61 (dla warstw wytworzonych z  $\text{CH}_4$ ) do 1,75 (dla warstw wytworzonych z mieszaniny  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ ).



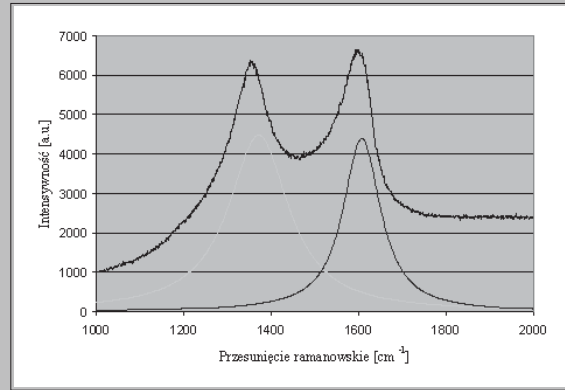
**RYS. 6. Widmo Ramana z warstw wytwarzanych z mieszaniny metanu i argonu.**  
**FIG. 6. Raman spectra of carbon film deposited from methane/argon mixture.**

## Podsumowanie

Nowy reaktor MW/RF został z sukcesem zastosowany do wytwarzania warstw węglowych. Badania pokazują, że możliwe było wytworzenie jednolitych powłok. Uzyskane warstwy posiadają bardzo interesującą strukturę. Wielkość ich ziaren waha się do 80 do 200 nm. Wyniki spektroskopii ramanowskiej pokazują, że możliwe jest wytworzenie powłok NCD z wysoką zawartością fazy  $\text{sp}^3$ . Dodatek argonu sprzyja powstawaniu wiązań o hybrydyzacji  $\text{sp}^3$  co powoduje wzrost wartości stosunku ID/IG. Uzyskane nowe jednolite i jednorodne warstwy węglowe są obiecującym materiałem dla zastosowań biomedycznych.

## Podziękowanie

Praca finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2002-2005 jako zadanie badawcze zamawiane nr KBN-082/T08/09.



**RYS. 5. Widmo Ramana z warstw wytwarzanych z metanu.**  
**FIG. 5. Raman spectra of carbon film deposited from methane.**

that it was possible to create the uniform layers. The coatings prepared during these study have had very interesting structures. The size of grains has changed from 80 to 200 nm. Raman spectra has shown, that it was possible to create carbon films with high  $\text{sp}^3$  contents. Addition of argon to methane have promoted formation of the  $\text{sp}^3$  hybridization and caused an increase in the value of ID/IG. The new uniform and homogenous carbon coatings have been very promising materials for biomedical applications.

## Acknowledgements

This work was financed by Polish State Committee in years 2002-2005 for Scientific Research Nr KBN-082/T08/09.

## Piśmiennictwo

## References

- [1] J. Bolton, X. Hu: In vitro corrosion testing of PVD coatings applied to a surgical grade Co-Cr-Mo alloy, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 13 (6), June 2002, 567-574.
- [2] Y. Ozmen, A. Tanaka, T. Sumiya: The effect of humidity on the tribological behavior of diamond-like carbon (DLC) film coated on WC-Co by physical vapor deposition method, *Surface and Coatings Technology* 133-134 (2000) 455-459.
- [3] D. Liu, T. Ma, S. Yu, Y. Xu and X. Yang: Plasma-assisted CVD of hydrogenated diamond-like carbon films by low-pressure dielectric barrier discharges *Journal Physic D* 34, 2001, 1651-1656.
- [4] A. Grill, B. S. Meyerson, V.V. Patel: Diamondlike carbon films by rf plasma assisted chemical vapor deposition from acetylene *Journal of research and Development*, Volume 34, Number 6, (1990) 849-852.
- [5] D.A. LaVan, R.F. Padera, T.A. Friedmann, J.P. Sullivan, R. Langer, D.S. Kohane: In vivo evaluated of tetrahedral amorphous carbon, *Biomaterials* 26 (2005) 465-473.
- [6] P. Yang, S.C.H. Kwok, R.K.Y. Fu, Y.X. Leng, G.J. Wan, N. Huang, Y. Leng, P. Chu: Structure and properties of annealed amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films for biomedical applications, *Surface and Coatings Technology* 177-178 (2004) 747-751.
- [7] Mitura S., Mitura A., Niedzielski P.: Nanocrystalline diamond coatings, *J Chaos, Solitons and Fractals* 10 (1999) 2165-2177.
- [8] S. Mitura, P. Niedzielski, D. Jachowicz, M. Langer, J. Marciniak, A. Stanishevsky, E. Tochitsky, P. Louda, P. Couvrat: Influence of carbon coatings on the properties important for biomedical application, *Diamond and related Materials* 5 (1996) 1185-1188.