

# BIOZGODNE CIENKIE WARSTWY TIN WYTWARZANE NA TYTANIE METALICZNYM I POLIURETANIE METODĄ OSADZANIA LASEREM IMPULSOWYM

ROMAN MAJOR\*, ROMAN KUSTOSZ\*\*, BOGUSŁAW MAJOR\*

\*INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

POLSKIEJ AKADEMII NAUK W KRAKOWIE

\*\*FUNDACJA ROZWOJU KARDIOCHIRURGII ;

INSTYTUT PROTEZ SERCA W ZABRZU

**Słowa kluczowe:** osadzanie laserem impulsowym, azotek tytanu, biozgodność

Pomyślne użycie tytanu i jego stopów w medycynie wynika z ich obiecujących efektów w leczeniu urazów, ze względu na biozgodność i odporność na korozję. Azotek tytanu (TiN) jest traktowany jako potencjalny biomateriał do elementów bezpośrednio kontaktujących się z krwią.

Cienkie warstwy azotku tytanu wytworzono metodą osadzania laserem impulsowym (PLD) przy zastosowaniu lasera Nd:YAG. Dwa rodzaje biomateriałów zostały użyte jako podkładы: metaliczny tytan i poliuretan. Stwierdzono formowanie się jednorodnej, gładkiej powierzchni osadzonej warstwy na obydwu podłożach. Badania przekroju poprzecznego metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykazały formowanie warstwy dyfuzyjnej z ciągim przejściem z osadzonej warstwy do podłożu. Badania transmisyjnym mikroskopem elektronowym (TEM), wykonane na cienkich foliach przygotowanych z przekroju poprzecznego próbek metalicznego tytanu pokrytego warstwą azotku tytanu (TiN), potwierdziły dyfuzyjny charakter osadzonej warstwy, która posiadała drobnoziarnistą strukturę. Badanie tekstury prowadzono dla osadzonej warstwy TiN, jak również dla podłożu tytanowego. Zastosowanie detektora pozycyjno-czułego w badaniach tekstury, pozwoliło na wykreślenie figur biegunkowych rozkładu naprężeń własnych. Metoda sin<sup>2</sup>Psi zastosowana przy użyciu dyfrakcji promieni rentgenowskich umożliwiła określenie wartości naprężeń w warstwie na poziomie -8 do -10 GPa dla warstw nanieśnionych na metalicznym tytanie i -4 do -5 GPa dla podłożu poliuretanowego. Morfologia powierzchni osadzonej warstwy była badana przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM). Wyniki ujawniły wpływ parametrów osadzania, jak również grubości warstwy, na wielkość krystalitów i średnicę pionową. Badanie transmisyjnym mikroskopem elektronowym, przeprowadzone na cienkich foliach z przekroju poprzecznego warstw TiN osadzonych na metalicznym tytanie, wykazało rozmycie pomiędzy warstwą a podłożem (RYS.1). Pierścieniowy charakter dyfrakcji elektronowej dowodził wytworzenia nanostruktury w osadzonej warstwie TiN.

# BIOCOPATIBLE THIN LAYERS OF TIN FABRICATED ON METALLIC TITANIUM AND POLYURETHANE BY PULSED LASER DEPOSITION

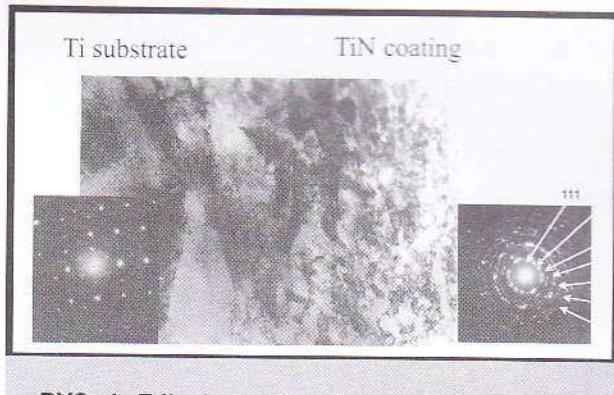
ROMAN MAJOR\*, ROMAN KUSTOSZ\*\*, BOGUSŁAW MAJOR\*

\*INSTITUTE OF METALLURGY AND MATERIALS SCIENCES, POLISH ACADEMY OF SCIENCES

\*\*FOUNDATION CARDIAL SURGERY DEVELOPMENT; INSTITUTE OF HEART PROSTHESES, ZABRZE

**Keywords:** pulsed laser deposition, titanium nitride, biocompatibility

Successful use of titanium and its alloys in medicine arises from its promising effects in trauma treatments due to biocompatibility and corrosion resistance. Titanium nitride (TiN) is regarded as a potential biomaterial for blood-contact applications. Titanium nitride thin layers were fabricated by pulsed laser deposition (PLD) using a Nd:YAG laser on two types of biomaterials like: metallic titanium and polyurethane. Formation of the uniform smooth surface was stated in both cases. Application of scanning electron microscopy (SEM) for examination of the cross-section of the materials revealed the form of diffusion layers with continuous transfer from the deposited film to the substrate. Transmission electron microscopy (TEM) examinations performed on the thin foils prepared from the cross-section of the metallic titanium covered with the TiN confirmed the diffusion character of the deposited layer, moreover presenting a fine grained microstructure of the deposited TiN phase. Texture examinations were carried out for the deposited TiN as well as for the titanium substrate. Application of the pseudo-position sensitive detector in texture examination allow to draw the pole figures of residual stresses, while using the X-ray diffraction method for residual stress measurement ( $\sin^2\Psi$ ) made possible to measure their values which were for the TiN phase in the range -8 to -10 GPa for films fabricated on the metallic titanium substrate and of order of -4 to -5 GPa for the polyurethane substrate. Morphology of the surface of the deposited layers was examined by application of atomic force microscopy (AFM). The results revealed contribution of the deposition parameters as well as the thickness of the layer to the crystallite sizes and vertical diameter. TEM analysis performed on the thin foil prepared from the cross-section of the TiN layers deposited on metallic titanium substrate showed that the boundary between the layer and the substrate was diffusive (FIG. 1). Ring shape of the electron diffraction pattern proved nanostructure in the deposited TiN layer.



RYS. 1. Zdjęcie z mikroskopu transmisyjnego warstwy TiN osadzonej na metalicznym tytanie.  
FIG. 1. TEM micrograph of the cross-section of the TiN film deposited on metallic titanium.

## Podsumowanie

Blisko stechiometryczny cienkie warstwy azotku tytanu (TiN) zostały pomyślnie osadzone na metalicznym tytanie (Ti) i podłożu niemetalicznym-poliuretanie (PU) w temperaturze pokojowej przy użyciu wielowiązkowego osadzania laserem impulsowym (PLD) dla zastosowań przemysłowych. Tekstura metalicznego podłoża ma wpływ na teksturę osadzanej warstwy i rozkład naprężeń w warstwie. Naprężenia własne mierzone w warstwie TiN były związane z typem podłoża ich wartości dla warstwy na podłożu metalicznym były prawie dwa razy wyższe niż dla warstw TiN osadzonych na podłożu PU. Dyfuzyjny charakter obszaru przejściowego pomiędzy warstwą TiN a podłożem metalicznym i niemetalicznym świadczy o dobrej adhezji i w porównaniu z jednorodną i gładką powierzchnią daje możliwość naniesienia warstw o wysokiej jakości metodą PLD.

## Podziękowanie

Praca finansowana z projektów: PB2-KBN-082/T08/2002/11; EUREKA E! decisions No. 62/E-88/SPB/Eureka/T-08D2 348/2002-2004 and 410/E-410/SPB/Eureka/T08/D2-318/2002-2004

## Concluding remarks

Nearly stoichiometric titanium nitride (TiN) thin films were successfully deposited on metallic (Ti) and non metallic (PU) substrates at room temperature using a multispot pulsed laser deposition (PLD) system for industrial applications. Texture of the metallic substrate has an influence on the texture of deposited layer and the stress distribution in the layer. Residual stress measured in the TiN film were related to the type of substrate and the values for the metallic film substrate were of about two times higher than measured in the TiN deposited on PU. Diffusive character of the interphase between the TiN deposited film and the metallic and non-metallic substrate suggest a good adhesion and in comparison with a uniform and smooth surface make it possible to produce high quality layers by means of the PLD technologies.

## Acknowledgment

Parts of the work were supported by the state committee for scientific Research of Poland under projects:  
PB2-KBN-082/T08/2002/11; EUREKA E! decisions No. 62/E-88/SPB/Eureka/T-08D2 348/2002-2004 and 410/E-410/SPB/Eureka/T08/D2-318/2002-2004

## Piśmiennictwo

- [1] J. Huaxia, P.M. Marquis: Biomaterials: 14 (1993) 64.
- [2] K. Bordj, J.Y. Jouzeau et al.: Biomaterials: 17 (1996) 92.
- [3] E. Czarnawska, T. Wierzchoń, et al.: J of Mat. Sci.: Materials in medicine 11 (2000) 73.
- [4] J.L. Woodman, J.J. Jacobs, J.O. Galante and R.M. Urban: J. Orthop. Res. 1 (1984) 421.

## References

# FOTOCHEMICZNA MODYFIKACJA POLISULFONU

JOANNA KOWAL\*, BARBARA CZAJKOWSKA\*\*,  
MARTA BŁAŻEWICZ\*\*\*, CELINA PALUSZKIEWICZ\*\*\*\*

\*Wydział Chemiczny, Uniwersytet Jagielloński, Kraków,  
\*\*Collegium Medicum, Uniwersytet Jagielloński, Kraków,  
\*\*\*Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,  
Akademia Górnictwo-Hutnicza, Kraków,  
\*\*\*\*Środowiskowe Laboratorium Analiz Fizykochemicznych  
Fizykochemicznych Badań Strukturalnych, Uniwersytet  
Jagielloński, Kraków

# PHOTOCHEMICAL MODIFICATION OF POLYSULFONE

JOANNA KOWAL\*, BARBARA CZAJKOWSKA\*\*,  
MARTA BŁAŻEWICZ\*\*\*, CELINA PALUSZKIEWICZ\*\*\*\*

\*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków,  
\*\* Collegium Medicum, Jagiellonian University, Kraków,

\*\*\*Faculty of Materials Engineering and Ceramics,  
University of Science and Technology Kraków,

\*\*\*\*Regional Laboratory of Physical Analyses and Structural Research, Jagiellonian University, Kraków