České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

**Czech Technical University in Prague Faculty of Nuclear Science and Physical Engineering** 

Doc.Ing. Miroslav Jelínek, DrSc

Laserová depozice tenkých vrstev pro biomedicínu Laser Thin Film Deposition for Biomedicine

#### Summary

The lecture summarizes the knowledge concerning Pulsed Laser Deposition (PLD). It is a new one, unique, and universal deposition technology, which was established among other thin film technologies in relatively short time period. The advantage of the method was demonstrated mainly in deposition of multicomponent and doped materials, as for example high temperature superconductors, ferroelectrics, electrooptical materials, etc. In PLD, the ablation of material from target is a consequence of interaction of laser radiation with target. The other interaction as interaction of laser radiation with the gas ambient in deposition chamber is weak - it makes possible to deposit the layers in a wide range of pressures. Another advantage is that the nearly all materials absorb the radiation at wavelength below 250 nm, where are the generated wavelengths of the most frequently used deposition lasers. The key feature of PLD technology is the possibility to transport material from target to substrate with the same stoichiometry. The deposition of multilayer systems using change of targets is another great advantage of the technology. The spatial directionality of plasma plume from target decreases the risk of contamination of deposited layers with undesirable dopands. PLD is a very simple method. The system consists of laser, deposition chamber, target and heated substrate holder. As to cost, the main item is price of laser. On the other hand, the same laser can be used for another depositions (another chambers) and for another technological operations as laser lithography, surface modifications, laser annealing, drilling, etc. Using PLD a wide scale of materials for various applications was deposited. The new possibilities are opened using combination of PLD and other techniques. For example the additional discharges for dissociation and activation of reactive gases in the interaction chamber (radiofrequency discharge, its modulation, etc.) offer the new possibilities in the study of new materials. Combination of PLD and magnetron sputtering make possible the creation of gradient layers, nanocomposites, and nanocrystalline layers. Perspective is also the cryogenic laser MAPLE (Matrix Assisted Pulse Laser Evaporation) technology, which makes possible the fabrication and study of thin films of organic materials.

At the end, the examples of applications of PLD in biomedicine are given. The attention is paid to diamond- like carbon (DLC) films (coating of prostheses, valves and textile blood vessels), hydroxyapatite (coating of tooth implants) and to  $TiO_2$  layers for urethral catheter.

#### Souhrn

Přednáška shrnuje poznatky o pulsní laserové depozici (PLD). Jedná se o novou, unikátní a univerzální depoziční technologii, která se etablovala mezi ostatní tenkovrstvové technologie v relativně krátkém časovém období. Její přednosti se projevily hlavně při depozici vícesložkových a dopovaných vysokoteplotních supravodičů, materiálů iako např. feroelektrik. elektrooptických materiálů, aj. Výhodou PLD metody je, že k ablaci materiálu z terče dochází v důsledku jeho interakce se světelným zářením, konkrétně zářením laseru. Interakce s částicemi plynné fáze v depoziční komoře je poměrně slabá, což umožňuje deponovat vrstvy v širokém rozsahu depozičních tlaků. Další výhodou je, že téměř všechny materiály terčů absorbují záření vlnových délek pod 250 nm, což jsou vlnové délky současně nejběžněji používaných depozičních excimerových laserů. Klíčovým rysem této technologie je schopnost reprodukovat s relativní snadností složení terče. Depozice multivrstvových systémů jednoduchou výměnou terčů je další velkou předností této technologie. Prostorová směrovost plasmového obláčku z terče snižuje riziko kontaminace deponovaných vrstev nežádoucími příměsemi. PLD je velmi jednoduchou metodou. Systém se skládá z laseru, depoziční komory, terče a ohřívaného držáku podložek. Z hlediska nákladů je podstatná pořizovací cena laseru. Na druhé straně je třeba si uvědomit, že s jedním laserem lze sdílet několik depozic různých vrstev (více depozičních komor = více experimentů) a že lze realizovat i další technologické operace (laserová litografie, modifikace povrchů, laserové žíhání, vrtání, atd.). Laserovou depozicí byla deponována škála materiálů s velmi rozdílným aplikačním zaměřením. Nové možnosti otevírá také kombinace PLD s dalšími technikami. Např. přídavné výboje pro disociaci a aktivaci reakčních plynů v komoře (radiofrekvenční výboj, jeho modulace, atd.) umožňují studium zcela nových materiálů. Kombinace PLD a magnetronu zase umožňuje vytváření gradientních, nanokompozitních a nanokrystalických vrstev. Perspektivní je i kryogenní laserová technologie MAPLE (Matrix Assisted Pulse Laser Evaporation), která zpřístupnila nanášení a studium tenkých vrstev organických materiálů.

V závěru přednášky je na příkladech demonstrována aplikovatelnost laserové depozice v biomedicíně. Pozornost je soustředěna zejména na tenké vrstvy DLC (pokrytí protéz, chlopní a cévních náhrad), hydroxyapatitu (pokrytí zubních implantátů) a  $TiO_2$  (uretrální katetr).

Klíčová slova: PLD, MAPLE, tenké vrstvy, laserové aplikace, laserová ablace, tenké vrstvy v lékařství, organické tenké vrstvy

Keywords: PLD, MAPLE, thin films, laser applications, laser ablation, thin films in medicine, organic thin films

České vysoké učení technické v PrazeNázev :Laserová depozice tenkých vrstevAutor :Doc. Ing. Miroslav Jelínek, DrScPočet stran :29Náklad :150 výtisků

© Miroslav Jelínek, 2008

## Obsah

1. ÚVOD		6
2. LASEROVÁ DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV		6
Mechanismus PLD Mechanismus MAPLE	6	11
3. EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA		12
Pulzní laserová depozice (PLD) Hybridní PLD MAPLE	12 13 14	
4. APLIKACE TENKÝCH VRSTEV V BIOMEDICÍNĚ		14
<ul> <li>Tenké vrstvy v lékařství</li> <li>4.1.1. Protézy pokryté vrstvou DLC</li> <li>4.1.2. Tenké vrstvy HA a dopovaného HA</li> <li>4.1.3. Vrstvy TiO<sub>2</sub> pro uretrální katetr</li> <li>4.1.4. Biokompatibilní vrstvy SiC připravené hybridní PLD</li> <li>Organické vrstvy deponované MAPLE technologií</li> </ul>		15 19 22 23
5. ZÁVĚR		24
LITERATURA		25
CURRICULUM VITAE		26

# ÚVOD

Laser, jako zdroj "čisté" energie vyskytující se ve formě monochromatického a koherentního záření, je využíván v rozmanitých aplikacích. Laser je unikátním zdrojem energie charakterizovaný velkou spektrální čistotou, vysokou směrovostí, časovou a prostorovou koherencí a vysokou špičkovou intenzitou záření. Každá z těchto vlastností vedla k aplikacím, které využily zmíněné výhody buď jednotlivě, nebo jako celku.

Tato přednáška je zaměřena do oblasti laserové depozice tenkých vrstev. Při laserovém vytváření tenkých vrstev se využívá laserového záření pro ohřev, odpaření, pyrolýzu nebo fotodisociaci pevné látky nebo plynu. Existuje několik základních principů vytváření (depozice) tenkých vrstev:

- povrchová modifikace materiálů,
- laser CVD (laserem stimulovaná chemická depozice tenkých vrstev),
- laser PACVD (laserem stimulovaná plazmochemická depozice tenkých vrstev),
- laserová depozice (pulsní laserová depozice PLD).

Pozornost této přednášky je zaměřena zejména na aktuální aplikace PLD v biomedicíně.

## 1. LASEROVÁ DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV

V poměrně krátkém časovém období po spuštění prvního laseru (rubínový laser, 1960, Maiman) byl jeho vysoký špičkový výkon využit pro depozici různých anorganických materiálů. Pro depozici se používaly impulzní i kontinuální lasery. Významným předělem v rozvoji depozičních metod byla úspěšná depozice stechiometrických, vysoce kvalitních, epitaxních vrstev složitých struktur vysokoteplotních supravodičů na podzim roku 1987. Tento úspěch podnítil rychlý rozvoj laserové depozice. V současnosti se pro depozici používají převážně excimerové lasery (z důvodu vysoké absorbce jejich záření v materiálech) a metoda se uvádí pod názvem pulsní laserová depozice (PLD). PLD byla úspěšně používána pro přípravu řady vysoce kvalitních vrstev anorganických materiálů. Pokusy s vytvářením organických vrstev byly převážně neúspěšné. V roce 1999 byla prezentována metoda MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation), která umožňuje i vytváření tenkých vrstev organických materiálů [1-2].

2.1. Mechanismus PLD

K základnímu experimentálnímu uspořádání patří: vakuová depoziční komora, materiál terče, laser a držák podložek umožňující ohřev podložek a přesné měření teploty. Fokusovaný laserový svazek dopadá na terč, vysokou hustotou

záření se materiál terče převede do plazmového obláčku a následně materiál kondenzuje na podložce umístěné nad terčem - obr. 2.1.



Obr. 2.1. Schéma laserové depozice (1 laserový svazek, 2 - odražeč, 3 - čočka, 4 vstupní okno depoziční komory, 5 - karusel s terči, 6 - topný stolek s podložkou, 7 vakuový čerpací systém, 8, 9 - vakuové měrky)

Na rozdíl od poměrně jednoduchého "hardwaru" je interakce "laser - terč - podložka" velmi složitým jevem. Teoretický popis jevů kombinuje jak rovnovážné, tak nerovnovážné procesy. Mechanismus vedoucí k

ablaci materiálu závisí na parametrech laseru a dále na optických, topologických a termodynamických vlastnostech terče.

Z praktického hlediska je vhodné uvést pro názornost jednoduchý tepelný model, popisující absorpci laserového svazku materiálem. Model dovoluje přibližně určit prahovou energii laserového svazku, potřebnou pro vypaření materiálu terče, rychlost ohřevu a chladnutí terče a množství materiálu odpařeného během jednoho laserového impulsu [3].

Dopadá- li laserový svazek o hustotě výkonu  $I_0$  na terč a plocha jeho stopy na terči je S (obr. 2.2),



pak část záření  $RI_0$  se od povrchu terče odrazí (R je odrazivost terče) a zbylá část pronikne do terče a je terčem absorbována dle vztahu :

$$\mathbf{I}(x) = \mathbf{I}_0 \left(1 - \mathbf{R}\right) \, \mathrm{e}^{-\alpha x},$$

kde x je vzdálenost od povrchu terče a  $\alpha$  je koeficient absorpce. Optické a tepelné vlastnosti materiálu jsou charakterizovány absorpčním koeficientem  $\alpha$  specifickým teplem C<sub>v</sub>, hustotou materiálu  $\rho$  a tepelnou vodivostí k. Absorpční koeficient je silně závislý na elektronové struktuře materiálu terče a na energii

fotonů dopadajícího laserového záření. Většina záření je absorbována v povrchové tloušťce vrstvy  $\alpha^{-1}$  a transformuje se na tepelnou energii. Tato energie se dále šíří difusí do materiálu terče a v čase t pronikne do hloubky dané tepelnou difusní vzdáleností  $L(t) = \sqrt{2Dt}$ , kde D je koeficient tepelné difúze materiálu. Pro koeficient tepelné difúze platí, že D =  $k/C_v \rho$ . Pro většinu materiálů je  $L(\tau) >> \alpha^{-1}$ . Během jednoho laserového impulsu o délce  $\tau$  dochází k ohřevu materiálu o objemu

$$V = L(\tau) S.$$

Energie potřebná k odpaření tohoto objemu materiálu je

$$E_{c} = m U = V \rho U = L(\tau) \ \text{S}\rho U = S \ \rho U \ \sqrt{2D \tau}$$

kde m je hmotnost materiálu terče a U je energie potřebná k odpaření jednotkové hmotnosti terče. Energie U v sobě zahrnuje energii potřebnou k přechodu pevná fáze- kapalina a kapalina- plynná fáze, případně jen energii sublimační (při tlaku nižším než je tlak trojného bodu).

Energie absorbovaná terčem při dopadu jednoho laserového impulsu je

 $E_a = (1-R) I_0 S \tau$ . Pro emisi materiálu z terče musí platit, že  $E_a \ge E_c$ . Po dosazení dostaneme vztah pro prahovou hodnotu hustoty výkonu laserového záření na terči

$$\mathbf{I}_0 \geq \frac{\rho \, \mathbf{U} \sqrt{2 \mathbf{D}}}{(1-\mathbf{R}) \sqrt{\tau}} \, .$$

Při prahové hustotě výkonu se depoziční proces v podstatě podobá rovnovážnému odpařování se všemi důsledky (tj. není zabezpečen stechiometrický přenos materiálu z terče na podložku). Proto musí být hustoty výkonu při laserové depozici vyšší.

Modelů zabývajících se studiem interakce laserů s pevnou látkou existuje celá Většina modelů vychází z předpokladu rovnoměrného plošného řada. vypařování roztavené vrstvy. Kromě efektu povrchového ohřevu terče a následné tvorby plazmatu může ablace (desorpce) materiálu z terče nastat i fotolyticky. Tyto netepelné procesy jsou velmi složité a jsou vícenásobnými ději - dochází k fotoexcitaci, ionizaci, disociaci a repulsi. Existuje mnoho fotodisociačních modelů jako např. Pooley- Herch [4][5], Knotek- Feibelman [6], model Antonova [7] založený na produkci molekulárních iontů, nebo model Nakayamy uvažující efekt hustého plasmatu [8]. Existují i modely kombinující procesy tepelné a fotolytické [9]. Z dalších modelů lze jmenovat např. model uvažující vliv endotermických reakcí probíhajících při tepelném rozkladu vícesložkového materiálu terče a dynamiku dvou rozhraní (plyn- kapalná fáze, kapalná fáze- pevná fáze) [10], dynamický fotochemický model procesu ablace – zahrnuje časový profil laserového impulsu a postihuje dynamické závislosti interakce laserového impulsu s materiálem [11], fotoablační model pro polymery [12] a model SSB, který uvažuje jak fotochemické, tak fototermální procesy [13-14].

V reálném experimentu je (po absorpci laserového záření povrchem terče) elektromagnetická energie konvertována do elektronových excitací a následně do tepelné, chemické a i mechanické energie, která způsobí ablaci, excitaci, formování plazmatu a exfoliaci (tj. uvolnění částic z terče tepelně-mechanickým rázem). Částice v plazmovém obláčku jsou směsí energetických částic jako atomů, molekul, elektronů, iontů, klastrů a pevných částic o mikronových rozměrech.

Obláček velmi rychle expanduje do vakua (do komory) směrem od terče a tvoří "trysku" s charakteristikami hydrodynamického toku. Hlavní výhodou metody je možnost docílení stechiometrického (kongruentního) vypařování materiálu terče. Na kvalitu vrstvy, její tloušťku a plochu mají vliv následující parametry a interakce: parametry laseru (vlnová délka laseru, délka impulsu a opakovací frekvence), interakce laserového záření s terčem (hustota výkonu laserového záření na terči, velikost stopy, materiálové vlastnosti terče a kvalita jeho povrchu, prostředí v depoziční komoře), interakce plazmového obláčku s prostředím v depoziční komoře a s podložkou (tlak a složení plynu, vzdálenost terč - podložka), materiálové vlastnosti podložky (mřížkové parametry, tepelná vodivost, koeficient tepelné roztažnosti, kvalita povrchu podložky), režim růstu vrstvy (depoziční rychlost, opakovací frekvence laseru - tj. frekvence s jakou materiál dopadá na podložku, tloušťka deponované vrstvy, teplota podložky).

Proces přípravy vrstvy metodou PLD může být stručně popsán ve třech následujících krocích:

- absorpce fotonů laserového svazku v terči a vypaření povrchové vrstvy terče,
- transport vypařených částic, které formují plazmový obláček, kolmo k povrchu terče směrem k podložce a interakce částic s okolním prostředím,
- kondenzace částic na povrchu podložky a růst vrstvy.

Procesy probíhající během PLD zahrnují v podstatě tři vzájemně provázané druhy interakcí: laserové záření - pevná látka, plasma - pevná látka a plasma laserové záření. Komplexní model PLD dosud neexistuje a jednotlivé pokusy teoreticky vysvětlit PLD jsou obvykle omezeny na popis subprocesů, které jsou považovány za vzájemně nezávislé. Podrobněji je proces PLD rozebrán např. v [15]. Fáze transportu plynné fáze materiálu z terče začíná v okamžiku, kdy se materiál začíná vypařovat. Interakce laserového záření s terčem způsobí vznik velmi vysokého tlaku vypařeného materiálu v blízkosti terče. Zahřátý materiál může být znázorněn jako plyn s vysokým tlakem a velmi malým objemem. Vzhledem ke gradientu tlaku se rychle rozpíná. Teoretický popis vývoje plasmového obláčku se obvykle rozděluje do tří fází. Nejprve je vytvořen oblak vypařeného terčového materiálu, následuje 1D expanze obláčku kolmo k povrchu terče a nakonec dochází k 3D adiabatické expanzi do prostoru směrem k podložce. Obláček materiálu vypařeného z terče má kuželový tvar s úzkou distribucí vyjádřenou vzorcem cos<sup>n</sup>  $\theta$  (kde  $\theta$  je úhel k normále k povrchu terče) (obr. 2.3) a n se obvykle pohybuje v rozmezí 8<n<12. Úzce dopředně směrovaný svazek částic má stejnou stechiometrii jako terč. V průběhu transportu materiálu k podložce dochází k určitému rozdělení rychlostí a energií částic, což bezprostředně ovlivňuje strukturu, stechiometrii a tloušťkový profil vrstvy. Úhlové rozdělení plasmového obláčku závisí na topografii terče, na vzdálenosti terč - podložka, tvaru a velikosti stopy laserového záření na terči, parametrech laseru (vlnová délka, hustota výkonu, délka impulsu) a na druhu a tlaku plynu přítomného při depozici (reaktivní depozice).





V zásadě se PLD liší od ostatních depozičních technik hlavně dvěma rysy:

- pulsy obsahující vysoké toky par a energetické částice (trvání ~ 1 ms) jsou periodicky střídány obdobími bez příchodu par (trvání ~ 100 ms),
- částice dopadající na podložku obsahují ionty (energie až řádu keV) a neutrální atomy (energie několika eV).

*Výhody* PLD lze sumarizovat následovně: lze docílit stechiometrického přenosu materiálu z terče na podložku (a to i pro případ vícesložkových materiálů), možnost epitaxního (vysoce texturovaného) růstu vrstvy - je dána mj. i emisí iontů s vysokou kinetickou energií, vysoká rychlost růstu vrstvy, jednoduchost a vysoká univerzálnost metody (lze deponovat téměř všechny materiály na širokou škálu podložek), lze deponovat za velmi nízkého a i velmi vysokého tlaku okolí, depoziční proces je velmi čistý (terč je ohříván laserovým svazkem pouze bodově), velmi malá spotřeba materiálu terče, ostře definovaná oblast emise materiálu z terče, snadná příprava terče, terč malých rozměrů (~ průměr 1 cm), do vrstvy lze z terče přenést i stopové prvky a dopanty, lze deponovat v reaktivním okolním, plynném prostředí, deponované tenké vrstvy mají vysokou hustotu materiálu, dobrou morfologii a často preferenční krystalovou orientaci [1], zařízení je relativně jednoduché a finančně přijatelné, s laserem umístěným mimo komoru, není zapotřebí drahý a časově náročný výzkum prekurzorů (jako u některých jiných metod).

Hlavní *nevýhody* laserové depozice jsou následující: na povrchu vrstvy se vytvářejí kapičky a plocha deponované vrstvy je poměrně malá (obvykle 1 - 2

cm<sup>2</sup>). Za optimálních depozičních podmínek a experimentální konfigurace lze však nanášet velmi kvalitní, homogenní, hladké vrstvy i na podložky o průměru až 10 cm.

## 2.2. Mechanismus MAPLE

Při PLD dochází po dopadu laserového svazku na terč k ablaci materiálu a vytváří se plazmový obláček, ve kterém jsou atomy, molekuly, ionty, atd., daného materiálu terče. Tento tok částic dopadá na podložku a lze vytvořit vrstvu stechiometricky shodnou s terčem. Tzn., že jednotlivé částice se zase na podložce "složí" a vytvoří původní (i vícesložkový) materiál ve formě tenké vrstvy. Tato technika je vhodná pro vytváření vrstev anorganických materiálů, nicméně není použitelná pro depozici tenkých vrstev složitých organických molekul (až na několik výjimek - jako polytetrafluoretylén), zvláště polymerů a biomateriálů (biopolymery a proteiny). Je to dáno skutečností, že interakce UV laserového záření s polymerem má obvykle za následek fotochemický rozklad přenášeného materiálu. Po dopadu intenzivního záření na organický terč se emitovaný materiál totiž nesloží ve vrstvě do původní struktury. Toto úskalí lze nyní překonat pomocí nové depoziční technologie MAPLE, která umožňuje laserem nanášet vrstvy organických polymerů, biopolymerů, organik a biomateriálů bez degradace jejich fyzikálních a chemických vlastností. - viz obr. 2.4. Metoda je založená na selektivní absorpci laserového záření ve speciálně připraveném terči, chlazeném na nízké teploty (- 40°C až - 190°C). Terč se skládá z látky, kterou chceme přenést do vrstvy (polymeru, organické sloučeniny, atd.) a z rozpouštědla, které účinně absorbuje danou vlnovou délku depozičního laseru. Nejprve je připraven roztok aktivní látky (koncentrace 0.05 - 5.0 wt.%) a rozpouštědla. Při takto nízké koncentraci obklopuje rozpouštědlo



každou molekulu deponované látky, a tím ji separuje od ostatních. důvodu Z tohoto se pro rozpouštědlo často používá termín matrice. Jako rozpouštědlo se používá voda, chloroform, methanol, butanol, atd. Terč se vyrábí zmražením roztoku V tekutém dusíku. Při dopadu laserového záření na terč je záření rozpouštědlem absorbováno (matricí) tím nedochází а k poškození organické molekuly.

*Obr. 2.4. Schéma MAPLE depozice tenkých vrstev* 

MAPLE je tedy v zásadě odlišná od PLD způsobem přípravy terče, význačně se liší i interakce laserového záření s terčem a mechanismus přenosu materiálu. Jedná se o mnohem jemnější (pozvolnější) mechanismus přenosu různých složek s malou i velkou molekulovou váhou, jako např. cukry a molekuly polymerů, od fáze kondenzované až do fáze plynné.

## 3. EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA

V následující části krátce představíme experimentální zařízení pro vytváření tenkých vrstev pomocí PLD, hybridní PLD a MAPLE.

3.1. Pulzní laserová depozice (PLD)

Reálný depoziční systém se skládá z laseru a z depoziční komory. V posledních letech se používají převážně excimerové lasery a to díky vysoké výstupní energii a krátké vlnové délce výstupního záření. Absorpční koeficient materiálů s kratšími vlnovými délkami roste a záření je tedy absorbováno v tenší povrchové vrstvě - je odpařena tenší vrstva povrchu terče. Vyšší absorpce na kratších vlnových délkách má dále za následek snížení ablačního prahu. Pro depozici je nutná homogenní stopa laserového záření na terči a je tedy vyžadován kvalitní výstupní svazek. Laserový svazek musí dopadat přímo, bez omezení, na terč, umístěný ve vakuové komoře. Okno pro vstup laserového záření by mělo být dostatečně velké, aby bylo možno případně skanovat laserový svazek po terči. U laserové depozice je tok materiálu z terče velmi směrový podél normály k terči. Nicméně jistá část materiálu kondenzuje i na ostatním povrchu komory, včetně vstupního okna. Materiál deponovaný na oknech snižuje energii laserového svazku, a proto je třeba vhodně volit geometrické rozměry komor.



Obr. 3.1a,b. Schéma depoziční komory (a - čelní pohled, b - otevřená komora)

Snadná depozice multivrstev je jednou z výhod PLD. V takovém případě musí terčový karusel obsahovat několik výměnných terčů. Substrát musí být obvykle při depozici ohříván. Pro většinu materiálů je běžná depoziční teplota do ~  $800^{\circ}$ C, přičemž teplota musí být regulovatelná s přesností cca ± 2,5°C. Jednou z výhod PLD je, že vyžaduje jednoduchý a relativně ekonomický čerpací systém (~  $10^{-3}$  Pa). Příklad PLD komory pro depozici multivrstev je na obr. 3.1a,b.

## 3.2. Hybridní PLD

I přesto, že možnosti PLD jsou velmi široké a PLD umožňuje vytvářet tenké vrstvy většiny anorganických materiálů a kompozitů, je v některých případech kombinovat PLD výhodné s dalšími technikami. Např. při syntéze hypotetického materiálu  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (měl vykazovat extrémní mechanické, chemické a elektrické vlastnosti), vznikl problém, jak dosáhnout vysokého podílu dusíku ve vrstvě. Východiskem byla kombinace PLD a výbojů (ss výboje, radiofrekvenčního výboje, výboje v duté katodě). Pomocí výboje bylo možno zvýšit v komoře reaktivitu pomocného depozičního plynu (dusíku) a tím docílit zvýšení jeho koncentrace ve vrstvě [16]. Takovýto systém rovněž umožnil vytváření vrstev nanokrystalického diamantu v amorfní uhlíkové matrici, nebo snížení depoziční teploty u krystalických vrstev BN. Jiným příkladem hybridního systému je kombinace PLD a magnetronu (PLDMS) - viz obr. 3.2.



*Obr. 3.2. Komora pro hybridní laserovou a magnetronovou depozici (a- principiální schéma, b- foto komory)* 

Toky materiálu z obou zdrojů (laserová ablace, magnetron) se protínají na podložce. Tato kombinace vysoko - energetického toku částic z PLD a nízko - energetického toku z magnetronu umožňuje realizovat materiály nových vlastností za zcela netypických depozičních podmínek. Změnou opakovací frekvence laseru a výkonu magnetronu lze vytvářet gradientní vrstvy s

proměnným materiálovým profilem. Vhodnou volbou depozičních podmínek lze syntetizovat i nanokrystalické a nanokompozitní vrstvy za technologicky příznivých podmínek.

## 3.3. MAPLE

Depozice tenkých vrstev organických materiálů vyžaduje nový přístup k řešení depozičního systému. Klíčovým prvkem je rotační držák terče, umožňující



chlazení připevněného terče na teplotu kapalného dusíku (- 196°C, 77 K), při současné rotaci terče. Příklad vyvinutého MAPLE systému je na obr. 3.3.

Obr. 3.3. Fotografie kryogenní MAPLE komory.

## 4. APLIKACE TENKÝCH VRSTEV V BIOMEDICÍNĚ

4.1. Tenké vrstvy v lékařství

Je známo, že lidský organismus obtížně akceptuje cizí tělesa, a proto je snaha se při náhradách co nejvíce přiblížit složení původního materiálu. Jsou nahrazovány kyčelní, kolenní, ramenní a loketní klouby, zápěstí, klouby dlaně, hlezenní klouby a meziobratlové ploténky. Implantát musí být vyroben z látky pro tělo přijatelné. Jedním ze závažných problémů je imunitní odpověď která ovlivňuje odhojování, nebo nevhojení organismu. implantátu. Nejdůležitějším předpokladem úspěšného vhojení je biokompatibilita materiálu. U implantátů, které jsou vystaveny velkým tlakům a působení páčivých sil, vyhovují požadavkům na mechanickou odolnost zejména kovy. Kovy však většinou nesplňují podmínky kladené na chemické vlastnosti. Ty splňují keramické implantáty - jsou však křehké a často dochází k jejich zlomení. Jednou z možností jak zkombinovat výhodné vlastnosti jednotlivých materiálů je pokrytí kovového implantátu ochrannou vrstvou. Pak jsou využity výhodné mechanické vlastnosti kovu s optimálními chemickými vlastnostmi biokeramik. Kromě ortopedie jsou vrstvy aplikovány v dalších oborech jako v kardiologii, stomatologii, oftalmologii, nefrologii a v povlakování lékařských а chirurgických nástrojů.

Pro charakterizaci vlastností vrstev je vhodné znát informaci o jejich topologii (pomocí SEM, AFM), struktuře (XRD), složení (GDOES, XPS, WDX, WDS, SIMS), vazbách (Ramanovská spektroskopie, XPS, FTIR), mechanických vlastnostech (adheze, mikrotvrdost), biokompatibilitě *in- vitro* a *in- vivo* a případně dalších vlastnostech (optické, elektrické, tepelné, ap.).

Jedním z nejznámějších biokeramik je *hydroxyapatit* vápenatý - HA  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ . Je to tzv. biologicky aktivní materiál, tj. podporuje vytváření kosti mezi tkání a implantátem. Přidáním dopandů do HA vrstvy lze zvýšit její povrchovou tvrdost, pevnost v tlaku, biodegradaci, atd. Jako dopand byl aplikován hořčík, zinek, oxid manganičitý, bioaktivní sklo, stříbro. Pro zlepšení mechanických vlastností a přilnavosti HA vrstev k podložce lze aplikovat mezivrstvy TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>,ZrO<sub>2</sub>, DLC [17].

Dalším velmi často používaným tenkovrstvovým materiálem je uhlík (je biologicky inertní). Např. diamant je materiál žádaný pro řadu aplikací díky své extrémní tvrdosti a chemické odolnosti. DLC (diamond-like carbon) vrstvy mají vlastnosti podobné diamantu, ale jsou amorfní. Mají vysokou odolnost vůči korozi, velmi malý koeficient otěru a jsou biokompatibilní a thromboresistentní (tj. DLC je např. používán pro pokrytí ortopedických kloubních implantátů, umělých srdečních chlopní a stentů). Pro změnu vlastností DLC vrstev, jako např. zmenšení pnutí, zvýšení adheze, zmenšení měrného elektrického odporu a zlepšení hemohompatibility se někdy DLC vrstvy dopují. Pro zlepšení hemokompatibility lze dopovat stříbrem (Ag-DLC), fluórem (F-DLC) a fosforem (P-DLC) a případně křemíkem (Si- DLC). Ke snížení pnutí se vrstvy dopují dusíkem (N-DLC), křemíkem (Si- DLC) a různými kovy (Me- DLC). Případně může být snížena povrchová energie vrstvy a tím i koeficient tření dopováním fluórem (F-DLC). Pro snížení měrného odporu se vrstvy dopují zlatem (Au-DLC). Pro snížení pnutí DLC vrstev nanesených na kovy (implantáty) se používají mezivrstvy jako např. gradientní vrstvy a vrstvy kovů, křemíku, karbidů a nitridů [18].

Z dalších materiálů používaných pro tenkovrstvová pokrytí v lékařství a pro biosenzory lze jmenovat např. biosklo, teflon, nitrid titanu, kysličník zirkoničitý, kysličník titaničitý, zlato, různé organické materiály, apod.

V našich experimentech jsme se soustředili zejména na studium pokrytí implantátů vrstvou DLC, na studium a pokrytí protéz hydroxyapatitem, na využití  $TiO_2$  vrstev pro čistící katetr a na přípravu nových typů biokompatibilních vrstev.

## 4.1.1. Protézy pokryté vrstvou DLC

Laserem byly vytvářeny DLC vrstvy pro pokrytí holenního implantátu, umělých srdečních chlopní, T- profily, anastomické štíty a textilní cévní náhrady.

<u>Náhrada kostí</u> – byla studována osteiontegrace DLC vrstev na implantátech *in vivo*. DLC vrstvy byly deponovány na válcové titanové implantáty (průměr 2 mm a délka 10 mm). Pokryté a nepokryté implantáty (referenční titanové a safírové) byly voperovány do stehenních kostí krys. Po šesti týdnech byly implantáty vyoperovány a byla studována osteointegrace, tj. podíl plochy implantátů, který srostl s kostní tkání. Poměr mezi integrovanou a neintegrovanou částí implantátu se pohyboval u implantátů pokrytých od 56% do 67%. U nepokrytých titanových a safírových to bylo 45% - 57% a 29% - 37% [19].

<u>Gradientní DLC vrstvy</u> - DLC je vhodné nanášet např. na náhrady kyčelních kloubů, kdy kluznou, kulovou část, je možno pokrýt DLC vrstvou a část, která vroste do kosti, zase HA vrstvou. Tlustší vrstvy DLC mají obecně malou adhezi ke kovovému implantátu. Přilnavost vrstvy k implantátu je možno zlepšit jednak vhodnou přípravou implantátu (chemické čištění, RF výboje), jednak gradientními vrstvami, kdy se složení vrstvy měni od kovové (blíže k implantátu) do DLC (povrch vrstvy). Příklad konstrukce profilu gradientní vrstvy vytvořené PLD ze dvou terčů {ocel (FeCoCrMo – kyčelní kloub fy Beznoska)} a grafit je na obr. 4.1. Tloušťka DLC vrstvy vytvořené pomocí PLD, dle této simulace, byla 800 nm.



Obr. 4.1. Simulace vytváření profilu gradientní vrstvy PLD ze dvou terčů. Vrstva DLC / C - Fe, Co, Cr, Mo / implantát Fe, Co, Cr, Mo.

<u>Umělé srdeční chlopně</u> - byly vyrobeny z kovového materiálu a skládaly se z několika podsoučástí (kroužku o průměru 3 cm, dvou křidélek a fixačních nýtků). Je známo, že nepokrytý kovový implantát není nejvhodnější pro aplikace v lidském těle. Je proto žádoucí pokrýt kovové chlopně vhodnou ochrannou vrstvou. Lze specifikovat některé požadavky, které by měly ochranné vrstvy pro aplikaci v chlopních vykazovat – tj. malou degradaci vůči únavě a opotřebování, netoxičnost, nekarcinnogenitu, nereaktivnost s okolním prostředím, nesmí korodovat, odlupovat se, nesmí podněcovat srážlivost krve, musí mít velkou hustotu, tvrdost, pružnost, malý otěr, nesmáčivost, hladký povrch, atd. Takovým

materiálem může být DLC. DLC vrstvy byly deponovány ve vakuu, při hustotách energie laserového záření na grafitovém terči 15 Jcm<sup>-2</sup>. Pro dosažení zvýšené adheze vrstvy k chlopni byly díly před depozicí čištěny v RF výboji. Pro docílení tloušťkově homogenní vrstvy na relativně velké ploše byla vrstva deponována postupně ze čtyř bodů na terči a prvky byly během depozice rotovány a naklápěny. Při měření adheze scratch testem vykazovala vrstva DLC, o tlouštce 200 – 300 nm, kritickou normálovou sílu k podložce (adhezi) 15 – 20 N. Příklad depozičního uspořádáni při vytváření DLC vrstvy na křidélko



Obr. 4.2. Depoziční konfigurace pro pokrytí součásti umělé srdeční chlopně vrstvou DLC (vlevo dole – rozložená srdeční chlopeň).

chlopně je na obr.

4.2.

<u>T- cévní profily</u> – byly zhotoveny z velmi hustě tkaného materiálu ve tvaru T. Pro zabezpečení pokrytí i uvnitř trubiček byly trubičky vyztuženy drátkem. Byla realizována postupně PLD depozice DLC vrstev do každé trubičky zvlášť a následně byl celek při depozici rotován. Principiální schéma depozice je na obr. 4.3. Obdobným způsobem byly naneseny vrstvy DLC na plastikové anatomické štíty.



*Obr.4.3. Schéma depozice DLC na (a dovnitř) tkaninového T cévního profilu* 

<u>Textilní cévní implantáty</u> - další aplikací DLC vrstev je pokrytí textilních cévních náhrad. Výhodou tohoto PLD pokrytí, oproti jiným depozičním metodám, je depozice DLC vrstvy za pokojové teploty implantátu. Depoziční

zařízení pro pokrytí cévních náhrad je na obr.4.4. Céva se vzhledem k plazmovému obláčku pohybuje nahoru a dolů a zároveň rotuje. Byly použity cévní náhrady typu ARTECOR s řídkým tkaním. Tak bylo zajištěno, že cévní trubice bude pokryta DLC vrstvou z vnější i z vnitřní strany. S vyvinutým systémem je možno pokrývat cévní náhrady rovnoměrnou vrstvou DLC až do délky 60 cm (obr. 4.5). Byly připraveny DLC vrstvy s vyšším a s nižším poměrem sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ("grafitických"/"diamantových") vazeb. Změnu vazeb bylo možno docílit změnou depozičních podmínek (různou hustotou laserového záření na terči). Poměr sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> byl stanoven pomocí Ramanovy spektroskopie, XPS a spektroskopie Augerových elektronů [20]. Např. z dekonvoluce XPS spektra na obr. 4.6 a z poměru ploch pro sp<sup>2</sup> a sp<sup>3</sup> vazby bylo možno stanovit 59 % obsah uhlíkových sp<sup>3</sup> vazeb ve vrstvě. Vzhledem k dlouhé depoziční době (~ 100 000 laserových pulzů) docházelo k naprašování uhlíku i na vstupní laserové okno, a proto byla depozice realizována v 0.25 Pa argonu, kterým bylo okno ofukováno. *In vivo* byly testovány cévy pokryté DLC s vyšším obsahem sp<sup>3</sup> vazeb (~ 53 % sp<sup>3</sup>, hustota energie na terči 22 Jcm<sup>-2</sup>) a vrstvy spíše grafitické (8 Jcm<sup>-2</sup>); o tloušťce DLC vrstvy 20 nm a 200 nm. Pokryté a nepokryté (referenční) protézy byly voperovány do arteria carotis (po obou stranách krku) osmi ovcí. Po 100 dnech byly protézy vyjmuty. Z vizuálního a makroskopického pozorování lze usoudit, že nejlepší průchodnost krve byla zajištěna pro protézy pokryté DLC vrstvou o tloušťce 20 nm a s vyšším obsahem sp<sup>3</sup> vazeb [21][22]. Průchodnost implantátu po jeho vyjmutí z krkavice je zachycena na obr.4.7.





Fig. 4.4. Fotografie PLD systému pro pokrytí textilní cévní náhrady o délce 60 cm (vlevo) a depoziční schéma (vpravo).



*Obr. 4.5. Cévní náhrada ARTECOR pokrytá 200 nm vrstvou DLC (délka 60 cm, průměr 7 mm)* 



*Obr.* 4.6. *Dekonvoluce XPS spektra DLC vrstvy deponované při teplotě podložky* 20 °C a při hustotě energie laserového *svazku na terči 22 Jcm*<sup>-2</sup>.



4.1.2 Tenké vrstvy HA a dopovaného HA

<u>Zubní protézy pokryté vrstvou HA</u> - byla studována vhodnost použití PLD pro pokrytí zubních protéz tenkou vrstvou HA. Protéza byla uchycena ve speciálním držáku, rotovala a během depozice byla zahřívána na požadovanou teplotu (500 – 600 °C) zářením CO<sub>2</sub> laseru (obr. 4.8). Pokryté a nepokryté (kontrolní) implantáty byly voperovány do zubní čelisti miniprasátek. Horní části implantátů byly zaslepeny (nezatížená osteointegrace, pokus bez zubní korunky). V pokusu *in - vivo* byla použita dvouletá miniprasátka a bylo zavedeno celkem 16 válcových implantátů s vrstvou HA. Po 16 týdnech hojící fáze byla čelisti vyjmuty a v okolí protéz nařezány na tenké segmenty. Mikroskopická vyšetření potvrdila přítomnost nově vytvořené kosti kolem všech implantátů. U kontrolních implantátů byla přítomna vrstva fibrózního vaziva mezi kostí a implantátem. U vzorků s laserově nanesenou vrstvou HA byla tato vrstva nalezena pouze zřídka. Plocha kontaktu kosti s implantátem se pohybovala u titanových implantátů okolo 75,5% a u implantátů pokrytých HA okolo 77,3%.



Obr. 4.8. Depozice tenkých vrstev HA na zubní implantáty (1 - svazek KrF laseru, 2 - fokusační optika, 3 - vstupní okno, 4 -ZnSe fokusační optika, 5 - svazek CO<sub>2</sub> laseru, 6 - plazmový obláček, 7 implantát, 8 - držák implantátu, 9 homogenizátor, 10 - terč, 11 - napouštění plynů, 12 - vakuový čerpací systém)

Dále byla studována *in vivo* osteointegrace 24 pokrytých zubních implantátů a 4 nepokrytých implantátů z Ti6Al4V v zatíženém režimu. Pro experiment byla použita 4 miniprasátka. Po 16 týdnech nezatížené osteointegrace byly na implantáty našroubovány metalokeramické korunky. Příklad sanice s implantáty a našroubovanými korunkami je na obr. 4.9.



*Obr.* 4.9. *Fotografie sanice s implantáty pro studium zatížené osteointegrace* 

Jeden rok po tomto úkonu byly čelisti opět vyjmuty a kolem pokrytých implantátů byla nalezena nově vrostlá kost, prakticky bez nežádoucích fibrozních tkání. Naproti tomu u kontrolní skupiny implantátů (nepokrytých, titanových) bylo toto fibrozní spojení nalezeno. Oblast kontaktu kost - implantát byla pro nepokryté implantáty 62,5% a u implantátů pokrytých HA vrstvou 77,5% [23].

<u>Stříbrem dopované vrstvy hydroxyapatitu</u> - stříbro jako dopand v HA vrstvách zvyšuje kompatibilitu vrstvy s tkání a snižuje adhezi bakterií k povrchu. Vrstvy



Obr.4.10. Fotografie HA terče s překrytým páskem stříbra



Obr. 4.11. Topologie HA vrstvy dopované stříbrem SEM (zvětšení 400x)

byly deponovány z hydroxyapatitového terče s překrytým páskem stříbra Metodou EDS byl změřen obsah stříbra ve vrstvě 0.2 at.%. (obr.4.10). Topologie HA vrstvy se zabudovaným stříbrem je na obr. 4.11[24]. Změnou poměru ploch HA terče a stříbra lze snadno měnit obsah stříbra v HA vrstvě od malých koncentrací až po vyšší obsah. Depozičními parametry lze měnit velikost stříbrných částic. Vhodná koncentrace stříbra (mikro – nano částice) a velikost částeček stříbra v HA vrstvě je však stále ještě předmětem studia. Amorfní a krystalický HA - fyzikální parametry HA vrstev (poměr Ca/P, krystalinita, tloušťka, morfologie, adheze, apod.) mohou mít vliv na přijmutí pokrytého implantátu organismem (měkkou nebo tvrdou tkání). Tyto procesy nejsou ještě zcela objasněny. K tomu přistupují otázky nákladů а technologických možností. Např. amorfní vrstvy lze připravit snadno za pokojové teploty implantátu, což je výrobně přijatelnější a umožní nanášet HA vrstvy i na podložky, které nelze zahřívat (např. textil, plasty, apod.). Ζ porovnání vlastností námi připravených PLD amorfních a krystalických vrstev plyne, že např. krystalické vrstvy (obr. 4.12) měly stejnou topologii povrchu jako vrstvy amorfní (obr. 4.13), stejný poměr Ca/P (1.67), ale měly rozdílnou transmisi a vyšší adhezi k podložce Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V (17 N oproti 5 N u vrstev amorfních). In vitro testy s lidskými fibroblasty neprokázaly preferenci amorfní nebo krystalické fáze [25].



<u>HA- ZrO<sub>2</sub> vrstvy</u> – mechanické vlastnosti HA vrstev lze zlepšit přidáním ZrO<sub>2</sub> do HA vrstvy, nebo ZrO<sub>2</sub> mezivrstvou. Zirkon je používán pro zpevnění křehkých materiálů. Ha a ZrO<sub>2</sub> vrstvy byly připraveny ArF a KrF excimerovou ablací. Adheze amorfní ZrO<sub>2</sub> k podložce byla maximální pro teplotu podložky 400 °C (adheze- normálová síla = 9 N). HA vrstva byla krystalická. HA/ZrO<sub>2</sub> kompozit byl testován *in vitro* pomocí lidských a myších fibroblastů. Vrstvy vykazovaly dobré biokompatibilní vlastnosti [26].

#### 4.1.3. Vrstvy TiO<sub>2</sub> pro uretrální katetr (FP 7 project SAFE CATETHER)

Pro odvod moči z močového měchýře se používá systém skládající se z katetru, hadiček a drenážního vaku. Pro zabráněni průniku infekčních bakterií do odvodného systému katetru a vzniku infekcí v močovém traktu lze použít sterilizační jednotku (viz obr. 4.14) integrovanou do uretrálního katetru. Ta sníží riziko tvorby nežádoucího biofilmu v odtokovém systému. Je to realizováno vložením plastikové cely uvnitř pokryté tenkou vrstvou TiO<sub>2</sub>. Systém je aktivovaný UV LED. UV záření je efektivní bakteriostatický nástroj. Depozice

 $TiO_2$  vrstvy pomocí PLD umožní docílit vysoké adheze vrstvy k povrchu plastikové cely, deponovat polykrystalickou vrstvu za nízké teploty podložky a maximalizovat anatasovou fázi  $TiO_2$  oproti fázi rutilové a tím zvýšit fotokatalytické vlastnosti vrstvy.



Obr. 4.14. Schéma sterilizační urinální jednotky

4.1.4. Biokompatibilní vrstvy SiC připravené hybridní PLD

V posledních letech je karbid křemíku (SiC) uvažován jako další vhodný materiál pro implantáty. SiC má vysoký bod tání 2700 °C (3103 °C), dobrou otěruvzdornost, vysokou teplotní stabilitu a krystalizuje ve více než 200 modifikacích. Každý polytyp má jiné fyzikální vlastnosti. Krystalický SiC se obvykle vyrábí při teplotách vyšších než 1300 °C. Metodou hybridní PLD byl krystalický SiC připraven za teploty 600 °C. Vazby SiC byly potvrzeny metodou XPS. Profil složení vrstvy je na obr. 4.15. Složení lze snadno modifikovat změnou výkonu magnetronu a opakovací frekvence laseru. In vitro testy potvrdily vysokou bioaktivitu SiC vrstev připravených hybridní technologií [27].



*Obr.4.15. Koncentrační profil (měřeno GDOES) vrstvy SiC připravená metodou PLDMS (hustota energie laserového záření 4 Jcm<sup>-2</sup>, výkon magnetronu 100 W, teplota podložky 700 °C, SC-29)* 

#### 4.2. Organické vrstvy deponované MAPLE technologií

Výhody této unikátní technologie byly testovány na řadě organických látek jako např. fibrinogen, pullulan (cinnamate, tosylate), polyvinylalkohol, teflon, PVA, polypyrol, bílkoviny hovězího séra, glycolid L- lactyid, BSA, kryoglobulin, InAcAc, PhNi, CuTTP a PhCo [28][29]. Při optimálních depozičních podmínkách bylo docíleno shody mezi terčem a vlastnostmi vrstev. Pozornost byla zaměřena zejména na studium povrchu (AFM), a vazeb (FTIR - příklad viz obr. 4.16 a Ramanovská spektra). Experimentálně bylo dokázáno, že rychlost růstu vrstev u MAPLE je ve srovnání s PLD menší [30]. Některé materiály jako InAcAc, SnAcAc, NiPc a CuTTMP byly úspěšně testovány v odporových tenkovrstvových čidlech plynů [31]. Předpokládá se využití takto připravených vrstev při konstrukci tenkovrstvových biosenzorů.



Obr. 4.16. Průběh FTIR spekter vrstev fibrinogenu pro různé hustoty energie laserového záření na terči ve srovnání se základním materiálem (dropcast).

## 5. ZÁVĚR

V přednášce jsou prezentovány principy laserových metod pro vytváření tenkých vrstev se zřetelem na metodu pulsní laserové depozice a kryogenní metodu MAPLE. Je prezentována konstrukce unikátních aparatur, včetně hybridních depozičních systémů. Na příkladech je uvedena široká škála aplikací tenkých vrstev připravených laserem s důrazem na aplikaci DLC a hydroxyapatitu v oblasti implantologie. PLD je představena jako univerzální, flexibilní metoda vhodná pro speciální biomedicínské aplikace.

#### LITERATURA

- 1. Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Edited by Douglas B.Chrisey, Graham K.Hubler, John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- 2. A. Piqué, R.A. McGill, D.B. Chrisey, D. Leonhardt, T.E. Mlsna, B.J. Srapgo, J.H. Callahan, R.W. Vachet, R. Chung, M.A. Bucaro, Thin Solid Films 355, 1999, 536.
- 3. J.T. Cheung, H. Sankur, CRC Critical Reviews in Solid State and Material Sciences 15, 1988, 63.
- 4. H.N. Herch H., Phys.Rev. 148, 1966,929.
- 5. D. Pooley D., Proc.Phys.Soc.87, 1966, 245.
- 6. M.L. Knotek, Rep.Prog.Phys.47, 1984, 1499.
- 7. V.S. Antonov, V.S. Letokhov, A.N. Shibanov, Appl.Phys. 25, 1981, 71.
- 8. T. Nakayama, Surf.Sci.133, 1983, 101.
- 9. A. Rothschild, C. Arnone, D.J. Ehelich, J.Mater.Res. 2, 1987, 244.
- 10. A. Zherikin, V. Bagratashvilli, V. Burimonv, E. Sobol, G. Shubnii, A. Sviridov, Physica C 198, 1992, 341.
- 11. M. Metal, Disertační práce, VŠCHT, 1996.
- 12. H.Kumagi, K.Midorikawa, K.Toyoda, S.Nakamura, T.Okamoto, M.Obara, Appl. Phys. Lett. 65, 1994,1850.
- 13. V.Srinivasan, M.A.Smrtic, S.V.Babu, J.Appl.Phys. 59, 1986, 3861.
- 14. S.V. Babu, G.C.Couto, F.D.Egitto, J.Appl. Phys.59, 1986, 3681.
- 15. Laser Ablation and Desorption, Edited by J.C.Miller and R.F.Haglund, Vol. 30, Experimental Methods in the Physical Sciences, Academic Press, 1998.
- 16. M. Jelínek, Doktorská disertační práce, Praha 1999.
- 17. R. Zemánek, Bakalářská práce, FBMI ČVUT, 2008
- 18. P. Písařík, Bakalářská práce, FBMI ČVUT, 2008
- 19. Jelínek M., Dostálová T., Fotakis C., Studnička V., Jastrabík L., Havránek V., Grivas C., Hnatowicz V., Kadlec J., Patentalaki A., Peřina V., Int. J. Laser Physics, Vol.5, 1996, 143.
- 20. C. Popov, W. Kulish, S. Bliznakov, B. Mednikarov, G. Spasov, J. Pirov, M. Jelínek, T. Kocourek, J. Zemek, Appl. Phys. A 89, 2007, 209
- 21. M. Jelínek, J. Podlaha, T. Kocourek, V. Žížková, 4th European Biomedical Conference, Antwerpy 2008. Proc. In print.
- 22. T. Kocourek, M. Jelínek, V. Vorlíček, J. Zemek, T. Janča, V. Žižková, J. Podlaha, C. Popov, Appl. Phys. , 2007, A DOI 10.1 4728-3
- 23. T. Dostálová, M. Jelínek, L. Himmlová, C. Grivas, Proc. SPIE Vol.3593, 1999, 81.
- 24. D. Koňařík, Diplomová práce, FJFI ČVUT, 2008
- M. Jelínek, T. Dostálová, T. Kocourek, V. Studnička, M. Seydlová, Z. Teuberová, P. Kříž, B. Dvořánková, K. Smetana, J. Kadlec, 4th European Biomedical Conference, Antwerpy 2008. Proc. In print.
- 26. M. Jelínek, T. Dostálová, Z. Teuberová, M. Seydlová, P. Mašínová, T. Kocourek, W. Mroz, A. Prokopiuk, K. Smetana, Biomolecular Engineering 24, 2007, 103
- 27. N. Badea, M. Jelinek, T. Tite, M. Prodana, A. Campean, I. Demetrescu, Key Engineering Materials 330- 332, 2007, 537
- M. Jelínek, T. Kocourek, J. Remsa, R. Cristescu, I.N. Mihailescu, D.B. Crisey, Laser Physics 17, 2007, 66.
- 29. M. Jelínek, J. Remsa, E. Brynda, M. Houska, T. Kocourek, Applied Surface Science 254, 2007, 1240.
- 30. M Jelinek, R Cristescu, T Kocourek, V Vorliček, J Remsa, L Stamatin, D Mihaiescu, I Stamatin, I N Mihailescu, D B Chrisey, Journal of Physics 59, 2007, 22.
- 31. R. Fryček, F. Vysloužil, V. Myslík, M. Vrňata, D. Kopecký, O. Eckrt, P. Fitl, M. Jelínek, T. Kocourek, R. Šipula, Sensors and Actuators B 125, 2007, 189.

## Doc. Ing. Miroslav Jelínek, DrSc

## **CURRICULUM VITAE**

### Kvalifikace a praxe :

- 1965 -1970 ČVUT FEL, technická kybernetika, měřící technika (Ing.)
- 1971 1984 Výzkumný ústav Civilní obrany, ved. výzkumný pracovník
- 1973 -1978 aspirantura na ČVUT FJFI fyzik. elektronika, aplik. fyzika (CSc)
- 1984 trvá Fyzikální ústav AV ČR, ved. vědecký pracovník
- 2000 DrSc ve vědním oboru 26-10-9 Elektronika a vakuová technika
- 2003 trvá ČVUT- Fakulta biomedicínského inženýrství vedoucí Katedry přírodovědných oborů (2005- pověřený vedením, 2006 vedoucí)
- 2005 docentura na ČVUT FJFI, vědní obor Aplikovaná fyzika (Doc.)

## Publikace a citace :

Mezinárodn	í impaktované časopisy:	více než 144
Knihy :	spoluautor 1 knihy v češtině	
	spoluautor 2 knih v angličtině	
	editor 4 sborníků v angličtině	
Patenty:	spoluautor 3 patentů	
Citace :	více než 560 záznamů (dle databáze	SCOPUS, bez autocitací)

## Vedení grantů:

- 7 bruselských grantů (PECO, INCO Copernicus, 5th FP IST NANOPHOS, 3 granty Human mobility, 7th Framework program SAFECATETHER)
- 7 grantů GA ČR
- 1 grant GA AV ČR
- 2 granty MPO ČR
- 3 granty IGA MZD ČR
- 2 granty NATO Linkage
- 4 granty Fondu rozvoje vysokých škol
- 2 Rozvojové projekty MŠMT
- 9 grantů bilaterální spolupráce (s Francií, Německem, Řeckem, Slovenskem, Polskem)

#### Stáže a pobyty v zahraničí:

- 1995 Laser Facility IESL FORTH, Heraklion, Crete, Greece (2 měsíce)
- 1997 University of Southampton, UK (1 měsíc)

2005 – pozice Associated Professor v Institute Fresnel UMR CNRS, Ecole Généraliste d'Ingenieurs de Marseille- EGIM, Marseille, Francie, 2 měsíce

V letech 1995 – 2008 – opakované krátkodobé stáže a pobyty v Univ. of Barcelona, ENEA Roma, University of Kassel, University of Brussels Libre, Institute of Optoelectronics Sofia, Laser Centrum Hannover, Laser Laboratory Maguerele Bucharest, IESL FORTH Crete, Fresnel Institute Marseille, International Laser Centrum Bratislava, atd.

## Vedení studentských prací:

Aspirantské a doktorandské práce – 10 x Diplomové práce – 13 x Bakalářské, ročníkové, rešeršní, seminární a jiné – 27 x

## Organizační aktivity:

Předseda komise grantové agentury ČVUT
Spoluředitel 3 konferencí NATO (1 x ASI, 2 x ARW)
Člen organizačních a programových výborů konferencí jako CLEO Europe, Laser Physics, Advanced Laser Technology, NATO ASI, Laser Applications, aj.

## Výuka - zavedení nového předmětu v řádném studiu:

Tenké vrstvy a laserová technika (ČVUT FJFI KFE – přednášky pro bakaláře, magistry a doktorandy, 1 semestr) – od roku 2002
Tenké vrstvy v lékařství a laserová depozice (ČVUT FBMI + celoškolská nabídka, 1 semestr)- - od roku 2004
Biofotonika (ČVUT FBMI, 3. ročník bakalář. studia, 1 semestr) – od roku 2005
Biophotonics (v angl.) (ČVUT FBMI, 1 semestr)- od roku 2007
Biomateriály (ČVUT FBMI, 1 semestr – od roku 2008
Nanotechnologie (FBMI ČVUT, 1 semestr) – od roku 2008

## Ocenění:

Zvané přednášky – 39 x Člen celostátní poroty SOČ pro fyziku (od roku 1984) Televize (Vědník, Popularis, Česká hlava) Člen redakční rady časopisu Laser Physics Letters Vzorný pracovník Fyzikálního ústavu AV ČR (1990) Ocenění NATO ASI – In recognition (1995) Cena na konferenci SPIE, San Jose - za nejlepší prezentaci (1996) Medaile ČVUT FJFI 1. stupně (2002) Cena na konferenci MRS Singapore - za nejlepší posterovou prezentaci (2003)

## Současné profesní zaměření:

- Rozvoj a zdokonalování laserové depoziční technologie a rozvoj laserové hybridní depoziční technologie (v kombinaci s magnetronem a RF výboji). Pozornost je zaměřena převážně na tvrdé materiály jako TiC, TiCN a SiC. Byly připraveny krystalické vrstvy za pokojové teploty podložky. Byly připraveny gradientní vrstvy se zvýšenou adhezí k podložce.
- Studium možností laserové kryogenní depozice velkých organických molekul (MAPLE technologie). Byla studována široká škála organických materiálů (fibrinogen, pululan, aj.). MAPLE technologií byly připraveny funkční tenkovrstvová čidla plynů.
- Syntéza a charakterizace nanokrystalických, nanokompozitních a gradientních vrstev s přihlédnutím k aplikacím (tenkovrstvové senzory plynů, aktivní vlnovodové struktury, umělé srdeční chlopně). V oblasti aktivních planárních vlnovodů byla pozornost zaměřena na materiály na bázi YAG, YAP a na přípravu vrstev s malými ztrátami (monokrystalické vrstvy). Ve spolupráci s ČVUT FJFI se připravuje spuštění planárního laseru Nd: YAG, Er: YAG.
- Studium aplikace diamantu- podobných vrstev pro přípravu nových typů textilních cévních náhrad a pokrytí kyčelních protéz. Byly připraveny pokryté náhrady o délce 30 cm. Pozornost je zaměřena zejména na mechanické vlastnosti a poměr sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> vazeb s přihlédnutím ke konkrétním aplikacím v biomedicíně.
- Pokrytí implantátů biokompatibilními materiály (hydroxyapatit, diamantupodobný uhlík, TiO<sub>2</sub>, gradientní vrstvy, nanokompozitní vrstvy, mezivrstvy, dopace vrstev).
- Využití záření v UV oblasti (koherentní, nekoherentní) pro aplikace v lékařství a v biologii (tkáňové koeficienty, šíření tepelného vzruchu).
- Rozvoj Katedry přírodovědných oborů FBMI ČVUT (rozvoj nových oborů, rozvoj laboratoří).