

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI TENKÝCH UHLÍKOVÝCH VRSTEV

TOMÁŠ HUBÁČEK a VÁCLAV ŠVORČÍK

*Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha
vaclav.svorcik@vscht.cz*

Došlo 17.2.16, přijato 25.2.16.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: DLC vrstvy, příprava, struktura, charakterizace, vlastnosti, aplikace, biokompatibilita

Obsah

1. Úvod
2. Historie přípravy DLC vrstev
3. Princip depozice DLC vrstev
4. Elektronová struktura DLC vrstev
5. Základní metody charakterizace DLC vrstev
6. Mechanické vlastnosti DLC vrstev
7. Aplikační potenciál DLC vrstev
8. Biokompatibilita DLC vrstev
9. DLC vrstvy připravené na pracovišti autorů
10. Závěr

1. Úvod

Uhlíkové vrstvy jsou metastabilní formou amorfního uhlíku s rozdílným zastoupením sp^3 a sp^2 hybridizace. Převážná část těchto vrstev se vyznačuje vysokou tvrdostí, dobrou mechanickou a chemickou odolností a transparentností pro část viditelného spektra¹. Ve spojitosti s rozdílným procentuálním zastoupením sp^3 a sp^2 hybridizace lze tyto vrstvy také charakterizovat jako polovodiče s velkou šířkou zakázaného pásu². Uhlíkové vrstvy tohoto typu s relativně vysokým zastoupením sp^3 hybridizace jsou souhrnně označovány jako „diamond like carbon“ (DLC) i přes velkou variabilitu ve svém složení a na to navazujících mechanických a chemických vlastnostech. Tyto DLC vrstvy nacházejí velmi široké uplatnění, např. ve strojírenských aplikacích či v oblasti medicínského využití. Dominantním způsobem jejich využití je tvorba ochranných vrstev, které zvyšují mechanickou i chemickou odolnost výchozího materiálu.

Široké možnosti využití DLC jsou dány tvorbou rozličných strukturních modifikací pohybujících se od krystalických po amorfni materiály. Tato skutečnost je způsobena

na vazebnými možnostmi uhlíku, jehož atomy se běžně vyskytují ve třech různých hybridizacích (sp^3 , sp^2 a sp). Pro sp^3 hybridizaci je typickým strukturním zástupcem diamant. Alotropická modifikace s hybridizací sp^2 je grafit. Hybridizace sp se uplatňuje u nerozvětvených lineárních systémů.

Diamant je přírodní materiál s extrémními vlastnostmi, které jsou dány silnou σ vazbou³. Vyznačuje se vysokou tvrdostí a specifickými optickými vlastnostmi. Vysoká tvrdost je dána pevným uspořádáním σ vazeb, které dále zapříčiňuje vysokou atomovou hustotu, velmi malou tepelnou roztažnost a vysokou tepelnou vodivost. Optické vlastnosti jsou dále spjaty s šířkou zakázaného pásu, která je 5,5 eV (cit.³). Grafit má silnou rovinnou σ vazbu a slabou π interakci mezi těmito rovinami, která je označována jako van der Waalsova. Rovinné uspořádání grafitu lze označit za polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu. Na základě toho lze jeho elektrické chování označit jako kovově anisotropní⁴.

DLC vrstvy vznikají obecně propojením výše zmíněných struktur; k těmto strukturám je nutné přiřadit i olefinické polymerní řetězce, které jsou díky sp hybridizaci rovněž schopny tvořit vrstvy. Zastoupení jednotlivých struktur má vliv na výsledné vlastnosti DLC vrstev. Procento zastoupení jednotlivých typů hybridizací a s ním související vlastnosti jsou úzce spjaty s metodou přípravy DLC. Hybridizace sp^3 se v DLC projevuje nárůstem tvrdosti, zvýšením mechanické, chemické a elektrické odolnosti i rozšířením zakázaného pásu⁵. Sp^2 hybridizace se naopak projeví výrazným zúžením zakázaného pásu a zvýšením kluzných vlastností DLC⁶. DLC vrstvy obecně neobsahují pouze amorfni formy uhlíky (a-C), ale v mnoha případech se u takto označovaných vrstev setkáváme i se značným množstvím H. Tyto vrstvy jsou označovány jako amorfni hydrogenované uhlíkové vrstvy (a-C:H).

2. Historie přípravy DLC vrstev

První zmínka o DLC vrstvách, které byly Schmellenmaierem označeny jako amorfni uhlíkové vrstvy s vysokou tvrdostí, se datuje do roku 1953 (cit.⁷). Pro depozici těchto vrstev byla použita plazmou iniciovaná chemická depozice z plynné fáze (PACVD). Jako prekurzor byl použit acetylen a plazmový výboj byl iniciován stejnosměrným napětím. Až po téměř dvaceti letech byly připraveny vrstvy bez přítomnosti vodíku. K jejich přípravě bylo využito depozice iontovým svazkem⁸. Rok poté se objevily tři další metody depozice uhlíkových vrstev. (i) První je PACVD s radiofrekvenčním výbojem, která byla použita k přípravě vrstev obohacených o vodík⁹. (ii) Pro přípravu

vrstev bez obsahu vodíku bylo použito katodové naprašování⁹. (iii) Bylo použito naprašování pomocí elektrického stejnosměrného výboje (DCVAE)⁹. O dva roky později byla popsána vylepšená verze této metody používající filtr „nízkoenergetických velkých částic“ označovaná jako FCVAE (cit.¹⁰). Podrobný popis této metody byl publikován až v roce 1980 (cit.¹¹). Zde byl poprvé použit dnes běžně používaný termín „diamond like carbon“ (DLC)¹¹. Ve stejném roce jako FCVAE byla pro přípravu vrstev obsahujících vodík použita metoda „hot filament based electron acceleration“ (HF-EA)¹¹. V oblasti uhlíkových vrstev se převážně rozvíjela metoda s použitím elektrického oblouku, kdy se měnily režimy jeho hoření a spouštění v různých vzájemných mutacích¹². U vrstev obohacených o vodík se během 90. let objevily metody využívající rozdílné zdroje plazmatu nebo iontové zdroje používané pro samotnou depozici³. V 90. letech byla také zavedena modifikace PACVD využívající pulzního stejnosměrného výboje¹³. Tato metoda je velmi používána pro objemové aplikace např. v automobilovém průmyslu.

3. Princip depozice DLC vrstev

Výsledné vlastnosti připravených DLC vrstev zásadně ovlivňuje podíl zastoupení sp^3 a sp^2 hybridizovaného uhlíku ve výsledné vrstvě. K tvorbě maximálního podílu sp^3 uhlíku se nejčastěji používají metody iontového bombardování a VAE (cit.¹⁴). Největší procento sp^3 frakce je tvořeno při vzniku lehkých C^+ částic, jejichž energie je přibližně 100 eV. Tato energie se ukazuje jako nejvhodnější pro tvorbu vrstev s maximálním zastoupením sp^3 frakcí¹⁴. Je popsáno několik způsobů vzniku vrstev a jejich požadovaného složení, které vycházejí z popisu vzniku tetraedrických uhlíkových vrstev (ta-C) případně hydrogenované formy amorfních uhlíkových vrstev.

Tetraedrické uhlíkové vrstvy (ta-C)

Převážná část sp^3 struktur vzniká pod povrchem připravené vrstvy¹⁵. Bylo ukázáno, že tvorba skupin sp^3 resp. sp^2 je závislá na jejich uspořádání a velikosti. sp^3 vazba v diamantu je o 50 % objemově „menší“ než sp^2 vazba grafické struktury, viz Bermanův-Simonův stavový diagram¹⁶. Diamantová mřížka vzniká při vyšších tlacích¹⁷. Další teorií podporující stabilizaci sp^3 fáze je předpoklad metastabilního nárůstu hustoty uvnitř vrstvy, který se stabilizuje tvorbou sp^3 vazeb¹⁸. Podpovrchový způsob tvorby sp^3 struktur byl potvrzen i několika matematickými modely¹⁹. Za předpokladu vysokoenergetických podmínek dochází k výrazné tvorbě sp^3 vazeb na úkor sp^2 frakce. Při nárůstu energie částic se zároveň zvyšuje i hloubka vniknutí a částice je zastavena nárazem na více atomů vnitřní struktury vrstvy²⁰. Při velmi vysokých energiích dopadajících částic se začínají výrazně projevovat tepelné a relaxační děje. Zvýšením podílu relaxace na celkovém procesu mají částice uvnitř vrstvy dostatečné množství energie na přizpůsobení své polohy a tím dochází k relaxaci zvýšené

hustoty částic a snížení tvorby sp^3 frakcí. Tato skutečnost je popisována mnoha matematickými modely, které se liší svou složitostí a přesností²⁰.

Hydrogenované amorfni uhlíkové vrstvy (a-C:H)

Uhlíkové vrstvy obohacené o vodík rostou podle jiného principu než vrstvy ta-C. Zásadní rozdíl oproti ta-C je ve složení částic dopadajících na povrch materiálu. V plazmatu zajišťujícím proud deponovaných částic se vyskytuje kromě ionizovaného uhlíku velké množství neutrálních částic. Jejich spektrum je v tomto případě výrazně pestřejší, jelikož plazma je obohacena o vodík, a proto se v plazmatu současně nachází radikály $\bullet C-H$ sloučenin, atomární $H^\bullet$ a ionty obou prvků (C^+ a H^+)²¹. Zásadní rozdíl molekulárních částic oproti iontovým formám uhlíku a vodíku je jejich větší velikost a nízká energie, která je dána jejich malou schopností být urychlovány potenciálovým spádem. Na základě těchto rozdílů nejsou molekulární částice schopny penetrovat pod povrch vrstvy a zůstávají na povrchu. Zda dojde k zapojení částic do tvorby vrstvy či zda budou zpětně resorbovány z povrchu, je dáno především jejich ochotou reagovat se vznikající vrstvou. V případě a-C:H vrstev je jejich povrch pokryt ve velké míře skupinami s C-H vazbou, které zajišťují jeho pasivaci. Molekuly prekurzorů plynů mají malou schopnost reagovat s tímto povrchem. Výrazně snáze reagují s povrchem radikály molekul, které jsou schopny narušovat stabilitu C-H povrchu. V případě a-C:H vrstev se částečně uplatňuje i podpovrchový růst, který je ale v tomto případě výrazně omezen. Vzhledem k sterickým poměrům se podpovrchového růstu účastní C^+ částice ale i vodík v obou jeho podobách ($H^\bullet$ a H^+).

Reakce vodíku s povrchem jsou také příčinou teplotní závislosti rychlosti růstu a-C:H vrstev. Zvyšování teploty se negativně projevuje na růstové rychlosti, kdy dochází ke snižování vazebných energií vznikajících sloučenin a tím se zvyšuje pravděpodobnost odtržení připojených molekul. V tomto případě se atomární vodík uplatňuje jako „odprašovací“ prvek, jelikož obnažuje povrch vrstvy a nedochází k jeho následné obnově díky nízké absorpční schopnosti dopadajících radikálů²².

4. Elektronová struktura DLC vrstev

Rozmanitost a složitost elektronové struktury DLC vrstev je dána širokou variabilitou jejich složení, které je dáno zastoupením jednotlivých hybridizací sp^3 , sp^2 a sp . První v pořadí tvoří systém silných σ vazeb uspořádaných do tetraedru. Uhlík v hybridizaci sp^2 vytváří rovinový systém σ vazeb a na tuto rovinu kolmý systém π vazeb. Poslední uspořádání sp je tvořeno vazbou σ ve směru osy x a π systémem, který je v tomto případě orientován ve dvou rovinách kolmých na osu x . Pro elektronovou strukturu je zásadní charakter vazeb. Vazba σ je vazbou kovalentní a tudíž elektrony jsou v tomto případě velmi dobře lokalizovány. V pásovém modelu je σ valenční a σ^* vodivostní

pás oddělen poměrně širokým zakázaným pásem. Vzdálenost σ - σ^* do značné míry nezávisí na tom, zda se jedná o vazbu C-C nebo C-H (cit.²³).

U tohoto typu vazby se v uhlíkových sloučeninách jedná o poměrně dobré izolanty, což je dáno velkou šířkou zakázaného pásu. V případě systému sp^2 a sp se dominantním způsobem uplatňuje vazba π . Stejně jako v předchozím případě je v tomto systému tvořen plně obsazený valenční pás π a k němu odpovídající prázdný vodivostní pás π^* . Oba tyto pásy jsou odděleny pásem zakázaných energií, ale v porovnání s σ - σ^* systémem je tento zakázaný pás výrazně užší²⁴. Pokud uvážíme zásadní rozdíl mezi oběma typy vazeb, je zřejmé, že jejich obsah má zásadní vliv na vlastnosti specifické vrstvy.

Pro představu o elektronové struktuře DLC vrstev musíme zároveň uvážit rozdílnou povahu σ a π vazeb. σ vazby tvoří v DLC vrstvách mřížku a vazebné poměry se uplatňují jen na přímo vázané sousední atomy. Tím pádem je možné vyjádřit vlnovou funkci odpovídající danému stavu jako sumu vazebných orbitalů dvou sousedních atomů, které se bezprostředně účastní dané vazby. Z toho vyplývá, že celková energie a další vlastnosti obsazených stavů σ vazeb (hustota náboje a polarizovatelnost) mohou být zapsány jako suma nezávislých kombinací jednotlivých vazeb²⁵. Oproti tomu stavy odvozené od π vazeb jsou mnohem komplikovanější. Vazba může být stejně jako v předchozím případě odvozena od interakce dvou sousedních atomů (např. u ethylenu). Mnohem častějším jevem uplatňujícím se u DLC vrstev je zapojení více než dvou vazebných partnerů do tvorby π systému. Základní rozšíření na více vazebných partnerů a vznik konjugovaného systému můžeme pozorovat např. u benzenu a dalších aromatických jader. Dále může vznikat složitější konjugovaný systém, jako např. polyacetylen, který postupným síťováním přechází až na grafit. Díky vzájemnému propojení konjugovaných sloučenin není možné tyto systémy popisovat pouze pomocí interakce dvou sousedních atomů. Přítomnost konjugovaného systému zapříčiňuje vyšší dosah jednotlivých interakcí²⁶.

5. Základní metody charakterizace DLC

Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA, XPS)

Principem ESCA je měření rentgenových fotoemisních spekter (XPS) příslušících jednotlivým vazebným energiím. Měření XPS je velice specifické, poskytující energie s velmi jemným posunem, a tudíž je možné mezi sebou rozlišovat jednotlivé prvky a jejich vazebné poměry. Posun vazebných energií pro daný prvek je určen charakterem vazebného partnera. Největší vliv mají sousední atomy, které posouvají nábojovou rovnováhu ve svůj prospěch²⁷. V případě uhlíkových vrstev je nejmarkantnější posuv způsobený prvky, jako jsou F a O. Jistý posuv vazebné energie (přibližně o 0,9 eV) lze také pozorovat na rozdílných fázích sp^3 a sp^2 . Tento posun je dán menší děl-

kou vazby v případě hybridizace sp^2 oproti sp^3 (cit.²⁷). Důležitou informací v případě DLC je i přítomnost kyslíku. Kyslík vázaný na povrchu uhlíkové vrstvy může ovlivňovat její mechanické a chemické vlastnosti²⁸ a může se také podílet na atraktivitě substrátu pro buněčnou adhezi²⁸. XPS se vyznačuje svou malou hloubkou vniknutí, a proto lze tuto metodu považovat za „povrchovou“. Hloubku vniknutí rentgenového záření lze snadno regulovat úhlem dopadu paprsku na měřenou DLC vrstvu²⁷.

Ramanova spektrometrie

Ramanova spektrometrie je velmi rozšířený nástroj k určení strukturních poměrů DLC vrstev. Přiřazení jednotlivých strukturních poměrů je odvozeno pomocí srovnání spektrálních odezev krystalických zástupců uhlíku – diamant a grafit – s amorfními DLC vrstvami. Diamant vzhledem ke své uniformní struktuře má pouze jeden aktivní mód v pozici 1332 cm^{-1} . V případě grafitu můžeme rovněž pozorovat pouze jediný mód s pozicí 1580 cm^{-1} . Ačkoliv má grafit dva rozdílné typy vazeb, pro jeho krystalickou strukturu se vyskytuje v Ramanovských spektrech pouze jeden zmíněný signál. Signál příslušející pulzacím šestičetných kruhů v případě čisté krystalické formy grafitu interferuje a tudíž neposkytuje žádnou měřitelnou odezvu²⁹. Signál odpovídající poloze grafitu se v problematice DLC vrstev označuje písmenem G, vycházející ze slova „Graphitic“. Oproti tomu neuspořádaná grafitická struktura vykazuje v porovnání s krystalickým grafitem ještě jeden měřitelný mód v oblasti 1350 cm^{-1} . Tento signál přísluší pulzacím šestičetných kruhů, u kterých v tomto případě nedochází k vzájemnému vyrušení signálu³⁰. Odezva v této oblasti je označována písmenem D. Označení pramení ze slova „Disorder“, nikoli (jak by se mohlo zdát) ze slova „Diamond“. Ačkoliv se oba módy (pro diamant i pro neuspořádanou grafitickou strukturu) vyskytují ve stejné oblasti, jedná se převážně o odezvu grafitických sp^2 vazeb. Toto tvrzení vychází ze strukturní podstaty, kdy pro excitaci π vazeb je zapotřebí nižší množství energie než v případě σ vazby diamantu³¹. Rozdílná vazebná energie zapříčiňuje 50–230× větší účinný průřez pro π vazbu sp^2 hybridizace oproti σ vazbě hybridizace sp^3 vyskytující se v diamantu³¹.

D mód je dominantní i v případě ta-C vrstev, kde je hybridizace sp^2 zastoupena pouze 10–15 % z celkového uhlíku. Na velikost výsledné odezvy sp^2 vazeb má vliv nejen její celkové zastoupení, ale i vzájemné uspořádání jednotlivých frakcí jako celku. Z výše uvedeného lze vyvodit, že Ramanovská spektroskopie poskytuje zásadní pohled na uspořádání sp^2 frakcí ve vrstvě. Pás G lze přiřadit všeobecně k vibrační energii jakéhokoli sp^2 vazebného páru, ať se jedná o uskupení aromatické nebo olefinické³². Z toho plyne, že G pás v pojetí DLC vrstev neznamená pouze grafit, ale obecně uhlík v hybridizaci sp^2 . D módu lze přiřadit energii rozpínání šestičetného kruhu, a tudíž se nemůže jednat o olefinické řetězce. Vzhledem k tomu, že D mód je způsoben pouze přítomností šestičetných kruhů, je široce rozšířené používat poměr intenzit jednotlivých

módů I_D/I_G . Z poklesu tohoto poměru je možné odvodit pokles grafických kruhů a nárůst olefinických sp^2 systémů³².

Ramanovská spektra lze také využít ke stanovení strukturních poměrů v a-C:H vrstvách³³. Pro vrstvy obsahující vodík jsou zachována stejná pravidla pro změny poměru I_D/I_G , jaká platí v a-C vrstvách. Rozdíl nastává v posunu G pásu, kdy u vrstev s vysokým obsahem sp^3 frakce dochází k posuvu G pásu k nižším hodnotám oproti a-C vrstvám³⁴.

6. Mechanické vlastnosti DLC

DLC vrstvy jsou velmi perspektivním a žádaným materiálem v oblasti mechanické ochrany v mnoha odvětvích, kdy je jejich variabilita předurčuje k širokému využití jako ochranných vrstev³⁵. DLC povrchy se vyznačují vysokou tvrdostí a výbornými kluznými vlastnostmi. Žádanou vlastností DLC vrstev je i jejich amorfní charakter, kdy díky absenci krystalové struktury vrstvy postrádají zrnitý charakter a mohou vytvářet hladké spojitě povrchy při extrémně malých tloušťkách. Dalším pozitivem DLC vrstev je jejich značná chemická inertnost, která umožňuje tyto povlaky využívat i pro antikorozní ochranu materiálů. Pozitivním faktorem se také ukazují samotné depoziční procesy, které mohou být prováděny za pokojové teploty. Tato skutečnost je velmi vítána při nanášení vrstev na teplo-
lotně „málo“ stabilní materiály, jako jsou polymery.

U DLC vrstev lze také uvést několik nevýhod. Nejvýznamnějším problémem, se kterým se potýká většina aplikací nadějných postupů, je velmi vysoké vnitřní pnutí DLC vrstev s vysokým obsahem sp^3 hybridizace. Problematika vnitřního pnutí úzce souvisí s maximální dosažitelnou tloušťkou vrstvy a následnou adhezí na substrát. Další nevýhodou je omezená tepelná stabilita DLC vrstev, kdy může docházet k změnám ve vlastnostech, anebo až k oxidaci vrstev.

Na mechanické vlastnosti DLC vrstev má vliv zejména obsah sp^3 frakce. U ta-C vrstev můžeme sledovat značný nárůst vnitřního napětí v korespondenci s růstem zastoupení uhlíku v hybridizaci sp^3 . Hodnoty vnitřního napětí ve vrstvě dosahují hodnot přes 10 GPa, při maximálním možném množství sp^3 frakce³⁶. Takto vysoké hodnoty vnitřního pnutí jsou problémem již při samotné depozici, kdy požadujeme vrstvy o vyšších tloušťkách. Při překročení kritické tloušťky, která odpovídá energii přetržení vazeb, dochází k odtržení vrstvy od substrátu³⁷. Vnitřní napětí je zároveň úzce spjato s Youngovým modulem pružnosti a tvrdostí vrstvy. Proto, pokud požadujeme vrstvu s maximální tvrdostí, dochází v ní zároveň k nárůstu vnitřního napětí a tím k snížení maximální možné tloušťky vrstvy. Propojením mechanických parametrů lze doložit spojení každého z nich s obsahem sp^3 frakce případně s hustotou vrstvy.

V případě ta-C vrstev s obsahem hybridizace sp^3 nad 80 % dosahuje Youngův modul hodnoty přes 800 GPa. To je vysoká hodnota i při srovnání s Youngovým modulem

diamantu, který je 1144 GPa. U ta-C:H vrstev dochází k poklesu modulu pružnosti na hodnotu cca 300 GPa, která je výrazně nižší v porovnání s ta-C (cit.³⁷). Tento značný pokles je způsoben přítomností většího množství vodíku, který je vazebním partnerem pro C a tím snižuje zesíťování vrstvy³⁸. Obecně lze říci, že modul elasticity je závislý na pevnosti vazby a koordinačním čísle mřížky. Čím menší koordinační číslo mřížky tím je více stupňů volnosti pro deformaci s malým přídavkem energie.

Stejně jako elastické vlastnosti i tvrdost je silně závislá na přítomnosti sp^3 hybridizace a vazebních poměrech uvnitř vrstvy. Přítomnost vodíku má na tvrdost také zcela zásadní vliv. V případě a-C:H vrstev s maximální možnou mírou sp^3 uhlíku nepřesahuje tvrdost 20 GPa (cit.⁴⁰). Zatímco u ta-C vrstev s obsahem sp^3 frakce v rozmezí 85 až 90 % se tvrdost pohybuje mezi hodnotami 50–88 GPa (cit.⁴¹).

Často diskutovanou a neméně důležitou vlastností DLC vrstev je jejich schopnost významně snižovat koeficient tření povlakovaných materiálů. Koeficient tření je nepřímo úměrný tvrdosti vrstvy, ale jeho velikost závisí zároveň na jejím chemickém složení. Koeficient tření v případě DLC vrstev deponovaných na ocel s protikusem rovněž z oceli je srovnatelný s koeficientem tření dvou ocelových mazaných protikusů⁴². Celkově lze koeficient tření DLC vrstev označit za velmi malý⁴³. Pro vrstvy a-C:H může dosahovat ve vakuu hodnot až 0,01 (cit.⁴⁴). Z výsledků mnoha prací je patrné, že přítomnost vodíku ve vrstvě samotné a nebo v atmosféře, ve které probíhá zatěžování vrstev, má výrazný vliv na velikost koeficientu tření⁴⁴. Obecně velmi nízký koeficient tření je u DLC vrstev způsoben vznikem kluzné mezivrstvy. Mezivrstvy lze rozdělit do dvou skupin, a to podle složení DLC vrstev. Ta-C vrstvy na svém povrchu tvoří grafickou kluznou mezivrstvu⁴⁵. Oproti tomu a-C:H vrstvy tvoří uhlovodíkovou mezivrstvu a vodíkem silně nasycený povrch DLC vrstvy⁴⁶. V případě a-C:H má na koeficient tření výrazný vliv relativní vlhkost. V prostředí s vyšší vlhkostí dochází k omezení tvorby uhlovodíkové mezivrstvy a tím k nárůstu tření⁴⁷. Oproti tomu ta-C si zachovávají grafickou mezivrstvu a se zvyšující se relativní vlhkostí dochází dokonce k mírnému poklesu tření⁴⁸.

7. Aplikací potenciál DLC vrstev

DLC vrstvy nacházejí uplatnění především pro své vlastnosti s velkou měrou variability. Této variability je možné dosáhnout pomocí rozdílných depozičních metod. DLC vrstvy se uplatňují pro mechanické aplikace, ale i systémy optické a biomedicínské, např. jako mechanické a antikorozní ochrany pro pevné disky, součásti motorů, kde se dále využívají jejich velmi dobré kluzné vlastnosti, atp.

Za nejrozšířenější uplatnění DLC vrstev můžeme považovat antikorozní a mechanickou ochranu pevných disků. Jedná se o aplikaci DLC vrstev jako vrchní ochrany magnetických ploten určených k ukládání dat⁴⁹. DLC vrstvy použité pro uložení s vysokou hustotou nesené infor-

mace musí vykazovat kvůli velmi malým vzdálenostem nutným k vysokohustotnímu zápisu perfektní rovinnost s minimální tloušťkou vrstvy.

Dalším odvětvím, kde se povlakování pomocí DLC vrstev dostává do širšího povědomí, je automobilový průmysl. Povlakování uhlíkovými vrstvami se začalo objevovat počátkem 90. let 20. století, kdy bylo používáno pro špičkové závodní motory. V tomto odvětví se DLC vrstvy uplatňují především pro snížení tření a opotřebení namáhaných částí motorů. Snížování tření je i nadále hnací silou rozvoje použití DLC vrstev v automobilovém průmyslu. Snížení tření motorových částí vede k zlepšení účinnosti spalovacích motorů a tím k snížení emisí CO₂. Pro tyto aplikace je nejčastěji využíváno vrstev s malým obsahem vodíku a převažujícím zastoupením sp³ fáze⁵¹.

Stejně jako v automobilovém průmyslu, tak i v ostatních průmyslových odvětvích jsou DLC vrstvy využívány pro jejich vysokou tvrdost a nízký koeficient tření. Důležitou vlastností DLC vrstev je zachování nízkého koeficientu tření při použití bez přidavku dalších maziv. Těchto vlastností se využívá v mechanických částech hodinových strojů. Nízkého koeficientu tření a současně chemické inertnosti je využíváno v pumpách pro různé chemikálie. Části těchto zařízení jsou tvořeny z SiC, který je náchylný na zadíráání při suchém startu. Toto riziko je výrazně sníženo povlakováním těchto částí DLC vrstvami⁵². S povlakováním DLC vrstvami se také můžeme setkat jako s mechanickou ochranou proti opotřebení způsobené oděrem⁵³ nebo jako chemicky inertní vrstvou chránící optiku proti korozi⁵⁴. Chemická inertnost, mechanická odolnost a v neposlední řadě vizuální charakter uhlíkových vrstev jsou využívány u mnoha výrobků pro běžné denní použití. Nejznámějšími zástupci této kategorie jsou různé nože, nůžky a náramkové hodinky.

8. Biokompatibilita DLC vrstev

Pokud lze o DLC vrstvách uvažovat jako o materiálu určeném k použití ve styku s tkáněmi, je nutné se nejdříve zaměřit na otázku snášenlivosti materiálů organismem, neboli na jejich biokompatibilitu. Jako první testy k určení biokompatibilitu materiálu jsou prováděny *in vitro* testy. Uhlík je součástí lidského těla a tudíž lze očekávat dobrou toleranci organismů k tomuto materiálu. Nízká cytotoxicita DLC vrstev byla popsána již počátkem 90. let (cit.⁵⁵). Výsledkem těchto pokusů bylo zjištění v podstatě nulové cytotoxicity DLC vrstev. Dále byly prováděny *in vivo* testy, kdy se posuzovala biokompatibilita voperováním ocelových čepů potažených uhlíkovou vrstvou do svaloviny a kostí ovcí. Při srovnání s čistě ocelovými implantáty, vykazovaly implantáty s deponovanou DLC vrstvou výrazně lepší míru zarůstání do tkání a zároveň u nich bylo zaznamenáno menší množství zánětlivých reakcí⁵⁶.

DLC vrstvy jsou sledovány i z hlediska hemokompatibility. Pro implantáty nacházející se v přímém styku s krevním řečištěm je klíčová schopnost předcházet vzniku krevních sraženin. Reakce těla na implantáty, které jsou

použity při poruchách krevního oběhu, je závislá na povrchových vlastnostech těchto implantátů. Tuto skutečnost lze převést na chemismus povrchu implantátu. Tendenci ke vzniku trombu je možné popsat jako stav, kdy dochází k aktivaci a nahromadění krevních destiček na povrchu implantátu. *In vitro* je možné tuto skutečnost sledovat pomocí morfologie krevních destiček a sledováním poměru přítomného albuminu a fibrinogenu. Vysoký poměr těchto krevních proteinů detegovaný na povrchu implantátu ukazuje na nízkou tendenci ke srážlivosti krevních destiček⁵⁷. Vyšší poměr albumin/fibrinogen byl pozorován *in vitro* u DLC vrstev ve srovnání s Ti, TiN, TiC (cit.⁵⁸) i se silikonem, který se často využívá pro implantáty⁵⁹. Nízká aktivita krevních destiček byla potvrzena i v případě ocelových stentů potažených DLC vrstvou. Navíc byla v tomto případě pozorována schopnost DLC vrstvy výrazně snížit uvolňování kovových iontů do krve⁶⁰.

Významným případem, kdy se využívá vynikající biokompatibilita a velmi slibné mechanické vlastnosti DLC vrstev, je protetika. U kloubních náhrad se setkáváme s čím dál masovějším využitím při snižujícím se věku pacientů a obecně stárnoucí populaci. Z toho vyplývá značný nárůst časového období nutné funkčnosti implantátů. Prodloužení životnosti předpokládá snížení opotřebení a tření použitých materiálů. DLC vrstvy jsou v tomto ohledu zajímavým materiálem, který vykazuje velmi malý koeficient tření se značnou tvrdostí.

V literatuře se lze setkat s řadou *in vitro* testů mechanické odolnosti a velikosti tření kloubních náhrad povlakovaných DLC vrstvami. Výsledky se v mnoha případech diametrálně odlišují, v jednom případě je dosaženo snížení tření až 600× oproti běžně používané kombinaci ocel a polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti (UHWPE)⁶¹, v jiném případě je dosaženo pouze čtyřnásobného snížení tření oproti implantátu bez DLC vrstvy⁶². Povlakování implantátů DLC vrstvou má obecně za následek snížení koeficientu tření a snížení opotřebení implantátu.

Jsou publikovány i *in vivo* testy, které vrhají stín na uplatnění implantátů pokrytých DLC vrstvou. Ukazuje se, že u reoperovaných implantátů dochází k velmi výraznému odlupování DLC vrstvy⁶³. V obou těchto případech se jednalo o DLC vrstvy s Si mezivrstvou. Jako příčina delaminace vrstev byla určena šterbinová koroze⁶⁴. Oba kritické případy poskytují jen velmi málo informací o přípravě vrstev. Při pozdějších testech se ukázalo, že kvalita vrstev je velmi problematická. Z *in vivo* testů lze vyvodit následující závěry. Kapalina, ve které probíhá testování daného implantátu, má zásadní vliv na chování a korozi vrstvy⁶⁵. Zásadní vliv v tomto případě má přítomnost proteinů v testovaném médiu. Obecně testy ve vodném, případně slaném roztoku bez přítomnosti proteinů dosahují dobrých výsledků. Je u nich patrné velmi výrazné snížení tření a jsou i dlouhodobě odolné vůči delaminaci vrstev. Oproti tomu v případě, kdy jsou v roztoku rozpuštěny proteiny, dochází ke zvýšení opotřebení způsobeného praskáním a korozi vrstev. V tomto případě se jedná o uplatnění přítomných proteinů jako inhibitorů tvořící se mezivrstvy

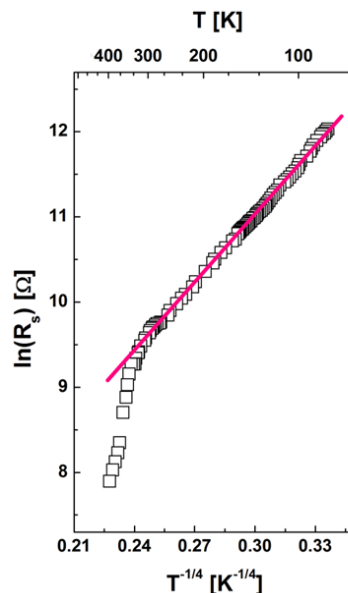
snižující tření. Absence této mezivrstvy vede následně k narušování povrchu vrstev, kdy narušená místa poskytují počáteční body pro šterbinovou korozi a následnou delaminaci³⁷.

Jak je patrné, toto odvětví nemá vyřešeny veškeré otázky umožňující masové nasazení, přesto se můžeme setkat s několika případy komerčně nabízených kloubních náhrad. Např. se jedná o dočasné implantáty pro zpevnění dolní čelisti⁶⁶. DLC vrstvy jsou v těchto případech použity pro jejich antikorozi vlastnosti a nejsou vystavovány extrémnímu zatížení, jako je tomu v případě povlakovaných náhrad kyčelního kloubu.

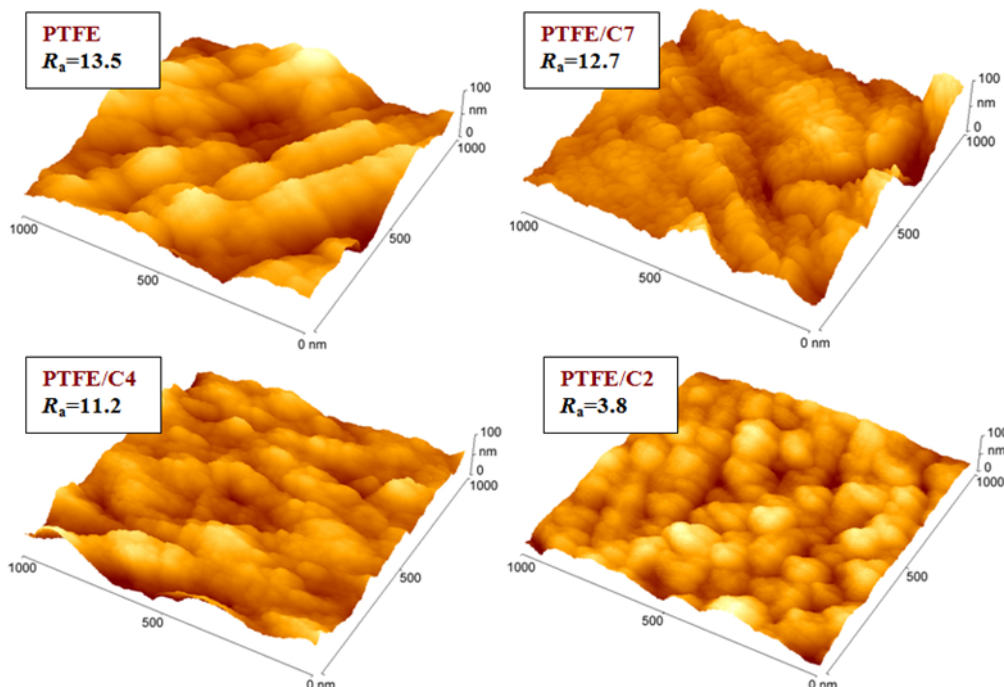
9. DLC vrstvy připravené na pracovišti autorů

U uhlíkových napařených vrstev byla studována teplotní závislost plošného odporu (sheet resistance, R_s) včetně závislosti $R_s \approx \exp [(T_0/T)^{1/4}]$ (viz obr. 1), jejich volt-ampérová charakteristika (V-A) a šířka zakázaného optického pásu (E_g^{opt}). Elektrický odpor vrstvy klesá s rostoucí teplotou, což je typické chování pro polovodivé materiály. V-A závislosti mají neohmický charakter, mechanismus transportu náboje v teplotním intervalu 80–350 K se odehrává podle přeskokového mechanismu na proměnnou vzdálenost. Podle Taucovy rovnice byla z UV-Vis spekter stanovena hodnota šířky zakázaného pásu napařené vrstvy $E_g^{\text{opt}} = 0,1$ eV (cit.⁶⁷).

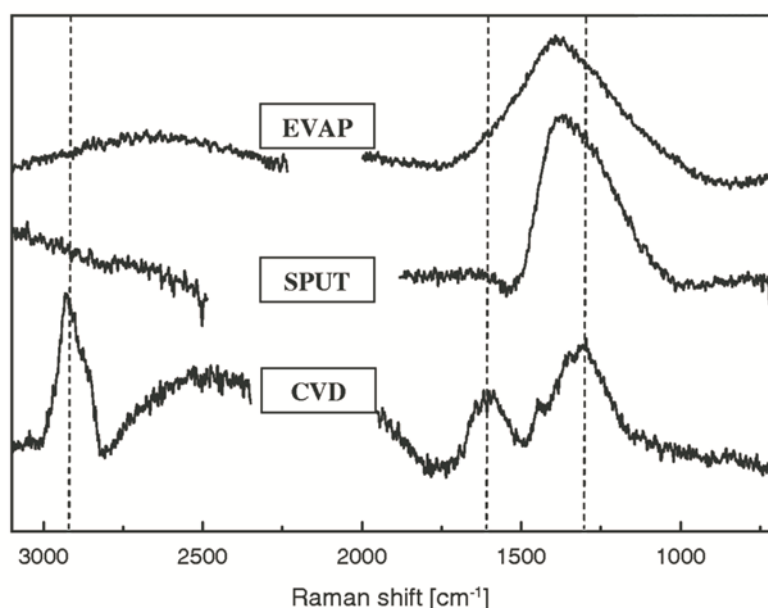
Na povrch polyethylentereftalátu (PET) byly deponovány uhlíkové vrstvy třemi různými způsoby: (i) napařováním, (ii) naprašováním a (iii) UV světlem iniciovanou



Obr. 1. Vliv teploty na plošný odpor uhlíkové vrstvy napařené na PTFE ze vzdálenosti 2 cm znázorněný v transformovaných souřadnicích $\ln R_s$ vs. $T^{-1/4}$ (cit.⁶⁷)



Obr. 2. AFM skeny původního PTFE a PTFE s napařenou vrstvou DLC. Depozice byla provedena ze vzdálenosti 2, 4 a 7 cm (C2, C4 a C7). Povrchová drsnost R_a je uvedena v nm (cit.⁷²)



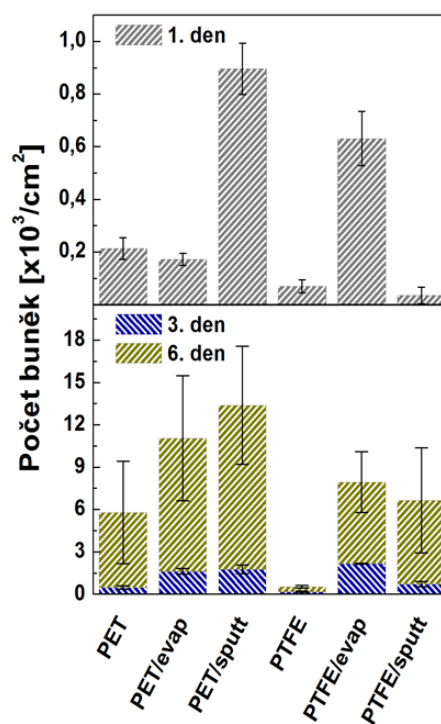
Obr. 3. Ramanova spektra PET, na který byla deponována vrstva DLC o tloušťce ca 80 nm: (i) napařováním (EVAP), (ii) naprašováním (SPUT) a (iii) CVD metodou z acetylénu⁶⁹

depozicí z par acetylénu (CVD). Bylo ukázáno, že metody depozice dramaticky ovlivňují povrchové vlastnosti uhlíkové vrstvy (smáčivost, morfologii, chemické složení (viz obr. 2 – Ramanova spektra), elektrickou vodivost i adhezi a proliferaci 3T3 fibroblastů při *in vitro* testech)^{68–71}.

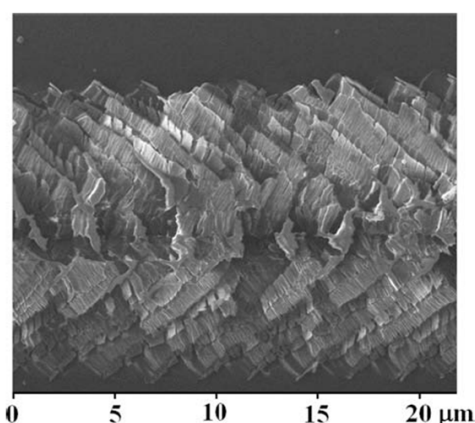
Uhlíkové vrstvy byly napařeny na povrch polytetrafluorethylenu (PTFE). Podle očekávání je tloušťka deponované vrstvy nepřímou úměrnou vzdálenosti od zdroje. Bylo ukázáno, že depozice uhlíku snižuje povrchovou drsnost PTFE (obr. 3) a významně zvyšuje smáčivost vzorků, což zvyšuje atraktivitu povrchu pro buňky (např. buňky hladkého svalstva – obr. 4). Vrstva je tvořena zejména hydrogenovaným amorfním uhlíkem (a-C:H), který obsahuje oxidované skupiny^{72,73}.

Bylo ukázáno, že po napaření uhlíku na polymerní substrát vrstva obsahuje ca 6 at.% kyslíku především ve formě $-C-O-$, $-C=O$ a $-O-C=O$ skupin. Ve vrstvě byla potvrzena přítomnost amorfního uhlíku (a-C) a vodíku. Deponovaná vrstva vykazuje semikrystalický charakter (obr. 5), vyšší mikrotvrdost i modul elasticity v porovnání s původním polymerem⁷⁴.

Použitím laserové modifikace lze výrazně ovlivnit povrchové vlastnosti biodegradabilního polymeru (kyselina poly(L-mléčná), PLLA), na který byly následně napařeny uhlíkové nanovrstvy. Depozice uhlíkové vrstvy snižuje kontaktní úhel a mírně zvyšuje drsnost povrchu, povrchovou morfologii však významně nemění. Po tepelném namáhání deponovaných vrstev dochází k výrazné změně povrchové morfologie a drsnosti a vzniku lamelární struktury na PLLA. Parametry lamelární struktury jsou silně závislé na depoziční vzdálenosti uhlíku. Deponovaná uhlíková vrstva výrazně zvyšuje povrchovou elektrickou



Obr. 4. Adheze a růst buněk hladkého svalstva na dvou polymerních substrátech s napařenou (evap) a naprašovanou (sput) vrstvou o shodné tloušťce 72 nm (cit.⁷³)



Obr. 5. Obrázek z elektronového mikroskopu po vypově zkušice do DLC vrstvy napařené ze vzdálenosti 2 cm na PET (cit.⁷⁴)

vodivost. Kombinace laserové modifikace povrchu PLLA, depozice tenkých vrstev uhlíku a následné zahřívání způsobuje dramatické změny na povrchu vzorků, které jsou atraktivní pro růst buněk⁷⁵.

Z výše uvedených výsledků je patrné, že uhlíkové tenké vrstvy⁷⁶ a další uhlíkové nanostruktury^{77–83} jsou díky svým unikátním vlastnostem perspektivní materiály pro tkáňové inženýrství jako substráty pro růst buněk při ztrátách kožního krytu (např. těžké popáleniny) nebo pro výrobu cévních nebo kostních protéz.

10. Závěr

Tato práce shrnuje základní informace o historii přípravy tenkých uhlíkových „diamond like carbon“ (DLC) vrstvách. Zaměřuje se na principy depozice DLC vrstev a jejich elektronovou strukturu. Jsou zde uvedeny základní metody charakterizace DLC vrstev a zároveň popsány jejich mechanické vlastnosti a aplikační potenciál. V práci je popsána i biokompatibilita DLC vrstev. V poslední části jsou shrnuty výsledky přípravy DLC vrstev na pracovišti autorů. Bylo ukázáno, že tenké uhlíkové vrstvy díky svým unikátním vlastnostem nacházejí uplatnění v mnoha oblastech lidské činnosti – od mechaniky až po tkáňové inženýrství.

Autoři děkují za finanční podporu pro svoji vědeckou práci Grantové agentuře ČR v projektu č. P108/12/1168.

LITERATURA

1. Neuville S., Matthews A.: *Thin Solid Films* 515, 6619 (2007).
2. Posternak M., Baldereschi A., Freeman A., Wimmer E., Weinert M.: *Phys. Rev. Lett.* 50, 761 (1983).
3. Angus J., Hayman C.: *Science* 241, 913 (1988).
4. Dresselhaus M., Dresselhaus G., Saito R.: *Carbon* 33, 883 (1995).
5. Guo C., Pei Z., Fan D., Gong J., Sun C.: *Diamond Rel. Mater.* 60, 66 (2015).
6. Mabuchi Y., Higuchi T., Weihnacht V.: *Tribol. Intern.* 62, 130 (2013).
7. Schmellenmeier H.: *Exp. Tech. Phys.* 1, 49 (1953).
8. Aisenberg S., Chabot R.: *J. Appl. Phys.* 42, 2953 (1971).
9. Matyushenko N., Strel'niskij V., Romanov A., Tolok V.: *Dokl. Akad. Nauk Ukrai. SSR A* 5, 459 (1976).
10. Aksenov I., Andreev A.: *Sov. Tech. Phys. Lett.* 3, 525 (1977).
11. Aksenov I., Padalka V., Khoroshykh V.: *Sov. J. Plasma Phys.* 5, 341 (1979).
12. Siemroth P., Schülke T., Witke T.: *Surf. Coat. Technol.* 68–69, 314 (1994).
13. Michler T., Grischke M., Traus I., Bewilogua K., Dimigen H.: *Diamond Relat. Mater.* 7, 1333 (1998).
14. Lifshitz Y.: *Diamond Relat. Mater.* 5, 388 (1996).
15. Lifshitz Y., Kasi S., Rabalais J., Eckstein W.: *Phys. Rev. B* 41, 10468 (1990).
16. McKenzie D., Muller D., Pailthorpe B.: *Phys. Rev. Lett.* 67, 773 (1991).
17. Davis C.: *Thin Solid Films* 226, 30 (1993).
18. Robertson J.: *Diamond Relat. Mater.* 14, 942 (2005).
19. Kaukonen M., Nieminen R.: *Phys. Rev. B* 61, 2806 (2000).
20. Ronning C.: *Appl. Phys. A* 77, 39 (2003).
21. Koskinen J.: *Comprehensive Mater. Process.* 4, 3 (2014).
22. von Keudell A., Jacob W.: *J. Appl. Phys.* 81, 1531 (1997).
23. Robertson J.: *Adv. Phys.* 35, 317 (1986).
24. Harrison W.: *Phys. Rev. B* 8, 4487 (1973).
25. Jungnickel G., Frauenheim T., Porezag D., Blaudeck P., Stephan U., Newport R.: *Phys. Rev. B* 50, 6709 (1994).
26. Mathioudakis C., Kopidakis G., Kelires P., Patsalas P., Gioti M., Logothetidis S.: *Thin Solid Films* 482, 151 (2005).
27. Watts J., Wolstenholme J.: *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. J. Wiley, Chichester 2003.
28. Matsumoto R., Sato K., Ozeki K., Hirakuri K., Fukui Y.: *Diamond Relat. Mater.* 17, 1680 (2008).
29. Bokobza L., Bruneel J., Couzi M.: *Vib. Spectrosc.* 74, 57 (2014).
30. Goler S., Yan J., Pellegrini V., Pinczuk A.: *Solid State Commun.* 152, 1289 (2012).
31. Sails S., Gardiner D., Bowden M., Savage J., Rodway D.: *Diamond Relat. Mater.* 5, 589 (1996).
32. Ferrari A., Robertson J.: *Phys. Rev. B* 61, 14095 (2000).
33. Casiraghi C., Piazza F., Ferrari A., Grambole D., Robertson J.: *Diamond Relat. Mater.* 14, 1098 (2005).
34. Praver S., Nugent K., Lifshitz Y., Lempert G., Grossman E., Kulik J., Avigal I., Kalish R.: *Diamond*

- Relat. Mater. 5, 433 (1996).
35. Hatada R., Flege S., Bobrich A., Ensinger W., Baba K.: *Surf. Coat. Technol.* 256, 23 (2014).
 36. Polo M., Andújar J., Hart A., Robertson J., Milne W.: *Diamond Relat. Mater.* 9, 663 (2000).
 37. Bernoulli D., Häfliger K., Thorwarth K., Thorwarth G., Hauert R., Spolenak R.: *Acta Mater.* 83, 29 (2015).
 38. Ferrari A., Robertson J., Beghi M., Bottani C., Ferulano R., Pastorelli R.: *Appl. Phys. Lett.* 75, 1893 (1999).
 39. Tan M., Zhu J., Liu A., Jia Z., Han J.: *Mater. Lett.* 61, 4647 (2007).
 40. Duffrène S., Cemin F., Soares M., Aguzzoli C., da Costa M. M., Baumvol I., Figueroa C.: *Surf. Coat. Technol.* 258, 219 (2014).
 41. Lemoine P., Quinn J., Maguire P., McLaughlin J.: *Wear* 257, 509 (2004).
 42. Gangopadhyay A., Willmermet P., Vassell W., Tamor M.: *Tribol. Int.* 30, 19 (1997).
 43. Polaki S., Kumar N., Gopala Krishna N., Ravindran T., Kamruddin M., Dash S., Tyagi A.: *Tribol. Int.* 81, 283 (2015).
 44. Okubo H., Tsuboi R., Sasaki S.: *Wear* 340–341, 2 (2015).
 45. Al-Azizi A., Eryilmaz O., Erdemir A., Kim S.: *Carbon* 73, 403 (2014).
 46. Erdemir A.: *Surf. Coat. Technol.* 146–147, 292 (2001).
 47. Ronkainen H., Varjus S., Holmberg K.: *Wear* 249, 267 (2001).
 48. Sen F., Meng-Burany X., Lukitsch M., Qi Y., Alpas A.: *Surf. Coat. Technol.* 215, 340 (2013).
 49. Ferrari A.: *Surf. Coat. Technol.* 180–181, 190 (2004).
 50. Yamamoto T., Hyodo H.: *Tribol. Int.* 36, 483 (2003).
 51. Kano M.: *Tribology Online* 9, 135 (2014).
 52. Enke K.: *Surf. Coat. Technol.* 116–119, 488 (1999).
 53. Silva W., Jesus L., Carneiro J., Souza P., Martins P., Trava-Airoldi V.: *Surf. Coat. Technol.* 217, 425 (2015).
 54. Simões R., Neto V.: *Mater. Today Proc.* 2, 230 (2015).
 55. Thomson L., Law F., Rushton N., Franks J.: *Biomaterials* 12, 37 (1991).
 56. Dearnaley G., Arps J.: *Surf. Coat. Technol.* 200, 2518 (2005).
 57. Tran H., Puc M., Hewitt C., Soll D., Marra S., Simonetti V., Cilley J., DelRossi A.: *J. Investig. Surg.* 12, 133 (1999).
 58. Jones M., McColl I., Grant D., Parker K., Parker T.: *J. Biomed. Mater. Res.* 52, 413 (2000).
 59. Okpalugo T., Ogwu A., Maguire P., McLaughlin J.: *Biomaterials* 25, 239 (2004).
 60. Gutensohn K., Beythien C., Bau J., Fenner T., Grewe P., Koester R., Padmanaban K., Kuehnl P.: *Thrombosis Res.* 99, 577 (2000).
 61. Lappalainen R., Heinonen H., Anttila A., Santavirta S.: *Diamond Relat. Mater.* 7, 482 (1998).
 62. Sheeja D., Tay B., Lau S., Nung L.: *Surf. Coat. Technol.* 146–147, 410 (2001).
 63. Joyce T.: *Wear* 263, 1050 (2007).
 64. Hauert R., Thorwarth G., Müller U., Stiefel M., Falub C., Thorwarth K., Joyce T.: *Diamond Relat. Mater.* 25, 34 (2012).
 65. Hauert R., Thorwarth K., Thorwarth G.: *Surf. Coat. Technol.* 233, 119 (2013).
 66. Benmekhbi M., Mortada J., Lungu G., Eichler D., Srouf R., Vital J.: *Interact. Surg.* 3, 201 (2008).
 67. Hubáček T., Lyutakov O., Rybka V., Švorčík V.: *J. Mater. Sci.* 45, 279 (2010).
 68. Slepíčka P., Siegel J., Lyutakov O., Švorčík V.: *Chem. Listy* 106, 875 (2012).
 69. Fryčková O., Hubáček T., Slepíčka P., Švorčík V.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, 6754 (2012).
 70. Kubová O., Švorčík V., Heitz J., Moritz S., Romanin C., Matějka P., Macková A.: *Thin Solid Films* 515, 6765 (2007).
 71. Švorčík V., Kubová O., Slepíčka P., Dvořánková B., Macková A., Hnatowicz V.: *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 17, 229 (2006).
 72. Hubáček T., Siegel J., Kolská Z., Švorčík V.: *J. Mater. Sci.* 48, 819 (2013).
 73. Hubáček T., Khalili R., Slepíčková Kasálková N., Siegel J., Švorčík V.: *Appl. Surf. Sci.* 275, 43 (2013).
 74. Švorčík V., Hubáček T., Slepíčka P., Siegel J., Kolská Z., Blahová O., Macková A., Hnatowicz V.: *Carbon* 47, 1770 (2009).
 75. Slepíčková Kasálková N., Buřičová L., Slepíčka P., Kolská Z., Švorčík V.: *Chem. Listy* 109, 878 (2015).
 76. Slepíčka P., Slepíčková Kasálková N., Siegel J., Kolská Z., Bačáková L., Švorčík V.: *Biotechnol. Adv.* 33, 1120 (2015).
 77. Trostová S., Stibor I., Karpíšková J., Kolská Z., Švorčík V.: *Mater. Lett.* 102–103, 83 (2013).
 78. Švorčík V., Makajová Z., Slepíčková Kasálková N., Kolská Z., Stibor I., Karpíšková J., Žáková P., Slepíčka P.: *Carbon* 69, 361 (2014).
 79. Žáková P., Slepíčková Kasálková N., Kolská Z., Leitner J., Karpíšková J., Stibor I., Slepíčka P., Švorčík V.: *Mater. Sci. Eng. C* 60, 394 (2015).
 80. Švorčík V., Ročková K., Ratajová E., Heitz J., Dvořánková B.: *Nucl. Instrum. Methods B* 217, 307 (2004).
 81. Švorčík V., Rybka V., Hnatowicz V., Smetana K.: *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 8, 435 (1997).
 82. Slepíčka P., Vasina A., Kolská Z., Luxbacher T., Macková A., Malinský P., Švorčík V.: *Nucl. Instrum. Methods B* 268, 2111 (2010).
 83. Kasálková N., Makajová Z., Slepíčka P., Kolářová K., Bačáková L., Pařízek M., Švorčík V.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 24, 743 (2010).

T. Hubáček and V. Švorčík (*Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Preparation and Properties of Thin Carbon Layers**

This contribution summarizes elementary information on the history of the preparation of thin carbon layers (diamond like carbon (DLC) layers). It focuses in detail on the principle of DLC deposition and its electronic structure. Basic characterization methods suitable for DLC

layers are described together with a survey of mechanical properties and application potential of the layers. This work concerns also with the biocompatibility assessment of these layers. The final section summarizes results of authors' own experimental studies in this field. It was shown that owing to their unique physicochemical properties, DLC layers offer wide range of application in various areas of human activity, ranging from mechanics to tissue engineering.