

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## **Diplomová práce**



Bc. Jiří Kratochvíl

### **Příprava nanokompozitních tenkých vrstev**

Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Ondřej Kylián, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

Praha 2015

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce doc. RNDr. Ondřeji Kyliánovi, Ph.D. za krásné téma, za dlouhé konzultace, za pomoc při měření a za celkový perfektní přístup k vedení mé diplomové práce.

Děkuji RNDr. Janě Beranové, Ph.D. za návrh a provedení antibakteriálních testů, Mgr. Ivanovi Khalakhanovi, Ph.D. za provedení SEM měření, Mgr. Janu Hanušovi za provedení XPS měření, RNDr. Pavlovi Solařovi, Ph.D. za poskytnutí softwaru Solarius Particles a Solarius Wettability a Mgr. Martinovi Petrovi za seznámení s depozicí PTFE.

Děkuji manželce Bc. Elišce Kratochvílové, dceři Magdaleně Kratochvílové a matce Mgr. Martině Kratochvílové za poskytnutí příjemných podmínek pro psaní diplomové práce.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 30.7.2015

Jiří Kratochvíl

**Název práce:** Příprava nanokompozitních tenkých vrstev

**Autor:** Bc. Jiří Kratochvíl

**Katedra / Ústav:** Katedra makromolekulární fyziky

**Vedoucí diplomové práce:** doc. RNDr. Ondřej Kylián, Ph.D., *Katedra makromolekulární fyziky*

**Klíčová slova:** nanokompozit, nanočásticový zdroj, magnetronové naprašování

**Abstrakt:**

Nanokompozitní tenké vrstvy mohou najít uplatnění zejména ve fotovoltaice, optice, při výrobě senzorů či v biolékařských aplikacích.

Tato práce se zabývá výrobou a charakterizací vrstev kovové nanočástice-polymer, které mají přímé uplatnění jednak díky svým optickým vlastnostem (např. povrchem zesílená Ramanova spektroskopie), jednak díky svému antibakteriálnímu účinku (biomedicína).

Kovové nanočástice jsme vyráběli jednak pomocí magnetronového naprašování (ostrůvkový růst), jednak pomocí plynových agregačních nanočásticových zdrojů, čímž jsme dostali nanočástice s velmi rozdílnou morfologií. Jako materiál pro nanočástice jsme zvolili stříbro zejména kvůli jeho antibakteriálním účinkům. Jako matici jsme použili naprašovaný Nylon a PTFE (polytetrafluoroethylen), tedy dva polymery s výrazně odlišnou chemickou strukturou a s ní související rozdílnou povrchovou energií.

Nejdříve jsme srovnali růst obou typů nanočástic na podkladových vrstvách naprašovaného Nylonu a PTFE. Dále jsme srovnávali vlastnosti nanokompozitů polymer-Ag-polymer také pro oba typy kovových nanočástic a pro obě matrice. Vlastnosti jsme určovali zejména s ohledem na stabilitu ve vodě (antibakteriální povrchy), při zvýšené teplotě (možnost sterilizace zahřátím) a stabilitu na vzduchu (uskladnění). Nakonec byly provedeny testy, které měly za cíl ověřit možnost použití nanokompozitů obsahujících stříbro jako antibakteriálních povlaků.

**Název práce:** Deposition of Nanocomposite Thin Films

**Autor:** Bc. Jiří Kratochvíl

**Katedra / Ústav:** Department of Macromolecular Physics

**Vedoucí diplomové práce:** doc. RNDr. Ondřej Kylián, Ph.D., *Department of Macromolecular Physics*

**Keywords:** nanocomposite, nanoparticle source, magnetron sputtering

**Abstrakt:**

Nanocomposite thin films can find application in photovoltaics, optics, fabrication of sensors, or in biomedicine.

This work investigates fabrication and characterization of thin metal-plasma polymer nanocomposite films which have direct application because of their unique optical properties (e.g. SERS – Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) or antibacterial effects (biomedicine).

We fabricated metal nanoparticles either by magnetron sputtering (island growth) or by means of gas aggregation source of nanoparticles, thereby we got nanoparticles with very different morphologies. We used silver as a material for nanoparticles because of its antibacterial effects. We incorporated these nanoparticles into sputtered Nylon and sputtered PTFE (polytetrafluoroethylene) plasma polymer matrix. These two polymers have very different chemical structure and related different surface energy.

First, we compared growth of nanoparticles on substrates of sputtered Nylon and PTFE. Then we compared properties of sandwich nanocomposites polymer-Ag-polymer for both types of nanoparticles and for both matrix materials. We characterized produced thin films especially with respect to their stability in water (antibacterial films), thermal stability (sterilization by heating) and stability on the open air (storage). Finally, the tests were performed with objective to check possibility of use of Ag-containing nanocomposites as antibacterial coatings.

# Obsah

1 Úvod.....	8
1.1 Základní definice.....	8
1.1.1 Plazmový polymer.....	8
1.1.2 Kompozity.....	9
1.1.3 Nanokompozity.....	10
1.1.4 Nanokompozitní tenké vrstvy.....	11
1.1.5 Optické vlastnosti.....	11
1.1.6 Antibakteriální vlastnosti.....	15
1.2 Příprava tenkých nanokompozitních vrstev kov-plazmový polymer.....	16
1.2.1 Magnetronové naprašování.....	17
1.2.2 Tvorba nanočástic pomocí plynových agregačních zdrojů.....	21
1.3 Cíle práce.....	24
2 Materiál a metody.....	25
2.1 Depoziční systémy.....	25
2.1.1 Aparatury.....	25
2.1.2 Magnetrony a nanočásticové zdroje.....	27
2.2 Diagnostické metody.....	28
2.2.1 Optická elipsometrie.....	28
2.2.2 QCM (krystalové mikrováhy).....	29
2.2.3 AFM (mikroskop atomárních sil).....	30
2.2.4 SEM (Skenovací elektronový mikroskop).....	32
2.2.5 UV-Vis (Ultrafialovo-viditelná spektroskopie).....	32
2.2.6 XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie).....	34
2.2.7 Měření kontaktního úhlu.....	35
2.3 Antibakteriální testy.....	37
2.3.1 Difúzní diskový test.....	38
2.3.2 Diluční test v bujónu.....	39

3	Výsledky a diskuze.....	41
3.1	Příprava a vlastnosti plazmově polymerních maticí.....	41
3.2	Srovnání Ag nanočástic deponovaných pomocí magnetronového naprašování a pomocí GAS.....	44
3.2.1	Charakterizace Ag nanočástic deponovaných pomocí magnetronového naprašování.....	45
3.2.2	Charakterizace Ag nanočástic deponovaných pomocí nanočásticového zdroje.....	50
3.2.3	Shrnutí vlastností Ag nanočástic deponovaných pomocí magnetronového naprašování a pomocí GAS.....	54
3.3	Vlastnosti nanokompozitních vrstev kov-polymer.....	56
3.3.1	Depoziční podmínky.....	57
3.3.2	Základní charakterizace Ag nanokompozitů.....	62
3.3.3	Stabilita Ag nanokompozitů.....	68
3.3.4	Stabilita Ag nanokompozitů deponovaných pomocí magnetronového naprašování.....	70
3.3.5	Stabilita Ag nanokompozitů deponovaných pomocí GAS.....	85
3.3.6	Shrnutí výzkumu stability Ag nanočástic deponovaných pomocí magnetronového naprašování a pomocí GAS.....	95
3.4	Antibakteriální povrchy.....	97
3.4.1	Difúzní diskové testy.....	97
3.4.2	Diluční test v bujónu.....	99
4	Shrnutí dosažených výsledků.....	101
	Seznam zkratk.....	106
	Seznam internetových zdrojů.....	107
	Seznam použité literatury.....	108

# 1 Úvod

V posledních desítkách let jsme svědky bouřlivého vývoje v oblasti nanotechnologií. Nanotechnologie se zabývá výrobou a studiem struktur o velikostech od jednoho do sta nanometrů. Nanotechnologie jsou nejen předmětem základního a aplikovaného výzkumu téměř ve všech technických oborech, ale stále častěji nalézají uplatnění i v běžném životě (například elektronika, textilní průmysl, zdravotnictví).

Zajímavým typem materiálů jsou nanokompozitní tenké vrstvy. V této práci se budeme zabývat nanokompozitními vrstvami na bázi kovové částice v plazmové polymerní matici. Takovéto vrstvy se dají použít například jako dekorativní povrchy, opticky aktivní povrchy [1], biosenzory či jako antibakteriální povlaky [2].

Práce je rozdělena do čtyř částí. V první části práce se seznámíme s obecnou problematikou nanokompozitních tenkých vrstev na bázi kov-plazmový polymer, ale také s depozicí tenkých vrstev a nanočástic. V této části budou následně definovány i cíle této práce. Ve druhé části popíšeme experimentální zařízení a metody použité pro charakterizaci připravovaných vrstev. Ve třetí části budou představeny a diskutovány dosažené výsledky. V této kapitole se budeme nejprve zabývat srovnáním dvou vakuových metod tvorby stříbrných nanočástic jednak metodou založenou na využití magnetronového naprašování, jednak metodou přípravy nanočástic pomocí GAS (plynový agregační zdroj nanočástic). Dále budeme zkoumat vlastnosti a stabilitu nanokompozitních vrstev tvořených plazmovým polymerem se zabudovanými nanočásticemi. Diskutována bude i možnost využití nanokompozitů jako antibakteriálních povlaků. Dosažené výsledky budou následně shrnuty ve čtvrté části.

## ***1.1 Základní definice***

### ***1.1.1 Plazmový polymer***

Termín **plazmový polymer** označuje materiál, který vznikl v důsledku průchodu organických plynů či par výbojem. Na rozdíl od klasických polymerů jsou

plazmové polymery materiály, které mají velmi nepravidelnou strukturu, větší stupeň zesíťování a obsahují různé radikály. Pro tvorbu plazmových polymerů se nejčastěji využívá depozice z plynné fáze za aktivace plazmatem (PE-CVD). Alternativou k tomuto postupu je magnetronové naprašování z polymerních terčů, kdy polymerní terč bombardovaný dopadajícími vysoce energetickými ionty slouží jako zdroj organických fragmentů pro proces plazmové polymerace. Vhodným nastavením depozičních podmínek, jako jsou volba organického prekurzoru či materiálu terče, pracovního plynu či tlaku, za kterého plazmová polymerace probíhá, je možné připravit plazmové polymery s vlastnostmi, které se výrazně liší od vlastností konvenčních polymerů, a které jsou v mnoha případech nedosažitelné pomocí konvenční chemické syntézy. Díky svým unikátním vlastnostem plazmové polymery nacházejí v současné době uplatnění v celé řadě aplikací, jako jsou například ochranné a bariérové vrstvy [3], [4], vrstvy s vysokým stupněm hydrofobicity [5], [6], [7], vrstvy pro kovalentní navazování různých typů biomolekul [8], [9] či naopak jako vrstvy, které jsou velmi odolné vůči adsorpci biomolekul [10].

### ***1.1.2 Kompozity***

**Kompozit** je materiál, který se skládá ze dvou a více složek, které dávají výslednému materiálu vlastnosti, které nemá sama o sobě ani jedna jeho součást. Tak může znít jedna z několika dnešních definic kompozitu. Kompozit musí obsahovat nejméně jednu pevnou spojitou fázi, která ho drží pohromadě, této fázi se říká **matrice**. Fázím, které jsou nespojitě, se říká **disperze** nebo **inkluze**.

Jedním z prvních kompozitů byly stavební kostky vyrobené ze stébel trávy a z hlíny. Tímto způsobem stavěli Egypťané své vesnice již 4000 let před naším letopočtem. Tyto cihly se v chudých částech Afriky používají dodnes viz *obrázek 1* [11]. Příkladem dnešních moderních kompozitů je například skelný laminát nebo železobeton.



Obrázek 1: Cihla z hlíny a stébel trávy - jeden z prvních kompozitů (převzato z [IZ1]).

### 1.1.3 Nanokompozity

**Nanokompozit** je materiál, ve kterém alespoň jedna ze složek má alespoň jeden rozměr menší než 100 nm. Tyto nanoobjekty mohou mít nejrůznější tvary od nanovláken po sférické nanočástice, přičemž nanoobjekty mohou být v matrici rozptýleny náhodně či v určitých vrstvách. Typickým příkladem nanokompozitních materiálů jsou některé druhy barevného skla, kdy je sklo obarveno pomocí nanočástic kovů. Jedná se o nanokompozit na bázi kov-dielektrikum vykazující anomální optické vlastnosti, které způsobuje jev LSPR (**lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance**) [12]. Tyto optické vlastnosti závisejí jednak na materiálu, tvaru, velikosti částic a jejich distribuci v nanokompozitu, jednak na optických vlastnostech dielektrické matrice. LSPR podrobněji vysvětlíme dále v [odstavci 1.1.5](#).

Jako příklad je možné uvést jeden z nejstarších a nejzáhadnějších známých nanokompozitů - Lykurgův pohár. Z vnějšku osvětlený pohár má zelenou barvu, pokud však pohár prosvítíme, má barvu červenou. Zajímavostí je, že dodnes není jasné, jak staří Římané pohár svými prostředky vyrobili. Lykurgův pohár vidíme na [obrázku 2](#) [13].

### Osvícený pohár



### Prosvícený pohár



Obrázek 2: Lykurgův pohár – nanokompozit ze Starého Říma. Barva poháru závisí na způsobu osvětlení. Tyto vlastnosti jsou způsobeny LSPR na částicích stříbra a zlata (převzato z [IZ2]).

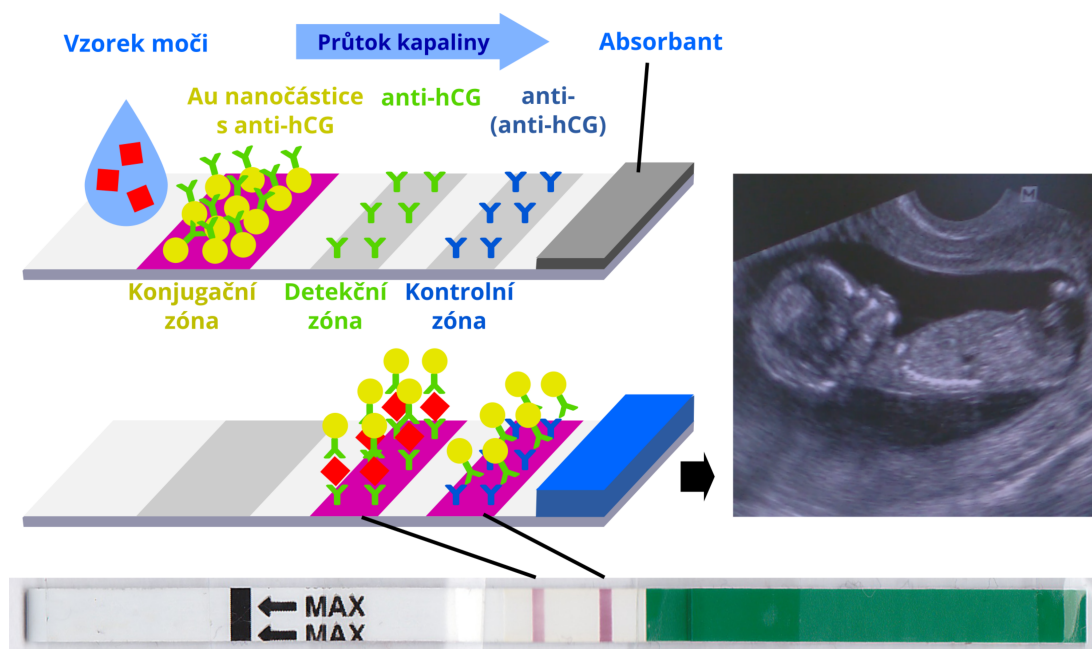
#### 1.1.4 Nanokompozitní tenké vrstvy

**Nanokompozitní tenká vrstva** je nanokompozit o tloušťce v rozmezí od několika nanometrů až po několik mikrometrů. Takovéto vrstvy mají obrovský aplikační potenciál hlavně díky tomu, že nanesením velmi malého množství materiálu na objekt (substrát) můžeme diametrálně změnit vlastnosti tohoto objektu. V této práci se budeme zabývat nanokompozity na bázi kov-plazmový polymer, a to zejména jejich přípravou, charakterizací, výzkumem jejich stability a antibakteriálních vlastností.

#### 1.1.5 Optické vlastnosti

Stejně jako nanokompozity, i nanokompozitní tenké vrstvy na bázi kov-dielektrikum vykazují anomální optické vlastnosti díky LSPR [14], které se projeví jednak anomální optickou absorpcí, jednak zesílením lokálního elektromagnetického pole v okolí částic, což dává těmto vrstvám velmi široké technické uplatnění.

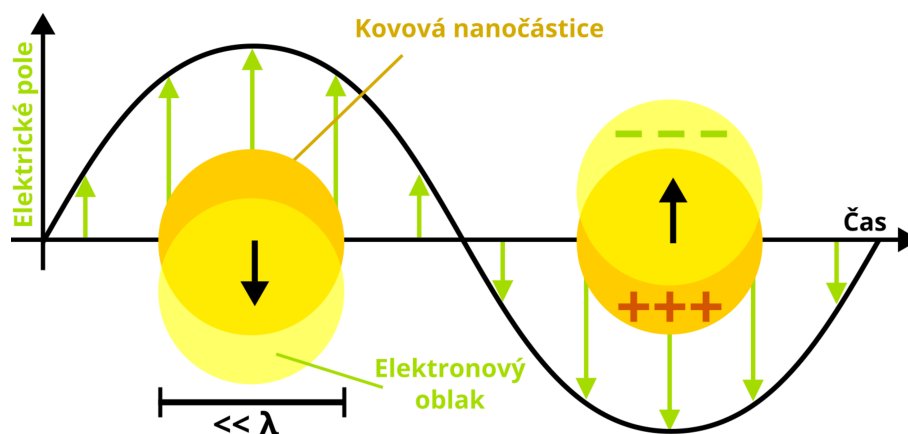
Vrstvy se díky anomální optické absorpci využívají například při výrobě solárních článků, kdy zvyšují jejich efektivitu [15], ale mohou být použity i pro tvorbu zajímavých dekorativních povrchů [1]. Díky lokálnímu zesílení elektromagnetického pole v okolí částic se tyto povrchy uplatní například při SERS (povrchem zesílená Ramanova spektroskopie) [16], ale také jako biosenzory [17].



Obrázek 3: LSPR v praxi - těhotenský „flow“ test. Obarvení proužku je způsobeno LSPR zlatých nanočástic.

Jedním z nejznámějších a nejzajímavějších příkladů přenesení LSPR do technické praxe a běžného života je těhotenský papírkový „flow“ test, jehož schéma je zakresleno na [obrázku 3](#). Vyvíjející se embryo produkuje hormon hCG (lidský choriogonadotropin), který je vylučován z těla matky v moči. Pokud se moč dostane do kontaktu s papírkovým testem, je do něj nasáta a díky kapilárnímu jevu putuje papírkem přes konjugační, detekční a kontrolní zónu až do absorbantu. Po cestě se moč nejdříve dostane do kontaktu s konjugační částí, kde se volně nacházejí zlaté nanočástice s navázanou protilátkou proti hCG (ozn. anti-hCG). Hormon hCG se

naváže na tuto protilátku, jejímž prostřednictvím se sváže s nanočásticí. Dále se moč s hormony hCG v komplexu s nanočásticí dostane do detekční zóny, kde je druhá protilátka proti hCG pevně navázaná na nitrocelulózovou membránu. Hormon hCG (i s nanočásticí) se naváže také na tuto druhou protilátku a tím zafixuje nanočástice v detekční zóně. V důsledku LSPR na nanočásticích zlata pak vidíme na testu červeno-fialový proužek. Nedílnou součástí testu je i proužek pozitivní kontroly, kdy je na membráně v kontrolní zóně pevně navázaná sekundární protilátka proti anti-hCG protilátce (ozn. anti-(anti-hCG)), na kterou se navážou protilátky proti hCG navázané na zlatých nanočásticích (ať už na ně byl navázán hormon nebo ne), díky čemuž vidíme druhý červeno-fialový proužek, který slouží ke kontrole průtoku. Pokud hormon hCG v moči chybí, v detekční zóně chybí i nanočástice a zbarví se nám pouze kontrolní proužek [12].



Obrázek 4: LSPR princip u nanočástic. Nanočástice je daleko menší než vlnová délka světla, proto můžeme považovat elektrické pole působící na částici v daném čase za konstantní.

Vlastní princip LSPR na nanočásticích je schematicky znázorněn na [obrázku 4](#). Díky tomu, že elektromagnetické pole působí na částici, je vychylován elektronový oblak oproti středu částice. Když je elektronový oblak vychýlen od středu částice, elektrony jsou přitahovány díky Coulombově síle zpět. To má za

následek oscilaci elektronového oblaku vzhledem ke středu částice. Vlastní frekvence kmitů elektronového oblaku izolované částice závisí na čtyřech faktorech, kterými jsou:

1. elektronová hustota
2. efektivní hmotnost elektronů
3. tvar částic
4. velikost částic

Tomuto kolektivnímu chování se říká **dipólová plazmonová rezonance**. Vlastní frekvenci kmitů se říká **plazmonová frekvence**.

Pokud by byla velikost částice srovnatelná s vlnovou délkou světla, mohou se vyskytovat i vyšší oscilační módy, například kvadrupólový (v první polovině částice se elektrony vychylují na opačnou stranu než v druhé polovině).

Pokud je částice osvětlena vlnovou délkou, která je rovna plazmonové frekvenci, dochází k **anomální optické absorpci**. V případě stříbra, zlata a mědi pík anomální absorpce leží ve viditelné části spektra a plazmonovou frekvenci můžeme měřit pomocí UV-Vis (ultrafialovo-viditelná spektroskopie).

V případě sférických nanočástic lze jejich interakci s elektromagnetickým zářením řešit exaktně pomocí Mieova rozptylu. V tomto případě se předpokládá, že částice mezi sebou neinteragují. Ze složitějších tvarů částic lze touto metodou najít exaktní řešení pouze pro elipsoid.

Pro částice řádově menší než je vlnová délka světla pak můžeme řešit problém interakce částice-elektromagnetické pole pomocí kvazistatické aproximace, kdy bereme elektrické pole jako konstantní v čase.

V případě složitějších částic se používá numerické modelování. Jednou z nejpoužívanějších metod je metoda DDA (diskrétní dipólová aproximace), kdy je objekt nahrazen mřížkou polarizovatelných bodů. Díky tomu lze namodelovat jakýkoli tvar částice. Model je omezen pouze výpočetní silou počítače [16].

Jak bylo uvedeno výše, poloha rezonančního píku, ale i jeho tvar závisí u izolovaných částic na elektronové hustotě, efektivní hmotnosti elektronu, tvaru částic a jejich velikosti. Pokud je více částic pohromadě, mohou jednotlivé částice interagovat i mezi sebou [18]. Díky tomu může být UV-Vis optické spektrum ukazatelem změn v tenké nanokompozitní vrstvě na bázi kov-dielektrikum, kdy ze změny polohy a tvaru píku anomální absorpce můžeme usuzovat na změny ve množství a velikosti nanočástic ve studovaném nanokompozitu. Tohoto postupu bude v této práci využito pro studium stability připravovaných nanokompozitů.

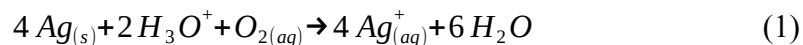
### ***1.1.6 Antibakteriální vlastnosti***

Lidstvo vědělo již od starověku, že stříbro má antibakteriální vlastnosti: lidé dávali do vědra s vodou stříbrnou minci, aby se jim voda kazila pomaleji. Díky nanotechnologiím můžeme dnes stejného efektu dosáhnout pomocí vrstvy silně několik desítek nanometrů, na jejíž výrobu spotřebujeme o několik řádů méně stříbra než na výrobu mince. Příkladem takovýchto vrstev jsou například Ag nanočástice zabudované v polymerní matrici, kdy dochází k řízenému uvolňování  $\text{Ag}^+$  iontů z vrstvy.

Častým problémem je vznik bakteriální infekce při vkládání cizích předmětů do lidského těla (typickým příkladem jsou kostní náhrady). Při těchto zákrocích je nutné potlačit možnost vzniku infekce. Na druhou stranu je nutné zaručit, že do těla pacienta nebude vpraveno velké množství (cyto)toxické látky, v našem případě stříbra. Možným řešením jsou právě tenké vrstvy s řízeným antibakteriálním účinkem [19], [20]. Ačkoliv antibakteriální účinek stříbra není doposud plně pochopen, existuje shoda, že stříbrné nanočástice mohou bakterie inaktivovat třemi způsoby:

1. Nanočástice o velikosti 1-10 nm se může zachytit na povrchu buněčné membrány, kde drasticky naruší její propustnost a dýchání.
2. Malé stříbrné nanočástice mohou proniknout dovnitř bakterie, kde mohou způsobit jejich nevratné poškození například interakcí s DNA (deoxyribonukleová kyselina).

3. Ve vodném prostředí se za přítomnosti kyslíku z nanočástic uvolňují  $\text{Ag}^+$  ionty dle následující chemické reakce:



Tyto ionty následně interagují s enzymy či bakteriální DNA nebo jsou schopny nevratně poškodit buněčnou membránu patogenních mikroorganismů, čímž zbrzdí jejich růst [21], [22], [23].

V případě nanočástic větších než 10 nm a nanočástic zabudovaných v matrici, kdy nanočástice z matrice nemohou unikát, je antibakteriální efekt spojený převážně s uvolňováním  $\text{Ag}^+$  iontů, jež se uvolňují interakcí Ag nanočástic s vodou, která se může skrze matrici dostávat buď trhlinami ve vrstvě, nebo může penetrovat přímo polymerní matricí. Z těchto důvodů antibakteriální vlastnosti spojené s vylučováním stříbrných iontů závisejí na:

1. Vlastnostech plazmového polymeru, jako je jeho kompaktnost, stupeň zesíťování, chemické složení a tloušťka [24].
2. Vlastnostech Ag nanočástic, jako je jejich velikost, tvar, koncentrace a distribuce v matrici [21].
3. Vlastnostech vody, jako je okysličení a pH (potenciál vodíku) vody: pH vychází právě z koncentrace  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů [25].

Z hlediska možných aplikací je prvořadým úkolem připravit antibakteriální povlaky s dobře definovanou kinetikou uvolňování  $\text{Ag}^+$  iontů.

## ***1.2 Příprava tenkých nanokompozitních vrstev kov-plazmový polymer***

Deponovat tenké nanokompozitní vrstvy kov-plazmový polymer je možné nejrůznějšími postupy. Prvním používaným postupem byla plazmová polymerace kovově-organických prekurzorů, která byla poprvé popsána v roce 1973 Tkachukem *et al.* [26]. Dalším způsobem, který byl vyvinut v sedmdesátých letech minulého

století, je současné naprašování a plazmová polymerace [27], [28], přičemž tato metoda je pravděpodobně stále nejpoužívanějším postupem pro přípravu nanokompozitů kov-plazmový polymer. Další možností je naprašování z kompozitního terče kov-polymer [29].

Zásadní nevýhoda všech výše zmíněných metod přípravy nanokompozitních tenkých vrstev na bázi kovu a plazmového polymeru je nemožnost nezávisle kontrolovat vlastnosti plazmově polymerní matrice na straně jedné a množství a velikost kovových inkluzí na straně druhé. Z tohoto důvodu je v současnosti studována alternativní možnost přípravy nanokompozitů kov-plazmový polymer, která je založena na použití GAS v kombinaci s vysokofrekvenčním naprašováním z polymerních terčů (např. [30], [31]). Tato metoda byla využita i v rámci této práce.

V následujících sekcích budou stručně popsány základní procesy depozice tenkých vrstev a nanočástic pomocí magnetronového naprašování a tvorby nanočástic v plynových agregačních zdrojích.

### ***1.2.1 Magnetronové naprašování***

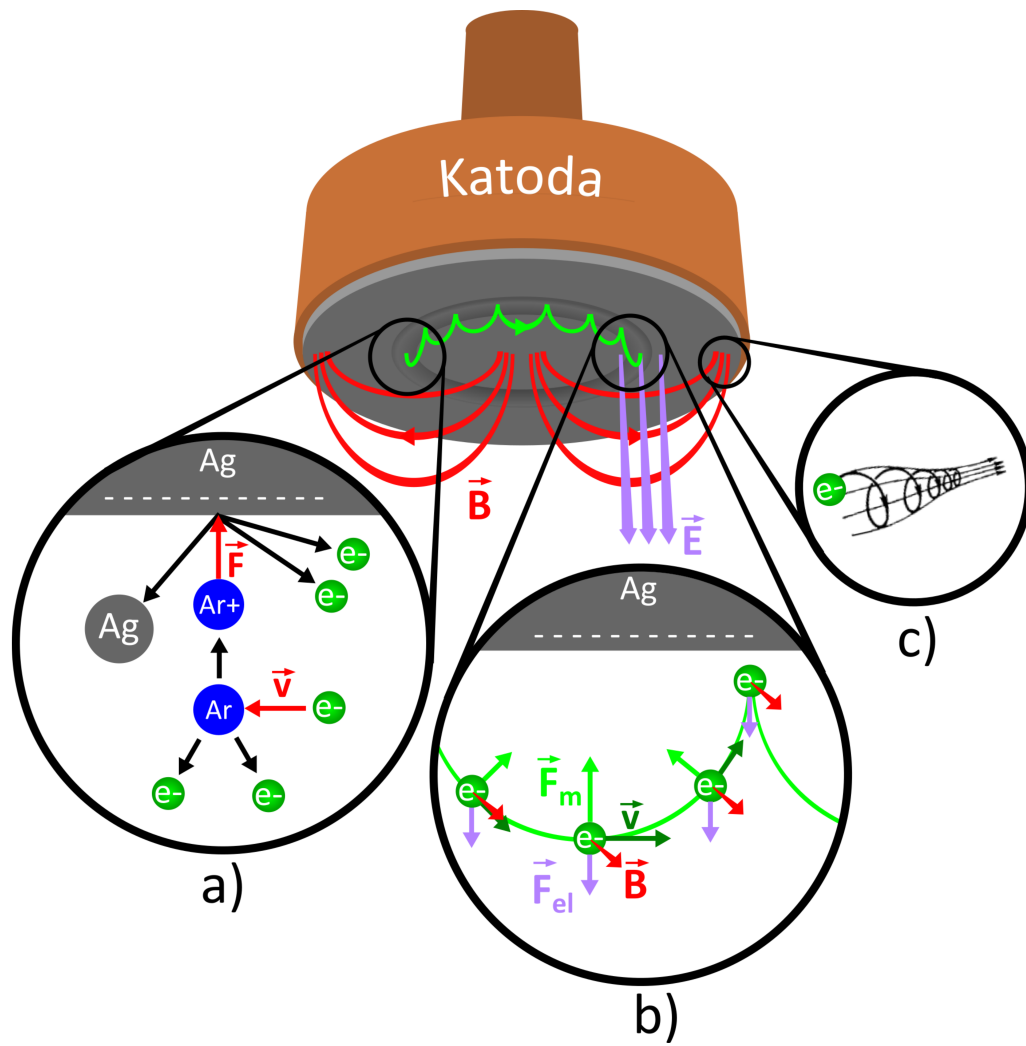
Jednou z nejpoužívanějších technik pro depozici tenkých vrstev je magnetronové naprašování, které je schematicky znázorněno na [obrázku 5](#). Magnetron je elektroda, uvnitř které jsou umístěny magnety vytvářející magnetické pole  $\mathbf{B}$  tak, aby vytvořilo spolu s elektrickým polem  $\mathbf{E}$  elektromagnetickou past pro elektrony. Tím se zvýší koncentrace elektronů v blízkosti odprašovaného terče umístěného na elektrodě. Díky vysoké koncentraci elektronů můžeme mít daleko větší depoziční rychlost a daleko větší účinnost procesu naprašování než při použití jednoduché elektrody. V blízkosti magnetronu můžeme pozorovat několik fyzikálních jevů, které jsou zobrazeny v bublinách a), b), c) na [obrázku 5](#).

- a) Emise atomů: elektron letící určitou rychlostí narazí do atomu pracovního plynu (v našem případě argonu) a vyrazí z něj elektron (ionizace). Kationt argonu je dále přitahován k záporně nabitě elektrodě, získá rychlost a po dopadu na terč z něj vyrazí jednak sekundární elektrony, jednak atomy, které

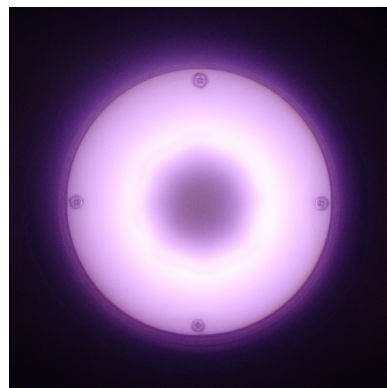
jsou pak deponovány na substrát. Sekundární elektrony se pak podílejí na dalších ionizačních procesech. Oblast na terči ve tvaru mezikruží, kde je odprašován materiál, se nazývá erozní dráha.

- b)  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  drift: elektron nemůže uniknout do prostoru směrem kolmým na katodu, i když má záporný náboj. Elektron, který není v pohybu, je urychlen napětím směrem k anodě (stěny aparatury), když získá rychlost, je díky magnetickému poli stáčen Lorenzovou silou, tím získává rychlost i ve směru vodorovném k terči. Po dosažení určité rychlosti je magnetická síla větší než elektrická v kolmém směru ke katodě a elektron neunikne. Elektrony se v důsledku těchto jevů pohybují po cykloidě a jsou unášeny po směru hodinových ručiček, tento pohyb po kružnici se nazývá  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  drift.
- c) Elektromagnetické zrcadlo: je jev, v jehož důsledku elektron nemůže uniknout ani ve vodorovném směru k terči. Pokud máme v prostoru sbíhavé magnetické siločáry a vnikne do tohoto prostoru elektron ve směru sbíhajících se siločar, začne elektron konat krouživý pohyb s kruhy o stále menším poloměru, až se nakonec odrazí zpět.

Polymerní terče, z nichž budeme naprašovat, patří mezi dielektrické materiály. Z tohoto důvodu je nutné pro buzení výboje použít střídavého – nejčastěji RF (radiofrekvenční) napětí. V důsledku nerovnovážnosti plazmatu, kdy lehké elektrony v plazmatu získávají výrazně větší energii než těžké kladné ionty, vznikne na vysokofrekvenční katodě takzvané stejnosměrné záporné předpětí. Toto předpětí následně urychluje ionty směrem ke katodě. Při dostatečné energii dopadajících iontů dochází k emisi atomů, molekul či molekulárních fragmentů z polymerního terče umístěného na vysokofrekvenční elektrodu. Magnetronové naprašování z polymerních terčů bylo v rámci této práce použito pro přípravu tenkých vrstev plazmových polymerů. Zapnutý magnetron s polymerním terčem vidíme na [obrázku 6](#). Při depozici pomocí magnetronu se jedná o samostatný výboj, kde se vyskytuje mnoho excitovaných atomů a iontů. De-excitace pak může vést k emisi fotonů i ve viditelném spektru. Více o magnetronech je možno nalézt v [32].



Obrázek 5: Magnetronové naprašování.

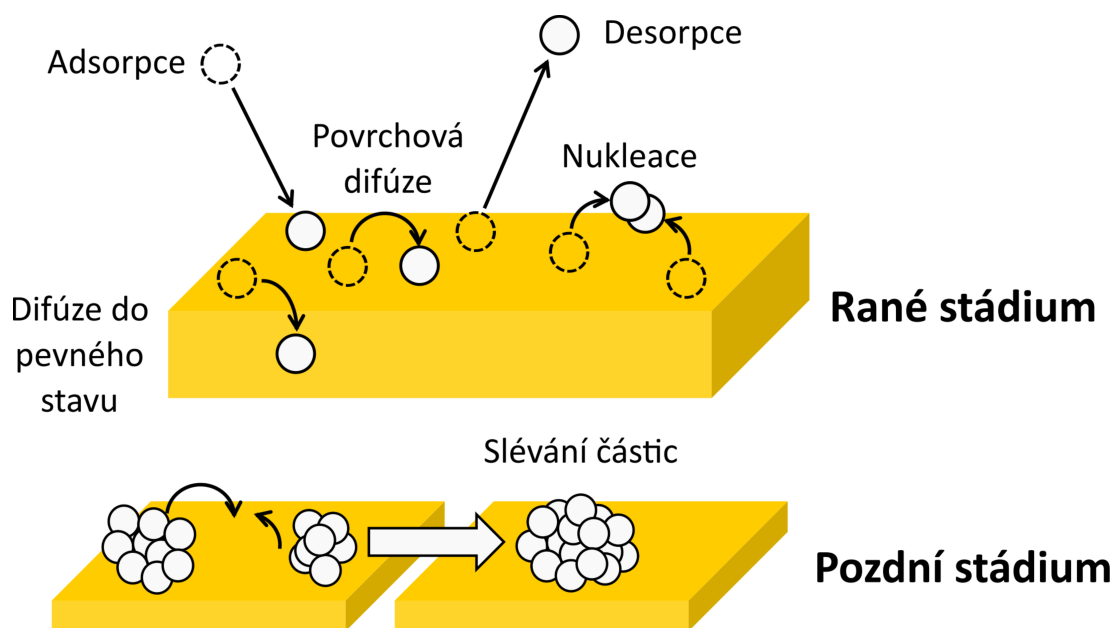


Obrázek 6: Zapnutý magnetron.

Magnetronového naprašování je možné využít jak pro depozici tenkých vrstev, tak i k přípravě nanočástic (například: [33],[34],[35],[36],[37],[38],[39]). V závislosti na smáčivosti substrátu (povrchové energii) kovem máme tři základní typy počátečního stádia růstu vrstev [40]:

1. Ostrůvkový růst (Volmer – Weber)
2. Vrstva po vrstvě (Frank-van der Merwe)
3. Monovrstva následovaná ostrůvkovým růstem (Stranski-Krastanov)

Právě ostrůvkový růst produkuje izolované nanočástice, přičemž princip jejich tvorby je schematicky zobrazen na *obrázku 7*.



Obrázek 7: Tvorba nanočástic pomocí magnetronového naprašování.

Při depozici pomocí magnetronu se dostává materiál na substrát ve formě atomů. Fyzikální jevy, ke kterým dochází na povrchu substrátu a které ovlivňují růst nanočástic, jsou:

1. Adsorpce: atom z plynné fáze se naváže k povrchu. Máme dva typy adsorpce

– chemisorpce (chemické navázání na povrch) a fyzikální adsorpce (van der Waalsovy síly)

2. Desorpce: atom adsorbované látky se uvolní zpět do plynné fáze. Poměr mezi adsorpcí a desorpcí se nazývá koeficient ulpění (*sticking coefficient*).
3. Difúze do pevného stavu: Atomy díky tepelnému pohybu mohou difundovat i do substrátu.
4. Povrchová difúze: Atomy díky tepelnému pohybu difundují po povrchu. Mohou se tak potkat a může dojít ke spojování atomů.
5. Nukleace: Pokud se atomy spojí, utvoří zárodek. Na tento zárodek se pak v pozdním stádiu mohou nabalovat další difundující atomy a tím vzniknou nanočástice.
6. Slévání částic: nanočástice podléhají difúzi také, i když ne tak rychlé. Tudíž se mohou slévat dohromady.

Výhodou tohoto procesu je jednoduchost, nicméně z výše uvedeného je zřejmé, že vlastnosti výsledných vrstev závisí na mnoha parametrech:

1. Depoziční podmínky: teplota, tlak v depoziční komoře a depoziční rychlost.
2. Koeficient ulpění: je různý pro různé atomy a různé substráty.
3. Povrchová difúze: je různá pro různé atomy a různé substráty.

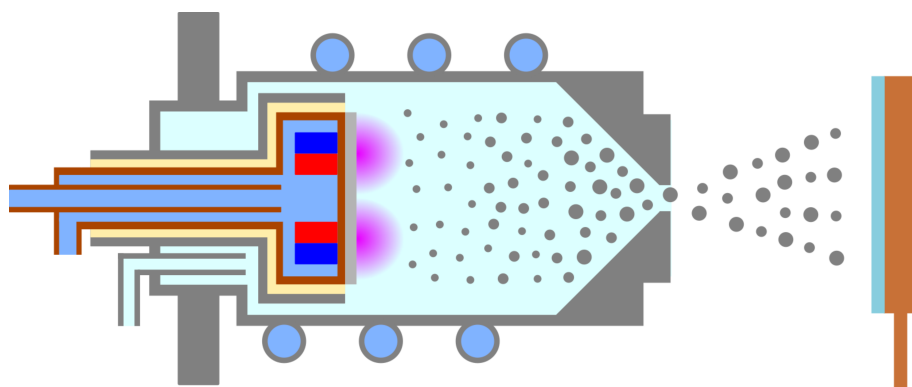
Pro zjednodušení a pro odlišení takto vzniklých útvarů od nanočástic připravovaných pomocí plynových agregačních zdrojů budeme dále v textu označovat nanočástice vyrobené pomocí magnetronového naprašování slovem **nanostrůvky**.

### ***1.2.2 Tvorba nanočástic pomocí plynových agregačních zdrojů***

V tomto způsobu přípravy se nanočástice utvoří přímo v nanočásticovém zdroji a deponují se ve formě svazku přímo na substrát. Základem nanočásticového zdroje je agregační komora zakončená úzkou výstupní štěrbinou. Do komory je

dodáván deponovaný materiál v atomární formě a chladicí pracovní plyn. Díky přesycení plynu a vzájemným srážkám se mohou vytvořit nanočástice, které jsou unášeny pracovním plynem a vyletují skrz štěrbinu do depoziční komory, kde jsou deponovány na substrát.

Dříve se používaly jako zdroj atomů vypařovadla. Novější koncept nanočásticových zdrojů představil Haberland [41], který nahradil vypařovadlo magnetronem. Tato modifikace umožnila deponovat materiály s vysokou teplotou tání [42], [43], [44]. Nanočásticové zdroje byly s úspěchem použity již pro mnoho kovů, například Cu, Ti, Pt, Ag, Al: [45], [46], [47], [48], [49], ale také pro polymerní částice [50].



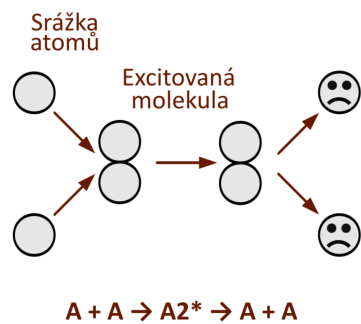
Obrázek 8: Nanočásticový zdroj Haberlandova typu.

Na [obrázku 8](#) vidíme schematický náčrt naší použitého nanočásticového zdroje. Tento zdroj se skládá z vodou chlazené agregační komory, do které je vložen DC (stejnoseměrný proud) magnetron. Komora je zakončena úzkou výstupní štěrbinou, což umožňuje udržovat v agregační komoře vyšší tlak nutný pro vznik a stabilizaci nanočástic. Do agregační komory je vháněn pracovní plyn, v našem případě argon. Vlastní vznik nanočástic je schematicky zobrazen na [obrázku 9](#) a může být stručně popsán následujícím způsobem:

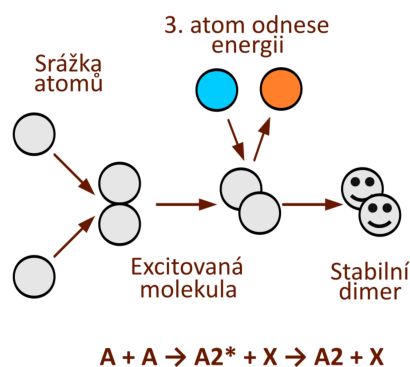
- a) Srážka dvou atomů: pokud se srazí samotné dva atomy ve vakuu, utvoří excitovanou molekulu, tato molekula je však nestabilní a brzy se rozpadá.

- b) Srážka tří atomů: Excitované molekule potřebujeme snížit energii, čehož dosáhneme přítomností atomu pracovního plynu, který přebytečnou energii odnese, což vede k utvoření stabilního dimeru. Pro funkci nanočásticového zdroje je tedy nutné mít v agregační komoře vyšší tlak (v našem případě desítky Pascal).
- c) Růst připojováním: pokud máme stabilní dimer, může nanočástice růst připojováním dalších atomů.
- d) Růst sléváním: nanočástice se mohou slévat dohromady.

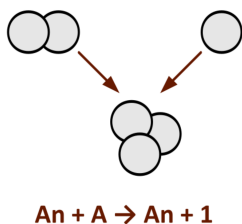
a) Srážka dvou atomů



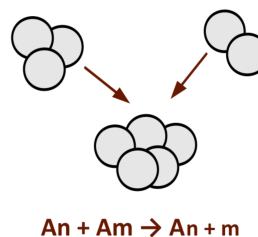
b) Srážka tří atomů



c) Růst připojováním



d) Růst sléváním



Obrázek 9: Vznik nanočástic v plynovém agregačním nanočásticovém zdroji.

### ***1.3 Cíle práce***

Tato práce si klade následující cíle:

1. Srovnání depozice nanočástic pomocí nanočásticových zdrojů a pomocí magnetronového naprašování.
2. Studium vlastností nanokompozitních vrstev na bázi Ag-plazmový polymer, a to zejména s ohledem na jejich stabilitu.
3. Otestování antibakteriálních vlastností připravených nanokompozitních vrstev.

## 2 Materiál a metody

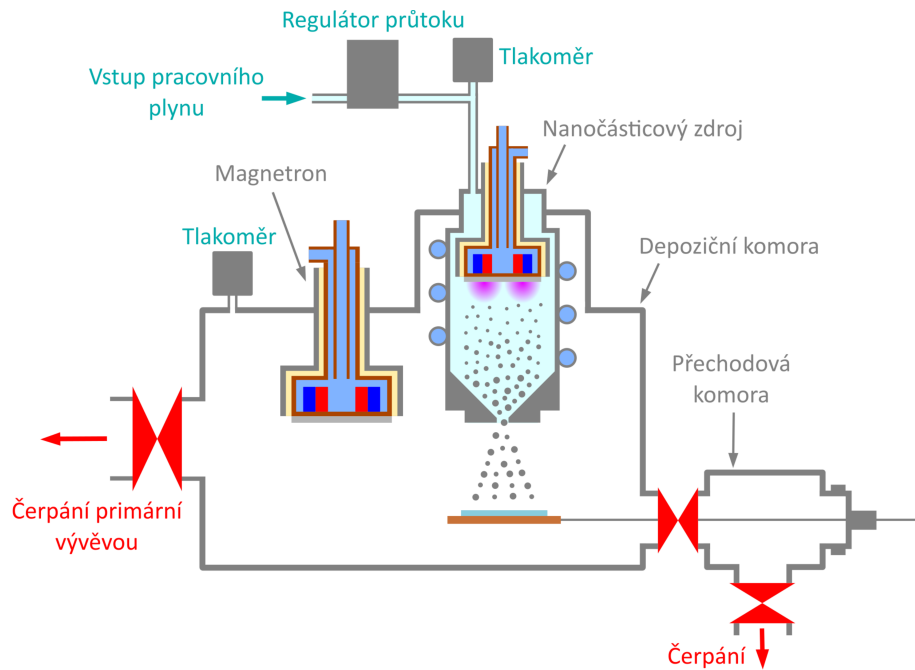
Nejdříve v *kapitole 2.1* popíšeme vakuové systémy a depozici vrstev, poté v *kapitole 2.2* popíšeme diagnostické metody a nakonec v *kapitole 2.3* popíšeme metody antibakteriálních testů.

### 2.1 Depoziční systémy

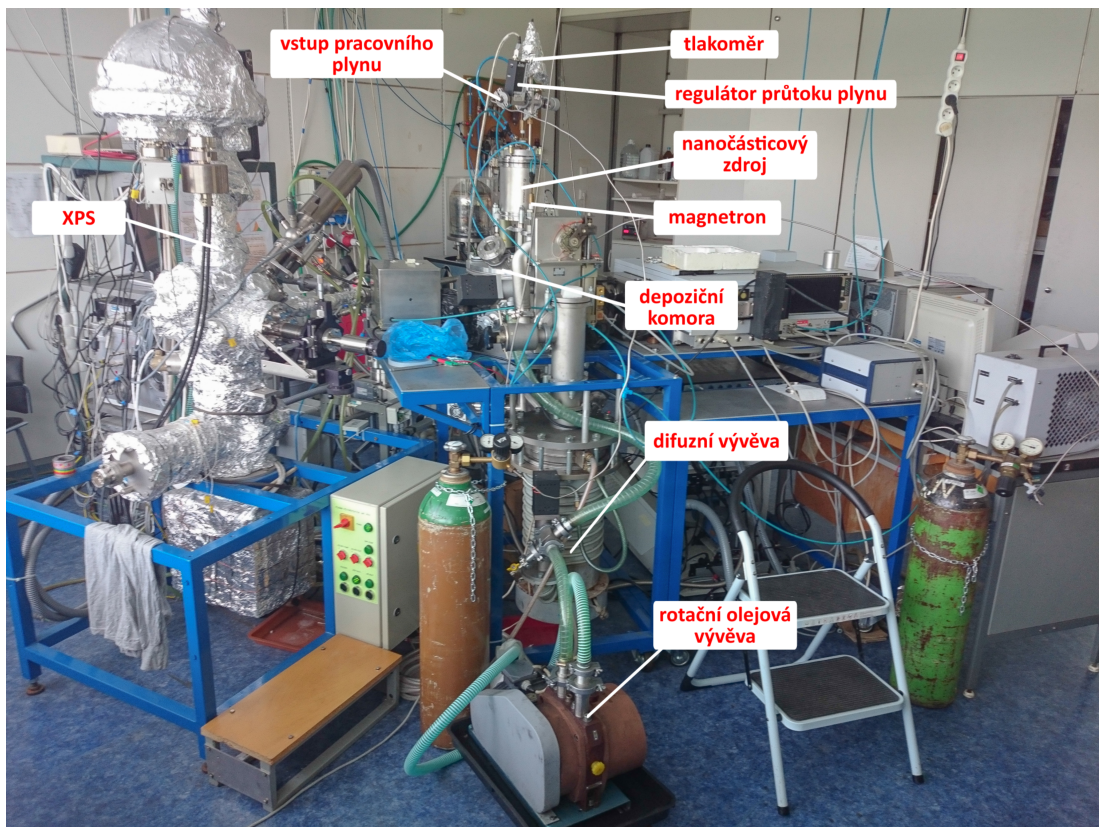
Vrstvy jsme deponovali v různých aparaturách, které si byly velmi podobné. Nejdříve proto popíšeme schéma aparatury obecně. Jednotlivé experimentální sestavy upřesníme v kapitole Výsledky a diskuze (*kapitola 3*).

#### 2.1.1 Aparatury

Na *obrázku 10* je zakresleno schéma aparatury pro depozici jak pomocí magnetronového naprašování, tak pomocí nanočásticového zdroje. Základem depozičního zařízení je depoziční komora, kde probíhá vlastní depozice na substrát. Depoziční komora byla čerpána buď difúzní vývěvou (čerpací rychlost 3000 l/s, mezní tlak  $5 \times 10^{-4}$  Pa), kterou předčerpávala rotační olejová vývěva, nebo byl použit bezolejový systém turbomolekulární vývěvy (Pfeiffer, TMH 260 P, mezní tlak  $10^{-6}$  Pa) čerpané spirálovou (*scroll*) vývěvou (Edwards, XDS-5). Aparatury byly vybaveny přechodovou komorou, která byla čerpána buď pomocí sekundární vývěvy (*by-pass*), nebo pomocí samostatné rotační olejové vývěvy. Na depoziční komoru byl připevněn magnetron nebo nanočásticový zdroj, popřípadě obě zařízení najednou. Tlak byl měřen jednak v depoziční komoře, jednak v nanočásticovém zdroji pomocí měřky tlaku (MKS, Baratron 626). Vstup pracovního plynu byl řešen buď přes nanočásticový zdroj, nebo v případě použití samostatného magnetronu přímo do komory. Průtok pracovního plynu byl regulován regulátorem průtoku (MKS, 1179B) řízeného pomocí jednotky (MKS, PR4000B) nebo jehlovým ventilem (Pfeiffer, EVN 116). Jako pracovní plyn byl použit u všech experimentů argon (Linde, čistota 99,996%).



Obrázek 10: Schéma aparatury pro depozici pomocí magnetronu a nanočásticového zdroje.

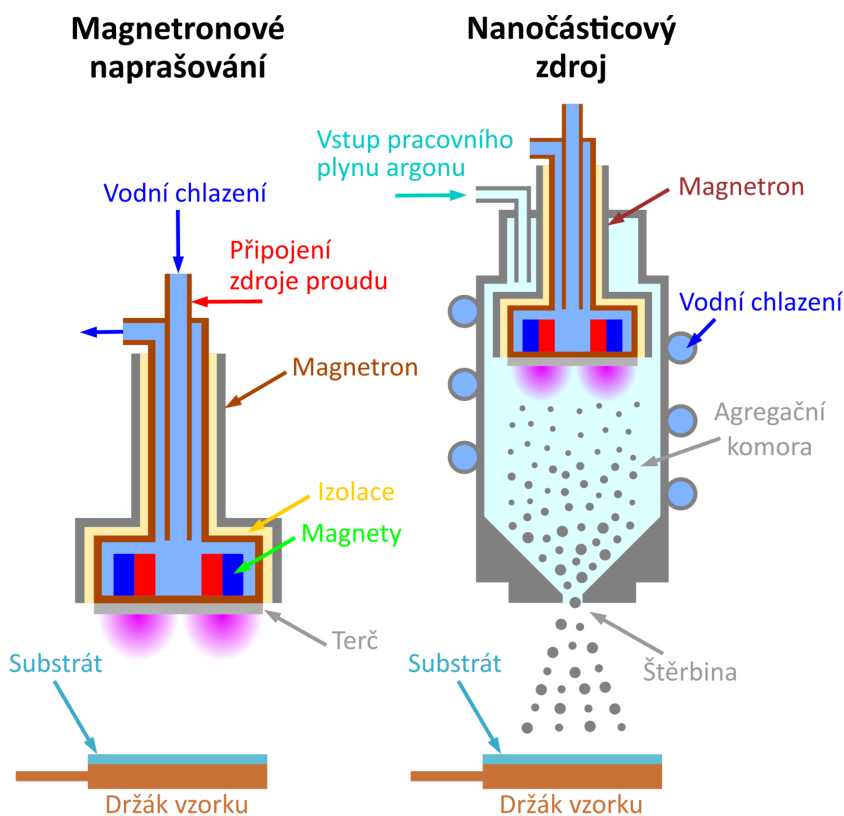


Obrázek 11: Fotografie depoziční aparatury, která umožňuje depozici jak pomocí magnetronového naprašování, tak pomocí GAS. Vlevo je zařízení XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie).

Na *obrázku 11* je vyfotografovaná depoziční aparatura odpovídající schématu na *obrázku 10*. Na fotografii nevidíme přechodovou komoru, její čerpání a druhý tlakoměr, které jsou z druhé strany aparatury.

### 2.1.2 Magnetrony a nanočásticové zdroje

Na *obrázku 12* vidíme zvětšené nákresy magnetronu a nanočásticového zdroje. Používali jsme dva typy vodou chlazených planárních kruhových magnetronů s vyváženým magnetickým polem. Použité magnetrony se liší průměrem osazovaného terče, který je v prvním případě dvoupalcový a ve druhém třípalcový. Používali jsme také dva nanočásticové zdroje, jeden založený na dvoupalcovém a druhý na třípalcovém magnetronu, v obou případech byla velikost štěrbiny 2 mm.



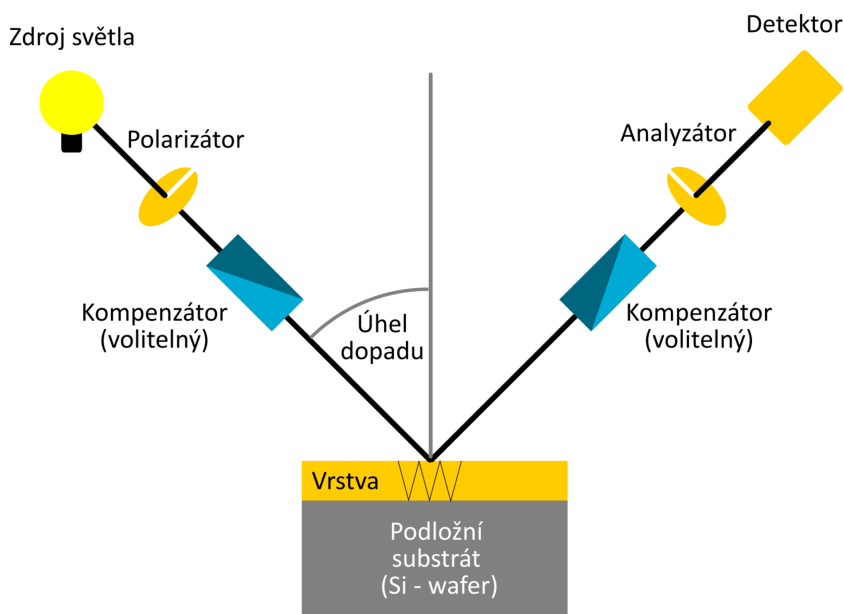
Obrázek 12: Depozice pomocí magnetronového naprašování a pomocí GAS.

Nanočásticové zdroje jsme napájeli zdrojem DC napětí (Advanced Energy, MDX500). Magnetronové naprašování jsme prováděli jednak v DC módu, kde k napájení sloužil stejný DC zdroj, jednak v RF módu, kdy jsme k napájení použili radiofrekvenční zdroj napětí (Advanced Energy, Cesar) spolu s ladící jednotkou (MFJ enterprises, MFJ– 962D). Polymerní materiály používané pro terč byly Nylon 6,6 a polytetrafluoroethylen (Goodfellow). Pro přípravu kovových nanočástic jsme použili stříbrných terčů (Safina, čistota 99,99%).

## 2.2 Diagnostické metody

### 2.2.1 Optická elipsometrie

Optická elipsometrie je optická metoda pro zkoumání tenkých vrstev. Pomocí této metody lze stanovit komplexní index lomu, koeficient absorpce, ale i tloušťku vrstvy. Právě pro *stanovení tloušťky nadeponované vrstvy* jsme optickou elipsometrii používali. Podložním substrátem pro účely měření byl křemíkový *wafer*. Schéma optického elipsometru je zakresleno na [obrázku 13](#).



Obrázek 13: Princip optického elipsometru.



Obrázek 14: Optický elipsometr Woolam ESM 300.

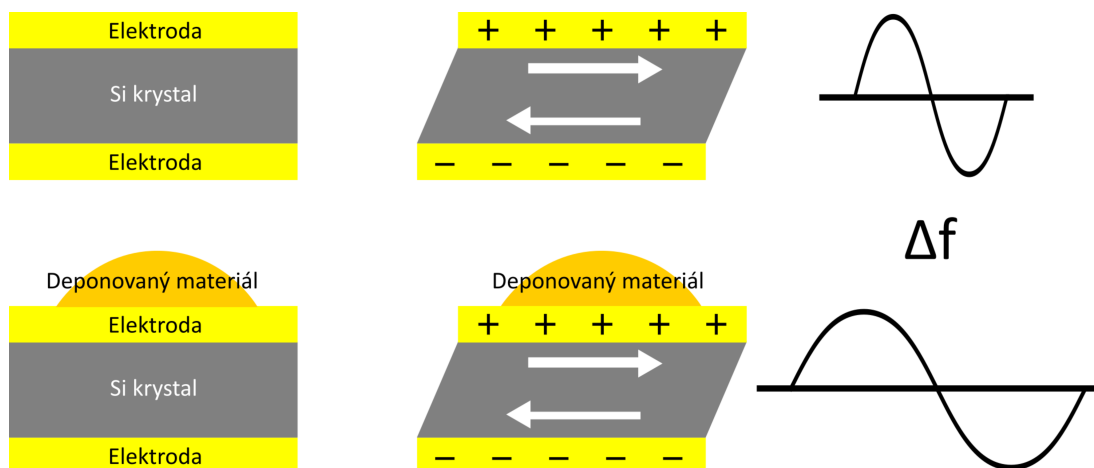
Optická elipsometrie je založena na polarizovaném světle. Lineárně polarizované světlo dopadá na vzorek pod určitým úhlem, přičemž je zaznamenávána změna polarizace světla po odrazu pomocí kompenzátoru, analyzátoru a detektoru. Z naměřených změn polarizace po odrazu světla od substrátu je možné určit index lomu a tloušťku studovaných vrstev. V případě potřeby můžeme nechat dopadat elipticky polarizované světlo, pokud použijeme před dopadem světla na vzorek kompenzátor.

Použitý optický elipsometr, který je vyfocen na [obrázku 14](#), nesl typové označení Woolam ESM 300 (použité hlavy: XLS 100 a MQD 160, řídicí jednotky: EC-400 a M-2000DI).

### 2.2.2 QCM (krystalové mikrováhy)

Krystalové mikrováhy jsou zařízení, které je používáno pro měření přírůstku hmotnosti na jednotku plochy a dá se s výhodou použít pro měření **depoziční rychlosti** ve vakuu. QCM je křemenný piezoelektrický krystal opatřený dvěma elektrodami, jak je vidět na [obrázku 15](#). Na tyto elektrody je přiváděno vhodné střídavé napětí, tím je díky piezoelektrickému jevu vytvořen rezonátor, který má

vlastní frekvenci kmitů. Pokud na tento krystal nadeponujeme materiál, zvýší se hmotnost rezonátoru a tím se sníží rezonanční frekvence, my tuto změnu detekujeme a díky ní dostaneme informaci o přírůstku hmotnosti.



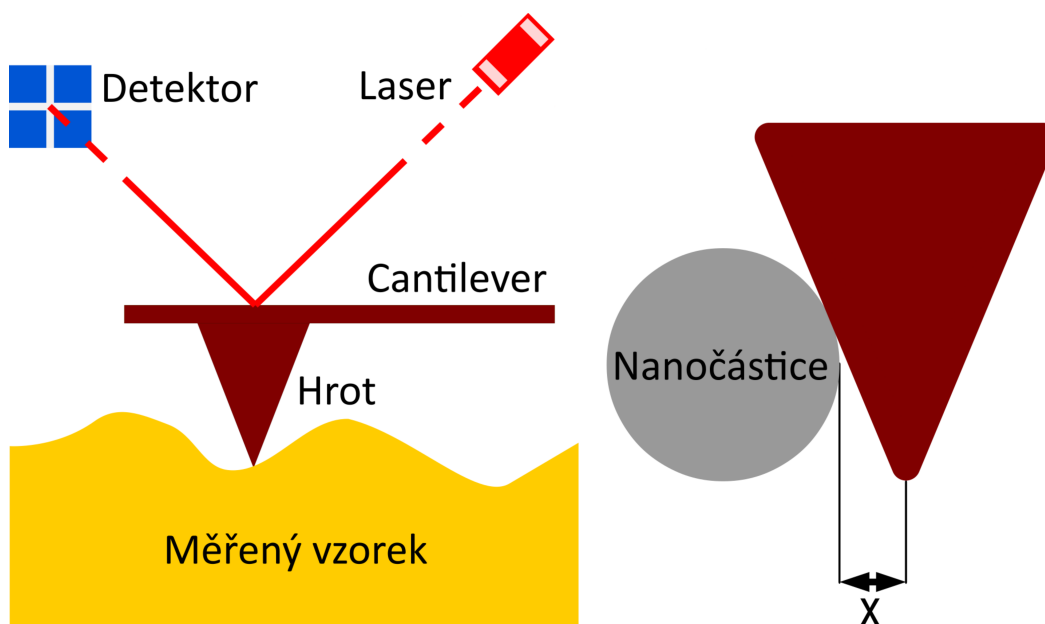
Obrázek 15: QCM schéma.

### 2.2.3 AFM (mikroskop atomárních sil)

AFM (*Atomic Force Microscopy*) je mikroskopická technika, díky které můžeme zobrazit **topografii povrchu**. Princip AFM mikroskopu vidíme na [obrázku 16](#). AFM je založena na ostrém hrotu, který má hrot o poloměru několika desítek atomů. Hrot je přichycen na nosníku (*cantilever*), který je polohován pomocí piezoelektrických skenerů, přičemž vzdálenost hrotu od povrchu je určena ohybem nosníku. Ohnutí je měřeno pomocí odrazu laserového paprsku, který je následně snímán detektorem. Podle výchylky odražené stopy laseru od středu detektoru jsme schopni zjistit ohnutí nosníku, tedy i vertikální souřadnici hrotu.

Pomocí AFM můžeme měřit jednak v kontaktním, jednak v semi-kontaktním módu (*tapping mode*). Pokud skenujeme v kontaktním módu, je hrot v přímém kontaktu se vzorkem. Naopak při skenování v semi-kontaktním módu hrot rozvibrujeme nad povrchem s určitou frekvencí. Dle vzdálenosti hrotu od měřeného povrchu se mění frekvence kmitů, díky čemuž jsme schopni tuto vzdálenost zjistit.

V bezkontaktním módu můžeme měřit méně stabilní struktury, jako jsou například nanočástice, které se jinak přichytávají na hrot.



Obrázek 16: AFM: Vlevo je nakreslen princip AFM. Cantilever je posouván pomocí piezoelektrických skenerů po povrchu a tím je hrotem skenován povrch. Vzdálenost hrotu od povrchu je snímána laserovým paprskem, který se odráží od cantileveru a dopadá na detektor.

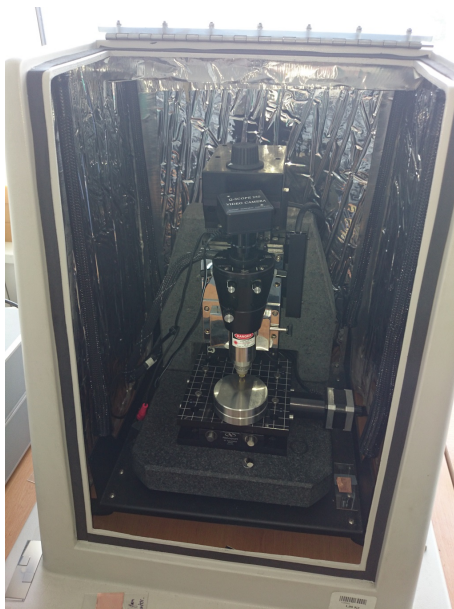
Vpravo je nakreslen princip vzniku nepřesnosti při skenování „vysokých předmětů“. Pokud budeme skenovat například nanočástici, výsledkem nebude koule, nýbrž „kopeček“.

Mezi důležité parametry topografie povrchu patří **RMS drsnost** (statistická efektivní hodnota rozdílů výšek na povrchu), kterou lze vypočítat dle následujícího vzorce:

$$x_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n}(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} \quad (2)$$

kde  $n$  je počet měření,  $x$  jsou naměřené hodnoty.

Používali jsme mikroskop AFM Q-SCOPE 350 v semi-kontaktním módu za použití hrotů Schaefer Technologie GmbH NSC-16. Mikroskop je vyfotografován na [obrázku 17](#).



Obrázek 17: AFM Q-SCOPE 350.

#### 2.2.4 SEM (Skenovací elektronový mikroskop)

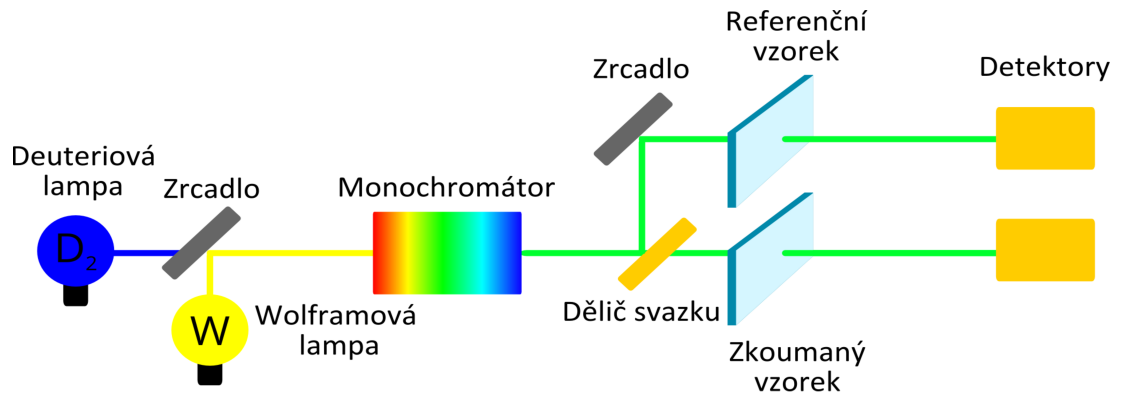
Pomocí SEM můžeme určit *morfolonii povrchu* s nanometrovou přesností. SEM je založen na interakci elektronů s materiálem. Paprsek elektronů skenuje vzorek řádek po řádku, dle morfologie vzorku se mění úroveň signálu v detektoru. Námi připravené vzorky byly měřeny na KFFP UK<sup>1</sup> elektronovým mikroskopem Tescan Mira II s urychlovacím napětím 15 kV a detektorem sekundárních elektronů. Distribuce velikostí nanočástic byla ze SEM obrázků počítána pomocí programu Solarius Particles [IZ3].

#### 2.2.5 UV-Vis (Ultrafialovo-viditelná spektroskopie)

UV-Vis spektroskopie je metoda, při které měříme **transmitanci**, případně **absorbanci** vzorku po průchodu zářením od ultrafialové po viditelnou oblast. Schéma UV-Vis spektrofotometru je zakresleno na *obrázku 18*.

---

<sup>1</sup> SEM měření SEM provedl Mgr. Ivan Khalakhan, Ph.D.



Obrázek 18: Schéma UV-Vis.

Absorbance vzorku je dána vzorcem:

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = -\log_{10} T = \alpha d \quad , \quad (3)$$

kde  $I_0$  je intenzita dopadajícího světla na vzorek,  $I$  je intenzita světla prošlého vzorkem,  $T$  je transmittance,  $\alpha$  je absorpční koeficient a  $d$  je tloušťka vrstvy.



Obrázek 19: UV-Vis Hitachi U-2900.

V našich měřeních jsme používali spektrometr Hitachi U-2900 se spektrálním rozsahem 200-1100 nm, který je vyfotografován na [obrázku 19](#). UV-Vis bylo měřeno na podložních mikrosklech (Merci, skla řezaná, mytá<sup>2</sup>, o rozměrech 26 x 76 mm a o síle skla (1,1 ± 0,1) mm) pokrytých zkoumanými tenkými vrstvami. Referenční vzorek (sklo) vkládán nebyl. Absorbance skla byla odečítána u některých experimentů, na což bude upozorněno v textu.

### 2.2.6 XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie)

XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) se používá pro zjištění **chemického složení vzorku**. Tato metoda je povrchová, hloubka průniku do vzorku je něco málo přes 10 nm. Schéma XPS je zakresleno na [obrázku 20](#). Metoda je založena na fotoelektronové a sekundární elektronové emisi. Rentgenovský foton nejdříve dopadne na vzorek, tam vyrazí elektron o energii, která je rozdílem energie fotonu a energie vazebné. Elektron dále musí překonat bariéru tvořenou okrajem vzorku, tzv. výstupní práci, o kterou se kinetická energie fotonu ještě sníží. Toto můžeme formulovat pomocí následujícího vzorce:

$$E_b = E_p - (E_k + \varphi) \quad , \quad (4)$$

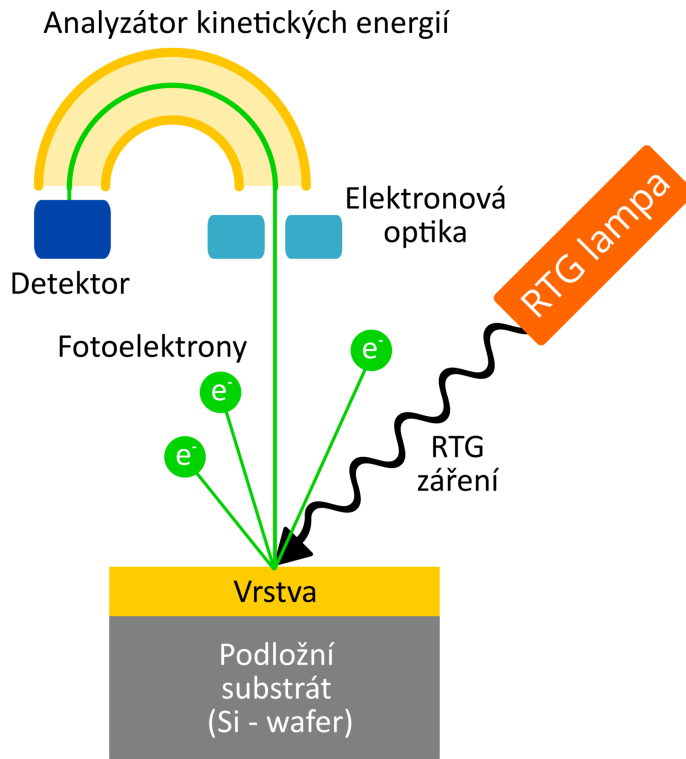
kde  $E_b$  je vazebná energie elektronu,  $E_p$  je vazebná energie fotonu,  $E_k$  je kinetická energie elektronu,  $\varphi$  je výstupní práce elektronu ze vzorku. Dle této energie můžeme určit chemické složení látky, jelikož různé molekuly mají jinou vazebnou energii elektronů.

Vzorky jsme měřili na zařízení vyvinutém na KMF<sup>3</sup>, které je vyfotografováno na [obrázku 11](#) spolu s depoziční aparaturou. Zařízení bylo vybaveno polokulovým analyzátozem Specs Phoibos 100. Kalibrace spekter byla provedena na alifatický uhlovodík 285 eV.

---

<sup>2</sup> Skla byla mytá jednak z výroby, jednak byla přečištěna před každým experimentem ethanolem.

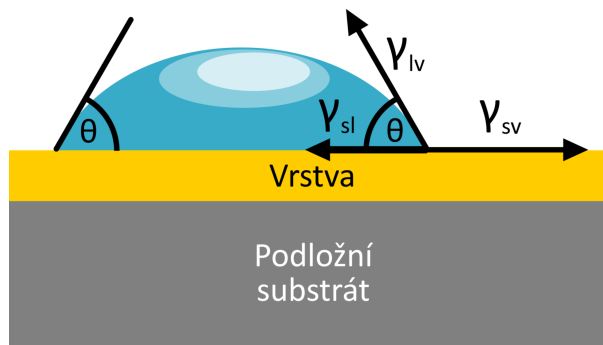
<sup>3</sup> Měření XPS provedl Mgr. Jan Hanuš, Ph.D.



Obrázek 20: Schéma XPS.

### 2.2.7 Měření kontaktního úhlu

Jedná se o rychlou a jednoduchou metodu pro měření smáčivosti, která dává informaci o povrchové energii nebo drsnosti. Schéma metody vidíme na [obrázku 21](#), kde jsou zakresleny spolu s kontaktním úhlem i povrchová napětí.



Obrázek 21: Měření kontaktního úhlu.

Povrchová energie je spjata s chemickým složením na povrchu. Chemické složení udává, zdali bude mít vrstva hydrofobní, či hydrofilní charakter. Drsnost pak tento charakter zesiluje. Pro smáčivost hladkého povrchu lze použít Youngův model. Pro drsné povrchy existují dva základní modely smáčivosti - model Wenzelův a Cassie-Baxterův:

### 1. Youngův model

Na [obrázku 21](#) jsou zobrazena povrchová napětí, pro která platí vzorec:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \Theta \quad , \quad (5)$$

kde  $\gamma_{sv}$  je napětí mezi podložkou a vzduchem,  $\gamma_{lv}$  je napětí mezi kapalinou a vzduchem a  $\gamma_{sl}$  je napětí mezi podložkou a kapalinou.  $\Theta$  je měřený kontaktní úhel.

### 2. Wenzelův model

V tomto modelu kapalina smáčí celý povrch. Pro kontaktní úhel platí následující vzorec [51]:

$$\cos \Theta^* = r \cos \Theta \quad , \quad (6)$$

kde  $\Theta^*$  je měřený kontaktní úhel,  $\Theta$  je kontaktní úhel na hladkém povrchu,  $r$  je drsnost povrchu udávaná v poměru reálné plochy povrchu ku průmětu povrchu do roviny.

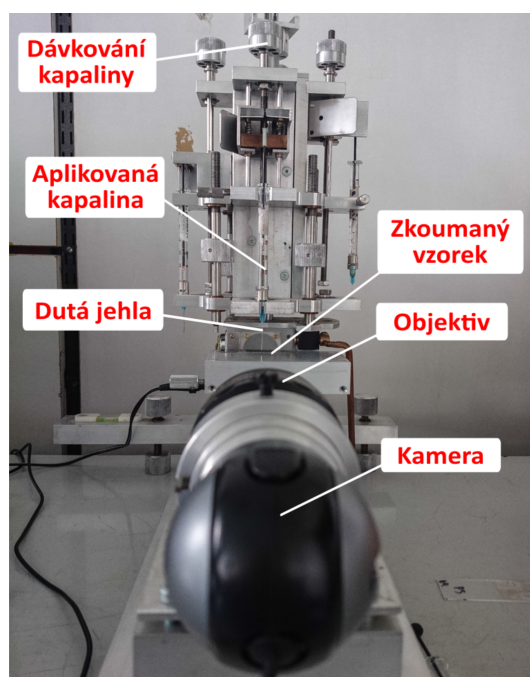
### 3. Cassie-Baxterův model

Kapalina v tomto modelu nesmáčí celý povrch. Pro kontaktní úhel platí vzorec [52]:

$$\cos \Theta^* = f_1 (\cos \Theta + 1) - 1 \quad , \quad (7)$$

kde  $\Theta^*$  je opět měřený kontaktní úhel,  $f_1$  je poměr reálné plochy smáčeného povrchu ku průmětu povrchu do roviny,  $\Theta$  je kontaktní úhel hladkého povrchu.

Kontaktní úhly jsme měřili na zařízení pro měření kontaktního úhlu vyvinutém na KMF, které je vyfotografováno na [obrázku 22](#). Pomocí injekční stříkačky je na vzorek kápnuta kapka, která je snímána přes kameru a makroobjektiv. Výsledný kontaktní úhel byl určován pomocí programu Solarius Wettability [IZ4]. Mimo základní, takzvaný statický kontaktní úhel, byly určeny i kontaktní úhly postupující a ustupující. Tyto dva úhly představují maximální a minimální kontaktní úhel kapaliny při postupném zvyšování či snižování objemu kapky.



Obrázek 22: Zařízení pro měření kontaktního úhlu.

## 2.3 Antibakteriální testy

V práci jsme užili dvou typů antibakteriálních testů: jednak metody difúzního diskového testu, jednak dilučního testu v bujónu. Vlastní experimenty byly provedeny na PĚF UK<sup>4</sup>.

---

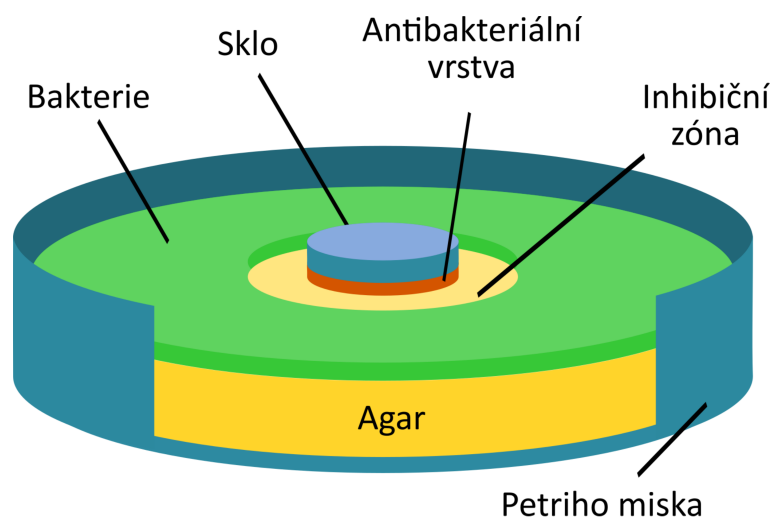
<sup>4</sup> Antibakteriální testy prováděla RNDr. Jana Beranová, Ph.D.

### 2.3.1 Difúzní diskový test

Difúzní diskový test je velmi jednoduchá a málo přesná metoda pro zkoumání antibakteriálního účinku vrstev, která umožňuje zjistit pouze kvalitativní vliv vrstvy na růst bakterií. Schéma difúzního diskového testu je znázorněno na [obrázku 23](#).

Prvním krokem testu je příprava bakterií: V našem případě byly použity bakterie *Escherichia coli* (kmen K-12), které byly kultivovány v Luriově bujónu při teplotě 37 °C, dokud OD (optická hustota) na vlnové délce 450 nm nedosáhla hodnoty 0,5 – tato hodnota odpovídá exponenciální fázi růstu, kdy se bakterie nejlépe množí.

Druhým krokem je vlastní provedení experimentu: Připravená bakteriální kultura byla zředěna v poměru 1:10 v destilované vodě. 1 ml zředěného inokula byl rozlit na agarovou plotnu o průměru 9 cm. Po vsáknutí byl do středu agarové plotny vložen testovaný vzorek vrstvou směrem k agaru. Po kultivaci, která probíhala přes noc za teploty 37 °C, byly plotny fotografovány a byla zjišťována velikost inhibiční zóny, což je okolí vzorku, ve kterém nevyrostou bakterie, pokud je vzorek antibakteriální. Velikost inhibiční zóny je pak úměrná antibakteriálnímu účinku vrstev.



Obrázek 23: Difúzní diskový test.

Jak bylo řečeno v teoretickém úvodu, stříbro ve formě nanočástic je antibakteriální primárně díky uvolňování  $Ag^+$  iontů do vodního prostředí. Proto zde velmi záleží na tom, jak bude interagovat „vodou napuštěný agar“ se vzorkem: projeví se jednak vlastnosti použitého agaru, jednak i rovnoměrnost rozlití roztoku bakterií na agar.

### 2.3.2 *Diluční test v bujónu*

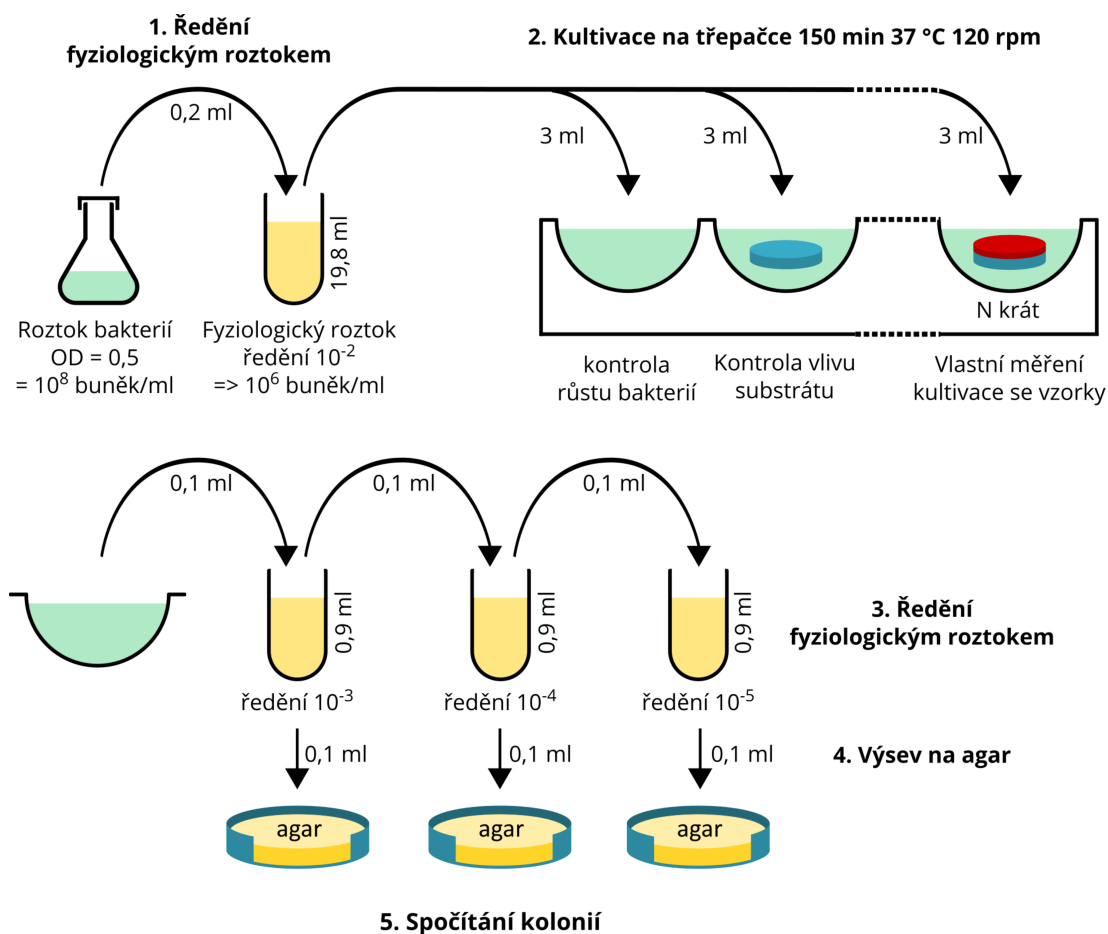
Schéma dilučního testu v bujónu vidíme na [obrázku 24](#). Tento test je složitější než difúzní test, zato umožňuje přesnou kvantifikaci antibakteriálního efektu studovaných vzorků. Test je založen na kultivaci bakterií spolu se vzorkem ve fyziologickém roztoku a na následném ředění (diluci). Z tohoto důvodu nám test poskytuje informaci o tom, jaký bude mít vliv na růst bakterií v lidském těle (například pokud by byla nanesena na implantát). Roztok s bakteriemi se poté zředí a nanese na agar, následně se spočítá počet bakteriálních kolonií, čímž dostaneme počet buněk, které přežily inkubaci se vzorkem.

Vlastní experimenty byly provedeny dle protokolu schematicky zobrazeného na [obrázku 24](#). Kultura bakterií *Escherichia coli* o  $OD = 0,5$  byla zředěna v poměru 1:100 fyziologickým roztokem, zatímco kultura bakterií *Bacillus subtilis* o stejné  $OD$  byla zředěna pouze 1:10. 3 ml ředěného roztoku jednotlivých bakterií byly nality do kultivačních jamek, kam byly vloženy i studované vzorky. Po inkubaci, která trvala 150 min za teploty  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  na třepačce o rychlosti 120 rpm, bylo z každé misky odebráno 0,1 ml roztoku, který byl poté naředěn 1:10, 1:100 a 1:1000 fyziologickým roztokem. Na agarové plotny bylo následně přeneseno 0,1 ml těchto ředěných roztoků a po inkubaci, která probíhala přes noc ve  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ , byly spočítány bakteriální kolonie, které byly na agaru viditelné.

Výsledkem dilučního testu v bujónu je hodnota CFA (schopnost tvorby bakteriálních kolonií), která je počítána dle vzorce:

$$CFA = \frac{CFU_{test}}{CFU_{kontrola}}, \quad (8)$$

kde  $CFU$  je počet bakterií schopných utvořit kolonii,  $CFU_{test}$  je počítána z původního roztoku po inkubaci s testovaným vzorkem,  $CFU_{kontrola}$  je počítána z původního roztoku po inkubaci se sklem (referenčním vzorkem). Pokud je hodnota  $CFA$  rovna 100%, nemá vrstva žádný antibakteriální účinek, hodnota 0% znamená, že vrstva byla schopna vyhubit všechny bakterie, zatímco hodnota vyšší než 100% značí vrstvu, která podporuje bakteriální růst. Různého rozředění roztoku po inkubaci se používá proto, abychom měli alespoň při jednom z těchto ředění na agarové plotně 30 – 300 kolonií bakterií - z této agarové plotny se poté počítají hodnoty  $CFU$ .



Obrázek 24: Diluční test v bujónu pro bakterii *Escherichia coli*. Na obrázku je uváděno vždy celkové rozředění oproti původnímu roztoku. Stejný test byl proveden také s bakterií *Bacillus subtilis*, která však byla v bodě 1 ředěna pouze 1/10.

## 3 Výsledky a diskuze

### 3.1 Příprava a vlastnosti plazmově polymerních maticí

Aby bylo možné vyzdvihnout rozdílné vlastnosti tvorby nanokompozitů s využitím jak magnetronového naprašování, tak nanočásticového zdroje, byly v rámci této práce připravovány nanokompozity se dvěma typy plazmově polymerizovaných maticí – naprašovaným Nylonem a naprašovaným PTFE (polytetrafluoroethylen, obchodní název Teflon). Tyto dva materiály jsme vybrali s ohledem na jejich výrazně odlišné vlastnosti: naprašovaný PTFE má na rozdíl od naprašovaného Nylonu, který je bohatý na funkční skupiny kyslíku a dusíku, velmi nízký kondenzační koeficient pro kovové atomy [53].

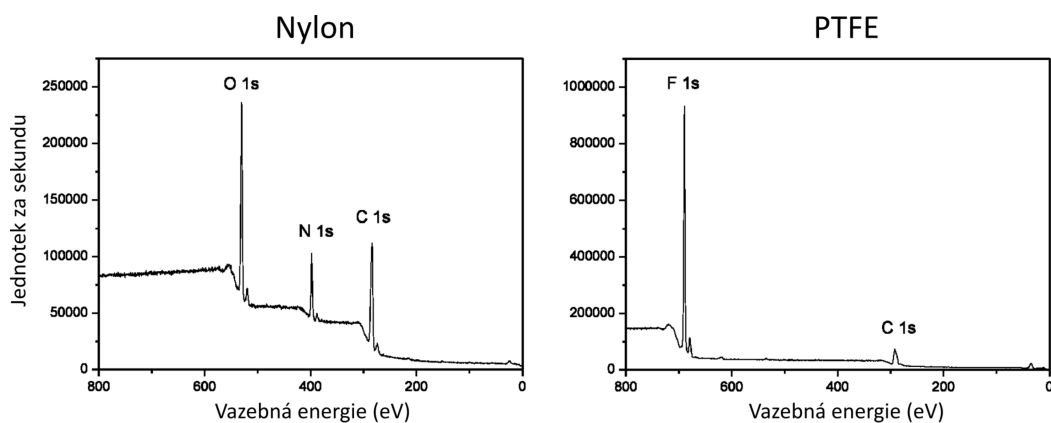
Vrstvy obou plazmových polymerů byly nanášeny pomocí RF magnetronového naprašování. V obou případech měl magnetron průměr 3", tloušťka polymerního terče byla 3 mm. Vzdálenost od substrátu byla v případě PTFE 15 cm, v případě Nylonu 12 cm. Deponovali jsme za podmínek, které jsou zapsány v [tabulce 1](#). Tloušťky vrstev jsme určovali pomocí optického elipsometru. Pro účely charakterizace připravovaných materiálů jsme deponovali  $(40 \pm 1)$  nm tlusté vrstvy.

	Nylon	PTFE
Pracovní plyn	Argon	Argon
Průtok plynu	5 sccm	10 sccm
Tlak v depoziční komoře	1,5 Pa	1,5 Pa
Výkon RF	50 W	40 W

Tabulka 1: Depoziční podmínky plazmových polymerů

**Chemické složení** obou plazmových polymerů bylo určeno metodou XPS. Odchyłka měření je 10%. Spektra pro Nylon a PTFE vidíme na [obrázku 25](#), výsledné chemické složení je zapsáno v [tabulce 2](#). Již na první pohled je zřejmé, že chemické složení vrstev naprašovaného PTFE a Nylonu je velmi odlišné. Zatímco v případě

naprašovaného PTFE byly detekovány jen atomy fluoru a uhlíku, vrstvy připravované naprašováním z Nylonového terče obsahovaly uhlík, kyslík a dusík v poměru 1:0,4:0,24. Na tomto místě je potřeba zdůraznit, že pomocí XPS není možné určit zastoupení vodíku, který je jistě ve vrstvách naprašovaného Nylonu přítomen.

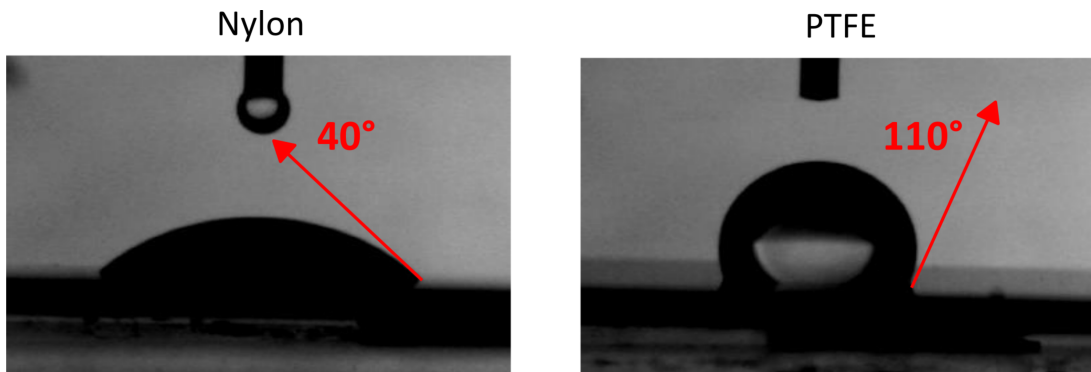


Obrázek 25: XPS spektra vrstev naprašovaného Nylonu (vlevo) a PTFE (vpravo).

	Nylon	PTFE
Uhlík (%)	61	55
Kyslík (%)	24,5	<1
Dusík (%)	14,5	<1
Fluor (%)	0	44

Tabulka 2: Chemické složení naprašovaného Nylonu a PTFE – odchylka měření 10%.

Odlišné chemické složení nanášených plazmových polymerů má za následek jejich jinou povrchovou energii, která se projevuje výrazně odlišnou **smáčivostí** (příklad kapek vody na obou površích je uveden na [obrázku 26](#)): naprašovaný Nylon je hydrofilní materiál se statickým kontaktním úhlem vody ( $40 \pm 5$ )°, zatímco naprašovaný PTFE je materiál hydrofobní se statickým kontaktním úhlem ( $110 \pm 5$ )°. Hodnoty naměřených kontaktních úhlů jsou shrnuty v [tabulce 3](#).

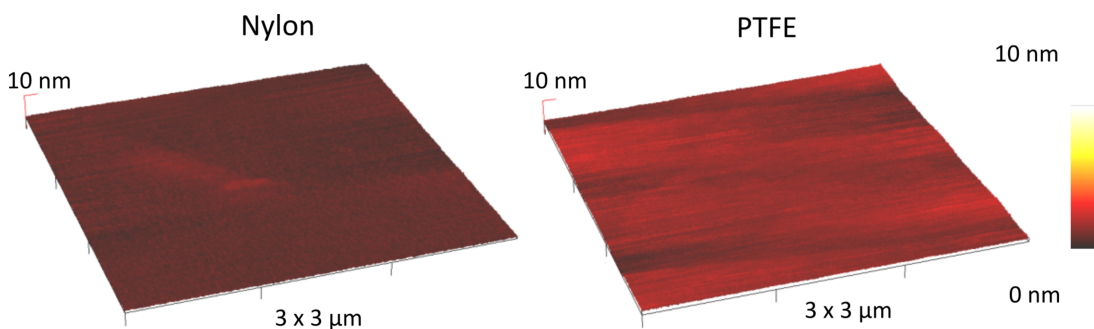


Obrázek 26: Kapka vody na naprašovaném Nylonu a PTFE.

	Nylon	PTFE
Statický úhel (°)	$40 \pm 5$	$110 \pm 5$
Vzestupný úhel (°)	$41 \pm 5$	$115 \pm 5$
Sestupný úhel (°)	$5 \pm 5$	$86 \pm 5$

Tabulka 3: Smáčivost vrstev naprašovaného Nylonu a PTFE – odchylka měření 10%.

**Morfologie** nanášených vrstev byla určena pomocí AFM (příklady AFM skenů obou materiálů jsou vidět na [obrázku 27](#)). Na základě měření bylo zjištěno, že oba materiály jsou z hlediska morfologie stejné, přičemž oba typy povlaků jsou hladké s hodnotou RMS drsnosti pod jeden nanometr.

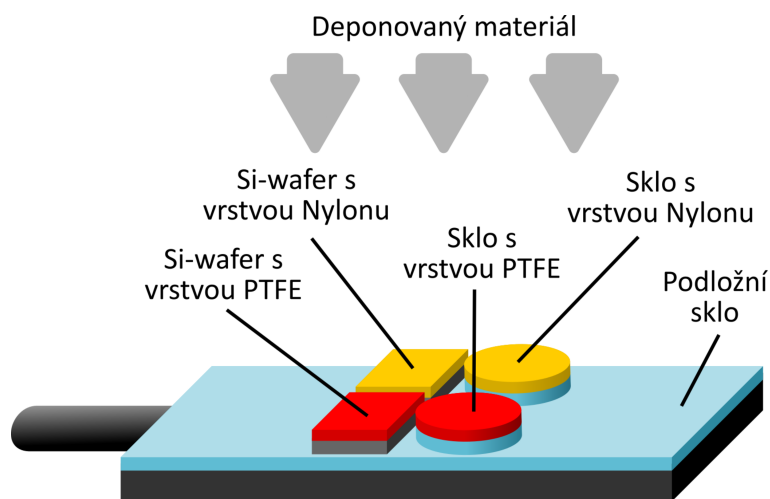


Obrázek 27: AFM obrázky vrstev naprašovaného Nylonu a PTFE.

### 3.2 Srovnání Ag nanočástic deponovaných pomocí magnetronového naprašování a pomocí GAS

Před vlastní depozicí nanokompozitů Ag-naprašovaný Nylon a Ag-naprašovaný PTFE byly provedeny experimenty zaměřené na srovnání dvou typů přípravy Ag nanočástic. Při těchto experimentech byly na naprašovaný Nylon a PTFE o tloušťce ( $40 \pm 1$ ) nm nanoseny Ag vrstvy buď pomocí magnetronového naprašování, nebo pomocí plynového agregačního nanočásticového zdroje.

Abychom mohli správně zhodnotit vliv substrátu na růst a vlastnosti Ag vrstev a eliminovat možný efekt změny depozičních podmínek v průběhu depozičního procesu, bylo velmi důležité deponovat stříbrné nanostrůvky a stříbrné nanočástice na oba substráty současně (při jedné depozici). To bylo důležité hlavně při depozici pomocí nanočásticového zdroje, jelikož depoziční podmínky jsou velmi závislé na historii jeho používání [54].



Obrázek 28: Depozice na dva substráty zároveň.

Princip současné depozice na dva substráty vidíme na [obrázku 28](#). Deponovali jsme současně na naprašovaný Nylon a naprašovaný PTFE: substráty

jsou nadeponovány jednak na Si-wafer pro určování morfologie pomocí SEM a topografie pomocí AFM, jednak na skle pro určování optických vlastností pomocí UV-Vis. Aby bylo možné zanedbat vliv teploty substrátů na růst vrstev, bylo velmi důležité dodržet relativně velkou vzdálenost zdrojů materiálu (magnetron, nanočásticový zdroj) od substrátu.

Připravené vrstvy Ag nanostrůvků a nanočástic deponovaných pomocí GAS byly následně charakterizovány s ohledem na jejich morfologii, topografii a optické vlastnosti v závislosti na depozičním čase.

### ***3.2.1 Charakterizace Ag nanočástic deponovaných pomocí magnetronového naprašování***

První zkoumanou metodou pro depozici nanočástic bylo magnetronové naprašování. Vzorčky byly deponovány za podmínek zapsaných v [tabulce 4](#). Stříbro jsme deponovali pomocí 3" magnetronu, tloušťka terče byla 3 mm. Vzdálenost magnetronu od substrátu byla 20 cm. Při proudu 40 mA bylo na magnetronu napětí 271 V.

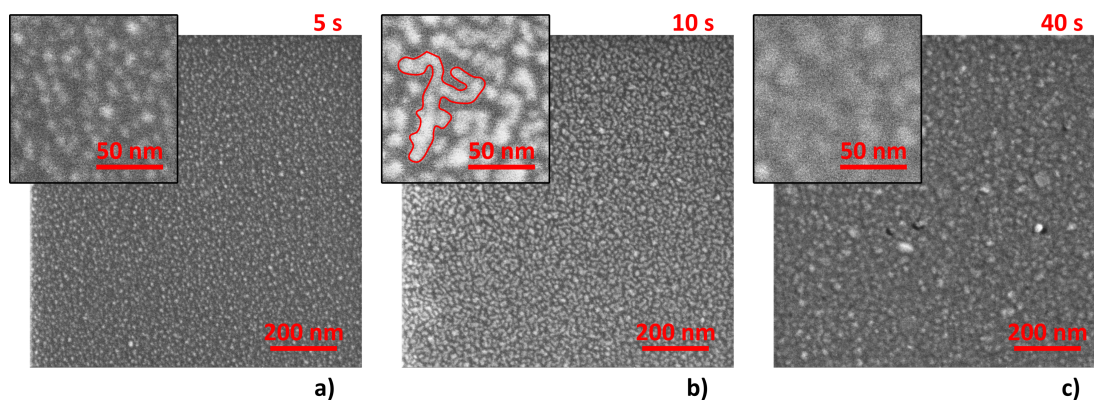
	Ag - magnetron
Pracovní plyn	Argon
Průtok plynu	3 sccm
Tlak v depoziční komoře	3 Pa
Proud	40 mA

*Tabulka 4: Depoziční podmínky magnetronového naprašování Ag.*

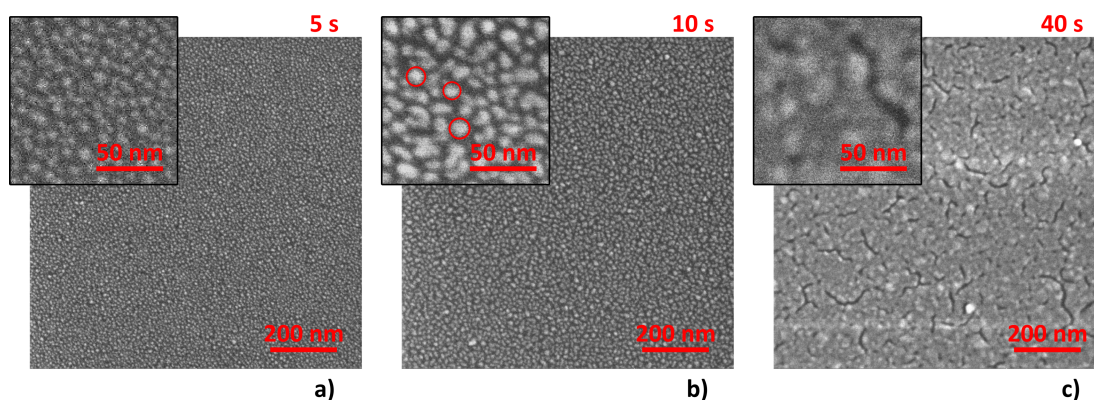
Stříbro jsme deponovali na oba substráty, tj. naprašovaný Nylon a naprašovaný PTFE, najednou v depozičních časech 5 s, 10 s, 20 s, 40 s a 80 s, a to jak na podložní křemík (Si-wafer), tak na sklo, což bylo znázorněno na [obrázku 28](#).

Na [obrázku 29](#) a [obrázku 30](#) vidíme obrázky ze SEM s depozičními časy 5 s, 10 s a 40 s, kdy bylo deponováno na naprašovaný Nylon a PTFE. Na obrázcích je

možné pozorovat rozdílné struktury v závislosti na depozičním čase. Pro krátké depoziční časy vidíme náhodně rozprostřené nanostrůvky na obou substrátech.



Obrázek 29: Ag nanostrůvky na Nylonu při různých depozičních časech.



Obrázek 30: Ag nanostrůvky na PTFE při různých depozičních rychlostech.

Vznik nanosotrůvků je spojen s nukleační fází: Ag atomy v této fázi interagují se substrátem díky procesům jako je adsorpce, desorpce, difúze do polymeru, či difúze na povrchu polymerního substrátu (což bylo vysvětleno v teoretickém úvodu). Atomy se mohou v rámci difúzní délky pohybovat po povrchu, mohou být zachyceny povrchem, nebo se mohou potkat navzájem a vytvořit stabilní dimery, které poté slouží jako kondenzační jádra pro novou nanočástici. Tato kondenzační jádra zachycují nové difundující Ag atomy, což vede k růstu nanočástic. Jelikož stříbro má daleko větší povrchovou energii než polymerní materiály, tvoří na

naprašovaném Nylonu a naprašovaném PTFE polosférické nanočástice, které vypadají z vrchu jako kruhové objekty (viz [obrázek 29a](#) a [obrázek 30a](#)). Tato geometrie částic je v souladu s prací [55], kdy byly deponovány zlaté nanoostrůvky, jejichž morfologie byla zkoumána *in situ* malo-úhlovým rentgenovským rozptylem. Poté, co se utvoří první nanoostrůvky, je větší pravděpodobnost, že difundující atom dříve potká a naváže se na již existující nanočástici místo toho, aby potkal jiný atom a vytvořil s ním nanočástici novou. To vede k postupnému růstu nanočástic (viz [obrázek 29b](#) a [obrázek 30b](#)), který je závislý na smáčivosti substrátů stříbrem, tedy na jejich povrchové energii. V této fázi je daleko větší pravděpodobnost růstu nanočástic díky povrchové difúzi, než přímou adsorpcí z plynné fáze. Proto nanočástice rostou více do strany, než do výšky [55]. Pro delší depoziční časy ([obrázek 29c](#) a [obrázku 30c](#)) je díky koalescenci částic vytvořena kovová síť, která dále přechází ve spojitou vrstvu, což odpovídá modelu počátečních fází růstu kovových vrstev (například v [40]). Tato závislost ostrůvkového růstu na depozičním čase může být velmi výhodnou z hlediska možnosti ladit velikost nanočástic. Na druhou stranu z výše uvedeného popisu růstu nanočástic vyplývá, že je velmi obtížné nezávisle regulovat množství nanočástic a jejich velikost.

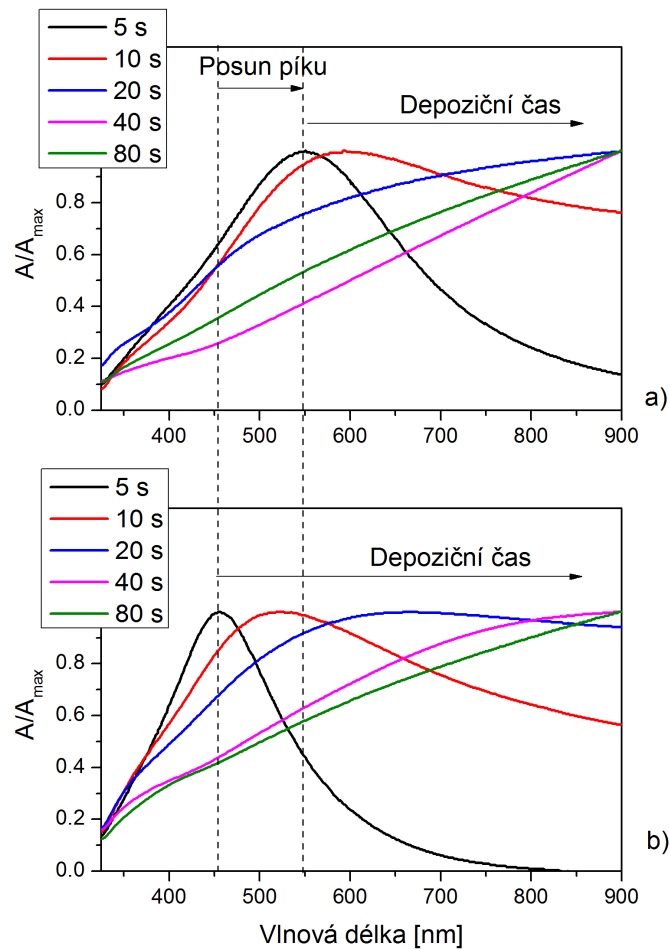
Pokud srovnáme morfologii vzorků v průběhu růstu vrstvy na naprašovaném Nylonu a naprašovaném PTFE, vidíme jasné rozdíly. Stříbrné vrstvy se dříve zformovaly do propojených nanoostrůvků v případě naprašovaného Nylonu (viz vyznačená oblast na [obrázku 29b](#)), zatímco u naprašovaného PTFE byly nanoostrůvky izolované a měly téměř kruhový tvar (viz vyznačená oblast na [obrázku 30b](#)). Rozdíly jsou patrné i při delších depozičních časech: vrstva deponovaná na naprašovaném Nylonu ([obrázek 29c](#)) je daleko více homogenní a kompaktní než vrstva deponovaná na naprašovaném PTFE ([obrázek 30c](#)), která obsahuje daleko více defektů.

Vzhledem k tomu, že oba použité substráty mají stejnou drsnost, mohou být tyto rozdíly připsány pouze rozdílnému chemickému složení a s ním spojené povrchové energii (která koreluje se smáčivostí, viz [tabulka 3](#)): povrchová energie

ovlivňuje jak kondenzační koeficient, tak povrchovou difúzi stříbrných atomů, což má za následek rozdíly v růstu vrstev. Přítomnost defektů v Ag vrstvách na naprašovaném PTFE pro delší depoziční časy (*obrázek 30c*), které v případě depozice na naprašovaný Nylon téměř chybí (*obrázek 29c*), značí větší adhezi stříbrných vrstev k naprašovanému Nylonu. Vyšší adheze je u naprašovaného Nylonu ve shodě s tím, že na povrchu vrstvy jsou přítomny funkční skupiny dusíku a kyslíku, které se váží se stříbrem [56].

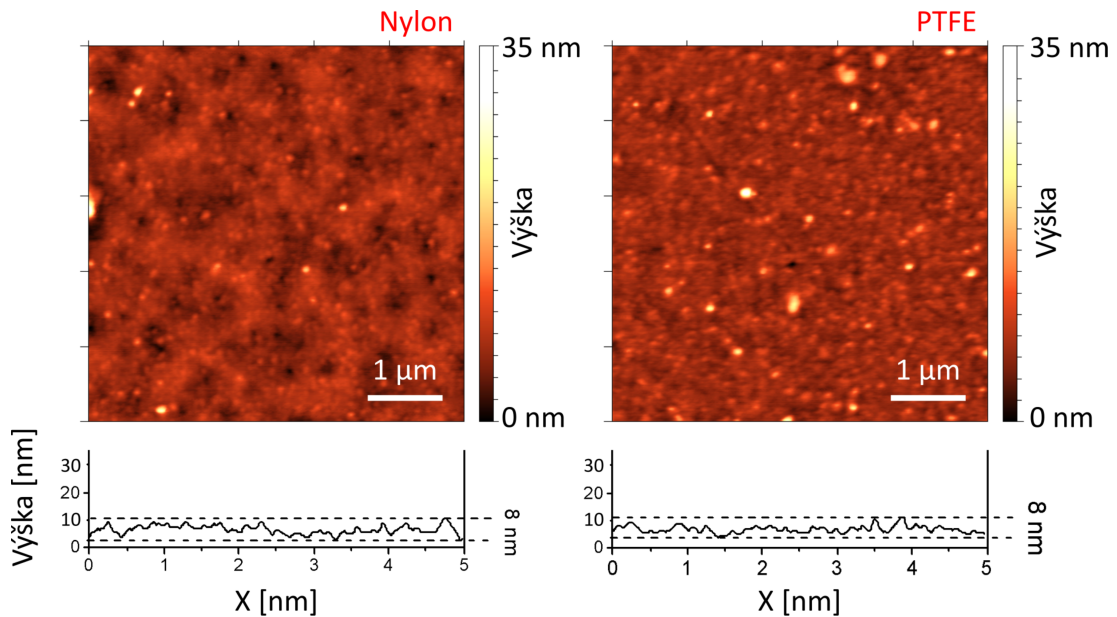
Výsledky diskutované výše, tj. tvorba Ag nanočástic, jejich růst a spojování, rozdíly v morfologii nanostruktur na naprašovaném Nylonu a PTFE, můžeme demonstrovat i na optických vlastnostech Ag vrstev, které jsme měřili pomocí UV-Vis. Jak bylo uvedeno v teoretickém úvodu (*kapitola 1.1.5*), optické vlastnosti díky LSPR vycházejí z morfologie povrchu, a proto můžeme z tvaru, polohy a velikosti píku anomální optické absorpce usuzovat na změny morfologie nanočástic.

Měřili jsme vzorky s depozičními časy stříbra 5 s, 10 s, 20 s, 40 s a 80 s deponovaného jak na naprašovaný Nylon, tak na naprašovaný PTFE. Do grafu, který vidíme na *obrázku 31*, jsme vynesli normalizovanou absorbanci v závislosti na vlnové délce, abychom mohli lépe srovnávat výsledky měření. Pro krátké depoziční časy vidíme úzký pík anomální optické absorpce, což odpovídá izolovaným malým nanočásticím. Směrem k vyšším depozičním časům se poloha píku posouvá směrem k vyšším vlnovým délkám a pík se rozšiřuje. Posun vlnové délky odpovídá růstu nanočástic a zmenšování vzdálenosti mezi nimi, což může být vysvětleno elektromagnetickou interakcí mezi stříbrnými nanočásticemi. Rozšiřování píku odpovídá spojování nanočástic, které vyústí k tvorbě kovových sítí. Nakonec pro nejdelší depoziční časy pík anomální optické absorpce úplně vymizí, jelikož se nám utvoří spojitá vrstva kovu. Pokud srovnáme UV-Vis spektra stříbra deponovaného na naprašovaný Nylon a PTFE, vidíme, že pík anomální optické absorpce je pro stejné depoziční časy u naprašovaného Nylonu posunut k vyšším vlnovým délkám a je širší než u naprašovaného PTFE. To je v souladu s tím, že vrstva Ag roste rychleji na Nylonu než na naprašovaném PTFE.



Obrázek 31: UV-Vis: Optické vlastnosti Ag nanostrůvků deponovaných na a) na naprašovaném Nylonu, b) na PTFE.

Topografii tenkých vrstev stříbra jsme zkoumali pomocí AFM v semi-kontaktním módu. Na [obrázku 32](#) vidíme AFM sken na vzorcích s depozičními časy 40 s spolu s typickým výškovým profilem nanesených vrstev. Drsnost nanostrůvků na vzorcích s depozičním časem 40 s vyšla  $(1,7 \pm 0,5)$  nm u naprašovaného Nylonu použitého jako substrát a  $(1,9 \pm 0,5)$  nm u naprašovaného PTFE. Na základě těchto měření je možné konstatovat, že Ag nanostrůvkové vrstvy jsou na obou substrátech hladké, což značí, že nanostrůvky rostou převážně v podélném směru, což je ve shodě s výsledky v [55].



Obrázek 32: AFM - Topografie povrchu Ag nanostrůvků na Nylonu a PTFE (depoziční čas 40 s).

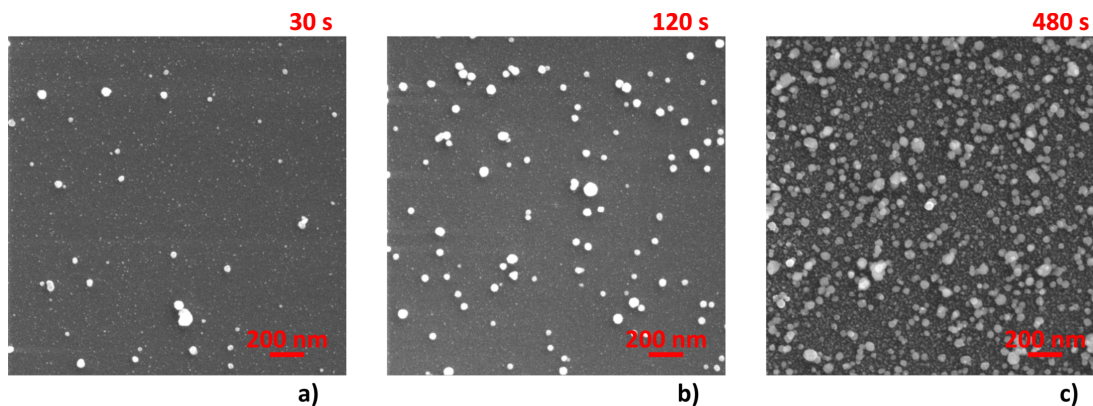
### 3.2.2 Charakterizace Ag nanočástic deponovaných pomocí nanočásticového zdroje

Druhou ze zkoumaných metod byla depozice nanočástic pomocí nanočásticového zdroje. Při těchto experimentech jsme stříbrné nanočástice deponovali pomocí nanočásticového zdroje založeného na 2" magnetronu (velikost štěrbin 2 mm), tloušťka terče byla 3 mm. Vzdálenost nanočásticového zdroje od substrátu byla 40 cm. Depoziční podmínky jsou zapsány v [tabulce 5](#). Při proudu 50 mA bylo dosaženo napětí 259 V. Výsledný příkon 13 W je tedy srovnatelný s výkonem použitým při magnetronovém naprašování, kde byl 11 W. Na tomto místě je nutné dále poznamenat, že depoziční podmínky nebyly vybrány s ohledem na nejvyšší depoziční rychlost, ta byla dosahována za tlaku mezi 50 Pa až 60 Pa. Tlak 28 Pa byla horní hranice, kdy jsme dostali ještě dostatečně homogenní depozit: za těchto podmínek jsme byli schopni deponovat homogenní depozit o průměru 6 cm. Depoziční doby Ag nanočástic byly 30 s, 60 s, 120 s, 240 s a 480 s, deponováno bylo vždy současně na oba substráty, tj. na naprašovaný Nylon a naprašovaný PTFE.

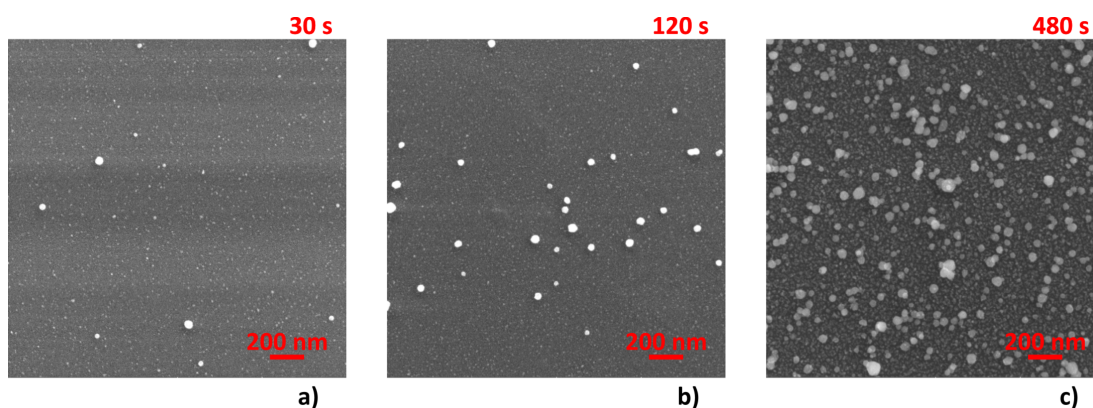
	Ag - magnetron
Pracovní plyn	Argon
Tlak v agregační komoře	28 Pa
Proud	50 mA

Tabulka 5: Depoziční podmínky při depozici pomocí nanočásticového zdroje.

Na *obrázcích 33* a *34* vidíme části SEM obrázků pro depozici Ag nanočástic na naprašovaný Nylon a PTFE. Z těchto obrázků je zřejmé, že při depozici nanočástic pomocí nanočásticového zdroje nedochází ke změně typu morfologie povrchu s rostoucím depozičním časem, jako tomu bylo v případě depozice pomocí magnetronového naprašování. Pro všechny depoziční časy vidíme stále izolované částice a s rostoucím depozičním časem roste pouze jejich počet, přičemž si částice zachovávají svojí velikost a tvar. Velikost nanočástic dále nezávisí ani na použitém substrátu: na naprašovaném Nylonu nám vyšla  $(42 \pm 6)$  nm, na naprašovaném PTFE  $(43 \pm 8)$  nm. Z výsledků uvedených výše vyplývá hlavní výhoda používání nanočásticového zdroje: nanočástice nejsou tvořeny pomocí povrchové difúze, ale jsou tvořeny přímo v nanočásticovém zdroji, tudíž jejich vlastnosti nejsou závislé na substrátu. Díky tomu lze měnit tloušťku vrstvy nanočástic bez toho, aniž bychom měnili jejich velikost a tvar. Nicméně, jak je patrné ze srovnání *obrázků 33* a *34*, počet nanočástic závisí na substrátu: počet nanočástic je pro stejné depoziční časy větší při depozici na naprašovaný Nylon. Například pro depoziční čas 120 s je plošná hustota nanočástic  $(24 \pm 5)$  nanočástic/ $\mu\text{m}^2$  v případě depozice na naprašovaný Nylon oproti  $(9 \pm 5)$  nanočástic/ $\mu\text{m}^2$  v případě depozice na naprašovaný PTFE. Pokud vezmeme v úvahu stejný tok stříbrných nanočástic, které dopadaly na oba substráty současně, můžeme říci, že Ag nanočástice mají vyšší adhezi na naprašovaném Nylonu než na naprašovaném PTFE. Možné vysvětlení tohoto jevu může být přítomnost funkčních skupin, které obsahují kyslík a dusík, na povrchu Nylonu. Tyto funkční skupiny mají vyšší afinitu k  $\text{Ag}^0$  a  $\text{Ag}^+$  [56], a proto jsou stříbrné nanočástice více vázány k povrchu, než je tomu u chemicky inertního PTFE.

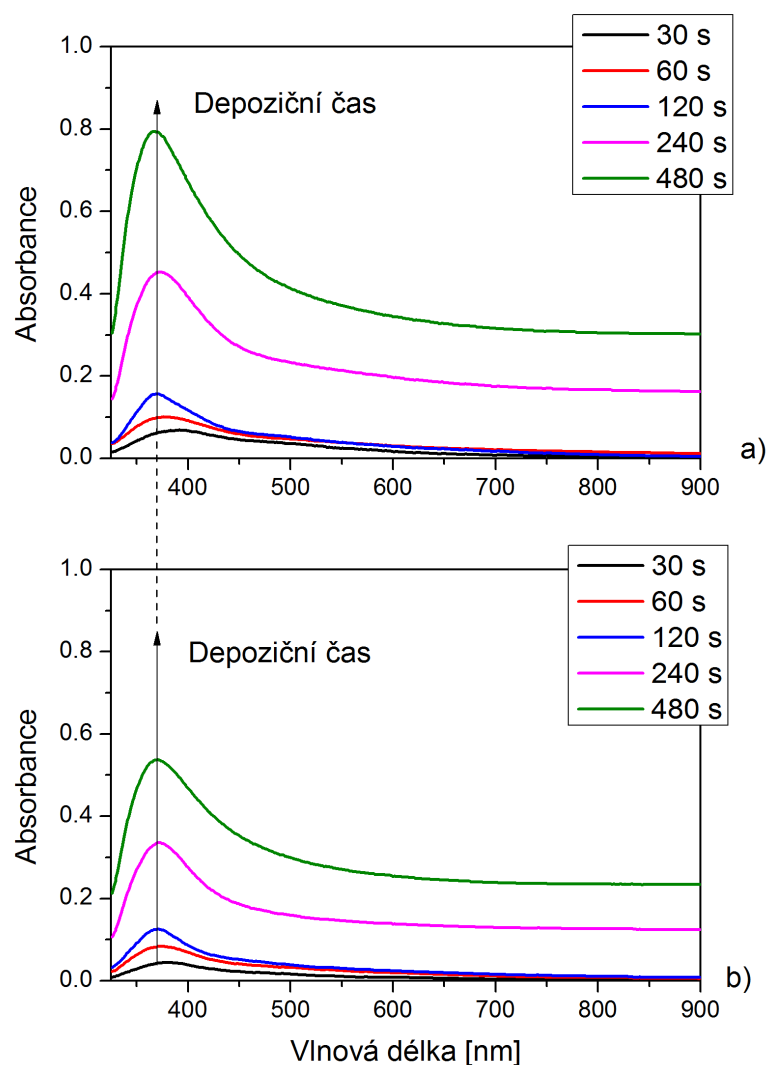


Obrázek 33: SEM Ag nanočástic na Nylonu při různých depozičních časech.



Obrázek 34: SEM Ag nanočástic na PTFE při různých depozičních časech.

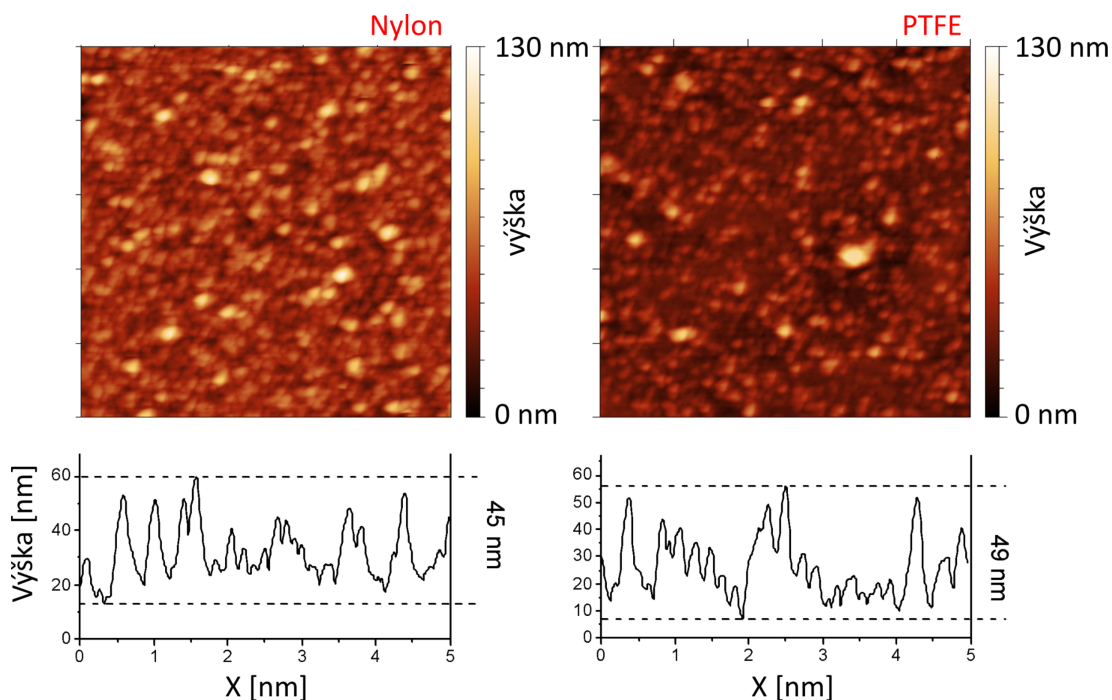
Obě tato zjištění (nižší počet Ag nanočástic na naprašovaném PTFE a nezávislost velikosti Ag nanočástic na depozičním čase) mohou být ukázány opět i na optických vlastnostech deponovaných povrchů. Jak je vidět na [obrázku 35](#), depoziční čas v případě použití nanočásticového zdroje ovlivňuje pouze intenzitu píku, která je spojena s počtem nadeponovaných nanočástic, a ne jeho pozici, jak tomu bylo v případě magnetronového naprašování. Intenzita píku anomální optické absorpce, která závisí na počtu Ag nanočástic, je ve shodě s výsledky SEM: pík je vyšší v případě depozice na naprašovaný Nylon, kdy bylo napočítáno více nanočástic, než tomu bylo v případě naprašovaného PTFE.



Obrázek 35: UV-Vis spektrum Ag nanočástic na substrátech  
a) naprašovaného Nylonu, b) naprašovaného PTFE.

Rozdíl mezi naprašováním a použitím plynového agregačního nanočásticového zdroje je možné dokumentovat i na odlišné topografii vrstev připravovaných těmito metodami. Jak je vidět na [obrázku 36](#), vrstvy Ag nanočástic deponované pomocí GAS jsou výrazně drsnější (například pro depozici trvající 8 min byla RMS drsnost  $(12 \pm 1)$  nm pro vrstvy nanášené na naprašovaný Nylon,  $(12 \pm 1)$  nm v případě naprašovaného PTFE), než tomu bylo v případě magnetronového naprašování. Jinými slovy, v případě magnetronového naprašování

je dominantní růst nanostruktur do šířky, zatímco v případě depozice pomocí nanočásticového zdroje dostáváme spíše porézní 3-D struktury.



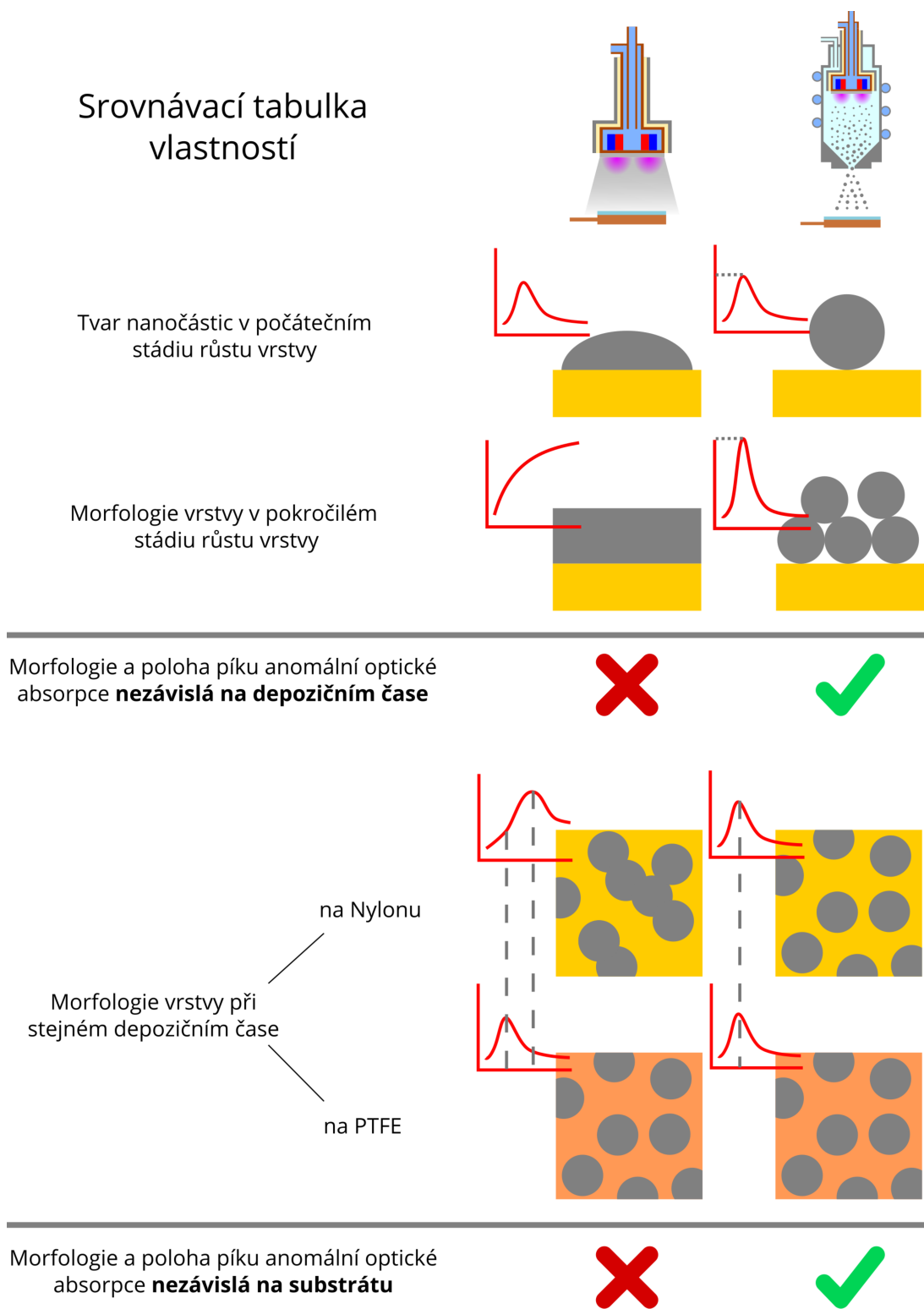
Obrázek 36: AFM - Topografie povrchu nanočástic na Nylonu a PTFE (depoziční čas 8 min).

### 3.2.3 Shrnutí vlastností Ag nanočástic deponovaných pomocí magnetronového naprašování a pomocí GAS

Pro shrnutí výsledků z předchozí kapitoly, které již byly publikovány [57], je uvedena na [obrázku 37](#) ilustrovaná srovnávací tabulka vlastností Ag nanočástic deponovaných pomocí magnetronu a GAS. Nejdůležitější výsledky, na kterých budeme stavět v následujících kapitolách, jsou:

- **Různý tvar nanočástic**, kdy u magnetronového naprašování máme částice rostoucí do strany, zatímco u GAS dostáváme částice sférické.

## Srovnávací tabulka vlastností



Obrázek 37: Srovnávací tabulka vlastností Ag nanočástic deponovaných pomocí magnetronu a GAS.

- **Jiná morfologie vrstvy v pozdním stádiu růstu**, kdy v případě magnetronového naprašování roste spojitá vrstva (pík anomální absorpce se posouvá do červené části spektra, až nakonec vymizí), v případě GAS roste porézní vrstva (pík anomální optické absorpce zůstává na stejném místě a zvyšuje se jeho intenzita).
- **Jiná morfologie vrstvy při stejném množství deponování na rozdílných substrátech**, kdy při magnetronovém naprašování je v případě Nylonu pík posunut k vyšším vlnovým délkám, než je tomu u naprašovaného PTFE použitého jako substrát. V případě GAS nemá substrát vliv na charakter vrstvy. Nicméně v závislosti na materiálu substrátu dochází k zachycení rozdílného množství nanočástic.

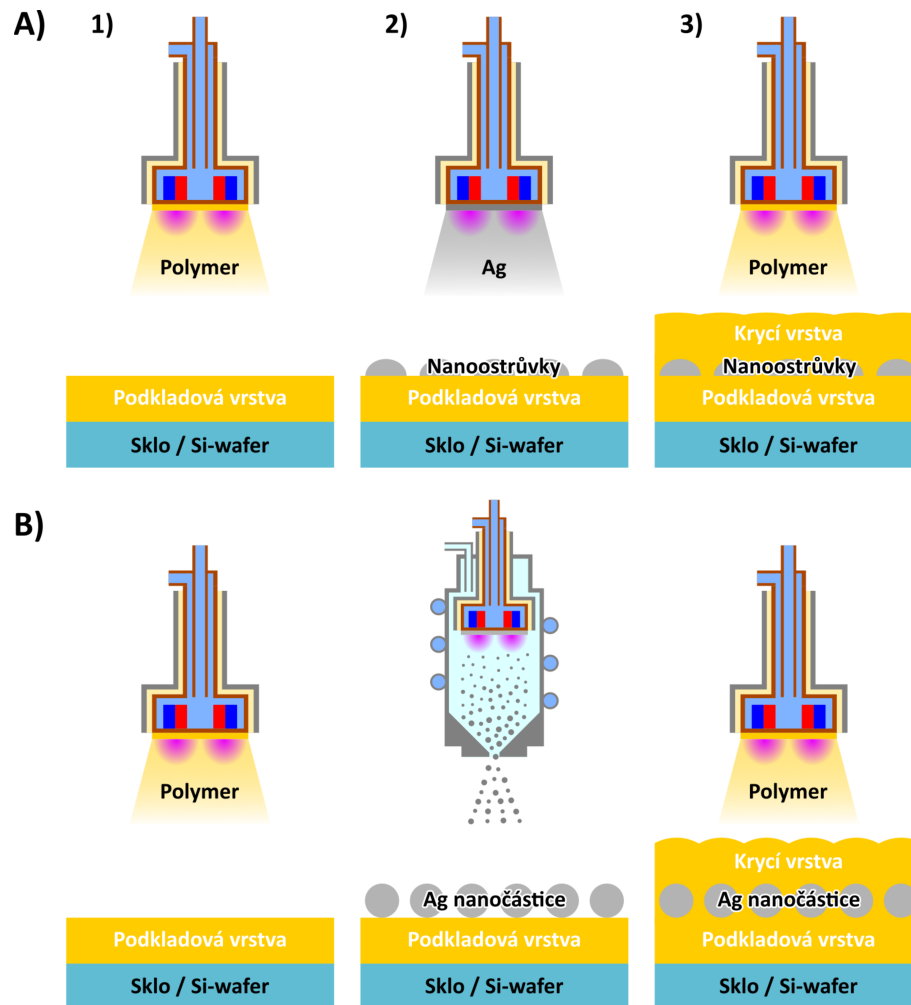
Z těchto vlastností vyplývá, že charakter povrchu a poloha píku anomální optické absorpce je u GAS:

- **Nezávislá na substrátu.**
- **Nezávislá na depozičním čase.**

### ***3.3 Vlastnosti nanokompozitních vrstev kov-polymer***

V předchozí [kapitole 3.2](#) jsme zjišťovali rozdíly v růstu nanočástic deponovaných pomocí magnetronového naprašování a plynového agregačního zdroje. V této kapitole na tento výzkum navážeme a rozebereme vlastnosti nanokompozitů tvořených oběma typy nanočástic, které budeme zabudovávat jednak do naprašovaného Nylonu, jednak do PTFE. Jak je schematicky znázorněno na [obrázku 38](#), nanokompozity vytvoříme pomocí vrstvení, kdy na podkladovou vrstvu nadeponujeme nanočástice, které poté překryjeme vrstvou krycí.

Nejdříve provedeme základní charakterizaci nanokompozitů, poté se budeme zabývat jejich stabilitou.



Obrázek 38: Princip výroby nanokompozitu ve třech krocích pomocí  
 A) magnetronového naprašování, B) pomocí GAS.

### 3.3.1 Depoziční podmínky

Vzhledem k tomu, že jedním z hlavních úkolů bylo porovnávat stabilitu nanokompozitů v závislosti na tloušťce překryvové vrstvy při ponechání stejného množství nanočástic, potřebovali jsme lepší reprodukovatelnost naprašovaných Ag vrstev s izolovanými nanoostrůvkami, než tomu bylo v kapitole 3.1, kdy se depoziční čas pro tvorbu izolovaných nanoostrůvků pohyboval kolem 5 sekund, což by nám samo o sobě dávalo 20% odchylku v množství materiálu při odchylce depozičního

času o 1 s. Proto bylo nutné depoziční proces upravit tak, abychom vrstvy s izolovanými nanostrůvky mohli deponovat za delších depozičních časů. Z tohoto důvodu jsme použili magnetron vyvinutý pro depozici za nízkých tlaků: charakteristikou tohoto magnetronu je daleko nižší depoziční rychlost za tlaku kolem 3 Pa ve srovnání s magnetronem použitým v minulé kapitole. Reprodukovatelnost experimentů jsme podpořili tím, že jsme pro depozici použili depoziční aparaturu vybavenou bezolejovým čerpáním ve složení turbomolekulární vývěvy čerpané spirálovou vývěvou.

Naprašované stříbro jsme deponovali pomocí 3" magnetronu ve vzdálenosti od substrátu 12 cm. Depoziční podmínky naprašovaného stříbra pro zabudování do nanokompozitů jsou zapsány v *tabulce 6*. Při magnetronovém proudu 40 mA jsme dostali napětí na terči 236 V.

	Ag - magnetron
Pracovní plyn	Argon
Tlak v depoziční komoře	3,8 Pa
Průtok plynu	3 sccm
Proud	40 mA

*Tabulka 6: Depoziční podmínky při depozici naprašovaného Ag pro zabudování do nanokompozitů.*

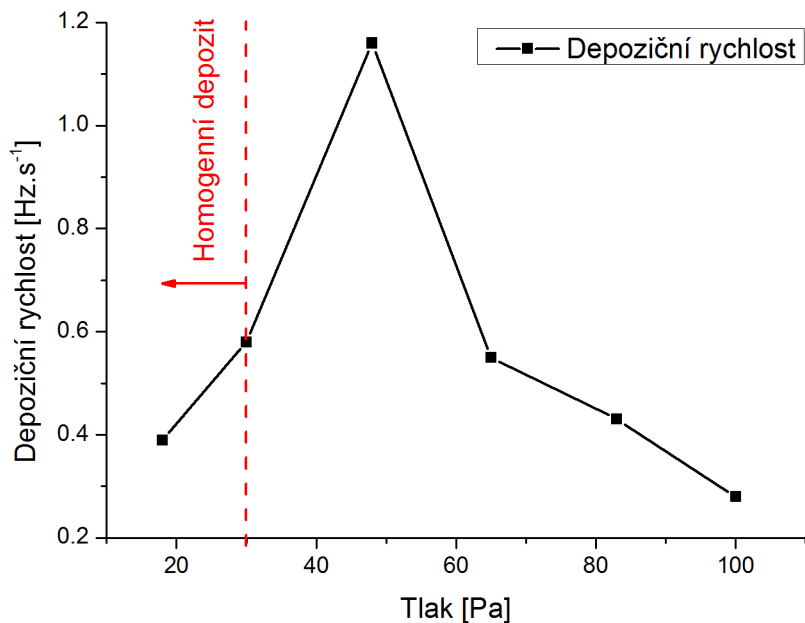
Jak bylo uvedeno v [54], reprodukovatelnost depozice pomocí nanočásticového zdroje závisí na historii používání terče, což se projeví zejména při vyšším počtu deponovaných vzorků. Abychom dosáhli lepší reprodukovatelnosti depozice pomocí GAS, zvolili jsme pro prováděné experimenty nanočásticový zdroj založený na 3" magnetronu s 2 mm úzkou výstupní štěrbinou, který má několikrát delší životnost terče. Neméně důležitým faktem je i vyšší depoziční rychlost. Depoziční podmínky pro depozici nanočástic pomocí nanočásticového zdroje jsou zapsány v *tabulce 7*. Při magnetronovém proudu 0,1 A bylo na terči naměřeno napětí 263 V.

	Ag - magnetron
Pracovní plyn	Argon
Průtok plynu	1 sccm
Tlak v depoziční komoře	30 Pa
Proud	0,1 A

Tabulka 7: Depoziční podmínky při depozici pomocí nanočásticového zdroje.

Jelikož bylo nutné připravit relativně velké množství vzorků, které mezi sebou budeme porovnávat, prvním krokem byla charakterizace použitého nanočásticového zdroje s ohledem na depoziční rychlost, účinnost, homogenitu stopy depozitu a stabilitu depozičního procesu. Depoziční rychlost, kterou budeme udávat v jednotkách Hz, jsme měřili pomocí QCM. Vzhledem k výsledkům minulé kapitoly nám pro měření homogenity stopy postačí UV-Vis měření (vrstvu budeme pokládat za homogenní, pokud nebude rozdíl mezi hloubkou píku anomální optické absorpce větší než 10%).

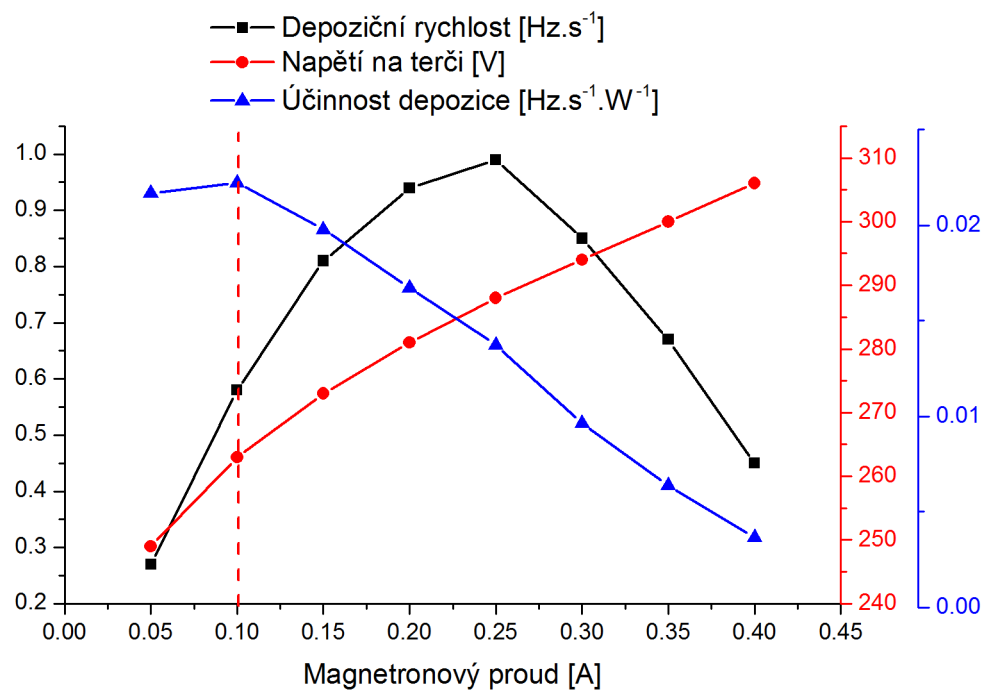
Na [obrázku 39](#) vidíme závislost depoziční rychlosti na tlaku v agregační komoře při magnetronovém proudu 0,1 A. Depoziční rychlost dosahuje maxima kolem 50 Pa, avšak za těchto podmínek již nemáme homogenní stopu. Depozit byl homogenní pouze do tlaku 30 Pa – tento tlak byl také nejvýhodnější volbou pro depozici vzhledem k dostatečné depoziční rychlosti, která dosahovala za tohoto tlaku poloviny svého maxima. Tvar homogenní stopy byl kruhový s průměrem 4 cm. Toto chování, kdy máme za vyšších tlaků nehomogenní stopu, může být způsobeno tím, že při vyšších rychlostech nosného plynu může docházet k nehomogenitám v jeho proudění, ale i k aerodynamickému zaostřování, kdy jsou těžší částice deponovány na okraj vzorku, zatímco lehké do jeho středu [44]. Nehomogenní depozice za vyšších tlaků jsme dosahovali dříve i v případě Cu nanočástic deponovaných pomocí GAS, maxima depoziční rychlosti bylo dokonce dosaženo za podobného tlaku v rozmezí 50-70 Pa. Tyto výsledky je možno najít v bakalářské práci [58], jejíž některé výsledky byly součástí publikace [59].



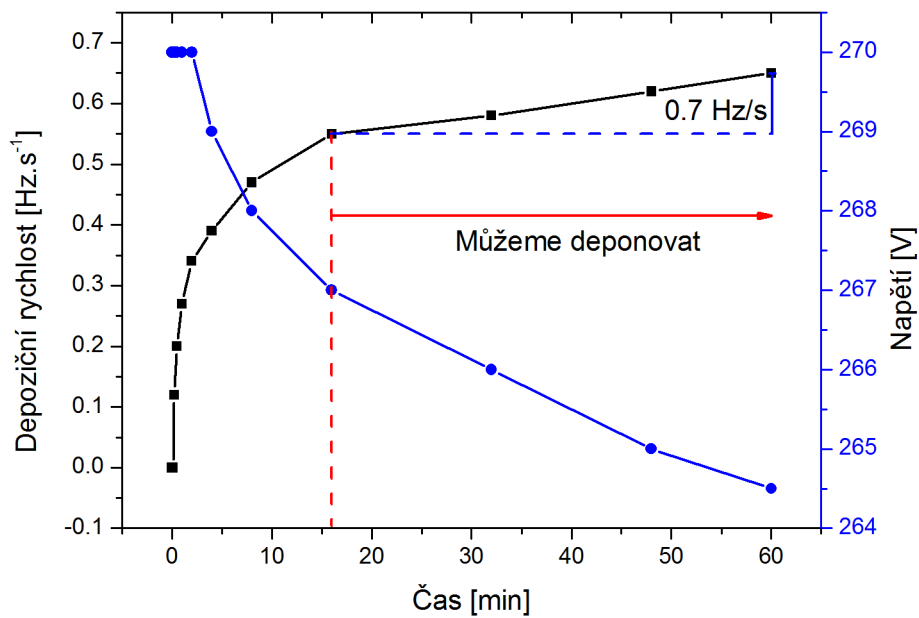
Obrázek 39: Závislost depoziční rychlosti nanočásticového zdroje (3" magnetron) na tlaku při magnetronovém proudu 0,1 A.

Na [obrázku 40](#) vidíme volt-ampérovou charakteristiku nanočásticového zdroje při tlaku 30 Pa, kdy jsme do grafu vynesli i účinnost depozice. Vidíme, že nejvyšší depoziční rychlosti bylo dosaženo při proudu 0,25 A. Pro depozici jsme však zvolili proud 0,1 A, kdy bylo dosaženo nejvyšší účinnosti depozice vyjádřené v jednotkách  $\text{Hz}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{W}^{-1}$ . Depozice pomocí nanočásticového zdroje je složitý proces, který potřebuje určitou dobu pro stabilizaci. Na [obrázku 41](#) je vynesena závislost depoziční rychlosti na čase. Vidíme, že se nanočásticový zdroj stabilizoval zhruba po 15 minutách depozice<sup>5</sup>. Během této doby postupně klesalo napětí na Ag terči, což odpovídá jeho postupnému čistění. Změny magnetronového napětí byly dále doprovázeny i podstatným nárůstem depoziční rychlosti. Pro depoziční časy delší než 15 minut se magnetronové napětí i depoziční rychlost mění jen mírně, v případě depoziční rychlosti byl pozorován nárůst zhruba o 10% za 45 min.

<sup>5</sup> Je třeba podotknout, že nanočásticový zdroj byl před tímto experimentem několik dní pod vakuem a v den experimentu byl již používán. Pokud bychom vystavili nanočásticový zdroj atmosféře, dostali bychom se k podmínkám stabilní depozice v řádu hodin.



Obrázek 40: V-A charakteristika nanočásticového zdroje. Vynesena byla také účinnost depozice.

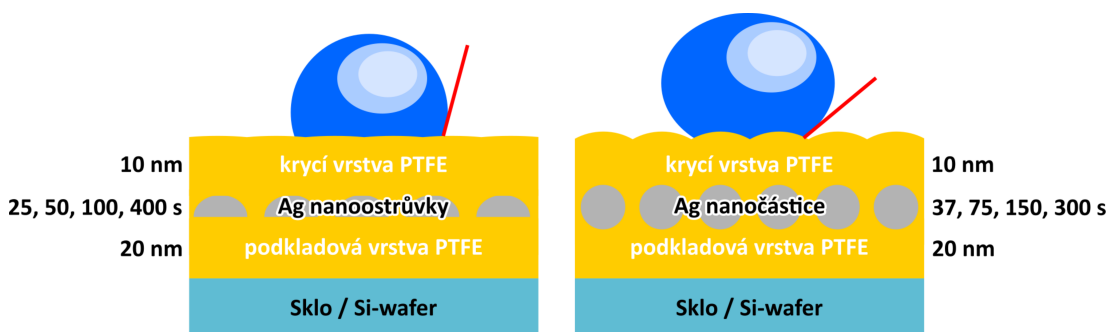


Obrázek 41: Závislost depoziční rychlosti na čase po zapnutí nanočásticového zdroje.

### 3.3.2 Základní charakterizace Ag nanokompozitů

Po optimalizaci depozičního procesu bylo dalším krokem studium základních vlastností připravovaných nanokompozitů, ve kterých jsme měnili množství stříbra.

Nejdříve jsme se věnovali vrstvám typu sendvič<sup>6</sup>, kdy jsme zkoumali morfologii, topografii, smáčivost povlaků a optické vlastnosti. Při těchto experimentech bylo stříbro na vrstvu naprašovaného PTFE<sup>7</sup> nanoseno buď pomocí magnetronového naprašování (depoziční časy 25 s, 50 s, 100 s a 400 s), nebo pomocí GAS (depoziční časy 37 s, 75 s, 150 s a 300 s). Tyto stříbrné vrstvy byly následně překryty plazmovým polymerem o tloušťce 10 nm. Deponované vrstvy jsou schematicky znázorněny na *obrázku 42*.



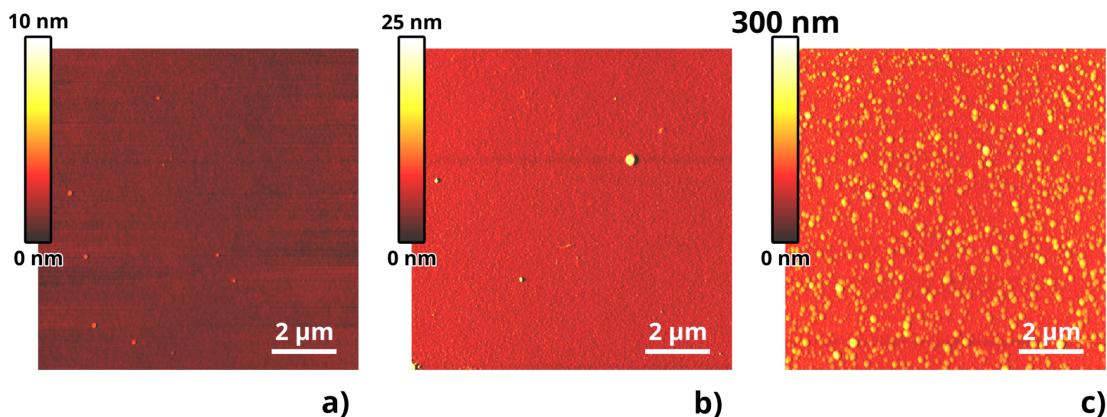
Obrázek 42: Deponované Ag nanokompozity s PTFE matricí s proměnným množstvím stříbra. Na obrázku je schematicky znázorněno chování smáčivosti v závislosti na drsnosti.

Pomocí AFM bylo zjištěno, že v případě nanokompozitů se stříbrem ve formě nanostrůvků nedošlo k žádnému výraznějšímu nárůstu drsnosti ve srovnání s drsností naprašovaného Nylonu a PTFE, naopak u nanokompozitů připravených pomocí GAS byla drsnost výrazně vyšší ve srovnání s vrstvami bez Ag nanočástic. Příklady AFM vrstev naprašovaného PTFE a nanokompozitů s PTFE matricí jsou zakresleny na *obrázku 43*. Topografie nanokompozitů odpovídá odlišné topografii Ag

<sup>6</sup> Povlak s jednou vrstvou nanočástic v matrici.

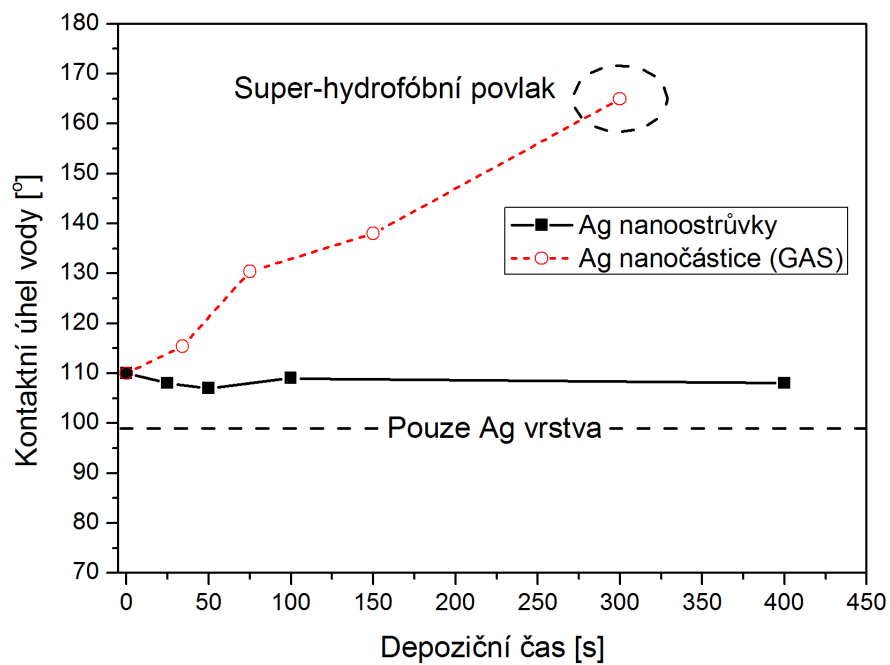
<sup>7</sup> Jak bude ukázáno dále, nanokompozity s Nylonem se rozpouštějí ve vodě. Vzhledem k měření smáčivosti povlaků jsme pro následující experimenty vybrali PTFE matrici, která ve vodě stabilní je.

nanostrůvků a Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS diskutované v předešlé části této práce (viz *kapitola 3.2*).

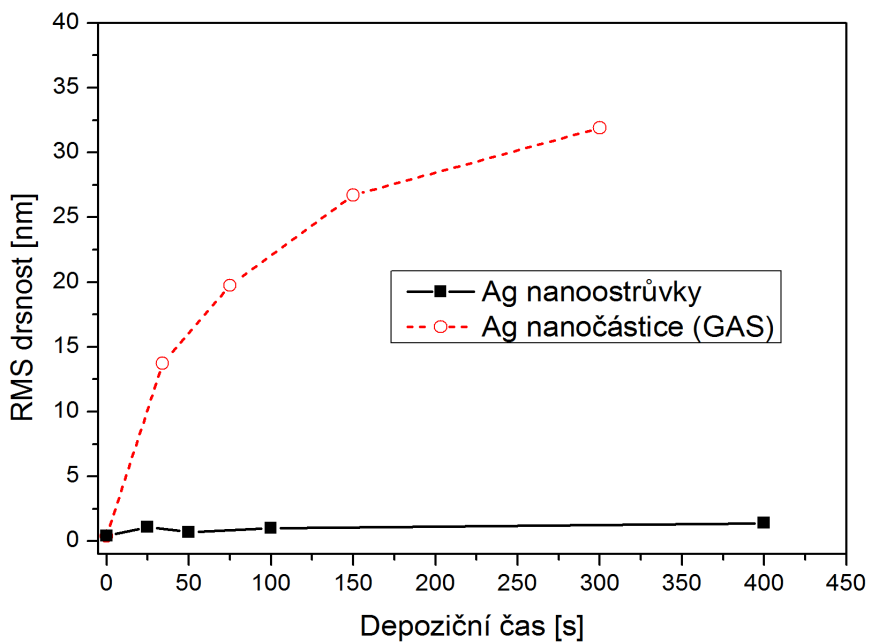


Obrázek 43: Příklad AFM a) na naprašovaném PTFE, b) na sendvičovém nanokompozitu s Ag nanostrůvkem (depoziční čas Ag 400 s), c) na sendvičovém nanokompozitu s Ag nanočásticemi deponovanými pomocí GAS (depoziční čas Ag 150 s).

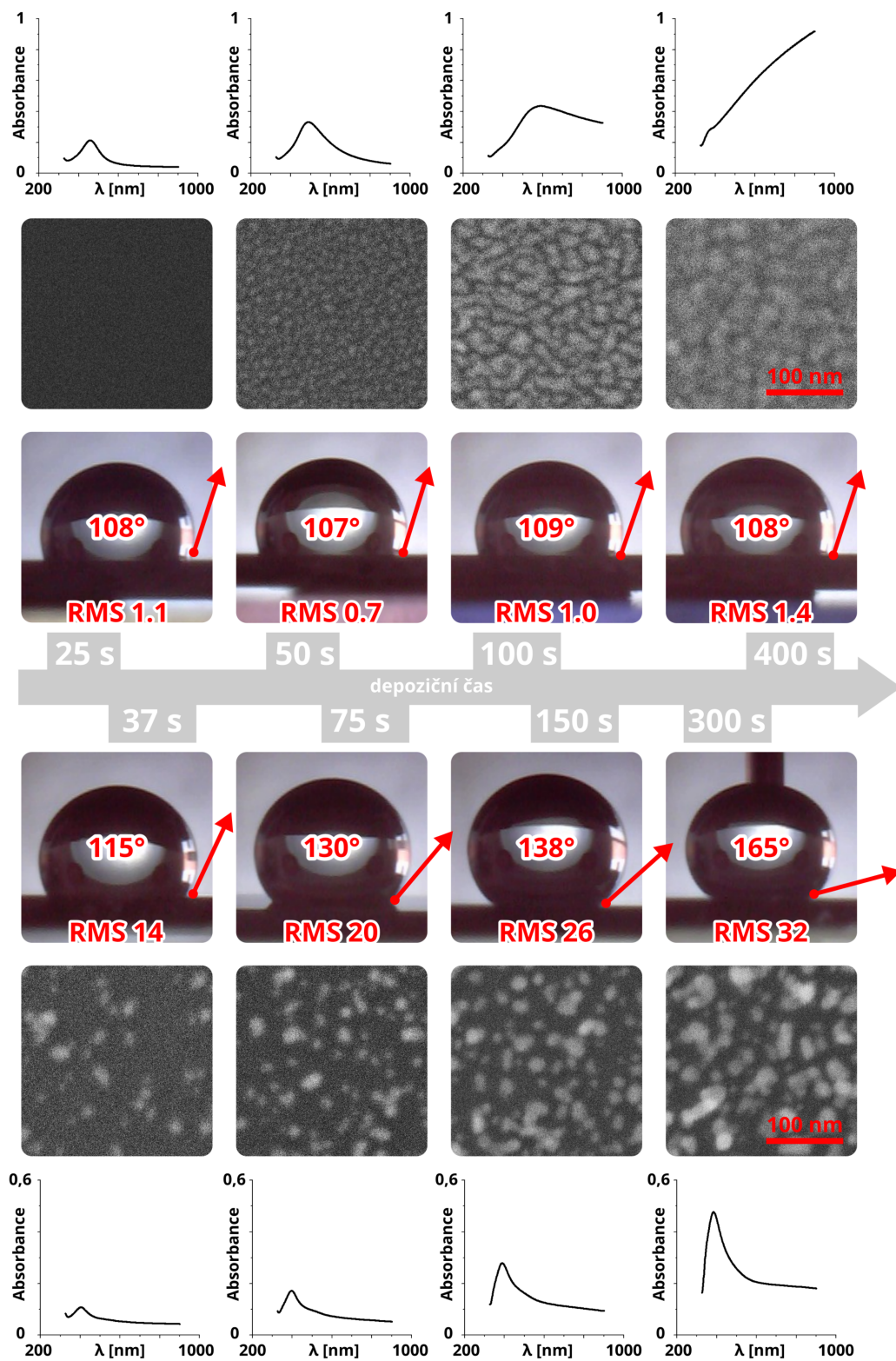
Zvýšení drsnosti nanokompozitů, které obsahují Ag nanočástice nanášené pomocí GAS, má za následek i změny ve smáčivosti vzorků. Tento jev je patrný na *obrázku 44*, kde jsou srovnány statické kontaktní úhly vody pro PTFE nanokompozity s naprašovaným stříbrem a Ag nanočásticemi. U vrstev s Ag nanočásticemi roste kontaktní úhel vody s jejich depozičním časem, a tedy i množstvím nanočástic v nanokompozitu, což odpovídá nárůstu drsnosti (viz *obrázek 45*). Naopak v případě naprašovaného stříbra k žádné změně smáčivosti nedochází. Na tomto místě je vhodné si všimnout, že pro depoziční čas Ag nanočástic 300 sekund se připravované tenké nanokompozitní vrstvy stávají tzv. super-hydrofobními, tj. plně nesmáčivými. Tento jev, tedy zvýšená hydrofobicita nanokompozitů Ag nanočástice-naprašovaný PTFE s rostoucím množstvím nanočástic v nanokompozitu, tak představuje zajímavou možnost přípravy povlaků s laditelnou smáčivostí. Podobných výsledků jsme dosáhli i ve studentském projektu, který je součástí publikace [60], kde jsme měnili smáčivost pomocí zdrsňení povrchu Ti nanočásticemi.



Obrázek 44: Kontaktní úhel vody s Ag nanostrůvky a Ag nanočásticemi v PTFE matrici v závislosti na depozičním čase.



Obrázek 45: Drsnost nanokompozitů s Ag nanostrůvky a Ag nanočásticemi v PTFE matrici v závislosti na depozičním čase.



Obrázek 46: Nanokompozity s rostoucím množstvím Ag nanostruktūr (horní část obrázku) a nanočástic (dolní část obrázku). Pro srovnání jsou uvedena i UV-Vis spektra.

Na *obrázku 46* jsou pro porovnání přehledně zakreslena experimentální data, kde vidíme, že s rostoucí depoziční rychlostí dochází:

- Ke zvýšení drsnosti u Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS, která má za následek zvýšení kontaktního úhlu vody.
- K posunu píku anomální optické absorpce v případě Ag nanostrůvků, zatímco u Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS dochází pouze ke změně jeho intenzity. Optická spektra se tudíž chovají podobně, jako tomu bylo v *kapitole 3.2* u samotných nepřekrývaných nanočástic.
- Ze SEM obrázků vidíme, že po překrytí polymerem nedošlo ke změně morfologie ve srovnání s výsledky na vrstvách bez překryvu (viz *kapitola 3.2*).

Množství Ag nanočástic v připravovaných nanokompozitech je možné měnit nejen množstvím Ag nanočástic deponovaných v jedné mezivrstvě mezi naprašovanými plazmovými polymery, ale i postupným vrstvením, tj. střídavou deposicí plazmového polymeru a Ag nanočástic. Nadeponovali jsme postupně 5 vrstev Ag nanočástic pomocí GAS s depozičním časem 5 minut, které jsme proložili 20 nm silnými vrstvami Nylonu<sup>8</sup>. Schéma deponovaných vrstev je na *obrázku 47*. Po každém překrytí nanočástic Nylonem jsme změřili UV-Vis spektrum. Optická spektra, od kterých byla odečtena absorbance podložního skla<sup>9</sup>, vidíme na *obrázku 48*. Do tohoto grafu jsme také zanesli intenzity maxim píků anomální optické absorpce. Ze spekter je vidět, že množství Ag mezivrstev má vliv pouze na intenzitu a ne na polohu maxima píku. Intenzita píků se zvyšuje přímou úměrou s množstvím Ag mezivrstev – tato závislost naznačuje, že nedochází k takové interakci nanočástic, která by měnila optické vlastnosti vícevrstevnatého povlaku. Z těchto výsledků vyplývá, že pomocí vícevrstevnatých nanokompozitů je možné připravovat povlaky s laditelnými optickými vlastnostmi.

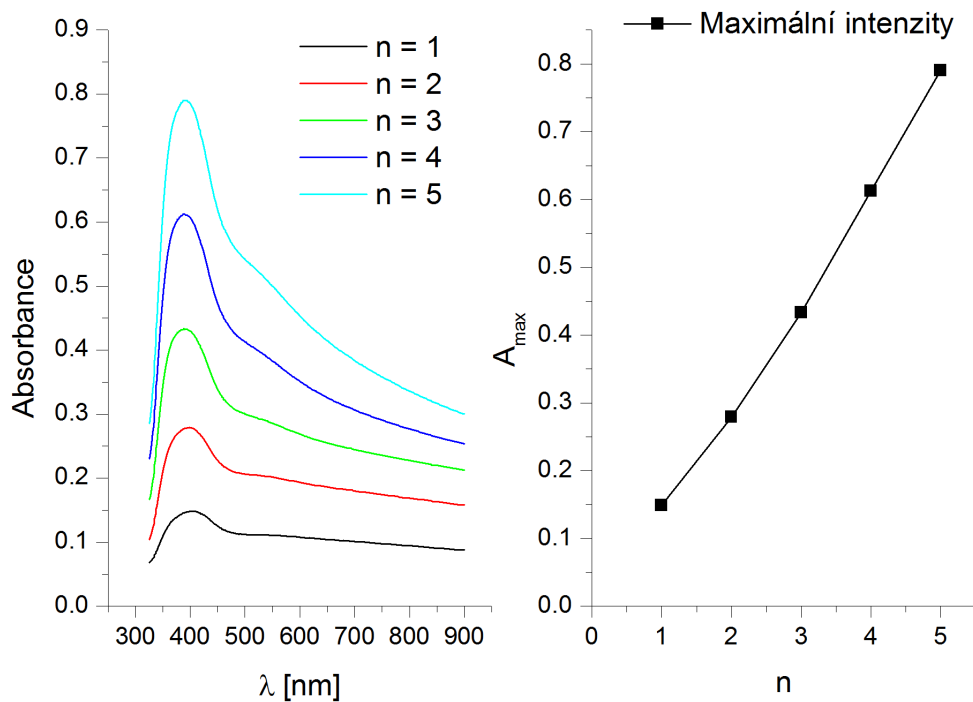
---

<sup>8</sup> Byly připravovány také PTFE multivrstvy, jejich optické vlastnosti však měly stejný charakter.

<sup>9</sup> Absorbance první vrstvy samotného Nylonu je při malé přesnosti deposice nanočástic zanedbatelná.



Obrázek 47: Deponované vícevrstevnaté nanokompozity s Ag nanočásticemi v Nylonové matici.



Obrázek 48: UV-Vis optická spektra vícevrstevnatého nanokompozitu Ag nanočástic v Nylonové matici v závislosti na počtu vrstev Ag nanočástic. V pravé části obrázku jsou vyneseny velikosti píků anomální optické absorpce.

### 3.3.3 *Stabilita Ag nanokompozitů*

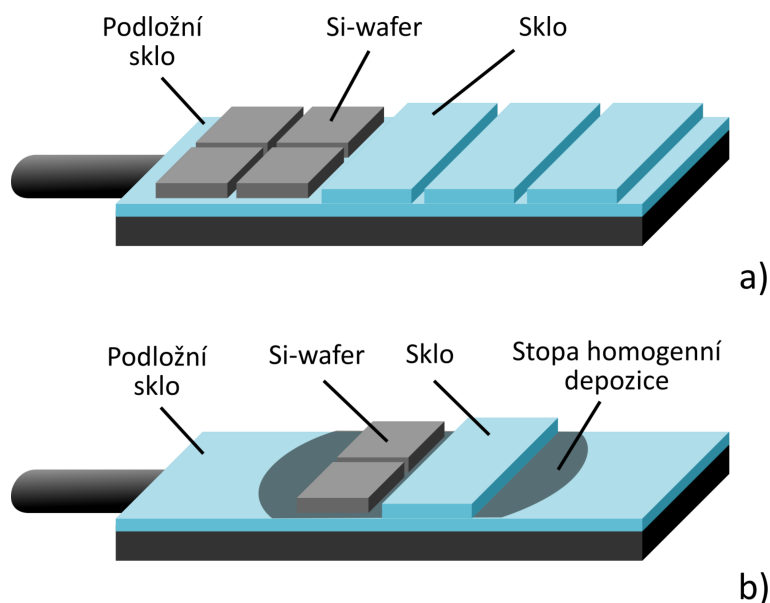
Jak bylo řečeno v teoretickém úvodu, nanokompozitní povrchy na bázi kov-polymer mají velký aplikační potenciál, využití najdou například jako povrchy pro SERS měření nebo jako antibakteriální povrchy. Tato možná uplatnění představují i motivaci pro výzkum stability nanokompozitů, který je z aplikačního hlediska nesmírně důležitý. Pokud bychom chtěli použít povrch pro SERS měření či jako antibakteriální povlak, jsou pro nás klíčové následující vlastnosti nanokompozitu:

1. **Stabilita na vzduchu** - je důležitá zejména z hlediska skladování. Potřebujeme znát, do jaké míry může mít stáří povrchů vliv na výsledky SERS měření či na antibakteriální vlastnosti povlaků.
2. **Stabilita ve vodě** - na povrchy se při SERS měření často kape vodný roztok zkoumané látky, tudíž je důležité vědět, zda-li voda nezmění výrazněji vlastnosti nanokompozitních vrstev. Pro použití vrstev jako antibakteriálních povlaků je však velmi důležitá dlouhodobější stabilita ve vodě, jelikož jedním z využití mohou být povlaky implantátů vpravovaných do těla pacienta.
3. **Teplotní stabilita** - vzorek je při SERS měření zkoumán pomocí laseru, který může povrch zahřívat, musíme proto vědět, jakou intenzitu laseru můžeme zvolit, abychom povrch nezničili. V případě antibakteriálních povlaků je velmi důležité, zda-li můžeme vzorek sterilizovat zahřátím na 100 °C, případně na 150 °C.

V této kapitole budeme nejdříve tyto vlastnosti připravovaných nanokompozitů zkoumat zejména v závislosti na tloušťce krycí vrstvy, která je velmi důležitým parametrem. Jak bude ukázáno, krycí vrstva stabilizuje částice ve vrstvě. Na druhou stranu vzdaluje aktivní nanočástice od povrchu vrstvy, což může mít negativní vliv například na zesílení signálu SERS, či na zeslabení antibakteriálního účinku. Pro aplikace je tedy velmi důležité tyto dva efekty správně vybalancovat a

zvolit správnou tloušťku krycí vrstvy. Sendvičové nanokompozity Ag-plazmový polymer budeme opět deponovat jednak pomocí magnetronového naprašování, jednak pomocí plynového agregačního nanočásticového zdroje. Primární diagnostickou metodou pro identifikaci změn ve vrstvě bude UV-Vis spektrofotometrie, jejíž spektrum vychází z vlastností nanokompozitů.

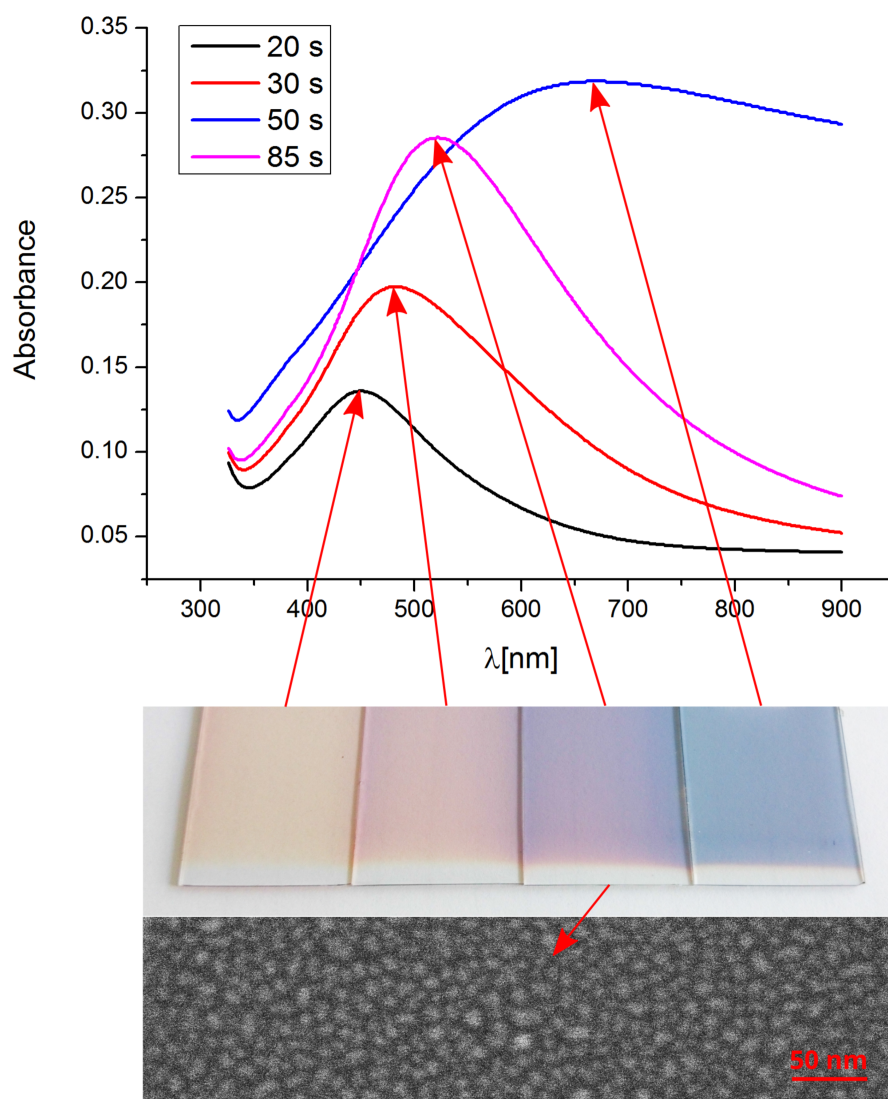
Abychom mohli co nejlépe porovnat vrstvy z hlediska stability na vzduchu, ve vodě a za zvýšené teploty, bylo nutné v případě depozice pomocí magnetronového naprašování deponovat vrstvu současně minimálně na 3 skla a 3 Si-wafery, jak je zakresleno na [obrázku 49a](#). V případě použití nanočásticového zdroje jsme kvůli velikosti stopy homogenní depozice nemohli deponovat na stejné množství podložních substrátů. Nicméně z výsledků minulé kapitoly víme, že velikost a tvar nanočástic nezávisí na množství nadeponovaného materiálu, stejně tak jako poloha píku anomální optické absorpce. V tomto případě jsme tedy deponovali na 1 sklo pro zkoumání optických vlastností a minimálně na 1 Si-wafer pro zkoumání morfologie vrstvy, což je schematicky znázorněno na [obrázku 49b](#).



Obrázek 49: Současná depozice pro účely zkoumání vlastností nanokompozitních vrstev. a) pro depozici pomocí magnetronového naprašování b) pro depozici pomocí GAS.

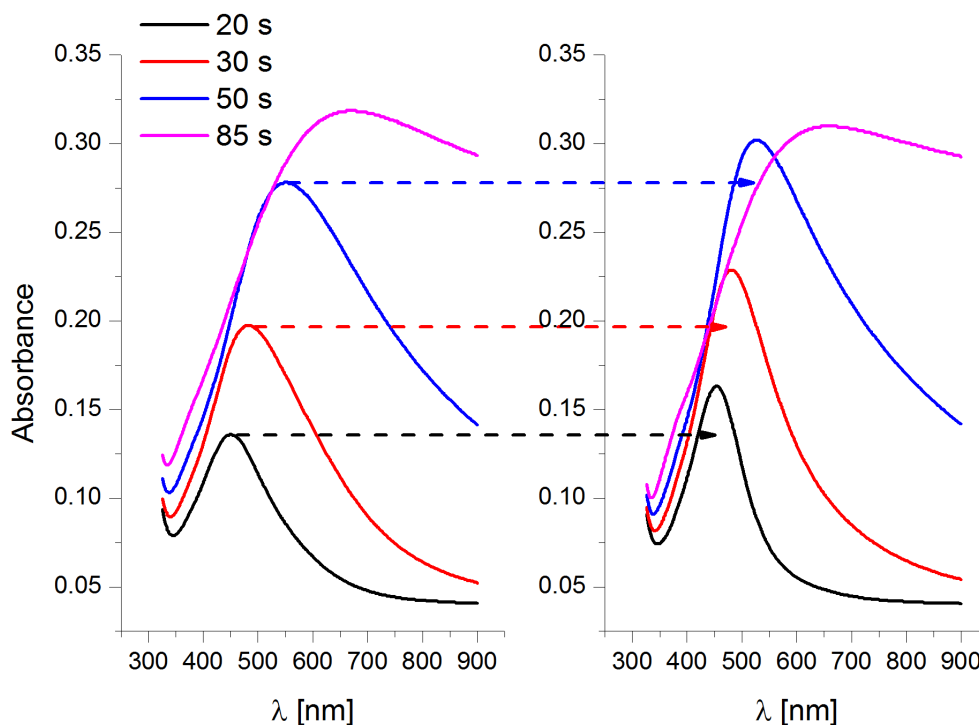
### 3.3.4 Stabilita Ag nanokompozitů deponovaných pomocí magnetronového naprašování

Předtím, než se pustíme do výzkumu stability nanokompozitů, musíme vybrat správný depoziční čas Ag nanostrůvků.



Obrázek 50: UV-Vis spektra spolu s fotografiemi vzorků pro různé depoziční časy na naprašovaném PTFE. V dolní části obrázku je zobrazeno SEM vzorku pro depoziční čas 50 s.

Prvním požadavkem pro výběr depozičního času je, aby byl pík anomální optické absorpce ve viditelném spektru a byl co nejhlubší a ostrý. Druhým požadavkem je, aby deponované nanočástice byly izolované, ale co možná největší, abychom je mohli lépe charakterizovat. Tento druhý požadavek je však pevně svázán s požadavkem prvním. Pro optimalizaci nanášených vrstev jsme nadeponovali Ag nanostrůvky s depozičními časy 20 s, 30 s, 50 s a 85 s na naprašovaný PTFE. Na [obrázku 50](#), kde jsou vynesena UV-Vis spektra, vidíme, že největší pík anomální absorpce, který je ještě úzký, vyšel pro depoziční čas 50 s. Ze SEM pro 50 s depoziční vidíme, že nanočástice jsou při tomto depozičním čase izolované. Pokud srovnáme spektrum pro 50 s depoziční se spektry z minulé kapitoly ([obrázek 31](#)), vidíme, že tento depozit odpovídá depozičnímu času mezi 5 až 10 sekundami.

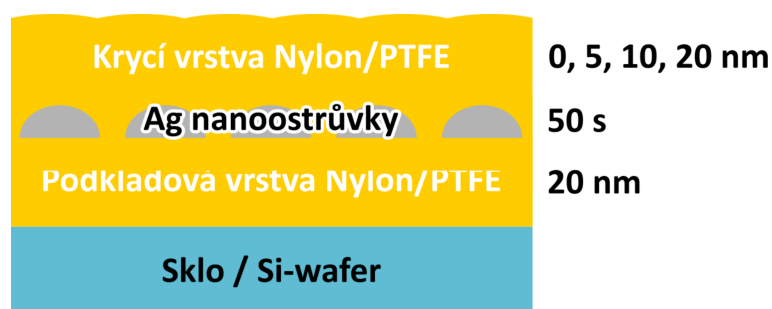


Obrázek 51: Nanokompozit - zvýšení intenzity píku po překrytí krycí vrstvou 20 nm.

Vzhledem k tomu, že budeme vrstvy překrývat, je dobré vědět, co se stane s UV-Vis spektrem po překrytí krycí vrstvou. Na [obrázku 51](#) je vyneseno srovnání

UV-Vis optický spekter před a po překrytí 20 nm tlustou vrstvou PTFE. Hlavní změnou je prohloubení a zúžení píku anomální optické absorpce. Tato změna je způsobena tím, že se změnilo prostředí obklopující nanočástice. V případě nepřekryté vrstvy jsou částice obaleny podkladovou vrstvou PTFE s indexem lomu rovným 1,35 (index lomu byl určen pomocí optické elipsometrie) a vzduchem s indexem lomu rovným 1. Pokud nanočástice překryjeme krycí vrstvou, bude částice obalovat pouze PTFE s indexem lomu rovnou 1,35.

Po zvolení správného depozičního času se dostáváme k výzkumu stability nanokompozitů. V následujících experimentech jsme Ag nanostrůvky s depozičním časem 50 s nanosené na 20 nm tlustou vrstvu naprašovaného Nylonu či PTFE buď přikrývali vrstvou stejného plazmového polymeru s tloušťkami 5, 10 a 20 nm, nebo jsme nechali vrstvu bez překryvu. Připravené vrstvy jsou schematicky znázorněny na [obrázku 52](#).

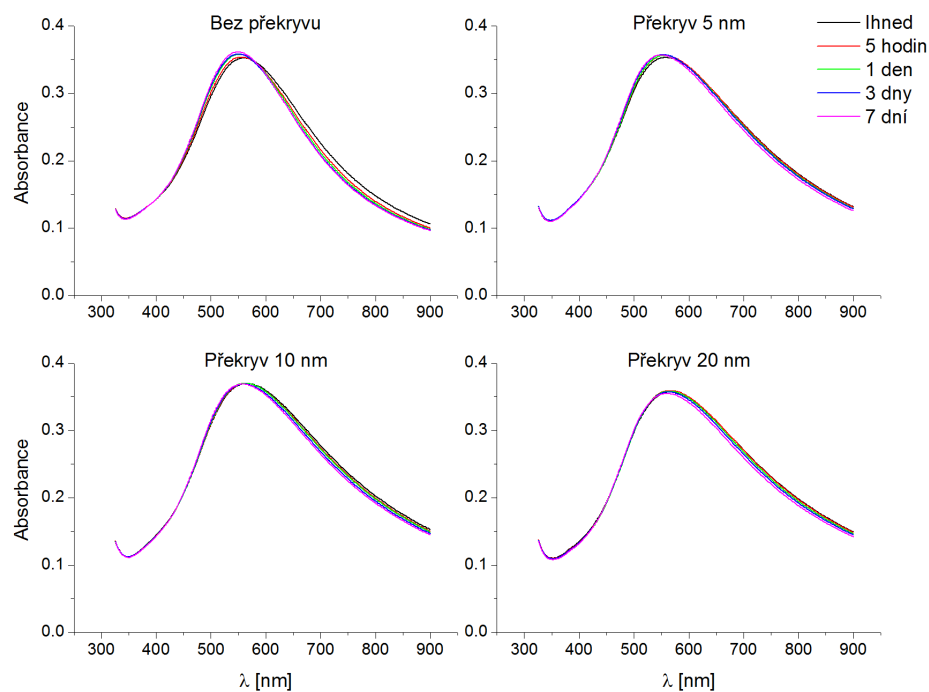


Obrázek 52: Schéma vrstev deponovaných pro účely výzkumu stability polymerních nanokompozitů s naprašovanými Ag nanočásticemi.

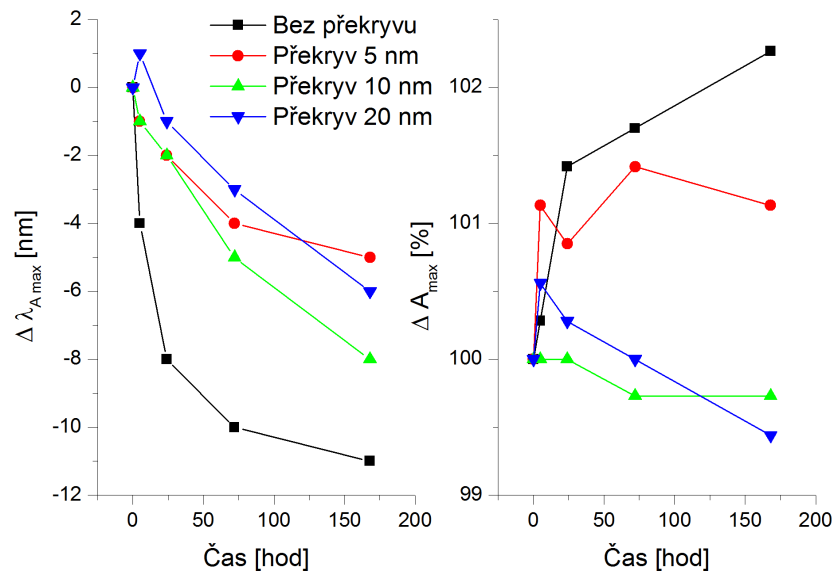
### ***Stabilita na vzduchu***

Prvním krokem bylo určení stability připravených vzorků na vzduchu. Na [obrázku 53](#) vidíme UV-Vis spektra změřená na vzorcích Ag nanostrůvků v **Nylonové matrici** s různou překryvovou vrstvou silnou 5, 10, 20 nm a bez překryvu. Spektra byla měřena ihned po depozici a poté s odstupem času 5 hodin,

1 den, 3 dny a nakonec 7 dní, přičemž vzorky byly uchovávány za laboratorní teploty v plastové krabici, bez přímého osvětlení na slunci. Ze spekter vidíme, že se ani za týden spektra výrazně nezměnila, můžeme tedy říci, že vrstvy na vzduchu stárnou minimálně. Na [obrázku 54](#) jsou vyneseny jednak změny polohy píků anomální optické absorpce, jednak relativní změny jejich intenzity (oproti polohám a intenzitám ihned po depozici). Je vidět, že nedošlo ke změně intenzity píku anomální optické absorpce, na rozdíl od mírné změny polohy píku. Nejvíce se pík za týden posunul v případě vrstvy bez překryvu, a to o 11 nanometrů, v případě ostatních vzorků byla tato hodnota o něco menší ( $6,5 \pm 1,5$ ) nm. Z těchto měření vyplývá, že překryvová vrstva nanostrůvků vystavené atmosféře mírně stabilizuje, přičemž pro stabilizaci postačuje nanostrůvky překrýt pouze 5 nm vrstvou naprašovaného Nylonu. Tyto změny jsou však na hranici reprodukovatelnosti depozice. Vzorky jsou tedy z tohoto hlediska na vzduchu stabilní.

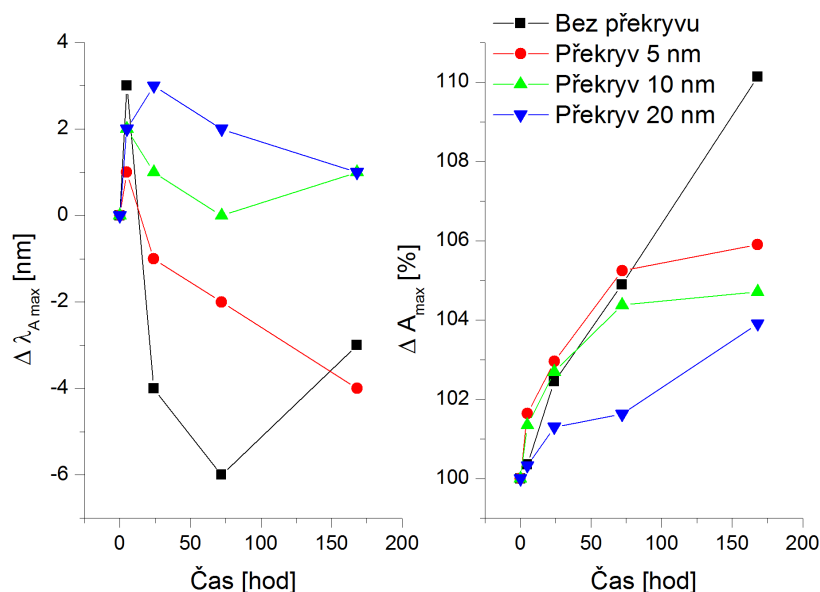


Obrázek 53: UV-Vis na Ag nanostrůvkách v Nylonové matrici - stárnutí na vzduchu .



Obrázek 54: Změna polohy a relativní intenzity píků anomální optické absorpce pro Ag nanostruktury v Nylonové matrici – stárnutí na vzduchu.

Ten samý experiment jsme provedli s **PTFE matricí**. Výsledné změny polohy a relativních intenzit absorpčních maxim jsou uvedeny na [obrázku 55](#). Obdobně jako v minulé [kapitole 3.2](#) byl i zde pozorován posun polohy absorpčního píku u PTFE k nižším vlnovým délkám ve srovnání s depozicí na naprašovaný Nylon (poloha píku ihned po depozici je u Nylonu  $562 \pm 10$  nm, v případě PTFE  $512 \pm 10$  nm). Na rozdíl od naprašovaného Nylonu se u PTFE použitého jako substrát pík anomální optické absorpce neposunul téměř vůbec, zatímco vzrostla jeho intenzita. S rostoucí tloušťkou překryvové vrstvy se rozdíl v intenzitě píků ihned po depozici a po týdnu snižovaly: u vzorku bez překryvu byl rozdíl v absorbanci 10%, zatímco u vzorku s 20 nm překryvem jen 4%. Tyto změny jsou však jemnější, než je reprodukovatelnost depozice, vzorky s PTFE matricí jsou z tohoto hlediska na vzduchu také stabilní. Vzhledem k tomu, že UV-Vis měření v průběhu stárnutí vzorků na vzduchu neprokázala významné změny ve tvaru, poloze a intenzitě píku anomální optické absorpce (který vychází z morfologie povrchu), neprováděli jsme na vzorcích další analýzu.

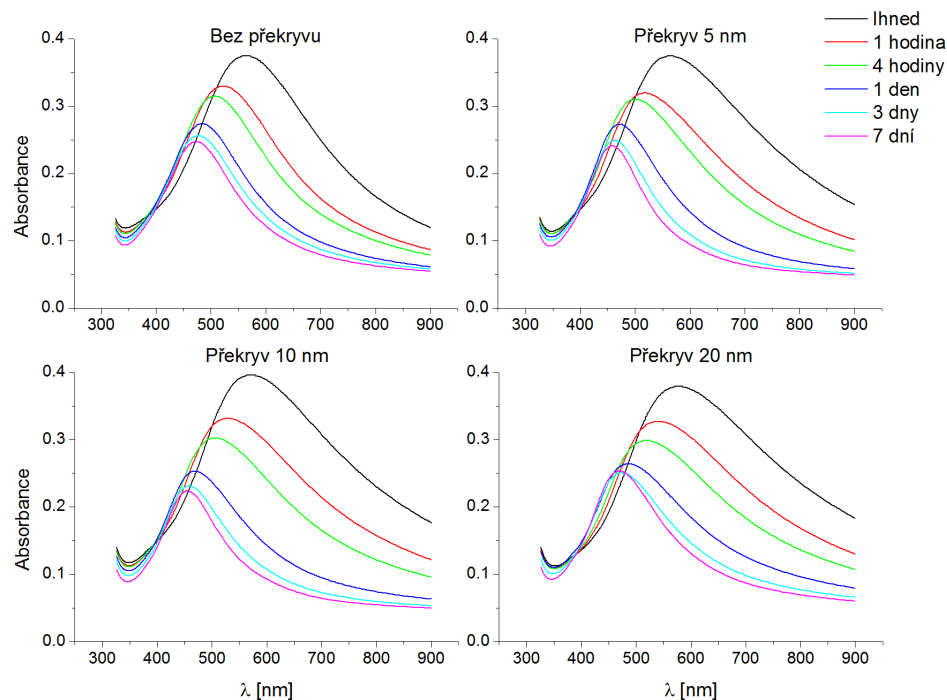


Obrázek 55: Změna polohy a relativní intenzity pík anomální optické absorpce pro Ag nanostrůvky v PTFE matrici – stárnutí na vzduchu.

### Stabilita ve vodě

Vzorky s Ag nanostrůvky deponovanými na naprašovaný Nylon a PTFE s překryvovými vrstvami silnými 0, 5, 1 a 20 nm jsme namočili do destilované vody na 1 hodinu, 4 hodiny, 1 den, 3 dny a týden.

UV-Vis spektra vzorků, kdy bylo stříbro zabudováno do **Nylonové matrice**, a které byly měřeny vždy po úplném osušení, jsou vyneseny na [obrázku 56](#). Ze spekter ihned vidíme, že vzorky byly ve vodě velmi nestabilní: již po jedné hodině vystavení vodě se optická spektra velmi změnila. Vidíme, že se pík anomální absorpce posunuje směrem k nižším vlnovým délkám a zároveň ztrácí na intenzitě, a to ve všech případech nezávisle na překryvu. Posun vlnové délky k nižším hodnotám indikuje zmenšování či změnu tvaru částic. Dále vidíme, že největších změn dosáhly vrstvy do jednoho dne od namočení, poté je optické spektrum stabilnější.



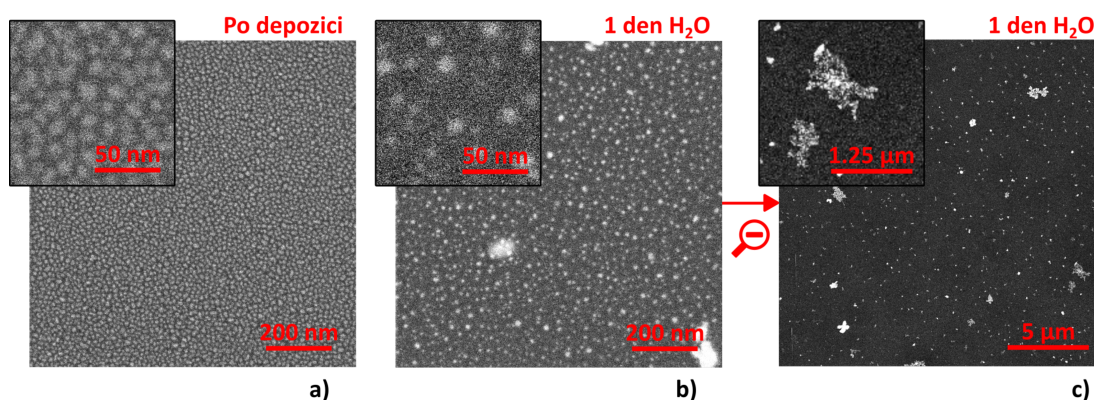
Obrázek 56: UV-Vis na Ag nanostrůvkách v Nylonové matrici – stabilita ve vodě.

Tato optická měření korespondují s [obrázkem 57](#), na kterém jsou vidět SEM snímky Ag nanostrůvků na Nylonu bez krycí vrstvy. Před namočením do vody vidíme na [obrázku 57a](#) nanostrůvky o velikosti  $(13 \pm 1)$  nm s plošnou hustotou<sup>10</sup>  $(4,9 \pm 0,4) \cdot 10^3$  nanočástic/ $\mu\text{m}^2$ , zatímco po vystavení vodě na 1 den vidíme na [obrázku 57b](#), že velikost nanostrůvků zůstala sice shodná, ale snížil se jejich počet na  $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$  nanočástic/ $\mu\text{m}^2$ , což značí, že došlo k odplavování nanostrůvků. Na [obrázku 57c](#), kde je SEM máčeného vzorku s menším přiblížením, je vidět, že zároveň došlo jednak k tvorbě shluků Ag nanočástic, jednak k tvorbě difúzi-omezených fraktálních struktur.

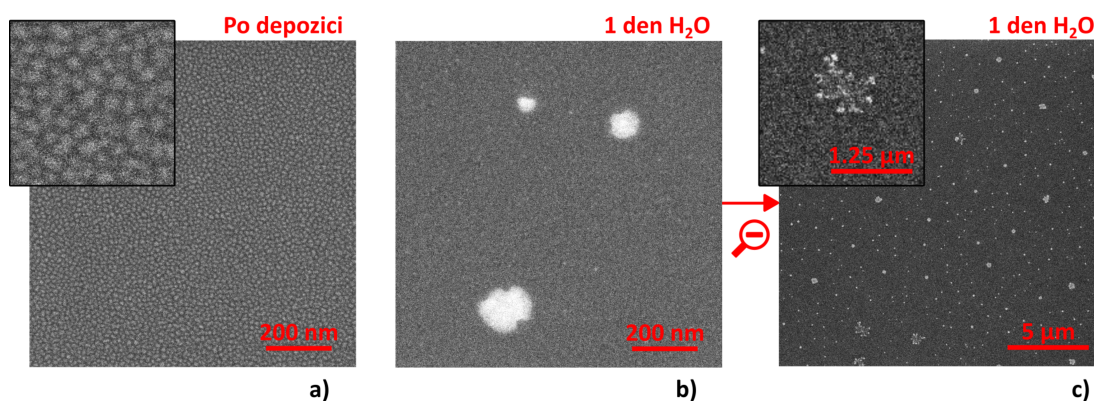
Na [obrázku 58](#) je SEM Ag nanostrůvků na Nylonu s 5 nm silnou krycí vrstvou. Při srovnání [obrázku 57a](#) a [obrázku 58a](#) vidíme, že překrytím vrstvy se

<sup>10</sup> Odchylku hodnoty plošné hustoty nanočástic počítáme jako druhou odmocninu počtu nanočástic z výřezu SEM snímku, ze kterého jsme nanočástice počítali. Druhá odmocnina má význam chyby při počítání částic na okraji snímku.

nezměnila velikost Ag nanočástic, ani jejich plošná hustota. Na *obrázku 58b* vidíme vrstvu s 5 nm překryvem po namočení na 1 den do vody, která bohužel působení vody nevydržela, což bylo vidět i pouhým okem. Vidíme, že malé Ag nanočástice na obrázku zcela chybí. Z *obrázku 58c* je patrné, že opět došlo jednak k tvorbě shluků na povrchu, jednak k tvorbě difúzně-omezených fraktálních struktur. To nás vede k hypotéze, že „odplavený“ materiál znovu adsorbuje na substrát během schnutí vzorků.



Obrázek 57: SEM na Ag ostrůvcích v Nylonové matrici bez překryvu před a po vystavení působení destilované vody.

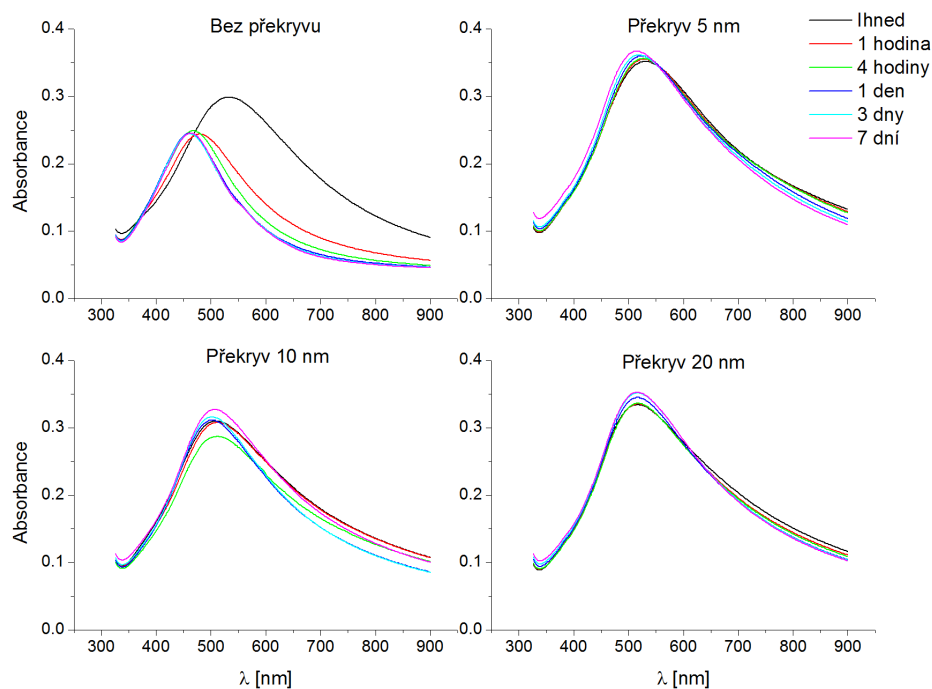


Obrázek 58: SEM na Ag ostrůvcích v Nylonové matrici s překryvem 5 nm před a po vystavení působení destilované vody.

Z výše popsaných měření je zcela jasné, že Ag nanokompozity s Nylonovou matricí deponované pomocí magnetronového naprašování nejsou stabilní ve vodném

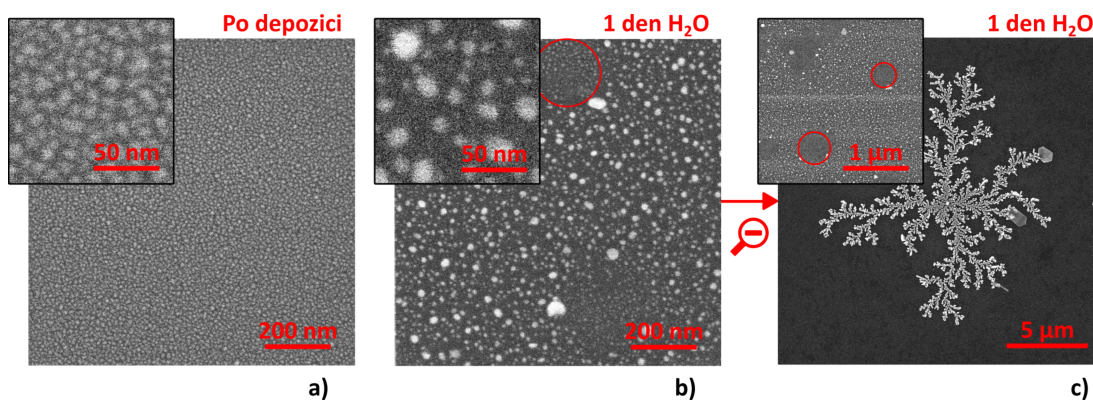
prostředí, což znemožňuje jejich použití jednak pro SERS, jednak jako antibakteriálních povrchů pro pokrývání implantátů, kdy by se toxické nanočástice dostávaly do těla pacienta.

Ten samý experiment byl proveden i s Ag nanoostrůvky v naprašované **PTFE matrici**, kdy jsme opět máčeli ve vodě vzorky jednak bez překryvu, jednak s překryvovou vrstvou tlustou 5 nm, 10 nm a 20 nm. Ze spekter na [obrázku 59](#) vidíme, že PTFE matrice stabilizuje vzorky daleko lépe, než tomu bylo u naprašovaného Nylonu ([obrázek 56](#)). Spektrum se výrazně změnilo pouze u vzorku bez krycí vrstvy, kdy byly nanočástice v přímém kontaktu s destilovanou vodou. Z tohoto obrázku je dále zřejmé, že k největším změnám došlo do 1 hodiny po namočení vzorku. Poté se intenzita píku téměř ustálila a jeho poloha se jen mírně posouvala k nižším vlnovým délkám a stabilizovala se již po jednom dni pobytu ve vodě.

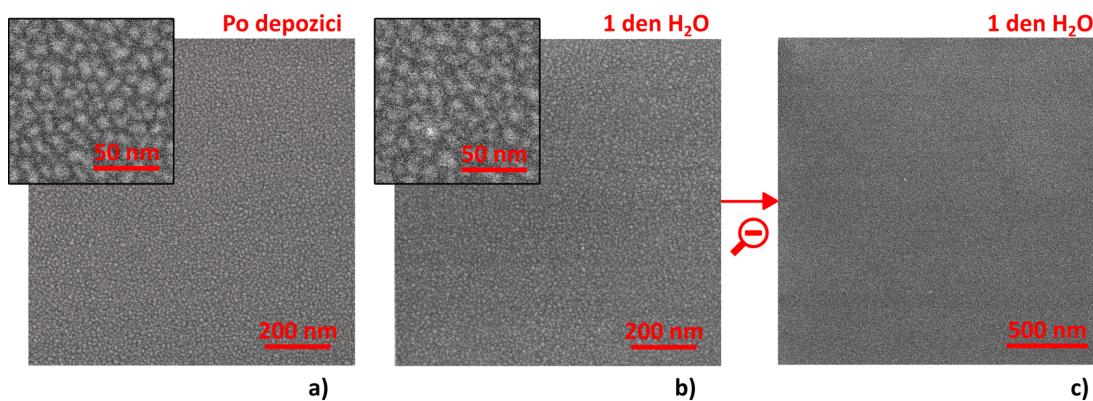


Obrázek 59: UV-Vis na Ag ostrůvcích v PTFE matrici – stabilita ve vodě.

Tato UV-Vis měření odpovídají SEM měřením, které jsou na *obrázcích 60 a 61*. Nanočástice po depozici měly velikost  $(11 \pm 1)$  nm a plošnou hustotu  $(6,3 \pm 0,4) \cdot 10^3$  nanočástic/ $\mu\text{m}^2$  (tento rozdíl velikosti částic oproti Nylonové matici je v souladu s *kapitolou 3.2*). Jak je vidět, u vzorku bez překryvové vrstvy po jednom dni v destilované vodě došlo jednak k odplavení nanočástic, což snížilo jejich plošnou hustotu na  $(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$  nanočástic/ $\mu\text{m}^2$ , jednak ke zvětšení nanočástic a rozšíření jejich distribuce na hodnotu  $(13 \pm 5)$  nm. Při menším zvětšení bylo pozorováno, že při vystavení vzorku vodě docházelo opět k difúzně-omezenému růstu fraktálních struktur, ale ve větším měřítku než u Nylonu. V detailu je pak vidět, že mimo hvězdičky má vrstva stejný charakter jako na *obrázku 60b*.



Obrázek 60: SEM na Ag ostrůvcích v PTFE matici bez překryvu před a po vystavení působení destilované vody.



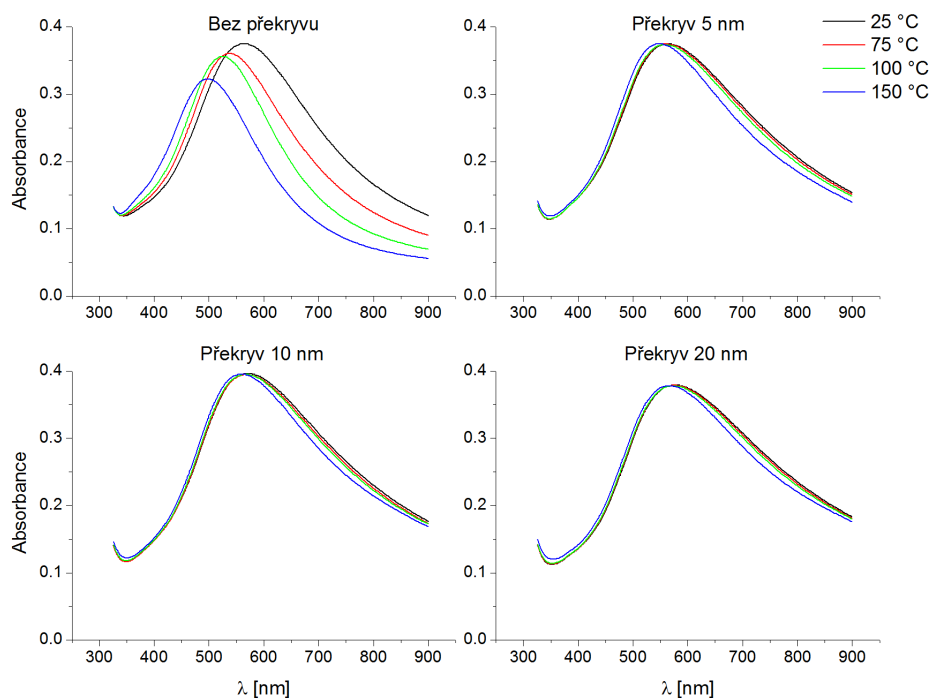
Obrázek 61: SEM na Ag ostrůvcích v PTFE matici s překryvem 5 nm před a po vystavení působení destilované vody.

Na rozdíl od nanokompozitů Nylon-Ag-Nylon nebyly v případě PTFE matrice s 5 nm silným překryvem pozorovány žádné změny v morfologii a plošné hustotě nanočástic.

Tento výsledek, tedy stabilita nanokompozitů s PTFE matricí ve vodě, těmto vrstvám dává aplikační potenciál například pro použití při SERS nebo jako antibakteriální povrchy vhodné i pro implantaci do těla pacienta. Pro stabilizaci Ag nanostrůvků postačuje překryvová vrstva pouze 5 nm, což je velmi důležité například pro zmíněné SERS, kdy zesilující faktor klesá s dvanáctou mocninou vzdálenosti od nanočástic (více je možné se dočíst například v [61]).

### ***Teplotní stabilita***

Vzorky s Ag nanostrůvků deponovanými na Nylon a PTFE s překryvovými vrstvami ze stejného polymeru silnými 0, 5, 10 a 20 nm jsme podrobili také zahřívání na plotýnce s regulací teploty.



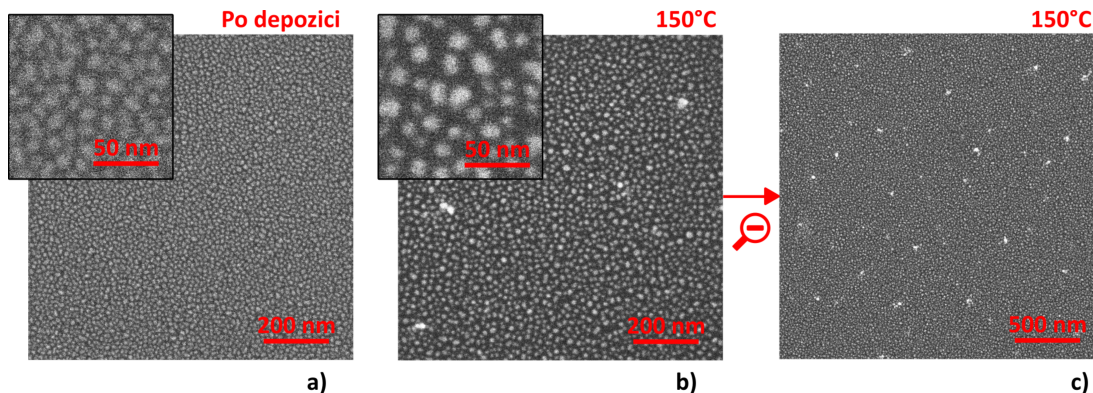
Obrázek 62: UV-Vis na Ag ostrůvcích v Nylonové matrici – teplotní stabilita.

Zahřívání jsme vzorky postupně na 75 °C, 100 °C a 150 °C, přičemž každé z těchto teplot byl vzorek vystaven po dobu 10 minut. Po každém zahřátí téhož vzorku bylo změřeno UV-Vis spektrum. Tento čas zahřívání vzorků byl vybrán na základě měření, kdy došlo k ustálení UV-Vis optického spektra vzorků při 75 °C právě po tomto čase (při vyšších teplotách došlo k ustálení spektra daleko dříve).

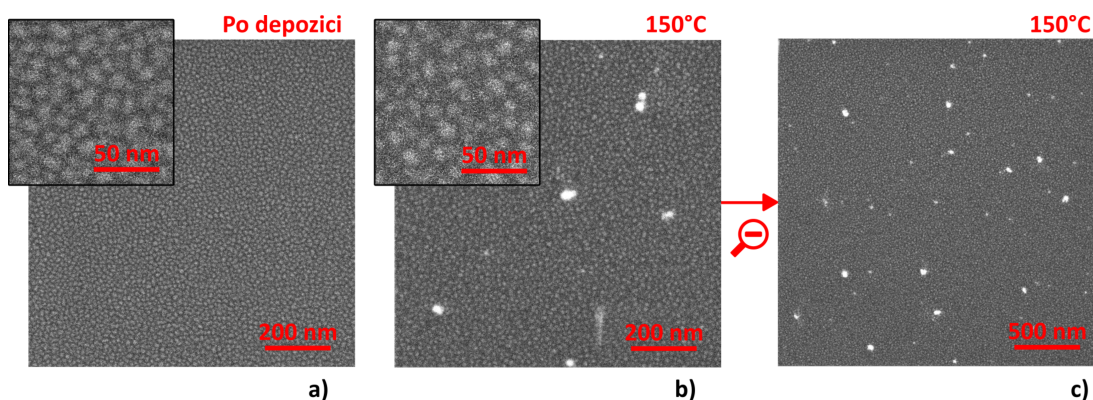
UV-Vis spektra pro **Nylonovou matici** jsou vynesena na [obrázku 62](#). Vidíme, že se významné změny děly pouze u vzorku bez překryvu: v tomto případě klesala intenzita píku anomální absorpce s rostoucí teplotou, což bylo doprovázeno posunem polohy jejího maxima směrem k nižším vlnovým délkám. U nanokompozitních vrstev žádné výraznější změny v optických vlastnostech pozorovány nebyly.

Výše popsaná pozorování korespondují i se změnami morfologie vzorků určenými pomocí SEM. Ze SEM [obrázku 63b](#) vrstvy bez překryvu vidíme, že při teplotě 150 °C došlo ke zvětšení nanočástic na  $(15 \pm 3)$  nm a jejich úbytku na hodnotu  $(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^3$  nanočástic/ $\mu\text{m}^2$  oproti původnímu stavu (viz [obrázek 63a](#)), kde byla velikost částic  $(13 \pm 1)$  nm a plošná hustota  $(4,9 \pm 0,4) \cdot 10^3$  nanočástic/ $\mu\text{m}^2$ . Z toho můžeme usuzovat, že se v důsledku zvýšené teploty zvýšila i difuzivita částic, díky čemuž se částice začaly slévat dohromady. Druhým efektem může být i změna morfologie nanočástic ve vertikálním směru, kterou naznačuje vyšší kontrast nanočástic u zahřátého vzorku. Na [obrázku 63c](#) ze SEM s menším přiblížením je vidět, že se vytvořily také jasnější a větší nanočástice, které jsou náhodně rozprostřeny po povrchu.

Na [obrázku 64](#) jsou zobrazeny SEM obrázky vrstvy s překryvem 5 nm, na kterých vidíme, že se morfologie vrstvy v tomto případě při působení teploty výrazně nezměnila, čemuž odpovídá shodná distribuce velikostí nanostrůvků i jejich plošná hustota. Jedinou změnou bylo vytvoření jasnějších nanočástic, které jsou rozprostřeny rovnoměrně po povrchu, stejně jako tomu bylo u vzorku bez překryvu. Z měření uvedených výše je jasné, že již 5 nm silná překryvová vrstva Nylonu dokáže relativně dobře stabilizovat vrstvu Ag nanostrůvků při vysoké teplotě, až na vytvoření větších a jasnějších nanočástic.

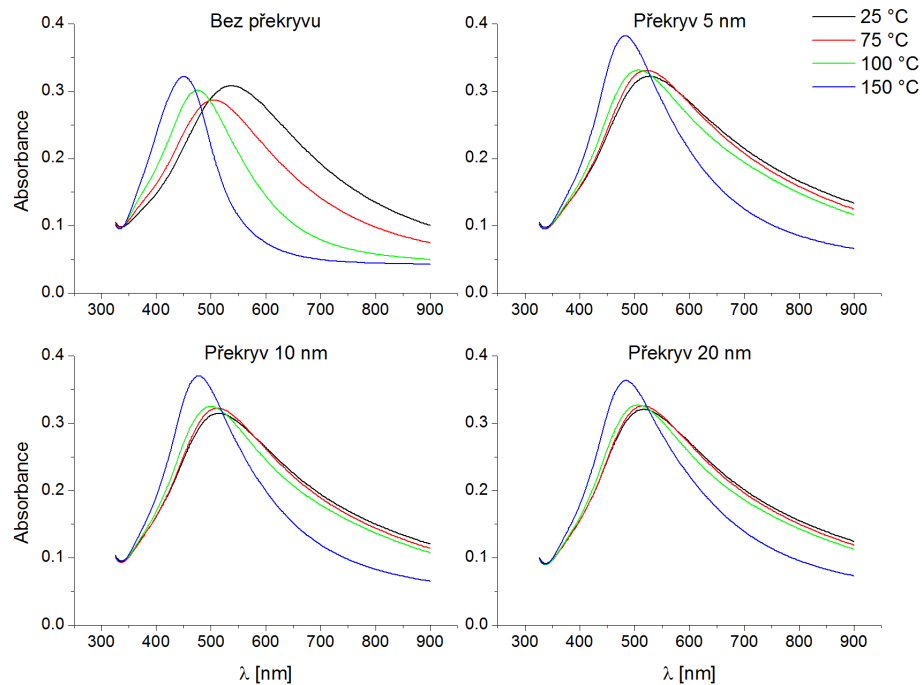


Obrázek 63: SEM na Ag ostrůvcích v Nylonové matrici bez překryvu před a po vystavení teplotě 150 °C.



Obrázek 64: SEM na Ag ostrůvcích v Nylonové matrici s překryvem 5 nm před a po vystavení teplotě 150 °C.

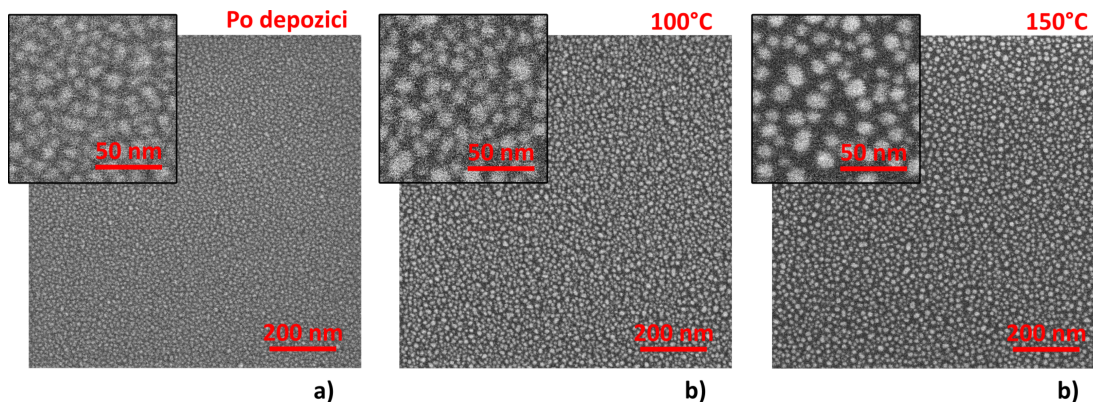
Stejný experiment jsme provedli s Ag nanoostrůvky deponovanými s **PTFE matricí**. Z UV-Vis spekter, která jsou na [obrázku 65](#), vidíme, že vrstva byla stabilní pouze s překryvem, a to do 100 °C. Intenzita píků anomální optické absorpce u překrytých vzorků pak skokově narostla při dosažení 150 °C. Velmi zajímavým efektem, kterého si můžeme všimnout u UV-Vis spekter, je zužování a zvyšování píku anomální optické absorpce, což by mohlo značit buď uniformnější distribuci částic, změnu jejich tvaru, nebo změnu optických vlastností naprašovaného PTFE.



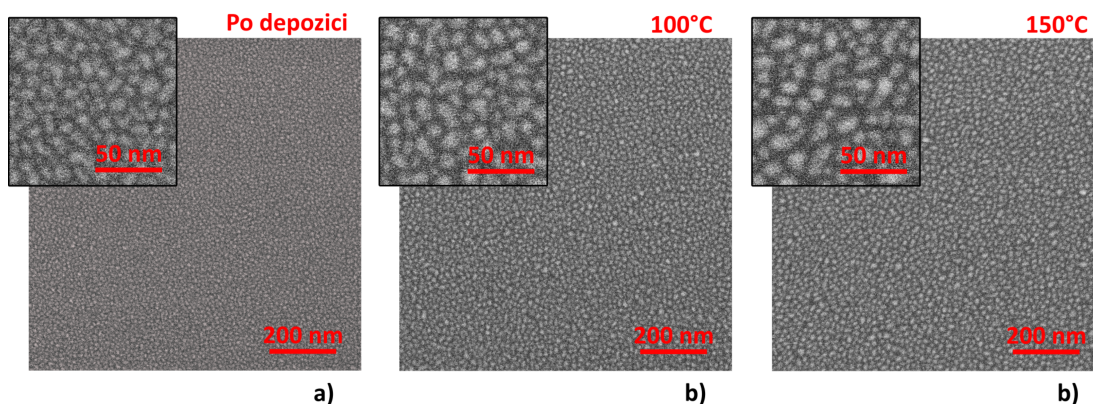
Obrázek 65: UV-Vis na Ag nanostrůvkách v PTFE matrici – teplotní stabilita.

Na [obrázku 66](#) vidíme na SEM snímcích vrstvy Ag nanostrůvků bez překryvu. Podobně jako u Nylonu, i u PTFE dochází ke zvětšování nanostrůvků a jejich úbytku se zvyšující se teplotou. Při 150 °C dosáhly nanostrůvky velikosti  $(13 \pm 3)$  nm a nižší plošné hustoty  $(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^3$  nanočástic/ $\mu\text{m}^2$ , než tomu bylo u nezahřátého vzorku, kdy byla velikost částic  $(11 \pm 1)$  nm a plošná hustota  $(6,3 \pm 0,4) \cdot 10^3$  nanočástic/ $\mu\text{m}^2$ .

Na SEM Ag nanostrůvků s překryvovou vrstvou 5 nm, uvedených na [obrázku 67](#), vidíme, že PTFE nestabilizoval nanočástice dokonale. Je patrné, že dochází k mírnému nárůstu velikosti nanočástic se zvyšující se teplotou na hodnotu  $(12 \pm 2)$  nm při snížení plošné hustoty na  $(5,5 \pm 0,4) \cdot 10^3$  nanočástic/ $\mu\text{m}^2$ , což opět indikuje slévání nanočástic. Vrstva s překryvem je nicméně daleko lépe stabilizovaná než vrstva bez překryvu. Na rozdíl od naprašovaného Nylonu, kdy docházelo k tvorbě jasnějších a větších nanočástic, u PTFE nic takového nepozorujeme.



Obrázek 66: SEM na Ag ostrůvcích v PTFE matrici bez překryvu před a po vystavení teplotě 100 °C a 150 °C.

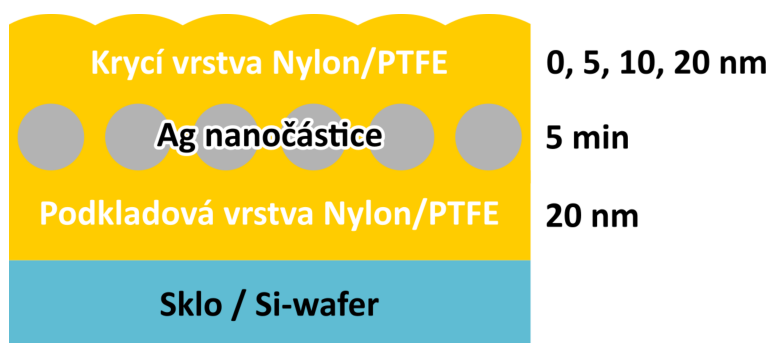


Obrázek 67: SEM na Ag ostrůvcích v PTFE matrici s překryvem 5 nm před a po vystavení teplotě 100 °C a 150 °C.

Vzhledem ke zvyšujícímu a zužujícímu se píku anomální optické absorpce v průběhu působení teploty nemusí být nestabilita vzorku nutnou nevýhodou – vystavení vzorků teplotě by se mohlo stát součástí výrobního procesu. Abychom výhodnost tohoto procesu podpořili, změřili jsme UV-Vis spektra zahřátých vzorků po jednom týdnu na vzduchu: změny poloh píků anomální optické absorpce dosahovaly hodnot  $(5 \pm 2)$  nm, relativní změny intenzity píků byly pod hodnotou 3%. Vzhledem k tomu, že jsou tyto změny na hranici měřitelnosti, můžeme říci, že zahřáté vzorky s PTFE matricí jsou na vzduchu stabilní, stejně jako tomu bylo i u vzorků nezahřátých.

### 3.3.5 Stabilita Ag nanokompozitů deponovaných pomocí GAS

Provedli jsme výzkum stability také pro Ag nanočástice deponované pomocí GAS, které jsme nanášeli na naprašovaný Nylon a naprašovaný PTFE. Vrstvu Ag nanočástic deponovanou 5 minut jsme nechali opět buď bez překryvu, nebo jsme ji překrývali stejným polymerem o tloušťkách 5, 10 a 20 nm. Deponované vrstvy jsou schematicky znázorněny na [obrázku 68](#) (pro některá měření SEM jsme nadeponovali nepřekryté vrstvy také s 2 minutovou depozicí Ag nanočástic, abychom mohli lépe pochopit fyzikální jevy ve vrstvě, na tento kratší depoziční čas bude v textu upozorněno).



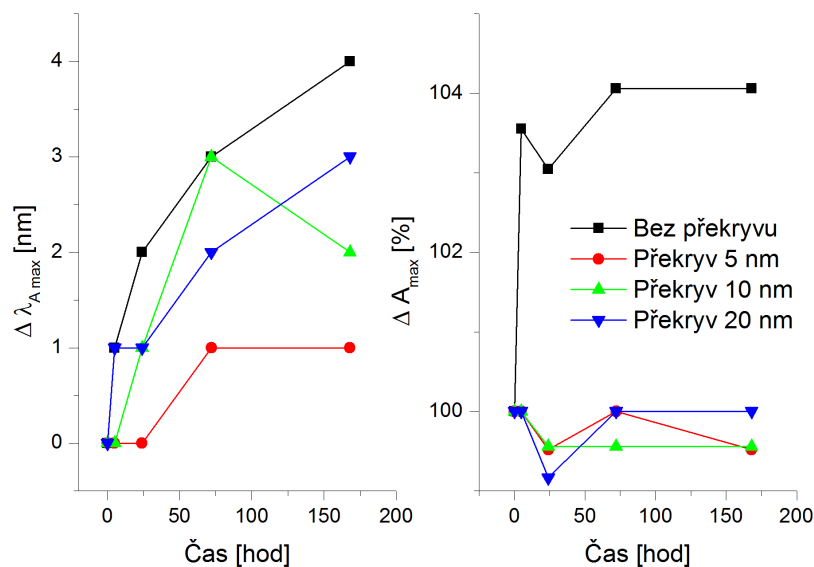
Obrázek 68: Schéma nanokompozitních vrstev s Ag nanočásticemi deponovanými pomocí GAS pro výzkum stability.

Na [obrázku 41](#) bylo ukázáno, že depoziční rychlost roste s časem: ačkoliv po určité době dojde k její relativní stabilizaci, odchylka v množství nadeponovaného materiálu je přibližně 20% za hodinu. Jak bylo ukázáno na [obrázku 35](#), intenzita píku anomální optické absorpce závisí na množství částic, poloha nikoli. I když jsme se snažili deponovat vzorky co nejrychleji za sebou, nemohli jsme se z tohoto důvodu nedopustit odchylek v intenzitě píku anomální optické absorpce mezi jednotlivými vzorky. Z tohoto důvodu budeme při studiu stability Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS uvádět relativní změny v poloze a intenzitě píku anomální optické absorpce, které nám dají jednoznačnou informaci o stabilitě deponovaných povrchů.

## Stabilita na vzduchu

Proměřili jsme stabilitu Ag nanočástic v Nylonové a PTFE matrici na vzduchu, kdy jsme UV-Vis spektra měřili opět s odstupem času 5 hodin, 1 den, 3 dny a nakonec 7 dní.

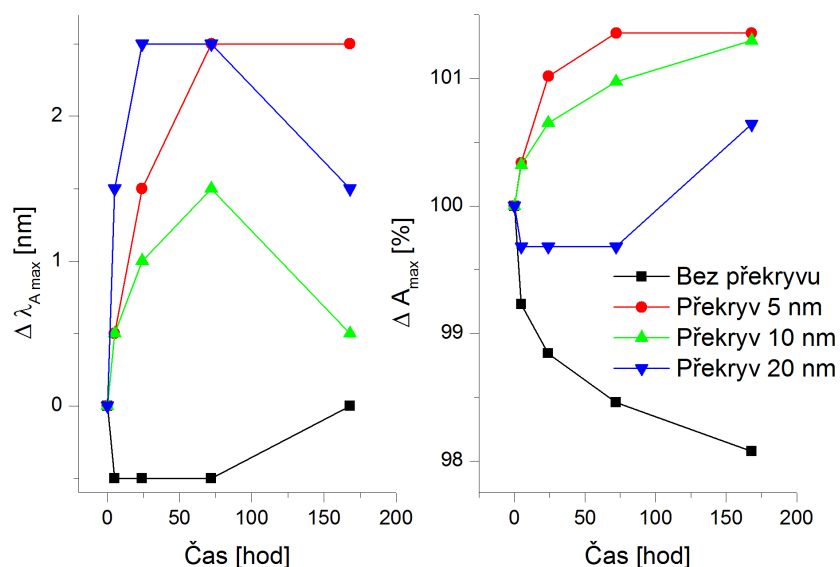
Z [obrázku 69](#), kde jsou vyneseny změny poloh a intenzit píků anomální optické absorpce pro případ **Nylonové matrice**, je patrné, že poloha píku je na vzduchu stabilní: v případě nepřekrytého vzorku pouze došlo k posunu o 4 nm, což je výrazně menší posun, než tomu bylo u Ag nanoostrůvků (viz [obrázek 54](#)). Je vidět, že intenzita je stabilní až na nepřekrytý vzorek, který se však stabilizuje již po 5 hodinách od depozice.



Obrázek 69: Změna polohy a relativní intenzity píků anomální optické absorpce Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS v Nylonové matrici – stabilita na vzduchu.

Totéž jsme proměřili pro **PTFE matrici**. Změna maxim a intenzit píků anomální optické absorpce je zanesena na [obrázku 70](#), ze kterého vidíme, že

v případě PTFE jsou Ag nanočástice na vzduchu mírně stabilnější, než tomu bylo v případě naprašovaného Nylonu, kdy jsou změny intenzit a poloh přibližně poloviční a na hranici detekovatelnosti. Při porovnání s Ag nanoostrůvky (viz [obrázek 55](#)) vidíme, že změny u Ag nanočástic jsou znatelně menší.

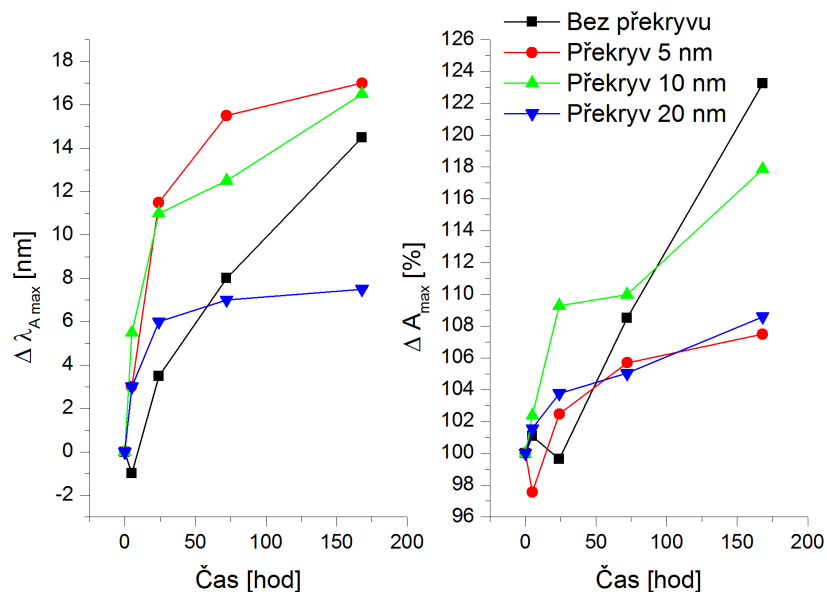


Obrázek 70: Změna polohy a relativní intenzity pík anomální optické absorpce Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS v PTFE matrici – stabilita na vzduchu.

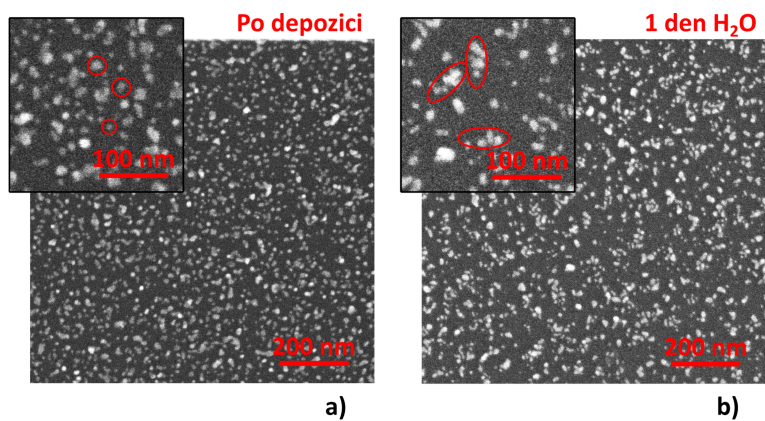
### Stabilita ve vodě

U připravených nanokompozitů s **Nylonovou matricí** jsme proměřili také stabilitu ve vodě. Jak je vidět z [obrázku 71](#), ani 20 nm silný překryv naprašovaného Nylonu nedokázal vrstvu stabilizovat, což je v souladu s měřením na ostrůvcích, kdy také ani nejsilnější překryv nedokázal vrstvu stabilizovat (viz [obrázek 56](#)). Naměřená UV-Vis spektra odpovídají změnám morfologie určené pomocí SEM. Jak je vidět na [obrázku 72](#), na kterém je tenčí vrstva Ag nanočástic deponovaná 2 min na Nylon, a to bez překryvu, před a po vystavení vodě, při působení vody došlo ke shlukování

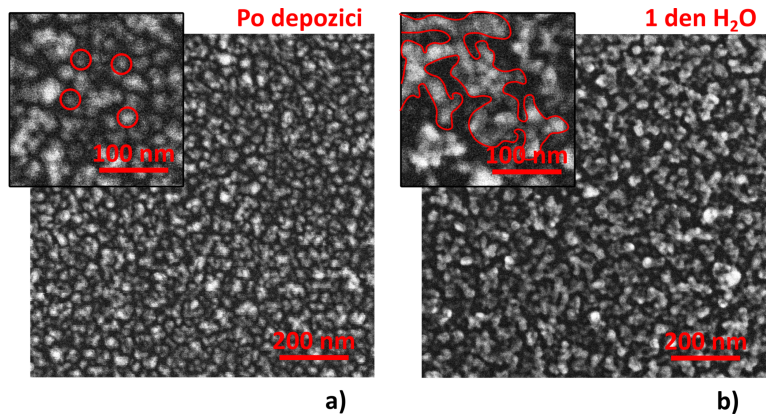
materiálu. Z *obrázku 73* je zřejmé, že stejný efekt nastal i v případě tlustší vrstvy s 20 nm překryvem.



Obrázek 71: Změna polohy a relativní intenzity pík anomální optické absorpce Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS v Nylonové matrici – stabilita ve vodě.

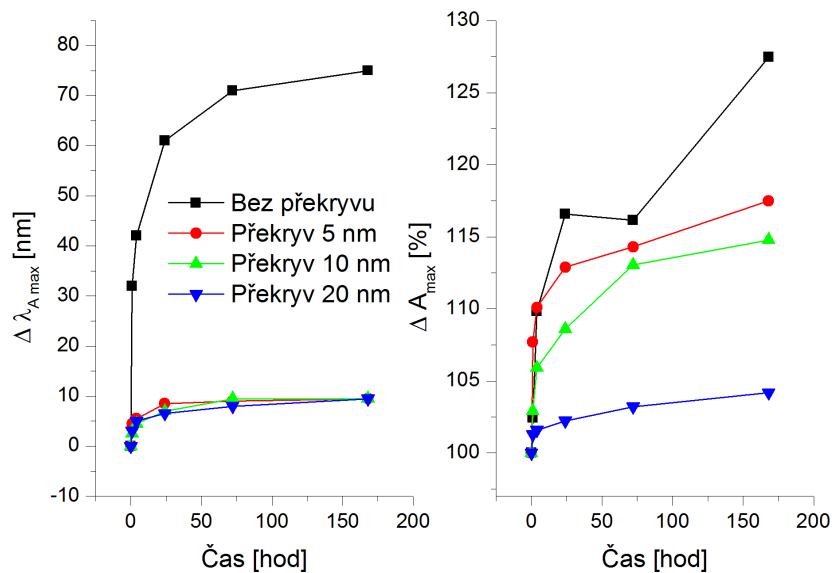


Obrázek 72: SEM na tenčí vrstvě (2 min depozice) Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS na Nylonu bez překryvu a) před a b) po vystavení vodě na 1 den.



Obrázek 73: SEM na vrstvě Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS v Nylonové matrici s 20 nm překryvem a) před a b) po vystavení vodě na 1 den.

Naopak v případě **PTFE matrice** je z [obrázku 74](#) zřejmé, že ke stabilizaci došlo, když byl použit překryv naprašovaného PTFE, což je v souladu s měřeními na Ag ostrůvcích, kdy PTFE překryv stabilizoval vrstvu také velmi dobře (viz [obrázek 59](#)).



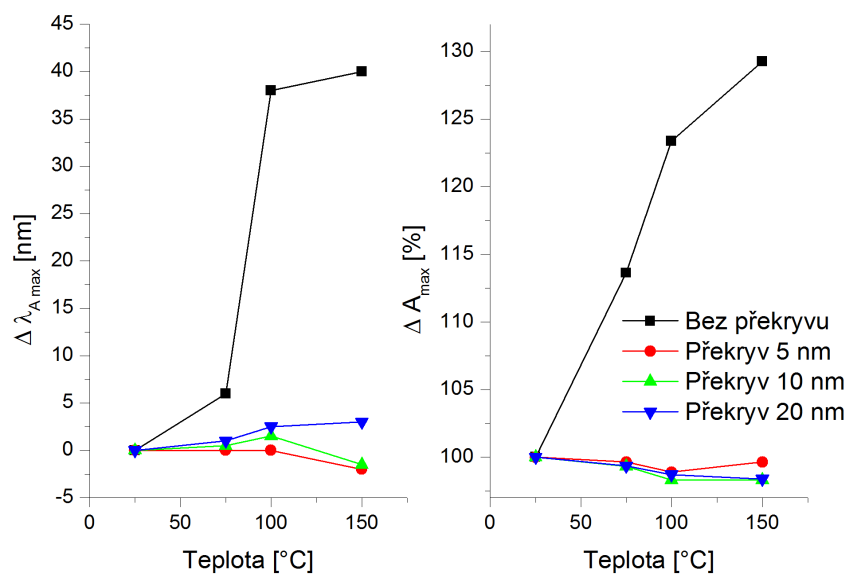
Obrázek 74: Změna polohy a relativní intenzity píků anomální optické absorpce Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS v PTFE matrici – stabilita ve vodě.

Nicméně změny polohy absorpčního píku a jeho intenzity závisí na tloušťce překryvové vrstvy. Zatímco vlnovou délku dokázal stabilizovat již 5 nm tenký překryv, u intenzity píku anomální absorpce byl nutný 20 nm silný překryv, kdy nebyla pozorována ani žádná změna v morfologii vrstev.

### ***Teplotní stabilita***

Proměřili jsme také teplotní stabilitu připravených nanokompozitů, kdy jsme vzorky opět zahřivali postupně na teploty 75 °C, 100 °C a 150 °C.

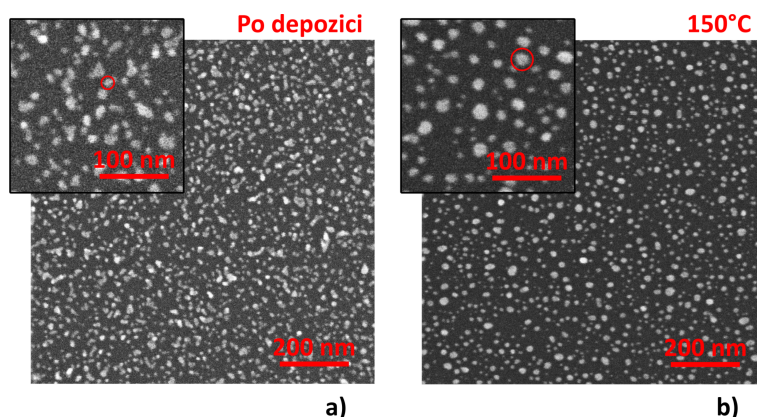
Z [obrázku 75](#), kde jsou vyneseny změny poloh a intenzit píků anomální optické absorpce Ag nanočástic na Nylonu a v **Nylonové matrici** v závislosti na teplotě, vidíme, že nepřekryté vzorky vykazují velký posun jak v poloze píku anomální optické absorpce, tak i v jeho intenzitě.



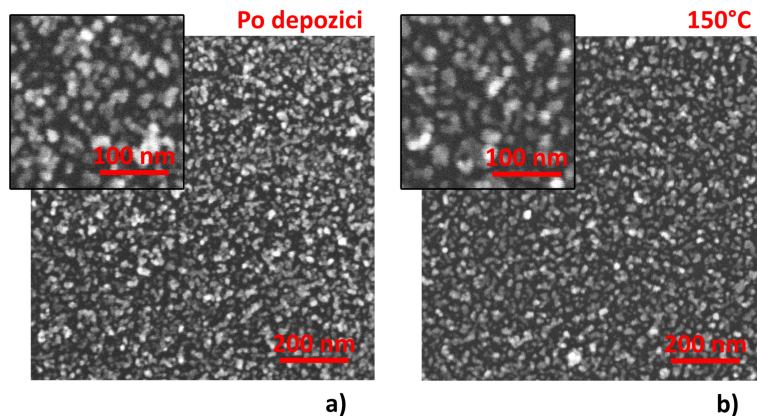
Obrázek 75: Změna polohy a relativní intenzity píků anomální optické absorpce Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS v Nylonové matrici – teplotní stabilita.

Důvodem těchto změn je slévání nanočástic, které vidíme na [obrázku 76](#) na SEM snímku nepřekrytého vzorku Ag nanočástic deponovaných 2 minuty před a po

vystavení teplotě 150 °C. Pro stabilizaci vrstvy ale stačila pouze 5 nm silná vrstva Nylonu, což je v souladu se měřeními SEM, které vidíme na [obrázku 77](#), a které neindikují žádné změny v morfologii vzorků před a po zahřátí.



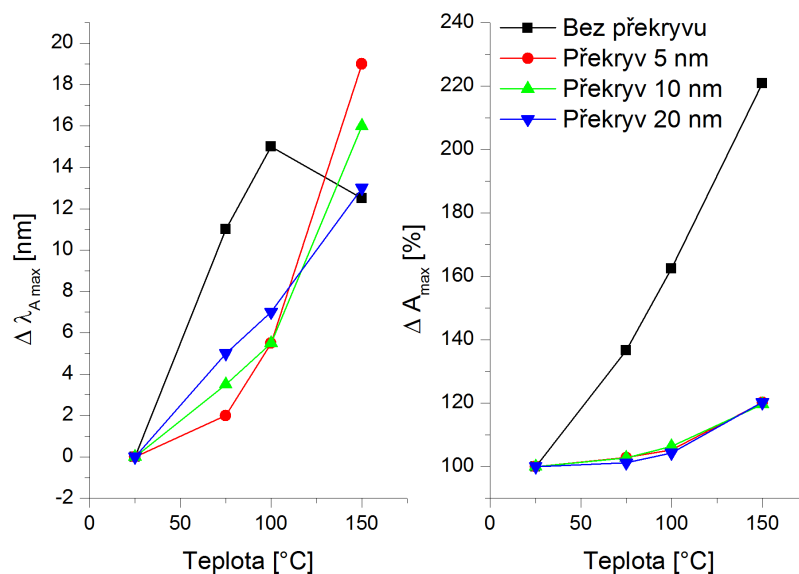
Obrázek 76: SEM na tenčí vrstvě (2 min depozice) Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS na Nylonu bez překryvu a) před a b) po vystavení teplotě 150 °C.



Obrázek 77: SEM na vrstvě Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS v Nylonové matrici s 5 nm překryvem a) před a b) po vystavení teplotě 150 °C.

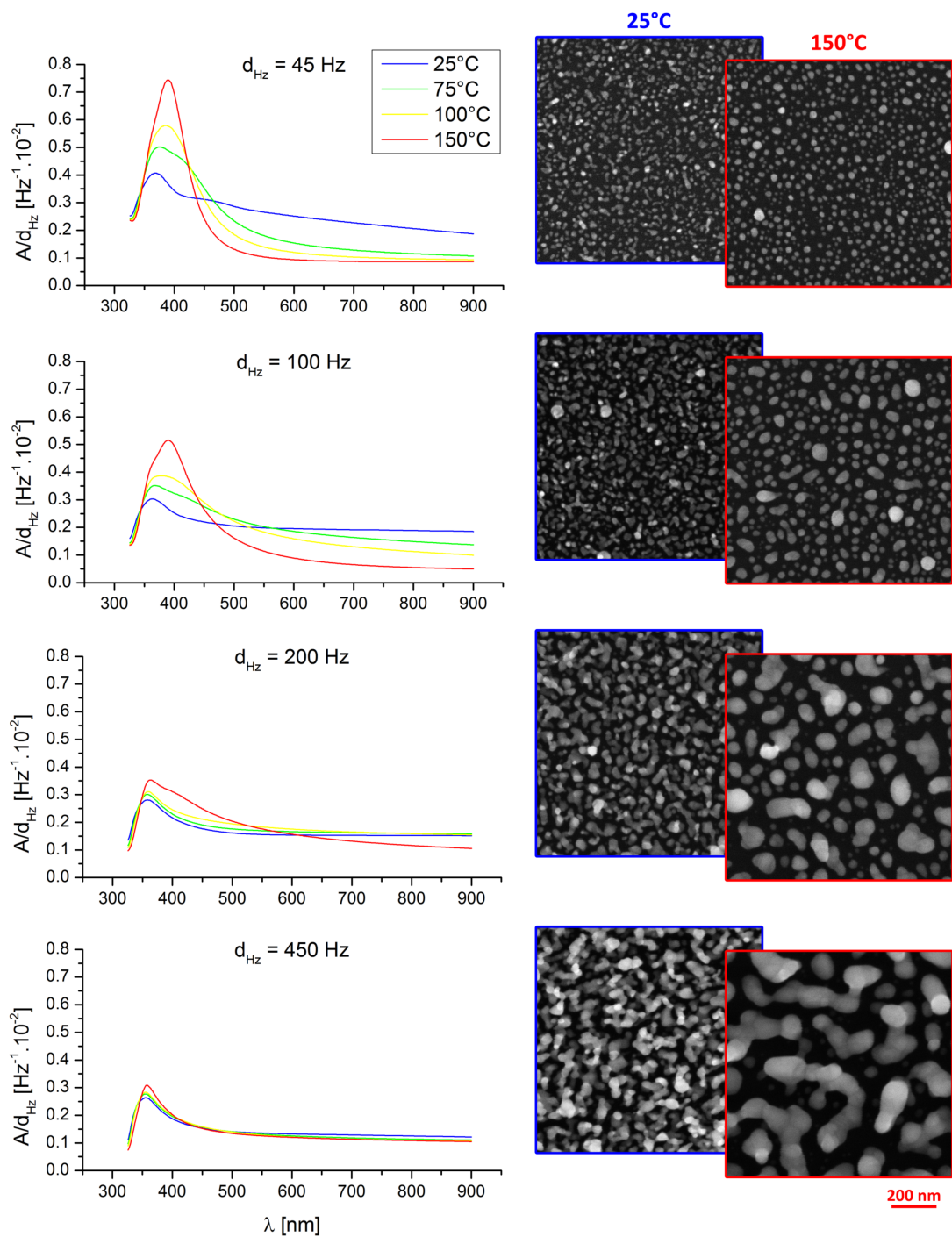
Stejný experiment jsme provedli s **matricí PTFE**. Z grafů na [obrázku 78](#) vidíme, že ani 20 nm vrstva PTFE nedokázala stabilizovat vrstvu Ag nanočástic, stejně jako tomu bylo v případě Ag nanostrůvků (viz [obrázek 65](#)). U nepřekrytého vzorku došlo také ke slévání nanočástic, stejně jako u naprašovaného Nylonu. Mírné

slévání nanočástic jsme pozorovali i u překrytého vzorku. Zajímavější však byla velká změna intenzity anomální optické absorpce, kdy se pík zvýšil na 2,2 násobek původní hodnoty.



Obrázek 78: Změna polohy a relativní intenzity píků anomální optické absorpce Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS v PTFE matrici – teplotní stabilita.

Tento efekt jsme se rozhodli prostudovat blíže v následujících experimentech. V těchto experimentech jsme nadeponovali různé množství nanočástic pomocí GAS na substrát PTFE. Množství nanočástic jsme v tomto případě vyjádřili jako frekvenční posun QCM (vzdáleného 55 cm od výstupní štěrbině), přičemž připravované vzorky odpovídaly posunům frekvence 45 Hz, 100 Hz, 200 Hz a 450 Hz. Připravené vzorky jsme následně zahřáli na 10 minut postupně na 75 °C, 100 °C a 150 °C, kdy jsme po každém zahřátí změřili UV-Vis spektrum. SEM jsme měřili jednak na nezahřátých vzorcích, jednak na vzorcích zahřátých na 150 °C. Na [obrázku 79](#) vidíme UV-Vis spektra a příslušné SEM snímky vzorku před zahřátím a po zahřátí. Na osu y v grafech zobrazujících UV-Vis spektra jsme vynesli absorbanci normovanou na tloušťku vrstvy v jednotkách Hz – tato jednotka je tudíž přímo



Obrázek 79: UV-Vis spektra (vlevo), kde je na ose y vynesena normalizovaná absorbance na množství depozitu (100 Hz), a SEM (vpravo) při zahřívání vrstev (na 75 °C, 100 °C a 150 °C) Ag nanočástic depozovaných pomocí GAS v závislosti na množství depozitu (100 Hz odpovídá přibližně 5 minutové depozici).

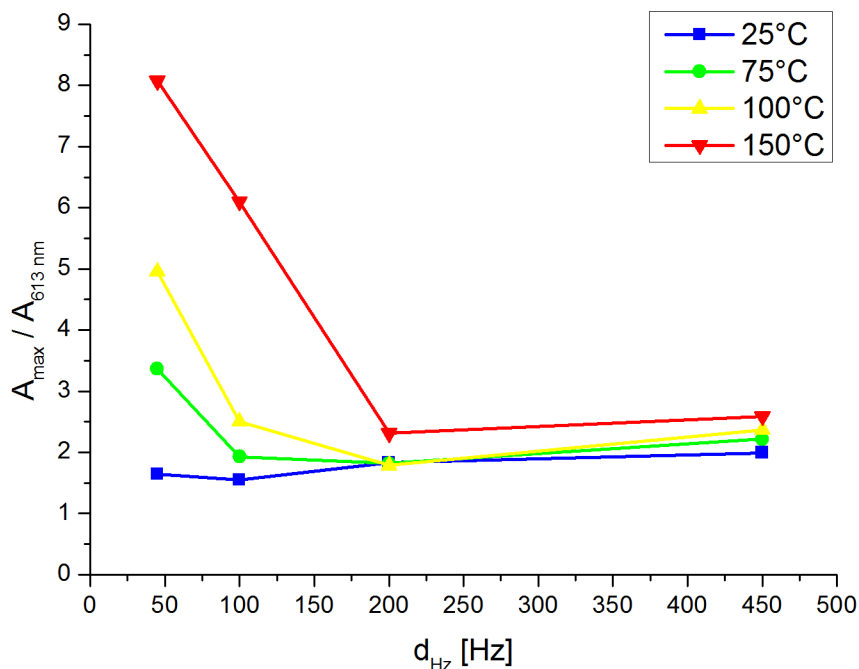
úměrná absorpčnímu koeficientu (viz *vzorec (3)*), který vyjadřuje schopnost látky absorbovat světlo. Ze spekter je jasně vidět, že k největšímu zvětšení píku absorpčního koeficientu došlo v případě nejtenčí vrstvy, naopak u vrstvy nejsilnější bylo zvětšení mizivé. Ze SEM v případě vzorku s nejmenším počtem nanočástic (frekvenční posun 45 Hz) vidíme, že po zahřátí jsou nanočástice téměř všechny stejně velké a mají kruhový tvar. V případě vzorku s množstvím materiálu odpovídajícím frekvenčnímu posunu 100 Hz jsou nanočástice po zahřátí stále izolované, ale mají již rozdílné tvary a různou velikost. Tento rozdíl ve velikostech a v tvarech nanočástic se u zahřátých vzorků dále stupňuje s rostoucím depozičním časem, až nakonec dojde ke vzniku sítí spojených nanočástic, jak vidíme na SEM nejtlustší vrstvy (frekvenční posun 450 Hz). Ze SEM také vidíme, že částice jsou po zahřátí tím větší, čím větší bylo původní množství nadeponovaných Ag nanočástic.

Na *obrázku 80* je vynesena relativní velikost píku anomální optické absorpce, která byla spočtena jako maximum absorbance ku hodnotě absorbance v bodě  $\lambda = 613$  nm, což je medián daných spekter. Z grafu vidíme, že se pik anomální optické absorpce při zahřátí na 150 °C zvýšil u nejtenčího vzorku téměř na pětinasobek, zatímco v případě nejtlustšího vzorku, tj. vzorku, kde bylo před zahřátím nejvíce Ag nanočástic, zůstal téměř na stejné hodnotě.

Pro vzorek 100 Hz jsme z distribuce nanočástic spočítali objem materiálu na SEM o ploše 100 x 100 nm, kdy jsme uvažovali kulové nanočástice. V případě nezahřátého vzorku jsme se dostali na objem materiálu  $(3,9 \pm 1,2) \cdot 10^6$  nm<sup>3</sup> v případě zahřátého na hodnotu<sup>11</sup>  $(4,1 \pm 1,2) \cdot 10^6$  nm<sup>3</sup>. Toto měření naznačuje, že si částice při slévání nejspíše zachovaly svůj kulový tvar. Tomu napovídá i srovnání s článkem [16], kde byla modelována extinkční spektra pro stříbrné částice jednak kulového tvaru o poloměru 30 nm, která měla absorpční maximum okolo 370 nm, jednak pro zploštělé částice, kdy se s klesající tloušťkou při zachování stejného objemu částic posouvalo absorpční maximum k vyšším vlnovým délkám, což se v našem případě neděje.

---







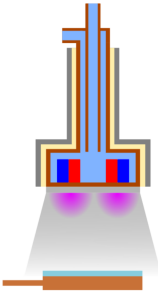
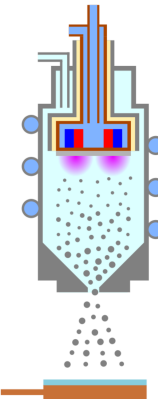
<sup>11</sup> Chyba byla odhadnuta z rozdílu dvou měření, kdy jsme se v prvním případě snažili fitovat nedokonalé kulaté částice kruhem, v druhém případě dvěma kruhy.



Obrázek 80: Závislost relativní velikosti piků anomální optické absorpce na množství materiálu. Velikost piků zhruba udává, kolikrát je absorpční maximum větší než „průhledná“ část vzorku.

### 3.3.6 Shrnutí výzkumu stability Ag nanočástic deponovaných pomocí magnetronového naprašování a pomocí GAS

V minulých dvou podkapitolách jsme se podrobně zabývali stabilitou vrstev deponovaných jednak pomocí magnetronového naprašování, jednak pomocí nanočásticového zdroje, a tudíž přesně víme, co se s vrstvami děje při působení teploty nebo při působení vody – to nás zajímalo z hlediska fyzikálního. Pro technické uplatnění je však třeba znát pouze informaci, zda a za jakých podmínek je vrstva stabilní. Na *obrázku 81* vidíme srovnávací tabulku stability deponovaných vrstev, která vychází z měření v minulé kapitole. V tabulce je zanesen také minimální překryv (pro vrstvu bez překryvu píšeme 0 nm), který stabilizuje vrstvu.

		1 týden	1 den	150 °C
				
				
	<b>Nylon</b>	✓ 0 nm	✗	✓! 5 nm Jen UV-Vis (utvoření větších částic)
	<b>PTFE</b>	✓ 0 nm	✓ 5 nm	✗
	<b>Nylon</b>	✓ 0 nm	✗	✓ 5 nm
	<b>PTFE</b>	✓ 0 nm	✓ 20 nm 10 nm (150 min v H <sub>2</sub> O)	✗! Zvyšuje se pík optické absorpce

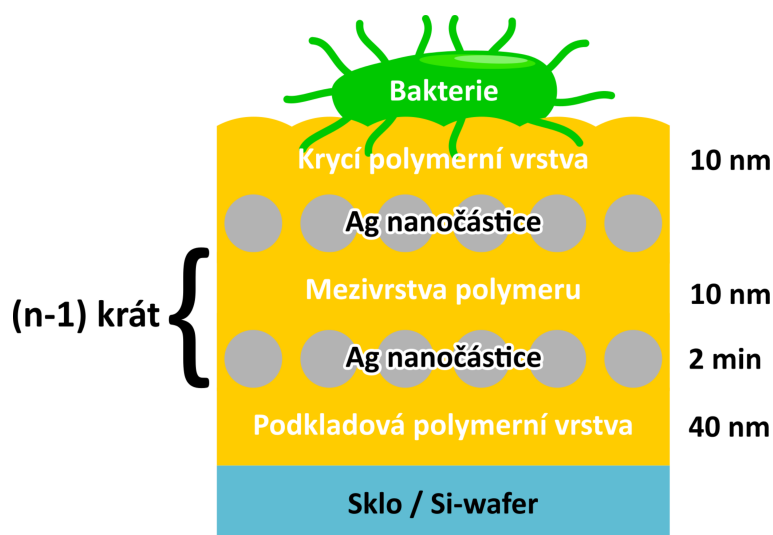
Obrázek 81: Srovnání stability Ag nanokompozitů deponovaných pomocí magnetronového naprašování a GAS. Zelené znaménko znamená, že vrstva byla stabilní - pod ní je zapsána minimální tloušťka překryvové vrstvy zajišťující stabilitu.

Výsledky stability můžeme shrnout následovně:

- Nanokompozity s Nylonem nejsou stabilní ve vodě, naopak jsou stabilní při vysoké teplotě, kdy postačuje pouze 5 nm překryv (u nanoostrůvků však dochází sporadicky k tvorbě větších nanočástic).
- Nanokompozity s PTFE nejsou stabilní při vysoké teplotě 150 °C, zatímco jsou stabilní ve vodě, ale u Ag nanočástic musíme použít silnější překryv než v případě nanoostrůvků.

### 3.4 Antibakteriální povrchy

V předchozích kapitolách jsme zkoumali vlastnosti a stabilitu nanokompozitů, nyní těchto výsledků využijeme pro přípravu povrchů s antibakteriálním potenciálem. Tvořili jsme vícevrstevné nanokompozity na bázi Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS. Na [obrázku 82](#) jsou schematicky znázorněny deponované vrstvy: podkladová vrstva polymeru byla silná 40 nm, vrstvy nanočástic byly deponovány 2 minuty, mezivrstvy a vrstva krycí měly tloušťku 10 nm<sup>12</sup>. Zkoumali jsme antibakteriální účinek v závislosti na počtu vrstev pomocí dvou metod: difúzního diskového testu a dilučního testu v bujónu.



Obrázek 82: Schéma vrstev deponovaných pro antibakteriální testy.

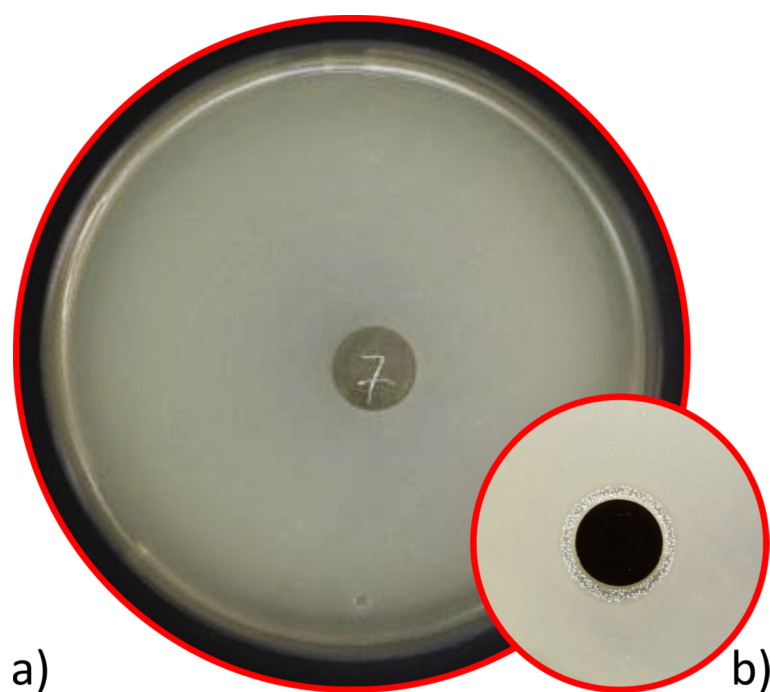
#### 3.4.1 Difúzní diskové testy

Jako první jsme provedli difúzní diskový test, který byl představen v [kapitole 2.3.1](#). Použili jsme bakterii *Escherichia coli*. Test jsme provedli na vícevrstevnatých nanokompozitech Ag nanočástic v PTFE v počtu 1, 2 nebo 5 vrstev.

<sup>12</sup> Součástí dilučního testu je inkubace v roztoku 150 min, z [kapitoly 3.3.5](#) víme, že v tomto čase po namočení byl ještě stabilní vzorek s 10 nm překryvem.

Na [obrázku 83a](#), kde je uveden výsledek testu pro pětivrstvý vzorek, vidíme, že nedošlo k vytvoření inhibiční zóny, tudíž PTFE vrstvy v tomto testu neprokázaly antibakteriální potenciál.

Stejný test jsme pro srovnání provedli pro 15 vrstev Ag nanočástic v Nylonu. Na [obrázku 83b](#) vidíme, že v případě Nylonu se vytvořila viditelná inhibiční zóna, u vzorku byl tedy prokázán antibakteriální potenciál.



Obrázek 83: Difúzní test na povlaku a) s 5 vrstvami Ag nanočástic v PTFE matrici ve srovnání b) s 15 vrstvami Ag nanočástic v Nylonu.

Difúzní test se většinou používá pro testování antibiotik, které jsou rozpustné ve vodě, díky čemuž se účinná látka rozpustí ve vlhkém agaru a může difundovat. Z [kapitoly 3.3.5](#) víme, že Nylon oproti PTFE není stabilní ve vodném prostředí, ve kterém se rozpouští a uvolňuje do něj Ag nanočástice, které jsou samy o sobě toxické pro bakterie, ale bohužel jsou toxické i pro ostatní živé organismy včetně člověka, což znemožňuje tyto vrstvy použít například pro pokrývání implantátů.

Naproti tomu z [kapitoly 3.3.2](#) víme, že vícevrstevnaté nanokompozity s Ag nanočásticemi v PTFE matrici jsou vysoce hydrofobní. Díky tomu se voda obtížněji dostává dovnitř vrstvy, což je potřebné pro uvolňování Ag<sup>+</sup> iontů (viz chemická reakce (1)). Abychom tuto hypotézu potvrdili, rozhodli jsme se provést diluční test v bujónu.

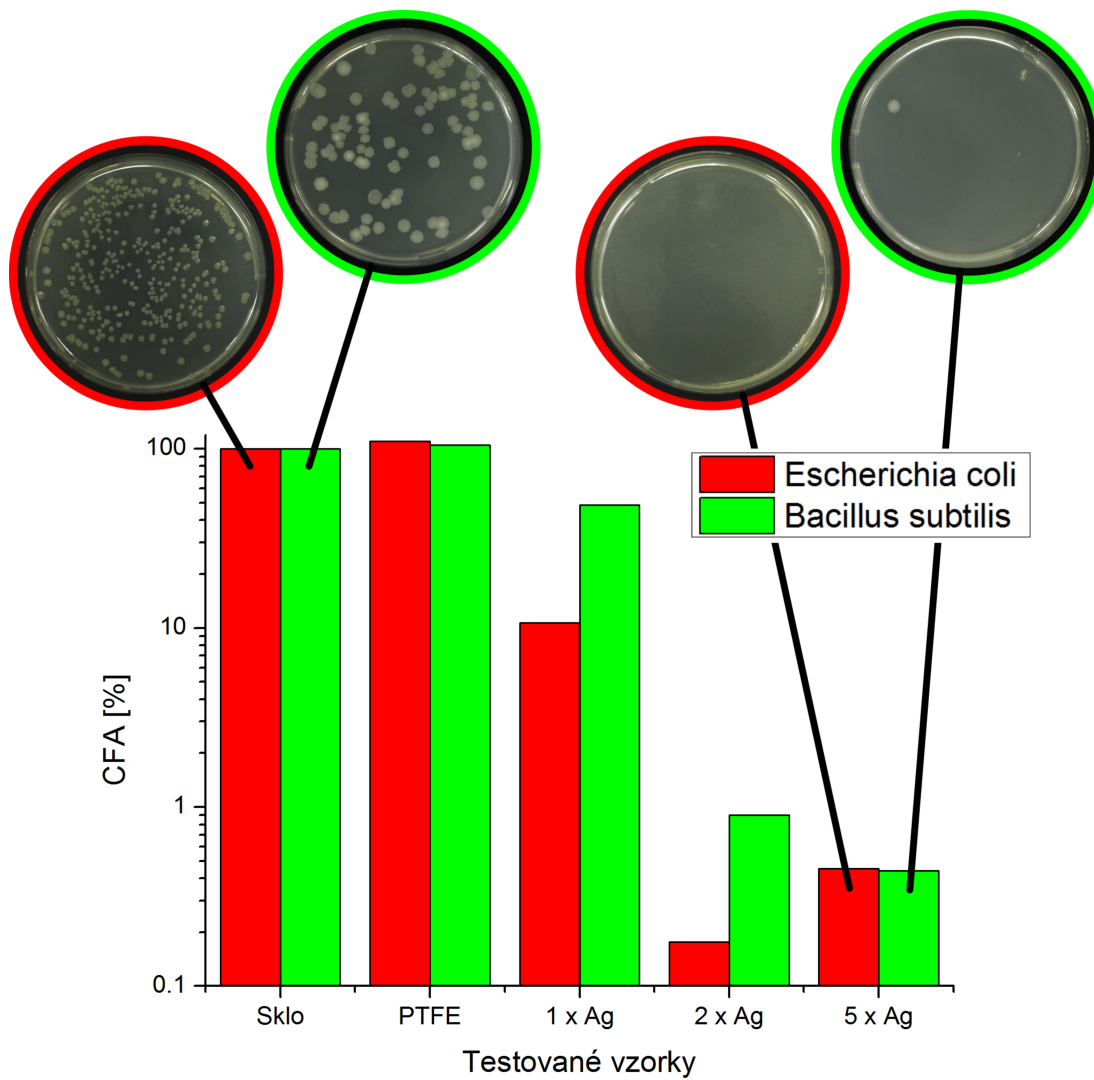
### 3.4.2 Diluční test v bujónu

Diluční test v bujónu, který byl představen v [kapitole 2.3.2](#), jsme prováděli na multivrstvách Ag nanočástic v PTFE matrici v počtu 1, 2 a 5 vrstev, ale také na skle (negativní kontrola) a na samotné vrstvě PTFE. Pro experimenty jsme použili jednak bakterii *Escherichia coli*, jednak *Bacillus subtilis*. Na [obrázku 84](#) jsou vyneseny hodnoty CFA (jednotka byla definována pomocí vzorce (8)) pro testované vzorky. Vidíme, že vrstva Ag nanočástic byla schopna již v jedné vrstvě snížit koncentraci živých bakterií *Escherichia coli* oproti sklu bez nanočástic (negativní kontrole) desetinásobně, zatímco u bakterie *Bacillus subtilis* jsme se dostali k úbytku na polovinu. V případě dvou vrstev Ag nanočástic již došlo ke značnému úbytku bakterií v obou případech, a to o dva řády. Na [obrázku 84](#) jsou také vyfotografovány agarové plotny, na které byly nanášeny bakterie po inkubaci se vzorkem se shodným výsledným ředěním 1/10<sup>6</sup>. Zatímco po inkubaci se sklem jsou agarové plotny celé pokryty bakteriemi, v případě inkubace s pětivrstevným vzorkem vidíme pouze jednu kolonii bakterií u *Bacillus subtilis*<sup>13</sup>.

Vzorky Ag nanočástic v PTFE matrici ukázaly v dilučním testu velký antibakteriální potenciál, zatímco v difúzním testu vůbec neuspěly. To je způsobeno zřejmě lepším kontaktem s kapalinou, vliv může mít i přítomnost soli ve fyziologickém roztoku. Vzhledem k tomu, že vzorky byly inkubovány právě ve fyziologickém roztoku, dostáváme informaci o tom, jak se mohou vrstvy chovat uvnitř pacientova těla. Z tohoto důvodu můžeme usuzovat, že vzorky Ag nanočástic v PTFE mají možný aplikační potenciál v lékařství.

---

<sup>13</sup> Vlastní měření nízké koncentrace bakterií se provádí při menším ředění, proto se testu říká diluční (ředící). Přesnost metody závisí na správném zvolení ředění, kdy se snažíme dosáhnout většího počtu kolonií na agaru.



Obrázek 84: Výsledky dilučního testu v bujónu pro bakterie *Escherichia coli* a *Bacillus subtilis*.

## 4 Shrnutí dosažených výsledků

V *kapitole 3.1* jsme nejdříve charakterizovali substráty naprašovaný Nylon a naprašovaný PTFE z hlediska topografie, chemického složení a smáčivosti (povrchové energie). Zjistili jsme, že substráty mají velmi odlišné chemické složení, jak je dokumentováno v *tabulce 2*, kdy Nylon je bohatý na dusík a kyslík, zatímco PTFE na fluor. Zjistili jsme, že oba substráty jsou hladké, proto smáčivost vychází pouze z rozdílného chemického složení – kontaktní úhel u Nylonu vyšel  $(40 \pm 5)^\circ$ , zatímco u PTFE  $(110 \pm 5)^\circ$ .

V *kapitole 3.2* jsme srovnali dvě rozdílné techniky pro depozici Ag nanočástic – magnetronové naprašování a depozici pomocí GAS.

Tyto dvě techniky se významně liší v závislosti morfologie deponovaných tenkých vrstev na depozičním čase. Zjistili jsme, že vrstvy připravené pomocí GAS se skládají z jednotlivých nanočástic i při delším depozičním čase, kdy vytvoří porézní strukturu. V případě magnetronového naprašování se s rostoucím depozičním časem, tedy s přibývajícím množstvím stříbra na substrátu, nejdříve vytvoří izolované nanočástice, poté kovová síť a nakonec spojitá vrstva, což bylo ukázáno i v jiných pracích, které zkoumají počáteční stádia růstu kovových vrstev (například v [55]).

Tento rozdíl je daný hlavně odlišnými mechanismy v tvorbě nanočástic. V případě magnetronového naprašování tvorba nanostruktur vychází z povrchové difúze Ag atomů, které byly adsorbovány na povrchu substrátu. V případě depozice pomocí GAS jsou vrstvy tvořeny nanočásticemi zformovanými v objemu v agregační komoře nanočásticového zdroje, které dopadají na substrát ve formě svazku nanočástic. Tento rozdíl ve způsobu tvorby nanočástic má významné důsledky pro možné aplikace těchto dvou technik. Hlavní výhodou magnetronového naprašování je možnost tvořit povrchy s různými velikostmi částic a tvary nanostruktur. Hlavní nevýhodou je nemožnost nezávisle měnit velikost a množství deponovaných nanočástic. Typickým příkladem, kde je tento fakt závažnou nevýhodou, je tvorba

vrstev s laditelnou intenzitou píku anomální optické absorpce při dané vlnové délce. Naproti tomu použití GAS pro depozici vrstev s Ag nanočásticemi umožňuje měnit množství nanočástic nezávisle na jejich velikosti. Jak bylo dokázáno v jiných výzkumech, velikost nanočástic tvořených pomocí GAS může být v rámci určitých mezí laděna pomocí změn depozičních parametrů, například pracovním plynem, délkou agregační komory, tlakem a průtokem pracovního plynu nebo napájecím proudem magnetronu [54], [62] a [63].

Jiná důležitá odlišnost mezi těmito dvěma studovanými metodami je role materiálu substrátu. Jak bylo ukázáno v případě naprašovaného Nylonu a PTFE, materiál substrátu má velký význam na výsledné vlastnosti naprašovaných Ag vrstev. To znamená, že depoziční proces musí být laděn pro každý materiál substrátu. Naopak u nanočásticového zdroje není morfologie vrstev Ag nanočástic významně závislá na materiálu substrátu. Nicméně materiál substrátu ovlivňuje množství Ag nanočástic ve vrstvě.

V neposlední řadě se obě studované metody liší v topografii povrchů. Bylo zjištěno, že v případě naprašovaného stříbra nanočástice rostou směrem do strany a drsnost povrchu je relativně nízká. Na druhou stranu v případě depozice Ag nanočástic pomocí GAS je vrstva daleko drsnější a porézní, což může být jednou z výhod pro depozici povrchů vyžadujících vyšší drsnost (například pro přípravu materiálů s laditelnou smáčivostí, jak bylo ukázáno v této práci). Nicméně dle výsledků v [54] a [63] jsou velikost a množství nanočástic deponovaných pomocí GAS velmi ovlivněny historií používání terče v nanočásticovém zdroji. Například bylo pozorováno, že pro životnost terče od 0,1 kWh do 0,7 kWh se distribuce velikostí nanočástic kontinuálně posunuje k větším velikostem. Pro životnost větší než 0,8 kWh se distribuce velikostí nanočástic náhle změní, nanočástice jsou výrazně menší a jejich depoziční rychlost klesne. Tyto změny mohou být vysvětleny jednak změnou magnetického pole v důsledku ztenčování terče v místě erozní dráhy, jednak změnou tvaru erozní dráhy, což ovlivňuje účinnost odprašování.

Další aspekt, který může být možným nedostatkem při použití GAS, je relativně malá homogenní deponovaná stopa. Při charakterizaci nanočásticového

zdroje jsme naměřili maximum depoziční rychlosti při 50 Pa, což ale nemusí být skutečné maximum kvůli nehomogenitám v proudění nebo kvůli aerodynamickému zaostřování, kdy může většina deponátu dopadat mimo střed, kde zkoumáme depoziční rychlost.

Posledním aspektem GAS zdrojů je omezená plocha, na kterou je možné deponovat. Jelikož jsou nanočástice deponované pomocí GAS ve formě rozbíhavého svazku, pokrytí větších ploch je možné jen při větších vzdálenostech mezi výstupní štěrbinou GAS zdroje a substrátem, což má za následek snížení depoziční rychlosti. Další možností, jak pokrýt větší plochu, by bylo posouvání substrátu pod nanočásticovým zdrojem.

V *kapitole 3.3* jsme rozebrali základní vlastnosti nanokompozitů a provedli jsme výzkum jejich stability.

Zjistili jsme, že lze vrstvu s oběma typy Ag nanočástic překrýt bez změny morfologie nanočástic. U nanokompozitů s Ag nanočásticemi deponovanými pomocí GAS se hodnoty drsnosti a kontaktního úhlu vody zvyšovaly s depozičním časem, zatímco u Ag nanostrůvků se drsnost neměnila, což odpovídá faktu, že topografie částic ovlivňuje topografii výsledné vrstvy. Tomu odpovídá i závislost kontaktního úhlu vody, kdy jsme u Ag nanočástic deponovaných pomocí GAS v PTFE matrici dosáhli superhydrofobního charakteru, zatímco u Ag nanostrůvků byl kontaktní úhel vody srovnatelný s vrstvou naprašovaného PTFE. Ověřili jsme možnost tvořit vícevrstevné povrchy, u kterých se pík anomální optické absorpce zvyšoval lineárně, což otevírá možnosti pro tvorbu povrchů s laditelnými optickými vlastnostmi.

Pík anomální optické absorpce stříbrných nanočástic deponovaných pomocí magnetronového naprašování se zúžil a zvýšil poté, co byly nanočástice překryty krycí vrstvou – to může být vysvětleno pomocí indexu lomu okolního prostředí. Musíme však podotknout, že tloušťka prostředí, tj. 5-20 nm, je velmi tenká, díky čemuž není vyloučeno, že pík anomální optické absorpce může ovlivňovat i okolí povlaku, tedy podložní sklo na straně jedné a vzduch na straně druhé. Již bylo dokázáno, že na izolované nanočástice substrát vliv má [64], [65], otázkou je, zda-li

může mít podložní substrát vliv i na nanočástice zabudované ve velmi tenkém nanokompozitu, tento fakt může být předmětem dalšího zkoumání.

Připravované vzorky byly testovány i s ohledem na jejich časovou stabilitu, stabilitu ve vodném prostředí a teplotní stabilitu. Bylo zjištěno, že překrytí Ag nanostrůvků i Ag nanočástic vrstvou naprašovaného Nylonu nebo PTFE má výrazný stabilizační efekt. Avšak zatímco jak naprašovaný Nylon, tak i naprašovaný PTFE zvýšil stabilitu Ag nanostrůvků i nanočástic na vzduchu, v případě teplotní stálosti a stability ve vodě byly pozorovány některé rozdíly jak mezi typem nanočástic, tak i typem překryvové matrice.

V případě stability ve vodném prostředí se ukázalo, že větší stabilizační efekt měl naprašovaný PTFE než naprašovaný Nylon. Tento rozdíl je možné přičíst na vrub odlišné smáčivosti těchto dvou materiálů: zatímco naprašovaný Nylon je hydrofilní, tj. velmi smáčivý, naprašovaný PTFE je nesmáčivý a brání tak pronikání vody do vnitřku nanokompozitu. Srovnání vrstev s naprašovanými nanostrůvků a nanočásticemi připravenými pomocí GAS ukázalo, že pro stabilizaci ve vodném prostředí je nutné nanášet tlustší překryvové vrstvy v případě nanočástic. Tento jev je možné vysvětlit odlišnou porozitou naprašovaného stříbra a vrstev nanočástic.

U teplotní závislosti vlastností připravených nanokompozitů byl naopak pozorován větší stabilizační efekt naprašovaného Nylonu než naprašovaného PTFE. Tento rozdíl může být vysvětlen jinou chemickou strukturou těchto dvou materiálů: zatímco Nylon obsahuje funkční skupiny, které jsou schopné navázat stříbro, čímž mu zabraňují v difúzi, u inertního naprašovaného PTFE k žádné vazbě nedochází a tudíž může snadněji docházet k teplotou aktivované difúzi. Velmi zajímavým jevem, který byl pozorován při zahřívání Ag nanočástic v PTFE matrici, je zúžení a zvýšení píku anomální optické absorpce v důsledku působení teploty. Tento jev by mohl být v praxi využit, kdy by zahřívání bylo součástí výrobního procesu a umožnilo by v určitém rozsahu regulovat intenzitu píku anomální absorpce.

Poslední studovanou vlastností byl antibakteriální charakter připravených vzorků, který jsme rozebrali v [kapitole 3.4](#). Cílem bylo ověřit možné použití

připravovaných nanokompozitů jako antibakteriálních povlaků. Na základě testů, které byly provedeny na nanokompozitních vrstvách Ag-naprašované PTFE, je možné konstatovat, že tento typ povlaků je schopen výrazným způsobem snížit počet dvou typů bakterií. Další experimenty v tomto směru, kdy budou zkoumány závislosti sterilizačního účinku na množství Ag, typu nanočástic a na tloušťkách vrchní vrstvy naprašovaného PTFE, jsou plánovány.

## Seznam zkratek

AFM (mikroskop atomárních sil).....	30
CFA (schopnost tvorby bakteriálních kolonií).....	39
DC (stejnsměrný proud).....	22
DDA (diskrétní dipólová aproximace).....	14
DNA (deoxyribonukleová kyselina).....	15
GAS (plynový agregační zdroj nanočástic).....	8
hCG (lidský choriogonadotropin).....	12
LSPR (lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance).....	10
OD (optická hustota).....	38
pH (potenciál vodíku).....	16
PTFE (polytetrafluoroethylen, obchodní název Teflon).....	41
QCM (krystalové mikrováhy).....	29
RF (radiofrekvenční).....	18
RMS drsnost (statistická efektivní hodnota rozdílů výšek na povrchu).....	31
SEM (Skenovací elektronový mikroskop).....	32
SERS (povrchem zesílená Ramanova spektroskopie).....	12
UV-Vis (ultrafialovo-viditelná spektroskopie).....	14
XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie).....	34

## Seznam internetových zdrojů

- [IZ1] dewet, Mud bricks, Zveřejněno 13.10.2012 [vid. 15.6.2015], In: *flickr [online]*  
Dostupné z: <https://www.flickr.com/photos/dewet/5076115899>  
Licencováno dle: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/>
- [IZ2] Lycurgus Cup, *Britské muzeum [online]*, © Trustees of the British Museum [vid. 15.6.2015]  
Dostupné z: <http://www.britishmuseum.org/>
- [IZ3] P. Solař, Solarius Particles 1.0, 23.10.2012 [vid. 15.6.2015].  
Dostupné z: <http://solarius-software.sweb.cz/>
- [IZ4] P. Solař, Solarius Wettability 1.1, 23.10.2012 [vid. 15.6.2015].  
Dostupné z: <http://solarius-software.sweb.cz/>

## Seznam použité literatury

- [1] H. T. Beyene, F. D. Tichelaar, M. A. Verheijen, M. C. M. van de Sanden a M. Creatore, Plasma-Assisted Deposition of Au/SiO<sub>2</sub> Multi-layers as Surface Plasmon Resonance-Based Red-Colored Coatings, *Plasmonics*, 6:255–260, 2011.
- [2] F. Faupel, V. Zaporozhchenko, T. Strunskus, H. Greve, U. Schürmann, H. Takele, Ch. Hanisch, V. S. K. Chakravadhanula, A. Gerber, E. Quandt a R. Podschun, Functional Polymer Nanocomposites, *Polymers & Polymer Composites*, 16:471-482, 2008.
- [3] A. Ogino a M. Nagatsu, Gas barrier properties of hydrogenated amorphous carbon films coated on polymers by surface-wave plasma chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 515 (7-8):3597–3601, 2007.
- [4] O. Polonskyi, O. Kylián, M. Petr, A. Choukourov, J. Hanuš a H. Biederman, Gas barrier properties of hydrogenated amorphous carbon films coated on polyethylene terephthalate by plasma polymerization in argon/n-hexane gas mixture, *Thin Solid Films*, 540:65–68, 2013.
- [5] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala a R. d'Agostino, Deposition mechanism of nanostructured thin films from tetrafluoroethylene glow discharges, *Pure and Applied Chemistry*, 77 (2):399-414, 2005.
- [6] F. Intranuovo, E. Sardella, P. Rossini, R. d'Agostino a P. Favia, PECVD of Fluorocarbon Coatings from Hexafluoropropylene Oxide: Glow vs. Afterglow, *Chemical Vapor Deposition*, 15 (4-6):95-100, 2009.
- [7] M. Drábik, O. Polonskyi, O. Kylián, J. Čechvala, A. Artemenko, I. Gordeev, A. Choukourov, D. Slavínská, I. Matolínová a H. Biederman, Super-Hydrophobic Coatings Prepared by RF Magnetron Sputtering of PTFE, *Plasma Processes and Polymers*, 7 (7):544–551, 2010.
- [8] K. S. Siow, L. Britcher, S. Kumar a H. J. Griesser, Plasma Methods for the Generation of Chemically Reactive Surfaces for Biomolecule Immobilization and Cell Colonization, *Plasma Processes and Polymers*, 3 (6-7):392–418, 2006.
- [9] O. Kylián, J. Hanuš, A. Choukourov, J. Kousal, D. Slavínská a H. Biederman, Deposition of amino-rich thin films by RF magnetron sputtering of nylon, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (14):142001, 2009.

- [10] A. Choukourov, I. Gordeev, D. Arzhakov, A. Artemenko, J. Kousal, O. Kylián, D. Slavínská a H. Biederman, Does Cross-Link Density of PEO-Like Plasma Polymers Influence their Resistance to Adsorption of Fibrinogen?, *Plasma Processes and Polymers*, 9 (1):48-58, 2012.
- [11] A. Mansour, J. Srebric a B. J. Burley, Development of Straw-cement Composite Sustainable Building Material for Low-cost Housing in Egypt, *Journal of Applied Sciences Research*, 3(11):1571-1580, 2007.
- [12] M. I. Stockman, Nanoplasmonics: The physics behind the applications, *Physics Today*, 64 (2):39-44, 2011.
- [13] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax a C. Higgitt, The Lycurgus Cup –A Roman Nanotechnology, *Gold Bulletin*, 40 (4):270-277, 2007.
- [14] A. Biswas, O. C. Aktas, U. Schürmann, U. Saeed, V. Zaporojtchenko et al., Tunable multiple plasmon resonance wavelengths response from multicomponent polymer-metal nanocomposite systems, *Applied Physics Letters*, 84:2655, 2004.
- [15] Ch. Yang, G. Zhang, H. M. Li a W. J. Yoo, Localized Surface Plasmon Resonances Caused by Ag Nanoparticles on SiN for Solar Cell Applications, *Journal of the Korean Physical Society*, 56:1488-1491, 2010.
- [16] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao a George C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107:668-677, 2003.
- [17] B. Sepúlveda, P. C. Angelomé, L. M. Lechuga a L. M. Liz-Marzán, LSPR-based nanobiosensors, *Nano Today*, 4:244 - 251, 2009.
- [18] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J.R. Krenn, B. Lamprecht a F.R. Aussenegg, Optical properties of two interacting gold nanoparticles, *Optics Communications*, 220 (1-3):137-141, 2003.
- [19] S. Lischer, E. Körner, D. J. Balazs, D. Shen, P. Wick, K. Grieder, D. Haas, M. Heuberger a D. Hegemann, Antibacterial burst-release from minimal Ag-containing plasma polymer coatings, *Interface*, 8 (60):1019-1030, 2011.
- [20] V. Zaporojtchenko, R. Podschun, U. Schürmann, A. Kulkarni a F. Faupel, Physico-chemical and antimicrobial properties of co-sputtered Ag–Au/PTFE nanocomposite coatings, *Nanotechnology*, 17:4904, 2006.

- [21] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramírez a M. J. Yacaman, The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 16:2346–2353, 2005.
- [22] C. Marambio-Jones a E. M. V. Hoek, A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment, *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (5):1531-1551, 2010.
- [23] S. Eckhardt, P. S. Brunetto, J. Gagnon, M. Priebe, B. Giese a K. M. Fromm, Nanobio Silver: Its Interactions with Peptides and Bacteria, and Its Uses in Medicine, *Chemical Reviews*, 113 (7):4708–4754, 2013.
- [24] N. Alissawi, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, T. Hrkac, I. Kocabas, B. Erkartal, V. S. K. Chakravadhanula, L. Kienle, G. Grundmeier, D. G. Schonberg a F. Faupel, Tuning of the ion release properties of silver nanoparticles buried under a hydrophobic polymer barrier, *Journal of Nanoparticle Research*, 14:928, 2012.
- [25] J. Liu a R. H. Hurt, Ion Release Kinetics and Particle Persistence in Aqueous Nano-Silver Colloids, *Environ. Sci. Technol.*, 44:2169–2175, 2010.
- [26] B. V. Tkachuk, N. Y. Marusii a Y. P. Laurs, The properties of thin organo-tin polymer films formed by glow discharge, *Polymer Science U.S.S.R.*, 15 (9):2314–2320, 1973.
- [27] E. Kay, A. Dilks a U. Hetzler, Incorporation of metals into fluoropolymer films synthesized by plasma techniques, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, 12:1393-1398, 1978.
- [28] B. Abeles, Granular metal films, *Applied Solid State Science*, 6:1-117, 1976.
- [29] H. Biederman a L. Holland, Metal doped fluorocarbon polymer films prepared by plasma polymerization using an RF planar magnetron target, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 212 (1-3):497–503, 1983.
- [30] H. Biederman, O. Kylián, M. Drábik, A. Choukourov, O. Polonskyi a P. Solař, Nanocomposite and nanostructured films with plasma polymer matrix, *Surface & Coatings Technology*, 211:127–137, 2012.
- [31] H. Biederman, Nanocomposites and nanostructures based on plasma polymers, *Surface & Coatings Technology*, 205:S10–S14, 2011.
- [32] J. L. Vossen a W. Kern, *Thin film processes*, Academic Press New York, London 1987

- [33] N. Marechal, E. Quesnel a Y. Pauleau, Silver thin films deposited by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 241:34–8, 1994.
- [34] C. T. Campbell, Ultra thin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties, *Surface Science Reports*, 27:1–11, 1997.
- [35] V. Zaporojtchenko, K. Behnke, A. Thran, T. Strunskus a F. Faupel, Condensation coefficients and initial stages of growth for noble metals deposited onto chemically different polymer surfaces, *Applied Surface Science*, 144-145:355–9, 1999.
- [36] C. Charton a M. Fahland, Growth of Ag films on PET deposited by magnetron sputtering, *Vacuum*, 68:65–73, 2003.
- [37] P. Slepíčka, V. Švorčík, M. Šlouf, V. Rybka a M. Špírková, Characterization of metal nanolayers sputtered on poly (ethyleneterephthalate), *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 2:153–60, 2008.
- [38] J. Bulíř, M. Novotný, J. Lančok, L. Fekete, J. Drahokoupil a J. Musil, Nucleation of ultrathin silver layer by magnetron sputtering in Ar/N<sub>2</sub> plasma, *Surface and Coatings Technology*, 228:86–90, 2013.
- [39] M. Schwartzkopf, A. Buffet, V. Körstgens, E. Metwalli, K. Schlage, G. Benecke et al., From atoms to layers: in situ gold cluster growth kinetics during sputter deposition, *Nanoscale*, 5:5053–62, 2013.
- [40] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, New York 2002
- [41] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall a Y. Thurner, Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 10:3266–71, 1992.
- [42] C. Binns, Nanoclusters deposited on surfaces, *Surface Science Reports*, 44:1–49, 2001.
- [43] K. Wegner, P. Piseri, H. V. Tafreshi a P. Milani, Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39:R439–R459, 2006.
- [44] V. N. Popok, I. Barke, E. E. B. Campbell a K.-H. Meiwes-Broer, Cluster–surface interaction: From soft landing to implantation, *Surface Science Reports*, 66:347–77, 2011.

- [45] V. Straňák, S. Block, S. Drache, Z. Hubička, C. A. Helm, L. Jastrabík et al., Size-controlled formation of Cu nanoclusters in pulsed magnetron sputtering system, *Surface and Coatings Technology*, 205:2755–62, 2011.
- [46] A. Marek, J. Valter, S. Kadlec a J. Vyskočil, Gas aggregation nanocluster source — Reactive sputter deposition of copper and titanium nanoclusters., *Surface and Coatings Technology*, 205:S573–S576, 2011.
- [47] O. Kylián, V. Valeš, O. Polonskyi, J. Pešička, J. Čechvala, P. Solař et al., Deposition of Pt nanoclusters by means of gas aggregation cluster source, *Materials Letters*, 79:229–31, 2012.
- [48] O. Polonskyi, P. Solař, O. Kylián, M. Drábik, A. Artemenko, J. Kousal et al., Nanocomposite metal/plasma polymer films prepared by means of gas aggregation cluster source, *Thin Solid Films*, 520:4155–62, 2012.
- [49] O. Polonskyi, O. Kylián, M. Drábik, J. Kousal, P. Solař, A. Artemenko et al., Deposition of Al nanoparticles and their nanocomposites using a gas aggregation cluster source, *Journal of Materials Science*, 49:3352–60, 2014.
- [50] A. Kuzminova, A. Shelemin, O. Kylián, M. Petr, J. Kratochvíl, P. Solař a H. Biederman, From super-hydrophilic to super-hydrophobic surfaces using plasma polymerization combined with gas aggregation source of nanoparticles, *Vacuum*, 110:58 - 61, 2014.
- [51] R. N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial and Engineering Chemistry*, 28:988–994, 1936.
- [52] A. B. D. Cassie a S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 40:546-551, 1944.
- [53] V. Zaporojtchenko, K. Behnke, T. Strunskus a F. Faupel, Determination of condensation coefficients of metals on polymer surfaces, *Surface Science*, 454–456:412–416, 2000.
- [54] M. Ganeva, T. Peter, S. Bornholdt, H. Kersten, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel a R. Hippler, Mass Spectrometric Investigations of Nano-Size Cluster Ions Produced by High Pressure Magnetron Sputtering., *Contributions to Plasma Physics*, 52 (10):881–9, 2012.

- [55] M. Schwartzkopf, A. Buffet, V. Körstgens, E. Metwalli, K. Schlage, G. Benecke, J. Perlich, M. Rawolle, A. Rothkirch, B. Heidmann, G. Herzog, P. Müller-Buschbaum, R. Röhlberger, R. Gehrke, N. Striebeck a S. V. Rotha, From atoms to layers: in situ gold cluster growth kinetics during sputter deposition, *Nanoscale*, 5:5053–5062, 2013.
- [56] A. L. Tolstoy, V.F. Matyushov, E. V. Lebedev a D. A. Klimchuk, Preparation of nanocomposites consisting of an epoxyamine polymer matrix with silver nanoparticles., *Theoretical and Experimental Chemistry*, 47:371-376, 2012.
- [57] J. Kratochvíl, A. Kuzminova, O. Kylián a H. Biederman, Comparison of magnetron sputtering and gas aggregation nanoparticle source used for fabrication of silver nanoparticle films, *Surface and Coatings Technology*, 275:296–302, 2015.
- [58] Jiří Kratochvíl, Příprava kovových nanoklastrů a jejich charakterizace, Bakalářská práce, Praha 2012, Univerzita Karlova v Praze
- [59] O. Kylián, J. Kratochvíl, J. Hanuš, O. Polonskyi, P. Solař, H. Biederman, Fabrication of Cu nanoclusters and their use for production of Cu/plasma polymer nanocomposite thin films, *Thin Solid Films*, 550:46–52, 2014.
- [60] O. Kylián, V. Valeš, O. Polonskyi, J. Pešička, J. Čechvala, P. Solař P et al., Deposition of Pt nanoclusters by means of gas aggregation cluster source, *Materials Letters*, 79:229–31, 2012.
- [61] E. L. Ru a P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*, Elsevier, 2008
- [62] N. K. Manninen, N. M. Figueiredo, S. Carvalho a A. Cavaleiro, Production and Characterization of Ag Nanoclusters Produced by Plasma Gas Condensation, *Plasma Processes and Polymers*, 11 (7):629–38, 2014.
- [63] S. Pratontep, S. J. Carroll, C. Xirouchaki, M. Streun a R. E. Palmer, Size-selected cluster beam source based on radio frequency magnetron plasma sputtering and gas condensation, *Review of Scientific Instruments*, 76 (4):045103, 2005.
- [64] M. W. Knight, Y. Wu, J. B. Lassiter, P. Nordlander a N. J. Halas, Substrates Matter: Influence of an Adjacent Dielectric on an Individual Plasmonic Nanoparticle, *Nano Letters*, 9 (5):2188–2192, 2009.

- [65] M. D. Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz a R. P. Van Duyne, Nanosphere Lithography: Effect of Substrate on the Localized Surface Plasmon Resonance-Spectrum of Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 105:2343-2350, 2001.