MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA
Univerzita Karlova

DISERTAČNÍ PRÁCE

Martin Petr

Ultra tenké vrstvy nanášené magnetronovým naprašováním a jejich charakterizace

Katedra makromolekulární fyziky

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

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Biofyzika, chemická a makromolekulární fyzika

Praha 2016

Prohlašuji, že jsem tuto disertační 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 …..... dne..... Podpis autora

Název práce: Ultra tenké vrstvy nanášené magnetronovým naprašováním a jejich charakterizace

Autor: Martin Petr

Katedra: Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí disertační práce: RNDr. Ondřej Kylián, Ph.D., Katedra makromolekulární fyziky

Abstrakt: Práce je zaměřena na depozici tenkých a ultratenkých vrstev plazmových polymerů, jejich charakterizaci a přípravu nanokompozitů kov/plazmový polymer. Charakterizace vrstev byla částečně prováděna *in-situ* bez vystavení vzorků okolní atmosféře – metodou spektrální elipsometrie byla měřena tloušťka vrstev, metodou XPS pak chemická struktura vrstev. Po přípravě vzorků byla *ex-situ* měřena morfologie vrstev i jejich optické vlastnosti. Ukazuje se, že v počátečních stádiích růstu vlastnosti vrstev plazmových polymerů závisí na jejich tloušťce i na materiálu substrátu. Pro připravené nanokompozity kov/plazmový polymer byla rozvinuta celá řada aplikací: mohou sloužit jako superhydrofobní povrchy, gradientní povrchy, substráty pro Ramanovu spektroskopii nebo jako antibakteriální vrstvy. Velká pozornost byla věnována také speciálním optickým vlastnostem připravených nanokompozitních vrstev. Práce má experimentální charakter.

Klíčová slova: tenké vrstvy, plazmový polymer, PTFE, magnetronové naprašování, nanokompozity

Title: Ultrathin films deposited by means of magnetron sputtering and their characterization

Author: Martin Petr

Department: Department of Macromolecular Physics

Supervisor: doc. RNDr. Ondřej Kylián, Ph.D., Department of Macromolecular Physics

Abstract: Presented work is focused on the deposition and characterization of thin and ultrathin plasma polymer films, then also on the preparation of nanocomposites metal/plasma polymer. The characterization of plasma polymer films was partly done *in-situ* without exposing the samples to the atmosphere. The thickness of prepared films was measured by spectral ellipsometry, the chemical composition was measured by XPS. The morphology and optical properties of deposited films were

measured *ex-situ*. It is shown that during the initial stages of growth the properties of plasma polymer films depend on their thickness and also on the material of the substrate. Many interesting applications were explored for prepared nanocomposites metal/plasma polymer. They can be used as superhydrophobic coatings, gradient coatings, substrates for Raman spectroscopy or as antibacterial coatings. Moreover, special optical properties of prepared nanocomposites were studied in detail. Presented work has an experimental character.
Keywords: plasma polymer films, PTFE, magnetron sputtering, nanocomposites

Poděkování patří především mému vedoucímu, doc. RNDr. Ondřeji Kyliánovi, PhD., za jeho vstřícný přístup, zkušenosti a vedení. Je pro mě vzorem po pracovní i lidské stránce. Děkuji také dalším spolupracovníkům z KMF MFF UK – Mgr. Janu Hanušovi, PhD., za měření XPS spekter, Mgr. Jaroslavu Kousalovi, PhD., za spolupráci při měření elipsometrie, doc. Ing. Andreji Shukurovovi, PhD., za měření AFM skenů, RNDr. Pavlu Solařovi, PhD., Mgr. Anně Kuzminové a Mgr. Jiřímu Kratochvílovi za spolupráci při experimentech. Dále děkuji Mgr. Ivanu Khalakhanovi, PhD., za měření SEM skenů, spolupracovníkům z Fyzikálního ústavu UK, doc. RNDr. Markovi Procházkovi, RNDr. Evě Kočišové a Mgr. Martinu Šubrovi za měření Ramanovy spektroskopie. Za provedení antibakteriálních testů děkuji RNDr. Janě Beranové, Ph.D. z PřF UK.

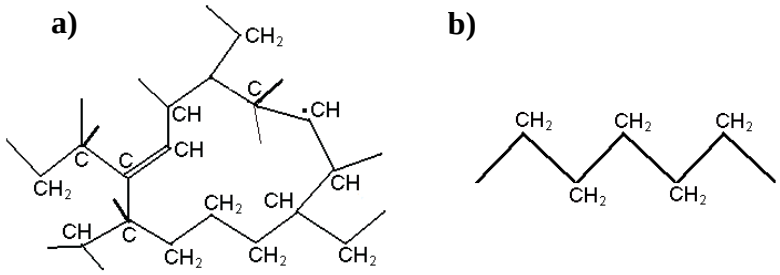
1 Úvod 3
1.1 Plazmové polymery a jejich využití 3
1.2 Příprava plazmových polymerů 4
1.2.1 Plazmatem zvýšené chemické depozice z plynné fáze 4
1.2.2 Magnetronové naprašování 7
1.3 Tenké a ultratenké vrstvy plazmových polymerů 10
1.4 Nanokompozitní vrstvy 15
1.5 Cíle práce 20
2 Experimentální část 22
2.1 Depozice vrstev plazmových polymerů 22
2.2 Depozice nanočástic, nanoostrůvků a nanokompozitů 23
2.3 Charakterizace vrstev 24
2.3.1 Elipsometrie 24
2.3.2 XPS 26
2.3.3 UV-Vis 27
2.3.4 AFM 28
2.3.5 SEM 32
2.3.6 OES 33
2.3.7 QCM 33
2.3.8 Antibakteriální testy 34
2.3.9 Ramanova spektroskopie 35
2.3.10 Měření smáčivosti 36
3 Výsledky experimentů 39
3.1 Charakterizace vrstev plazmových polymerů 40
3.1.1 Homogenita vrstev 40
3.1.2 In-situ elipsometrie 41
3.1.3 In-situ XPS 44
3.1.4 Optické vlastnosti vrstev 47
3.1.5 Morfologie vrstev 48
3.1.6 Smáčivost vrstev 50
3.1.7 Shrnutí 56
3.2 Hydrofobní a superhydrofobní povrchy 58
3.2.1 Depozice podkladové vrstvy nanočástic 59

3.2.2 Vliv tloušťky překryvové vrstvy 66
3.2.3 Vliv množství nanočástic tvořící podkladovou vrstvu 70
3.2.4 Vliv velikosti nanočástic tvořící pokladovou vrstvu 78
3.2.5 Povrchy s dvojí škálou drsnosti 80
3.2.6 Shrnutí 85
3.3 Biomedicínské aplikace 87
3.3.1 Antibakteriální povrchy 87
3.3.2 Biotesty na gradientních površích 91
3.3.3 Shrnutí 93
3.4 Substráty pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii 95
3.4.1 Shrnutí 102
3.5 Povrchy s dvojitou plazmonovou rezonancí 103
3.5.1 Ag/Au nanoostrůvky oddělené pPTFE 103
3.5.2 Použití Ag a Au nanočástic 107
3.5.3 Kombinace nanoostrůvků a nanočástic stejného kovu 111
3.5.4 Shrnutí 114
4 Závěr 115
Příspěvek autora 116
Seznam publikovaných prací 117
Seznam konferenčních příspěvků prezentovaných autorem 118
Seznam použité literatury 120
Seznam obrázků 128
Seznam tabulek 134
Seznam použitých zkratek 135

1 Úvod

1.1 Plazmové polymery a jejich využití

Jako plazmový polymer označujeme materiál, který vzniká kondenzací organických par nebo plynu na substrátu po jejich průchodu plazmatem. Ve srovnání s konvenčním polymerem, pro který je charakteristická struktura opakujících se funkčních jednotek, má plazmový polymer složitější strukturu, která je více zesíťovaná, rozvětvená a obsahuje i volné radikály, viz Obr. 1.1 [1].



Obr. 1.1: a) Modelová struktura uhlovodíkového (C:H) plazmového polymeru, b) HDPE polymer, převzato z [1].

K depozici plazmových polymerů obvykle dochází ve formě tenkých vrstev pomocí výboje, kterým se polymerizují molekuly organického prekurzoru. První zmínky o plazmových polymerech lze nalézt ve druhé polovině 19. století [2–4]. Práce [3] z roku 1874 podává zprávu o vzniku povrchového filmu na aparatuře po vystavení acetylénu vlivu korónového výboje. Až do poloviny 20. století byl vznik plazmových polymerů spíše nežádoucím efektem experimentů než cíleně vytvářeným produktem. Jako první cílenou depozici plazmového polymeru lze označit práci Königa a Helwiga [5] z roku 1951, ve které deponovali C:H plazmový polymer doutnavým výbojem v parách benzenu mezi paralelními hliníkovými elektrodami. Autoři nazvali tyto vrstvy „Kohlenhäutchen“ (uhlíkové fólie), přičemž jejich zamýšlenou aplikací byla elektronová mikroskopie [6].

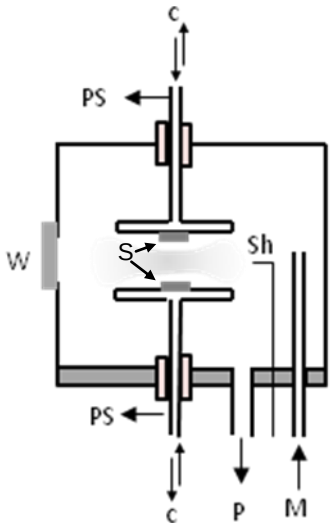
Hlavní rozvoj plazmových polymerů nastal v šedesátých letech minulého století, kdy byla plazmová polymerace (používá se též název plazmová polymerizace) použita pro depozice tenkých dielektrických vrstev [7,8]. Od té doby se objevila řada dalších aplikací plazmových polymerů, kdy jsou plazmové polymery používány jako bariérové vrstvy zabraňující korozi [9], jako vrstvy v optickém

průmyslu (antireflexní vrstvy, optické filtry) [10], tenké filmy upravující smáčivost povrchu [11–13], povrchové vrstvy nanášené na textil pro zlepšení jeho smáčivosti, barvitelnosti či biokompatibility [14], a v neposlední řadě i jako tenké vrstvy pro biolékařské aplikace [15,16]. Posledně zmiňované aplikace zahrnují například přípravu povrchů sloužících k imobilizaci biomolekul, kde díky specifickým chemickým skupinám na povrchu plazmového polymeru dochází ke kovalentnímu navázání biomolekul či ovlivnění růstu buněk [17], anebo naopak přípravu vrstev zamezujících ireversibilní akumulaci biomolekul a růstu buněk (tzv. non-fouling povrchy) [18].

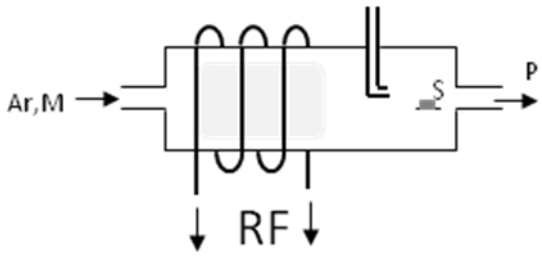
1.2 Příprava plazmových polymerů

1.2.1 Plazmatem zvýšené chemické depozice z plynné fáze

Obvykle se tenké vrstvy plazmových polymerů připravují z organických plynů nebo par, které jsou přiváděny do oblasti výboje. Jedná se o metodu plazmatem zvýšené chemické depozice z plynné fáze PE-CVD (plasma enhanced chemical vapor deposition). Tradiční experimentální uspořádání vakuové aparatury s planparalelními elektrodami je schematicky znázorněno na Obr. 1.2, uspořádání pro externí elektrody je pak na Obr. 1.3 [1].

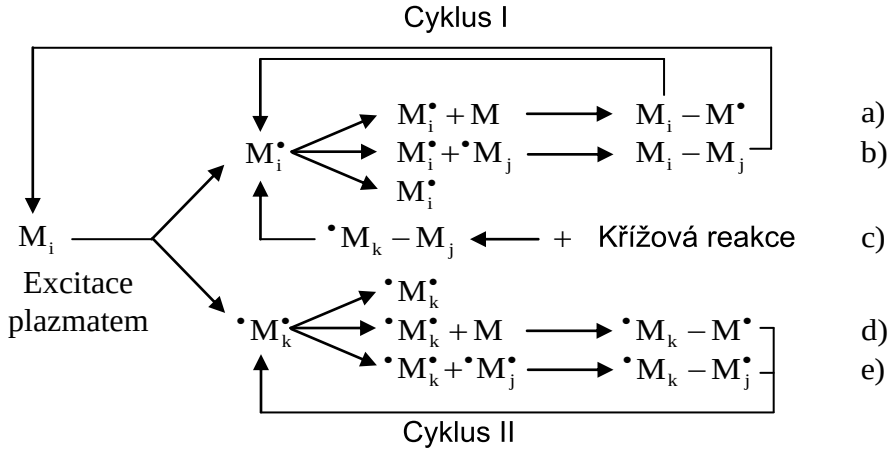


Obr. 1.2: PE-CVD depozice plazmových polymerů, interní planparalelní elektrody. PS – ke zdroji napětí, C – chlazení, P – čerpání, M – zdroj monomeru, W – okno, Sh – záklopka, S – substrát, podle [1].



Obr. 1.3 PE-CVD depozice plazmových polymerů, externí elektrody. R.F. – ke zdroji radiofrekvenčního (RF) napětí, Ar – argon, M – zdroj monomeru, P – čerpání, S – substrát, podle [1].

Proces plazmové polymerace obvykle probíhá za sníženého tlaku (řádově několik pascalů), výboj může být zapálen střídavým napětím různé frekvence (mikrovlnné, RF, ...). Když se monomerní jednotky dostanou do kontaktu s plazmatem, proběhne jejich iniciace, většinou nárazem elektronu s vysokou energií. Vznikne radikál nebo ion, který se stává základem pro další polymerizaci, nebo se adsorbuje na substrát. První teoretický popis plazmové polymerace byl navržen H. Yasudou, viz schéma uvedené na Obr. 1.4 (podle [6]).



Obr. 1.4: Schéma plazmové polymerace, podle [6]. M_i označuje molekulu o počtu *i* monomerních jednotek M, radikál je označený M •

K aktivaci monomerní molekuly M_i podle tohoto schématu dochází excitací v plazmatu. Ve schématu jsou aktivní molekuly schopné vytvořit kovalentní vazbu označeny jako radikály, ale mohou to být také ionty. Reakce a) a d) jsou propagací řetězce, b), c) terminací pomocí rekombinace radikálů, reakce e) představuje propagaci a částečnou terminaci řetězce. Indexy i, j, k označují počet monomerních jednotek. Jak se ukázalo podle výzkumu skupiny D. K. Lama už v 70. letech 20.

století, propagace polymerních fragmentů může probíhat (v závislosti na depozičních podmínkách – tlaku, výkonu) jak v objemu plazmatu, tak na substrátu. K terminaci řetězců pak dochází především na substrátu. Byly analyzovány 4 případy znázorněné v Tab. 1.1.

Model	iniciace	propagace	terminace
1	G	G	G
2	G	G	S
3	G	S	S
4	S	S	S

Tab. 1.1: Model plazmové polymerace: G – plynná fáze, S – substrát (podle [6]).

Pro polymeraci styrenu jako nejvíce vyhovující model vyšel případ 3, kdy propagace a terminace řetězců probíhá na substrátu. Ovšem pro podmínky zvýšeného tlaku probíhá propagace řetězců už v oblasti plazmatu, jak se ukazuje například pro případ produkce polymerních nanočástic [19].

Při procesu polymerace je dále nutné vzít v úvahu interakci energetických částic z plazmatu s rostoucí vrstvou, jako např. iontový bombard, a vliv UV-záření. Novější model nazvaný AGM (Activated Growth Model, Aktivovaný růstový model) byl zaveden R. d'Agostinem pro růst fluorouhlíkové vrstvy (podle [1]):

Fragmentace monomeru v plazmatu

$$\text{monomer} \rightarrow n\,CF_x \quad (1 \leq x \leq 3) \qquad (1.1)$$

Aktivace vrstvy (substrátu) iontem

$$I^+ \text{ (nízká energie)} + (\text{vrstva})_n \rightarrow (\text{vrstva})_n^* \qquad (1.2)$$

Růst vrstvy

$$CF_x \Leftrightarrow {}_{(\text{adsorbovaný})} \qquad (1.3a)$$

$$CF_{x\,(\text{adsorbovaný})} + (\text{vrstva})_n^* \rightarrow (\text{vrstva})_{n+1} \qquad (1.3b)$$

V tomto modelu je pro růst vrstvy klíčovým krokem aktivace povrchu iontem s nízkou energií (v řádu jednotek eV). Dopadající ionty vytvářejí v rostoucí vrstvě aktivní místa, tzv. „dangling bonds", která jsou ve schématu znázorněná hvězdičkou. Na ty se pak preferenčně vážou dopadající fragmenty CF_x vznikající v plazmatu,

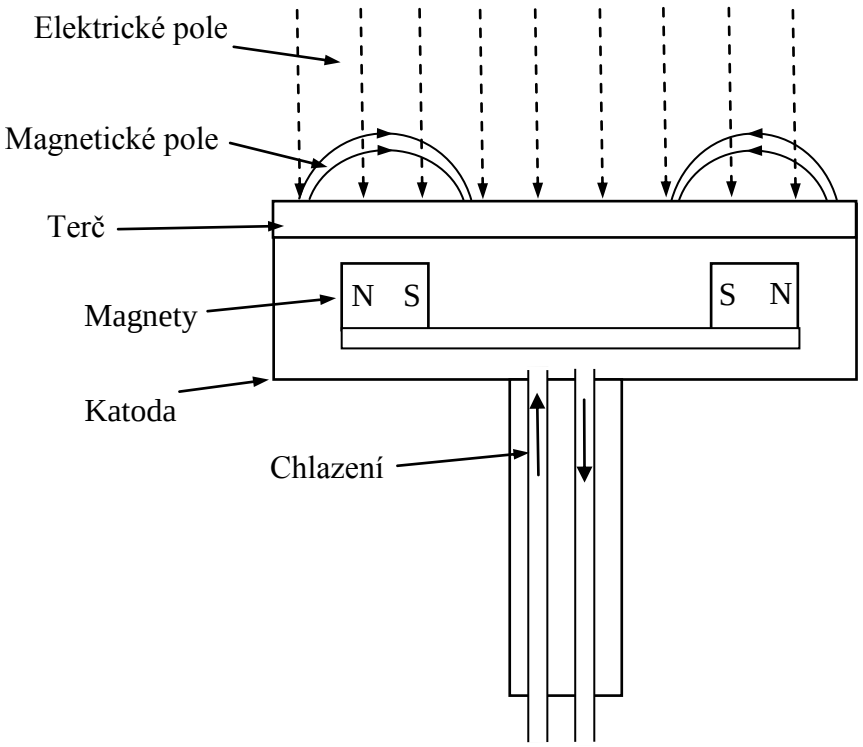
čímž dochází k růstu vrstvy. Při vyšších energiích dopadajících iontů ovšem převažují procesy desorpce nebo rozprašování. Proces tvorby plazmových polymerů je předmětem vědecké diskuze od 70. let až do dnešních dní, další detaily lze nalézt v pracích [1,6,20–25].

Metodou PE-CVD je možné připravit vrstvy fluorouhlíkové, uhlovodíkové i vrstvy s vysokým obsahem dusíku [11,26–28]. Hlavní nevýhodou této metody je nutnost použít plynný prekurzor, který je přiveden do vakuové aparatury. V mnoha případech může být prekurzor polymerace toxický, karcinogenní či výbušný, což vyžaduje zvýšená bezpečnostní opatření a s tím související zvýšené náklady. V některých případech, kdy se jako prekurzor využívají páry organických molekul, jsou tenze par velmi nízké, což vyžaduje složité systémy pro jejich ohřev a přívod do plazmatu.

1.2.2 Magnetronové naprašování

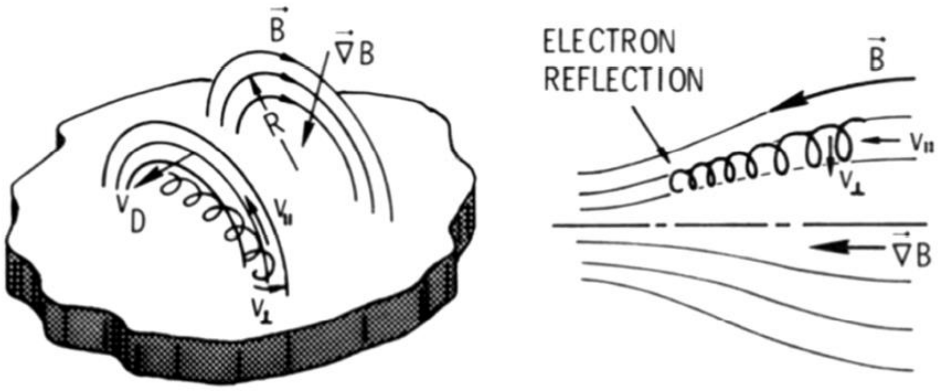
Alternativním způsobem přípravy plazmových polymerů je magnetronové naprašování, jehož výhodou je absence prekurzorů – vrstva je v tomto případě připravována naprašováním z obyčejného polymerního terče, který slouží jako primární zdroj pro plazmovou polymeraci.

Vlastní magnetronové naprašování bylo vyvinuto v 70. letech pro přípravu kovových vrstev [29], přičemž schéma magnetronu je uvedeno na Obr. 1.5 [30]. Magnetron slouží v systému jako katoda, na kterou je v případě naprašování z polymerních terčů přivedeno vysokofrekvenční napětí, stěny komory fungují jako anoda. K zapálení výboje dochází za nízkého tlaku pracovního plynu (tlak řádově v jednotkách pascalů). Na terči se vlivem rozdílné pohyblivosti elektronů a iontů v plazmatu vytvoří záporné předpětí v řádu desítek až stovek voltů. Předpětí urychluje ionty pracovního plynu, které bombardují povrch terče a vyráží tím jeho fragmenty. Ty se stávají základem procesu plazmové polymerace popsané v předešlé kapitole. Radikály, ionty a molekulární fragmenty vzniklé v plazmatu následně dopadají na substrát, kde se tvoří tenká vrstva plazmového polymeru.



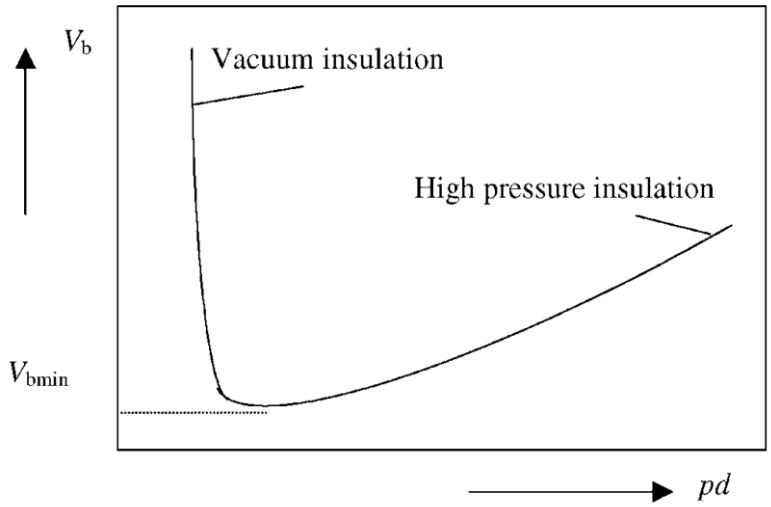
Obr. 1.5: Schéma magnetronu, převzato z [30].

Kombinace elektrického a magnetického pole (které je v našem případě vytvořeno 8 krychlovými neodymovými magnety umístěnými do kruhu) v oblasti nad terčem magnetronu vytváří elektromagnetickou past pro elektrony plazmatu, jak lze vidět ve schématu na Obr. 1.6 [31]. Elektrony by se měly pohybovat směrem k anodě podle siločar elektrického pole, ovšem vlivem působení zakřiveného magnetického pole se jejich dráha stáčí zpět k magnetronu a driftují kolem dokola magnetronu (tzv. E x B drift). Sbíhající se siločáry magnetického pole navíc způsobují jev magnetického zrcadla, kdy elektrony blížící se k magnetronu obrátí směr své trajektorie – jak je vidět na Obr. 1.6 napravo. Výsledný pohyb elektronů v oblasti nad magnetronem se dá popsat jako „hopping“ po uzavřené trajektorii kolem dokola nad terčem. Tím dochází ke zvýšení koncentrace nabitých částic a k vytvoření erozní zóny, kde vzniklé ionty pracovního plynu odprašují větší množství materiálu terče, což vede k výraznému zvýšení depoziční rychlosti ve srovnání s naprašováním pomocí elektrody bez magnetického obvodu.



Obr. 1.6: Pohyb elektronu v oblasti nad planárním magnetronem, převzato z [31].

Přítomnost magnetického pole ulehčuje zapálení výboje (je potřeba nižší zápalné napětí). To lze dále ilustrovat na Paschenově zákonu, objeveném už v roce 1889 [32]. Ten popisuje zápalné napětí V_b v závislosti na součinu tlaku p a vzdálenosti elektrod d. Jeho obecný průběh znázorňuje Obr. 1.7 [33], pro argon jako pracovní plyn je minimum zápalného napětí přibližně mezi 200-300 V pro 1 Torr.cm [34]. Křivka se pak od minima zápalného napětí na obě strany osy x prudce zvedá, řádově až na kV zápalného napětí. Při použití magnetického pole se mění především levá oblast grafu, kdy se pro nižší tlak pracovního plynu snižuje zápalné napětí ve srovnání s elektrodou bez magnetického pole. To je tedy další (ke zvýšení depoziční rychlosti) technologická výhoda magnetronu, kdy je možné depozice tenkých vrstev provádět za nižšího tlaku ve srovnání s elektrodou bez přídavného magnetického pole.

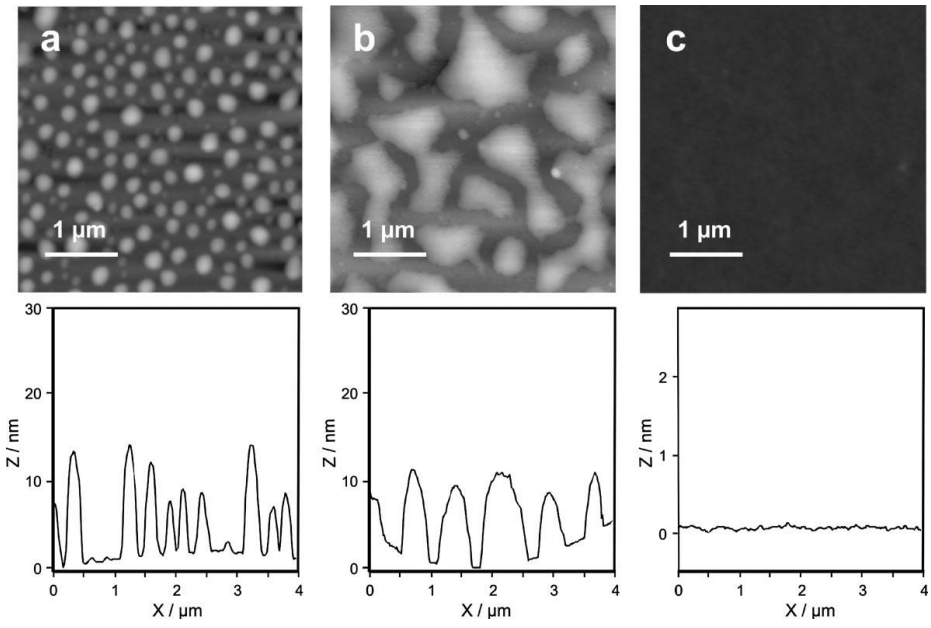


Obr. 1.7: Obecná křivka Paschenova zákona, závislost zápalného napětí na součinu tlaku a vzdálenosti, převzato z [33].

1.3 Tenké a ultratenké vrstvy plazmových polymerů

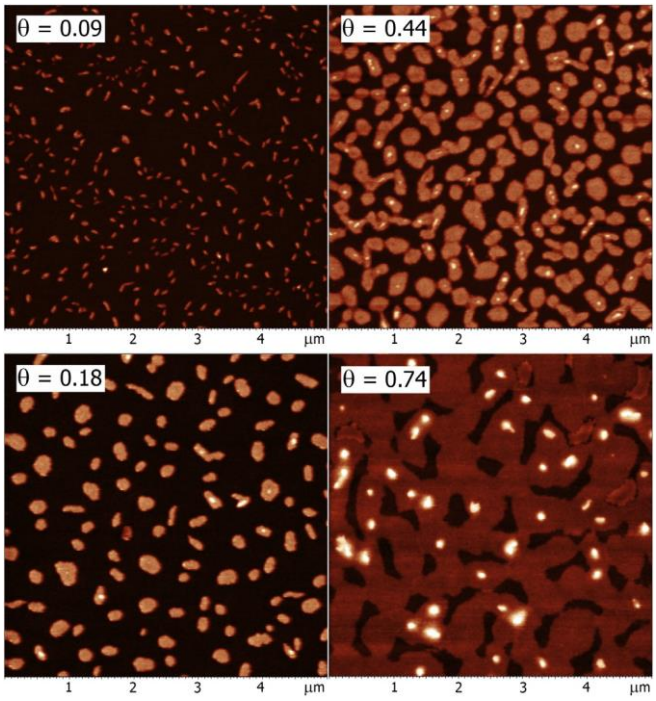
Co se týká vlastností vrstev plazmových polymerů, obecně se za jejich hlavní výhody považuje homogennost (z pohledu chemického složení i fyzikálních vlastností), souvislost, hladkost a možnost depozice na libovolný substrát – s tím, že vlastnosti nanášených vrstev jsou na substrátu nezávislé. Jak ale ukazují výsledky nedávných experimentů, tyto předpoklady nemusí být všeobecně platné především pro ultratenké vrstvy (s tloušťkou pod 20 nm) a vybrané depoziční podmínky.

Například, Michelmore a kol. [35] deponovali metodou PE-CVD plazmové polymery z monomerů obsahujících dusík. V případě allylaminu byly vrstvy hladké, ovšem v případě n-heptylaminu došlo v počátečních stádiích k výraznému ostrůvkovému růstu. Deponované vrstvy byly hladké až od tloušťky přesahující 8 nm, viz Obr. 1.8 [35]. Autoři jako možný důvod rozdílného růstu vrstev ze zmíněných dvou prekurzorů uvádějí rozdíl mezi adhezí jejich fragmentů k povrchu a jejich vzájemnými vazebnými silami, které jsou silnější v případě n-heptylaminu. Dalším důvodem může být saturovanost n-heptylaminu z pohledu chemické struktury, který tím hůře tvoří polymerní sítě.



Obr. 1.8: Skeny mikroskopie atomárních sil (AFM) povrchu plazmových polymerů deponovaných z n-heptylaminu za RF výkonu 10 W, tloušťky měřené elipsometrií 2,4 nm (a), 4,2 nm (b), 8 nm (c). Všechny skeny jsou o rozměru 4x4 µm^2. Škála osy *z* je 30 nm pro (a) (b), 5 nm pro (c), převzato s povolením z [35].

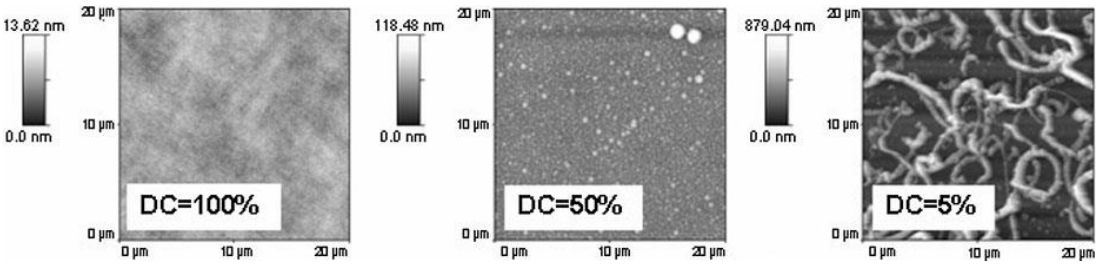
Podobné ostrůvkové struktury jako na Obr. 1.8 byly deponovány pomocí vypařování polyethylenu (PE) [36], jak je vidět na Obr. 1.9. Podle autorů studie jsou vrstvy kompletně rozpustné v 1,2,4-trichlorobenzenu, což společně s úzkou distribucí molekulových hmotností jednotlivých fragmentů (odpovídající $(CH_2)_{100}$) naznačuje nízký stupeň zesíťování polymeru. To vede k ostrůvkovému růstu, kdy se na povrchu v počátečních stádiích růstu vrstvy vytvářejí ostrůvky s jednotnou výškou 7 až 8 nm. Ty se v pozdějších stádiích depozice při vyšším stupni pokrytí povrchu vzájemně slévají.



Obr. 1.9: AFM skeny vrstev vypařovaného PE na Si substrátu – s různým stupněm pokrytí substrátu plazmovým polymerem, převzato s povolením z [36].

Jako další experimentální potvrzení faktu, že plazmové polymery mohou mít nanostrukturu, je možné uvést fluorouhlíkové plazmové polymery [26,37,38]. Pro určité depoziční podmínky (pulzní režim výboje, případně depozice v oblasti dohasínajícího plazmatu, tzv. afterglow) je možné na hladký substrát deponovat nanostrukturované plazmové polymery. Skupina R. d'Agostina a P. Favii se věnovala depozici fluorouhlíkového plazmového polymeru pomocí metody PE-CVD s prekurzorem C_2F_4 za použití pulzního výboje. Jak se ukazuje, při použití nízkého „duty cycle" (poměr času zapnutého/vypnutého výboje) okolo 5 % lze dosáhnout depozice nanostrukturované vrstvy [26,39], zatímco při nemodulovaném výboji,

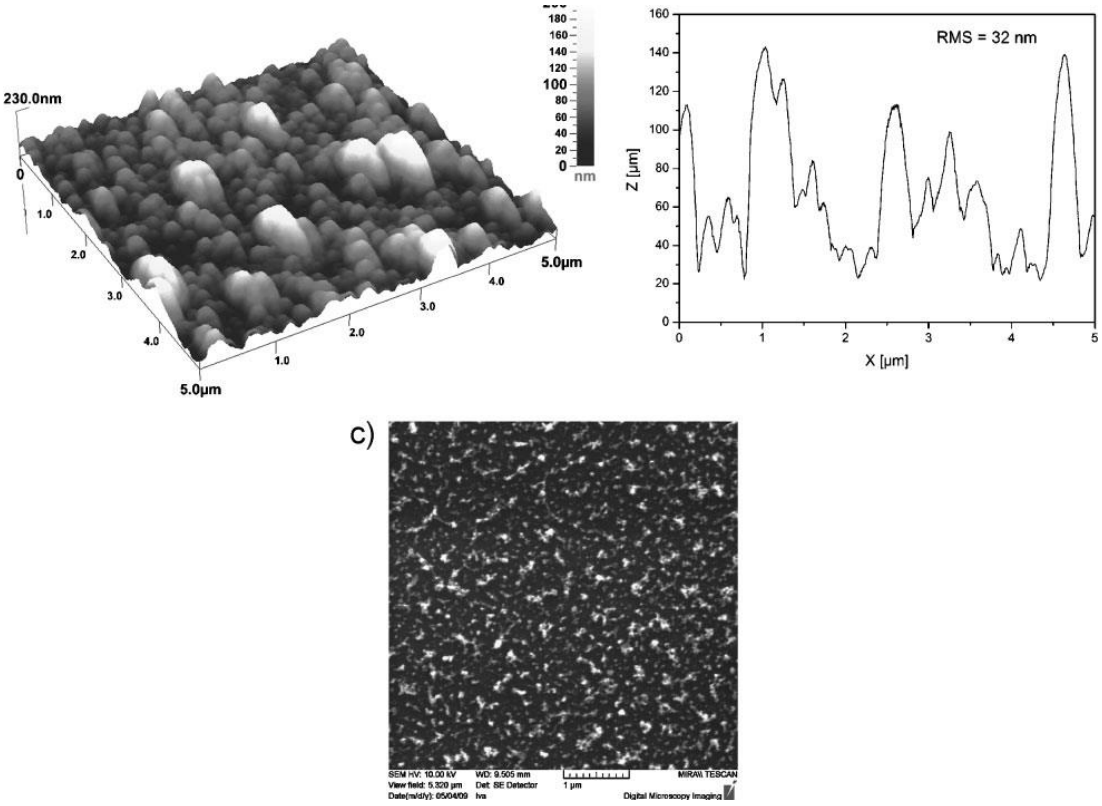
který odpovídá DC („duty cycle“) 100 %, je deponovaná vrstva hladká a souvislá, jak je vidět na Obr. 1.10. Nanostrukturovaný povrch je také možné připravit v uspořádání, kdy je substrát umístěn do větší vzdálenosti od plazmatu (oblast afterglow) [37].



Obr. 1.10: AFM skeny fluorouhlíkových plazmových polymerů připravených pulzním výbojem za různých DC („duty cycle“), převzato s povolením z [39].

Nanostrukturování fluorouhlíkových plazmových polymerů bylo pozorováno i v případě magnetronového naprašování Drábikem a kol. [38]. Tito autoři deponovali vrstvy magnetronovým naprašováním z PTFE terče – takovéto vrstvy plazmově polymerizovaného PTFE budou dále v práci označovány jako pPTFE vrstvy. Při zvýšení tlaku pracovního plynu (Ar) v depoziční komoře a pro vyšší vzdálenosti substrátu od magnetronu dosáhli tito autoři nanostrukturovaného povrchu (Obr. 1.11).

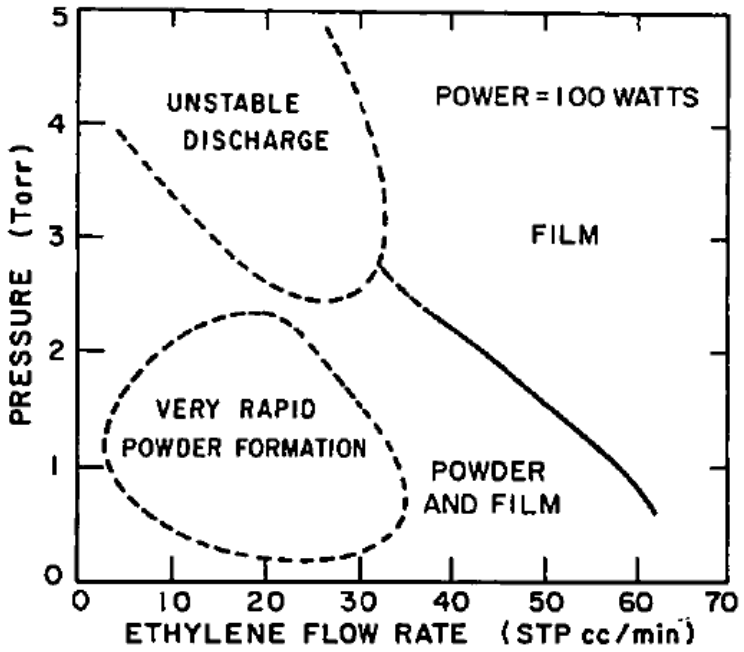
Jako rozhodující faktor pro vznik nejrůznějších typů nanostruktur při růstu fluorouhlíkových plazmových polymerů byl označen iontový bombard rostoucích vrstev a proud radikálů, zejména CF_2, dopadajících na substrát. Snížení iontového bombardu i redukce proudu radikálů, kterých bylo dosaženo buď pulsováním výboje s malým DC, nebo umístěním substrátu do zóny dohasínajícího plazmatu, umožnilo migraci radikálů po povrchu a difúzí zprostředkovaný růst vrstev. Nicméně, jak depozice v dohasínajícím plazmatu, tak i pulzní depozice vedla nejen ke vzniku nanostruktur, ale i k podstatnému snížení depoziční rychlosti, která byla typicky menší než 1 nm za minutu.



Obr. 1.11: AFM sken flouorouhlíkového plazmového polymeru ($5x5\ \mu m^2$) s tloušťkou přibližně 70 nm, deponovaného za tlaku 50 Pa ve vzdálenosti 25 cm od magnetronu, společně se skenem elektronové mikroskopie (SEM) povrchu – c), převzato s povolením z [38].

Dalším případem nanostrukturování deponovaných plazmových polymerů je tzv. „dusty plasma“, kdy při zvýšení tlaku v depoziční komoře při depozici metodou PE-CVD dochází k vytváření plazmově polymerních nanočástic a částic (ty mohou mít i makroskopické, mikronové rozměry). Poprvé vytvoření „dusty plasma“ popsal v 70tých letech H. Kobayashi [40] na procesu plazmové polymerace ethylenu.

V závislosti na depozičních podmínkách má deponovaný materiál různou formu, jak je vidět na Obr. 1.12. Plazmově polymerní částice se tvořily především v oblasti tlaků mezi 0,5 a 2 torr a průtoku ethylenu mezi 10 a 30 SCCM.



Obr. 1.12: Vznik „dusty plasma“ při plazmové polymeraci ethylenu, převzato s povolením z [40]. Pressure – tlak, ethylene flow rate – průtok ethylenu, very rapid powder formation – velmi rychlé tvoření částic, film – vrstva, unstable discharge – nestabilní výboj, power – výkon.

Vznik nanočástic v objemu plazmatu během depozice (nebo leptání) při průmyslových procesech byl nejprve považován za nežádoucí efekt, teprve později byl studován z pohledu základního výzkumu vlastností plazmatu [41] i možnosti využití deponovaných nanočástic k nanostrukturování povrchu [42].

Ani na začátku kapitoly zmíněná homogennost chemického složení plazmově polymerních vrstev a jeho nezávislost na substrátu nemusí mít obecnou platnost. Například, Vasilev a kol. [43] deponovali plazmové polymery z monomerů obsahujících dusík nebo kyslík, a ukázali rozdíl v depoziční rychlosti v počátečních stádiích růstu na dvou substrátech – na zlatě a MUA (thiol, kyselina 11-merkaptoundekanová). Na zlatě byl růst vrstev pomalejší než na MUA. Navíc se ukázalo, že se chemické složení ultratenkých vrstev plazmových polymerů průběžně mění s jejich tloušťkou, dokud nedosáhne stabilních hodnot pro větší tloušťky.

Další studie tohoto charakteru byla provedena Michelmorem a kol. [35], kde autoři ukázali existenci gradientu chemického složení vrstev plazmových polymerů v závislosti na jejich tloušťce pro počáteční stádia růstu. Zajímavá metoda měření chemického složení přechodové vrstvy mezi substrátem a plazmovým polymerem

byla ukázána v práci [44]. Plazmové polymery z prekurzorů allylaminu a 1-brompropanu byly deponovány na krystal NaCl a po depozici byly delaminovány ze substrátu pomocí oboustranné uhlíkové lepicí pásky. Tímto způsobem bylo možné změřit chemické složení spodní strany vrstvy plazmového polymeru, které bylo odlišné od chemického složení povrchu vrstvy.

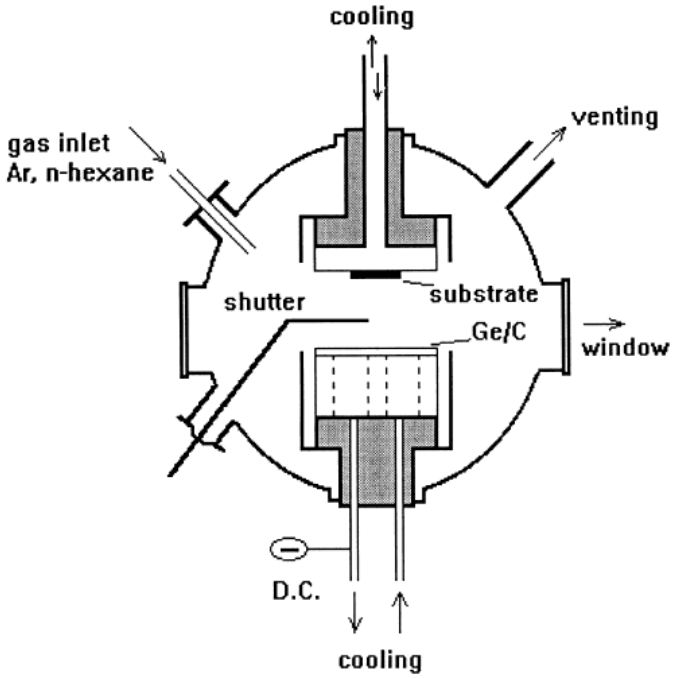
V nedávné publikaci skupiny D. Hegemanna [45] byly studovány vlastnosti počátečních stádií růstu vrstev plazmových polymerů deponovaných metodou PE-CVD ze směsi C_2H_4/NH_3. Jak depoziční rychlost, tak chemické složení se ukazují být odlišné pro prvních 5 nm počátečního stádia růstu oproti zbytku vrstvy. Ultratenká přechodová oblast mezi substrátem a plazmovým polymerem má vyšší stupeň zesíťování, obsahuje méně funkčních aminoskupin a roste pomaleji než zbytek vrstvy.

1.4 Nanokompozitní vrstvy

Důležitým směrem výzkumu plazmových polymerů a jejich využití jsou už od konce 20. století nanokompozitní vrstvy kov/plazmový polymer [46–48]. Ty slouží v řadě aplikací, o kterých bude ještě v této práci pojednáváno, jedná se například o aplikace v optice [10], při kontrole smáčivosti [13,49] nebo přípravě antibakteriálních vrstev [50,51].

Vrstvy kov/plazmový polymer jsou obvykle deponovány pomocí magnetronového naprašování kovu do plazmově polymerní matrice, která se během naprašování tvoří na substrátu z organického prekurzoru, viz Obr. 1.13 [46].

V závislosti na depozičních podmínkách (směsi plynů, proudu magnetronem) je možné měnit jak koeficient plnění kovu v plazmově polymerní matrici, tak i další vlastnosti výsledného kompozitu – např. elektrický odpor či index lomu. Nicméně, při tomto způsobu přípravy není možné měnit vlastnosti matrice a kovového plnění nezávisle na sobě (nebo jen ve velmi omezené míře), protože plazma je stejné pro depozici kovu i polymerní matrice.

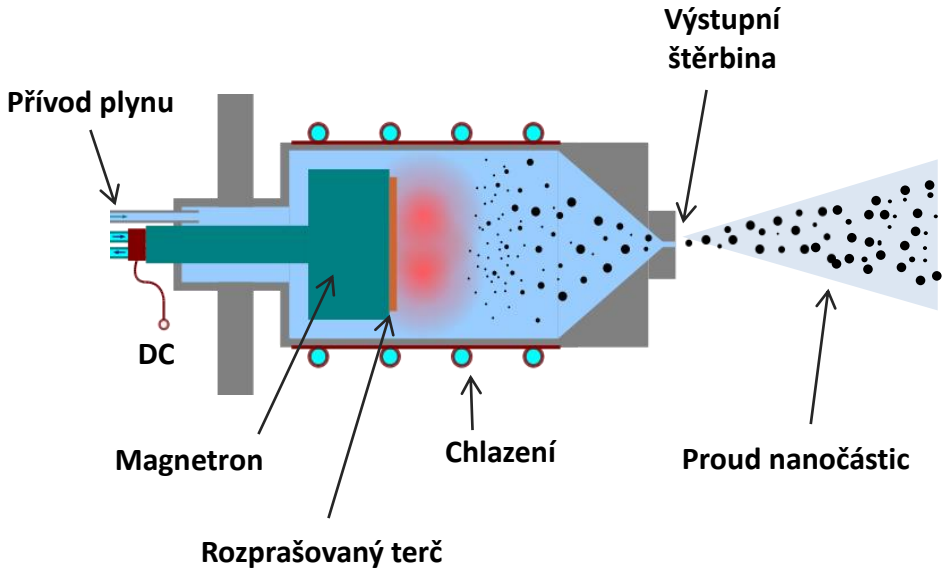


Obr. 1.13: Uspořádání pro depozici kompozitních Ge/C:H vrstev, převzato s povolením z [46]. Gas inlet – vstup plynů Ar a n-hexanu, cooling – chlazení, venting – čerpání, shutter – záklopka, substrate – substrát, window – okno, Ge/C – terč, D.C. – DC napětí.

Další a v současnosti stále častěji používaná metoda spočívá v oddělené depozici kovových nanočástic pomocí GAS (gas aggregation source, plynový agregační zdroj). Prvním typem plynového agregačního zdroje na přípravu nanočástic byl Sattlerův zdroj [52], který byl založený na vypařování zdrojového materiálu, jenž se pak slučoval do nanočástic v kondenzační komoře. Nevýhodou tohoto systému byla nutnost vypařovat zdrojový materiál – některé kovy mají velmi vysoký bod tání a nebylo tak možné připravovat nanočástice ze všech materiálů. Tuto nevýhodu odstraňuje Haberlandův typ nanočásticového zdroje [53], který je založený na magnetronovém naprašování. Volbou terče magnetronu je možné připravit nejen nanočástice kovové (Au, Ag, Cu, Pt, Ti, Al, ...), ale i polymerní (C:H, C:H:N, …) nanočástice.

Schéma plynového agregačního zdroje nanočástic Haberlandova typu je uvedeno na Obr. 1.14 [54]. Procesu vzniku nanočástic se věnuje řada publikací, například [55,56]. Zjednodušeně se pro případ námi využívaného zdroje nanočástic dá říci, že díky zvýšenému tlaku v oblasti agregační komory (řádově desítky Pa pracovního plynu) dochází ke srážkám rozprašovaných fragmentů terče společně

s atomy pracovního plynu. Ze srážky dvou kovových atomů vznikne nestabilní excitovaná molekula, od které může převzít energii přítomný atom pracovního plynu a tím dvojici kovových atomů stabilizovat. Vzniklý dimer, který je zárodkem nanočástice, pak následně může narůstat homogenní nukleací.

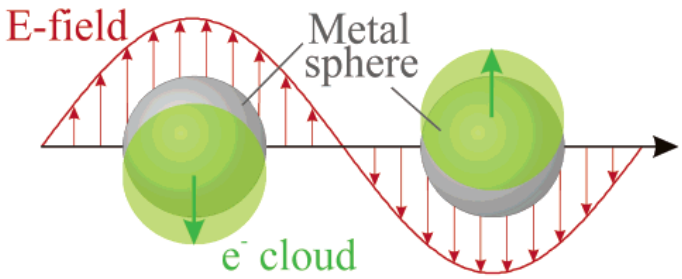


Obr. 1.14: Schéma GAS (zdroje nanočástic), podle [54].

Nanočástice, které vznikají uvnitř agregační komory nanočásticového zdroje, jsou následně proudem pracovního plynu unášeny skrze výstupní štěrbinu do hlavní depoziční komory, kde dopadají na substrát. V depoziční komoře může probíhat nezávislý proces depozice plazmově polymerní vrstvy – ať už metodou PE-CVD, nebo magnetronovým naprašováním. Výsledkem je pak nanokompozit kov/plazmový polymer. Vrstva plazmového polymeru se také může deponovat odděleně v jiné vakuové komoře. Vzhledem k tomu, že tvorba nanočástic probíhá odděleně od plazmové polymerace, je možné tímto způsobem regulovat množství a velikosti kovových nanočástic ve výsledném nanokompozitu nezávisle na vlastnostech plazmově polymerní matrice.

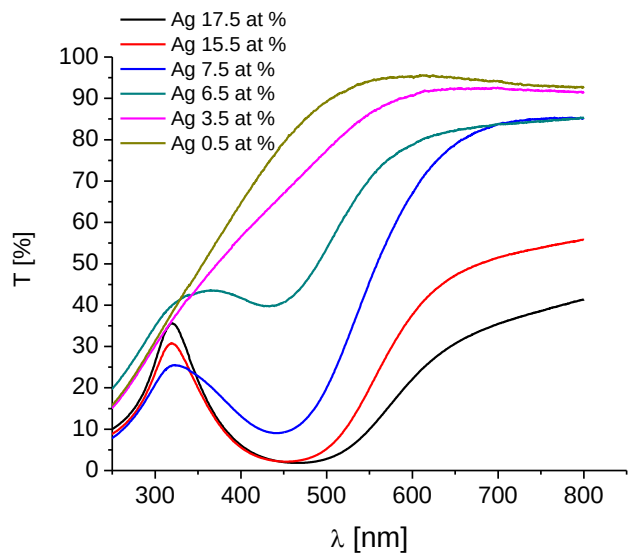
Rozdílnost nanokompozitů kov/plazmový polymer připravených magnetronovým naprašováním za současné depozice plazmově polymerní vrstvy oproti nanokompozitům nanášeným pomocí plynového agregačního zdroje nanočástic s oddělenou plazmovou polymerací je možné demonstrovat na jejich optických vlastnostech.

Je známé, že nanokompozity obsahující nanočástice ušlechtilých kovů vykazují anomální absorpci ve viditelné oblasti spektra díky efektu lokalizované povrchové plazmonové rezonance (LSPR). Dopadající záření způsobuje oscilace elektronového oblaku nanočástice (viz schematická ilustrace efektu na Obr. 1.15, převzatá z práce Kellyho a kol. [57]), a tyto oscilace jsou zodpovědné za absorpci záření a zesílení lokálního elektrického pole v její těsné blízkosti. Vlnová délka a tvar pozorovaného absorpčního píku (tzv. pík plazmonové rezonance) velmi závisí na materiálu, velikosti i tvaru kovových inkluzí v nanokompozitu, a také na materiálu matrice nanokompozitu.



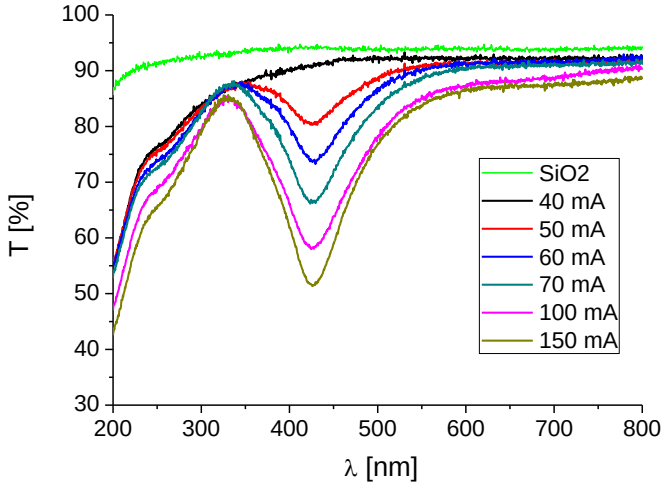
Obr. 1.15: Schematické znázornění plazmonové rezonance, převzato s povolením z [57].

Na Obr. 1.16 jsou uvedeny UV-Vis (Ultrafialovo-viditelná spektroskopie) spektra nanokompozitů Ag/uhlovodíkový plazmový polymer, které byly připraveny magnetronovým naprašováním Ag ve směsi Ar/n-hexan. Při změně Ag plnění v nanokompozitu (ve zmíněném případě bylo ovlivněné změnou průtoku n-hexanu) dochází nejen ke snížení transmitance nanesených vrstev, což odpovídá zvýšení množství Ag nanočástic, ale také k výraznému rozšíření LSPR píku, což naznačuje změnu tvaru Ag inkluzí [59-61].



Obr. 1.16: UV–Vis měření Ag/C:H nanokompozitu v závislosti na Ag plnění, nanokompozit připravený pomocí magnetronového naprašování za současné depozice Ag a C:H složek, převzato s povolením z [59].

Naopak, pokud vezmeme v úvahu případ depozice nanokompozitů typu Ag/uhlovodíkový plazmový polymer za použití plynového agregačního zdroje Ag nanočástic, tak růst koeficientu plnění (kterého bylo dosaženo zvýšením proudu magnetronem v plynovém agregačním zdroji) nemá vliv na polohu LSPR píku, tudíž ani na velikost Ag nanočástic zapouzdřených do uhlovodíkové matrice. To je demonstrováno na Obr. 1.17 [54].



Obr. 1.17: UV–Vis měření Ag/C:H nanokompozitu v závislosti DC proudu, použitém při depozici Ag nanočástic pomocí GAS, převzato s povolením z [54].

Další možné aplikace nanokompozitních materiálů budou pro větší přehlednost představeny i diskutovány v kapitole 3 Výsledky experimentů.

1.5 Cíle práce

Cíle této disertační práce se dají shrnout do následujících bodů:

- Připravit tenké a ultratenké vrstvy plazmových polymerů (pomocí magnetronového naprašování z PTFE a nylonového terče).
- Charakterizovat vrstvy, jejich tloušťku, chemické složení, morfologii – zčásti pomocí *in-situ* experimentů bez vystavení vzorků okolní atmosféře; charakterizovat počáteční stádia růstu.
- Připravit nanokompozitní vrstvy s plazmovými polymery.
- Otestovat možnost využití tenkých a ultratenkých vrstev plazmových polymerů a nanokompozitních vrstev.

Tento výzkum navazuje na články o magnetronovém naprašování z nylonového (Nylon 6,6) [60–62] a polytetrafluorethylenového (PTFE) terče [38,63,64], již dříve publikované skupinou H. Biedermana na pracovišti Katedry makromolekulární fyziky MFF UK. V těchto pracech byla hlavní pozornost věnována procesu přípravy naprašovaných vrstev, jejich chemickému složení a morfologii, a to zejména s ohledem na jejich možné využití pro bioaplikace (v případě naprašovaného Nylonu) a pro přípravu super-hydrofobních vrstev (v případě naprašovaného PTFE).

V rámci této disertační práce bude na rozdíl od uvedených prací kladen velký důraz na tloušťku připravených vrstev a s tím souvisejícími vlastnostmi nanášených vrstev plazmových polymerů a nanokompozitních vrstev na nich založených. Jak se dále ukáže, řada aplikací tenkých vrstev plazmových polymerů je přímo závislá na jejich tloušťce a pro některé aplikace je klíčová ultratenká (< 10 nm) vrstva plazmového polymeru.

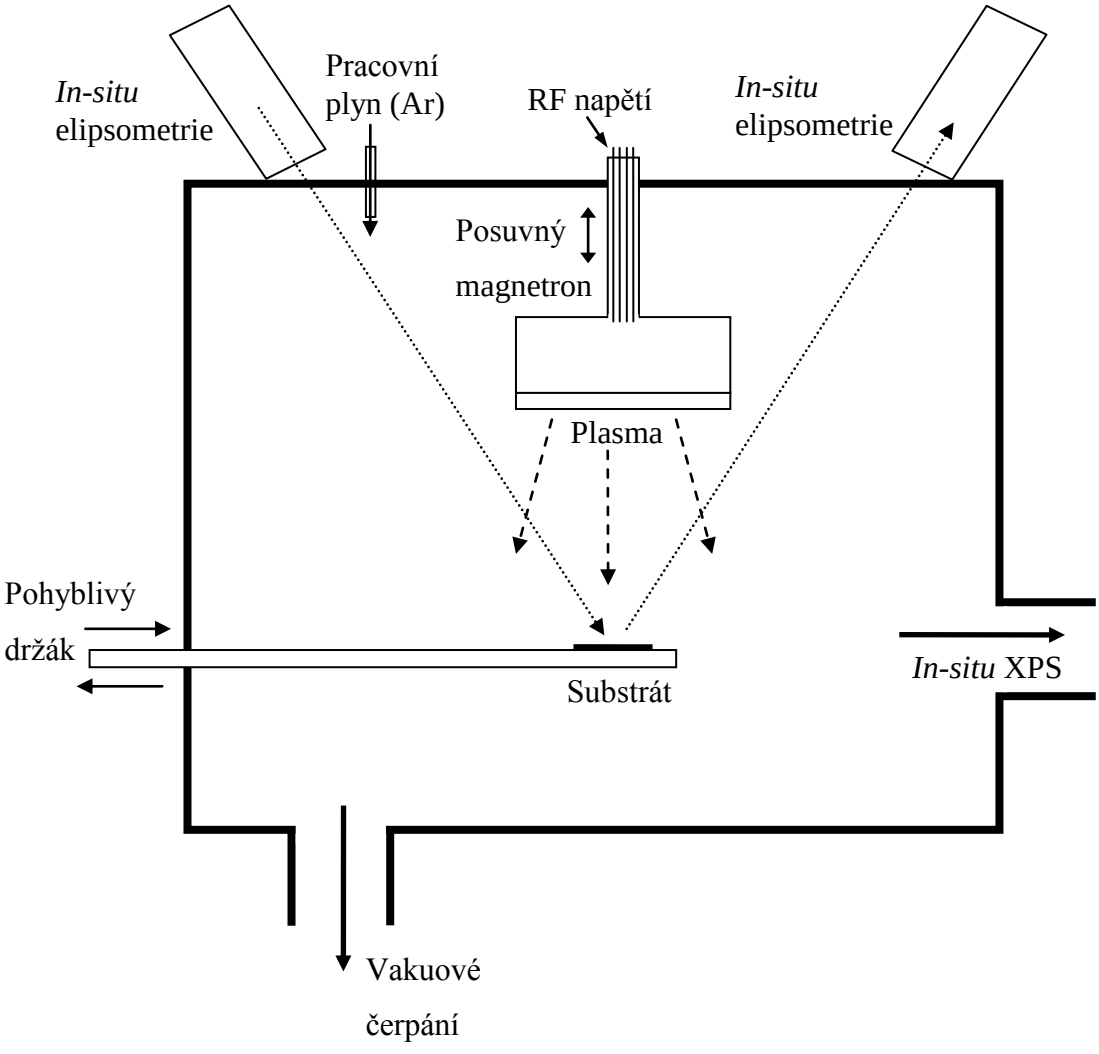
K dosažení vytyčených cílů bude nejprve v kapitole 2 Experimentální část představena depoziční aparatura pro přípravu vrstev plazmových polymerů, poté bude popsán způsob přípravy nanočástic a nanoostrůvků a také budou vysvětleny použité charakterizační metody.

Experimentální výsledky budou v kapitole 3 rozřazeny do pěti hlavních sekcí. Oddíl 3.1 obsahuje shrnutí vlastností tenkých a ultratenkých vrstev plazmových polymerů. Sekce 3.2 se zabývá nanokompozitními povrchy složenými z nanočástic a vrstvy pPTFE, které mají hydrofobní až superhydrofobní charakter. Třetí část kapitoly 3 je věnována biomedicínským aplikacím připravených nanokompozitních vrstev. Sekce 3.4 se zabývá depozicí Ag nanoostrůvků na pPTFE vrstvu – takové povrchy mají aplikaci jako substráty pro měření SERS, povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie. Závěrečný oddíl 3.5 je věnovaný přípravě a charakterizaci povrchů s dvojitou plazmonovou rezonancí.

2 Experimentální část

2.1 Depozice vrstev plazmových polymerů

Schematický nákres depoziční aparatury je na Obr. 2.1. Je tvořená vakuovou komorou o objemu přibližně 0,05 m^3, přičemž vakuové čerpání probíhá pomocí rotační a difúzní vývěvy. K depozicím byl použit planární, vodou chlazený magnetron. Jako rozprašovaný materiál terče sloužila polymerní deska o tloušťce 3 mm z PTFE nebo Nylonu 6,6 (obojí Goodfellow) s průměrem 81 mm. Pokud nebude uvedeno jinak, vrstvy plazmových polymerů pPTFE a pNylon (plazmový polymer vzniklý magnetronovým naprašováním z Nylon 6,6 terče) byly deponované za následujících podmínek: Výkon 40 W, RF frekvence 13,56 MHz (zdroj ENI – MKS), tlak pracovního plynu Ar v komoře 3 Pa, vzdálenost terče magnetronu od substrátu 12 cm.



Obr. 2.1: Schéma aparatury sloužící k depozici plazmových polymerů magnetronovým naprašováním.

Jako substráty byly použité především křemíkové desky (ON Semiconductor), dále laboratorní podložní skla (Marienfeld superior), napařené zlato, naprášené stříbro (z terče od Safina a.s.), polymerní fólie (Goodfellow) a vrstvy plazmových polymerů (naprášené z terčů Goodfellow).

Komora umožňuje *in-situ* měření elipsometrie během depozice, které slouží k určení tloušťky vrstvy v počátečních stádiích růstu. Dále je možný přenos vzorku ihned po depozici pod vakuem k měření *in-situ* XPS k určení chemického složení. Více o charakterizačních metodách použitých na připravených vzorcích lze nalézt v kapitole 2.3 Charakterizace vrstev.

2.2 Depozice nanočástic, nanoostrůvků a nanokompozitů

Pro přípravu nanočástic byl využit plynový agregační zdroj, který je znázorněný na Obr. 1.14. Uvnitř něj k rozprašování kovového materiálu sloužil vodou chlazený, planární DC magnetron. V případě stříbrných nanočástic byly depoziční podmínky následující: Proud 0,1 až 0,2 A, tlak 28 až 50 Pa pracovního plynu Ar v agregační komoře (v depoziční komoře byl tlak držen pod 0,1 Pa). Výstupní štěrbina, která odděluje GAS od hlavní komory, měla průměr 1,5 mm. Depoziční čas Ag nanočástic se měnil mezi 30 s až 8 min podle typu experimentu. Rozprašovaný terč na magnetronu měl průměr 81 mm a tloušťku 3 mm (Safina a.s., čistota Ag 99.99 %). V případě zlatých nanočástic byl použit Au terč s průměrem 51 mm a tloušťkou 3 mm (Safina a.s., čistota 99.99 %). DC proud byl 40 mA, tlak 70 Pa v agregační komoře, depoziční čas 5 až 20 min.

Další kovové nanočástice, využité např. v kapitole 3.2, byly připraveny podobným způsobem pomocí GAS. V případě Al nanočástic byl tlak uvnitř agregační komory 25 Pa [65], pro Cu nanočástice 25 Pa [66], Pt nanočástice 100 Pa [67] a Ti nanočástice 200 Pa [68]. DC proud byl pro kovové nanočástice 0,2 až 0,4 A. Tyto podmínky byly zvoleny tak, aby byla depozice nanočástic stabilní a reprodukovatelná. Pomocí GAS byly připraveny také polymerní nanočástice, C:H [19] a C:H:N [69]. K zapálení výboje sloužilo v obou případech RF napětí s příkonem 60 W. Jako zdrojový materiál polymerace byl v případě C:H nanočástic využit pracovní plyn n-hexan ve směsi s Ar, s poměrem 1:7 s převahou Ar

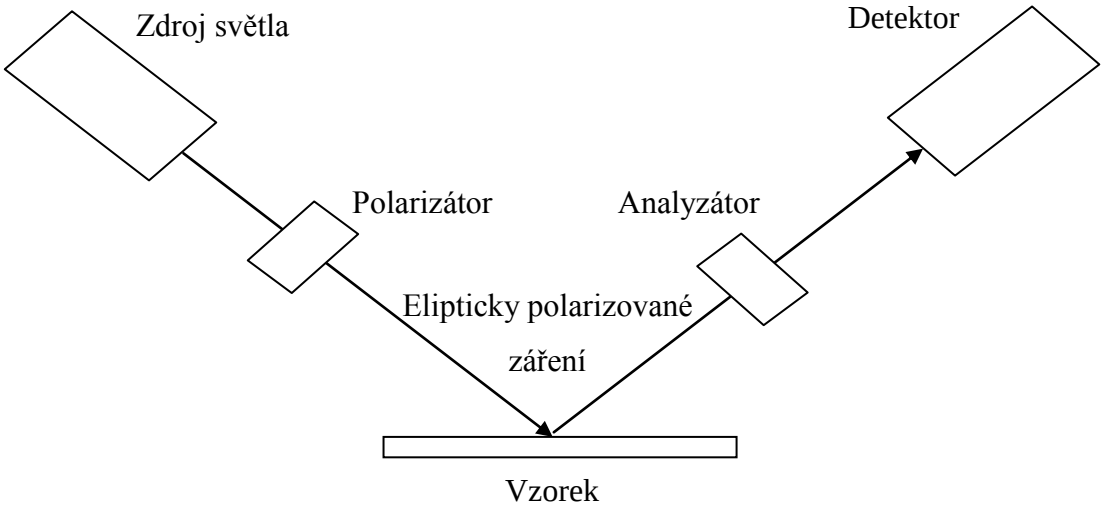
a celkovým tlakem 160 Pa uvnitř agregační komory. Na elektrodě magnetronu GAS byl grafitový terč v případě C:H nanočástic, nylonový terč pro C:H:N nanočástice.

Pro přípravu nanoostrůvků metodou magnetronového naprašování byly použity stejné terče jako v případě Ag a Au nanočástic, s následujícími depozičními podmínkami: Ag – 40 mA (to vedlo k napětí 239 V), 3 Pa Ar, depoziční čas 5 s až 200 s, Au – 40 mA (331 V), 4 Pa Ar, depoziční čas 3 až 40 s. Magnetron byl v případě Ag nanoostrůvků nasazen na vakuovou komoru čerpanou scroll pumpou a turbomolekulární vývěvou, v případě Au nanooostrůvků a všech nanočástic pak byly vakuové komory čerpány rotační a difúzní vývěvou, se základním tlakem pod 0,01 Pa. Ve všech případech přípravy nanokompozitů byly vrstvy kovu a plazmového polymeru připravovány sekvenčně (nikoli zároveň).

2.3 Charakterizace vrstev

2.3.1 Elipsometrie

Tloušťka vrstev byla měřena metodou spektrální elipsometrie (Woollam, M-2000DI). Ta byla vyvinuta jako nedestruktivní možnost charakterizace optických parametrů tenkých vrstev a jejich tloušťky (viz například [70]). K měření se využívá svazek světla, který je před dopadem na vzorek polarizován, v našem případě elipticky. Jeho polarizace a intenzita se při odrazu mění v závislosti na parametrech vrstvy, a tato změna je detekována v analyzátoru a detektoru. Schéma je na Obr. 2.2. Detektor při měření *ex-situ* v rámci této disertační práce pracoval ve spektrální oblasti 192 – 1690 nm, data se sbírala ze tří různých úhlů dopadu (55°, 65° a 75°) po dobu 10 s pro každý úhel. Při měření *in-situ* byl čas sběru jednoho spektra 2 s a úhel byl fixován.



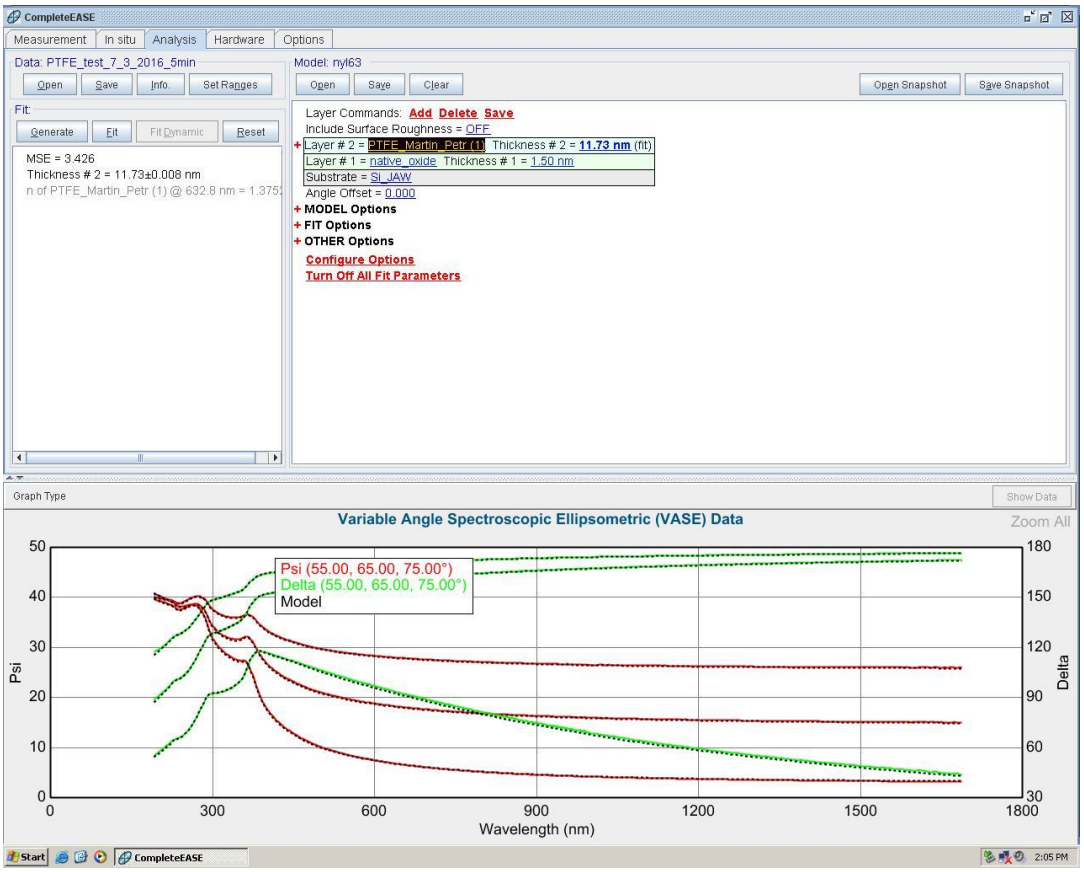
Obr. 2.2: Schéma měření elipsometrie.

Při měření elipsometrie se zaznamenává změna polarizace podle vztahu:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) e^{i\Delta} \qquad (2.1),$$

kde ψ značí amplitudový poměr *s* a *p* polarizace (kolmé, resp. rovnoběžné vzhledem k rovině dopadu), Δ je jejich vzájemný fázový posun. Pro každý měřený úhel dopadu a každou vlnovou délku přístroj zaznamená právě parametry $\boldsymbol{\psi}$ a Δ, které v sobě zahrnují informaci o změně polarizace. Vlastnosti tenké vrstvy nemohou být z těchto parametrů určeny analyticky, alespoň pokud bereme v úvahu reálný případ měření. V našem případě chceme pro tenké vrstvy plazmových polymerů určit jejich tloušťku a optické parametry. K tomuto účelu je pro každý materiál vytvořen elipsometrický model, který fituje měřená spektra na základě daných vstupních parametrů (druh vrstvy, substrát a jeho oxidová vrstva, rozmezí tloušťky atd.).

V rámci této disertační práci byl k fitování používán software CompleteEASE (Woolam). Příklad fitu je na Obr. 2.3: model je vytvořený ze tří vrstev – substrátu Si, přirozené oxidové vrstvy na Si a následně deponované pPTFE vrstvy. Fitovaným parametrem je v tomto případě tloušťka pPTFE, kterou chceme elipsometrickým měřením zjistit. Vstupním parametrem je materiálový soubor pPTFE, který vznikl na základě fitu deponované pPTFE vrstvy o větší tloušťce pomocí „General oscillator model“ (modelu obecných oscilátorů).



Obr. 2.3: Fit elipsometrického měření v CompleteEASE programu: výsledek fitu je značen čárkovaně a souhlasí s barevnými křivkami naměřených dat. Fitujeme parametr Thickness # 2, tedy tloušťku pPTFE vrstvy.

2.3.2 XPS

Chemické složení připravených vrstev bylo měřeno metodou XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, Rentgenová fotoelektronová spektroskopie) [71]. Jejím základem je možnost určení chemického složení povrchu z charakteristických vazebných energií elektronů v atomech. Dopadající rentgenové záření je schopné vyrazit elektrony ze zkoumaného materiálu, a jejich změřená kinetická energie odpovídá vztahu:

$$E_k = h\nu - \Phi - E_B \qquad (2.2),$$

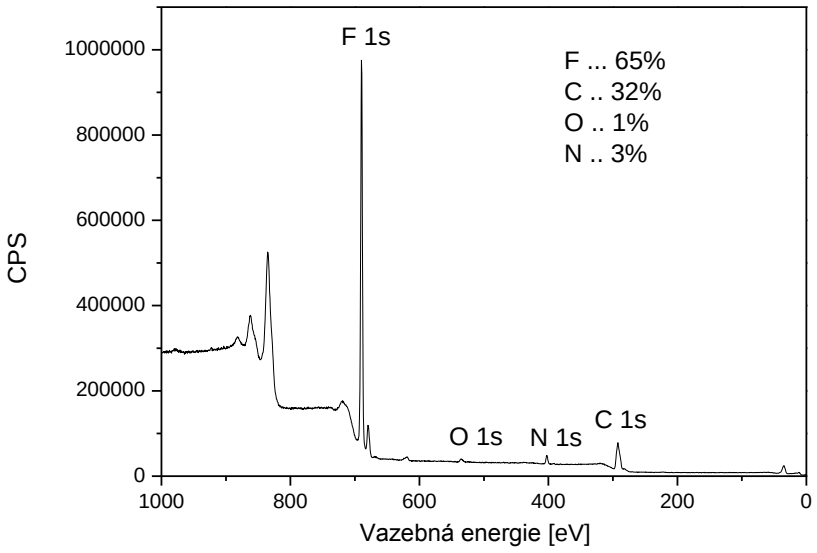
kde E_k odpovídá měřené kinetické energii elektronů, $h\nu$ je energie dopadajícího záření, Φ zahrnuje výstupní práci (vzorku i spektrometru), E_B je vazebná energie elektronu.

Jako dopadající záření byla použita čára Al K_α (1486.6 eV, 200 W, Specs), jako detektor hemisférický analyzátor Phoibos 100, Specs. XPS spektra byla měřena

pod úhlem dopadu 55° a úhlem detekce 90°, s průchozí energií (pass energy) 40 eV pro přehledová spektra a 10 eV pro spektra vysokého rozlišení.

Zpracování spekter bylo provedeno softwarem CasaXPS. Příklad přehledového spektra změřeného pro pPTFE vrstvu je na Obr. 2.4. Kromě dominantního zastoupení fluoru a uhlíku, ze kterých je složený výchozí materiál PTFE terče, obsahuje spektrum i malé množství kyslíku a dusíku, které lze označit za kontaminaci depozičního procesu. Pokud by deponovaná vrstva pPTFE byla ultratenká (< 10 nm), ve spektru se objeví také příspěvek materiálu substrátu, například křemík.

Spektra byla normována na pík C–C/H na 285,0 eV, pro měření C1s píku vysokého rozlišení pPTFE vrstev bylo normování provedeno na 292,0 eV pro CF_2 pík [38].



Obr. 2.4: Příklad změřeného XPS spektra pPTFE vrstvy

2.3.3 UV-Vis

Optické vlastnosti připravených vrstev byly měřeny metodou UV-Vis. Metoda je založena na měření změny intenzity světelného svazku po průchodu vzorkem (někdy také po odrazu od vzorku, nicméně v našem případě bylo použito měření na průchod). Pro měřenou transmitanci *T* platí:

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad (2.3),$$

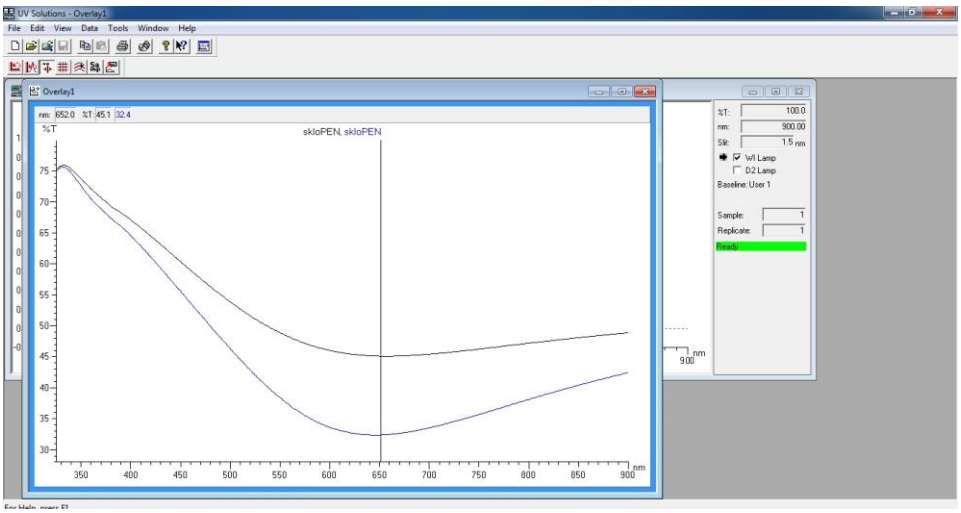
kde I je intenzita prošlého svazku pro danou vlnovou délku a I_0 je intenzita původního dopadajícího svazku. Transmitance T je tedy bezrozměrná veličina.

Absorbance A se pak definuje jako záporně vzatý logaritmus transmitance.

$$A = -\log T \tag{2.4}$$

Optické vlastnosti připravených tenkých vrstev byly měřeny pomocí spektrofotometru Hitachi U-2910 ve spektrálním rozsahu 325 až 900 nm. Pro tato měření byly vrstvy deponovány na mikroskopická podložní skla (Marienfeld superior), která mají absorpční hranu mimo spektrální rozsah UV-Vis měření.

V rámci této disertační práce byla UV-Vis spektroskopie použita především ke zjištění absorpčních vlastností vzorků s nanočásticemi a nanoostrůvky. Příčina vzniku absorpce v těchto materiálech je vysvětlena v kapitole 1.4 Nanokompozitní vrstvy. Více o metodě UV-Vis lze nalézt například v knize [72]. K měření jsme využili software UV Solutions, ukázka pro deponované vrstvy Ag nanoostrůvků je na Obr. 2.5.

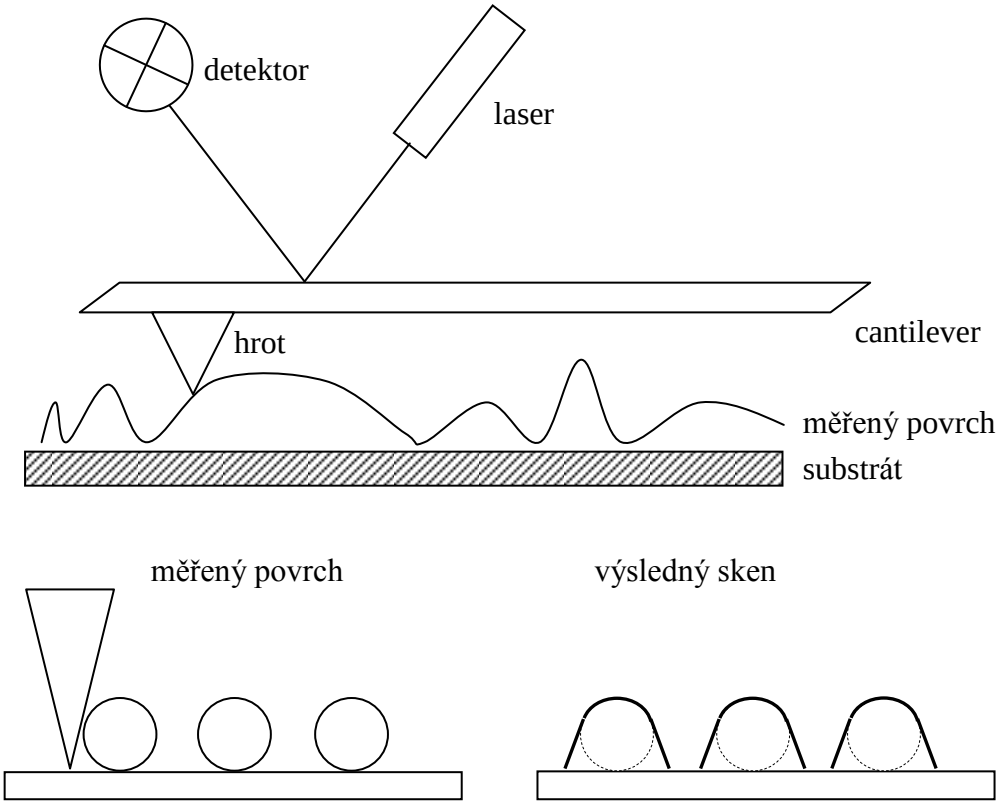


Obr. 2.5: Příklad měření UV-Vis spektra programem UV Solutions (vrstva Ag nanoostrůvků).

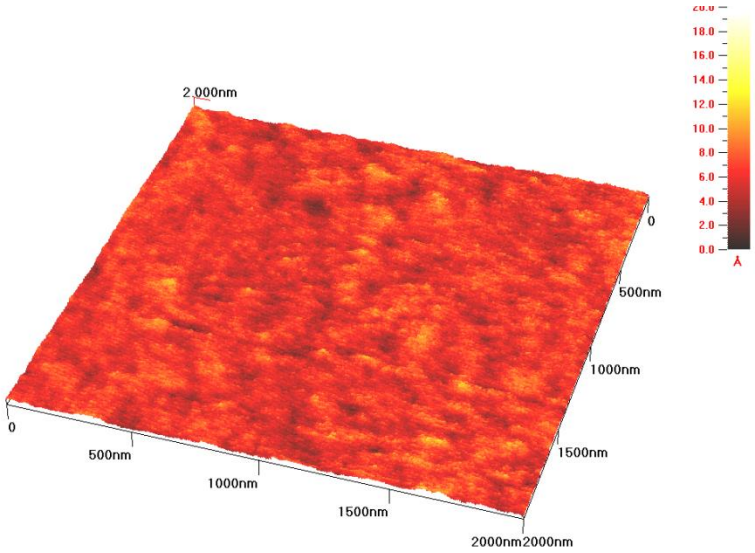
2.3.4 AFM

Metoda AFM (Atomic force microscopy, Mikroskopie atomárních sil) slouží k charakterizaci topografie povrchu. Kantilévr s hrotem skenuje povrch a jeho poloha je snímána pomocí laseru. Schéma je na Obr. 2.6. V systému je zpětná vazba, která udržuje výšku hrotu nad povrchem tak, aby působení meziatomárních sil mezi

hrotem a povrchem bylo konstantní. Vzhledem ke konečným rozměrům hrotu dochází k určitému zkreslení obrazu povrchu, jak je znázorněno na Obr. 2.6 dole.



Obr. 2.6: Princip metody AFM. Způsob detekce polohy hrotu (nahoře), zkreslení měřeného povrchu (dole) [30].



Obr. 2.7: AFM sken pPTFE vrstvy

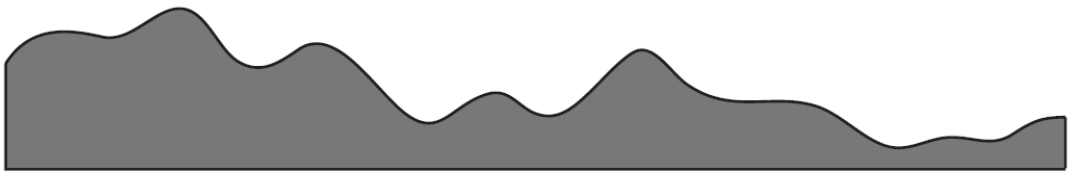
Připravené vzorky byly měřeny přístrojem Ntegra Prima (NT-MDT) za použití semi-kontaktního módu. V tomto případě je kantilévr s hrotem rozkmitán na určité frekvenci a není v úplném kontaktu s povrchem, což je dobré například pro měření povrchů, které by se mohly hrotem poškodit. Více o metodě AFM lze nalézt např. v knize [73].

Příklad AFM skenu, který je zpracovaný ve 3D programem Gwyddion, je na Obr. 2.7. Rozměr skenu je v tomto případě 2x2 μm^2, používali jsme skeny od 1 μm do 10 μm. V programu je možné sken graficky zpracovat, například odečíst nežádoucí naklonění vzorku, změnit škálu barev apod.

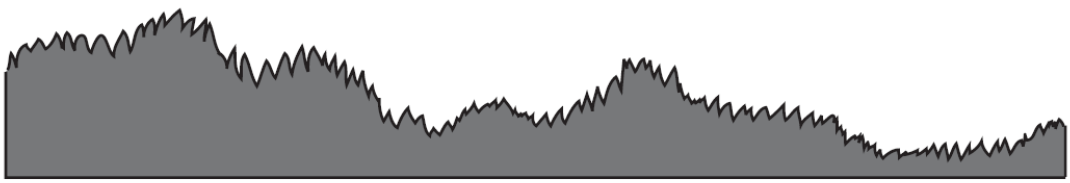
Jedním z parametrů, které mohou být určeny z AFM skenů, je RMS drsnost povrchu R_q (root mean square, střední kvadratická odchylka), označovaná také jako w nebo R_{RMS}, která vyjadřuje průměrnou střední kvadratickou odchylku vzdálenosti měřených bodů od střední roviny povrchu:

$$R_q = \sqrt{\left\langle [h(\mathbf{x})]^2 \right\rangle} \qquad (2.5),$$

kde $h(\mathbf{x})$ je výška bodu na povrchu v místě $\mathbf{x}$ vzhledem ke střední rovině povrchu. Samotný parametr RMS drsnosti ale k dostatečnému popisu morfologie vrstvy nestačí, stejnou RMS drsnost totiž mohou mít i povrchy dosti odlišné, jak je vidět na Obr. 2.8. podle knihy [74]:



Velké α ($\alpha \approx 1$)



Malé α ($\alpha \approx 0$)

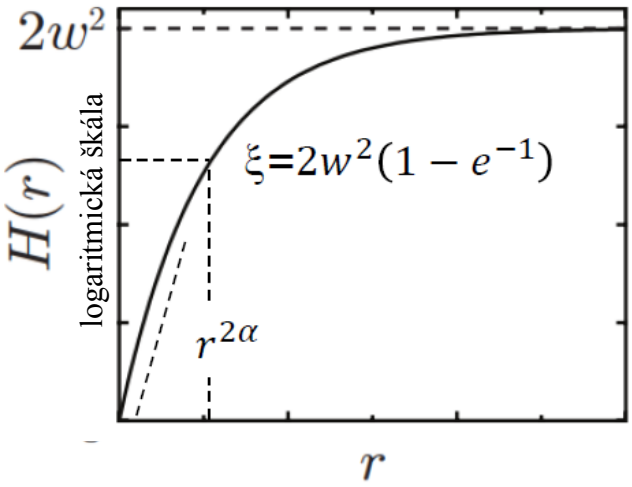
Obr. 2.8: Srovnání dvou povrchů s přibližně stejnou RMS drsností, ale s rozdílnými hodnotami parametru α, podle [74]. Menší hodnota parametru α znamená lokálně drsnější povrch, α leží mezi 0 a 1.

Používá se proto několik škálovacích parametrů, které popisují morfologii povrchu i proces jeho růstu. Jedním ze škálovacích parametrů je parametr α (roughness exponent), který charakterizuje lokální drsnost povrchu.

Hodnotu parametru α můžeme určit z grafu tzv. „height-height correlation function“ $H(r)$, a to způsobem ukázaným na Obr. 2.9. $H(r)$ lze získat ze vzorce:

$$H(\mathbf{r}) \equiv \left\langle \left(h(\mathbf{x}+\mathbf{r}) - h(\mathbf{x}) \right)^2 \right\rangle \qquad (2.6),$$

kde parametr **x** prochází všechna místa na povrchu. Zjednodušeně se dá říci, že funkce $H(r)$ obsahuje informaci o drsnosti povrchu v horizontálním měřítku (pro proměnnou vzájemnou vzdálenost r dvou bodů povrchu) přičemž v oblasti malých r je funkce $H(r)$ úměrná $r^{2\alpha}$, kde α je hledaný exponent drsnosti.



Obr. 2.9: Schematické znázornění vývoje height-height correlation function $H(r)$.

Dalším důležitým parametrem povrchu je korelační délka ξ, jenž se dá také určit z průběhu funkce $H(r)$ (viz Obr. 2.9). Ta v zásadě říká, jak velké útvary jsou na zkoumaném povrchu, přičemž udává jejich průměrný laterální rozměr.

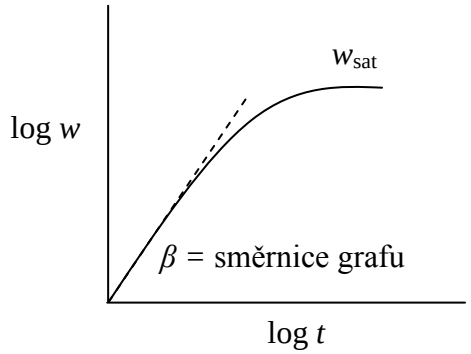
Časový vývoj RMS drsnosti během růstu vrstvy charakterizuje parametr β (growth exponent):

$$R_q = w \sim t^{\beta} \qquad (2.7),$$

kde t značí čas depozice. Z hodnoty parametru β je možné usuzovat na způsob růstu vrstvy – např. pro $\beta = 0$ jde o ideální růst „layer by layer“, tedy vrstvu po vrstvě, pro $\beta = 0{,}5$ jde o náhodný růst (ten nastává především pro počáteční stádia

depozice), při $\beta > 0{,}5$ už se dá usuzovat na anomální efekty jako je stínění, kdy vrstva roste ve sloupcích.

V řadě případů se vývoj drsnosti vrstvy v závislosti na čase depozice blíží grafu na Obr. 2.10. V počátečních stádiích růstu parametr RMS drsnosti w roste, a jak vyplývá z rovnice 2.4., tak směrnice tohoto růstu v grafu log w – log t odpovídá parametru β. V pozdějších stádiích depozice dochází k ustálení RMS drsnosti na hodnotě w_{sat}.



Obr. 2.10: vývoj RMS drsnosti w tenké vrstvy v čase

Časový vývoj korelační délky je charakterizován pomocí dynamického škálovacího parametru z (dynamic exponent):

$$\xi \sim t^{1/z} \qquad (2.8),$$

kde t označuje čas depozice.

Výše popsané tři základní škálovací parametry β, α, z nám dávají informaci o způsobu růstu povrchu a časovém vývoji jak vertikálních, tak horizontálních rozměrů charakteristických útvarů na povrchu. Poskytují tak mnohem bohatší informaci než pouhá RMS drsnost. Jejich aplikaci na růst tenkých polymerních vrstev lze nalézt v nedávném článku [36].

2.3.5 SEM

Morfologie povrchu byla kromě metody AFM studována také metodou SEM (Scanning electron microscopy, Skenovací elektronová mikroskopie, nebo také Řádkovací elektronová mikroskopie). Měření probíhá pomocí zfokusovaného svazku elektronů s vysokou energií, které po dopadu na substrát vyvolají řadu interakcí s povrchem. V našem případě byl měřen signál sekundárních elektronů, které jsou po dopadu svazku vyraženy z povrchové vrstvy vzorku. Rozdíly v signálu z různých

míst povrchu pak vytvářejí celkový kontrastní obraz. Více o metodě SEM lze nalézt např. v knize [75]. Pro měření v rámci této disertační práce byl použit přístroj Mira3 (Tescan) s urychlovacím napětím 15 kV. Za provedení měření děkuji Mgr. Ivanu Khalakhanovi, PhD.

2.3.6 OES

Optická emisní spektrometrie (OES, Optical Emission Spectrometry) je neinvazivní technikou měření složení plazmatu. Měřené záření pochází ze změny energetických hladin elektronů v atomech či molekulách, kdy přechod elektronu z vyšší energetické hladiny na nižší je doprovázen vyzářením fotonu. Vzhledem k tomu, že přechody se odehrávají na daných diskrétních energetických hladinách, které jsou jedinečné pro daný atom či molekulu, z naměřeného spektra je možné identifikovat jednotlivé složky zastoupené v plazmatu. Je nutné si ovšem uvědomit, že ne všechny složky plazmatu září, případně intenzita záření neodpovídá absolutní koncentraci složky v plazmatu, takže spektra OES nám dávají pouze kvalitativní informaci o složení plazmatu.

Měření v rámci této disertační práce probíhalo přístrojem AvaSpec (Avantes). Spektrometr byl ke komoře připojen pomocí křemenného optického vlákna. Spektra byla zaznamenána ve dvou rozsazích vlnových délek, 240-410 a 650-850 nm.

2.3.7 QCM

Základem metody QCM (Quartz crystal microbalance, krystalové mikrováhy nebo krystalový měřič tloušťky) je krystal, jehož frekvence oscilací se mění se změnou hmotnosti *dm*, která je na něj nadeponovaná, podle vztahu:

$$df = -\frac{f^2}{c\rho_d}\frac{dm}{S} \qquad (2.9),$$

kde S je plocha depozitu, ρ_d je hustota depozitu, f je základní frekvence oscilací a C je frekvenční konstanta [76]. Tento vzorec předpokládá, že deponovaná vrstva se projeví jen změnou hmotnosti krystalu a zanedbává elastické vlastnosti depozitu. Pokud ovšem bereme v úvahu jen tenké deponované vrstvy a změnu hmotnosti v řádu procent, lze konstatovat, že závislost změny frekvence na deponované hmotnosti je dobře lineární.

Pokud bychom chtěli převést změnu frekvence QCM kvantitativně na tloušťku vrstvy, musíme provést nezávislou kalibraci měření, například metodou

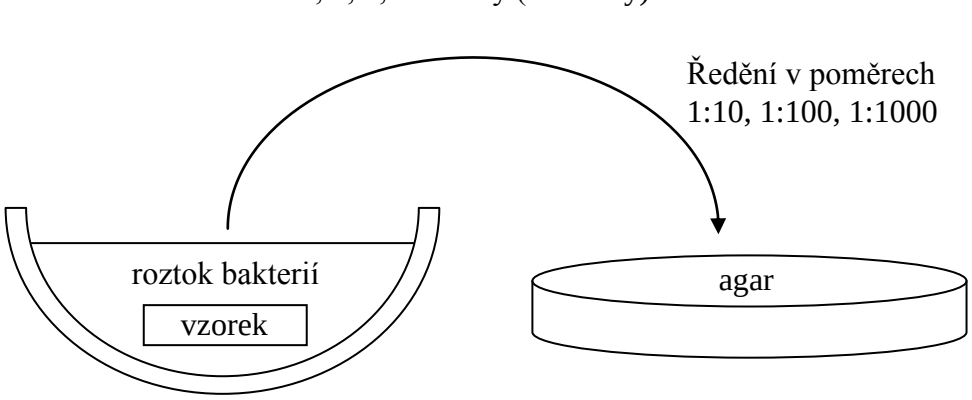
AFM, SEM – případně znát hustotu depozitu. Zde je nutné si uvědomit, že hustota nadeponovaných tenkých vrstev plazmových polymerů závisí na depozičních podmínkách a může se lišit od běžných polymerních materiálů. Pro naše případy je většinou dostatečné kvantitativní srovnání depoziční rychlosti, tedy jak rychle se mění frekvence QCM v závislosti na depozičních podmínkách.

V rámci této disertační práce byly použity krystaly s průměrem 1,27 cm a se základní frekvencí okolo 5 MHz. Čítač frekvence byl připojený k počítači, který umožňoval záznam dat s rozlišením 1 Hz.

2.3.8 Antibakteriální testy

V rámci disertační práce byly vyhodnoceny antibakteriální vlastnosti nanokompozitních vrstev Ag/pPTFE. Experimenty byly provedeny na PřF UK, testy prováděla RNDr. Jana Beranová, Ph.D.

Procedura testování je popsaná např. v publikaci [77]. Cílem je zjistit působení nanokompozitních vrstev na růst bakterie *Escherichia coli*. Po kultivaci fyziologického roztoku bakterií společně s nanokompozitním vzorkem po dobu 1 až 4 hodin je vzorek roztoku sériově ředěn a umisťován na agarovou plotnu, viz Obr. 2.11. Ředění je prováděno v několika poměrech, tak, aby se alespoň v jednom poměru na agar dostalo 30 až 300 bakterií. To je dostatečné množství pro statistiku a zároveň to není příliš mnoho, aby se bakteriální kolonie (po následném inkubačním kroku) nepřekrývaly.



Obr. 2.11: Inkubace fyziologického roztoku bakterií s nanokompozitním vzorkem

Po umístění na agar a inkubaci, která probíhala přes noc při teplotě 37 °C, byly spočítány bakteriální kolonie, které byly na agaru viditelné. Tím je možné (se

započtením ředění) spočítat, jaký byl počet bakterií v původním roztoku, kultivovaném s nanokompozitním vzorkem. Stejné měření je provedeno pro roztok bakterií bez nanokompozitního vzorku, a srovnáním počtu bakterií je možné vyhodnotit antibakteriální vlastnosti nanokompozitů Ag/pPTFE.

2.3.9 Ramanova spektroskopie

Měření Ramanovy spektroskopie byla provedena na Fyzikálním ústavu Univerzity Karlovy ve spolupráci se skupinou doc. RNDr. Marka Procházky. K měření byl využit přístroj LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon), s excitačním zářením o vlnové délce 632,8 nm (He-Ne laser).

Jak už bylo řečeno v kapitole 1.4 Nanokompozitní vrstvy, díky efektu LSPR nanokompozity obsahující nanočástice ušlechtilých kovů vykazují anomální absorpci ve viditelné oblasti spektra. Zesílení lokálního elektrického pole, ke kterému dochází v těsné blízkosti nanočástic podle Obr. 1.15, využívá mimo jiné také metoda SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy = povrchem zesílená Ramanova spektrokopie). Její historické počátky se datují do 70. let dvacátého století, kdy bylo zjištěno, že při adsorpci molekul na zdrsněný kovový povrch může dojít ke zvýšení intenzity Ramanova rozptylu až o několik řádů [78].

Ukazuje se, že ve většině experimentů SERS je hlavním důvodem zesílení Ramanova signálu takzvaný elektromagnetický mechanismus [79,80], který je založený na zesílení lokálního elektrického pole v nejbližším okolí kovové nanočástice. Měřená molekula, adsorbovaná na povrch, tak může být vystavena řádově silnějšímu elektrickému poli, což se ve spektru projeví řádově intenzivnějšími pásy. Stejným mechanismem navíc může být zesíleno dopadající i rozptýlené záření laserového svazku, používané při měření.

Z teoretických výpočtů vyplývá, že faktor zesílení (z anglického EF, tedy enhancement factor) je velmi závislý na vzdálenosti r měřené molekuly od kovové nanočástice, kdy řádově pro aproximaci kulové nanočástice platí:

$$EF \sim \frac{1}{r^{12}} \tag{2.10}$$

Pro měření SERS je tedy klíčové zajistit, aby se měřená molekula adsorbovala co nejblíže ke kovu. EF je dále závislý například na rozměru a tvaru kovové nanočástice, jejím materiálu (permitivitě), vzájemném uspořádání nanočástic

nebo na frekvenci dopadajícího záření. Více teoretického základu lze nalézt například v knize [79].

Kromě SERS je další možností, jak detekovat biomolekuly v případě nízkých výchozích koncentrací, metoda DCDR (drop coating deposition Raman spectroscopy = Ramanova spektroskopie kapkově nanášených povlaků). Jejím základem je nakápnutí malého objemu roztoku zkoumané látky – biomolekuly – na speciální hydrofobní povrch. Koncentrace výchozího roztoku je často již klasickou Ramanovou spektroskopií neměřitelná. V závislosti na vlastnostech povrchu a také molekuly v roztoku dochází k vysychání, a to:

a) Do kruhu s velmi malým průměrem, kde se zkoncentruje veškerý obsah kapky, což nastává v případě superhydrofobních povrchů [81].

b) S efektem tzv. kávového kroužku (coffee-ring effect), který byl teoreticky popsán v práci [82]. Tento efekt vede k vytvoření tenkého prstence s relativně vysokou koncentrací zkoumané látky, z něhož se pak měří signál Ramanovy spektroskopie.

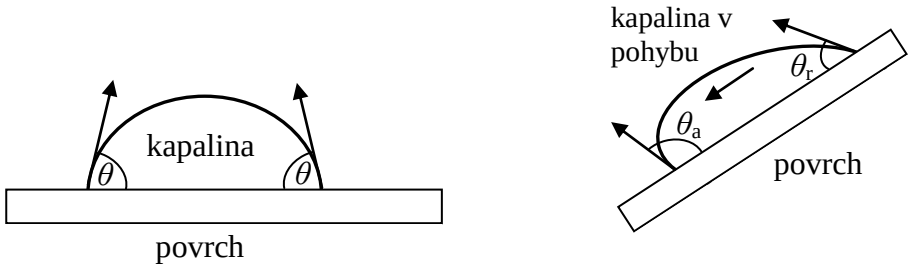
V obou případech se zkoumaná molekula výrazně zkoncentruje, čímž dojde ke zvýšení intenzity detekovaného signálu a snížení detekčního limitu. Tento rozdíl může být oproti měření z roztoku až několik řádů [83].

2.3.10 Měření smáčivosti

Měření smáčivosti připravených vrstev bylo provedeno stanovením kontaktního úhlu metodou přisedlé kapky (sessile droplet method) goniometrem vlastní výroby s kamerou vysokého rozlišení a počítačovým softwarem SolariusWettability [84]. Použita byla deionizovaná voda. Kromě statického kontaktního úhlu byl měřen také postupující kontaktní úhel (advancing contact angle, také se používá termín vzestupný kontaktní úhel) a ustupující kontaktní úhel (receding, sestupný). Schematické znázornění kontaktních úhlů je na Obr. 2.12. Podle definice je postupující kontaktní úhel takový, který se ustanoví při pomalém rozšiřování kapaliny na prozatím nesmáčený povrch, naopak ustupující úhel vzniká ve chvíli, kdy je kapalina stahována ze smáčené oblasti [85]. Oba úhly mohou vystihnout další charakteristiky povrchu, které statický úhel nezachytí.

Rozdíl mezi postupujícím a ustupujícím kontaktním úhlem se nazývá hystereze. Ta je ukazatelem nehomogenity povrchu, ať už chemické, nebo

morfologické, případně indikací reakce povrchu s měřenou kapalinou. Pro ideálně hladký a chemicky zcela homogenní povrch, který neinteraguje s kapalinou, je hystereze kontaktního úhlu nulová [85]. Ovšem pro reálné povrchy, plazmové polymery nevyjímaje, není vzácná hystereze přes 50°. Pokud bereme v úvahu statický kontaktní úhel vody, tradičně se povrchy s naměřenou hodnotou menší než 90° označují jako hydrofilní, pro hodnoty vyšší než 90° jako hydrofobní. V pásmu >150° jsou povrchy označovány jako superhydrofobní.



Obr. 2.12: Znázornění kontaktního úhlu a jeho hystereze, θ – statický kontaktní úhel, θ_a – postupující, θ_r – ustupující.

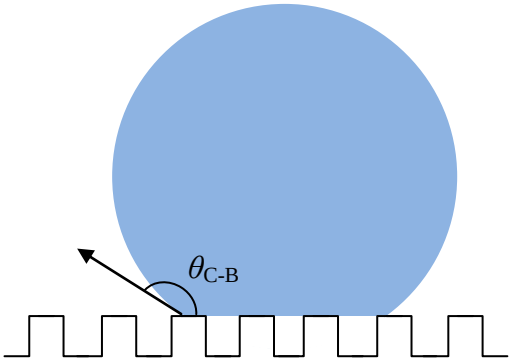
Kontaktní úhel je ovlivněn dvěma základními parametry povrchu – jeho chemickým složením a morfologií. Pokud se blíže podíváme na chování vody v kontaktu se zdrsněným povrchem, dostáváme dva základní módy:

1) tzv. Wenzelův režim [86], charakterizovaný tím, že kapalina je v plném kontaktu s povrchem. Kontaktní úhel se v tomto případě řídí vztahem:

$$\cos\theta_W = r\cos\theta \qquad (2.11),$$

kde θ_W je změřený kontaktní úhel, θ by byl kontaktní úhel na ideálně hladkém povrchu a r je faktor drsnosti, který vyjadřuje poměr plochy povrchu pod kapkou a plochy průmětu povrchu do roviny. Drsnost povrchu zde tedy zvyšuje původní kontaktní úhel daný chemickým složením pro hydrofobní povrchy ($\theta > 90°$) a snižuje kontaktní úhel pro hydrofilní povrchy ($\theta < 90°$). Při tomto režimu smáčivosti je hystereze kontaktního úhlu zpravidla vysoká.

2) tzv. režim Cassieho-Baxtera [87]. Při určité drsnosti povrchu dochází k tomu, že voda není v kontaktu s celým povrchem, ale na jejich rozhraní zůstávají zachycené bubliny vzduchu, viz Obr. 2.13.



Obr. 2.13: Režim Cassieho-Baxtera - chování kapaliny na hydrofobním povrchu

V tomto případě se kontaktní úhel řídí vztahem:

$$\cos\theta_{C-B} = f - 1 + f\cos\theta \qquad (2.12),$$

kde f zastupuje poměr rozhraní kapalina/pevný povrch s celkovou plochou pod kapkou. θ by byl kontaktní úhel na ideálně hladkém povrchu. Hydrofobní povrchy, na kterých se kapalina chová v režimu Cassieho-Baxtera, svým kontaktním úhlem obvykle přesahují 150° a označují se jako superhydrofobní. Hystereze jejich kontaktního úhlu je nízká, zpravidla několik málo stupňů, a takové povrchy jsou označovány také anglickým slovem „slippery“ (kluzký).

Více o režimech Wenzela a Cassieho-Baxtera lze najít například v novějším přehledovém článku [88].

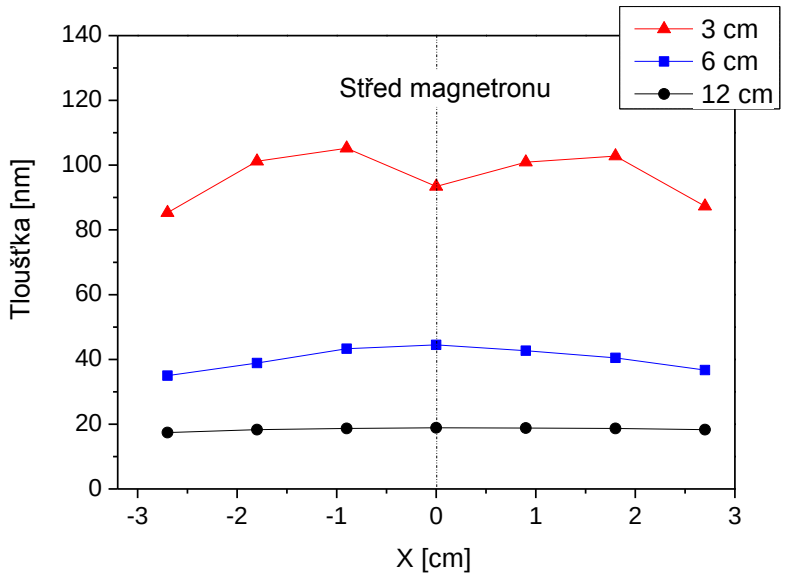
3 Výsledky experimentů

V této kapitole budou shrnuty a diskutovány výsledky dosažené v rámci této disertační práce. V prvním oddíle 3.1 budou charakterizovány připravené vrstvy magnetronově naprašovaných plazmových polymerů pPTFE a pNylon – z hlediska jejich homogenity, chemického složení, morfologie a optických vlastností. Pozornost bude věnována počátečním stádiím růstu vrstev, které byly charakterizovány pomocí *in-situ* elipsometrie a *in-situ* XPS. Dále bude podrobně analyzována smáčivost vrstev a možnost aplikace hydrofobního charakteru pPTFE vrstev při měření Ramanovy spektroskopie. Sekce 3.2 se věnuje nanokompozitním vrstvám složeným z nanočástic a pPTFE vrstvy, kdy analyzuje vliv tloušťky pPTFE vrstvy, množství a velikosti nanočástic na výslednou smáčivost připravených vrstev. Oddíl 3.3. je věnovaný biomedicíským aplikacím připravených nanokompozitních vrstev. Konkrétně bude představena možnost využití připravovaných vrstev jako antibakteriálních povlaků, či povlaků omezujících adsorpci bakterií na povrchu. Ve čtvrté sekci jsou shrnuty výsledky dosažené ve spolupráci s Fyzikálním ústavem UK, kdy byla testována možnost použití vrstev Ag nanoostrůvků nanášených na pPTFE vrstvy pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii. Závěrečný pátý oddíl je pak věnovaný přípravě a charakterizaci povrchů s dvojitou plazmonovou rezonancí.

3.1 Charakterizace vrstev plazmových polymerů

3.1.1 Homogenita vrstev

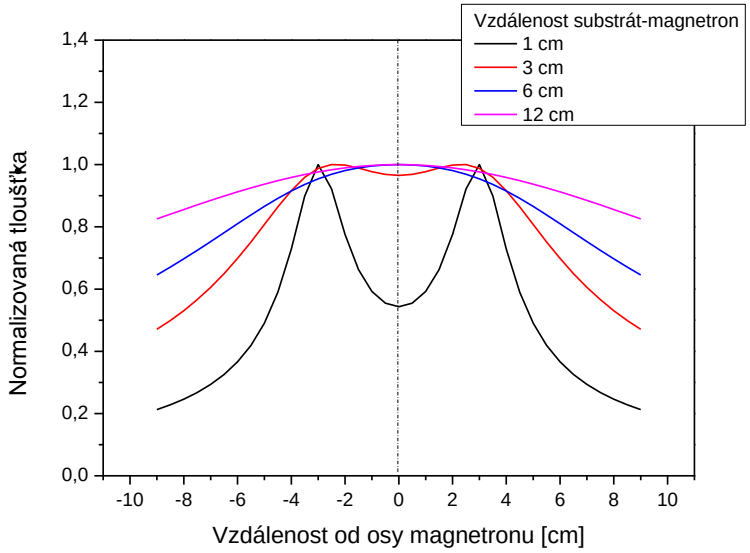
První studovanou vlastností plazmových polymerů je jejich prostorová homogenita. Na základě provedených experimentů bylo ověřeno, že homogenita deponovaných vrstev velmi silně závisí na vzdálenosti substrátu od magnetronu, viz Obr. 3.1. Při umístění substrátu blízko k magnetronu profil deponované vrstvy vykazuje dvě maxima tloušťky s lokálním minimem tloušťky v ose magnetronu. Se zvyšující se vzdáleností mezi magnetronem a substrátem dochází k postupnému vyhlazování tloušťkového profilu a pro nejvzdálenější polohu (v našem případě 12 cm) se deponovaná vrstva stává na škále několika cm homogenní, s odchylkou v tloušťce menší než 10 procent.



Obr. 3.1: Profily tloušťky pro magnetronem naprašované vrstvy pPTFE při různých vzdálenostech substrátu od magnetronu (depoziční čas 3 minuty).

Tento vývoj profilu nanášených vrstev je konzistentní s modelem magnetronového naprašování, který předpokládá, že k emisi částic a molekulárních fragmentů z polymerního terče dochází z takzvané erozní dráhy podle Lambertova kosinového zákona. Díky tomu na substrát při malé vzdálenosti mezi substrátem a polymerním terčem dopadá nejvíce částic do oblasti odpovídající poloze erozní dráhy. Se zvyšující se vzdáleností mezi substrátem a magnetronem následně dochází k postupnému přibližování obou maxim a vymizení lokálního minima v ose

magnetronu a postupnému vyrovnávání výškového profilu nanášené vrstvy, jak je vidět na Obr. 3.2.



Obr. 3.2: Teoretický model profilu vrstvy deponované magnetronovým naprašováním při různých vzdálenostech substrátu od magnetronu, vypočteno podle Lambertova kosinového zákona.

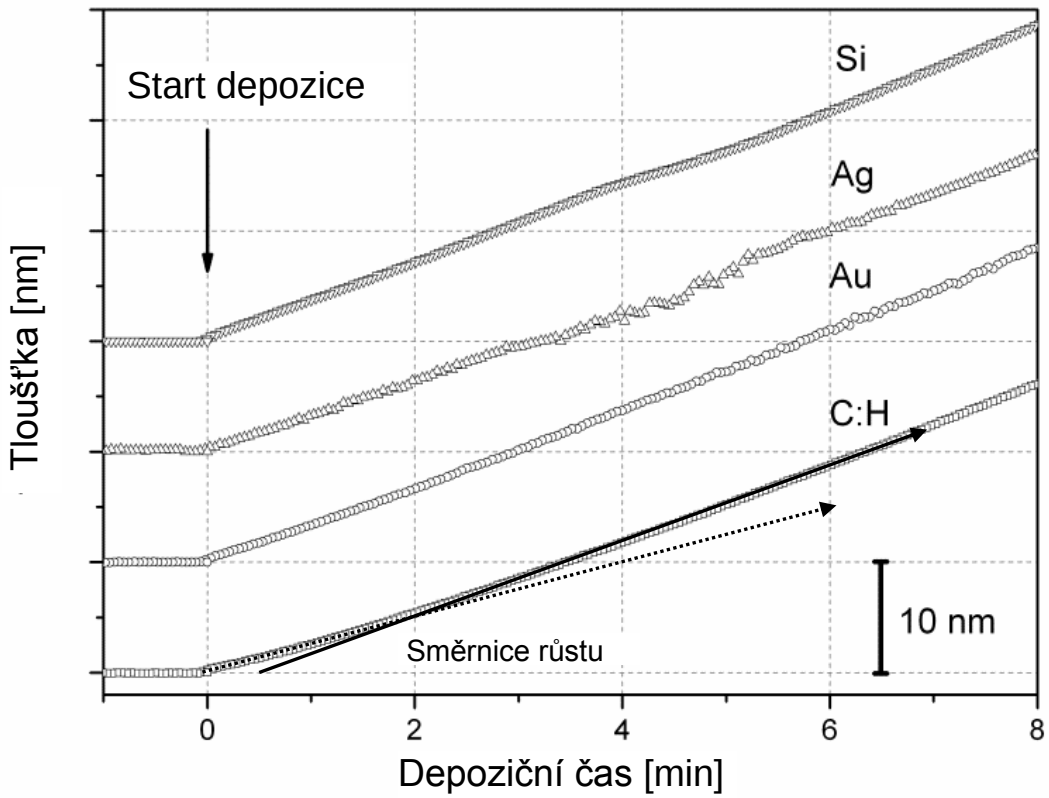
Při zvýšení vzdálenosti mezi magnetronem a substrátem se logicky snižuje i depoziční rychlost. Pro 12 cm se pohybovala mezi 2 až 7 nm/min v závislosti na materiálu terče, depozičním čase nebo naladění výboje. Pomalá rychlost je ovšem pro depozici tenkých a ultratenkých vrstev spíše výhodou, neboť umožňuje lepší kontrolu tloušťky výsledné vrstvy. Z tohoto důvodu a s ohledem na možnost pokrývání homogenní vrstvou plazmových polymerů byla pro všechny následné experimenty vybrána vzdálenost substrát-magnetron 12 cm.

3.1.2 *In-situ* elipsometrie

Druhým studovaným parametrem nanášených vrstev plazmových polymerů byla tloušťka vrstev v závislosti na době depozice. Během prováděných experimentů byla počáteční stádia růstu magnetronem naprašovaných plazmových polymerů na různých substrátech studována pomocí *in-situ* elipsometrie. Ta umožňuje měřit tloušťku vrstev během depozice v reálném čase bez vystavení vzorků okolní atmosféře. Tloušťku je možné měřit poměrně přesně, s nejistotou přibližně 0,5 nm v závislosti na použitém elipsometrickém modelu a době měření jednotlivých elipsometrických dat. Při *ex-situ* měření používáme dobu měření vzorku 10 s pro

každý ze tří různých úhlů získávání dat. Během *in-situ* experimentů byl čas jednoho měření nastavený přibližně na 2 s, přičemž úhel byl fixován a sběr dat probíhal během depozice se zapnutým výbojem. Zde je nutné hledat kompromis mezi kvalitou měřených dat (nižší čas vede k zašumění) a informací o tloušťce v reálném čase (pokud by byl čas měření jednoho bodu příliš dlouhý, tloušťka by se během měření měnila).

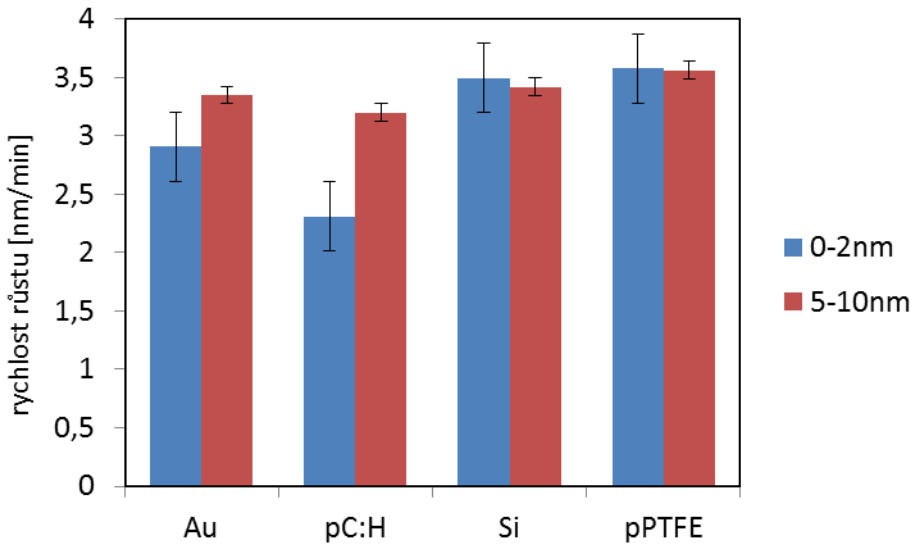
Měření pro naprašovaný pPTFE na substrátech Si, Ag, Au a plazmový polymer pC:H ukazuje, že po vytvoření počáteční souvislé vrstvy plazmového polymeru (~ 2 nm) je rychlost růstu na všech substrátech stejná, viz Obr. 3.3.



Obr. 3.3: Časový vývoj tloušťky naprašovaného pPTFE na různých substrátech, měřený *in-situ* elipsometrií. Křivky jsou posunuté podél osy *y* pro lepší vizualizaci.

Nicméně zajímavá je situace na počátku růstu naprašovaných vrstev, tedy ihned po zapnutí výboje. Když z elipsometrických dat vytvoříme směrnici (odpovídající rychlosti) růstu pro první 2 nm pPTFE vrstvy, dostáváme rozdíly mezi jednotlivými substráty, viz Obr. 3.4. Rychlost růstu se následně srovnává na všech

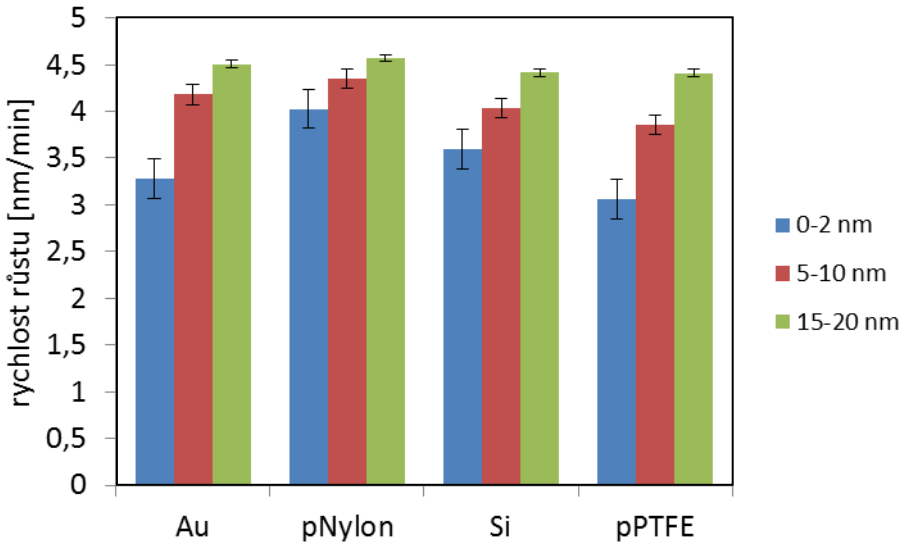
substrátech pro další vybranou oblast, 5 nm až 10 nm tloušťky. Zobrazené hodnoty vznikly průměrem 3 *in-situ* měření, relativní chyba je vyšší na počátku růstu.



Obr. 3.4: Rychlosti růstu pPTFE vrstvy na různých substrátech, v oblastech 0-2 nm tloušťky a 5-10 nm tloušťky.

Vrstva pPTFE roste pomaleji na substrátech Au (napařované zlato) a pC:H (plazmově polymerovaný n-hexan), než na Si a pPTFE. Důvodem je pravděpodobně rozdílné chemické složení povrchu substrátu a z něj vyplývající rozdíl koeficientu ulpění částic a molekulárních fragmentů dopadajících na substrát, popřípadě jejich povrchová difúze. Tato hypotéza se potvrdila při magnetronovém naprašování z nylonového terče, kde byly zaznamenány odlišné výsledky rychlosti růstu v závislosti na použitém substrátu než pro pPTFE vrstvu. Opět byly provedeny 3 série *in-situ* měření. Vrstva pNylonu roste v prvních dvou nanometrech pomaleji na pPTFE a Au, naproti tomu rychleji na Si a pNylonu – viz Obr. 3.5. Ukazuje se tedy, že růst magnetronem naprašovaných plazmových polymerů je v počátečních stádiích ovlivněn materiálem substrátu.

Ke zrychlování depozice v pozdějších fázích růstu pNylonových vrstev dochází pravděpodobně vlivem ohřívání terče. To ovšem nevadí při srovnání různých substrátů, neboť postup depozice i její čas byl při všech substrátech stejný. K zamezení možného (neprokázaného) vlivu pořadí depozic na rychlost růstu byly 3 série *in-situ* měření provedeny s různým pořadím substrátů.

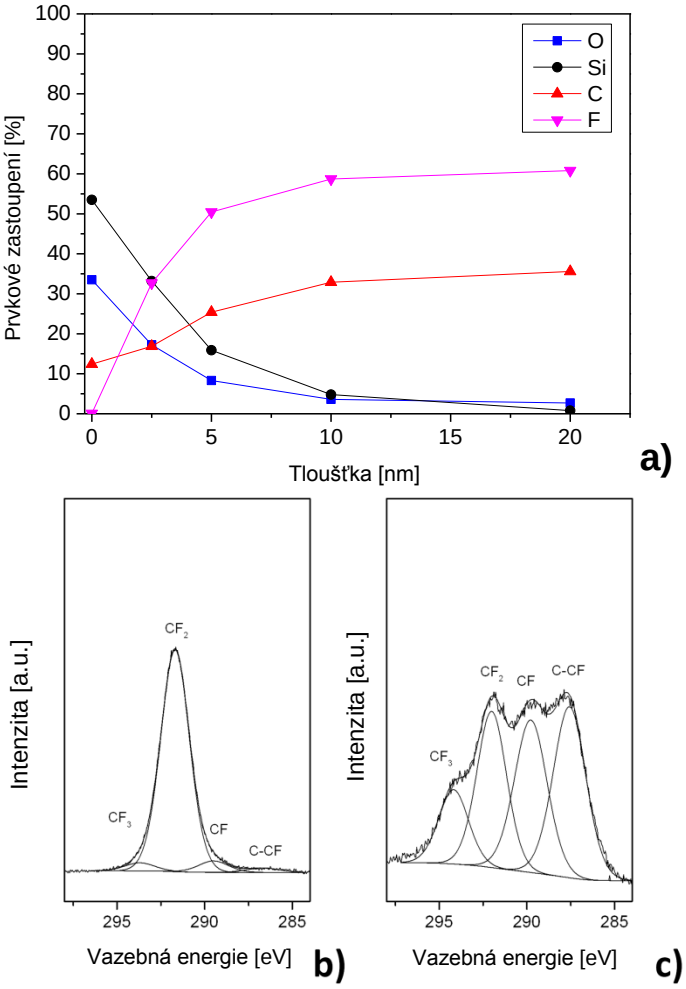


Obr. 3.5: Rychlosti růstu pNylon vrstvy na různých substrátech, v oblastech 0-2 nm, 5-10 nm a 15-20 nm tloušťky.

3.1.3 *In-situ* XPS

Chemické složení vrstev pPTFE a pNylon bylo měřeno *in-situ*, tedy bez vystavení vzorků okolní atmosféře, čímž je možné vyhnout se kontaminaci povrchu, která může výrazným způsobem ovlivnit povrchové chemické složení. Vývoj chemického složení pPTFE vrstev v počátečních stádiích jejich růstu je vidět na Obr. 3.6 a). Prvky příslušející substrátu, tedy Si a O (na povrchu Si je přirozená vrstva oxidu o tloušťce zhruba 1,5 nm), s rostoucí tloušťkou pPTFE vrstvy postupně mizí, což je doprovázeno nárůstem zastoupení uhlíku a fluoru. Z vývoje prvkového složení se dá odhadnout hloubka průniku XPS měření pPTFE vrstvou jako zhruba 10 nm, což je tloušťka, pro kterou již v naměřených XPS spektrech nebyl přítomen pík odpovídající Si. Z absence píku Si v XPS spektrech o vyšších tloušťkách lze také usuzovat na kompaktnost a souvislost magnetronem deponované vrstvy pPTFE. Pokud by se v nanesené vrstvě vyskytovaly praskliny, byly by v XPS spektrech detekovatelné prvky substrátu i pro tlustší vrstvy.

Obr. 3.6 b), c) měření XPS vysokého rozlišení pro C1s pík ukazují další podstatnou vlastnost pPTFE vrstev - jejich struktura se liší od konvenčního PTFE. Zatímco polymer PTFE je tvořen z opakujících se jednotek $–CF_2$, vrstvy pPTFE připravené magnetronovým naprašováním jsou více zesíťované a kromě $–CF_2$ skupin se ve vrstvách vyskytuje řádově srovnatelný podíl C-CF, -CF a $-CF_3$ skupin.



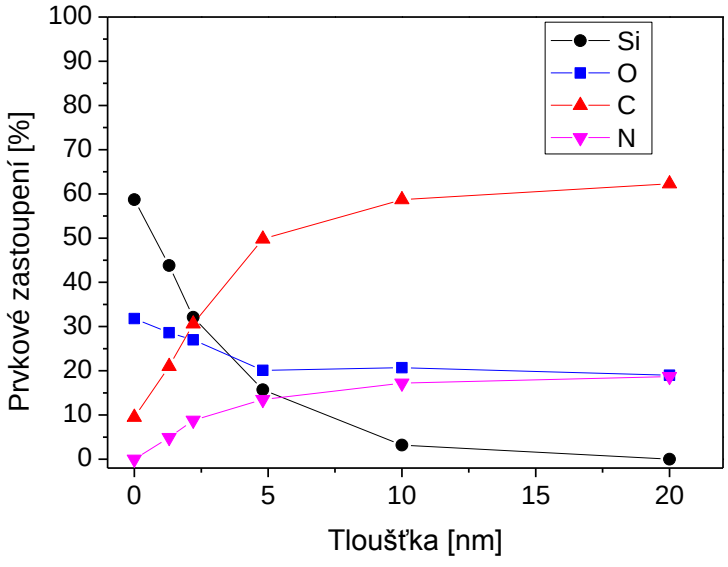
Obr. 3.6: a) Vývoj prvkového složení pPTFE vrstev na Si substrátu v závislosti na tloušťce vrstvy, b) C1s pík konvenčního PTFE, c) C1s pík pro pPTFE.

Výsledky měření XPS vysokého rozlišení pro C1s pík v závislosti na tloušťce pPTFE vrstvy na Si substrátu ukazují, že na počátku růstu jsou ve vrstvě více zastoupeny skupiny C-CF a -CF oproti skupině -CF_3 (viz Tab. 3.1). Poměr procentuálního zastoupení skupiny -CF ku -CF_3 se mění od 4,4 pro tloušťku 2,5 nm k hodnotě 2,2 pro tloušťku 10 nm. Tyto výsledky jsou ve shodě s předchozími měřeními, které byly autorem provedeny v rámci diplomové práce [30] *ex-situ* po depozici pPTFE vrstev na polypropylenovou fólii, a ukazují, že v připravovaných vrstvách existuje tenká přechodová vrstva mezi substrátem a plazmovým polymerem, kde dochází k postupné změně chemické struktury.

Tloušťka [nm]	CF_3	CF_2	CF	C-CF (C-O)	C-C	poměr CF/CF_3
0	0	0	0	11	89	
2,5	7	21	31	39	2	**4,4**
5	9	25	32	34	0	3,6
10	13	26	29	31	1	**2,2**
20	12	27	29	32	0	2,4

Tab. 3.1: Zastoupení skupin uhlíku v C1s píku (XPS vysokého rozlišení pro pPTFE). Do této tabulky je zahrnuto měření pro 0 nm vrstvy, což odpovídá Si substrátu. Zastoupení C-C a C-O vazeb pro toto měření je způsobeno nevelkou kontaminací Si substrátu uhlíkem, která je na zakoupených Si deskách.

Měření *in-situ* XPS pNylonových vrstev ukazuje podobnou rychlost úbytku signálu Si s tloušťkou nanášených vrstev jako pro pPTFE, viz Obr. 3.7. To dokazuje, že je pomocí magnetronového naprašování možné připravit souvislou vrstvu plazmového polymeru pNylon. Kyslík je zde, oproti pPTFE, zastoupený jak na povrchu substrátu, tak v rostoucí vrstvě, a pro tloušťky 5 nm a výše se jeho obsah ve spektru stabilizuje na 20 procent. Obsah dusíku se s rostoucí tloušťkou zvyšuje na zhruba 18 procent.

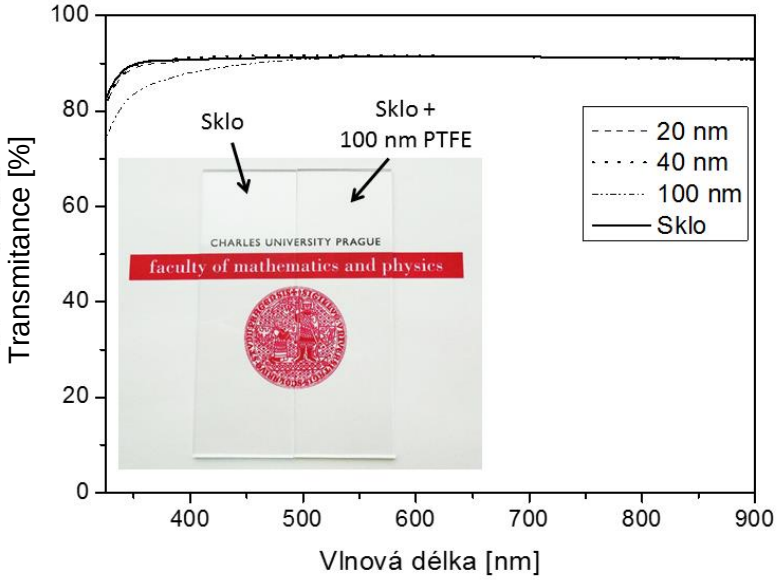


Obr. 3.7: Vývoj prvkového složení pNylonových vrstev na Si substrátu v závislosti na tloušťce vrstvy.

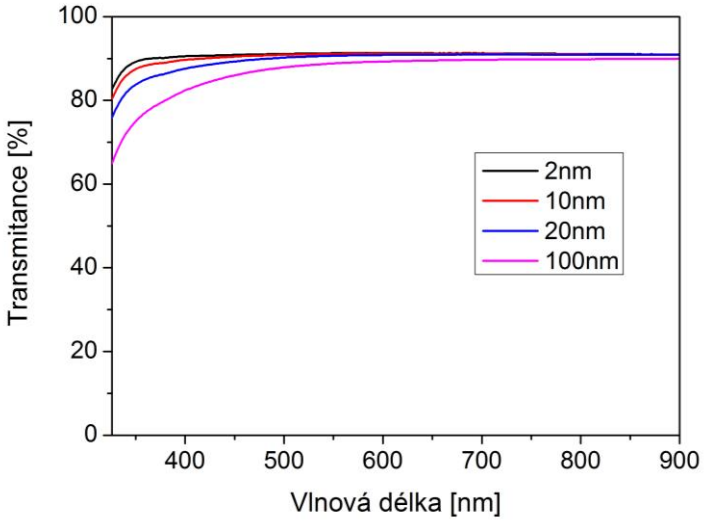
Měření XPS vysokého rozlišení pro C1s pík u pNylonových vrstev neukázalo prokazatelný trend ve vývoji složení píku v závislosti na tloušťce vrstvy.

3.1.4 Optické vlastnosti vrstev

Další vlastností tenkých vrstev plazmových polymerů jsou jejich optické vlastnosti. Ty byly v rámci této disertační práce určovány pomocí UV-Vis spektrofotometrie. V případě vrstev pPTFE bylo zjištěno, že tyto vrstvy jsou průhledné ve viditelné části optického spektra, jak je znázorněno na Obr. 3.8. Mírný pokles optické průhlednosti byl pozorován pouze v oblasti pod 500 nm pro pPTFE vrstvy o tloušťce 100 nm, což dává těmto vrstvám nažloutlý nádech.



Obr. 3.8: UV-Vis měření pPTFE vrstev, společně s fotografií skel.

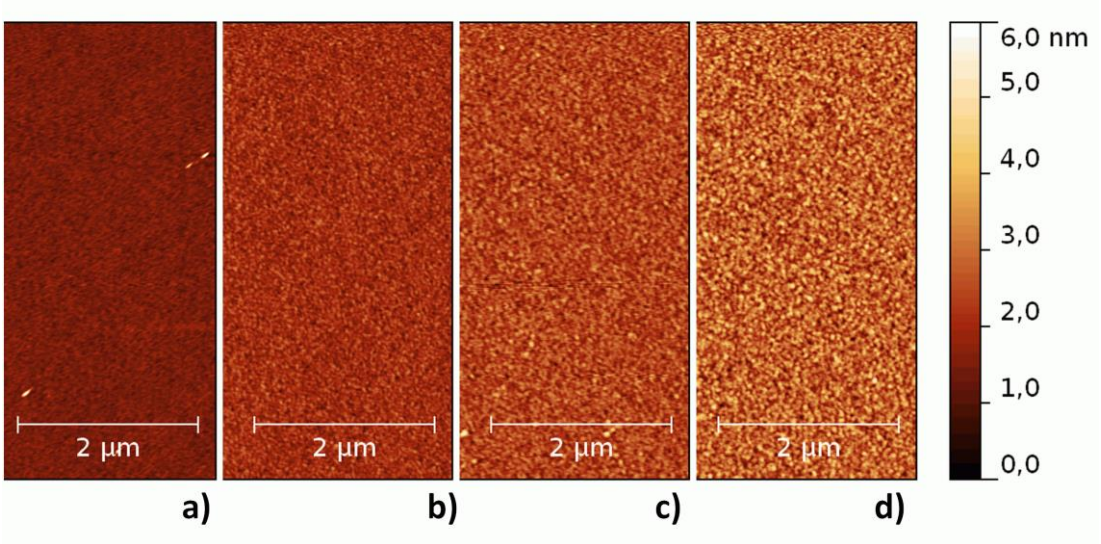


Obr. 3.9: UV-Vis měření pNylonových vrstev.

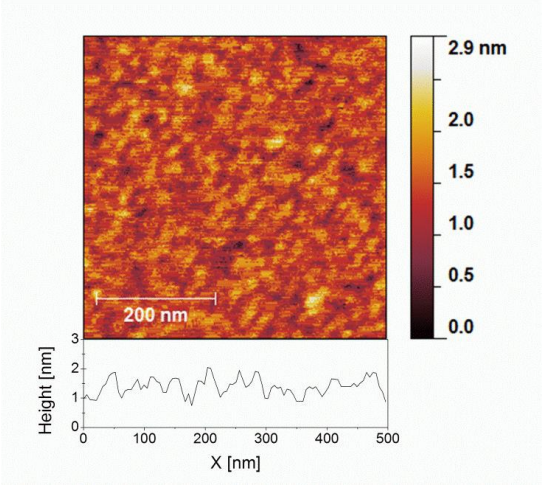
Obdobné výsledky byly dosaženy i pro vrstvy naprašovaného pNylonu, jak je vidět na Obr. 3.9. Pokles optické průhlednosti v oblasti pod 500 nm je mírně vyšší než v případě pPTFE vrstev – pro srovnání, při vlnové délce 400 nm je transmitance vrstvy o tloušťce 100 nm v případě pPTFE 87 % a v případě pNylon 82 %. Tento efekt je pravděpodobně způsoben zastoupením vazeb dusíku ve vrstvách pNylon.

3.1.5 Morfologie vrstev

Deponované vrstvy plazmových polymerů jsou hladké a souvislé, a to i při minimální tloušťce, jak ukazuje AFM sken pNylonových vrstev deponovaných na Si substrát na Obr. 3.10. Na vrstvách deponovaných 12 sekund, což odpovídalo tloušťce 2 nm, nebyla pozorována takřka žádná nanostruktura. Se zvyšujícím se depozičním časem se povrch postupně nanostrukturoval, nicméně jeho RMS drsnost zůstávala pod 1 nm i pro vrstvy naprašované po dobu 25 minut (tloušťka 180 nm). Výsledky pro pPTFE vrstvy byly obdobné, viz Obr. 3.11. RMS drsnost vrstvy o tloušťce 20 nm byla opět menší než 0,6 nm.

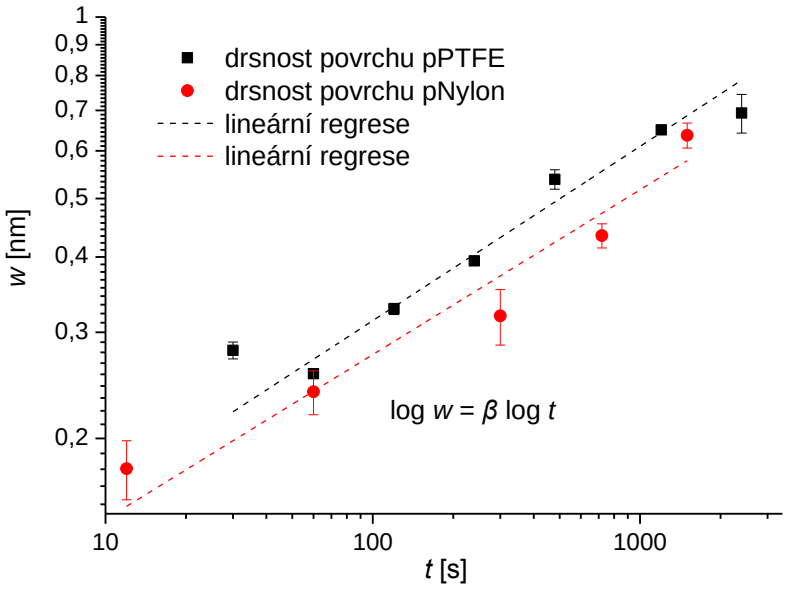


Obr. 3.10: AFM skeny pNylonových vrstev nanášených a) 12 s b) 5 min c) 12 min a d) 25 min.



Obr. 3.11: AFM sken pPTFE vrstvy o tloušťce 20 nm s vloženým výškovým profilem.

Jak ukazuje podrobnější zkoumání škálovacích parametrů pro počáteční stádia růstu pPTFE a pNylon vrstev na Si substrátu, RMS drsnost vrstev s depozičním časem mírně narůstá, viz Obr. 3.12.



Obr. 3.12: Vývoj RMS drsnosti w v závislosti na depozičním čase t vrstev pPTFE a pNylon.

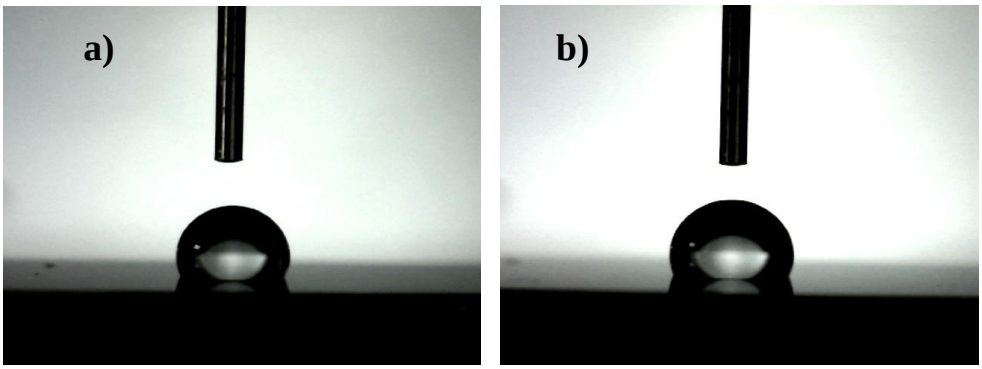
Z lineární regrese závislosti log w na log t lze určit parametr β (growth exponent), jak je ukázáno v kapitole 2.3.4 AFM. Pro růst pPTFE vrstvy vychází $\beta = 0{,}27 \pm 0{,}03$, pro vrstvy naprašovaného Nylonu $\beta = 0{,}25 \pm 0{,}03$. To odpovídá růstu, ve kterém hraje významnou roli povrchová difúze. Pro srovnání, při $\beta = 0$ by

šlo o idealistický případ růstu vrstvy po vrstvě s neměnnou drsností povrchu, při β = 0,5 o náhodný proces růstu.

Z měření AFM tak lze usuzovat, že oba typy naprašovaných vrstev rostou jako hladké souvislé vrstvy, pokud jsou deponovány na hladký Si substrát (RMS drsnost zakoupených Si desek je pod 0,2 nm). Zajímavý vývoj morfologie povrchu nastává při depozici pPTFE vrstvy na substrát zdrsněný pomocí nanočástic, čemuž se budeme věnovat v detailu v kapitole 3.2 Hydrofobní a superhydrofobní povrchy.

3.1.6 Smáčivost vrstev

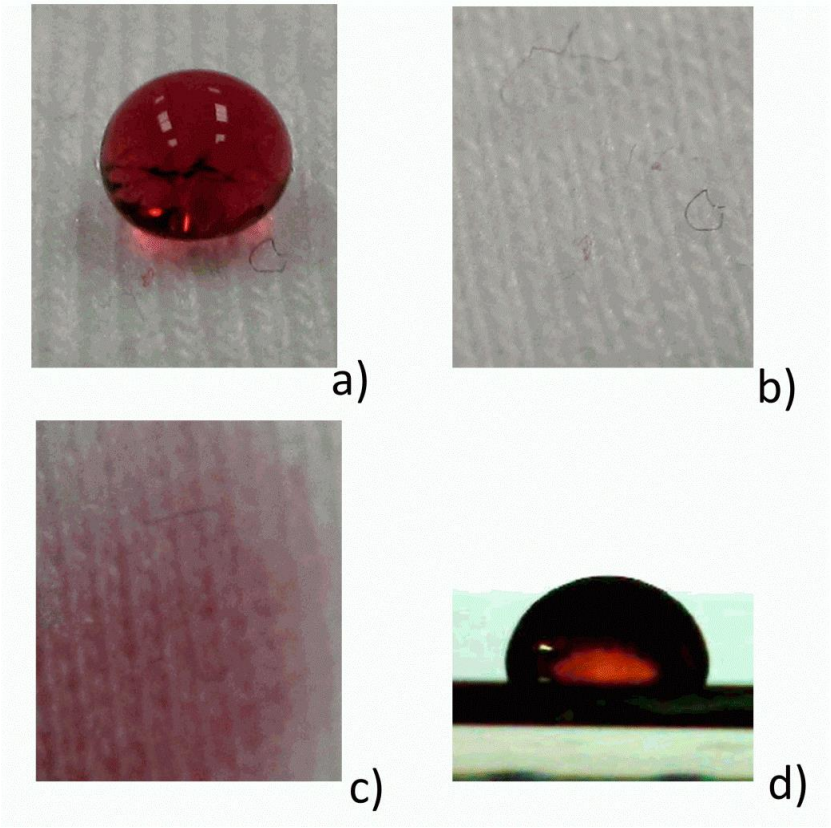
Z výše charakterizovaných vrstev plazmových polymerů byl pro další výzkum upřednostněn materiál pPTFE před materiálem pNylon, především z toho důvodu, že vrstvy pNylonu nejsou stabilní ve vodném prostředí. Deponované tenké a ultratenké vrstvy pPTFE mají kontaktní úhel 110° ± 2°, nezávisle na tloušťce nanesené vrstvy, jak je vidět na Obr. 3.13. Už pro tloušťku vrstvy 2 nm dochází ke změně kontaktního úhlu povrchu – z hodnoty 32°, měřené na Si destičkách, na zmíněných 110°, což naznačuje souvislost a kompaktnost vrstvy. Ustupující kontaktní úhel má hodnotu 83° ± 4° a postupující kontaktní úhel 118° ± 3°, což dává hysterezi 35° ± 5°. Tento výsledek odpovídá předchozím experimentům [30].



Obr. 3.13: Měření statického kontaktního úhlu na pPTFE vrstvě o tloušťce a) 2 nm, b) 20 nm (deponované na Si substrát).

Tyto hodnoty byly změřeny pro hladký substrát, ovšem při depozici pPTFE vrstvy na přirozeně zdrsněný substrát je výsledná smáčivost výrazně odlišná (což souhlasí s teoretickým základem popsaným v kapitole 2.3.10 Měření smáčivosti). Jako příklad může posloužit námi provedená depozice pPTFE na bavlněnou látku,

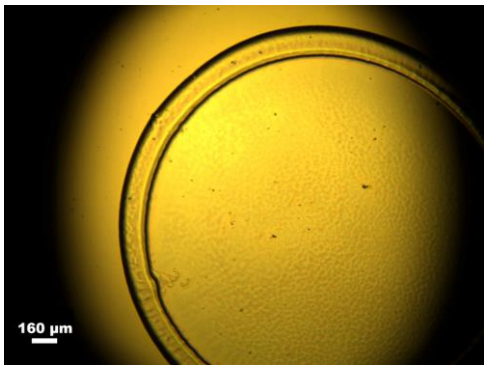
jejíž efekt je demonstrován pro kapku červeného vína na Obr. 3.14. Zatímco do běžné látky se kapka vína vsákne, po depozici pouhých 10 nm pPTFE vrstvy, která není okem rozpoznatelná, vznikne superhydrofobní povrch. Kapka vína se z takovéhoto povrchu dá jednoduše sfouknout bez zanechání viditelné stopy. Toto superhydrofobní chování je v případě depozice na bavlněnou látku stejné i při depozici pPTFE překryvové vrstvy o větší tloušťce než 10 nm (bylo ověřeno až do tloušťky 100 nm). Tyto výsledky plně demonstrují aplikační potenciál pPTFE povlaků pro přípravu nesmáčivých povrchů, čemuž se bude podrobněji věnovat kapitola 3.2 Hydrofobní a superhydrofobní povrchy.



Obr. 3.14: Fotografie a) červeného vína na bavlněné látce, která je pokrytá 10 nm pPTFE vrstvy b) bavlněná látka poté, co byla kapka vína sfouknuta c) kapka vína na nepokryté bavlně d) kapka vína na hladkém Si povrchu s pPTFE vrstvou, kde je kontaktní úhel ~110° (Depoziční podmínky pPTFE vrstvy: 40 W, 3 Pa, vzdálenost substrátu od magnetronu 6 cm, čas depozice 1 min).

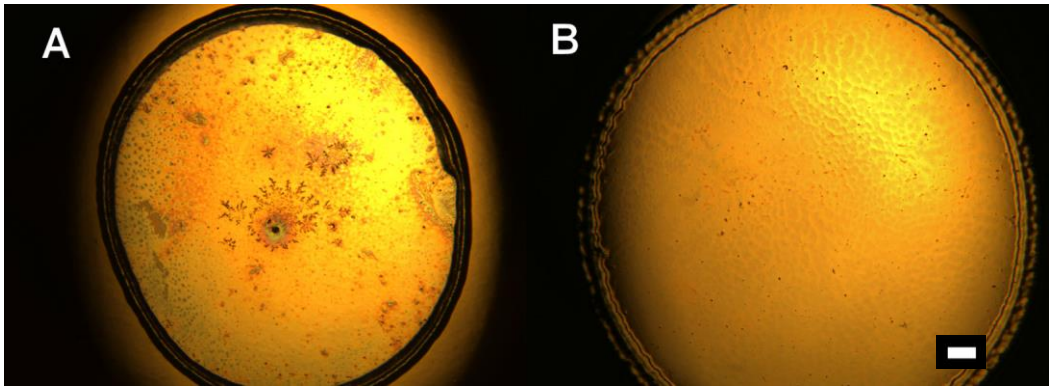
Hydrofobní charakter připravených hladkých pPTFE vrstev může být využit také pro přípravu povrchů, sloužících k měření metodou DCDR. Jak bylo pojednáno v kapitole 2.3.9 Ramanova spektroskopie, tato metoda je založena na nakápnutí

kapky s roztokem studované látky na hydrofobní povrch. Po zaschnutí kapky se na povrchu utvoří depozit s výrazným kruhovým prstencem, ve kterém je zkoncentrována studovaná látka. Tento jev je demonstrován na Obr. 3.15, kde je vidět na pPTFE povrchu vyschlá kapka suspenze lipozomů, které byly připravené z 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-fosfocholinu (DPPC). Kapka má pravidelný okrouhlý tvar s výrazným obvodovým prstencem.



Obr. 3.15: DCDR měření na pPTFE vrstvě.

Vhodnost námi připravených pPTFE vrstev pro DCDR měření byla ověřena srovnáním s komerčně dostupným povrchem pro měření metody DCDR – SpectRIM™ od společnosti Tienta Sciences, Inc., který je založený na hladkém kovovém povrchu pokrytém vrstvou fluorouhlíkového charakteru. Statický kontaktní úhel tohoto povrchu byl změřený jako 122°, zatímco kontaktní úhel námi připraveného povrchu pPTFE byl 110°. Srovnání obou povrchů při měření je vidět na Obr. 3.16.

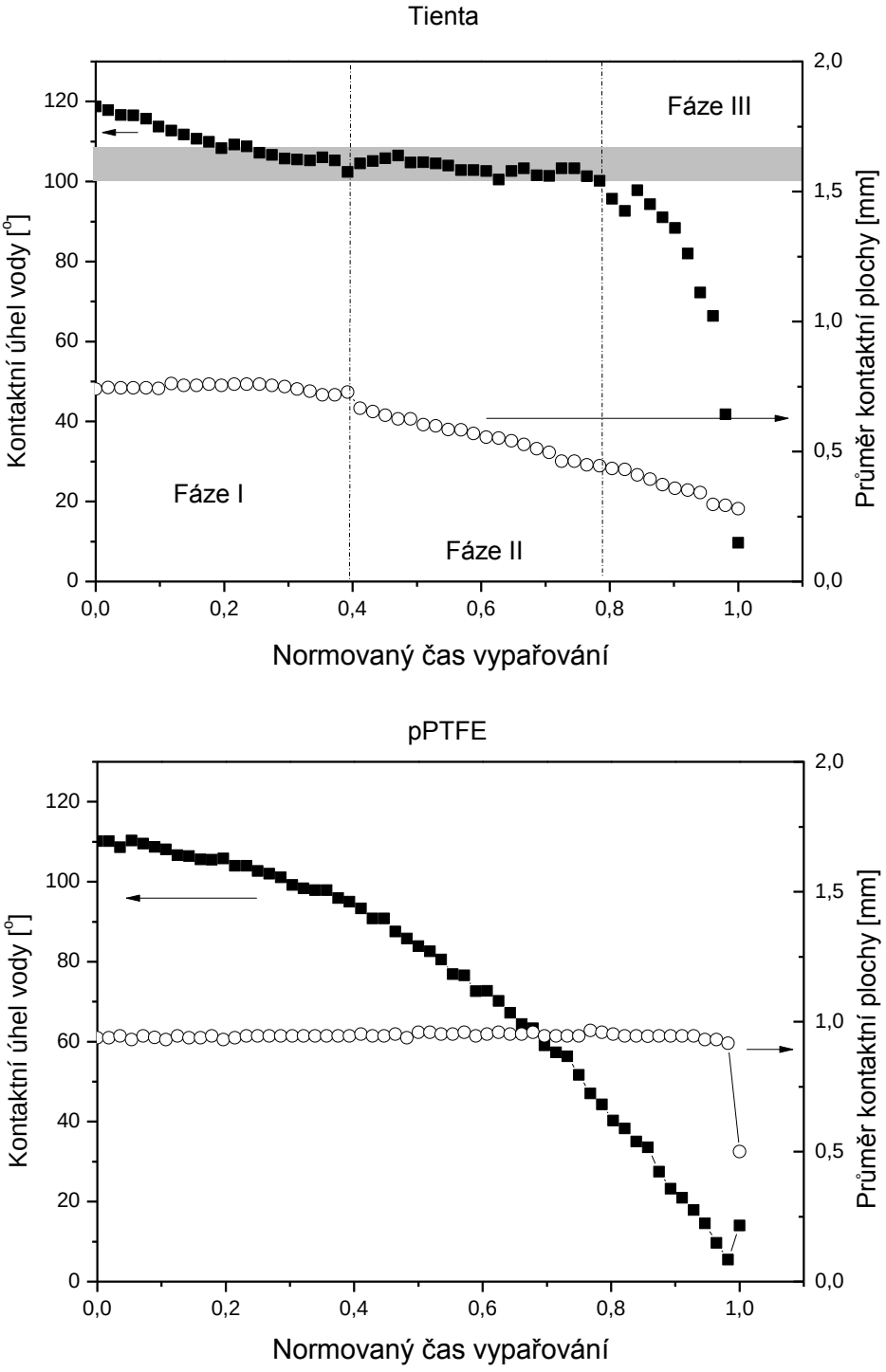


Obr. 3.16: Obrázky zaschlých (2 µl) kapek suspenze lipozomů na povrchu Tienta (A) a povrchu pPTFE (B), koncentrace lipozomů – 1 mg/ml, vložené měřítko 100 µm.

Jak je vidět na Obr. 3.16, námi připravené povrchy pPTFE vedou k vytvoření mírně většího kroužku, než v případě komerčního povrchu Tienta: zatímco pro povrch Tienta byl poloměr zaschlé kapky 1,5 mm, pro povrch pPTFE byl změřen poloměr 1,7 mm. Vzniklý větší kroužek při schnutí na pPTFE vrstvě pochopitelně způsobuje nižší koncentraci měřené molekuly v kroužku, což je pro DCDR nežádoucí. Rozdílnost kruhového prstence může být způsobena jednak mírně nižším kontaktním úhlem (110° oproti 122°), ale také výrazně vyšší hysterezí kontaktního úhlu pPTFE povrchu (35^{o} pro pPTFE a 10^{o} pro povrch Tienta), která ovlivňuje proces schnutí kapky.

Rozdílný způsob zasychání kapek na obou površích byl následně potvrzen měřením dynamiky schnutí kapek vody, kdy byly postupně s krokem 20 sekund snímány zasychající kapky. Nasnímané obrázky byly následně analyzovány a pro každý čas schnutí byl určen kontaktní úhel kapky a průměr kontaktní plochy kapky na substrátu.

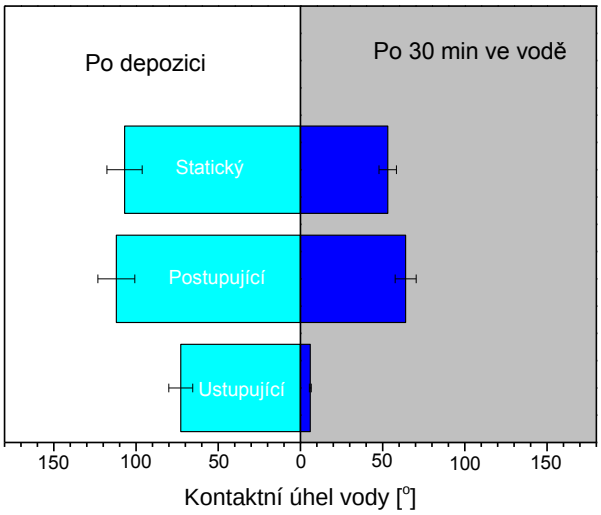
Jak je vidět na Obr. 3.17, v průběhu závislosti kontaktního úhlu a kontaktního průměru je možné pro komerční povrch Tienta rozlišit tři fáze schnutí kapky, což odpovídá běžnému profilu popsanému v literatuře [89]. V první fázi dochází nejprve ke snižování kontaktního úhlu při konstantním průměru kapky (Fáze I, takzvaná „early pinning“). Ve druhé fázi poté dochází ke zmenšování průměru kapky za přibližně stejného kontaktního úhlu (Fáze II, „receding“). Hodnota kontaktního úhlu v této fázi udává hodnotu ustupujícího kontaktního úhlu a odpovídá hodnotě zjištěné metodou založenou na postupném snižování objemu kapky (105-110°). V závěrečné Fázi III pak dochází k rapidnímu zmenšování kontaktního úhlu až do okamžiku kompletního zaschnutí kapky.



Obr. 3.17: Vývoj zasychání vodní kapky v čase, na komerčním povrchu Tienta (nahoře) a plazmovém polymeru pPTFE (dole).

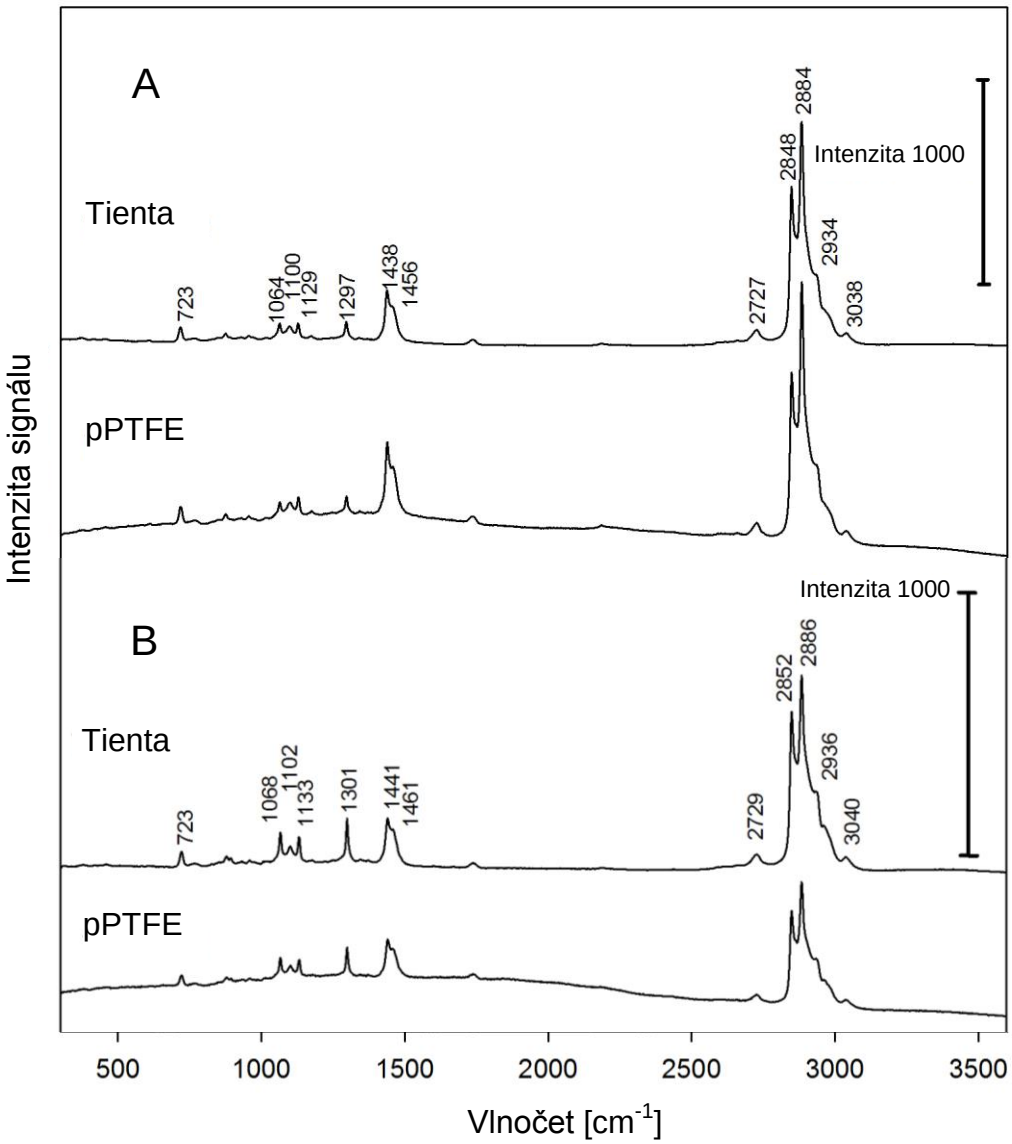
Výrazně odlišné chování bylo zjištěno pro povrch pPTFE, kde byl pozorován konstantní kontaktní průměr kapky takřka po celou dobu schnutí za současného snižování kontaktního úhlu. Absence fáze II je pravděpodobně spojena s hydratací pPTFE vrstev během schnutí kapky. Na rozdíl od měření ustupujícího úhlu

postupným snižováním objemu kapky, je voda během schnutí v kontaktu s pPTFE povrchem po delší dobu, což zvyšuje pravděpodobnost hydratace pPTFE vrstvy. Přítomnost vody v přípovrchové vrstvě pPTFE pak vede k výraznému snížení ustupujícího kontaktního úhlu, jelikož zasychající kapka je v kontaktu nejen s fluorouhlíkovým povrchem, ale částečně i s vodou v něm obsaženou. Pro ověření tohoto efektu byl vzorek pPTFE ponořen do vody na dobu 30 min, což odpovídá době schnutí kapek. Po oschnutí vzorku (2 hodiny) byly následně opět změřeny statický, postupující i ustupující kontaktní úhly. Jak je vidět na obrázku Obr. 3.18, všechny kontaktní úhly se výrazně snížily, přičemž ustupující kontaktní úhel byl nižší než 10°.



Obr. 3.18: Kontaktní úhly vody měřené na pPTFE vrstvě před a po ponoření na dobu 30 min do vody.

I přes rozdílnost ve velikosti zaschlých kroužků lipozomů se však ukazuje, že výsledky DCDR měření jsou z obou povrchů srovnatelné, jak je znázorněno na Obr. 3.19. Povrch pPTFE dává srovnatelný signál jako povrch Tienta při vyšší koncentraci lipozomů, naopak povrch Tienta je lepší pro nižší koncentraci. Tyto první výsledky jsou velmi slibné s ohledem na možnou následnou optimalizaci pPTFE povrchů pro DCDR měření, která je předmětem v současné době probíhajících experimentů na KMF.



Obr. 3.19: Výsledky DCDR měření suspenze lipozomů na površích Tienta a pPTFE, pro dvě různé koncentrace lipozomů – 1 mg/ml (A) a 0,1 mg/ml (B).

3.1.7 Shrnutí

Vrstvy pPTFE a pNylon připravené pomocí magnetronového naprašování byly v této kapitole podrobně charakterizovány z hlediska homogenity, chemického složení, morfologie, optických vlastností a smáčivosti. *In-situ* provedené měření elipsometrie ukazuje na rozdíly v depozičních rychlostech vrstev pro depozice na různé substráty (v prvních 2 nm růstu), po vytvoření souvislé vrstvy plazmového polymeru se depoziční rychlosti srovnávají.

Měřením chemického složení metodou XPS bylo zjištěno rozdílné chemické složení deponovaných vrstev na Si substrát v počátečních stádiích růstu (kapitola 3.1.3 *In-situ* XPS).

Velká pozornost byla věnována charakterizaci smáčivosti pPTFE vrstev. Při depozici na hladký substrát je jejich statický kontaktní úhel 110° ± 2°, ovšem při depozici na přirozeně zdrsněný substrát, jako například na bavlněnou látku, lze snadno dosáhnout super-hydrofobního charakteru výsledného povrchu.

Vrstvy pPTFE byly využity jako substráty pro měření metody DCDR – Ramanovy spektroskopie kapkově nanášených povlaků, výsledky těchto měření již byly publikovány v mezinárodním impaktovaném časopise v článku [90].

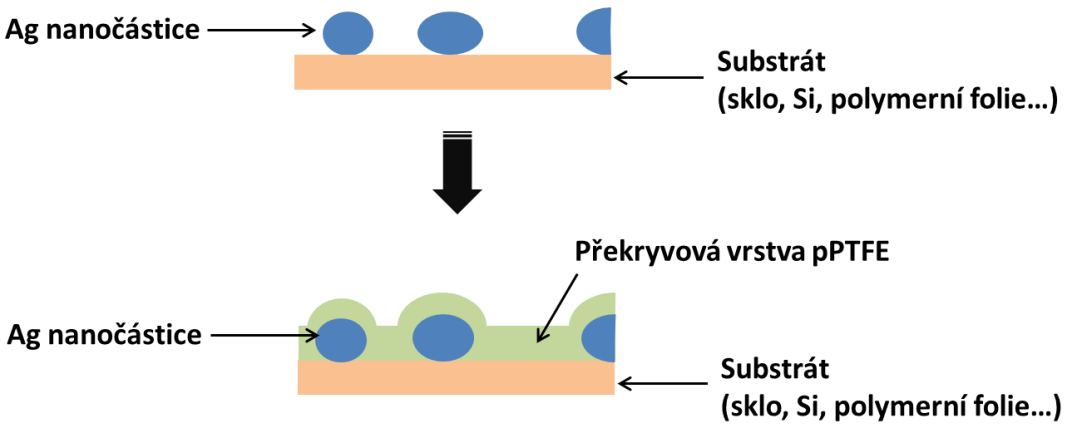
3.2 Hydrofobní a superhydrofobní povrchy

Jako hydrofobní označujeme materiál, který má kontaktní úhel vody (WCA, water contact angle) vyšší než 90°, jako superhydrofobní pak materiál s kontaktním úhlem přes 150°. Hydrofobní a superhydrofobní vrstvy se používají v celé řadě oborů – v textilním průmyslu, na kuchyňských spotřebičích, v automobilovém průmyslu, bioaplikacích atd. Interakce vody s materiálem je ovlivněna dvěma základními charakteristikami povrchu – jeho chemickým složením a jeho drsností. V případě hydrofobních a superhydrofobních povrchů je potřeba dosáhnout nízké povrchové energie. Z tohoto důvodu se většinou využívá skupin $-CH_x$ nebo $-CF_x$ (nejnižší povrchovou energii má skupina $-CF_3$ [91]). Nicméně se ukazuje, že při hladkém povrchu nelze změnou chemického složení překročit kontaktní úhel vody 120° [91], čili k dosažení superhydrofobního chování je nutné připravit povrch zdrsněný.

V případě, kdy je výchozí substrát hladký, je nutné jej nejprve nanostrukturovat. Klíčové je připravit povrch s vhodnou drsností, obvykle v řádu nm až μm, a vhodným chemickým složením. K tomuto účelu byla vyvinuta celá řada metod – chemických, litografických, ale také s využitím plazmatu (leptání, depozice). Více lze nalézt například v review článcích [92,93].

V rámci této disertační práce jsme navazovali na předešlý výzkum pracoviště, kdy bylo zdrsnění povrchu dosaženo pomocí podkladové vrstvy nanočástic a nezávislé kontroly chemického složení povrchu pomocí depozice překryvové vrstvy plazmového polymeru [30,54]. Dvěma oddělenými kroky depozice nanočástic a překryvové vrstvy vznikne kompozitní vrstva, jak je schematicky znázorněno na Obr. 3.20. Výhod tohoto postupu je několik: a) nezávislost na materiálu substrátu, b) možnost oddělené kontroly drsnosti a chemického složení povrchu, c) plně vakuový způsob přípravy, který nepoužívá chemikálie, d) možnost relativně rychlé depozice na poměrně velké plochy substrátu (~ 20 cm^2 v řádu minut).

Jak bude ukázáno v následujících podkapitolách, výše uvedená strategie umožňuje regulovat drsnost povrchu a s ní související smáčivost, a to jak tloušťkou překryvové vrstvy, tak i množstvím a velikostí nanočástic, které tvoří podkladovou vrstvu.



Obr. 3.20: Schématické znázornění vrstvy nanočástic + pPTFE

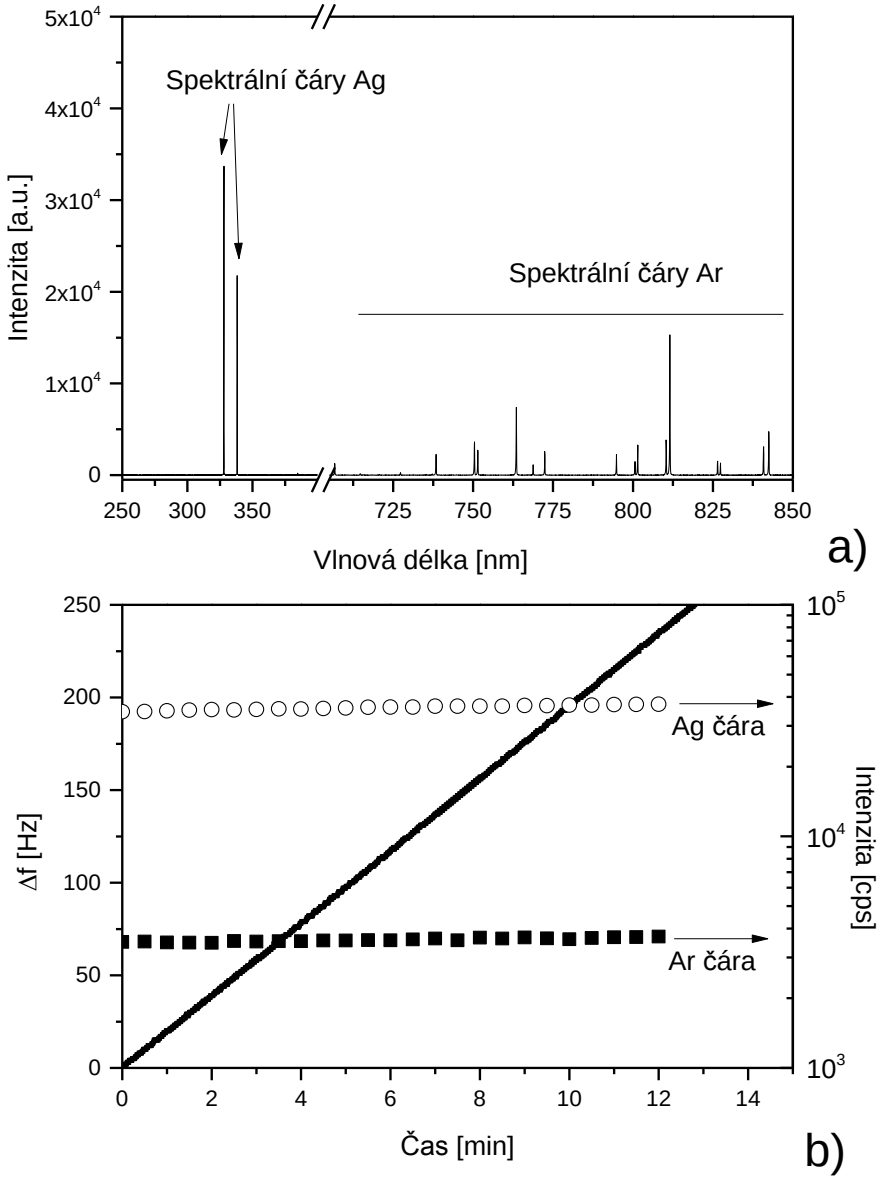
3.2.1 Depozice podkladové vrstvy nanočástic

Prvním krokem při studovaném způsobu přípravy nanostrukturovaného povrchu je nanesení vrstvy nanočástic, které tvoří podkladovou vrstvu pro následnou depozici tenké vrstvy plazmového polymeru. V rámci této práce bude podrobněji popsán a charakterizován proces přípravy Ag nanočástic, přičemž podrobnosti týkající se jiných typů nanočástic, které byly také používány, je možné nalézt v článcích publikovaných v nedávné době skupinou prof. Biedermana [65,66,69,94].

Ag nanočástice byly nanášeny pomocí plynového agregačního zdroje (GAS), který je zobrazený na Obr. 1.14. Mezi výstupní otvor plynového agregačního zdroje nanočástic a substrát byla vložena kruhová clona s průměrem 4 cm. Uvnitř agregační komory GAS je možné během depozice monitorovat vlastnosti plazmatu pomocí OES (optická emisní spektroskopie). V oblasti substrátu byl umístěn krystalový měřič tloušťky (QCM) ke stanovení depoziční rychlosti nanočástic a její stability. Výsledné vrstvy Ag nanočástic byly *ex-situ* charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie a UV-Vis spektrofotometrie.

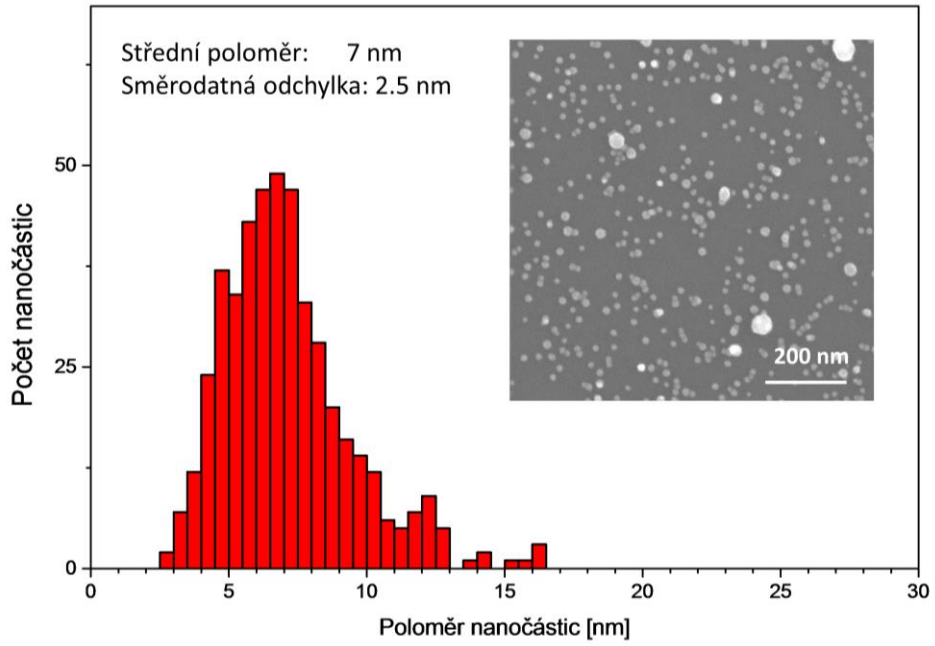
Nejprve se v detailu podíváme na proces depozice nanočástic. Jediné detekované spektrální čáry v optických emisních spektrech výboje v agregační komoře byly spektrální čáry Ar a Ag, jejichž intenzita zůstávala během depozice neměnná (viz Obr. 3.21). Nebyly detekovány žádné nečistoty, jako například O nebo OH. Pokud vezmeme v úvahu, že intenzity spektrálních čar jsou velmi citlivé na malé změny v parametrech plazmatu, jako je např. hustota plazmatu nebo energie elektronů, stabilita OES spekter ukazuje na časovou stabilitu plazmatu používaného pro tvorbu nanočástic. Stabilita plazmatu dále dovoluje předpokládat i stabilitu

tvorby nanočástic. Tento předpoklad byl ověřen pomocí metody QCM, která ukazuje lineární změnu frekvence s časem, což odpovídá lineárnímu nárůstu množství deponovaných Ag nanočástic s časem během měřených 12 minut, což je více, než je potřeba k depozici jednoho vzorku.



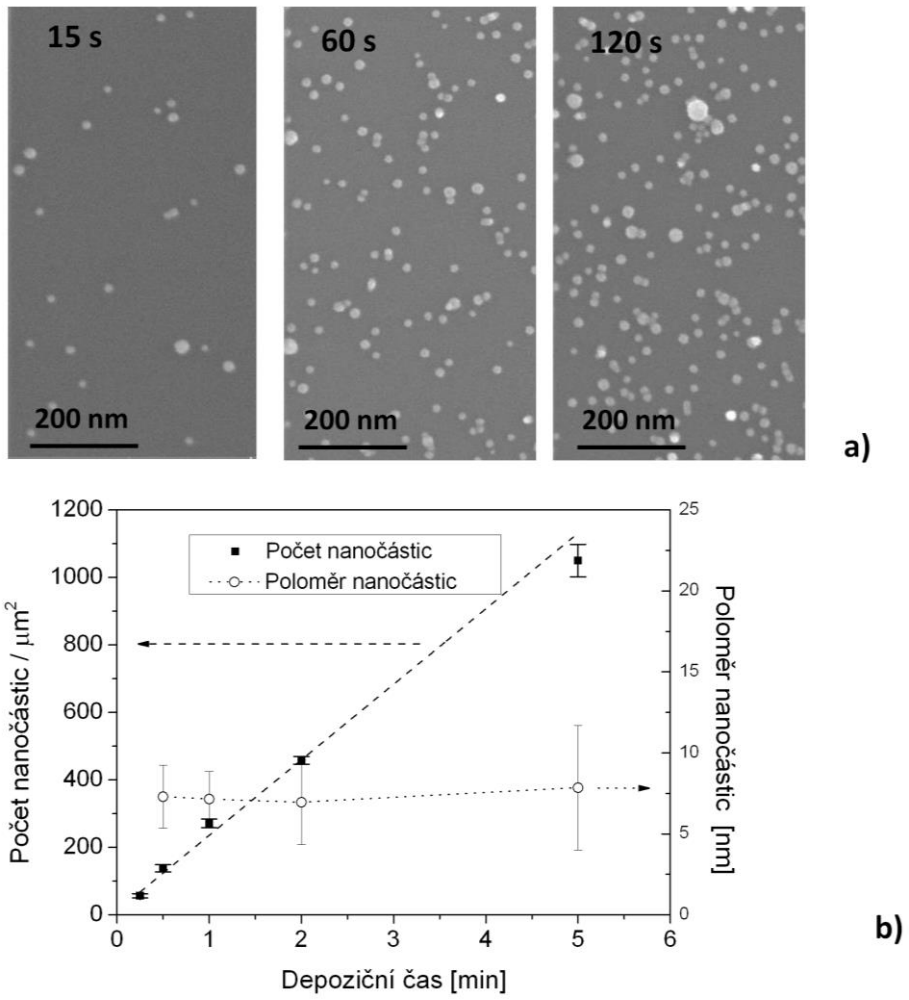
Obr. 3.21: a) Výřez OES spektra měřeného v agregační komoře během produkce Ag nanočástic b) Časový vývoj intenzit Ar spektrální čáry na 750 nm, Ag spektrální čáry na 328 nm a změna frekvence QCM, která odpovídá hmotě deponovaných Ag nanočástic.

Parametr, který má klíčový vliv na výslednou drsnost povrchu a na jeho kontaktní úhel, je velikost nanočástic. Ta byla ve studovaném případě Ag nanočástic charakterizována metodou SEM. Jak lze vidět na Obr. 3.22, deponované nanočástice mají poloměr 7 ± 2,5 nm.



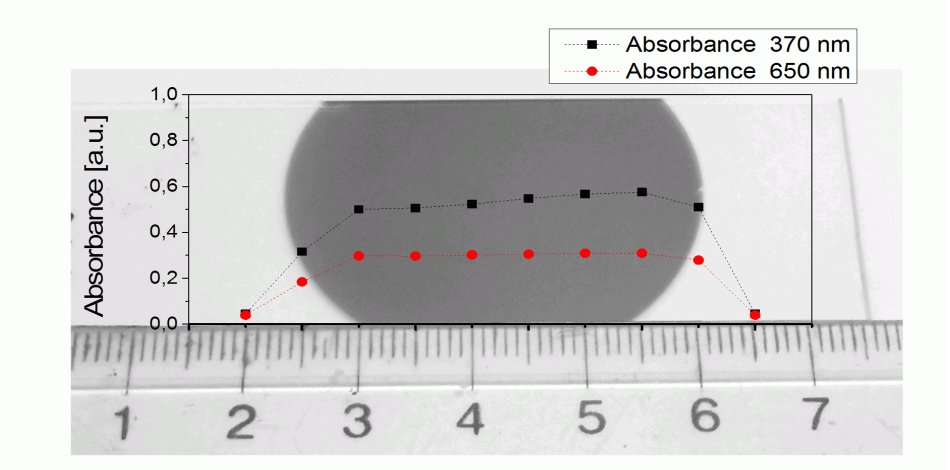
Obr. 3.22: Histogram velikostí Ag nanočástic a jejich SEM sken (pro depozici 2 minut na Si substrát). Tlak v agregační komoře 50 Pa, DC proud 0,2 A.

Hlavní výhoda nanášení nanočástic pomocí plynového agregačního zdroje je pak vidět na Obr. 3.23, kde jsou uvedeny příklady SEM skenů Ag nanočástic nanesených pro různé depoziční časy spolu s určeným množstvím deponovaných nanočástic a jejich velikostmi. Z tohoto obrázku je zřejmé, že zatímco množství nanočástic roste lineárně s depozičním časem, tak velikost nanášených částic zůstává konstantní. Jinými slovy, tento způsob přípravy nám umožňuje připravovat vrstvy s různým množstvím stejně velkých nanočástic, což, jak bude ukázáno dále, odlišuje tento způsob přípravy nanočástic od metody založené na magnetronovém naprašování za nízkého tlaku.



Obr. 3.23: Charakterizace deponovaných Ag nanočástic při různém depozičním čase, SEM skeny (nahoře) a počet a poloměr nanočástic (dole)

Nanášené vrstvy Ag nanočástic pokrývaly kruhovou plochu, která měla přibližně 4 cm v průměru, což odpovídá průměru kruhové clony umístěné mezi výstupní štěrbinu plynového agregačního zdroje nanočástic a substrát. Jak je vidět na Obr. 3.24, kde je uvedena fotografie vrstvy nanočástic nanesených na skle i hodnoty absorbance určené pomocí UV-Vis spektrofotometrie pro dvě různé vybrané vlnové délky (vlnová délka 370 nm odpovídá poloze maxima LSPR píku Ag nanočástic), vrstva je prostorově homogenní v celé ploše depozitu.



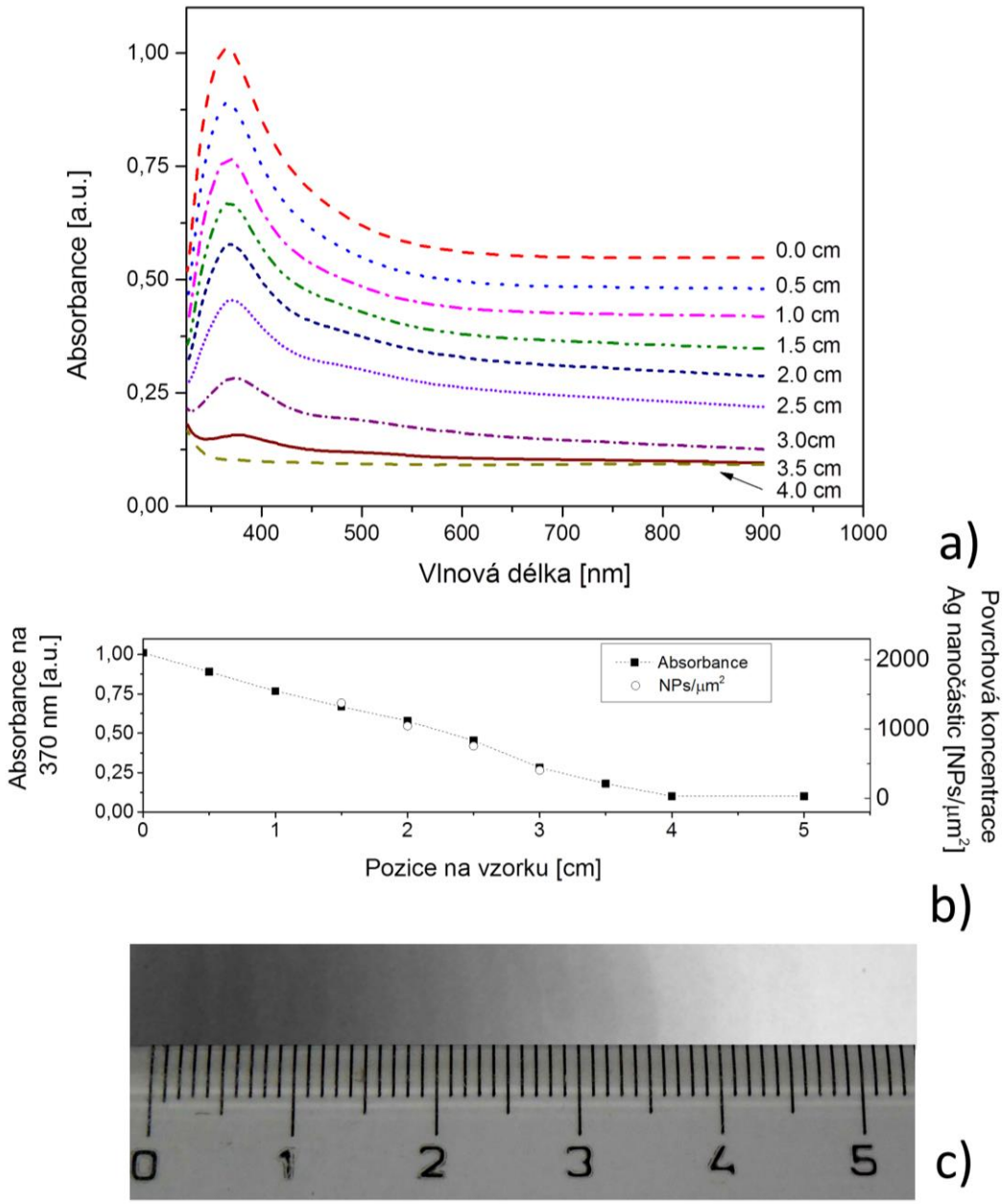
Obr. 3.24: Homogenita depozitu Ag nanočástic. Fotografie s měřítkem v cm, vpředu UV-Vis měření (normovaná absorbance na vlnových délkách 650 nm a 370 nm).

Tento způsob depozice nanočástic může být dále modifikován pro přípravu vrstev s laterálním gradientem množství nadeponovaných nanočástic, čehož bude využito pro studium vlivu množství částic tvořících podkladovou vrstvu na parametry výsledných povrchů. V rámci této práce byly testovány dvě možné strategie.

První z nich je depozice na pohyblivý substrát, přičemž držák substrátu se pohybuje rychlostí 0,5 cm za minutu pod kruhovou clonou, což při depozičním čase 8 minut dává gradient v hustotě Ag nanočástic na celkové délce vzorku 4 cm. Změnu množství nanočástic na jednotku plochy v závislosti na laterální pozici na vzorku lze vidět pouhým okem, jak znázorňuje fotografie na Obr. 3.25 c): v místech, kde byl substrát po delší dobu vystaven svazku Ag nanočástic, je gradientní vzorek tmavší než v místech, kde byla doba expozice svazku nanočástic nižší.

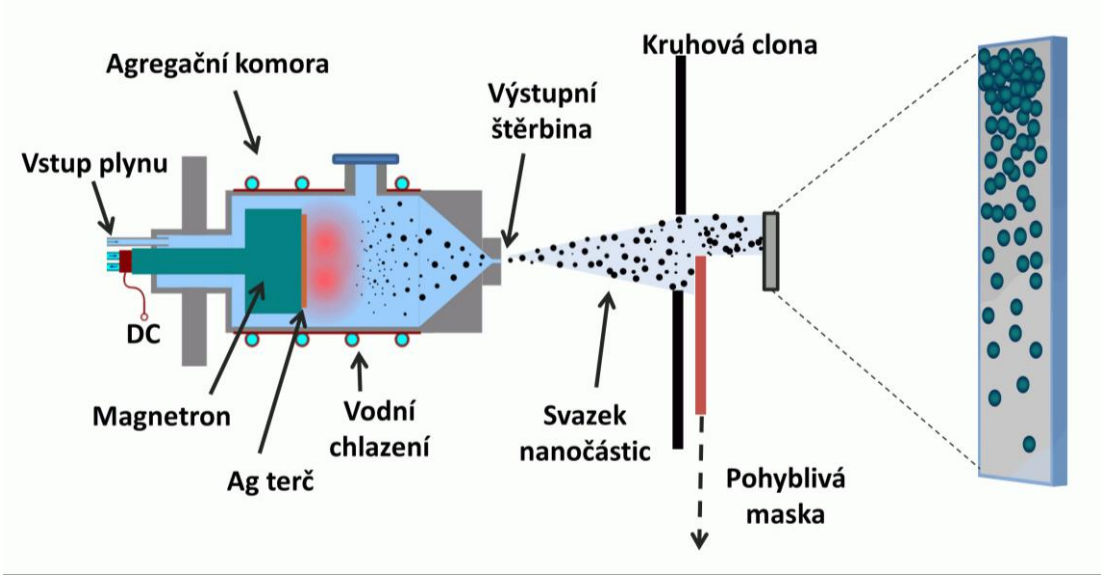
Abychom toto pozorování kvantifikovali, provedli jsme UV-Vis měření postupně na různých místech vzorku. Výsledky těchto měření jsou zobrazeny na Obr. 3.25 a). Spektra UV-Vis ukazují LSPR pík na přibližně 370 nm, který odpovídá Ag nanočásticím (a jeho poloha souhlasí s teoretickými předpoklady [57]). Tvar a pozice tohoto píku zůstávají stejné, nezávisle na místě na gradientním vzorku, což ukazuje na neměnný tvar a velikost Ag nanočástic na gradientním povrchu [58] a na fakt, že vzdálenost mezi jednotlivými nanočásticemi je stále dostatečně velká (větší než poloměr nanočástic), v důsledku čehož nedochází k dipólové interakci mezi nanesenými Ag nanočásticemi. Mění se pouze intenzita LSPR píku Ag nanočástic, z čehož lze usuzovat na změnu množství Ag nanočástic [95].

Jak je vidět na Obr. 3.25 b), intenzita píku plazmonové rezonance v jeho maximu (370 nm) klesá téměř lineárně se změnou pozice na gradientním vzorku, což odpovídá neměnné rychlosti posunu substrátu a stabilnímu depozičnímu procesu Ag nanočástic.

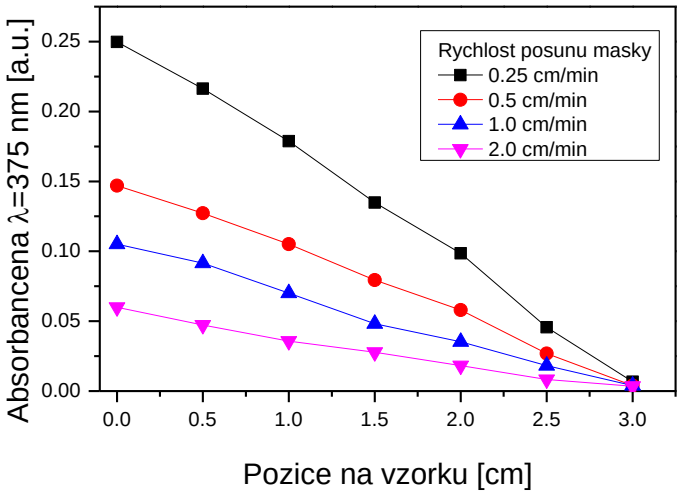


Obr. 3.25: a) UV-Vis spektra vrstvy Ag nanočástic, která byla měřena na různých místech gradientního vzorku (substrát podložní sklo) b) Vývoj intenzity absorpčního píku příslušejícího Ag nanočásticím a hustota nanočástic. Stanovení pozice na gradientním vzorku odpovídá pozici znázorněné na c) fotografii gradientního povrchu se škálou v cm.

Druhou, technologicky výhodnější strategií, která umožňuje nanést vrstvy nanočástic s podélným gradientem jejich množství na jednotku plochy, je depozice na statický substrát skrze pohyblivou masku. Schéma takového postupu je znázorněno na Obr. 3.26. Rychlostí pohybu masky můžeme snadno měnit sklon vytvořeného gradientu, jak je vidět na Obr. 3.27, kde jsou znázorněny hodnoty absorbance měřené na vlnové délce odpovídající poloze maxima píku plazmonové rezonance Ag nanočástic v závislosti na poloze na vzorku pro různé rychlosti posunu masky.



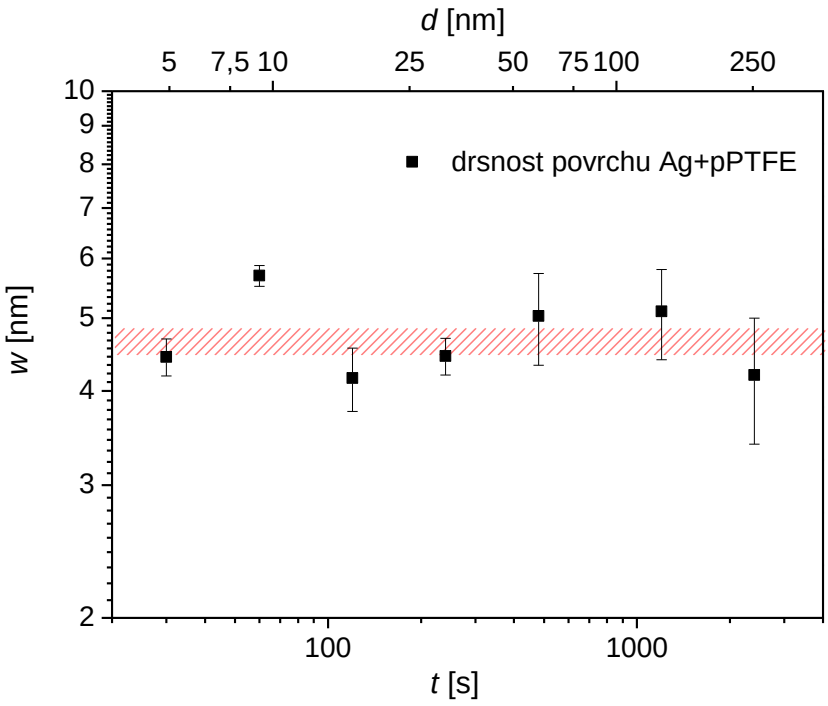
Obr. 3.26: Schéma depozice gradientních vrstev s nehybným substrátem.



Obr. 3.27: Vývoj absorbance (měřené na vlnové délce odpovídající poloze maxima LSPR píku Ag nanočástic) v závislosti na místě na gradientním vzorku pro různé rychlosti posunu masky.

3.2.2 Vliv tloušťky překryvové vrstvy

Pro popis růstu vrstev pPTFE na podkladové vrstvě Ag nanočástic byl zvolen depoziční čas Ag nanočástic 2 minuty, což odpovídá přibližně monovrstvě Ag nanočástic na povrchu. Bylo zjištěno, že s tloušťkou pPTFE překryvové vrstvy deponované přes Ag nanočástice se zajímavým způsobem mění morfologie výsledného povrchu, jak ukazují AFM měření. RMS drsnost zůstává nezávisle na tloušťce překryvové pPTFE vrstvy mezi 4 nm a 6 nm, jak je vidět na Obr. 3.28. Takovému chování odpovídá růstový exponent $\beta = 0$, přičemž tato hodnota je typická pro růst vrstvy „layer by layer“.

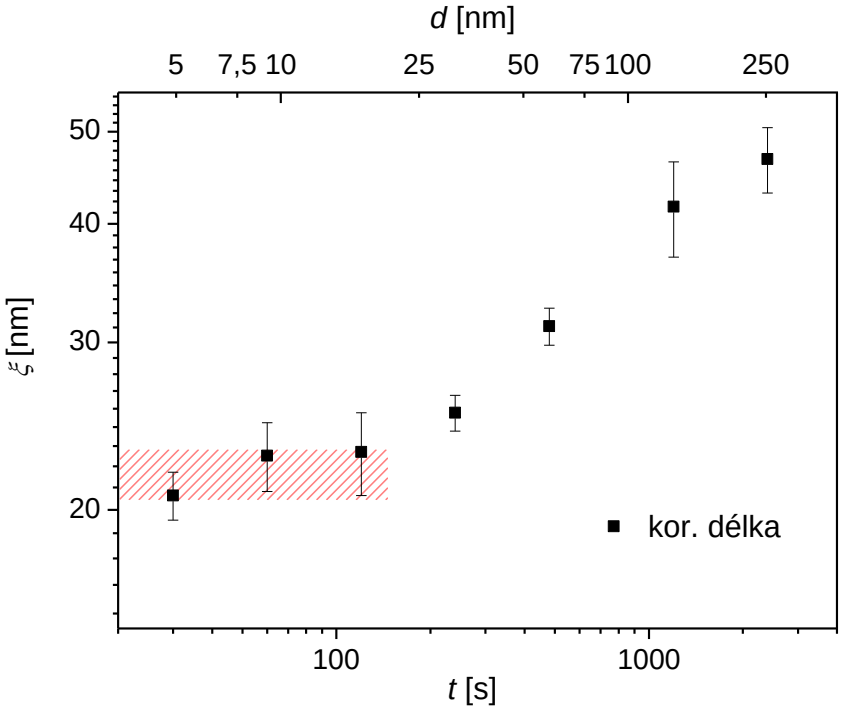


Obr. 3.28: Vývoj RMS drsnosti w v závislosti na depozičním čase t a tloušťce d překryvové pPTFE vrstvy přes Ag nanočástice (šrafovaně je vyznačena drsnost povrchu bez pPTFE vrstvy)

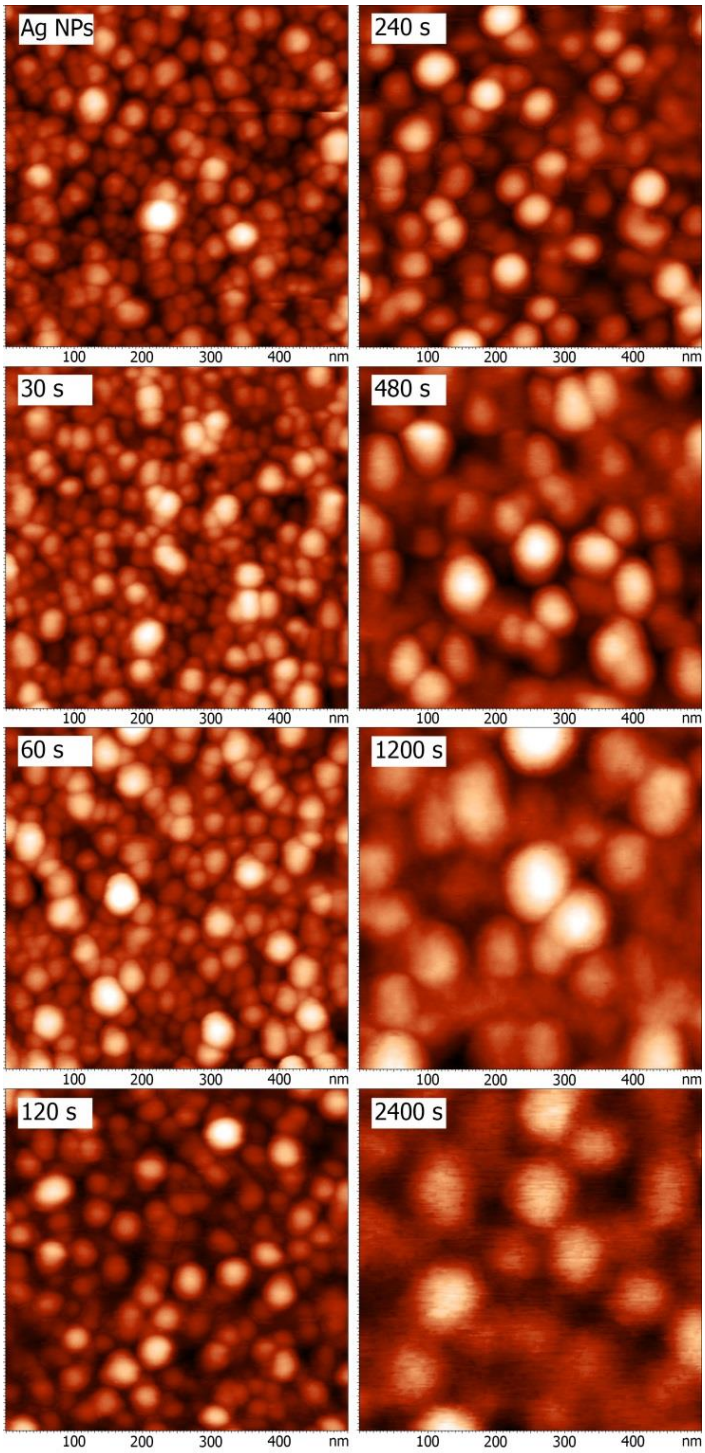
S rostoucí tloušťkou pPTFE vrstvy se ovšem mění korelační délka ξ (Obr. 3.29), která vyjadřuje podélnou velikost útvarů na povrchu vzorků. Na základě dosažených výsledků se dá růst vrstvy pPTFE na Ag nanočásticích v zásadě rozdělit do dvou fází:

1) Korelační délka ξ nejprve pro počáteční stádia růstu pPTFE vrstvy zůstává přibližně na stejné hodnotě jako pro povrchy bez pPTFE vrstvy ($21{,}8 \pm 2{,}5$ nm), čemuž odpovídá škálovací faktor $\frac{1}{z} = 0 \frac{1}{z} = 0$. Jinými slovy, charakter povrchu nanokompozitu se v této fázi růstu pPTFE vrstvy nemění. Nabízí se vysvětlení, že pPTFE proniká do pórů mezi nanočásticemi a povrch nanokompozitu zůstává nezměněn, alespoň jak ho vidí AFM.

2) Poté, co pPTFE vyplní póry mezi nanočásticemi, dochází v pozdější fázi depozice (zhruba od depozičního času 100 s a tloušťky 15 nm, která odpovídá průměru jednotlivých Ag nanočástic) k růstu korelační délky. Na základě AFM měření bylo zjištěno, že v této fázi růstu vrstvy je $\frac{1}{z} = 0{,}27 \frac{1}{z} = 0.27$. Jinými slovy, zatímco vertikální drsnost zastoupená parametrem *w* se v čase nemění, laterální rozměry útvarů na povrchu v pozdější fázi depozice rostou. Toto lze vidět také na obrazovém vyjádření AFM skenů na Obr. 3.30.



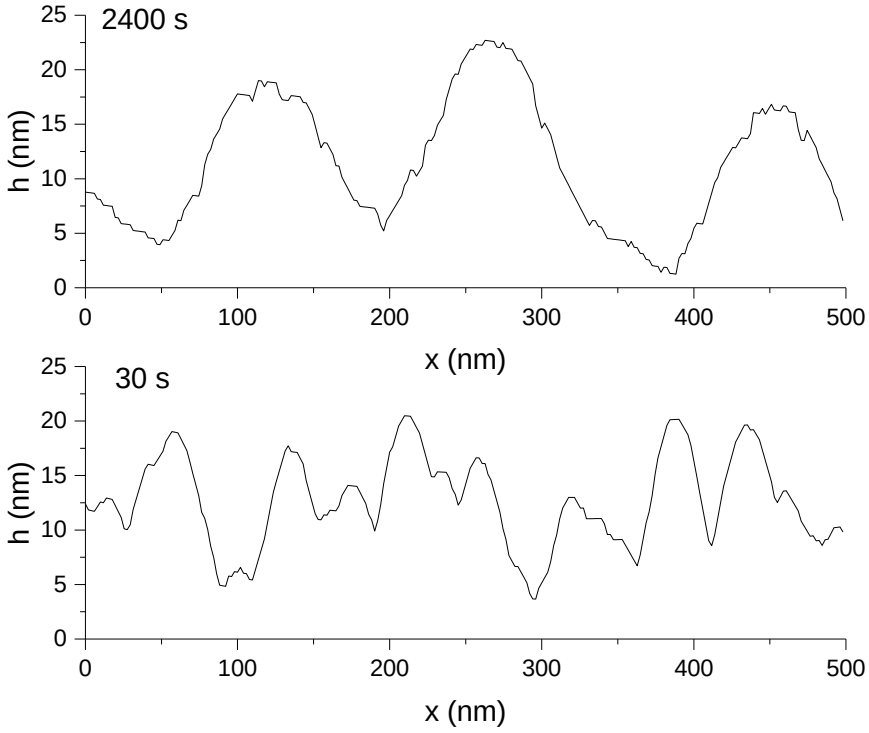
Obr. 3.29: Vývoj korelační délky ξ v závislosti na depozičním čase *t* a tloušťce *d* překryvové pPTFE vrstvy přes Ag nanočástice (šrafovaně je vyznačena korelační délka povrchu bez pPTFE vrstvy).



Obr. 3.30: AFM skeny povrchů tvořených Ag nanočásticemi překrytými pPTFE vrstvou s různým depozičním časem pPTFE vrstvy. Kontrast barev pokrývá rozsah 0-30 nm na *z*-ové ose.

Tento zajímavý vývoj morfologie povrchu při depozici pPTFE vrstvy přes Ag nanočástice potvrzuje i znázornění výškového profilu AFM měření na Obr. 3.31. Při srovnání nejkratšího a nejdelšího depozičního času (30 s, 2400 s) vychází najevo, že

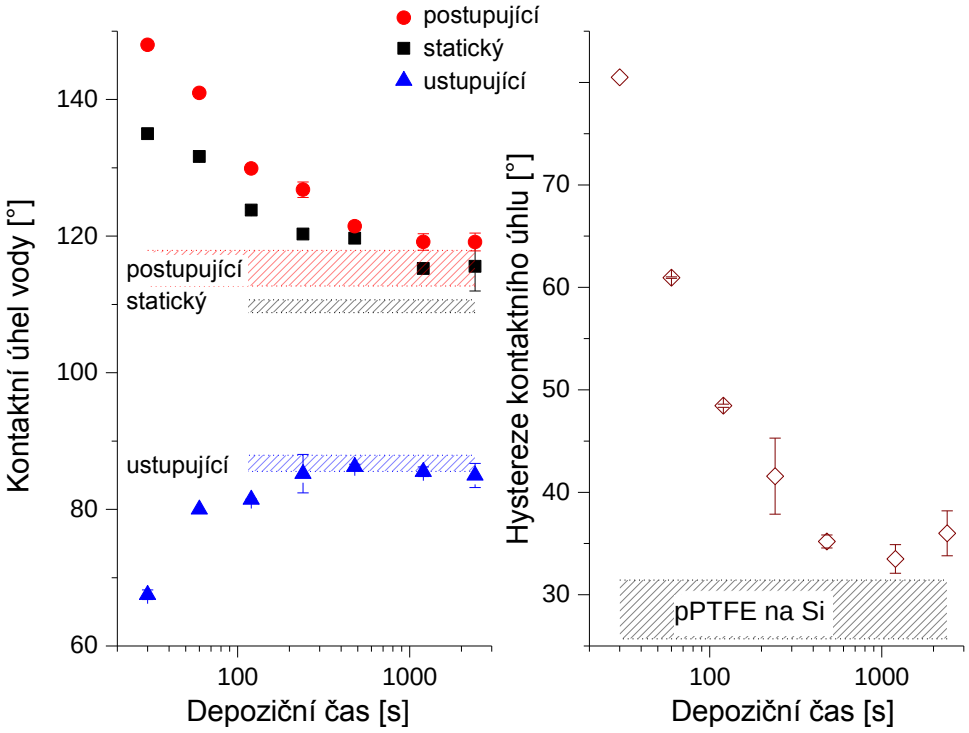
zatímco z-ová škála měření se nemění čili RMS drsnost povrchu zůstává stejná, laterální rozměr nerovností povrchu je výrazně větší pro delší čas depozice.



Obr. 3.31: Výškový profil AFM skenů pro Ag nanočástice překryté pPTFE vrstvou: 30 s pPTFE depozice (dole) a 2400 s pPTFE depozice (nahoře).

S tloušťkou překryvové pPTFE vrstvy se zásadním způsobem mění kontaktní úhel výsledného nanokompozitu Ag/pPTFE. Se vzrůstajícím depozičním časem pPTFE překryvové vrstvy kontaktní úhel nanokompozitu klesá, a to od hodnoty 135° až k hodnotám kolem 115°, které se blíží hodnotě typické pro hladké pPTFE vrstvy (110°). Hystereze kontaktního úhlu také klesá, pozoruhodné jsou velké hodnoty hystereze pro ultratenké překryvové vrstvy pPTFE, které přesahují 80°, a tudíž naznačují velkou adhesivní sílu.

Vývoj kontaktního úhlu povrchu lze vysvětlit postupným zaplňováním prostoru mezi jednotlivými nanočásticemi vrstvou pPTFE. To vede ke snížení porozity vrstev a poklesu parametru *r*, který vystupuje v rovnici udávající vztah mezi kontaktním úhlem na hladké vrstvě a vrstvě zdrsněné při Wenzelově modelu smáčivosti (viz rovnice 2.11).



Obr. 3.32: Vývoj kontaktního úhlu a jeho hystereze pro Ag nanočástice překryté pPTFE vrstvou v závislosti na depozičním čase pPTFE překryvové vrstvy. Šrafovaně jsou vyznačeny hodnoty pro hladké pPTFE vrstvy.

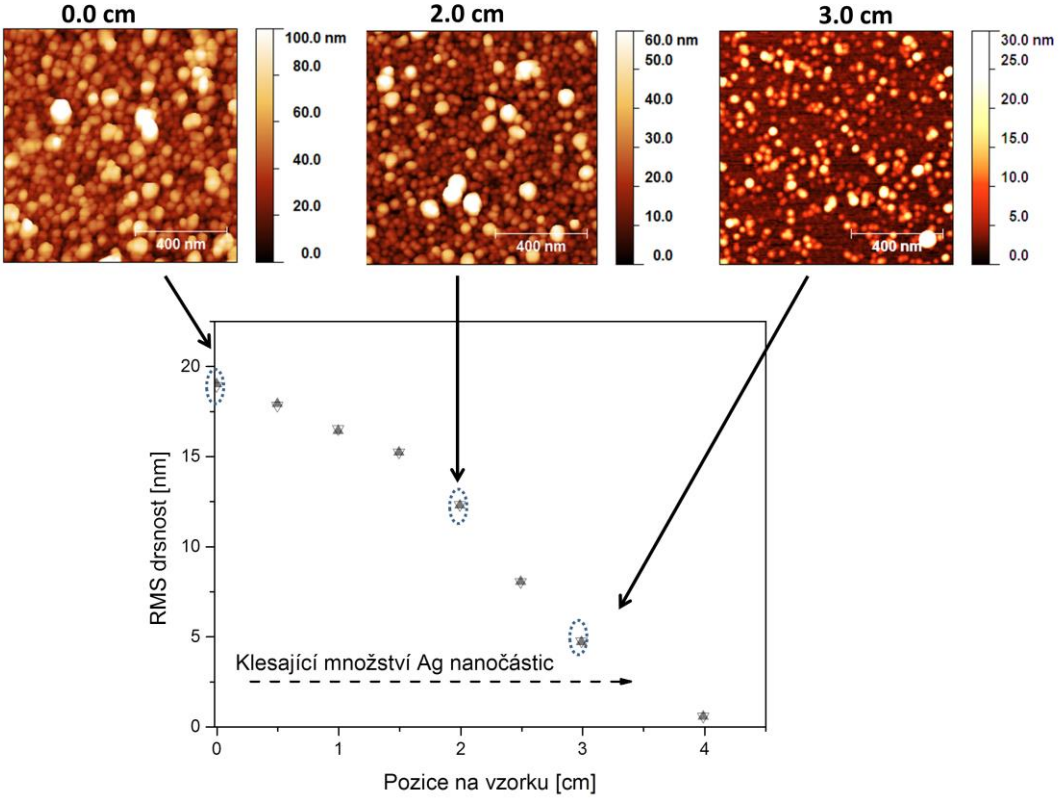
3.2.3 Vliv množství nanočástic tvořící podkladovou vrstvu

Druhou možností, jak ovlivnit drsnost povrchů připravovaných pomocí metody založené na překryvu podkladové vrstvy nanočástic, je změna povrchové koncentrace nanočástic v podkladové vrstvě, tj. množství nanočástic na jednotku plochy. Při provedených experimentech jsme využili možnosti připravit podkladové vrstvy s gradientní povrchovou koncentrací nanočástic (metoda přípravy byla popsána v kapitole 3.2.1 Depozice podkladové vrstvy nanočástic).

Vrstvy Ag nanočástic byly v tomto případě překryty vrstvou pPTFE s tloušťkou 6 ± 1 nm, neboť tato ultratenká překryvová vrstva umožňuje dosažení vysokých hodnot kontaktního úhlu vody, jak bylo ukázáno v předchozí kapitole 3.2.2 Vliv tloušťky překryvové vrstvy.

Různá hustota Ag nanočástic na různých místech povrchu přirozeně vede k různým hodnotám RMS drsnosti. Jak lze vidět na Obr. 3.33, RMS drsnost měřená

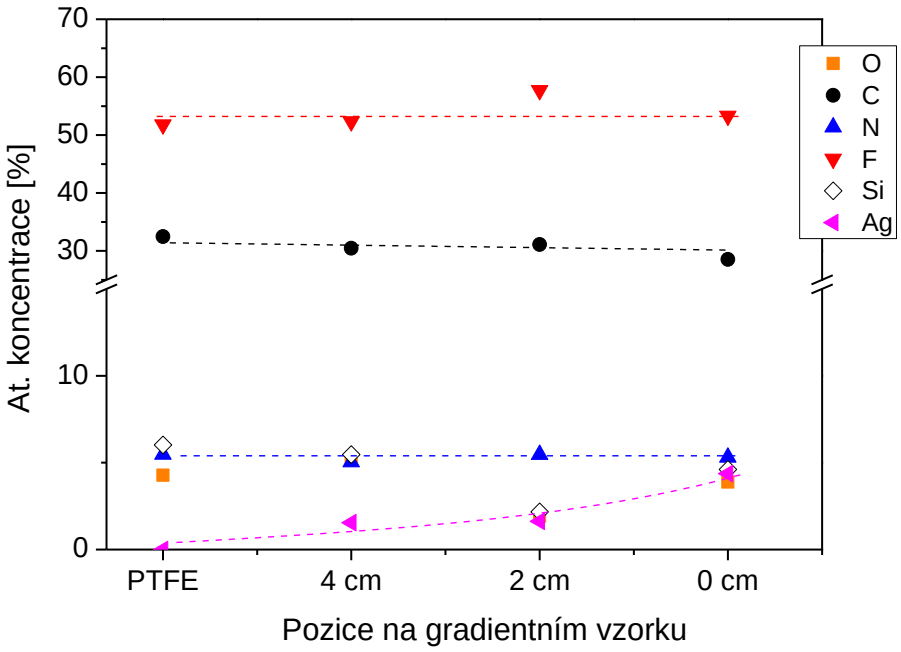
z AFM skenů monotónně klesá z 19 nm pro pozici 0 cm (tj. oblasti s nejvyšší povrchovou koncentrací nanočástic) na 0,5 nm pro místo, kde je jen pPTFE vrstva bez Ag nanočástic. Přípravou gradientních povrchů s různou hustotou podkladových nanočástic na různých místech povrchu jsme tak schopní na 1 vzorku pokrýt široký rozsah RMS drsností.



Obr. 3.33: Vývoj RMS drsnosti s pozicí na gradientním vzorku a příklad AFM skenů 1x1 μm^2. Značení pozic odpovídá Obr. 3.25.

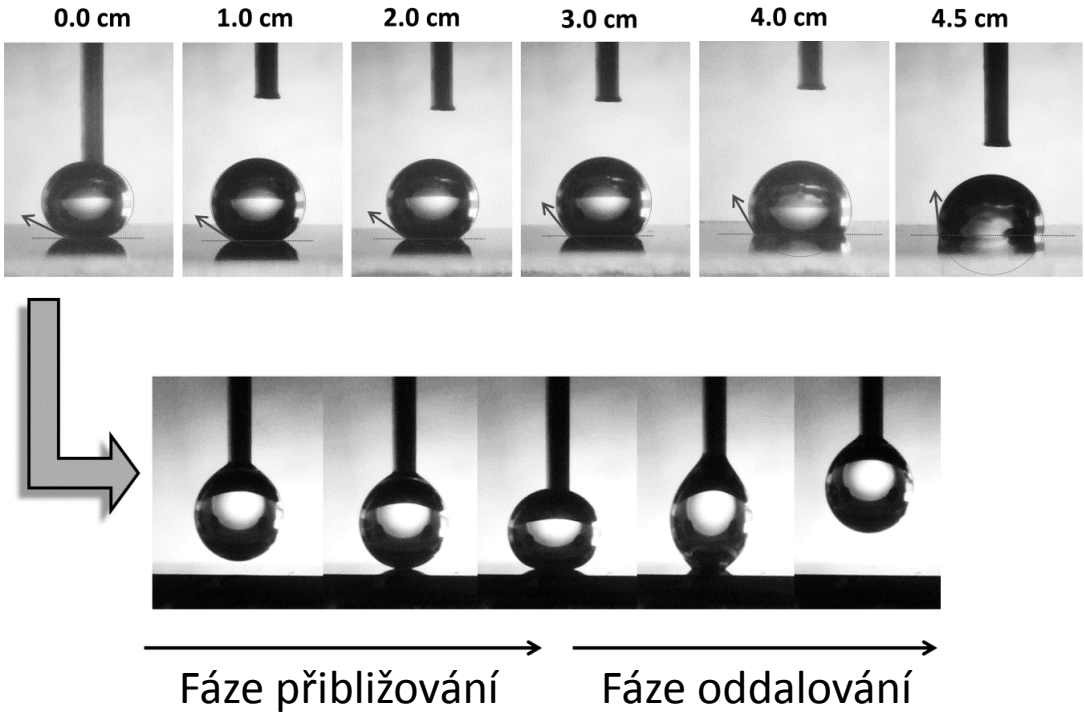
Na rozdíl od odlišné nanodrsnosti výsledných vrstev, která je spojená s různým množstvím nanočástic tvořících podkladovou vrstvu, překryvová vrstva pPTFE zajistí v rámci chyby měření identické chemické složení povrchu na všech místech gradientního vzorku. Jak bylo ověřeno pomocí XPS (Obr. 3.34.), povrchové prvkové složení je následující – atomy F (52%), C (32%) a malé zastoupení atomů O (5%), N (5%) a Si (6%). Atomy Si a O lze přisoudit materiálu substrátu. Zastoupení atomů N ve spektru je pravděpodobně způsobeno kontaminací povrchu při transportu z aparatury k měření XPS, které bylo v tomto případě provedeno *ex-situ*.

Jedinou pozorovatelnou změnou v XPS spektrech byl mírný nárůst zastoupení stříbra s rostoucí hustotou Ag nanočástic jako podkladové vrstvy. Na základě provedených měření bylo zjištěno, že zastoupení Ag je nadále velmi nízké (4 % při měření na pozici 0 cm, která odpovídá největšímu množství Ag nanočástic v podkladové vrstvě). XPS je povrchově velmi citlivá metoda, takže Ag nanočástice jsou zastíněné překryvovou pPTFE vrstvou, která ve spektru dominuje.



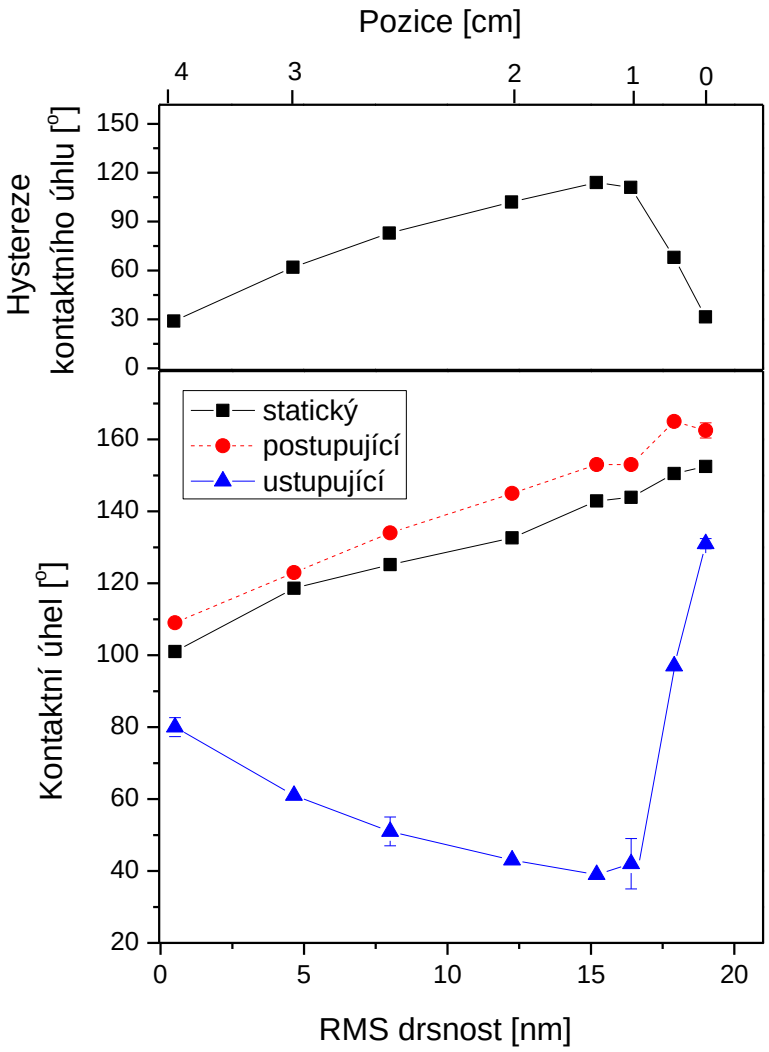
Obr. 3.34: Měření chemického složení povrchu metodou XPS na různých místech gradientního vzorku Ag nanočástic překrytých vrstvou pPTFE o tloušťce 6 nm.

Dalším zkoumaným parametrem připravených gradientních vrstev byla jejich smáčivost. V závislosti na místě měření na vzorku se smáčivost plynule mění od superhydrofobního chování (v místě, kde je nejvíce podkladových nanočástic, a tudíž i nejvyšší drsnost) až po kontaktní úhel zhruba 110°, typický pro hladké pPTFE vrstvy. Tento jev je znázorněn na Obr. 3.35, kde jsou zobrazeny fotografie kapek vody nakápnutých na různá místa gradientního vzorku. V pozici 0 cm, kde je nejvíce podkladových Ag nanočástic, můžeme hovořit o superhydrofobním chování povrchu. Kapka vody se na povrch nepřichytí, ovšem jak je vidět z přiložených fotografií, povrch je pro kapku mírně lepivý (v anglické terminologii se používá výraz „sticky“), což naznačuje nenulovou hysterezi kontaktního úhlu.



Obr. 3.35: Fotografie kapek vody na různých místech gradientního povrchu a znázornění kontaktního úhlu (řádek nahoře) a sekvence fotografií, zaznamenaná při přiblížení a oddálení kapky v pozici 0 cm. Označení pozic odpovídá Obr. 3.25. Substrátem byla Si deska.

Jak již bylo zmíněno výše, provedená měření ukázala poměrně velkou hysterezi kontaktních úhlů. Zatímco pro postupující kontaktní úhel bylo pozorováno, že má shodný průběh s kontaktním úhlem statickým, pro ustupující kontaktní úhel je vidět daleko složitější chování v závislosti na drsnosti a pozici měření na gradientním povrchu, než pro statický úhel (viz. Obr. 3.36).



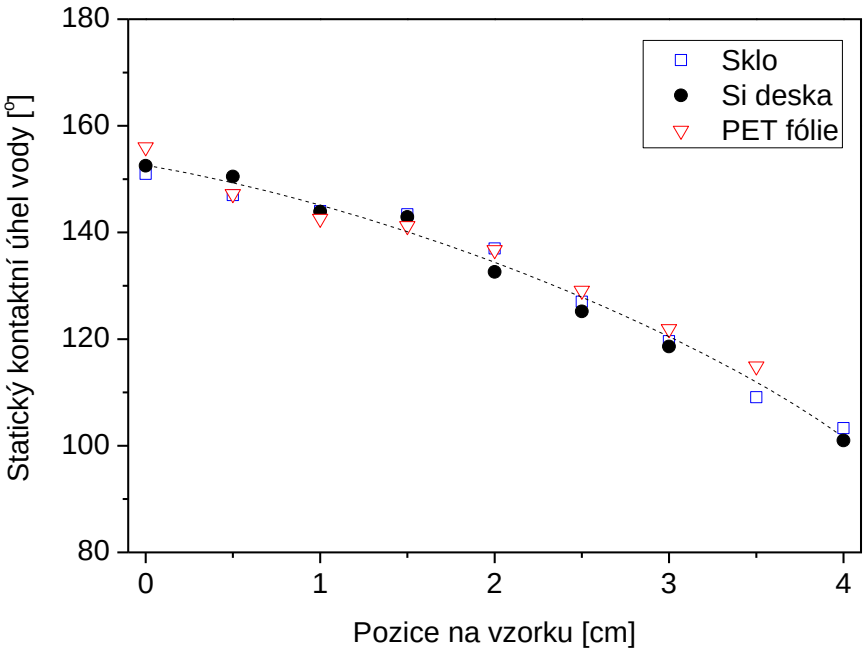
Obr. 3.36: Vývoj hystereze kontaktního úhlu v závislosti na RMS drsnosti povrchu a pozici měření na gradientním vzorku (nahoře) a změna statického, ustupujícího a postupujícího kontaktního úhlu. Substrátem byla Si deska.

V případě pozice bez podkladových Ag nanočástic, tedy pro hladkou pPTFE vrstvu, je rozdíl mezi ustupujícím a postupujícím kontaktním úhlem (rovný hysterezi kontaktního úhlu) přibližně 30°. S rostoucí drsností povrchu se hystereze nejprve zvyšuje, kvůli poklesu ustupujícího kontaktního úhlu – z 78° ± 3° pro pPTFE na 43° ± 7° pro RMS drsnost přibližně 15 nm.

Tento efekt se dá vysvětlit následovně: kapka se na povrchu chová v režimu Wenzela [86], tj. zůstává plně v kontaktu s povrchem, a zůstává zachycená v nerovnostech povrchu. Při měření ustupujícího kontaktního úhlu se potom ustupující kapka dotýká povrchu, ale také sama sebe (v nerovnostech), a tím se hodnota měřeného kontaktního úhlu stává průměrem mezi kontaktním úhlem kapky

s pevnou látkou a kapky s vodou [96]. S rostoucí nerovností povrchu se tedy nejprve ustupující kontaktní úhel snižuje, neboť množství zachycené kapaliny v nerovnostech se zvyšuje. Potom ovšem, pro hodnoty RMS vyšší než 16 nm, dochází ke skokovému zvýšení ustupujícího kontaktního úhlu. To značí přechod chování kapaliny na hydrofobním povrchu do režimu Cassieho-Baxtera [87]. V tomto režimu se kapalina nedotýká celého povrchu a mezi ní a povrchem zůstává zachycen vzduch. Nízká plocha kontaktu kapky s povrchem vede ke zvýšení ustupujícího kontaktního úhlu a tím i ke snížení hystereze [96].

Zjištěné chování hystereze kontaktního úhlu, tedy její postupný nárůst pro zvyšující se drsnost povrchu a následný skokový pokles pro další zvýšení drsnosti, je v souhlasu s výsledky publikovanými ve vědecké literatuře, například se studií leptání PTFE kyslíkovým plazmatem [97].



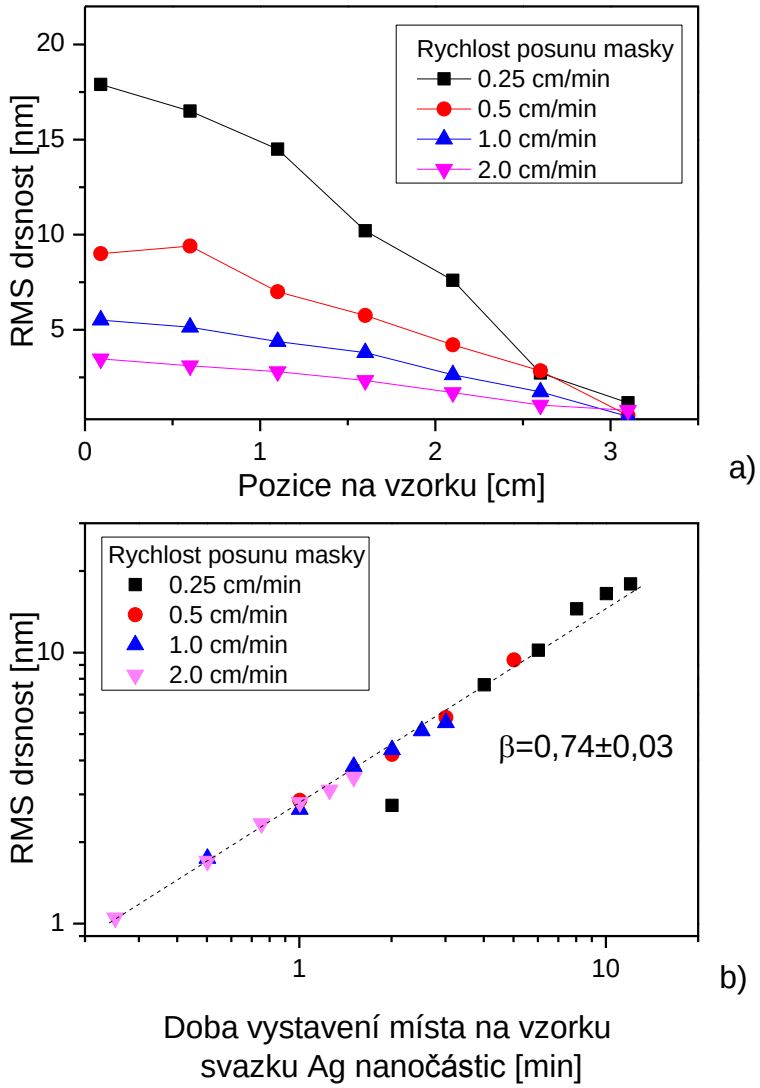
Obr. 3.37: Vývoj statického kontaktního úhlu na gradientních površích, deponovaných na různé materiály povrchu. Značení pozic odpovídá Obr. 3.25.

Dále je vhodné podotknout, že jak bylo ověřeno na podložních sklech, Si deskách a PET fólii, proces přípravy gradientních povrchů je nezávislý na materiálu substrátu (Obr. 3.37). Ve všech případech je vývoj kontaktního úhlu s pozicí na vzorku shodný. To je velká výhoda námi studované dvojkrokové metody s využitím depozice nanočástic, například ve srovnání s dalšími metodami přípravy gradientních

povrchů prezentovanými ve vědecké literatuře – chemickými [98,99], případně s pomocí zahřívání a teplotního gradientu [100].

Uvedené výsledky byly dosaženy v režimu pohyblivého substrátu, pohybujícího se rychlostí 0,5 cm za minutu. Obdobného výsledku je možné dosáhnout i postupem, kdy depozice probíhá na substrát, který je postupně zakrýván pohybující se maskou (viz Obr. 3.26). Změnou rychlosti pohybu masky je pak možné dosáhnout různého průběhu gradientu množství nadeponovaných nanočástic.

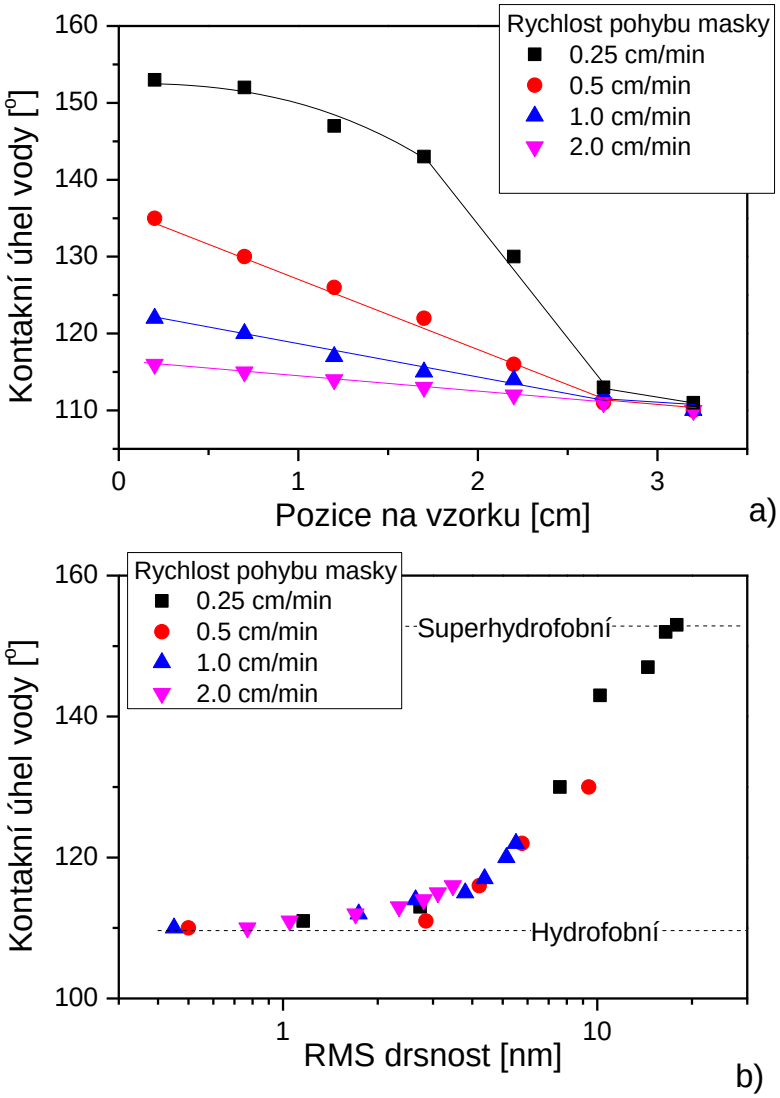
Toto bylo experimentálně ověřeno pro rychlosti posunu masky od 0,25 cm/min do 2,0 cm/min (Obr. 3.38):



Obr. 3.38: RMS drsnost Ag/pPTFE gradientního nanokompozitu, v závislosti na laterální pozici na vzorku (a), době vystavení místa na vzorku svazku nanočástic (b).

Se zvyšující se rychlostí pohybu masky dochází k postupnému snižování směrnice gradientu nanodrsnosti. Nicméně po vynesení závislosti výsledné nanodrsnosti na době, po kterou bylo dané místo vzorku vystaveno svazku nanočástic, všechny naměřené hodnoty leží v log-log grafu na stejné přímce (Obr. 3.38 b). Po proložení naměřených dat je tudíž možné zavést, v analogii s růstem tenkých vrstev, škálovací parametr β. Hodnota tohoto parametru byla určena jako 0,74 ± 0,03, což je hodnota výrazně vyšší než pro vrstvy, jejichž růst je náhodný (v tom případě by byla hodnota parametru β rovna 0,5).

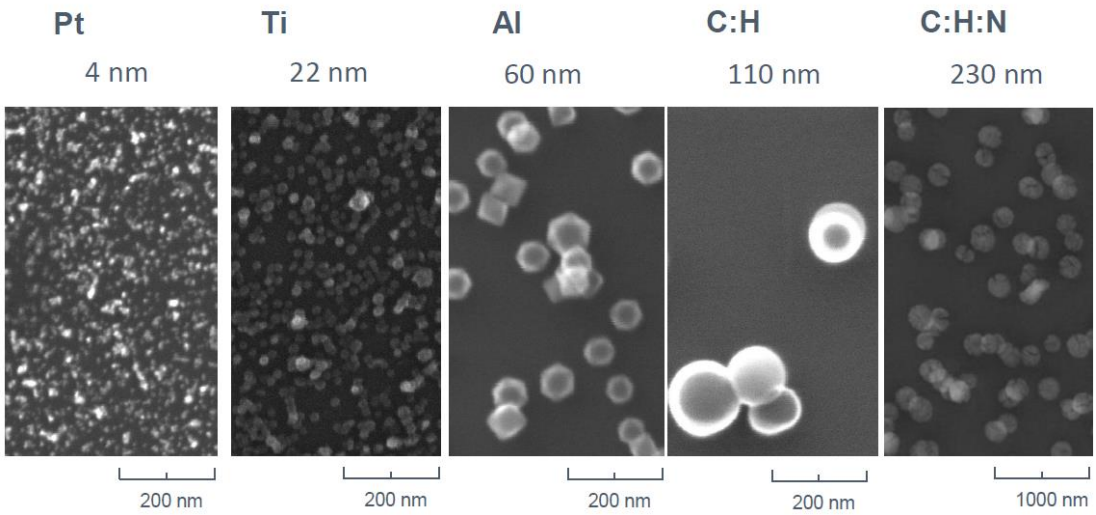
Průběhu povrchové RMS drsnosti odpovídá také měření kontaktního úhlu povrchu, kdy je možné změnou rychlosti pohybu masky měnit rychlost změny kontaktního úhlu povrchu pro různé pozice na gradientním vzorku (Obr. 3.39).



Obr. 3.39: Kontaktní úhel v závislosti na RMS drsnosti pro různé rychlosti pohybu masky během přípravy gradientních povrchů Ag/pPTFE.

3.2.4 Vliv velikosti nanočástic tvořící pokladovou vrstvu

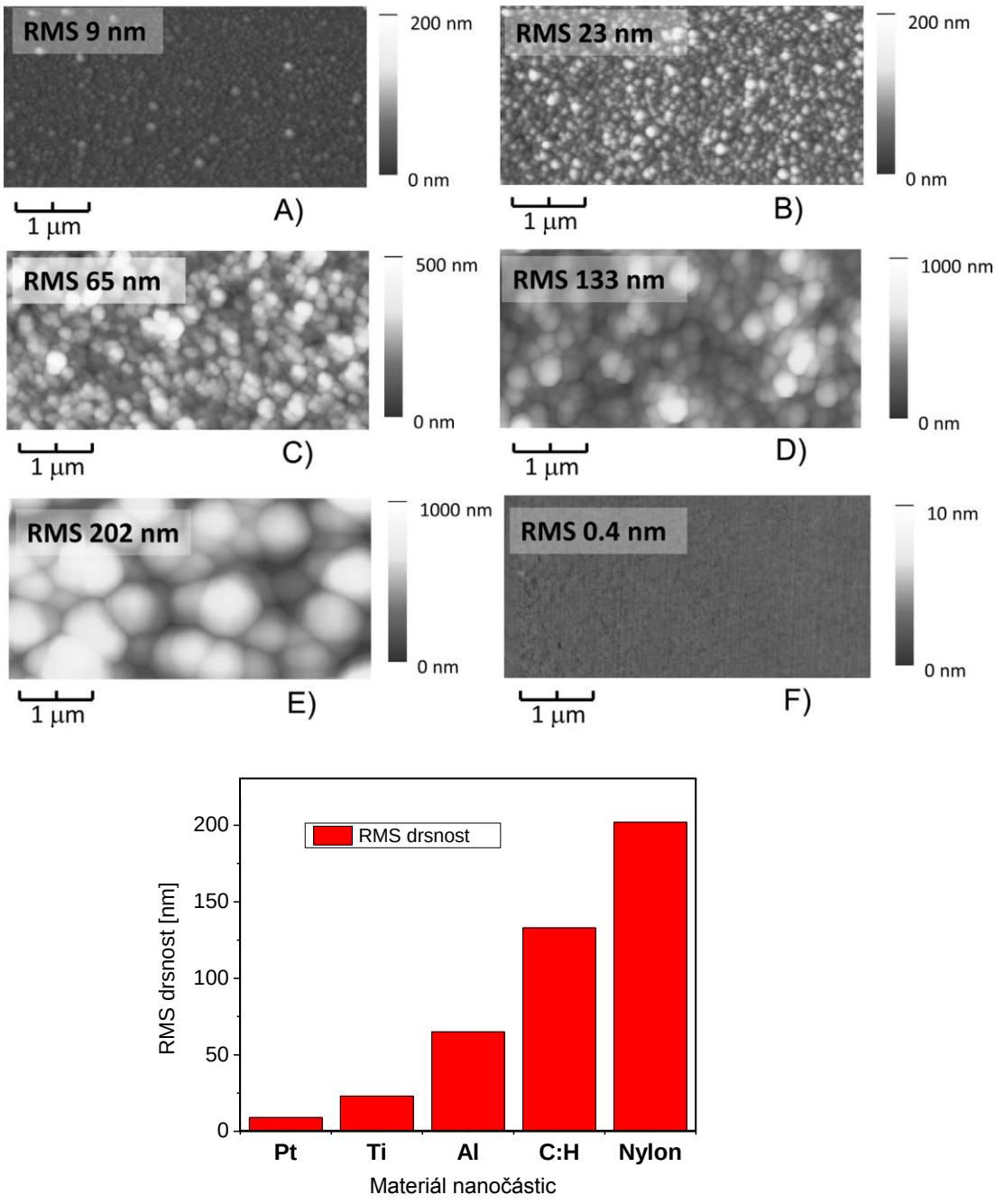
Dalším parametrem, který ovlivňuje výsledné vlastnosti vrstev připravených překryvem vrstev nanočástic, je velikost nanočástic tvořících podkladovou vrstvu. Vzhledem k tomu, že námi použité plynové agregační zdroje kovových nanočástic neumožňují měnit velikosti produkovaných nanočástic v širším rozsahu hodnot, bylo nutné použít zdroje různých typů nanočástic. Jsme schopní připravit nanočástice různých materiálů – Pt, Al, Ti, Ag, Cu apod. Příklady lze vidět na Obr. 3.40. Pomocí plynového agregačního zdroje nanočástic je možné připravit také polymerní nanočástice, v případě C:H nanočástic na Obr. 3.40 je jako zdrojový materiál polymerace využit pracovní plyn n-hexan ve směsi s Ar (elektroda magnetronu v GAS je osazena grafitovým terčem). V případě C:H:N nanočástic je magnetron osazený nylonovým terčem. Detaily k produkci jednotlivých druhů nanočástic lze nalézt například v publikacích [65,66,69,94].



Obr. 3.40: SEM skeny nanočástic z různých materiálů, A) Pt, B) Ti, C) Al, D) C:H, E) nylonové nanočástice. Poslední sken má odlišnou škálu 1000 nm.

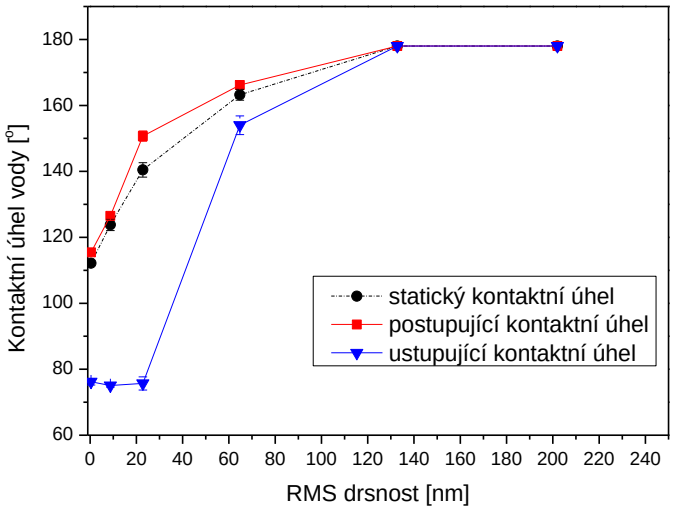
Monovrstvy různých typů nanočástic byly následně překryty vrstvou pPTFE pomocí magnetronového naprašování, tloušťka vrstvy byla zvolena 50 nm. Tato tloušťka byla vybrána zejména s ohledem na větší polymerní částice, které při nižších tloušťkách nebyly plně fixovány na povrch a výsledné vrstvy nebyly stabilní při kontaktu s vodou. Výsledné RMS drsnosti povrchu se pohybují od 9 do 202 nm v závislosti na materiálu nanočástic. Ukazuje se tedy, že tímto způsobem jsme

schopní pokrýt velký interval povrchových drsností, což je velká výhoda zvoleného postupu přípravy hydrofobních a superhydrofobních vrstev. AFM skeny a graf RMS drsností jsou na Obr. 3.41.



Obr. 3.41: (nahoře) AFM skeny kompozitních vrstev nanočástice/pPTFE, A) Pt, B) Ti, C) Al, D) C:H, E) nylonové nanočástice. Sken F) hladké pPTFE vrstvy je přidán pro srovnání. (dole) Vývoj výsledné RMS drsnosti vrstev v závislosti na materiálu nanočástic.

Změna RMS drsnosti vyvolává změnu kontaktního úhlu vody. Ten se zvyšuje při zvyšující se RMS drsnosti, jak je vidět na Obr. 3.42. Pro hladké pPTFE vrstvy je statický kontaktní úhel kolem 110°, s hysterezí kolem 35°. Při zvýšení RMS drsnosti k hodnotě 20 nm se statický kontaktní úhel zvyšuje ke 140° a hystereze se zvyšuje přes 60°, protože hodnota ustupujícího kontaktního úhlu zůstává pod 80°. S přechodem do superhydrofobní oblasti s kontaktním úhlem přes 150° dochází k prudkému snížení hystereze kontaktního úhlu (režim Cassieho-Baxtera), což nastává při RMS drsnosti kolem 60 nm. Se zvyšující se drsností přes 100 nm pro velké polymerní částice se kontaktní úhel stává neměřitelným, povrch je superhydrofobní.



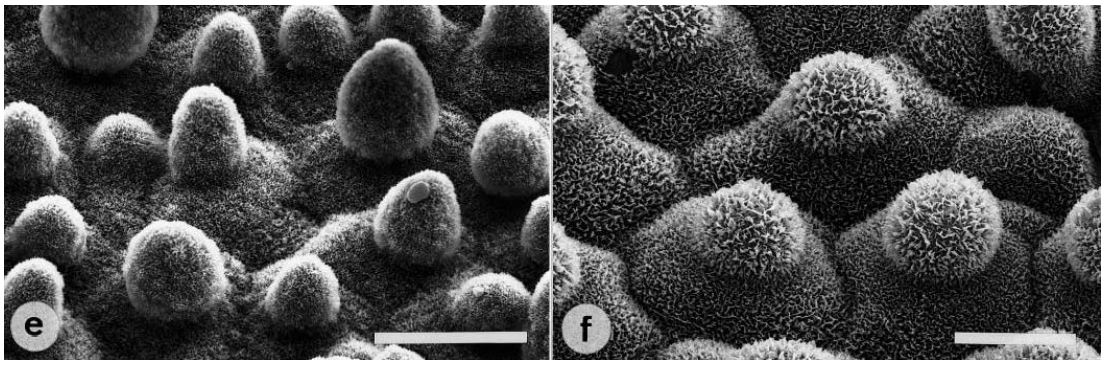
Obr. 3.42: Vývoj kontaktního úhlu vody v závislosti na RMS drsnosti povrchu.

3.2.5 Povrchy s dvojí škálou drsnosti

Povrchy s dvojí škálou drsnosti jsou inspirované superhydrofobními povrchy, které se dají najít v přírodě – jako na Obr. 3.43. Tyto povrchy obvykle vykazují kromě superhydrofobního charakteru i minimální hysterezi kontaktního úhlu, spojenou s Cassie-Baxterovým režimem smáčivosti (viz kapitola 2.3.10 Měření smáčivosti). V případě materiálů s dvojí škálou drsnosti pak drsnost povrchu na menší škále zabraňuje kapce proniknout mezi všechny nerovnosti a tím mezi ní a povrchem zůstávají zachycené bubliny vzduchu. To snižuje kontaktní plochu mezi kapkou a povrchem, a to zvyšuje hydrofobní charakter povrchu. Dvojí škála drsnosti dále vytváří velkou potenciální bariéru mezi tímto nehomogenním smáčením

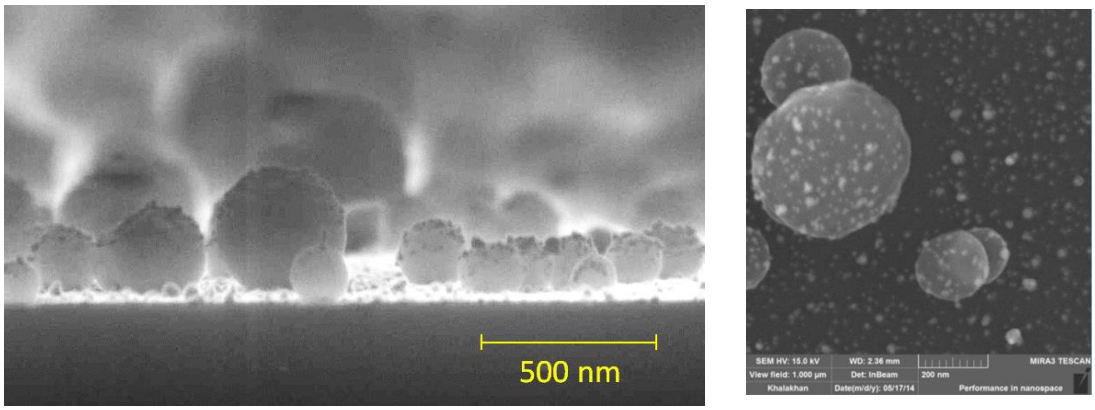
povrchu a smáčením homogenním (Wenzelův režim), což vede k dlouhodobému superhydrofobnímu charakteru povrchu [101].

O různých metodách, jak se přírodní povrchy se dvojí škálou drsnosti dají napodobit v laboratoři (například chemické metody, metody založené na nanolitografii, leptání plazmatem, depozice přes masku, atd.), se lze dočíst například v review [93]. Ačkoliv je jimi možné dosáhnout superhydrofobního charakteru povrchu, jsou výše uvedené metody zatížené některými nevýhodami (použití nebezpečných chemických látek, časová náročnost, vysoká cena nebo závislost na materiálu substrátu). Proto jsme se v rámci této disertační práce věnovali vývoji a testování plně vakuové metody přípravy povrchů se dvojí škálou drsnosti, která nezahrnuje použití chemikálií a je nezávislá na materiálu substrátu.



Obr. 3.43: SEM detaily rostlin Nelumbo nucifera (e) a Colocasia esculenta (f) [102], superhydrofobní povrchy, měřítko 20 μm.

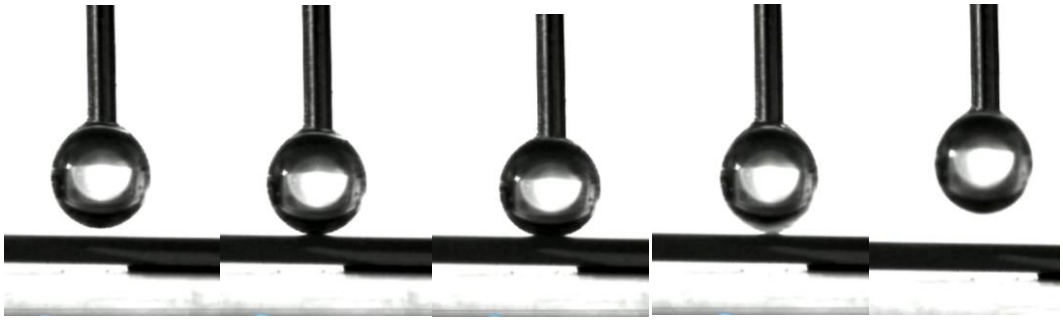
Naše strategie je založená na kombinaci nanočástic dvou různých velikostí, které tvoří dvojí škálu drsnosti. V první sérii experimentů byly pomocí GAS na podložku deponovány větší C:H nanočástice s průměrem cca 110 nm, přes ně pak byly deponovány menší Ag nanočástice (průměr ~ 7 nm), s následnou depozicí překryvové vrstvy pPTFE o tloušťce 40 nm. Jak takový povrch vypadá je vidět na Obr. 3.44.



Obr. 3.44: SEM sken povrchu s dvojí drsností, pohled ze strany (vlevo), pohled zeshora (vpravo). C:H + Ag nanočástice, pPTFE překryvová vrstva.

Chování vody na připraveném povrchu s dvojí drsností je zachyceno na Obr. 3.45. Ukazuje se, že připravený povrch je superhydrofobní a s minimální hysterezí kontaktního úhlu – vodní kapka zůstává na jehle a nepřilne k povrchu, v případě jejího zvětšení a utrhnutí z jehly kapka po dopadnutí na povrch sjede pryč, a tato vlastnost je stabilní v čase (v řádu měsíců). Výhodou oproti způsobu přípravy s jednou velikostí nanočástic je to, že v případě dvojí velikosti nanočástic stačí kratší depoziční čas a méně než monovrstva nanočástic – srovnej

Obr. 3.41 e) a Obr. 3.44.

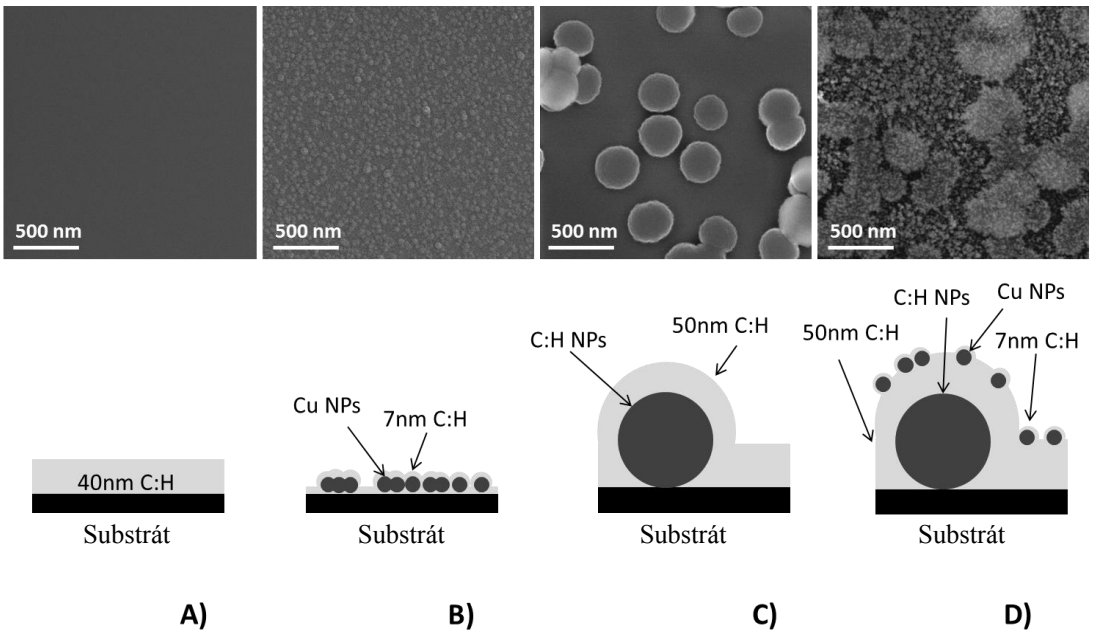


Obr. 3.45: Superhydrofobní povrch s dvojí drsností, sekvence měření kontaktního úhlu vody – přiblížení a oddálení kapky.

První série experimentů byla provedena s pPTFE překryvovou vrstvou, což je vrstva obsahující atomy fluoru. Ovšem použití fluorouhlíkových vrstev se může ukázat problematické, vzhledem k jejich možnému nepříznivému vlivu na lidské zdraví [103]. Proto jsme se ve druhé sérii experimentů zaměřili také na povrchy, které neobsahují fluorouhlíky a jako překryvovou vrstvu jsme zvolili C:H plazmový

polymer, deponovaný pomocí metody PE-CVD. Plynný prekurzor polymerace byla v tomto případě směs Ar a n-hexanu (v poměru 7:1) za tlaku 2 Pa a výkonu 80 W. Místo Ag nanočástic byly v této sérii experimentů z technických důvodů použity Cu nanočástice.

Byly připraveny 4 sady vzorků, jejichž schéma společně se SEM skeny je na Obr. 3.46. V prvním případě byla deponována pouze vrstva C:H plazmového polymeru – Obr. 3.46 A), ve druhém případě Cu nanočástice s ultratenkou vrstvou C:H o tloušťce 7 nm – Obr. 3.46 B), ve třetím případě C:H nanočástice s 50 nm C:H vrstvou – Obr. 3.46 C), a nakonec vzorky s dvojí škálou drsnosti – C:H nanočástice, překryté 50 nm C:H vrstvou, pak Cu nanočásticemi a následně 7 nm ultratenkou vrstvou C:H plazmového polymeru – Obr. 3.46 D). Za účelem možnosti další charakterizace vzorků byly v prvním kroku jako substráty použity Si desky.

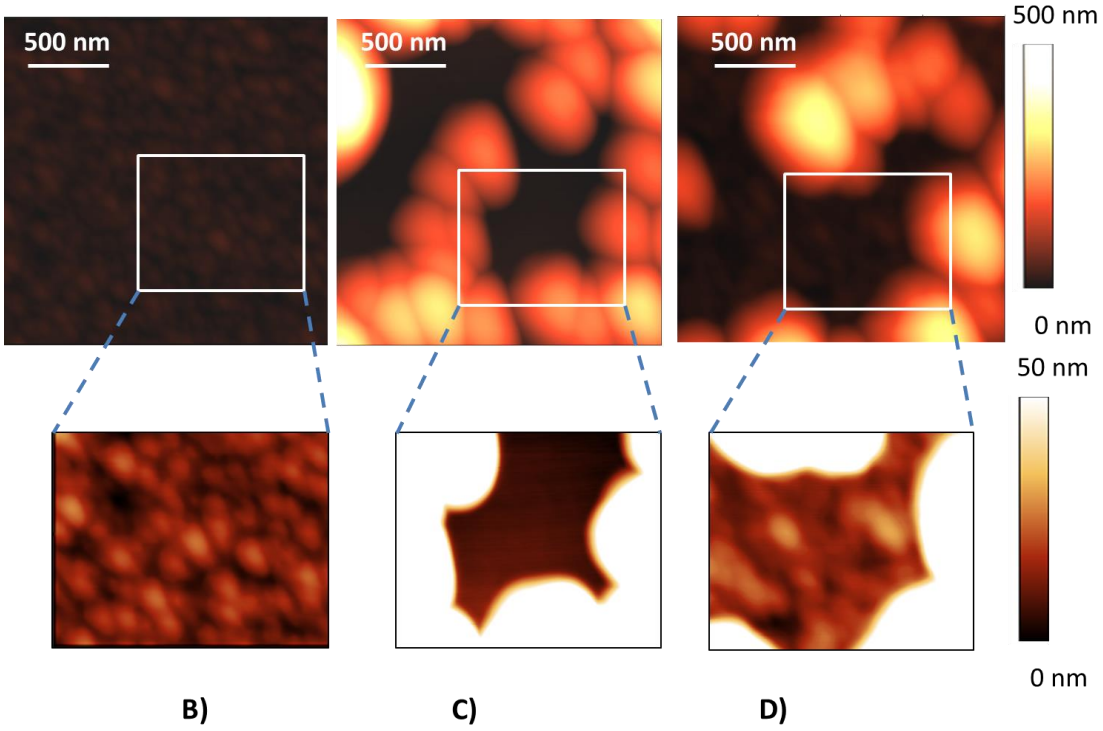


Obr. 3.46: SEM skeny a schémata povrchů pro studium vlivu dvojí škály drsnosti (C:H a Cu nanočástice, C:H překryvová vrstva).

Všechny deponované vrstvy byly charakterizované metodou XPS. Bylo zjištěno, že chemické složení povrchu je ve všech 4 sadách vzorků shodné, a tedy je nezávislé na přítomnosti nanočástic. Jediné detekované píky příslušely uhlíku (koncentrace na povrchu zhruba 95 %) a kyslíku (5 %). Pochopitelně, součástí C:H povrchové vrstvy plazmového polymeru je také vodík, ovšem ten principiálně není v XPS spektru vidět. Přítomnost kyslíku se dá vysvětlit kontaminací vzorků,

například při jejich transferu z depoziční komory k měření XPS, který probíhal na atmosféře.

Druhým studovaným parametrem všech 4 sad povrchů byla jejich drsnost, charakterizovaná metodou AFM. Povrchy sady A (bez nanočástic, pouze s 40 nm C:H vrstvou) byly hladké, s RMS drsností menší než 1 nm. Pro povrchy s Cu nanočásticemi byla zjištěna RMS drsnost 4 ± 1 nm, s C:H nanočásticemi pak 88 ± 9 nm. Zvýšení změřené RMS drsnosti je způsobené velikostí C:H nanočástic. Pro sadu vzorků D, kde jsou oba druhy nanočástic zkombinované, byla RMS drsnost 87 ± 10 nm, tedy prakticky shodná se sadou vzorků C. Změřené AFM skeny pro sady B až D jsou na Obr. 3.47.

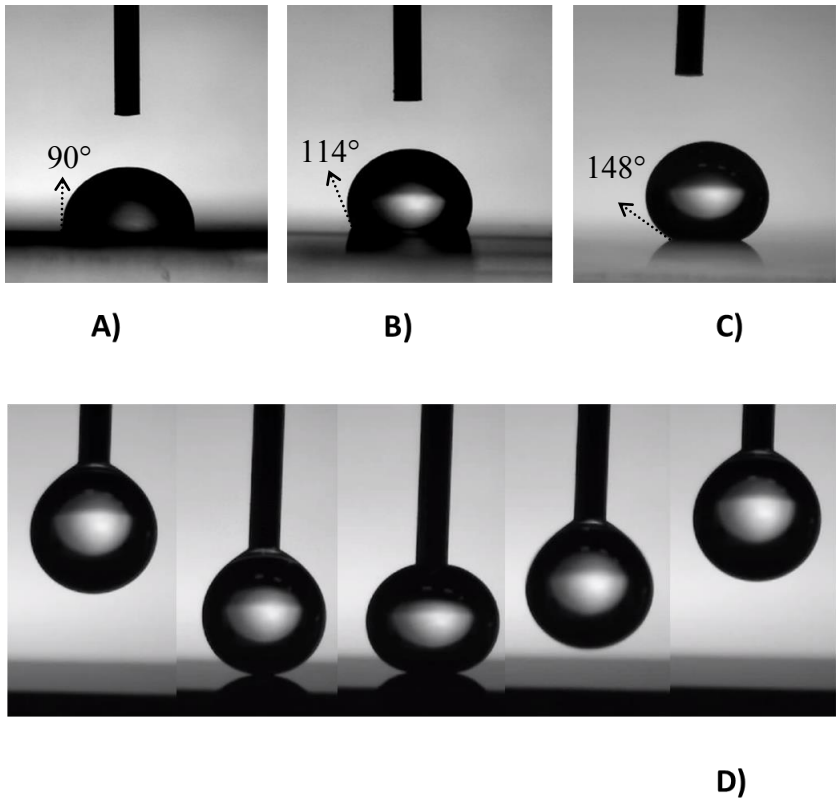


Obr. 3.47: AFM skeny povrchů pro studium vlivu dvojí škály drsnosti (C:H a Cu nanočástice, C:H překryvová vrstva), značení sad odpovídá Obr. 3.46.

Nakonec byly na jednotlivých sadách změřeny kontaktní úhly vody. Výsledky jsou na Obr. 3.48. Přítomnost Cu, respektive C:H nanočástic vede k významnému zvýšení kontaktního úhlu ve srovnání s hladkou C:H vrstvou – o 24°, respektive 58°. To je v souhlasu s významným nárůstem drsnosti sad vzorků B, C oproti sadě A (zatímco chemické složení zůstává stejné, jak bylo potvrzeno metodou XPS). Ovšem ani pro velké C:H nanočástice kontaktní úhel nepřekračuje 150°, voda

se na povrchu chová v režimu Wenzela, charakterizovaném velkou hysterezí kontaktního úhlu. Pokud ale zkombinujeme C:H a Cu nanočástice a vytvoříme povrch s dvojí škálou drsnosti (sada D), povrch se stává superhydrofobní a voda k němu nepřilne. Vzhledem k tomu, že u všech vzorků bylo stejné chemické složení a že vzorky D a C mají velmi blízké RMS drsnosti, můžeme říci, že superhydrofobní charakter vzorků sady D je skutečně spojený s dvojí škálou drsnosti.

Zde je podstatné říci, že celý proces depozice C:H a Cu nanočástic a C:H překryvové vrstvy je možné adaptovat pro různé druhy substrátů. V rámci této disertační práce jsme provedli experimenty s polypropylenovou fólií a tenkou Au vrstvou. Po depozici vrstev s dvojí škálou drsnosti (sada D) na oba tyto substráty byly výsledné povrchy superhydrofobní.



Obr. 3.48: Kontaktní úhel vody na površích A – D (značení odpovídá Obr. 3.46).

3.2.6 Shrnutí

V této kapitole byla studována možnost využití podkladové vrstvy nanočástic, která je následně překryta tenkou vrstvou plazmového polymeru, k přípravě vrstev

s regulovatelnou drsností a smáčivostí. Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že drsnost a smáčivost takto připravovaných povrchů je možné regulovat:

- tloušťkou překryvové vrstvy
- množstvím nanočástic v podkladové vrstvě
- velikostí nanočástic, které tvoří podkladovou vrstvu

Dále bylo prokázáno, že tato technika může být snadno modifikována pro přípravu povrchů s gradientem smáčivosti i povrchů s dvojí škálou drsnosti, tedy povrchů aplikačně velmi zajímavých. V neposlední řadě bylo prokázáno, že nanostrukturované povlaky plazmových polymerů s regulovatelnou smáčivostí mohou být nanášeny na nejrůznější typy materiálů.

Výsledky shrnuté v této kapitole byly již publikovány v mezinárodních impaktovaných časopisech: výsledky experimentů s různě velkými částicemi se staly podkladem pro článek [49], experimenty týkající se povrchů s dvojí škálou drsnosti a překryvovou C:H vrstvou byly publikovány v článku [104] a některé výsledky týkající se studia povlaků s gradientní smáčivostí byly předmětem článku [105].

3.3 Biomedicínské aplikace

V rámci disertační práce byly rozvinuty dva směry aplikace připravených nanokompozitních povrchů kov/plazmový polymer. Vrstvy Ag nanočástic s překryvovou vrstvou pPTFE byly testovány jako antibakteriální povrchy, gradientní povrchy Ti nanočástic s pPTFE překryvem sloužily k regulaci růstu bakterií.

3.3.1 Antibakteriální povrchy

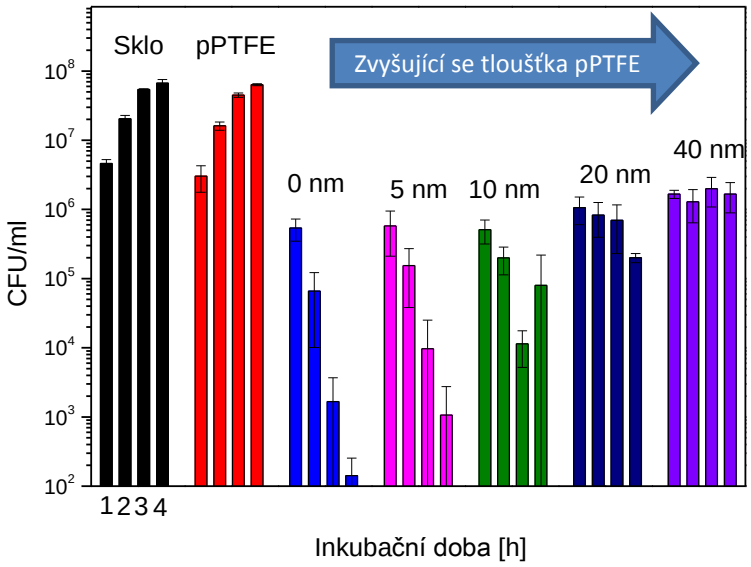
Na světě se ročně uskuteční stovky miliónů chirurgických operací (například, v roce 2010 proběhlo pouze v USA 51,4 miliónů zákroků na hospitalizovaných pacientech [106]). Každý takový zákrok s sebou nese riziko bakteriální infekce, což působí zdravotní komplikace pro pacienty a v důsledku nutnosti další léčby se to stává velkou zátěží ekonomiky [51]. Je tedy velmi pochopitelná snaha o maximální sterilizaci chirurgických nástrojů a všech věcí, které přicházejí do kontaktu s tělem pacienta. Přesto stále dochází k infekcím – například v případech implantátů, na kterých se může vytvořit film bakterií, který následně nejen že ztěžuje přijetí implantátu, ale také může způsobit infekci v těle pacienta. Je samozřejmě možné následně léčit bakteriální infekci antibiotiky, ovšem daleko lepší by bylo infekci předejít.

Poptávka po površích, které budou mít antibakteriální vlastnosti, je obrovská. Jedním z materiálů, které zažívají vzrůstající pozornost, je koloidní stříbro, jehož antibakteriální vlastnosti jsou známé už tisíce let [107]. Přesto je antibakteriální mechanizmus stříbrných nanočástic stále až do dnešních dní předmětem vědeckého zkoumání; předpokládá se, že je spojený s působením stříbrných iontů, uvolněných při kontaktu s vodou. Ionty interagují s mikroorganismy a znemožňují jim růst – působením na enzymy, nukleové kyseliny nebo buněčné membrány [108].

Řada nanokompozitů se stříbrnými nanočásticemi byla připravena pomocí plazmatických metod [51,109]. V rámci této disertační práce jsme se věnovali antibakteriálním vlastnostem nanokompozitů Ag/pPTFE. Základem jejich přípravy je dvojkroková metoda depozice, popsaná v detailu v předcházejících kapitolách. V prvním kroku jsou deponovány Ag nanočástice, které jsou ve druhém kroku překryté pPTFE plazmovým polymerem. Testováno bylo jak různé množství Ag nanočástic, tak různá tloušťka pPTFE překryvu. Experimenty byly provedeny

s bakterií *Escherichia coli*, podle postupu popsaného v kapitole 2.3.8 Antibakteriální testy.

Pro první sadu experimentů byly připraveny vzorky, kdy na podkladovou vrstvu pPTFE o tloušťce 20 nm bylo naneseno vždy stejné množství nanočástic (depoziční čas 2 minuty) a byla měněna tloušťka svrchní překryvové vrstvy.



Obr. 3.49: Výsledky antibakteriálních testů nanokompozitů Ag/pPTFE – redukce množství bakterií *Escherichia coli*. Různá tloušťka překryvové vrstvy pPTFE.

Výsledky antibakteriálních testů ukazují zcela jasnou závislost na tloušťce překryvové vrstvy pPTFE, (viz Obr. 3.49). Zatímco v případě referenčního vzorku skla a také vzorku pPTFE vrstvy bez Ag nanočástic dochází v průběhu měřených 4 hodin k nárůstu počtu bakterií o více než dva řády, tato dynamika se prudce mění za přítomnosti Ag nanočástic ve vzorku. Pro vzorek Ag nanočástic bez překryvové vrstvy pPTFE dochází za 4 hodiny kontaktu nanokompozitu s roztokem obsahujícím bakterie k redukci počtu bakterií o více než tři řády. Rozdíl oproti referenčnímu vzorku je tak téměř šest řádů.[1] Při zvyšování tloušťky překryvové vrstvy dochází ke

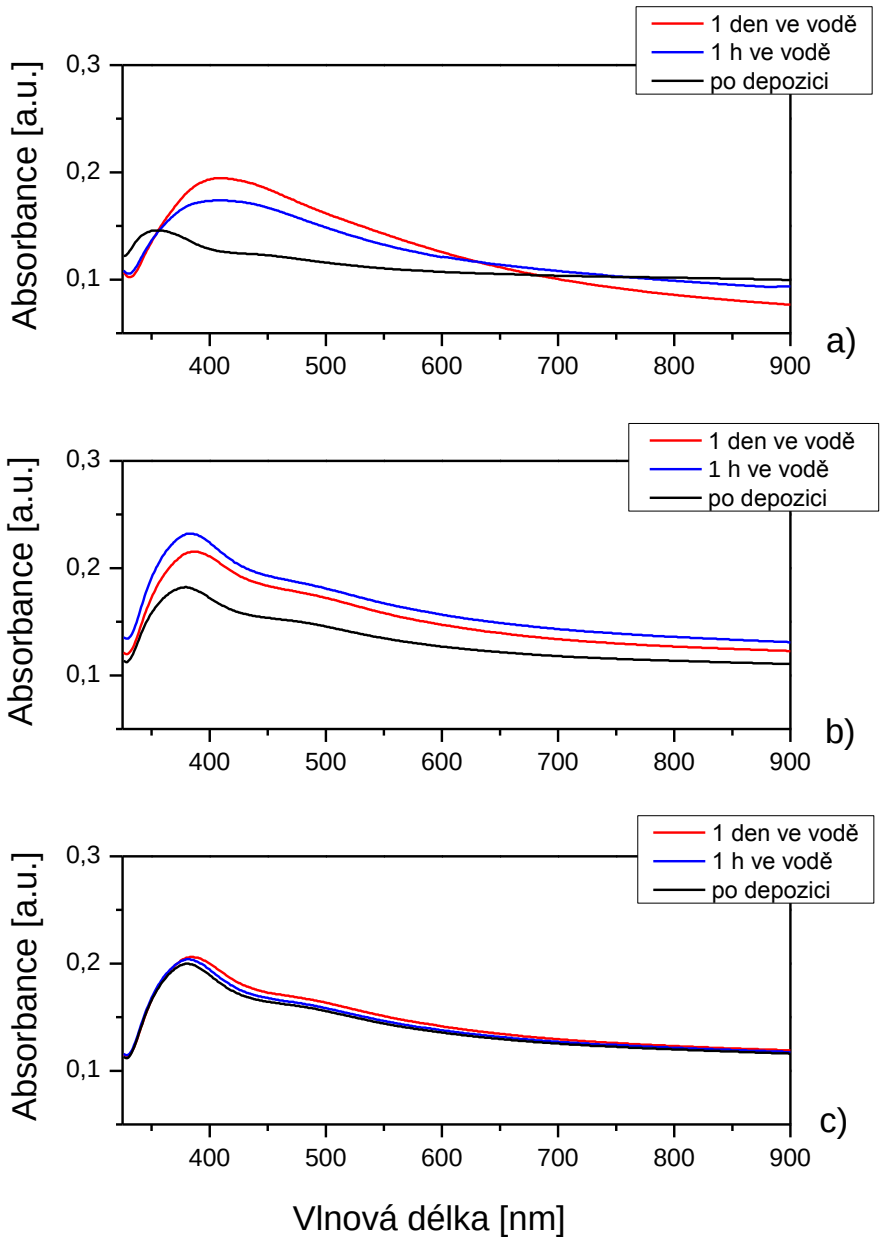
[1] Je zde ovšem nutné mít na paměti způsob stanovení počtu bakterií, který de facto vyhodnocuje počet bakterií, které jsou po kontaktu s nanokompozitním vzorkem schopné se množit (sčítání probíhá z počtu rozrostlých bakteriálních kolonií).

zpomalení rychlosti redukce počtu bakterií schopných vytvářet kolonie. Tento jev souvisí s mechanismem antibakteriální aktivity nanokompozitů, založeném na uvolňování stříbrných iontů z Ag nanočástic do roztoku s bakteriemi procesem oxidativního rozpouštění, který vyžaduje jak protony, tak kyslík rozpuštěný v kapalině [110]:

$$2Ag_{(s)} + ½O_{2(aq)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightarrow 2Ag^{+}_{(aq)} + H_2O \qquad (3.1)$$

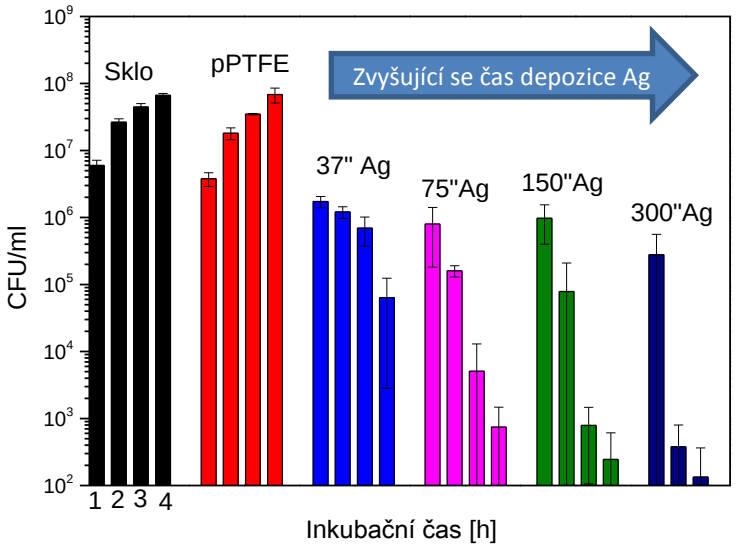
Při tomto procesu tedy musí nejprve voda proniknout k Ag nanočásticím. Jak bylo zmíněno již v kapitole 3.1.6, voda může proniknout do přípovrchové oblasti pPTFE vrstev. Nicméně je možné předpokládat, že hloubka průniku vody do pPTFE vrstev pro daný čas je limitovaná.

Jinými slovy, rostoucí tloušťka překryvové vrstvy pPTFE postupně limituje interakci kapaliny s Ag nanočásticemi. Tento efekt byl ověřen pomocí UV-Vis spektrofotometrie, kdy byl studován vliv vodného prostředí na vlastnosti Ag/pPTFE nanokompozitů s různou tloušťku překryvové vrstvy pPTFE. Jak shrnuje Obr. 3.50, zatímco pro Ag nanočástice bez překryvové vrstvy dochází k výraznému posunu LSPR píku Ag nanočástic už po 1 h setrvání vzorku ve vodě, pro překryvovou vrstvu pPTFE o tloušťce 10 nm se změna LSPR píku snižuje a pro překryvovou vrstvu pPTFE o tloušťce 20 nm je pík téměř stabilní v čase. Tyto výsledky potvrzují bariérové vlastnosti pPTFE vrstvy vzhledem k pronikání vody a s tím souvisejícím poklesem antibakteriálního účinku Ag/PTFE nanokompozitů.



Obr. 3.50: Časový vývoj UV-Vis měření a) Ag nanočástic, b) Ag nanočástic překrytých 10 nm pPTFE vrstvou, c) Ag nanočástic překrytých 20 nm pPTFE vrstvou při stárnutí ve vodě. Měřeno po vytažení vzorku z vody. Čas depozice nanočástic 2 minuty.

Ve druhé sérii antibakteriálních testů byly připraveny vzorky s různou dobou depozičního času Ag nanočástic (tedy různým množstvím Ag nanočástic na jednotku plochy), ale se stejnou tloušťkou překryvové vrstvy pPTFE (10 nm). Výsledky antibakteriálních testů provedených na těchto vzorcích jsou shrnuty na Obr. 3.51.



Obr. 3.51: Výsledky antibakteriálních testů nanokompozitů Ag/pPTFE – redukce množství bakterií *Escherichia coli*. Různý depoziční čas Ag nanočástic.

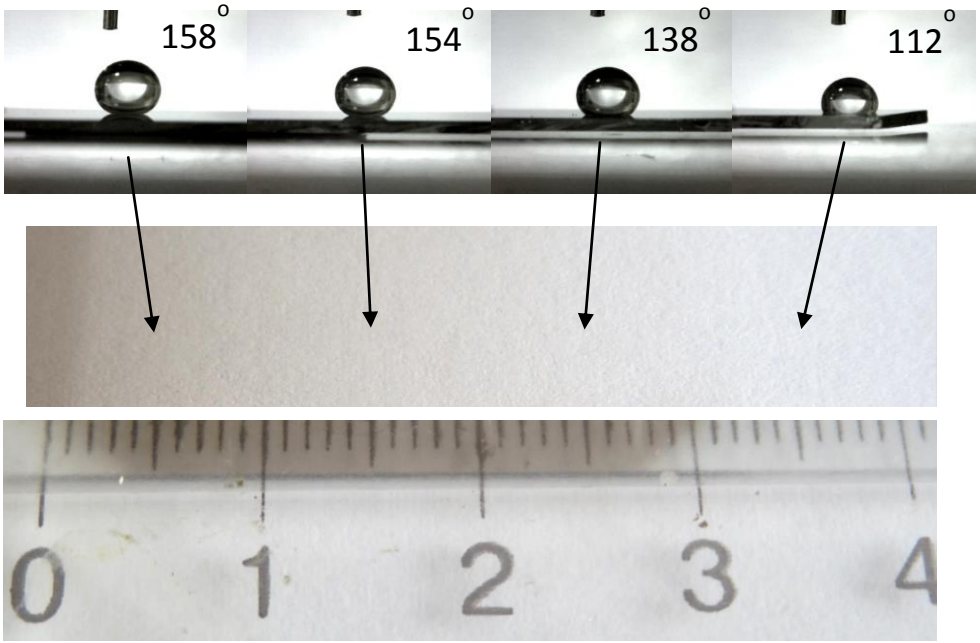
Podobně jako v minulém testu vidíme nárůst počtu bakterií pro měření na referenčních vzorcích (sklo, pPTFE). Pro vzorky se stříbrnými nanočásticemi dochází k redukci počtu bakterií. Zajímavé je, že po 1 hodině kontaktu nanokompozitu s roztokem je pokles počtu bakterií ještě řádově srovnatelný pro všechny časy depozice nanočástic. Ovšem po 4 hodinách je počet bakterií dramaticky odlišný: při nejdelším času depozice Ag nanočástic (300 s) je zbylých bakterií schopných množení neměřitelně málo, pro čas 37 s zbývá ještě téměř 10^5 bakterií.

Z výsledků druhé série antibakteriálních měření tedy vyplývá, že jak tloušťka překryvové pPTFE vrstvy, tak množství deponovaných Ag nanočástic nám umožňují ovlivňovat antibakteriální vlastnosti výsledného nanokompozitu.

3.3.2 Biotesty na gradientních površích

Druhou strategií, jak eliminovat růst bakterií na površích, je zamezení jejich uchycení na povrchu. V rámci této disertační práce byla testována možnost založená na kontrole adheze bakterií pomocí smáčivosti povrchu. Pro tento účel jsme zvolili strategii založenou na použití vzorků s laterálním gradientem smáčivosti. Pro přípravu gradientních vzorků jsme použili Ti nanočástice, neboť jak bylo ukázáno v předchozí kapitole, Ag nanočástice mají silné antibakteriální účinky, které by

ovlivnily biologické testování. Kromě změny materiálu nanočástic zůstal postup jejich depozice k přípravě gradientních vzorků identický jako v kapitole 3.2.1, v tomto případě za využití postupu s pohybujícím se substrátem. Překryvová vrstva pPTFE byla deponována o tloušťce 6 ± 1 nm, tato ultratenká vrstva byla zvolena kvůli možnosti dosažení vyššího kontaktního úhlu (efekt je popsaný v kapitole 3.2.2). Vývoj kontaktního úhlu v závislosti na pozici na vzorku byl velmi podobný jako pro gradientní povrchy s Ag nanočásticemi, jak lze vidět srovnáním Obr. 3.35 (Ag) a Obr. 3.52 (Ti).

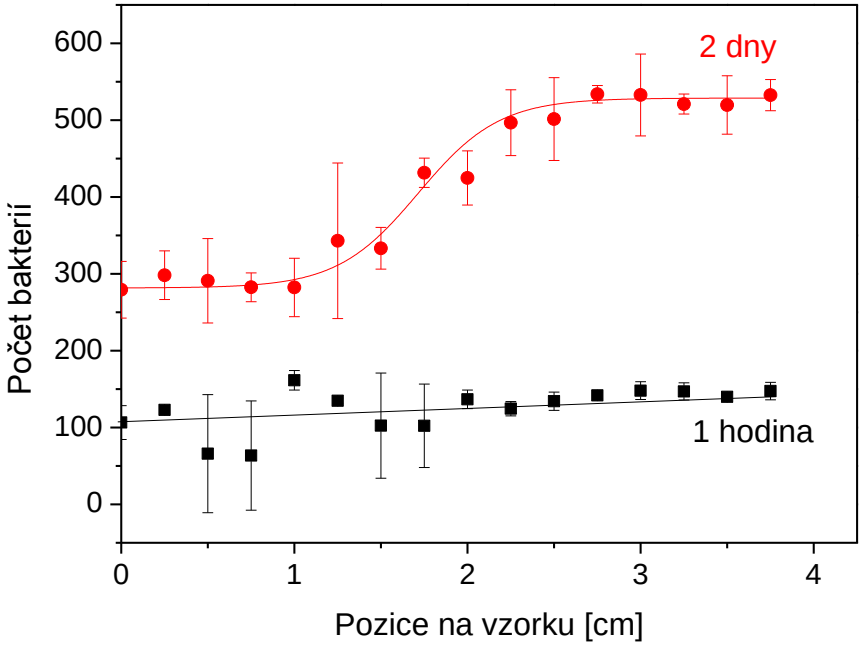


Obr. 3.52: Vývoj kontaktního úhlu na různých místech gradientního povrchu Ti/pPTFE, jako měřítko je pod gradientní povrch přiložené běžné pravítko.

Námi připravené vzorky byly testovány na pracovišti „Institut de Science des Matériaux de Mulhouse“ ve skupině Dr. Lydie Ploux. V těchto experimentech byly vzorky po dobu 1 hodiny a 48 hodin ponořeny do roztoku obsahujícího bakterie. Po inkubaci byly vzorky 8x opláchnuty vodným roztokem NaCl. Následně bylo pomocí konfokálního mikroskopu určeno množství bakterií adherujících na různých místech gradientního povrchu. Výsledné hodnoty jsou uváděny jako počet bakterií na ploše 101x101 μm. Cílem experimentů bylo zjistit, jak se na různá místa gradientního povrchu vážou bakterie *Escherichia coli*.

Ukazuje se, že množení bakterií je skutečně ovlivněno drsností povrchu a jeho kontaktním úhlem, jak je vidět na výsledcích shrnutých v Obr. 3.53. Zatímco po

1 hodině počet bakterií (měřený konfokálním mikroskopem) směrem k místům nižšího kontaktního úhlu narůstá jen mírně, po 48 hodinách je růst zcela znatelný. Na místech s vysokým kontaktním úhlem, což jsou pozice blízké k 0 cm, bylo po 48 hodinách přibližně 2x méně bakterií než na místech s nižším kontaktním úhlem. Průběh závislosti počtu bakterií na místě na vzorku má v tomto případě sigmoidální průběh, počet bakterií narůstá především kolem pozice 2 cm, kde zároveň dochází k přechodu kontaktního úhlu od hodnot vyšších než 150° k nižším hodnotám, jak je vidět na Obr. 3.52.



Obr. 3.53: Počet bakterií na různých místech gradientního vzorku Ti + pPTFE.

3.3.3 Shrnutí

V první části kapitoly jsme ukázali, že povrchy Ag nanočástic překrytých pPTFE vrstvou mají antibakteriální charakter. Navíc jsme schopní měnit míru antibakteriálních vlastností pomocí množství Ag nanočástic i pomocí tloušťky překryvové pPTFE vrstvy. A to velmi výrazně, například pro čas depozice Ag nanočástic 300 s je počet bakterií, které jsou po 4 h kontaktu s připraveným povrchem schopné se množit, neměřitelně malý, zatímco při 37 s depozice Ag nanočástic zbývá životaschopných bakterií zhruba 10^5. Možnost regulace antibakteriálního charakteru připravených nanokompozitních povlaků je zásadní pro možné využití, kdy je nutné dbát nejen na jejich dobré antibakteriální vlastnosti, ale

i na omezení jejich možné cytotoxicity spojené s přílišným množstvím uvolněných stříbrných iontů. Pro detailnější pochopení vlastností nanokompozitů by bylo vhodné provést další série měření – změřit uvolňování stříbrných iontů v čase, a také odlišit vliv na bakterie a lidské buňky.

Ve druhé části kapitoly byly studovány gradientní povrchy Ti/pPTFE. Na laterální škále několika cm se mění kontaktní úhel těchto povrchů od zhruba 112° až do 158°, což, jak bylo ukázáno, způsobuje rozdíl v dynamice růstu bakterií na studovaném povrchu. Zatímco po 1 hodině růstu byl počet bakterií na různých místech gradientního vzorku srovnatelný, po 48 hodinách byl počet bakterií na hydrofobnější straně gradientního vzorku (s kontaktním úhlem 158°) zhruba 2x menší než na straně druhé s kontaktním úhlem pod 120^{o}. Tyto experimenty budou pokračovat sérií vzorků, ve kterých je překryvová vrstva pPTFE v gradientních vzorcích nahrazena vrstvou odlišného chemického složení (C:H plazmového polymeru).

3.4 Substráty pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii

Další možnou aplikací studovanou v rámci této práce je využití tenkých vrstev pPTFE pro přípravu substrátů pro metodu SERS (povrchem zesílená Ramanova spektroskopie). Pomocí SERS je možné detekovat molekuly ve velmi nízkých koncentracích, proto se tato metoda v současnosti prudce rozvíjí, především v souvislosti s bioaplikacemi – k detekci biomolekul, diagnostice nemocí, apod. Aktuální výzvy SERS, jeho aplikace a výhled do budoucnosti nabízí například review [111].

Jedním z klíčových aspektů pro SERS je nalezení vhodného substrátu k měření, který by měl splňovat následující požadavky:

a) vysoké zesílení

b) reprodukovatelné SERS měření, odchylka signálu měřené molekuly by na substrátu neměla přesáhnout 20 %

c) stabilita v čase i při podmínkách měření

d) substrát by neměl vykazovat parazitní signály [112].

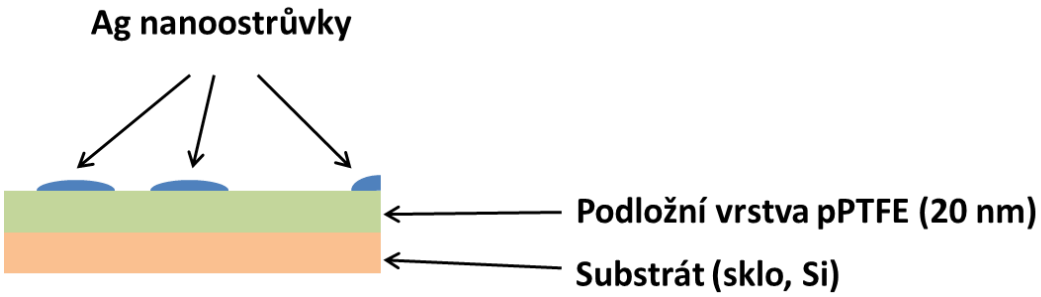
Dále, velkou roli hraje také složitost výroby substrátu a její náklady (také v souvislosti s rozměry substrátu).

V oblasti vývoje vhodných substrátů pro měření SERS probíhá rozsáhlý výzkum, viz např. review [113]. Dnes se často používají substráty s pravidelným uspořádáním kovových nanostruktur na povrchu, vyrobené pomocí litografických metod. Ty jsou výborné z hlediska zesílení signálu a reprodukovatelnosti měření, ale jsou limitovány cenou, depozičním časem a také obtížemi rozšířit výrobu na větší plochu povrchu.

V této disertační práci jsme se zaměřili na vývoj jiných typů substrátů pro SERS, které mají daleko snazší výrobu a jsou založené na kombinaci vrstvy plazmového polymeru a kovových nanočástic. Jako ušlechtilý kov pro nanočástice jsme využili Ag, tj. materiál, který je pro přípravu SERS-aktivních povrchů využíván již dlouhou dobu [114,115]. Vzhledem k tomu, že námi používaný plynový agregační zdroj neumožňuje měnit velikosti připravovaných Ag nanočástic ve větším rozsahu, který by byl nutný pro optimalizaci polohy píku lokalizované povrchové plazmonové rezonance (potřebné pro optimalizaci SERS měření), byl pro přípravu Ag nanočástic použit postup založený na magnetronovém naprašování za nízkého

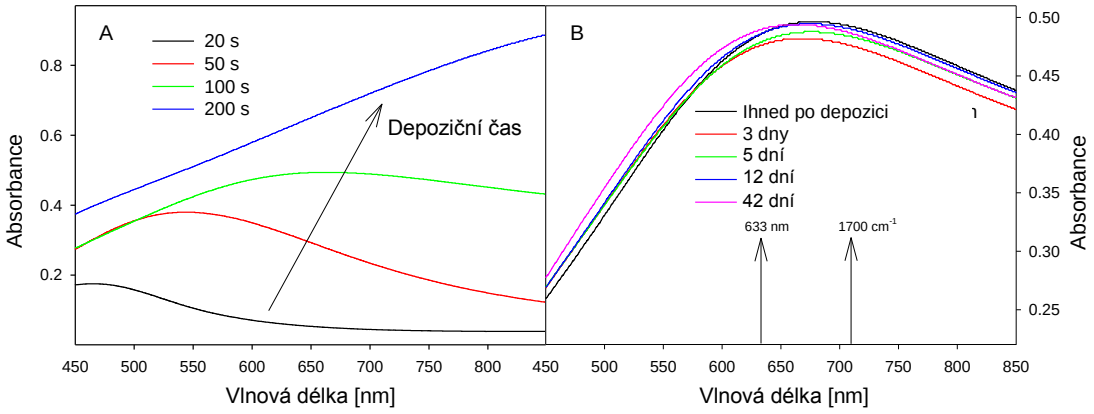
tlaku. Pro odlišení nanočástic připravovaných plynovým agregačním zdrojem a magnetronovým naprašováním, je dále pro magnetronem naprašované nanočástice používáno označení nanoostrůvky, které lépe vystihuje charakter takto připravených nanočástic.

Prvním typem testovaných povrchů byly Ag nanoostrůvky deponované na pPTFE vrstvu – schéma takových povrchů, deponovaných na obyčejné laboratorní sklíčko 76 x 26 mm nebo na Si destičky, je znázorněné na Obr. 3.54.



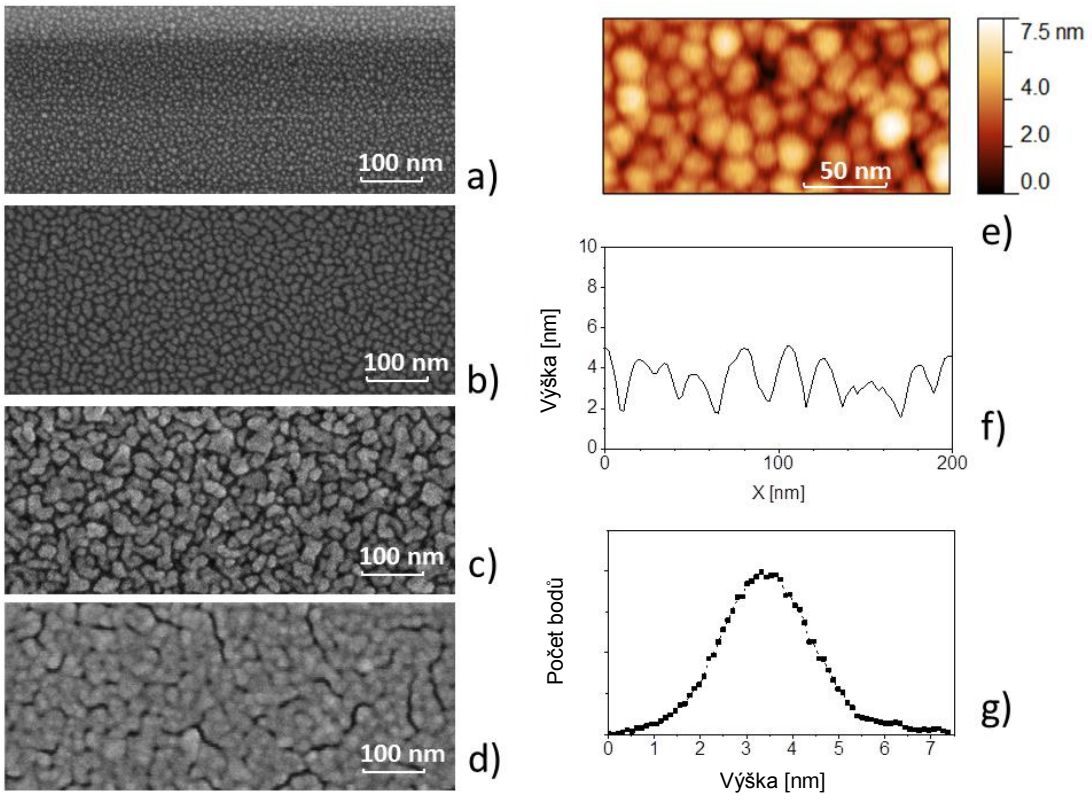
Obr. 3.54: Schéma povrchu připraveného pro SERS měření (typ I).

Pro vlastní přípravu Ag nanoostrůvků bylo použito magnetronové naprašování v argonové atmosféře za tlaku 3 Pa. Hlavními výhodami této metody jsou rychlost a jednoduchost depozičního procesu a možnost kontrolovat polohu LSPR píku pomocí depozičního času či parametrů depozice, jako je například tlak nebo magnetronový proud. Jak je dále vidět z UV-Vis měření na Obr. 3.55, Ag nanoostrůvky jsou stabilní nejméně po dobu několika týdnů.



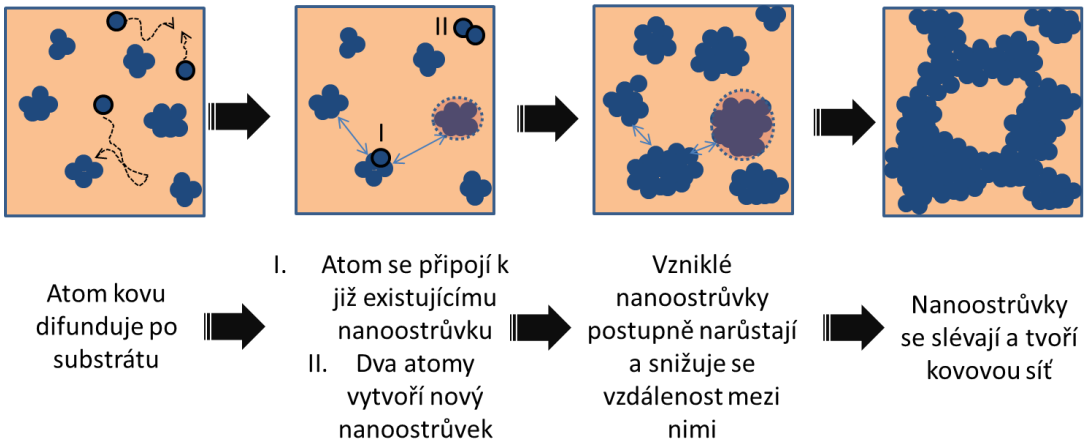
Obr. 3.55: UV-Vis měření, A) Absorpční spektra Ag nanoostrůvků na pPTFE s depozičním časem 20 s až 200 s, B) Vývoj absorpčního spektra v čase (pro depozici 100 s) při skladování vzorku na vzduchu. Vlnová délka laseru (633 nm) a pravá část měřeného SERS spektra (odpovídající 1700 cm^{-1}) jsou označeny šipkami.

Posun LSPR píku se změnou depozičního času je způsobený zvětšováním nanoostrůvků a poklesem vzdálenosti mezi jednotlivými nanoostrůvky, jak je vidět ze SEM skenů povrchu (Obr. 3.56), o kterých bude dále pojednáno. LSPR pík je poměrně široký, což souhlasí s teorií plazmonové rezonance, kde je absorpce kovových nanostruktur závislá na jejich tvaru a rozměrech (více např. v [79]). Jak byl prokázáno experimentálně i teoreticky [116–120], poloha LSPR píku se výrazně posouvá k vyšším vlnovým délkám při zkracování vzdálenosti mezi jednotlivými kovovými ostrůvky, přičemž tento efekt je nejvýraznější pro vzdálenosti menší, než je průměr jednotlivých ostrůvků. Pro ještě vyšší depoziční časy mají Ag nanoostrůvky tendenci se slévat, což vede k postupnému vymizení LSPR píku a absorpční spektra získávají tvar typický pro tenké kovové vrstvy. Těmto předpokladům odpovídají výsledky charakterizace morfologie Ag nanoostrůvků připravených magnetronovým naprašováním, která byla provedena pomocí metod SEM a AFM.



Obr. 3.56: SEM skeny Ag nanoostrůvků, depoziční čas a) 20 s, b) 50 s, c) 100 s, d) 200 s. e) AFM sken 100 nm x 200 nm pro depoziční čas 100 s, f) odpovídající výškový profil, g) výškový histogram.

Jak je vidět na Obr. 3.56, při krátkém depozičním čase 20 s dostáváme malé nanoostrůvky s velikostí menší než 10 nm, náhodně rozmístěné na povrchu. V tomto počátečním stádiu růstu Ag atomy dopadající na povrch pPTFE vrstvy podléhají řadě procesů – desorpci, difúzi do polymeru, difúzi po povrchu. Mohou být také zachyceny aktivním místem povrchu, nebo se vzájemně srazit a vytvořit dimer, který dále slouží jako kondenzační jádro pro další růst ostrůvků, jak je schematicky znázorněno na Obr. 3.57.

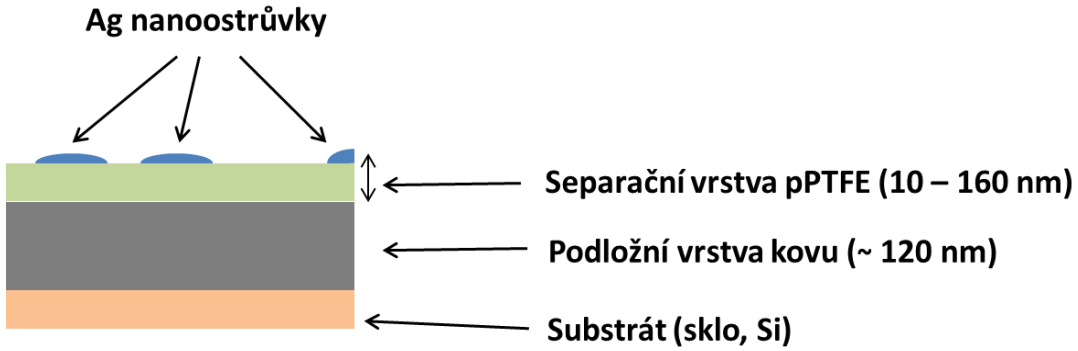


Obr. 3.57: Schematické znázornění růstu nanoostrůvků při depozici magnetronovým naprašováním.

Jakmile množství vzniklých nanoostrůvků překročí určitou limitní hodnotu, nastává druhá fáze růstu, kdy mají nově dopadající atomy Ag vyšší pravděpodobnost, že se difúzí připojí k již existujícímu ostrůvku, než že se střetnou s volným Ag atomem a vytvoří zárodek ostrůvku nového. V této fázi dochází k postupnému laterálnímu růstu útvarů na povrchu a ke snižování vzdálenosti mezi jednotlivými ostrůvky. Závěrečná fáze nastává, když se jednotlivé rostoucí ostrůvky setkají, což vede k jejich slévání a ke vzniku nespojité kovové sítě. Jak je vidět na Obr. 3.56, tato fáze v našem případě nastává při depozičním čase 100 s, přičemž výška takto vzniklé vrstvy je přibližně 6 nm (jak bylo zjištěno pomocí AFM).

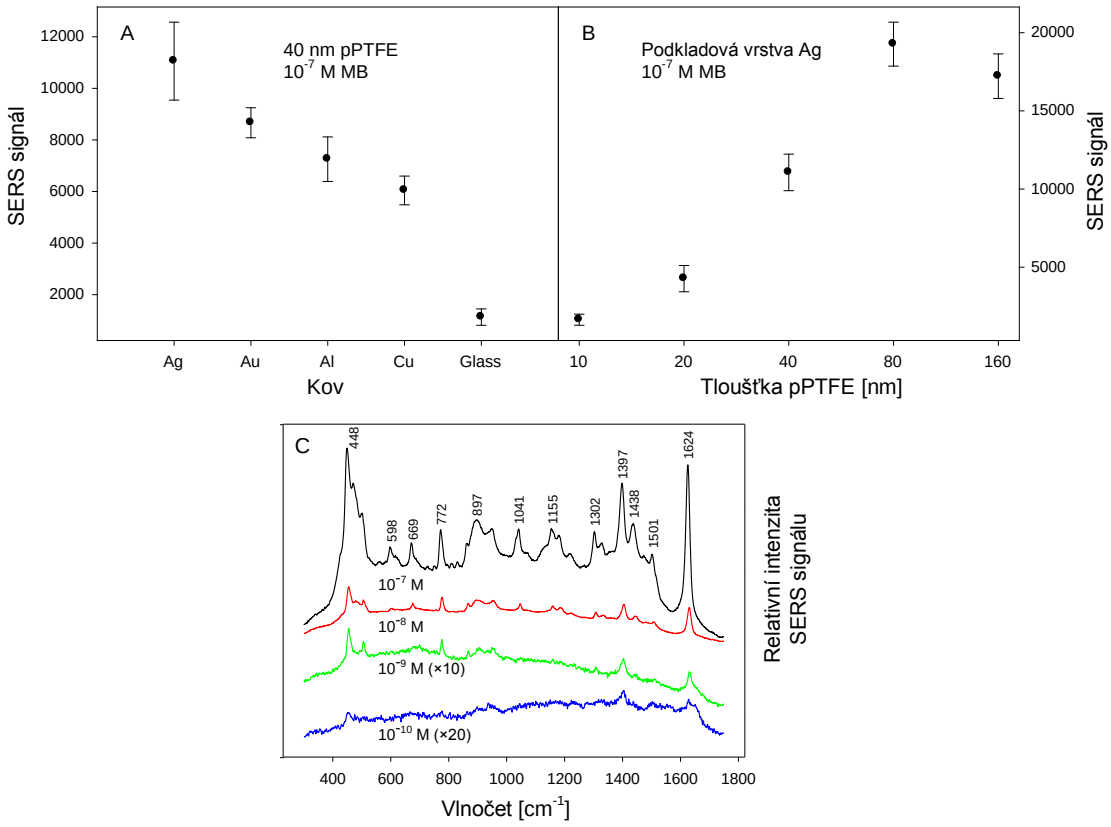
Pro další přípravu substrátů vhodných na SERS měření jsme vybrali depoziční čas Ag nanoostrůvků 100 s. V tomto případě je maximum absorbance přibližně uprostřed spektrálního intervalu, ve kterém měříme SERS (vlnová délka použitého laseru 633 nm, pravá část spektra 1700 cm^{-1}, viz Obr. 3.55). Může tak dojít k zesílení dopadajícího i rozptýleného záření.

Jak se ukázalo při experimentech s methylenovou modří (methylene blue, MB), připravené substráty vykazují SERS zesílení, ale ne příliš velké. Výrazného zlepšení v intenzitě signálu bylo dosaženo pomocí depozice podkladové kovové vrstvy, schéma takového povrchu je znázorněné na Obr. 3.58. Vrstva plazmového polymeru pPTFE zde má funkci separační dielektrické vrstvy, která odděluje dvě kovové vrstvy, aby mohlo na Ag nanoostrůvcích dojít k efektu lokalizované povrchové plazmonové rezonance.



Obr. 3.58: Schéma povrchu připraveného pro SERS měření.

Smysl podložní kovové vrstvy se ukazuje při SERS měřeních, která jsou shrnutá v Obr. 3.59. Měřený signál testovací molekuly methylenové modři je s použitím kovové podložní vrstvy řádově vyšší než bez ní, kdy jsou vrstvy pPTFE a Ag nanoostrůvků deponovány přímo na sklo. Jako materiály pro podložní vrstvu jsme testovali Ag, Au, Al a Cu, ve všech případech jsme volili stejnou tloušťku vrstvy přibližně 120 nm. Nejlepší výsledky ze všech materiálů dává Ag, což souhlasí s faktem, že Ag má ve spektrálním regionu 600 nm až 700 nm nejvyšší odrazivost [79]. Předpokládáme, že podložní kovová vrstva funguje jako zrcadlo pro laserový svazek SERS měření, odrážející část intenzity svazku zpět k povrchu.



Obr. 3.59: A) Závislost SERS signálu na materiálu podložní kovové vrstvy, sklo – odpovídá SERS signálu bez kovové vrstvy B) Závislost SERS signálu na tloušťce pPTFE, C) SERS spektra MB na optimalizovaných površích (80 nm pPTFE, Ag podložní vrstva).

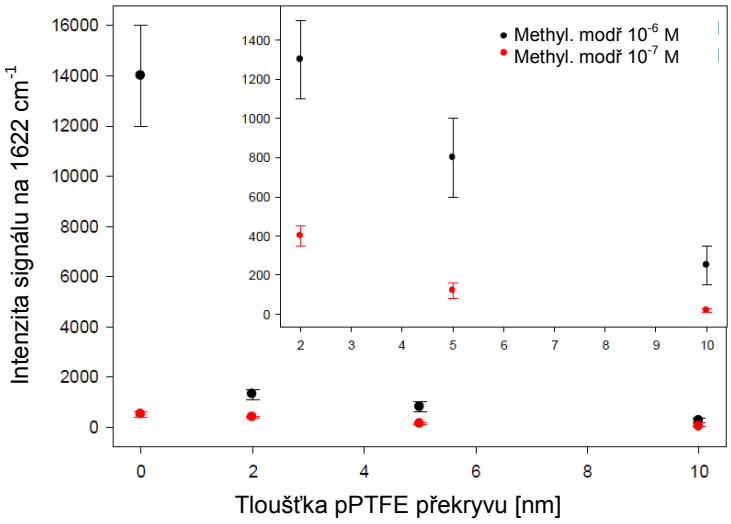
Tloušťku plazmově polymerní pPTFE vrstvy jsme měnili od 10 do 160 nm, přičemž maxima SERS signálu bylo dosaženo pro 80 nm vrstvu pPTFE. Je možné, že v intenzitě měřeného signálu hraje roli interakce mezi podložní kovovou vrstvou a nanoostrůvky během efektu plazmonové rezonance, jako např. v práci [121]. Dalším vysvětlením pro změnu SERS intenzity v závislosti na tloušťce pPTFE je změna drsnosti, kdy původní drsnost podložní naprášené Ag vrstvy v jednotkách nanometrů se mění díky překryvové vrstvě pPTFE a ovlivňuje růst Ag nanoostrůvků. Potvrzení nebo vyvrácení obou hypotéz vyžaduje další podrobné experimenty – AFM, SEM v kombinaci s testováním SERS.

Jak bylo potvrzeno SERS měřením, optimalizované substráty umožňují detekovat testovací molekuly MB až do koncentrace 1×10^{-10} M. Dále byly testovány dvě biomolekuly: 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)porfyrin (= H_2TMPyP)

a aminokyselina cystein. Jejich detekční limit na připravených SERS površích byl 1×10^{-7} M, resp. 1×10^{-6} M, což je velmi dobrý výsledek srovnatelný s jinými povrchy pro SERS aplikace.

Kromě velmi dobrého detekčního limitu námi připravených povrchů je další výhodou povrchů založených na Ag nanoostrůvcích fakt, že měření SERS je velmi dobře reprodukovatelné – jak z pohledu různých míst jednoho substrátu, tak při srovnání různých substrátů. Odchylka měření jedné koncentrace dané biomolekuly ani v jednom z případů nepřesáhla 20 %. V neposlední řadě je výhodou fakt, že pomocí magnetronového naprašování je možné připravit dostatečně velké substráty (~ 20 cm^2) za krátký depoziční čas (v řádu minut). Připravené povrchy tak splňují všechny klíčové požadavky a mají velký potenciál využití při měření biomolekul metodou SERS.

Výhledově uvažujeme o možnosti kombinace metody SERS a metody DCDR (ta je popsána v kapitolách 2.3.9 Ramanova spektroskopie a 3.1.6 Smáčivost vrstev). V tomto případě by byly povrchy pro SERS schematicky znázorněné na Obr. 3.58 překryty tenkou vrstvou pPTFE. Jak bylo ukázáno, tento typ překryvové vrstvy je dostatečně hydrofobní pro metodu DCDR, což umožňuje zesílení signálu pomocí efektu kávového kroužku. Dále pak platí, že velikost SERS zesílení je závislá na blízkosti měřené molekuly, a tím na tloušťce překryvové pPTFE vrstvy. To bylo experimentálně změřeno v případě Ag nanoostrůvků s pPTFE vrstvou, viz Obr. 3.60.



Obr. 3.60: Závislost SERS signálu na tloušťce překryvové pPTFE vrstvy (Ag nanoostrůvky + pPTFE)

Intenzita SERS rychle klesá s tloušťkou překryvové vrstvy, nicméně, v případě ultratenké pPTFE vrstvy (např. 2 až 5 nm) je signál stále dostatečně zesílen. Zároveň by ultratenká pPTFE vrstva zajišťovala vyšší stabilitu Ag nanoostrůvků, případně nanočástic, a také vytvořila hydrofobní povrch pro DCDR zesílení. Zkombinovalo by se tím zesílení obou metod, DCDR a SERS. V této oblasti probíhají další měření.

3.4.1 Shrnutí

Podařilo se optimalizovat strukturu sendvičových povrchů Ag vrstva + pPTFE mezivrstva + Ag nanoostrůvky pro detekci biomolekul pomocí metody SERS. Připravené substráty splňují všechny klíčové požadavky kladené na SERS substráty – vysoké zesílení, reprodukovatelnost měření a stabilitu v čase. Navíc je možné je připravit poměrně rychle a levně. Získané výsledky se staly podkladem pro článek [112], publikovaný v časopise s IF 5,066 (2015).

Dalším směrem možného výzkumu je kombinace metod SERS a DCDR. To by mělo vést k dalšímu snížení detekčního limitu měřených biomolekul. Klíčovou roli zde může hrát ultratenká vrstva pPTFE plazmového polymeru zajišťující dostatečnou hydrofobicitu povrchu nutnou pro DCDR.

3.5 Povrchy s dvojitou plazmonovou rezonancí

Vzrůstající vědecká pozornost je v poslední době věnována nanokompozitům, které kombinují dva ušlechtilé kovy (především Au a Ag). Tyto materiály za určitých podmínek kombinují optické vlastnosti obou kovů, což vede k možnosti přípravy povrchů s dvojitou lokalizovanou povrchovou plazmonovou rezonancí. Takové povrchy mají aplikace v oblasti senzorů [122] a většinou se dnes připravují chemickými metodami [122,123]. Efekt plazmonové rezonance materiálů ze dvou ušlechtilých kovů je silně závislý na uspořádání nanočástic, jejich tvaru a geometrii. Klíčovým problémem je tedy nalezení metod umožňujících přípravu materiálů s optimálním uspořádáním a geometrií.

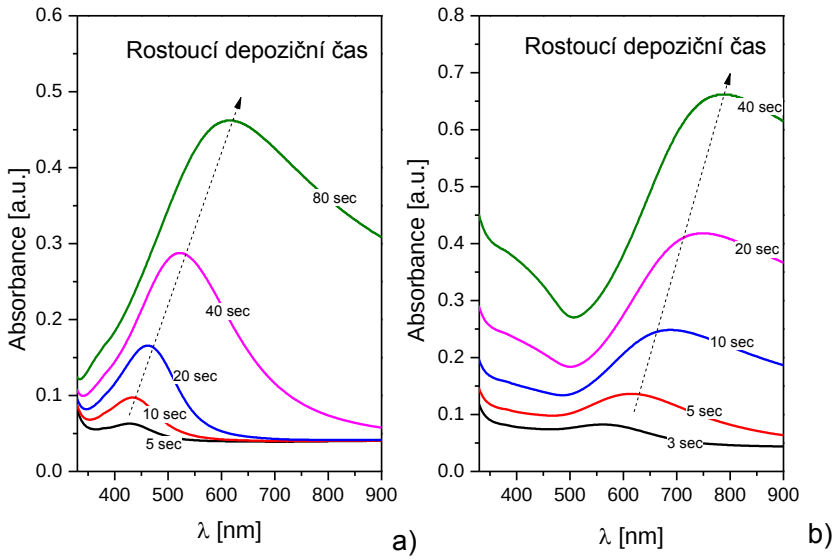
Fyzikální depozice mají jako metody přípravy povrchů řadu výhod. Nepoužívají se žádné chemikálie, vzniká minimum odpadu, depoziční proces může být vakuový a šetrný k životnímu prostředí. V neposlední řadě (například ve srovnání s litografickými metodami) je depozice rychlejší a levnější. Nicméně, strategie založené na fyzikálních depozicích – naprašování, napařování – jsou poměrně vzácné, první úspěšný zaznamenaný experiment byl proveden Chakravadhanulou a kol. [124]. Tito autoři použili sendvičovou geometrii Ag a Au nanoostrůvků, které byly oddělené napařovanými PTFE vrstvami s různou tloušťkou. Ukázalo se, že tímto způsobem je možné připravit tenké vrstvy s dvojitou plazmonovou rezonancí stejné intenzity.

V rámci této disertační práce byly testovány tři různé strategie pro přípravu povrchů s dvojitou plazmonovou rezonancí. První z nich je založena na magnetronovém naprašování Au/Ag nanoostrůvků, které byly odděleny ultratenkou vrstvou pPTFE, druhá je depozice nanočástic Au a Ag pomocí GAS (schéma viz Obr. 1.14), a třetí na kombinaci nanočástic a nanoostrůvků ze stejného materiálu.

3.5.1 Ag/Au nanoostrůvky oddělené pPTFE

První studovaná metoda byla založena na kombinaci Ag a Au ostrůvků. Depozice samotných Ag nebo Au nanoostrůvků vede k vytvoření jednoho LSPR píku. Ag nanoostrůvky byly předmětem studia v minulé kapitole 3.4, podobně se s depozičním časem vyvíjí i LSPR pík pro Au nanoostrůvky, jak je vidět na Obr. 3.61. Poloha LSPR píku se posouvá k vyšším vlnovým délkám se zvyšujícím se depozičním časem. Pro Au nastává posun mělkého píku z 550 nm při 3 s depozice až

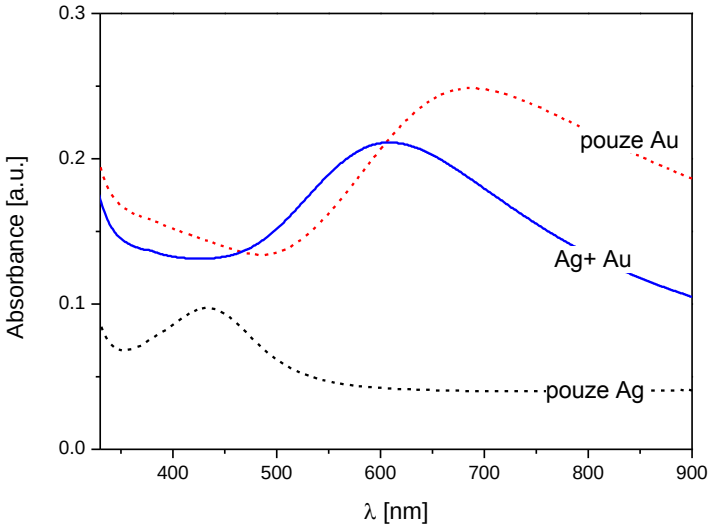
na 790 nm pro 40 s depozičního času. V případě Ag se pík posouvá z přibližně 440 nm pro 5 s depozice na 620 nm pro 80 s depozice. Posun LSPR je, jak bylo diskutováno výše, způsoben postupným růstem jednotlivých nanoostrůvků a poklesem vzdálenosti mezi nimi s rostoucím depozičním časem.



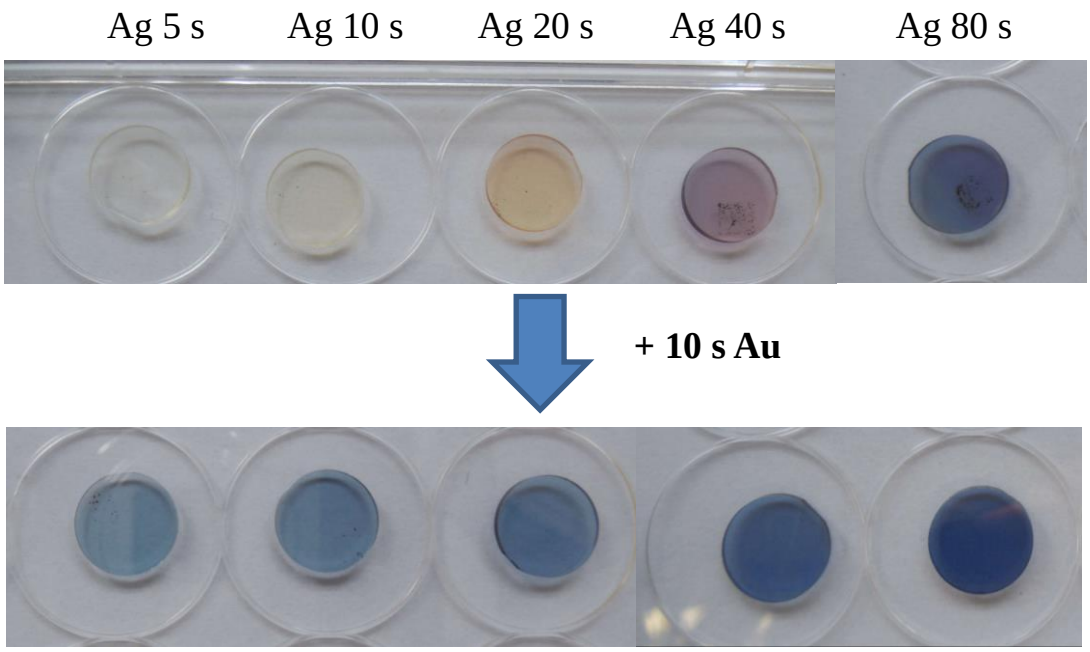
Obr. 3.61: UV-Vis měření a) Au nanoostrůvků a b) Ag nanoostrůvků.

Z hlediska možné přípravy povrchů s dvojím LSPR píkem by se zdála nejjednodušší depozice Au nanoostrůvků přímo na Ag nanoostrůvky. Nicméně tento postup nevede k vytvoření dvojité plazmonové rezonance, jak je vidět na

Obr. 3.62 a pro lepší vizualizaci experimentu na Obr. 3.63.

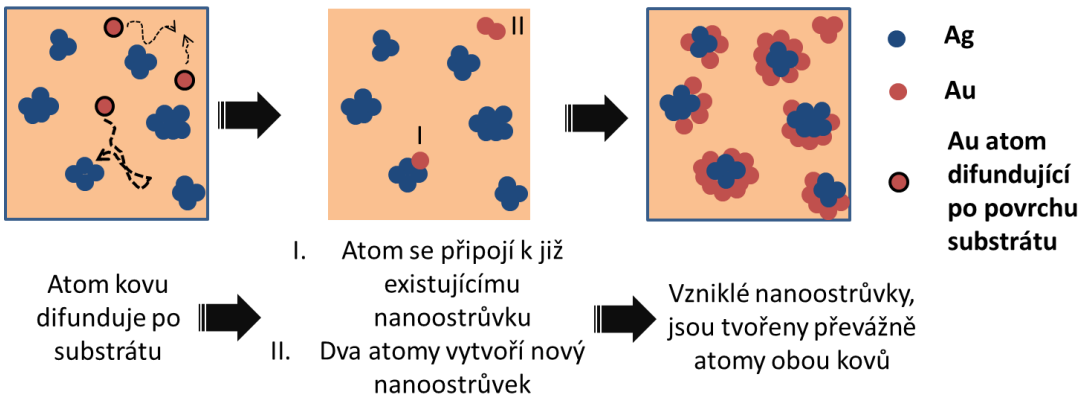


Obr. 3.62: Srovnání UV-Vis spekter Ag a Au nanoostrůvků a Ag nanoostrůvků následně překrytých nanoostrůvky Au deponovaných 10 sekund.



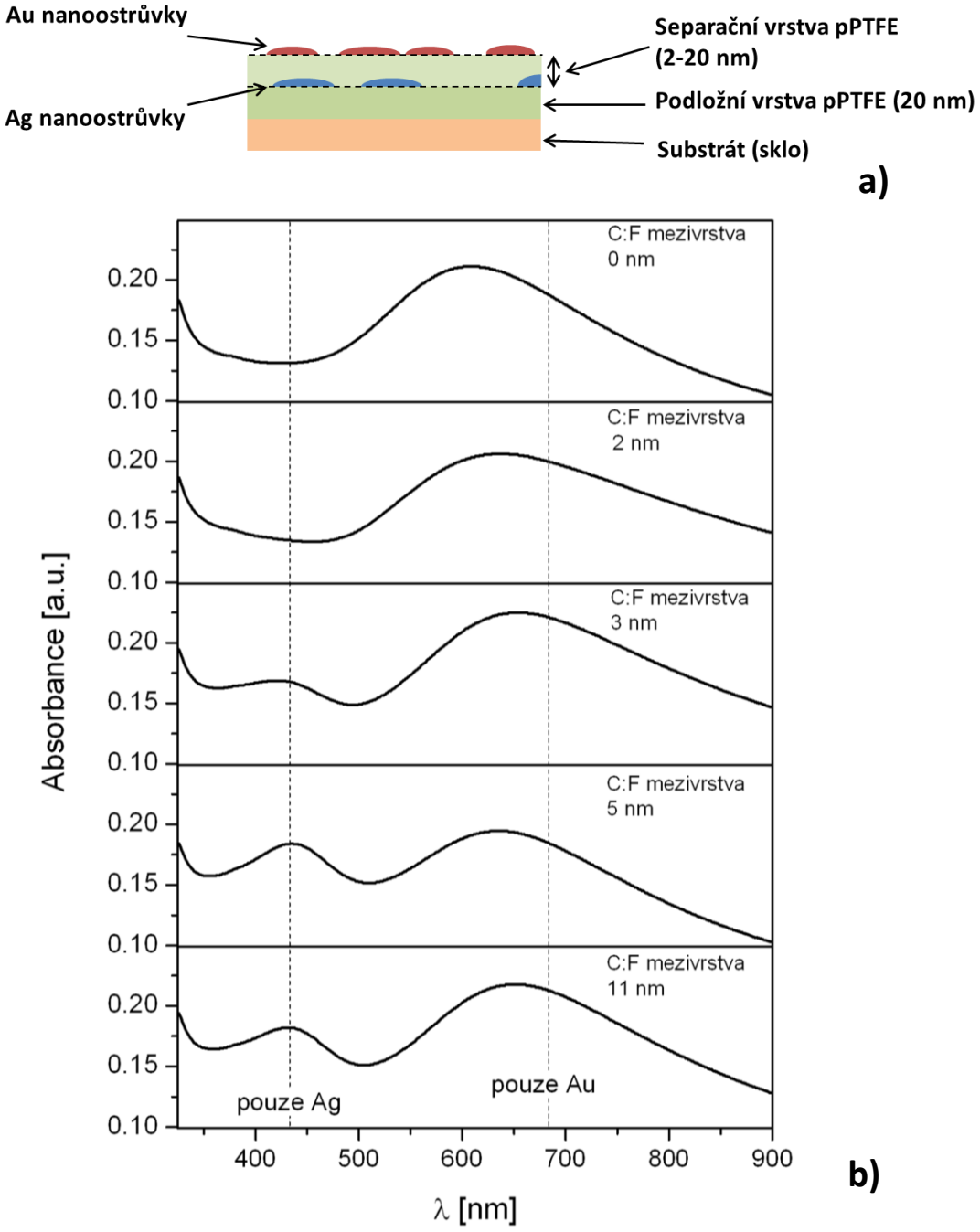
Obr. 3.63: Vizualizace depozice nanoostrůvků Ag + Au

Tento efekt, tedy vznik pouze jednoho LSPR píku, je možné vysvětlit mechanismem růstu ostrůvků při magnetronovém naprašování. Na substrát v tomto případě během depozice přilétají jednotlivé kovové atomy, které difundují po povrchu a v důsledku difúze vytvářejí malé ostrůvky. Pokud jsou vrstvy nanoostrůvků dvou kovů deponovány přes sebe, difundující atomy mohou nejen vytvořit nové nanoostrůvky, ale mohou se i připojit k již existujícím ostrůvkům, jak je naznačeno na Obr. 3.64. Tímto způsobem i díky blízkým hodnotám mřížkových konstant objemového zlata a stříbra [125] vznikají kompozitní nanoostrůvky Ag-Au. To vede ke vzniku jediného LSPR píku.



Obr. 3.64: Schematické znázornění růstu nanoostrůvků při postupné depozici dvou kovů magnetronovým naprašováním.

Pokud tedy chceme dosáhnout dvojité plazmonové rezonance, je v tomto případě nutné přidat separační vrstvu, která zabrání promíchávání Ag a Au atomů. V našem případě jako dielektrická separační vrstva posloužila tenká vrstva naprašovaného PTFE. Schéma výsledného nanokompozitního povrchu je na Obr. 3.65, společně s UV-Vis měřením.

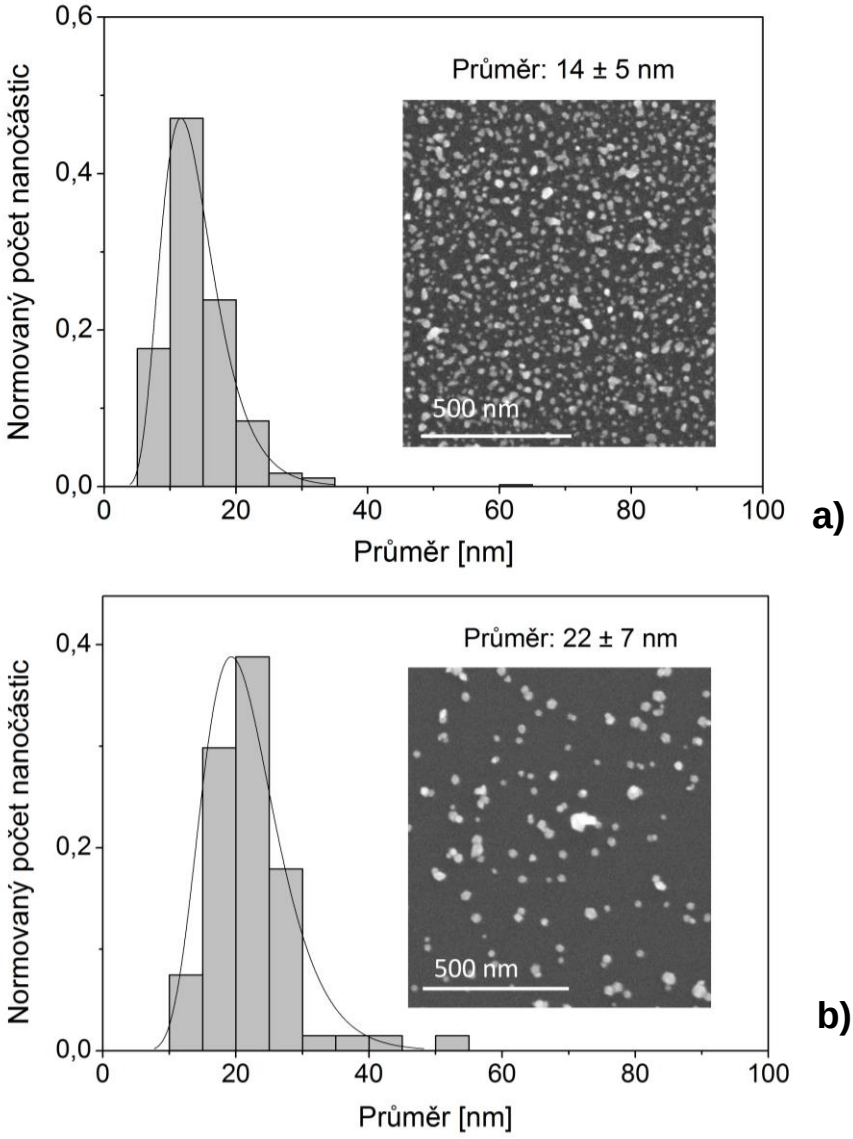


Obr. 3.65: a) schéma povrchu b) UV-Vis měření nanokompozitu Ag/pPTFE/Au. Depoziční čas Ag i Au nanoostrůvků byl vždy 10 sekund.

Jak je vidět na Obr. 3.65, tloušťka pPTFE vrstvy mezi Ag a Au nanoostrůvky ovlivňuje optické vlastnosti výsledného povrchu. Zatímco pro pPTFE vrstvu o tloušťce 2 nm byl v UV-Vis spektrech detekován jen jeden LSPR pík, což odpovídá situaci bez pPTFE mezivrstvy, pro pPTFE vrstvy o větších tloušťkách bylo možné detekovat píky dva. Druhý pík anomální absorpce, který se objevuje na přibližně 430 nm, přísluší Ag nanoostrůvkům. Intenzitu tohoto píku dále můžeme ladit pomocí tloušťky pPTFE vrstvy. V případě 5 nm tloušťky pPTFE vrstvy mají oba LSPR píky přibližně stejnou intenzitu, pro větší tloušťky separační pPTFE vrstvy pak dochází k poklesu LPSR píku odpovídajícímu Ag nanoostrůvkům. Tento výsledek jasně ukazuje na fakt, že existuje optimální tloušťka pPTFE vrstvy, kdy dochází k nejsilnější dipól-dipólové interakci mezi vrstvami Ag a Au nanočástic. Tyto výsledky jsou v dobré shodě s výsledky publikovanými pro separační vrstvu z napařovaného PTFE [124].

3.5.2 Použití Ag a Au nanočástic

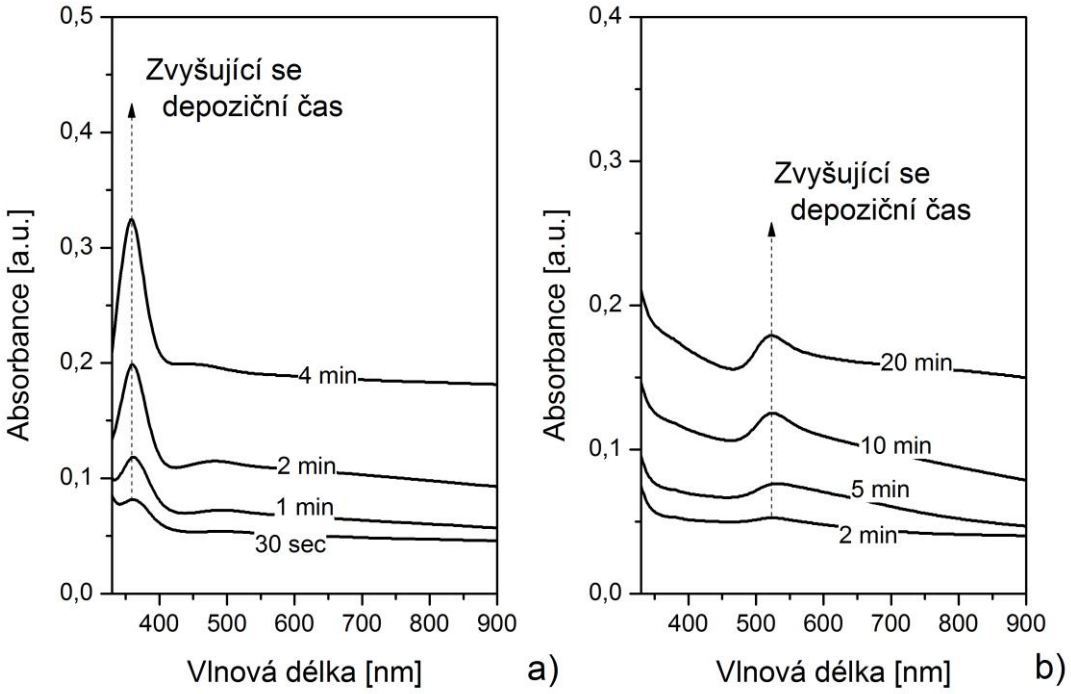
Druhá testovaná metoda pro přípravu povrchů s dvojitým LSPR píkem spočívala v aplikaci Ag a Au nanočástic nanášených pomocí plynového agregačního zdroje. Jak bude ukázáno dále, není při kombinaci Ag a Au nanočástic, v kontrastu s nanoostrůvky připravovanými magnetronovým naprašováním, separační vrstva pPTFE nutná. Je tedy možné připravit vrstvy s dvojitým LSPR píkem pouze depozicí nanočástic. Pro zdůraznění tohoto jevu nejprve srovnáme vlastnosti samostatně deponovaných Au a Ag nanočástic. Jak je vidět na Obr. 3.66, Ag nanočástice deponované pomocí GAS mají průměr 14 ± 5 nm, Au nanočástice jsou o něco větší a mají průměr 22 ± 7 nm. Velikost byla určena statistickou analýzou SEM skenů vrstev Ag a Au nanočástic.



Obr. 3.66: Histogramy velikostí a) Ag, b) Au nanočástic, s vloženými SEM skeny nanočástic.

Důležitou vlastností vrstev nanočastic je skutečnost, že při zvýšení depozičního času nedochází k posunu LSPR píku (jako tomu bylo u nanoostrůvků). Jak je vidět na Obr. 3.67, LSPR pík zůstává pro vrstvy připravené pomocí GAS na přibližně 370 nm pro Ag nanočástice a 520 nm pro Au nanočástice, nezávisle na depozičním čase. S depozičním časem se tedy mění jen intenzita odpovídajícího LSPR píku. Zachování polohy píku ukazuje na neměnnou velikost deponovaných nanočástic, neboť, jak už bylo několikrát vysvětleno výše, tvar a poloha LSPR píku jsou závislé na materiálu, velikosti a tvaru kovových nanočástic. Z naměřených UV-Vis spekter je dále možné předpokládat, že jednotlivé nanočástice jsou dostatečně

separované, a tudíž nedochází k jejich dipól-dipólové interakci, která by vedla k posunu LSPR k vyšším vlnovým délkám.

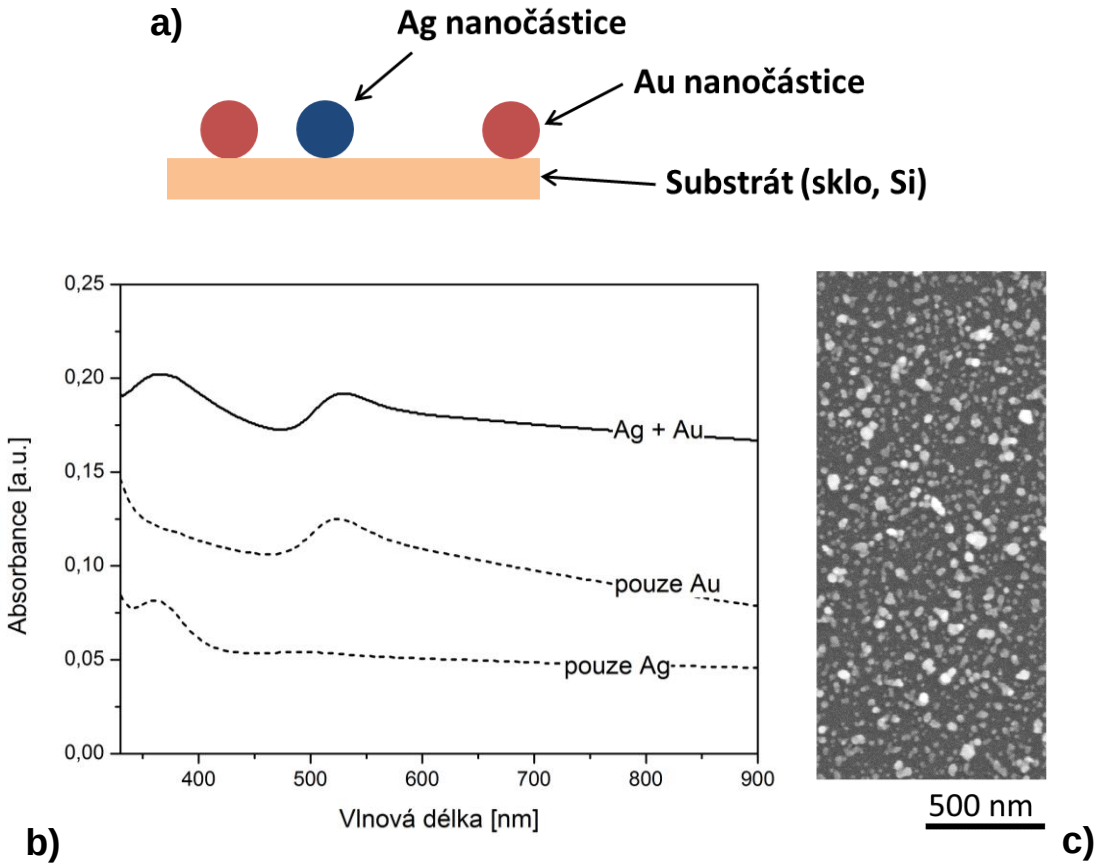


Obr. 3.67: UV-Vis měření a) Ag, b) Au nanočástic, deponovaných pomocí GAS, v závislosti na depozičním čase.

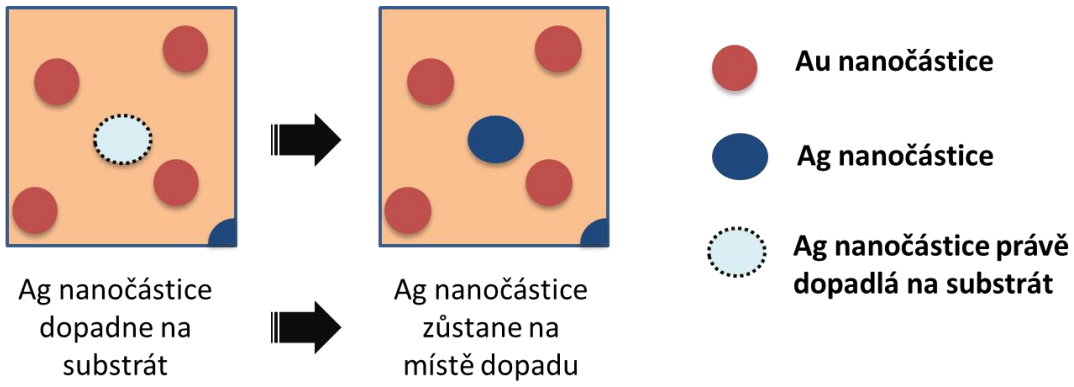
V případě, že zkombinujeme Ag a Au nanočástice, dostáváme dva nezávislé LSPR píky na 370 nm (přísluší Ag nanočásticím) a 520 nm (Au). Tento efekt je ukázán na Obr. 3.68 pro případ, kdy byly v prvním kroce 10 minut deponovány Au nanočástice a přes ně pak 30 sekund Ag nanočástice. Schéma výsledného povrchu je uvedeno na Obr. 3.68. Intenzitu jednotlivých píků můžeme kontrolovat a ladit depozičním časem nanočástic.

Na základě těchto experimentů je možné konstatovat, že pro vytvoření povrchu s dvojitým LSPR píkem není, na rozdíl od Ag-Au naprašovaných vstev, nutná separační pPTFE vrstva. Lze usuzovat, že příčinou tohoto rozdílu je odlišný proces růstu vrstev připravovaných pomocí magnetronového naprašování oproti těm, připravovaným pomocí GAS. Na rozdíl od magnetronového naprašování, kdy nanoostrůvky vznikají díky difúzi atomů kovů po substrátu (Obr. 3.64), je vznik nanočástic a růst nanočásticových vrstev výrazně odlišný: kovové nanočástice vznikají již v plynovém agregačním zdroji a na povrch jsou deponovány ve formě kompletních nanočástic, které již díky své relativně vysoké hmotnosti nemohou po

povrchu difundovat a tím se dostat do kontaktu s jinou nanočásticí (viz Obr. 3.69). Tím je limitován vodivý kontakt mezi Au a Ag a jsou vytvořeny dva nezávislé LSPR píky.



Obr. 3.68: a) schéma povrchu Au + Ag nanočástic, b) UV-Vis měření, c) SEM sken povrchu Au + Ag nanočástic. Depoziční čas Au nanočástic byl 10 minut, depoziční čas Ag nanočástic 30 s.



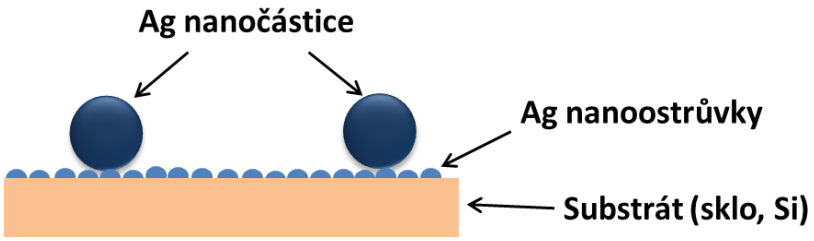
Obr. 3.69: Schematické znázornění růstu nanočásticových vrstev při postupné depozici dvou druhů nanočástic (Au a Ag).

3.5.3 Kombinace nanoostrůvků a nanočástic stejného kovu

Povrchy s dvojitou plazmonovou rezonancí je také možné připravit pouze z jednoho kovu, s využitím speciálních tvarů a rozměrů nanočástic. Malikova a kol. [126] připravili zlaté nanočástice redukcí s kyselinou salicylovou ve vodném roztoku. To vedlo k mixu plochých trojúhelníkových/šestiúhelníkových nanočástic a menších téměř kulovitých nanočástic, a tím i k vytvoření dvou oddělených pásů anomální absorpce na 540 nm a 860 nm. Wang a kol. [127] ke stejnému efektu použili chemicky syntetizované zlaté nanotyčinky s různým poměrem délka/šířka.

Požadovaných vlastností LPSR je možné dosáhnout také litografickými metodami - např. Chu a kol. [121] připravili povrchy s dvojitou plazmonovou rezonancí pouze ze zlata, a také pouze ze stříbra. Klíčovým v jejich případě bylo pravidelné uspořádání kovových nanodisků na povrchu s optimalizovanou laterální vzdáleností.

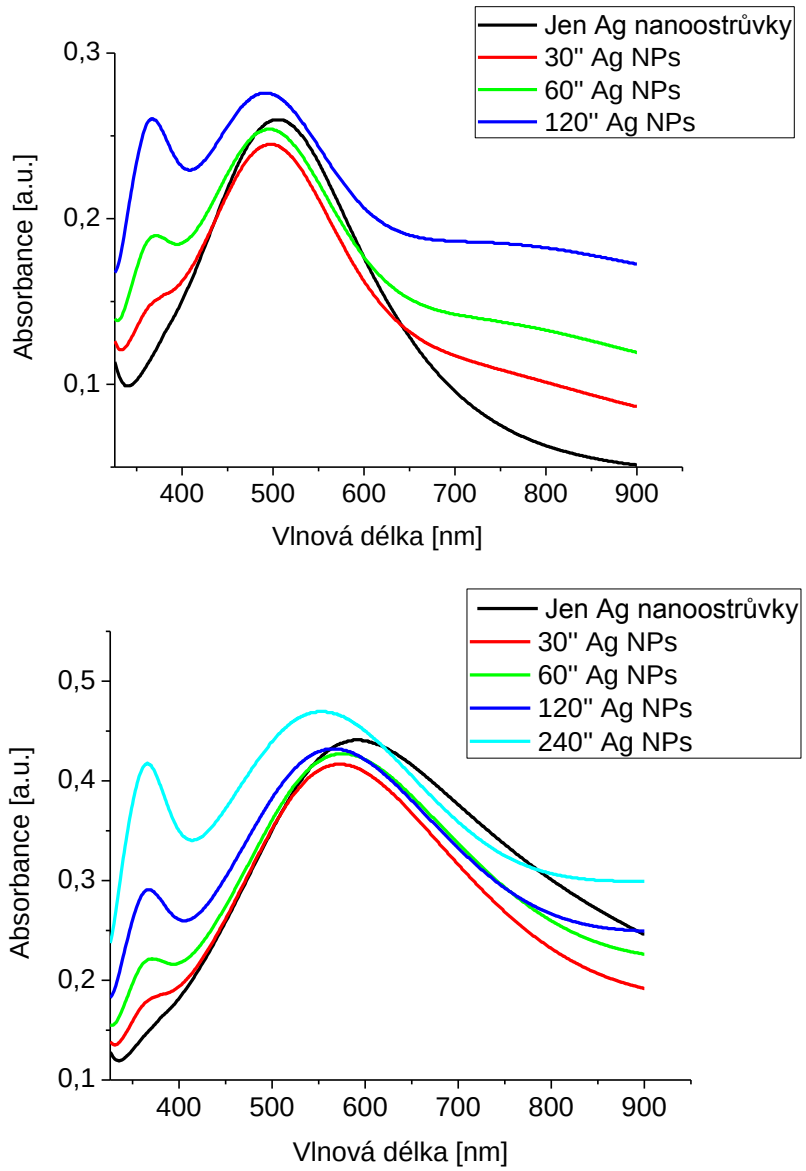
V rámci této práce jsme použili strategií založenou na kombinaci nanoostrůvků a nanočástic ze stejného kovu. Schéma takového povrchu je na Obr. 3.70.



Obr. 3.70: Schéma povrchu nanoostrůvky + nanočástice.

V námi testované strategii jsou nejprve deponovány nanoostrůvky magnetronovým naprašováním – u nich můžeme depozičním časem ladit polohu a intenzitu LSPR píku, jak bylo ukázáno v minulé kapitole 3.4. Na vrstvu nanoostrůvků je následně nanesena vrstva nanočástic pomocí plynového agregačního zdroje. Ukazuje se, že ani v tomto případě není potřeba dielektrická separační vrstva a povrch vykazuje dvojitou plazmonovou rezonanci. Jak je vidět na Obr. 3.71, pík příslušející Ag nanočásticím se nachází přibližně na 365 nm vlnové délky a můžeme zvyšovat jeho intenzitu depozičním časem nanočástic. Druhý nezávislý pík anomální absorpce přísluší Ag nanoostrůvkům, přičemž jeho polohu můžeme měnit depozičním časem. Například při 40 s depozice je LSPR Ag nanoostrůvků kolem

500 nm, a pro 80 s se posouvá k hodnotám 550-600 nm. Je navíc možné ladit také intenzitu píku. Pro 40 s depozice Ag nanoostrůvků je maximum absorbance přibližně 0,28, zatímco při 80 s depozice Ag nanoostrůvků stoupá výrazně na 0,47.



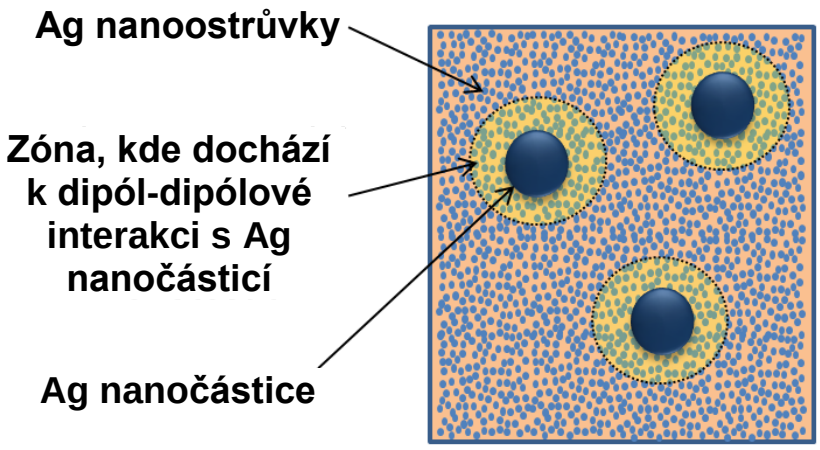
Obr. 3.71: UV-Vis měření Ag nanočástic deponovaných přes Ag nanoostrůvky, 40 s depozice nanoostrůvků (nahoře), 80 s depozice nanoostrůvků (dole).

Z těchto výsledků je patrné, že vrstvy nanoostrůvků i nanočástic se chovají jako dvě v zásadě izolované soustavy. Možné vysvětlení je založené na odlišném množství a velikostech Ag nanočástic na jedné straně a Ag nanoostrůvků na straně druhé. Malých Ag nanoostrůvků je na povrchu relativně velké množství, a tudíž jednotlivé nanoostrůvky se vzájemně ovlivňují. Změnou depozičního času se mění

jejich velikost i vzdálenost, což vede k výrazné změně v poloze LSPR píku směrem k vyšším vlnovým délkám. Naproti tomu, Ag nanočástic je na povrchu velmi málo a jejich vzájemné vzdálenosti jsou natolik velké, že nedochází k jejich vzájemnému ovlivňování (viz Obr. 3.72). Dále díky relativně malému množství Ag nanočástic na povrchu dochází k pouze omezené elektromagnetické interakci mezi Ag nanočásticemi a Ag nanoostrůvky. Rozdíl v množství Ag nanoostrůvků a Ag nanočástic může vysvětlit i na první pohled matoucí jev, kdy je pro výrazně větší Ag nanočástice LSPR na nižších vlnových délkách než pro Ag nanoostrůvky, což je v rozporu s předpokladem, že větší nanočástice vykazují LSPR na vyšších vlnových délkách: u nanoostrůvků je kromě jejich velikosti pro polohu LSPR určující i jejich vzájemná vzdálenost. Jak bylo ukázáno, změna polohy $\Delta\lambda$ LPSR izolované kovové nanočástice o poloměru d závisí na vzdálenosti mezi nanočásticemi s jako [118]:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx e^{-\frac{s}{0.2d}} \qquad (3.2),$$

kde λ je poloha LSPR izolované nanočástice. Pro malé vzdálenosti je tedy poloha LPSR píku posunuta k výrazně vyšším vlnovým délkám, než by odpovídalo izolovaným nanočásticím. Druhým efektem je pak tvar nanoostrůvků a nanočástic. Zatímco Ag nanočástice mají přibližně kulový tvar, Ag nanoostrůvky jsou polokulové s výrazně nižší výškou než šířkou. Je známé, že pro útvary, jejichž jeden rozměr je větší než druhý, dochází k výraznému posunu LSPR píku k vyšším vlnovým délkám oproti kulovitému tvaru [57].



Obr. 3.72: Schéma povrchu nanoostrůvky + nanočástice s vyznačenou oblastí interakce nanočástic.

Na příkladu stříbra jsme demonstrovali možnost depozice vrstev s dvojitou plazmonovou rezonancí z jednoho ušlechtilého kovu, kde navíc máme možnost ladit polohu a intenzitu absorpčních píků depozičním časem. Výhodou tohoto postupu je rychlý depoziční proces (v řádu minut) a možnost pokrýt velkou plochu (~ 50 cm^2) najednou. Podobné výsledky lze dosáhnout i pro kombinaci Au nanoostrůvků a Au nanočástic.

3.5.4 Shrnutí

V této kapitole byly rozebrány tři strategie pro přípravu povrchů s dvojitou plazmonovou rezonancí. Při depozici Ag a Au nanoostrůvků je k přípravě povrchu s požadovanými optickými vlastnostmi nutná depozice ultratenké pPTFE mezivrstvy, přičemž pomocí tloušťky této mezivrstvy jsme schopni ladit výsledné optické vlastnosti povrchu. Druhou strategií byla depozice nanočástic dvou ušlechtilých kovů, Au a Ag. Pomocí depozičního času obou druhů nanočástic můžeme nezávisle měnit intenzitu příslušných LSPR píků. Nejspíše vlivem odlišného procesu růstu vrstvy oproti nanoostrůvkům zde u nanočástic není nutná depozice pPTFE mezivrstvy. Třetí testovanou strategií byla depozice nanoostrůvků a nanočástic ze stejného kovu. Zde můžeme pomocí depozičního času ladit polohu i intenzitu obou LSPR píků. Možnost přípravy povrchů s dvojitou plazmonovou rezonancí pouze z jednoho ušlechtilého kovu, která nebyla v původním zadání disertační práce, je natolik aplikačně zajímavá, že do této práce byla zahrnuta.

4 Závěr

Zadané cíle disertační práce se podařilo splnit.

- Tenké a ultratenké vrstvy plazmových polymerů pPTFE a pNylon byly připraveny pomocí magnetronového naprašování. Měření ukázala, že deponované vrstvy jsou hladké, homogenní a opticky transparentní (při depozici na Si substrát nebo laboratorní sklo).
- Byla charakterizována počáteční stádia růstu vrstev. *In-situ* bylo provedeno měření elipsometrie, ze kterého vyplývají rozdíly v depozičních rychlostech vrstev na různých substrátech pro počáteční stádia růstu (< 2 nm) – zatímco po vytvoření souvislé vrstvy plazmového polymeru se depoziční rychlosti srovnávají.
- Vrstvy pPTFE byly využity při přípravě substrátů pro speciální metody Ramanovy spektroskopie – DCDR a SERS, které mají velký aplikační potenciál v oblasti možnosti detekce biomolekul v malých koncentracích.
- Tenké a ultratenké vrstvy plazmových polymerů byly součástí připravených nanokompozitů se superhydrofobními vlastnostmi. Byly připraveny povrchy s gradientní smáčivostí. Věnovali jsme se také vývoji a přípravě povrchů se speciálními optickými vlastnostmi – s dvojitou plazmonovou rezonancí.
- Byly připraveny a testovány povrchy s antibakteriálními vlastnostmi, kde jsme pomocí množství Ag nanočástic a tloušťky překryvové pPTFE vrstvy schopni přesně ladit intenzitu antibakteriálního působení povrchu. Také byla testována možnost přípravy gradientních vrstev na bázi Ti/pPTFE, které umožňují studovat růst bakterií na površích s různou smáčivostí.

Výsledky disertační práce se staly podkladem několika článků publikovaných v impaktovaných časopisech, a také přednášek a posterů na mezinárodních konferencích.

Příspěvek autora

Autor práce provedl všechny depozice magnetronem naprašovaných vrstev plazmových polymerů (pPTFE a pNylon). Spolupracoval při jejich *in-situ* charakterizaci metodou spektrální elipsometrie s Mgr. Jaroslavem Kousalem, PhD., a metodou XPS s Mgr. Janem Hanušem, PhD. Při přípravě nanokompozitů prováděl depozice některých typů nanočástic (Ag, C:H, C:H:N) a depozice Ag nanoostrůvků. Spolupracoval s doc. RNDr. Ondřejem Kyliánem, PhD. na měření kontaktního úhlu a měření optických vlastností metodou UV-Vis. Autor také navázal spolupráci s pracovištěm Fyzikálního ústavu UK na měření Ramanovy spektroskopie a pracovištěm Institut de Science des Matériaux de Mulhouse na měření biologických testů gradientních vzorků.

Seznam publikovaných prací

[1] E. Kočišová, **M. Petr**, H. Šípová, O. Kylián, M. Procházka, „Drop coating deposition of liposome suspension on surfaces with different wettabilities: a "coffee ring" formation and suspension preconcentration", *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2016) DOI: 10.1039/C6CP07606H.

[2] **M. Petr**, O. Kylián, J. Hanuš, A. Kuzminova, M. Vaidulych, I. Khalakhan, A. Choukourov, D. Slavínská, H. Biederman, „Surfaces With Roughness Gradient and Invariant Surface Chemistry Produced by Means of Gas Aggregation Source and Magnetron Sputtering", *Plasma Process. Polym.* **13** (2016) 663–671.

[3] **M. Petr**, J. Hanuš, O. Kylián, J. Kratochvíl, P. Solař, D. Slavínská, H. Biederman, „Superhydrophobic fluorine-free hierarchical coatings produced by vacuum based method", *Mater. Lett.* **167** (2016) 30–33.

[4] P. Solař, O. Kylián, **M. Petr**, J. Hanuš, A. Choukourov, D. Slavínská, H. Biederman, „Glancing Angle Deposition of Silver Promoted by Pre-Deposited Nanoparticles", *Plasma Process. Polym.* **12** (2015) 486–492.

[5] M. Šubr, **M. Petr**, O. Kylián, J. Kratochvíl, M. Procházka, „Large-scale Ag nanoislands stabilized by a magnetron-sputtered polytetrafluoroethylene film as substrates for highly sensitive and reproducible surface-enhanced Raman scattering (SERS)", *J. Mater. Chem. C.* **3** (2015) 11478-11485.

[6] M. Šubr, **M. Petr**, V. Peksa, O. Kylián, J. Hanuš, M. Procházka, „Ag Nanorod Arrays for SERS: Aspects of Spectral Reproducibility, Surface Contamination, and Spectral Sensitivity", *J. Nanomater.* **2015** (2015) 1–7.

[7] A. Kuzminova, A. Shelemin, O. Kylián, **M. Petr**, J. Kratochvíl, P. Solař, H. Biederman, „From super-hydrophilic to super-hydrophobic surfaces using plasma polymerization combined with gas aggregation source of nanoparticles", *Vacuum.* **110** (2014) 58–61.

[8] O. Kylián, **M. Petr**, A. Serov, P. Solař, O. Polonskyi, J. Hanuš, A. Choukourov, H. Biederman, „Hydrophobic and super-hydrophobic coatings based on nanoparticles overcoated by fluorocarbon plasma polymer", *Vacuum.* **100** (2014) 57–60.

[9] O. Polonskyi, O. Kylián, **M. Petr**, A. Choukourov, J. Hanuš, 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** (2013) 65–68.

[10] A. Artemenko, O. Kylián, A. Choukourov, I. Gordeev, **M. Petr**, M. Vandrovcová, O. Polonskyi, L. Bačáková, D. Slavínská, H. Biederman, „Effect of sterilization procedures on properties of plasma polymers relevant to biomedical applications", *Thin Solid Films.* **520** (2012) 7115–7124.

[11] O. Kylián, J. Kousal, A. Artemenko, A. Choukourov, **M. Petr**, O. Polonskyi, D. Slavínská, H. Biederman, „Deposition of amino-rich coatings by RF magnetron sputtering of Nylon: In-situ characterization of the deposition process", *Surf. Coatings Technol.* **205** (2011) S558–S561.

Seznam konferenčních příspěvků prezentovaných autorem

[1] **M. Petr**, A. Kuzminova, L. Ploux, A. Marguier, V. Roucoules, O. Kylián , H. Biederman, přednáška „Surfaces with roughness gradient and invariant surface chemistry for biological applications“, *27th Symposium on Plasma Physics and Technology,* Praha, Česká republika, 20.-23. června 2016.

[2] **M. Petr**, O. Kylián, J. Kratochvíl, T. Steinhartová, J. Hanuš, A. Kuzminova, A. Choukourov, H. Biederman, přednáška "Nanocomposite metal/plasma polymer films deposited by gas aggregation sources of nanoparticles combined with magnetron sputtering of polymers" *22nd International Symposium on Plasma Chemistry*, Antverpy, Belgie, 5.-10 července 2015.

[3] **M. Petr**, A. Kuzminova, O. Kylián, H. Biederman, přednáška „Optical properties of multilayered nanocomposite gold, silver, and magnetron sputtered polytetrafluoroethylene coatings“, *20th International Colloquium on Plasma Processes*, Saint-Etienne, Francie, 1.-5. června 2015.

[4] **M. Petr**, A. Kuzminova, A. Shelemin, J. Hanuš, P. Solař, O. Kylián, H. Biederman, poster "Super-hydrophobic and Super-hydrophilic Nanocomposite Films" ", *20th International Colloquium on Plasma Processes*, Saint-Etienne, Francie, 1.-5. června 2015, **byl oceněn jako nejlepší studentský poster konference.**

[5] **M. Petr**, M. Šubr, E. Kočišová, O. Kylián, J.Hanuš, M. Procházka, H. Biederman, poster „Plasma polymerized fluorocarbon films and their silver nanocomposites for sensitive Raman scattering techniques“, *14th International Conference on Plasma Surface Engineering,* Garmisch-Partenkirchen, Německo, 15.-19. září 2014.

[6] **M. Petr**, O. Kylián, J. Hanuš, P. Solař, J. Kratochvíl, H. Biederman, poster “Dual-Scale Roughness for Super-Hydrophobic Films*”, 23rd Week of Doctoral Students*, Praha, Česká republika, 3.-5. června 2014.

[7] **M. Petr**, O. Kylián, A. Kuzminova, J. Kratochvíl, J. Hanuš, P. Solař, T. Steinhartová, A. Shelemin, H. Biederman, poster “From Superhydrophilic to Superhydrophobic Surfaces by Plasma Polymerization”, *2nd German –Czech workshop on Nanoparticles from low temperature plasma and their applications*, Praha, Česká republika, 23.-24. května 2014.

[8] **M. Petr**, O. Polonskyi, O. Kylián, A. Choukourov, J. Hanuš, H. Biederman, poster “Characterization of hydrogenated amorphous carbon films deposited by RF plasma polymerization in argon/n-hexane gas mixture”, *EUROMAT*, Sevilla, Španělsko, 8.-13. září 2013.

[9] **M. Petr**, O. Kylián, O. Polonskyi, J. Kratochvíl, A. Artemenko H. Biederman, přednáška “Fabrication of fluorocarbon surfaces with controlled nanoroughness and wettability by application of nanoparticles”, *EUROMAT*, Sevilla, Španělsko, 8.-13. září 2013,

[10] **M. Petr**, O. Kylián, J. Hanuš, A. Kuzminova, H. Biederman, přednáška „Thin and Ultrathin Plasma Polymer Films and Their Characterization“, *Week of Doctoral Students*, Praha, Česká republika, 4.-7. června 2013.

[11] **M. Petr**, O. Polonskyi, O. Kylián, P. Solař, J. Hanuš, A. Choukourov, A. Kuzminova, D. Slavínská, H. Biederman: poster "Thin a-C:H coatings deposited by PECVD for food packaging applications", *International Workshop COST Action FA0904*, Waedenswil, Švýcarsko, 21.-22. března 2013.

Seznam použité literatury

[1] H. Biederman (editor), Plasma Polymer Films, *World Scientific Publishing Company*, London, 2004.

[2] M. Berthelot, „Recherches sur l'Acétyléne,", *Ann. Chim. Phys.* **6/7** (1863) 52.

[3] P. Thenard, A. Thenard, „Acétyléne liquéfie et solidifié sous l'influence de l'effluve électrique", *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **78** (1874) 219.

[4] M. P. von Wilde, „Vermischte Mittheilungen", *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **7** (1874) 352–357.

[5] H. König, G. Helwig, „Über dünne aus Kohlenwasserstoffen durch Elektronen - oder Ionenbeschuf gebildete Schichten", *Zeitschrift Für Phys.* **129** (1951) 491–503.

[6] H. Biederman, Y. Osada, Plasma Polymerization Processes, *Elsevier*, Amsterdam, 1992.

[7] J. Goodman, „The formation of thin polymer films in the gas discharge", *J. Polym. Sci.* **44** (1960) 551–552.

[8] M. Stuart, „Dielectric Properties of Cross-linked Polystyrene Film formed in the Glow Discharge", *Nature*. **199** (1963) 59–60.

[9] H.P. Schreiber, M.R. Wertheimer, A.M. Wrobel, „Corrosion protection by plasma-polymerized coatings", *Thin Solid Films*. **72** (1980) 487–493.

[10] L. Martinu, D. Poitras, „Plasma deposition of optical films and coatings: A review", *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **18** (2000) 2619.

[11] P. Favia, G. Cicala, A. Milella, et al., „Deposition of super-hydrophobic fluorocarbon coatings in modulated RF glow discharges", *Surf. Coatings Technol.* **169–170** (2003) 609–612.

[12] S.H. Kim, J.-H. Kim, B.-K. Kang, et al., „Superhydrophobic CFx coating via in-line atmospheric RF plasma of He-CF4-H2.", *Langmuir*. **21** (2005) 12213–7.

[13] A. Kuzminova, A. Shelemin, O. Kylián, et al., „From super-hydrophilic to super-hydrophobic surfaces using plasma polymerization combined with gas aggregation source of nanoparticles", *Vacuum*. **110** (2014) 58–61.

[14] D. Hegemann, „Plasma polymerization and its application in textiles", *Indian J. Fibre Text. Res.* **31** (2006) 99–115.

[15] P. Favia, R. d'Agostino, „Plasma treatments and plasma deposition of polymers for biomedical applications", *Surf. Coatings Technol.* **98** (1998) 1102–1106.

[16] M.S. Kim, G. Khang, H.B. Lee, „Gradient polymer surfaces for biomedical applications", *Prog. Polym. Sci.* **33** (2008) 138–164.

[17] K.S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, et al., „Plasma methods for the generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization - A review", *Plasma Process. Polym.* **3** (2006) 392–418.

[18] A. Choukourov, I. Gordeev, D. Arzhakov, et al., „Does Cross-Link Density of PEO-Like Plasma Polymers Influence their Resistance to Adsorption of Fibrinogen?“, *Plasma Process. Polym.* **9** (2012) 48–58.

[19] P. Solař, O. Polonskyi, A. Choukourov, et al., „Nanostructured thin films prepared from cluster beams“, *Surf. Coatings Technol.* **205** (2011) 42–47.

[20] D.K. Lam, R.F. Baddour, A.F. Stancell, „A Mechanisms and Kinetics Study of Polymeric Thin-Film Deposition in Glow Discharge“, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **10** (1976) 421–450.

[21] J.M. Tibbitt, R. Jensen, A.T. Bell, et al., „A Model for the Kinetics of Plasma Polymerization“, *Macromolecules*. **10** (1977) 647–653.

[22] R. d'Agostino, P. Favia, R. Förch, et al., „Views on Macroscopic Kinetics of Plasma Polymerisation“, *Plasma Process. Polym.* **7** (2010) 363–364.

[23] J. Friedrich, „Mechanisms of Plasma Polymerization - Reviewed from a Chemical Point of View“, *Plasma Process. Polym.* **8** (2011) 783–802.

[24] A. Michelmore, P. Gross-Kosche, S. a. Al-Bataineh, et al., „On the effect of monomer chemistry on growth mechanisms of nonfouling PEG-like plasma polymers“, *Langmuir*. **29** (2013) 2595–2601.

[25] A. Michelmore, D. a. Steele, D.E. Robinson, et al., „The link between mechanisms of deposition and the physico-chemical properties of plasma polymer films“, *Soft Matter*. **9** (2013) 6167.

[26] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, et al., „Deposition mechanism of nanostructured thin films from tetrafluoroethylene glow discharges“, *Pure Appl. Chem.* **77** (2005) 399–414.

[27] L.G. Jacobsohn, D.F. Franceschini, M.E.H. Maia da Costa, et al., „Structural and mechanical characterization of fluorinated amorphous-carbon films deposited by plasma decomposition of CF4–CH4 gas mixtures“, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **18** (2000) 2230.

[28] P. Hamerli, „Surface properties of and cell adhesion onto allylamine-plasma-coated polyethylenterephtalat membranes“, *Biomaterials*. **24** (2003) 3989–3999.

[29] J.S. Chapin, „Planar magnetron“, *RESEARCH-DEVELOPMENT*. **25** (1974) 37–40.

[30] M. Petr, „Příprava hydrofobních flurouhlíkových vrstev pomocí metod plazmové polymerace“, *Diplomová Práce*. (2012) MFF UK.

[31] J.L. Vossen, W. Kern, Thin Film Processes, *Academic Press*, London, 1978.

[32] F. Paschen, „Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz“, *Ann. Phys.* **273** (1889) 69–96.

[33] N.S.J. Braithwaite, „Introduction to gas discharges“, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** (2000) 517–527.

[34] Y.P. Raizer, Gas Discharge Physics, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, Berlin, 1991.

[35] A. Michelmore, P. Martinek, V. Sah, et al., „Surface Morphology in the Early Stages of Plasma Polymer Film Growth from Amine-Containing Monomers“, *Plasma Process. Polym.* **8** (2011) 367–372.

[36] A. Choukourov, I. Melnichuk, I. Gordeev, et al., „Dynamic scaling and kinetic roughening of poly(ethylene) islands grown by vapor phase deposition“, *Thin Solid Films*. **565** (2014) 249–260.

[37] F. Intranuovo, E. Sardella, P. Rossini, et al., „PECVD of Fluorocarbon Coatings from Hexafluoropropylene Oxide: Glow vs. Afterglow“, *Chem. Vap. Depos.* **15** (2009) 95–100.

[38] M. Drábik, O. Polonskyi, O. Kylián, et al., „Super-Hydrophobic Coatings Prepared by RF Magnetron Sputtering of PTFE“, *Plasma Process. Polym.* **7** (2010) 544–551.

[39] A. Milella, R. Di Mundo, F. Palumbo, et al., „Plasma Nanostructuring of Polymers: Different Routes to Superhydrophobicity“, *Plasma Process. Polym.* **6** (2009) 460–466.

[40] H. Kobayashi, A.T. Bell, M. Shen, „Formation of an amorphous powder during the polymerization of ethylene in a radio???frequency discharge“, *J. Appl. Polym. Sci.* **17** (1973) 885–892.

[41] T.G. Northrop, „Dusty plasmas“, *Phys. Scr.* **45** (1992) 475–490.

[42] S.V. Vladimirov, K. Ostrikov, A.A. Samarian, Physics and Applications of Complex Plasmas, *World Scientific Publishing Company*, 2005.

[43] K. Vasilev, A. Michelmore, P. Martinek, et al., „Early Stages of Growth of Plasma Polymer Coatings Deposited from Nitrogen- and Oxygen-Containing Monomers“, *Plasma Process. Polym.* **7** (2010) 824–835.

[44] R.T. Chen, B.W. Muir, L. Thomsen, et al., „New Insights into the Substrate–Plasma Polymer Interface“, *J. Phys. Chem. B.* **115** (2011) 6495–6502.

[45] M. Vandenbossche, M.I. Butron Garcia, U. Schütz, et al., „Initial Growth of Functional Plasma Polymer Nanofilms“, *Plasma Chem. Plasma Process.* (2016) 1–11.

[46] H. Biederman, V. Stundžia, D. Slavínská, et al., „Composite germanium/C:H films prepared by DC unbalanced magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*. **351** (1999) 151–157.

[47] D. Dalacu, L. Martinů, „Spectroellipsometric characterization of plasma-deposited Au/SiO2 nanocomposite films“, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 228–235.

[48] A. Choukourov, Y. Pihosh, V. Stelmashuk, et al., „Rf sputtering of composite SiOx/plasma polymer films and their basic properties“, *Surf. Coatings Technol.* **151–152** (2002) 214–217.

[49] O. Kylián, M. Petr, A. Serov, et al., „Hydrophobic and super-hydrophobic coatings based on nanoparticles overcoated by fluorocarbon plasma polymer“, *Vacuum*. **100** (2014) 57–60.

[50] E. Körner, M.H. Aguirre, G. Fortunato, et al., „Formation and Distribution of Silver Nanoparticles in a Functional Plasma Polymer Matrix and Related Ag+

Release Properties“, *Plasma Process. Polym.* **7** (2010) 619–625.

[51] K. Vasilev, S.S. Griesser, H.J. Griesser, „Antibacterial Surfaces and Coatings Produced by Plasma Techniques“, *Plasma Process. Polym.* **8** (2011) 1010–1023.

[52] K. Sattler, J. Muhlbach, E. Recknagel, „Generation of Metal Clusters Containing from 2 to 500 Atoms“, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 821–824.

[53] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, „A new type of cluster and cluster ion source“, *Zeitschrift Fur Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **20** (1991) 413–415.

[54] O. Polonskyi, P. Solař, O. Kylián, et al., „Nanocomposite metal/plasma polymer films prepared by means of gas aggregation cluster source“, *Thin Solid Films*. **520** (2012) 4155–4162.

[55] C. Binns, „Nanoclusters deposited on surfaces“, *Surf. Sci. Rep.* **44** (2001) 1–49.

[56] K. Wegner, P. Piseri, H.V. Tafreshi, et al., „Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology“, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39** (2006) R439–R459.

[57] K.L. Kelly, K.L. Kelly, E. Coronado, et al., „The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment“, *J. Phys. Chem. B.* **107** (2003) 668–677.

[58] J.J. Mock, M. Barbic, D.R. Smith, et al., „Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles“, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 6755.

[59] J. Hanus, M. Drabik, P. Hlidek, et al., „Some remarks on Ag/C:H nanocomposite films“, *Vacuum*. **83** (2008) 454–456.

[60] O. Kylián, J. Hanuš, a Choukourov, et al., „Deposition of amino-rich thin films by RF magnetron sputtering of nylon“, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** (2009) 142001.

[61] C. Rodriguez-Emmenegger, O. Kylián, M. Houska, et al., „Substrate-independent approach for the generation of functional protein resistant surfaces.“, *Biomacromolecules*. **12** (2011) 1058–66.

[62] O. Kylián, J. Kousal, A. Artemenko, et al., „Deposition of amino-rich coatings by RF magnetron sputtering of Nylon: In-situ characterization of the deposition process“, *Surf. Coatings Technol.* **205** (2011) S558–S561.

[63] H. Biederman, S.M. Ojha, L. Holland, „The properties of fluorocarbon films prepared by r.f. sputtering and plasma polymerization in inert and active gas“, *Thin Solid Films*. **41** (1977) 329–339.

[64] V. Stelmashuk, H. Biederman, D. Slavínská, et al., „Plasma polymer films rf sputtered from PTFE under various argon pressures“, *Vacuum*. **77** (2005) 131–137.

[65] O. Polonskyi, O. Kylián, M. Drábik, et al., „Deposition of Al nanoparticles and their nanocomposites using a gas aggregation cluster source“, *J. Mater. Sci.* **49** (2014) 3352–3360.

[66] O. Kylián, J. Kratochvíl, J. Hanuš, et al., „Fabrication of Cu nanoclusters and

their use for production of Cu/plasma polymer nanocomposite thin films“, *Thin Solid Films*. **550** (2014) 46–52.

[67] O. Kylián, V. Valeš, O. Polonskyi, et al., „Deposition of Pt nanoclusters by means of gas aggregation cluster source“, *Mater. Lett.* **79** (2012) 229–231.

[68] M. Drábik, A. Choukourov, A. Artemenko, et al., „Morphology of Titanium Nanocluster Films Prepared by Gas Aggregation Cluster Source“, *Plasma Process. Polym.* **8** (2011) 640–650.

[69] O. Polonskyi, O. Kylián, P. Solař, et al., „Nylon-sputtered nanoparticles: fabrication and basic properties“, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45** (2012) 495301.

[70] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications, *John Wiley & Sons Ltd.*, 2007.

[71] P. van der Heide, X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices, *John Wiley & Sons, Inc.*, 2011.

[72] H.-H. Perkampus, H.C. Grinter, UV-VIS Spectroscopy and Its Applications, *Springer*, 1992.

[73] P. Eaton, P. West, Atomic Force Microscopy, *Oxford University Press*, 2010.

[74] M. Pelliccione, L. Toh-Ming, Evolution of Thin Film Morphology, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2008.

[75] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, et al., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis (3rd ed.), *Springer*, 2003.

[76] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, *Academic Press Limited*, London, 1992.

[77] J. Beranová, G. Seydlová, H. Kozak, et al., „Antibacterial behavior of diamond nanoparticles against Escherichia coli“, *Phys. Status Solidi*. **249** (2012) 2581–2584.

[78] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, „Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode“, *Chem. Phys. Lett.* **26** (1974) 163–166.

[79] E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Elsevier B.V.*, 2008.

[80] M. Moskovits, „Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective“, *J. Raman Spectrosc.* **36** (2005) 485–496.

[81] I.A. Larmour, J.P.E.D. Gray, S.E.J. Bell, „Universal Raman enhancement by solvent removal“, **21** (2009).

[82] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, et al., „Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops“, *Nature*. **389** (1997) 827–829.

[83] D. Zhang, Y. Xie, M.F. Mrozek, et al., „Raman detection of proteomic analytes.“, *Anal. Chem.* **75** (2003) 5703–9.

[84] P. Solař, „Solarius Software“, (2012) http://solarius-software.sweb.cz/.

[85] M. Strobel, C.S. Lyons, „An Essay on Contact Angle Measurements“, *Plasma Process. Polym.* **8** (2011) 8–13.

[86] R.N. Wenzel, „Resistance of solid surfaces to wetting by water.“, *J. Ind. Eng. Chem. (Washington, D. C.).* **28** (1936) 988–994.

[87] A.B.D. Cassie, S. Baxter, „Wettability of porous surfaces“, *Trans. Faraday Soc.* **40** (1944) 546–551.

[88] D. Murakami, H. Jinnai, A. Takahara, „Wetting transition from the cassie-baxter state to the wenzel state on textured polymer surfaces“, *Langmuir*. **30** (2014) 2061–2067.

[89] T.A.H. Nguyen, M.A. Hampton, A. V. Nguyen, „Evaporation of nanoparticle droplets on smooth hydrophobic surfaces: The inner coffee ring deposits“, *J. Phys. Chem. C*. **117** (2013) 4707–4716.

[90] E. Kočišová, M. Petr, H. Šípová, et al., „Drop coating deposition of liposome suspension on surfaces with different wettabilities: a “coffee ring” formation and suspension preconcentration“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2016) DOI: 10.1039/C6CP07606H.

[91] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, et al., „The lowest surface free energy based on -CF3 alignment“, *Langmuir*. **15** (1999) 4321–4323.

[92] X.-M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama, „What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces“, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 1350.

[93] Y.Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott, „Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces.“, *Adv. Colloid Interface Sci.* **169** (2011) 80–105.

[94] A. Shelemin, O. Kylián, J. Hanuš, et al., „Preparation of metal oxide nanoparticles by gas aggregation cluster source“, *Vacuum*. **120** (2015) 162–169.

[95] J. Kratochvíl, A. Kuzminova, O. Kylián, et al., „Comparison of magnetron sputtering and gas aggregation nanoparticle source used for fabrication of silver nanoparticle films“, *Surf. Coatings Technol.* **275** (2015) 296–302.

[96] D. Quéré, „Non-sticking drops“, *Reports Prog. Phys.* **68** (2005) 2495–2532.

[97] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, „Contact angle hysteresis on oxygen plasma treated polypropylene surfaces“, *J. Colloid Interface Sci.* **132** (1989) 504–508.

[98] X. Yu, Z. Wang, Y. Jiang, et al., „Surface gradient material: From superhydrophobicity to superhydrophilicity“, *Langmuir*. **22** (2006) 4483–4486.

[99] Y. Zhang, J. Cheng, Z. Yang, „Construction of wettability gradient surface on copper substrate by controlled hydrolysis of poly(methyl methacrylate–butyl acrylate) films“, *Appl. Surf. Sci.* **315** (2014) 163–168.

[100] X. Lu, J. Zhang, C. Zhang, et al., „Low-Density Polyethylene (LDPE) Surface With a Wettability Gradient by Tuning its Microstructures“, *Macromol. Rapid Commun.* **26** (2005) 637–642.

[101] N.A. Patankar, „Mimicking the lotus effect: Influence of double roughness structures and slender pillars“, *Langmuir*. **20** (2004) 8209–8213.

[102] W. Barthlott, C. Neinhuis, „Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces“, *Planta*. **202** (1997) 1–8.

[103] K. Steenland, T. Fletcher, D.A. Savitz, „Epidemiologic evidence on the health effects of perfluorooctanoic acid (PFOA)“, *Environ. Health Perspect.* **118** (2010) 1100–1108.

[104] M. Petr, J. Hanuš, O. Kylián, et al., „Superhydrophobic fluorine-free hierarchical coatings produced by vacuum based method“, *Mater. Lett.* **167** (2016) 30–33.

[105] M. Petr, O. Kylián, J. Hanuš, et al., „Surfaces With Roughness Gradient and Invariant Surface Chemistry Produced by Means of Gas Aggregation Source and Magnetron Sputtering“, *Plasma Process. Polym.* **13** (2016) 663–671.

[106] Centers for Disease Control and Prevention, National Hospital Discharge Survey, 2010.

[107] S. Silver, L.T. Phung, G. Silver, „Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds“, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **33** (2006) 627–634.

[108] S. Eckhardt, P.S. Brunetto, J. Gagnon, et al., „Nanobio silver: Its interactions with peptides and bacteria, and its uses in medicine“, *Chem. Rev.* **113** (2013) 4708–4754.

[109] V. Zaporojtchenko, R. Podschun, U. Schürmann, et al., „Physico-chemical and antimicrobial properties of co-sputtered Ag–Au/PTFE nanocomposite coatings“, *Nanotechnology*. **17** (2006) 4904–4908.

[110] J. Liu, R.H. Hurt, „Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano silver colloids“, *Environ. Sci. Technol.* **44** (2010) 2169–2175.

[111] B. Sharma, R.R. Frontiera, A.-I. Henry, et al., „SERS: Materials, applications, and the future“, *Mater. Today*. **15** (2012) 16–25.

[112] M.J. Natan, „Concluding Remarks : Surface enhanced Raman scattering“, *Faraday Discuss.* **132** (2006) 321.

[113] M. Fan, G.F.S. Andrade, A.G. Brolo, „A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry“, *Anal. Chim. Acta*. **693** (2011) 7–25.

[114] V.L. Schlegel, T.M. Cotton, „Silver-island films as substrates for enhanced Raman scattering: effect of deposition rate on intensity.“, *Anal. Chem.* **63** (1991) 241–247.

[115] R.P. Van Duyne, J.C. Hulteen, D. a Treichel, „Atomic-Force Microscopy and Surface-Enhanced Raman-Spectroscopy .1. Ag Island Films and Ag Film Over Polymer Nanosphere Surfaces Supported on Glass“, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 2101–2115.

[116] P.K. Jain, W. Huang, M.A. El-Sayed, „On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: A plasmon

ruler equation“, *Nano Lett.* **7** (2007) 2080–2088.

[117] P.K. Jain, M.A. El-Sayed, „Surface plasmon coupling and its universal size scaling in metal nanostructures of complex geometry: Elongated particle pairs and nanosphere trimers“, *J. Phys. Chem. C*. **112** (2008) 4954–4960.

[118] P.K. Jain, M.A. El-Sayed, „Plasmonic coupling in noble metal nanostructures“, *Chem. Phys. Lett.* **487** (2010) 153–164.

[119] H. Yokota, T. Taniguchi, T. Watanabe, et al., „Control of localized surface plasmon resonance energy in monolayer structures of gold and silver nanoparticles.“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 27077–81.

[120] S. Kadkhodazadeh, J.R. De Lasson, M. Beleggia, et al., „Scaling of the surface plasmon resonance in gold and silver dimers probed by EELS“, *J. Phys. Chem. C*. **118** (2014) 5478–5485.

[121] Y. Chu, M.G. Banaee, K.B. Crozier, „Double-Resonance Plasmon Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering with Enhancement at Excitation and Stokes Frequencies“, *ACS Nano*. **4** (2010) 2804–2810.

[122] L. Tang, S. Li, F. Han, et al., „SERS-active Au@Ag nanorod dimers for ultrasensitive dopamine detection“, *Biosens. Bioelectron.* **71** (2015) 7–12.

[123] S. Link, Z.L. Wang, M. a. El-Sayed, „Alloy Formation of Gold−Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition“, *J. Phys. Chem. B.* **103** (1999) 3529–3533.

[124] V.S.K. Chakravadhanula, M. Elbahri, U. Schürmann, et al., „Equal intensity double plasmon resonance of bimetallic quasi-nanocomposites based on sandwich geometry“, *Nanotechnology*. **19** (2008) 225302.

[125] Y. Sun, Y. Xia, „Alloying and Dealloying Processes Involved in the Preparation of Metal Nanoshells through a Galvanic Replacement Reaction“, *Nano Lett.* **3** (2003) 1569–1572.

[126] N. Malikova, I. Pastoriza-Santos, M. Schierhorn, et al., „Layer-by-layer assembled mixed spherical and planar gold nanoparticles: Control of interparticle interactions“, *Langmuir*. **18** (2002) 3694–3697.

[127] Y. Wang, L. Tang, „Multiplexed gold nanorod array biochip for multi-sample analysis“, *Biosens. Bioelectron.* **67** (2015) 18–24.

Seznam obrázků

Obr. 1.1: a) Modelová struktura uhlovodíkového (C:H) plazmového polymeru, b) HDPE polymer, převzato z [1]. 3

Obr. 1.2: PE-CVD depozice plazmových polymerů, interní planparalelní elektrody. PS – ke zdroji napětí, C – chlazení, P – čerpání, M – zdroj monomeru, W – okno, Sh – záklopka, S – substrát, podle [1]. 4

Obr. 1.3 PE-CVD depozice plazmových polymerů, externí elektrody. R.F. – ke zdroji radiofrekvenčního (RF) napětí, Ar – argon, M – zdroj monomeru, P – čerpání, S – substrát, podle [1]. 5

Obr. 1.4: Schéma plazmové polymerace, podle [6]. M_i označuje molekulu o počtu i monomerních jednotek M, radikál je označený M • 5

Obr. 1.5: Schéma magnetronu, převzato z [30]. 8

Obr. 1.6: Pohyb elektronu v oblasti nad planárním magnetronem, převzato z [31]. ... 9

Obr. 1.7: Obecná křivka Paschenova zákona, závislost zápalného napětí na součinu tlaku a vzdálenosti, převzato z [33]. 9

Obr. 1.8: Skeny mikroskopie atomárních sil (AFM) povrchu plazmových polymerů deponovaných z n-heptylaminu za RF výkonu 10 W, tloušťky měřené elipsometrií 2,4 nm (a), 4,2 nm (b), 8 nm (c). Všechny skeny jsou o rozměru 4x4 μm^2. Škála osy z je 30 nm pro (a) (b), 5 nm pro (c), převzato s povolením z [35]. 10

Obr. 1.9: AFM skeny vrstev vypařovaného PE na Si substrátu – s různým stupněm pokrytí substrátu plazmovým polymerem, převzato s povolením z [36]. 11

Obr. 1.10: AFM skeny fluorouhlíkových plazmových polymerů připravených pulzním výbojem za různých DC („duty cycle“), převzato s povolením z [39]. 12

Obr. 1.11: AFM sken flouorouhlíkového plazmového polymeru (5x5 μm^2) s tloušťkou přibližně 70 nm, deponovaného za tlaku 50 Pa ve vzdálenosti 25 cm od magnetronu, společně se skenem elektronové mikroskopie (SEM) povrchu – c), převzato s povolením z [38]. 13

Obr. 1.12: Vznik „dusty plasma“ při plazmové polymeraci ethylenu, převzato s povolením z [40]. Pressure – tlak, ethylene flow rate – průtok ethylenu, very rapid powder formation – velmi rychlé tvoření částic, film – vrstva, unstable discharge – nestabilní výboj, power – výkon. 14

Obr. 1.13: Uspořádání pro depozici kompozitních Ge/C:H vrstev, převzato s povolením z [46]. Gas inlet – vstup plynů Ar a n-hexanu, cooling – chlazení, venting – čerpání, shutter – záklopka, substrate – substrát, window – okno, Ge/C – terč, D.C. – DC napětí. 16

Obr. 1.14: Schéma GAS (zdroje nanočástic), podle [54]. 17

Obr. 1.15: Schematické znázornění plazmonové rezonance, převzato s povolením z [57]. 18

Obr. 1.16: UV–Vis měření Ag/C:H nanokompozitu v závislosti na Ag plnění, nanokompozit připravený pomocí magnetronového naprašování za současné depozice Ag a C:H složek, převzato s povolením z [59]. 19

Obr. 1.17: UV–Vis měření Ag/C:H nanokompozitu v závislosti DC proudu, použitém při depozici Ag nanočástic pomocí GAS, převzato s povolením z [54]. 19

Obr. 2.1: Schéma aparatury sloužící k depozici plazmových polymerů magnetronovým naprašováním. 22

Obr. 2.2: Schéma měření elipsometrie. 25

Obr. 2.3: Fit elipsometrického měření v CompleteEASE programu: výsledek fitu je značen čárkovaně a souhlasí s barevnými křivkami naměřených dat. Fitujeme parametr Thickness # 2, tedy tloušťku pPTFE vrstvy. 26

Obr. 2.4: Příklad změřeného XPS spektra pPTFE vrstvy 27

Obr. 2.5: Příklad měření UV-Vis spektra programem UV Solutions (vrstva Ag nanoostrůvků). 28

Obr. 2.6: Princip metody AFM. Způsob detekce polohy hrotu (nahoře), zkreslení měřeného povrchu (dole) [30]. 29

Obr. 2.7: AFM sken pPTFE vrstvy 29

Obr. 2.8: Srovnání dvou povrchů s přibližně stejnou RMS drsností, ale s rozdílnými hodnotami parametru α, podle [74]. Menší hodnota parametru α znamená lokálně drsnější povrch, α leží mezi 0 a 1. 30

Obr. 2.9: Schematické znázornění vývoje height-height correlation function H(r) ... 31

Obr. 2.10: vývoj RMS drsnosti w tenké vrstvy v čase 32

Obr. 2.11: Inkubace fyziologického roztoku bakterií s nanokompozitním vzorkem. 34

Obr. 2.12: Znázornění kontaktního úhlu a jeho hystereze, θ – statický kontaktní úhel, θ_a – postupující, θ_r – ustupující. 37

Obr. 2.13: Režim Cassieho-Baxtera - chování kapaliny na hydrofobním povrchu ... 38

Obr. 3.1: Profily tloušťky pro magnetronem naprašované vrstvy pPTFE při různých vzdálenostech substrátu od magnetronu (depoziční čas 3 minuty). 40

Obr. 3.2: Teoretický model profilu vrstvy deponované magnetronovým naprašováním při různých vzdálenostech substrátu od magnetronu, vypočteno podle Lambertova kosinového zákona. 41

Obr. 3.3: Časový vývoj tloušťky naprašovaného pPTFE na různých substrátech, měřený in-situ elipsometrií. Křivky jsou posunuté podél osy y pro lepší vizualizaci. 42

Obr. 3.4: Rychlosti růstu pPTFE vrstvy na různých substrátech, v oblastech 0-2 nm tloušťky a 5-10 nm tloušťky. 43

Obr. 3.5: Rychlosti růstu pNylon vrstvy na různých substrátech, v oblastech 0-2 nm, 5-10 nm a 15-20 nm tloušťky. 44

Obr. 3.6: a) Vývoj prvkového složení pPTFE vrstev na Si substrátu v závislosti na tloušťce vrstvy, b) C1s pík konvenčního PTFE, c) C1s pík pro pPTFE. 45

Obr. 3.7: Vývoj prvkového složení pNylonových vrstev na Si substrátu v závislosti na tloušťce vrstvy. 46

Obr. 3.8: UV-Vis měření pPTFE vrstev, společně s fotografií skel. 47

Obr. 3.9: UV-Vis měření pNylonových vrstev. 47

Obr. 3.10: AFM skeny pNylonových vrstev nanášených a) 12 s b) 5 min c) 12 min a d) 25 min. 48

Obr. 3.11: AFM sken pPTFE vrstvy o tloušťce 20 nm s vloženým výškovým profilem. 49

Obr. 3.12: Vývoj RMS drsnosti w v závislosti na depozičním čase t vrstev pPTFE a pNylon. 49

Obr. 3.13: Měření statického kontaktního úhlu na pPTFE vrstvě o tloušťce a) 2 nm, b) 20 nm (deponované na Si substrát). 50

Obr. 3.14: Fotografie a) červeného vína na bavlněné látce, která je pokrytá 10 nm pPTFE vrstvy b) bavlněná látka poté, co byla kapka vína sfouknuta c) kapka vína na nepokryté bavlně d) kapka vína na hladkém Si povrchu s pPTFE vrstvou, kde je kontaktní úhel ~110° (Depoziční podmínky pPTFE vrstvy: 40 W, 3 Pa, vzdálenost substrátu od magnetronu 6 cm, čas depozice 1 min). 51

Obr. 3.15: DCDR měření na pPTFE vrstvě. 52

Obr. 3.16: Obrázky zaschlých (2 μl) kapek suspenze lipozomů na povrchu Tienta (A) a povrchu pPTFE (B), koncentrace lipozomů – 1 mg/ml, vložené měřítko 100 μm. 52

Obr. 3.17: Vývoj zasychání vodní kapky v čase, na komerčním povrchu Tienta (nahoře) a plazmovém polymeru pPTFE (dole). 54

Obr. 3.18: Kontaktní úhly vody měřené na pPTFE vrstvě před a po ponoření na dobu 30 min do vody. 55

Obr. 3.19: Výsledky DCDR měření suspenze lipozomů na površích Tienta a pPTFE, pro dvě různé koncentrace lipozomů – 1 mg/ml (A) a 0,1 mg/ml (B). 56

Obr. 3.20: Schématické znázornění vrstvy nanočástic + pPTFE 59

Obr. 3.21: a) Výřez OES spektra měřeného v agregační komoře během produkce Ag nanočástic b) Časový vývoj intenzit Ar spektrální čáry na 750 nm, Ag spektrální čáry na 328 nm a změna frekvence QCM, která odpovídá hmotě deponovaných Ag nanočástic. 60

Obr. 3.22: Histogram velikostí Ag nanočástic a jejich SEM sken (pro depozici 2 minut na Si substrát). Tlak v agregační komoře 50 Pa, DC proud 0,2 A..... 61

Obr. 3.23: Charakterizace deponovaných Ag nanočástic při různém depozičním čase, SEM skeny (nahoře) a počet a poloměr nanočástic (dole)..... 62

Obr. 3.24: Homogenita depozitu Ag nanočástic. Fotografie s měřítkem v cm, vpředu UV-Vis měření (normovaná absorbance na vlnových délkách 650 nm a 370 nm). 63

Obr. 3.25: a) UV-Vis spektra vrstvy Ag nanočástic, která byla měřena na různých místech gradientního vzorku (substrát podložní sklo) b) Vývoj intenzity absorpčního píku příslušejícího Ag nanočásticím a hustota nanočástic.

Stanovení pozice na gradientním vzorku odpovídá pozici znázorněné na c) fotografii gradientního povrchu se škálou v cm. 64

Obr. 3.26: Schéma depozice gradientních vrstev s nehybným substrátem. 65

Obr. 3.27: Vývoj absorbance (měřené na vlnové délce odpovídající poloze maxima LSPR píku Ag nanočástic) v závislosti na místě na gradientním vzorku pro různé rychlosti posunu masky. 65

Obr. 3.28: Vývoj RMS drsnosti w v závislosti na depozičním čase t a tloušťce d překryvové pPTFE vrstvy přes Ag nanočástice (šrafovaně je vyznačena drsnost povrchu bez pPTFE vrstvy) 66

Obr. 3.29: Vývoj korelační délky ξ v závislosti na depozičním čase t a tloušťce d překryvové pPTFE vrstvy přes Ag nanočástice (šrafovaně je vyznačena korelační délka povrchu bez pPTFE vrstvy). 67

Obr. 3.30: AFM skeny povrchů tvořených Ag nanočásticemi překrytými pPTFE vrstvou s různým depozičním časem pPTFE vrstvy. Kontrast barev pokrývá rozsah 0-30 nm na z-ové ose. 68

Obr. 3.31: Výškový profil AFM skenů pro Ag nanočástice překryté pPTFE vrstvou: 30 s pPTFE depozice (dole) a 2400 s pPTFE depozice (nahoře). 69

Obr. 3.32: Vývoj kontaktního úhlu a jeho hystereze pro Ag nanočástice překryté pPTFE vrstvou v závislosti na depozičním čase pPTFE překryvové vrstvy. Šrafovaně jsou vyznačeny hodnoty pro hladké pPTFE vrstvy. 70

Obr. 3.33: Vývoj RMS drsnosti s pozicí na gradientním vzorku a příklad AFM skenů 1x1 μm^2. Značení pozic odpovídá Obr. 3.25. 71

Obr. 3.34: Měření chemického složení povrchu metodou XPS na různých místech gradientního vzorku Ag nanočástic překrytých vrstvou pPTFE o tloušťce 6 nm. 72

Obr. 3.35: Fotografie kapek vody na různých místech gradientního povrchu a znázornění kontaktního úhlu (řádek nahoře) a sekvence fotografií, zaznamenaná při přiblížení a oddálení kapky v pozici 0 cm. Označení pozic odpovídá Obr. 3.25. Substrátem byla Si deska. 73

Obr. 3.36: Vývoj hystereze kontaktního úhlu v závislosti na RMS drsnosti povrchu a pozici měření na gradientním vzorku (nahoře) a změna statického, ustupujícího a postupujícího kontaktního úhlu. Substrátem byla Si deska. 74

Obr. 3.37: Vývoj statického kontaktního úhlu na gradientních površích, deponovaných na různé materiály povrchu. Značení pozic odpovídá Obr. 3.25. 75

Obr. 3.38: RMS drsnost Ag/pPTFE gradientního nanokompozitu, v závislosti na laterální pozici na vzorku (a), době vystavení místa na vzorku svazku nanočástic (b). 76

Obr. 3.39: Kontaktní úhel v závislosti na RMS drsnosti pro různé rychlosti pohybu masky během přípravy gradientních povrchů Ag/pPTFE. 77

Obr. 3.40: SEM skeny nanočástic z různých materiálů, A) Pt, B) Ti, C) Al, D) C:H, E) nylonové nanočástice. Poslední sken má odlišnou škálu 1000 nm. 78

Obr. 3.41: (nahoře) AFM skeny kompozitních vrstev nanočástice/pPTFE, A) Pt, B) Ti, C) Al, D) C:H, E) nylonové nanočástice. Sken F) hladké pPTFE vrstvy je přidán pro srovnání. (dole) Vývoj výsledné RMS drsnosti vrstev v závislosti na materiálu nanočástic. 79

Obr. 3.42: Vývoj kontaktního úhlu vody v závislosti na RMS drsnosti povrchu. 80

Obr. 3.43: SEM detaily rostlin Nelumbo nucifera (e) a Colocasia esculenta (f) [102], superhydrofobní povrchy, měřítko 20 μm. 81

Obr. 3.44: SEM sken povrchu s dvojí drsností, pohled ze strany (vlevo), pohled zeshora (vpravo). C:H + Ag nanočástice, pPTFE překryvová vrstva. 82

Obr. 3.45: Superhydrofobní povrch s dvojí drsností, sekvence měření kontaktního úhlu vody – přiblížení a oddálení kapky. 82

Obr. 3.46: SEM skeny a schémata povrchů pro studium vlivu dvojí škály drsnosti (C:H a Cu nanočástice, C:H překryvová vrstva). 83

Obr. 3.47: AFM skeny povrchů pro studium vlivu dvojí škály drsnosti (C:H a Cu nanočástice, C:H překryvová vrstva), značení sad odpovídá Obr. 3.46. 84

Obr. 3.48: Kontaktní úhel vody na površích A – D (značení odpovídá Obr. 3.46). .. 85

Obr. 3.49: Výsledky antibakteriálních testů nanokompozitů Ag/pPTFE – redukce množství bakterií Escherichia coli. Různá tloušťka překryvové vrstvy pPTFE. 88

Obr. 3.50: Časový vývoj UV-Vis měření a) Ag nanočástic, b) Ag nanočástic překrytých 10 nm pPTFE vrstvou, c) Ag nanočástic překrytých 20 nm pPTFE vrstvou při stárnutí ve vodě. Měřeno po vytažení vzorku z vody. Čas depozice nanočástic 2 minuty. 90

Obr. 3.51: Výsledky antibakteriálních testů nanokompozitů Ag+pPTFE – redukce množství bakterií Escherichia coli. Různý depoziční čas Ag nanočástic. 91

Obr. 3.52: Vývoj kontaktního úhlu na různých místech gradientního povrchu Ti/pPTFE, jako měřítko je pod gradientní povrch přiložené běžné pravítko. 92

Obr. 3.53: Počet bakterií na různých místech gradientního vzorku Ti + pPTFE. 93

Obr. 3.54: Schéma povrchu připraveného pro SERS měření (typ I). 96

Obr. 3.55: UV-Vis měření, A) Absorpční spektra Ag nanoostrůvků na pPTFE s depozičním časem 20 s až 200 s, B) Vývoj absorpčního spektra v čase (pro depozici 100 s) při skladování vzorku na vzduchu. Vlnová délka laseru (633 nm) a pravá část měřeného SERS spektra (odpovídající 1700 cm^{-1}) jsou označeny šipkami. 96

Obr. 3.56: SEM skeny Ag nanoostrůvků, depoziční čas a) 20 s, b) 50 s, c) 100 s, d) 200 s. e) AFM sken 100 nm x 200 nm pro depoziční čas 100 s, f) odpovídající výškový profil, g) výškový histogram. 97

Obr. 3.57: Schematické znázornění růstu nanoostrůvků při depozici magnetronovým naprašováním. 98

Obr. 3.58: Schéma povrchu připraveného pro SERS měření. 99

Obr. 3.59: A) Závislost SERS signálu na materiálu podložní kovové vrstvy, sklo – odpovídá SERS signálu bez kovové vrstvy B) Závislost SERS signálu na

tloušťce pPTFE, C) SERS spektra MB na optimalizovaných površích (80 nm pPTFE, Ag podložní vrstva). 100

Obr. 3.60: Závislost SERS signálu na tloušťce překryvové pPTFE vrstvy (Ag nanoostrůvky + pPTFE) 101

Obr. 3.61: UV-Vis měření a) Au nanoostrůvků a b) Ag nanoostrůvků. 104

Obr. 3.62: Srovnání UV-Vis spekter Ag a Au nanoostrůvků a Ag nanoostrůvků následně překrytých nanoostrůvky Au deponovaných 10 sekund. 104

Obr. 3.63: Vizualizace depozice nanoostrůvků Ag + Au 105

Obr. 3.64: Schematické znázornění růstu nanoostrůvků při postupné depozici dvou kovů magnetronovým naprašováním. 105

Obr. 3.65: a) schéma povrchu b) UV-Vis měření nanokompozitu Ag/pPTFE/Au. Depoziční čas Ag i Au nanoostrůvků byl vždy 10 sekund. 106

Obr. 3.66: Histogramy velikostí a) Ag, b) Au nanočástic, s vloženými SEM skeny nanočástic. 108

Obr. 3.67: UV-Vis měření a) Ag, b) Au nanočástic, deponovaných pomocí GAS, v závislosti na depozičním čase. 109

Obr. 3.68: a) schéma povrchu Au + Ag nanočástic, b) UV-Vis měření, c) SEM sken povrchu Au + Ag nanočástic. Depoziční čas Au nanočástic byl 10 minut, depoziční čas Ag nanočástic 30 s. 110

Obr. 3.69: Schematické znázornění růstu nanočásticových vrstev při postupné depozici dvou druhů nanočástic (Au a Ag). 110

Obr. 3.70: Schéma povrchu nanoostrůvky + nanočástice. 111

Obr. 3.71: UV-Vis měření Ag nanočástic deponovaných přes Ag nanoostrůvky, 40 s depozice nanoostrůvků (nahoře), 80 s depozice nanoostrůvků (dole). 112

Obr. 3.72: Schéma povrchu nanoostrůvky + nanočástice s vyznačenou oblastí interakce nanočástic. 113

Seznam tabulek

Tab. 1.1: Model plazmové polymerace: G – plynná fáze, S – substrát (podle [6]). 6

Tab. 3.1: Zastoupení skupin uhlíku v C1s píku (XPS vysokého rozlišení pro pPTFE). Do této tabulky je zahrnuto měření pro 0 nm vrstvy, což odpovídá Si substrátu. Zastoupení C-C a C-O vazeb pro toto měření je způsobeno nevelkou kontaminací Si substrátu uhlíkem, která je na zakoupených Si deskách. 46

Seznam použitých zkratek

AFM – atomic force microscopy, mikroskopie atomárních sil

CPS – counts per second, počet impulsů za vteřinu

DC – direct current, stejnosměrný elektrický proud

DCDR – drop coating deposition Raman spectroscopy, Ramanova spektroskopie kapkově nanášených povlaků

EF – enhancement factor, faktor zesílení

GAS – Gas aggregation source, plynově agregační zdroj

HDPE – High-density polyethylene, vysokohustotní polyethylen

LSPR – localized surface plasmon resonance, lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance

MB – Methylene blue, methylenová modř

MUA – kyselina 11-merkaptoundekanová

NPs – nanoparticles, nanočástice

OES – optical Emission Spectrometry, optická emisní spektrometrie

PE – polyethylen

PET – polyethylentereftalát

PE-CVD – plasma enhanced chemical vapor deposition, plazmatem aktivovaná chemická depozice z plynné fáze

PTFE – polytetrafluorethylen

pPTFE – plazmový polymer, připravený magnetronovým naprašováním PTFE terče

pNylon – plazmový polymer, připravený magnetronovým naprašováním terče Nylonu 6,6

QCM – Quartz crystal microbalance, krystalové mikrováhy nebo krystalový měřič tloušťky

RF (napětí) – radiofrekvenční napětí, používaná frekvence 13,56 MHz

RMS – root mean square, střední kvadratická odchylka

SEM – Scanning electron microscopy, skenovací elektronová mikroskopie, nebo také řádkovací elektronová mikroskopie

SERS – Surface-enhanced Raman spectroscopy, povrchem zesílená Ramanova spektrokopie

UV-VIS – ultraviolet-visible spectroscopy, ultrafialovo-viditelná spektroskopie

WCA – water contact angle, kontaktní úhel vody

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie