

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

Katedra biomedicínské informatiky

Modifikace povrchových vlastností implantátu tenkou vrstvou

Modification of implant surface properties by thin layer

Diplomová práce

Studijní program: Biomedicínská a klinická informatika Specializace: Nanotechnologie Vedoucí práce: Ing. Petr Písařík, Ph.D. Konzultant: Ing. Jan Remsa, Ph.D., Ing. Jan Mikšovský, Ph.D.

Bc. Štěpánka Tomášková



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení:	Tomášková	Jméno:	Štěpánka	Osobní číslo:	487420
Fakulta:	Fakulta biomedicínského inženýrství				
Garantující katedra:	Katedra biomedicínské informatiky				
Studijní program:	Biomedicínská a klinická informatika				

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Modifikace povrchových vlastností implantátu tenkou vrstvou

Název diplomové práce anglicky:

Modification of implant surface properties by thin layer

Pokyny pro vypracování:

Zpracujte rešerši možnosti přípravy tenkých vrstev základními i hybridními technikami. Popište jejich hlavní výhody a nevýhody. Zaměřte se hlavně na přípravu diamantu podobného uhlíku, jeho možnosti použití v medicíně, jeho vlastnosti a možnosti dopace. U připravených vrstev změřte topologii povrchu (drsnost) a povrchové vlastnosti (kontaktní úhel a povrchovou energii). Analyzujte výsledky s cílem ohodnotit vliv těchto parametrů na adheraci a proliferaci buněk (bakterií).

Seznam doporučené literatury:

[1] JELÍNEK, M., et al., Hybrid laser technology and doped biomaterials, Applied Surface Science, ročník 417, číslo 1, 2017, pp. 73-83. DOI:10.1016/j.apsusc.2017.03.103

[2] G. P. KOTHIYAL, A. SRINIVASAN, Trends in Biomaterials, ed. 1st, New York: Jenny Stanford Publishing , 2016 , DOI: 10.1201/b19906, ISBN 9780429091803

[3] SILVER, F.H., Biomaterials, medical devices, and tissue engineering: an integrated approach, ed. 1, New York: Chapman & Hall, 1994, ISBN 978-0-412-41260-8

Jméno a příjmení vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Petr Písařík, Ph.D.

Jméno a příjmení konzultanta(ky) diplomové práce:

Ing. Jan Remsa, Ph.D., Ing. Jan Mikšovský, Ph.D.

Datum zadání diplomové práce: 14.02.2023 Platnost zadání diplomové práce: 20.09.2024

> doc. Ing. Zoltán Szabó Ph.D. vedoucí katedry

prof. MUDr. Jozef Rosina, Ph.D., MBA děkan

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem "Modifikace povrchových vlastností implantátu tenkou vrstvou" vypracovala samostatně a použila k tomu úplný výčet citací použitých pramenů, které uvádím v seznamu přiloženém k diplomové práci.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů.

V Kladně dne

.....

Bc. Štěpánka Tomášková

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych tímto poděkovala vedoucímu práce Ing. Petrovi Písaříkovi, Ph.D. za cenné rady, podporu, trpělivost a také za poskytnutí zázemí a vybavení. Dále bych ráda poděkovala konzultantům Ing. Janovi Remsovi, Ph.D. a Ing. Janovi Mikšovskému, Ph.D. za rady při výzkumné práci. Ing. Martinovi Macašovi, Ph.D. za pomoc a objasnění implementované metody. Na závěr bych chtěla poděkovat rodině, která mě během studií podporovala.

ABSTRAKT

Název práce: Modifikace povrchových vlastností implantátu tenkou vrstvou

Cílem této diplomové práce bylo vytvořit program, který by napomohl předurčit vhodnost tenké vrstvy pro adheraci a proliferaci buněk za pomoci měření topologie a povrchové energie. Pro výpočet volné povrchové energie bylo nutné vytvořit kód v Matlabu, ve kterém byla použita metoda nejmenších čtverců a OWRK metoda výpočtu povrchové energie. Drsnost povrchu byla otestována v závislosti na kontaktním úhlu. Z hodnot zmíněných fyzikálních parametrů (volná povrchová energie, drsnost) nelze přesně predikovat vhodnost pro adheraci a proliferaci buněk. Interakce buňky a povrchu závisí na více parametrech a proto je potřeba se tímto výzkumem více zabývat.

Klíčová slova

Kontaktní úhel, volná povrchová energie, drsnost, biokompatibilita

ABSTRACT

The title of the Thesis: Modification of implant surface properties by thin layer

The goal of this thesis was to create a program that would help determine the suitability of a thin layer for cell adhesion and proliferation using topology and surface energy measurements. To calculate the free surface energy, it was necessary to create a code in Matlab, in which the method of least squares and the OWRK method of calculating the surface energy were used. The surface roughness was tested depending on the contact angle. Suitability for cell adhesion and proliferation cannot be accurately predicted from the values of the mentioned physical parameters (free surface energy, roughness). Cellsurface interaction depends on multiple parameters and that's why we need more research.

Keywords

Contact angle, surface free energy, surface roughness, biocompatibility

Obsah

1	Sezn	am zki	ratek, obrázků a tabulek	9
	1.1	Sezna	m zkratek	9
	1.2	Sezna	m obrázků	10
	1.3	Sezna	m tabulek	11
2	Úvoc	1		12
3	Přeh	led sou	ıčasného stavu	13
		3.1.1	Biokompatibilita	13
	3.2	Přípra	vy tenkých vrstev	14
		3.2.1	Fyzikální depozice z plynné fáze	14
		3.2.2	Chemická depozice z plynné fáze (CVD)	19
	3.3	Diama	antu podobný uhlík	20
		3.3.1	Dopace DLC	
	3.4	Konta	ktní úhel	22
		3.4.1	Metoda přisedlé kapky	22
		3.4.2	Parametry měření	
		3.4.3	Další techniky měření kontaktního úhlu	
	3.5	Volná	povrchová energie (SFE)	26
	3.6	.6 Vyhodnocování kontaktního úhlu		27
	3.7	Drsno	st povrchu	28
		3.7.1	Parametry drsnosti	
	3.8	Mikro	oskop atomárních sil	29
		3.8.1	Kontaktní režim	
		3.8.2	Přerušovaný (dynamický) režim	
		3.8.3	Bezkontaktní režim	
	3.9	Profile	ometr	33
	3.10	Vliv d	lrsnosti na kontaktním úhlu	34
	3.11	Buněč	éná adheze a proliferace	35
4	Cíle	práce		40
5	Meto	ody		41
		5.1.1	Měření a vyhodnocení kontaktního úhlu	

		5.1.2	Měření a vyhodnocení drsnosti povrchu	
		5.1.3	Hodnocení vlivu drsnosti na kontaktním úhlu	
6	Výs	ledky		46
	6.1	Vyhoo	dnocení kontaktního úhlu	46
		6.1.1	Predikce kontaktního úhlu	
	6.2	Výsle	dky vlivu drsnosti na kontaktním úhlu	49
		6.2.1	Hodnocení drsnosti	49
7	Disk	kuse		52
8	Záv	ěr		54
9	Cito	vaná li	teratura	55
Pří	loha	1: Zhod	lnocení adheze – povrchový náboj	64
Pří	loha	2: Zhod	lnocení adheze – CA, SFE, DLVO	65
Pří	loha	3: Tabu	ılka parametrů vrstev	67
Příloha 4: Naměřené kontaktní úhly			68	

1 Seznam zkratek, obrázků a tabulek

Zkratka	Význam		
PLD	Pulsed laser deposition = Pulzní laserová depozice		
AFM	Atomic force microscope = Mikroskopie atomárních sil		
DLC	Diamond like Carbon = diamantu podobný uhlík		
PET	Polyethylentereftalát		
PVD	Physical vapor deposition = fyzikální depozice z plynné fáze		
CVD	Chemical vapor deposition = chemická depozice z plynné fáze		
MBE	Molecular beam epitaxy = epitaxe molekulového svazku		
PECVD	Plasma enhanced CVD = plasmou indukovaná CVD		
SFE	Surface free energy = volná povrchová energie		
PTFE	Polytetrafluorethylen		
CA	Contact angle = kontaktní úhel		
PE	Polyethylen		
PAA	Poly(akrylová kyselina)		
PDADMAC	Poly(diallyldimethylamoniumchlorid)		
PAH	Poly(allylamin hydrochlorid)		
PSS	Poly(4-styrensulfonát sodný)		
PVAm	Poly(vinylamin)		
PEI	Polyethylenimin		
CMC	Karboxymethylchitosan		
ACP	Amorfní fosforečnan vápenatý		
P4HB	Poly-4-hydroxybutyrát		
РР	Polypropylen		
PVC	Polyvinylchlorid		

1.1 Seznam zkratek

1.2 Seznam obrázků

Obrázek 1: Metody přípravy nanomateriálů [64]	14
Obrázek 2: Vyvážený a nevyvážený magnetron [8]	17
Obrázek 3: Konfigurace systému s více magnetrony [8]	17
Obrázek 4: zobrazení paralelního (b) a sériového nanášení (a) [10]	18
Obrázek 5: Schéma PLD [87]	19
Obrázek 6: Schéma metody přisedlé kapky [72]	22
Obrázek 7: Znázornění sil během smáčení [25]	23
Obrázek 8: Jehlová metoda měření kontaktního úhlu [73]	25
Obrázek 9: Naklápěcí metoda měření [74]	25
Obrázek 10: Wilhelmyho metoda [75]	26
Obrázek 11: Graf <i>Rq</i> a <i>Ra</i> [77]	29
Obrázek 12: Silové režimy u AFM [66]	30
Obrázek 13: Režimy AFM [65]	32
Obrázek 14: rozkmitání konzole [43]	33
Obrázek 15: Profilometr – Stylus [76]	34
Obrázek 16: Rozdíl meziWenzel a Cassie/Baxter rovnicí [85]	35
Obrázek 17: Faktory ovlivňující bakteriální adhezi [48]	36
Obrázek 18: Složky pro odhad adhezní energie [48]	37
Obrázek 19: Vliv fyzikálních vlastností bakteriálních druhů [48]	38
Obrázek 20: DSA 100 [67]	41
Obrázek 21: Vyhodnocení kontaktního úhlu pomocí softwaru DSA 4	42
Obrázek 22: Parametry z Gwyddion	44
 Obrázek 23: Graf závislosti kontaktního úhlu a poměrem r pro vzorek s 0 at.%	Ag 49
Obrázek 24: Graf závislosti kontaktního úhlu a poměrem r pro 10 at.% vzorek	50

1.3 Seznam tabulek

Tabulka 1: Schéma modelů pro výpočet SFE [25]	28
Tabulka 2: Disperzní a polární složky kapalin	42
Tabulka 3: Vysvětlení členů v předchozí rovnici	43
Tabulka 4: Vysvětlení značení	43
Tabulka 5: Naměřené kontaktní úhly pro danou kapalinu	46
Tabulka 6: Hodnoty volné povrchové energie vypočítané programem DSA 4	47
Tabulka 7: Hodnoty absolutní a relativní chyby	47
Tabulka 8: Hodnoty CA Si 100	48
Tabulka 9: Hodnoty volné povrchové energie	48
Tabulka 10: Vypočtené parametry povrchu	49
Tabulka 11: Výsledné rovnice závislosti mezi CA a r u dH ₂ O	50
Tabulka 12: Výsledné rovnice závislosti mezi CA a r u diiodomethanu	51
Tabulka 13: Výsledné rovnice závislosti mezi CA a r u ethylenglykolu	51
 Tabulka 14: Přehled bakterií a povrchů a následné zhodnocení adheze- přejato z [48] 64
Tabulka 15a: Přehled studií smáčivosti a jejich účinků na adhezi- přejato z [48]	65
Tabulka 16b: Přehled studií smáčivosti a jejich účinků na adhezi- přejato z [48]	66
Tabulka 17: Parametry přípravy tenkých vrstev	67
Tabulka 18: hodnoty kontaktních úhlů pro destilovanou vodu	68
Tabulka 19: Hodnoty kontaktních úhlů pro ethylenglykol	69
Tabulka 20: Hodnoty kontaktních úhlů pro diiodomethan	70

2 Úvod

Implantáty jsou v současné době využívány jako jeden z nejúčinnějších způsobů řešení ztráty zubů a dalších kostěných struktur v těle. Tyto náhrady jsou vkládány do kosti a následně do ní zakotveny, aby se dosáhlo trvalého a stabilního uchycení. Aby byl proces implantace úspěšný, musí být implantát vybaven povrchem, který zajistí maximální integraci s kostí a minimalizuje riziko odmítnutí organismem. Kromě toho musí být povrch implantátu odolný vůči opotřebení a korozním účinkům, aby se zaručila dlouhodobá stabilita implantátu. [1]

Jednou z metod, jak dosáhnout těchto cílů, je modifikace povrchu implantátu pomocí tenkých vrstev. Tenké vrstvy jsou vrstvy materiálu s tloušťkou řádově od desítek nanometrů po jednotky mikrometrů, které se nanášejí na povrch implantátu. Tyto vrstvy mohou být vyrobeny z různých materiálů, jako jsou kovy, keramika, polymerové materiály a další. Výběr materiálu pro tenké vrstvy je klíčový pro dosažení požadovaných vlastností povrchu implantátu. Mezi výhody modifikace patří zvýšení adheze a proliferace kostních buněk, což vede k urychlení procesu integrace s kostí. Nicméně, modifikace povrchu implantátu pomocí tenkých vrstev také přináší některé nevýhody, jako jsou náklady na přípravu a aplikaci vrstev, časová náročnost procesu a omezená možnost výběru materiálu pro vrstvy. [1]

Hlavní myšlenkou této práce bylo pomocí fyzikálních parametrů predikovat vhodnost povrchu pro adheraci a proliferaci buněk. Biologické testy jsou hodně nákladné a časové náročné. Vrstvy, už jak bylo zmíněno, jsou také nákladné na přípravu a časově náročné. Proto bylo potřeba zjistit, zda by nešlo předem pomocí fyzikálních parametrů (kontaktní úhel, povrchová energie, drsnost) určit, zda je daný povrch vhodný pro následující biologické testy. Tento přístup by byl pro výzkum velice přínosný a pokud by bylo možné nahradit biologické testy za tuto metodu, byl by celý výzkumný proces daleko levnější.

Cílem této diplomové práce je poskytnout přehled současného stavu v oblasti modifikací povrchu implantátu, poskytnout popis přípravy tenkých vrstev a zhodnotit jejich výhody a nevýhody. Zpracovat přípravu diamantu podobného uhlíku a jeho použití v medicíně. Dále se práce zaměří na vyhodnocení drsnosti a povrchových vlastností u připravených vrstev za účelem ohodnotit vliv parametrů na adheraci a proliferaci buněk.

3 Přehled současného stavu

V dnešní době jsou tenké vrstvy využívány a zkoumány pro biologické využití, a to pro potahování implantátů. Za tenké vrstvy lze považovat vrstvy o tloušťce od několika desítek nanometrů až po desítky mikrometrů. Tyto vrstvy tvoří potahovou vrstvu na základním materiálu (substrátu). Tenká vrstva často mění fyzikální, chemické i mechanické vlastnosti substrátu. Využívají se zejména k povrchovým úpravám s cílem zlepšení vlastností samotného substrátu. Díky tenké vrstvě dochází ke zlepšení zejména tvrdosti, odolnosti proti opotřebení, zabránění korozi a dalším nežádoucím chemickým reakcím. Díky tenké vrstvě lze také měnit elektrické a optické vlastnosti substrátu. Následné využití této schopnosti nachází uplatnění například v elektrotechnice, optice, strojírenství, avšak největší důraz je kladen především v biomedicíně. Nejdůležitějším aspektem je, aby tenká vrstva pro implantáty byla biokompatibilní. To má za následek dokonalé zhojení mezi implantátem a okolní tkání. Implantáty jsou především určeny pro dlouhodobé využití, tudíž hraje velkou roli odolnost vůči chemickým a mechanickým

3.1.1 Biokompatibilita

Substrát přichází do těsného kontaktu s živými buňkami a tkáněmi, proto musí být tenká vrstva biokompatibilní. Obecně lze biokompatibilitu definovat jako schopnost biomateriálu plnit požadovanou funkci s ohledem na lékařskou terapii, aniž by vyvolala jakékoliv nežádoucí účinky. Je to takový materiál, který nevylučuje žádné toxické látky, které by mohli podráždit či narušit buňky. Není tedy toxický, dráždivý, karcinogenní, nepodléhá korozi ani významnému opotřebení. Pokud implantát přichází do styku s krví, nesmí způsobovat tvorbu trombů a vyvolávat imunitní reakci. Lze se setkat nejvíce s aplikací implantátů, stentů nebo systémy pro podávání léků. Biomateriály lze dělit na biotolerantní, bioinertní a bioaktivní. [4] Biotolerantní materiály jsou především z kobaltových slitin nebo korozivzdorné ocele, proto jsou z dlouhodobého hlediska pro biomedicínské aplikace nevhodné. Největším problémem tohoto materiálu je, že mohou podléhat korozi. Ionty materiálu se mohou uvolňovat a postupně přecházet do tkáně, kde mohou působit toxicky. [4] Za bioinertní materiál lze považovat např. titan, titanové slitiny, uhlíkové materiály, zirkoniumoxidovou keramiku. Tyto materiály jsou tkání zcela akceptovány a nedochází k žádným chemickým reakcím ani vzniku vazivové vrstvy. Materiály vyhovují jak kompatibilitou, tak i mechanickými vlastnostmi. [4] Bioaktivní materiály mají schopnost se spojovat s tkání. Z materiálu jsou uvolňovány fosfátové a kalciové ionty a díky nim dochází k osteogenezi. Je používána nejčastěji hydroxyapatitová keramika, bioaktivní sklokeramika, nebo bioaktivní titan. [4]

3.2 Přípravy tenkých vrstev

Tenké vrstvy lze připravit vícero technikami. Výběr techniky depozice ovlivňuje následné vlastnosti tenkého filmu. Jediný materiál může být použit pro různé aplikace a přizpůsoben vlastnostem tak, aby splňovaly požadavky pomocí různých technik. Obecně se nanomateriály připravují Top-down nebo Bottom-up metodami. [**5**]

Top-down metoda spočívá v transformaci objemového materiálu na malé nanočástice. Top-down metoda je jednoduchá na použití a poměrně rychlá. Nevýhodou je obtížnost při získávání požadované velikosti a tvaru částic. Naopak Bottom-up metoda využívá interakci hlavních komponent do větší struktury. Obecně je tvořena z atomů, molekul nebo z menších stavebních bloků. Tato metoda má potenciál vytvářet méně odpadu. Na obrázku 1 lze vidět jednoduché schéma na přiblížení zmíněných metod. [5]



Obrázek 1: Metody přípravy nanomateriálů [64]

Celkově depoziční procesy lze rozdělit na fyzikální depozice z plynné fáze (PVD) a chemické depozice z plynné fáze (CVD). [5]

3.2.1 Fyzikální depozice z plynné fáze

Jedná se o druh depozičního procesu, při kterém částice materiálu dosáhnou parní fáze a poté se usadí na substrátu jako kondenzovaný tenký film. PVD procesy se obvykle používají k nanášení tenkých filmů o tloušťce v rozmezí několika nanometrů až tisíce nanometrů. Každý PVD proces lze obecně rozdělit do tří kroků. Prvním krokem je změna skupenství materiálu. Materiál, který má být nanášen, vyžaduje změnu z pevného stavu do stavu plynné fáze napařováním, rozprašováním nebo iontovým bombardováním. Druhým krokem je samotný pohyb atomů nebo molekul od zdroje k substrátu. A třetím krokem je samotný růst filmu na povrchu. [**5**]

Dále PVD lze kategorizovat na čtyři základní procesy tepelné napařování, epitaxe molekulárního svazku, naprašování a pulzní laserová depozice. [5]

Tepelné napařování

Tepelné napařování je starší proces depozice pro tvorbu a růst tenkých filmů na povrchu pevných materiálů. Proces je stále prospěšný v současnosti a široce používaný v laboratořích. Základními kroky napařování jsou:

- Pára vzniká vystavením cílového materiálu velmi vysoké teplotě sublimací nebo varem,
- Vycházející pára z cílového materiálu je transportována k substrátu pomocí vakua,
- Dochází ke kondenzaci páry za vzniku pevného tenkého filmu na povrchu substrátu. Další opakování nanášejícího cyklu má za následek růst tenkého filmu. [5]

Proces se často provádí při vysokém vakuovém tlaku. Vakuové prostředí vytváří bezpečnou zónu pro transport odpařených atomů ze zdroje na substrát. Rozsah tlaku plynu je v rozmezí od 0,0013 Pa až $1,3 \cdot 10^{-9}$ Pa. Rychlost tepelného napařování ve srovnání s jinými technikami může být vysoká. Cívky z wolframového drátu se běžně používají jako zdroj tepla, nebo vysokoenergetický elektronový paprsek pro ohřev materiálu terče na zvýšenou teplotu. Proces napařování se provádí pomocí různých konfigurací. Jsou to epitaxe molekulárního svazku, reaktivní napařování a aktivace reaktivního napařování. [5]

Epitaxe molekulárního svazku (molecular beam epitaxy, MBE) byla objevena J. R. Arthurem a Alfredem Y. Cho v roce 1960. Jedná se o jednu z nejspolehlivějších metod nanášení tenkých vrstev založených na tepelném napařování. Rozdíl mezi MBE a napařováním je v nutnosti ultra vysokého vakua. [5]

Reaktivní napařování zahrnuje napařování atomů kovu v komoře za přítomnosti reaktivního plynu. [**5**]

Aktivace reaktivního napařování probíhá napařováním atomu z povrchu materiálu za přítomnosti plazmatu a reaguje s reaktivním plynem. Sloučeniny v komoře mají výhodu v rychlejším nanášení a zlepšení adhezních vlastností. Plazma zlepšuje rychlost reakce mezi substrátem a materiálem. [5]

Naprašování

Depozice naprašováním funguje na bázi přenosu iontů z materiálu terče na materiál substrátu pomocí argonové nebo dusíkaté plazmy ve vakuové komoře. V základním procesu naprašování je terč připojen k záporně nabité katodě a substrát ke kladně nabité anodě. Volné elektrony se urychlují směrem k anodě a srážejí se s atomy argonu a přemění je na kladně nabité ionty. Argonové ionty se urychlují směrem ke katodě a srážejí se s materiálem terče a uvolňují atomy, které se ukládají na povrchu substrátu. Mezi katodu a anodu je přiváděno stejnosměrné napětí pro udržení doutnavého výboje. [**5**]

Během procesu naprašování jsou sekundární elektrony obvykle emitovány z povrchu terče v důsledku bombardování ionty. Magnetronové naprašování využívá magnetické pole k omezení pohybu sekundárního elektronu do blízkosti materiálu terče. [**5**]

Magnetronové naprašování (Magnetron Sputtering) je jedním z procesů nanášení široké škály průmyslově důležitých povlaků. V základním procesu naprašování je terč z vodivého materiálu umístěn do vakuové komory a je na něj přivedeno vysoké záporné napětí. Poté je do vakuové komory přiveden pracovní plyn. Proces bombardování způsobuje odstranění nebo-li rozprašování atomů, které pak mohou kondenzovat na substrátu jako tenký film. Sekundární elektrony jsou také emitovány z povrchu substrátu v důsledku bombardování ionty. Tyto elektrony hrají důležitou roli při udržování Při magnetronovém naprašování magnetrony využívají skutečnosti, že plazmatu. magnetické pole konfigurované rovnoběžně se substrátem může omezit pohyb sekundárních elektronů. Magnety jsou uspořádány tak, že jeden pól je umístěn ve středové ose terče a druhý pól je tvořen prstencem magnetů kolem vnějšího okraje terče. Tímto způsobem se zvyšuje pravděpodobnost srážky ionizujícího elektronu s atomem. Zvýšená ionizační účinnost magnetronu má za následek husté plazma v cílové oblasti. To dále vede ke zvýšenému ostřelování terče ionty, to vede k vyšším rychlostem rozprašování. Výhodou je vysoká rychlost nanášení, poškození filmu je nízké. [6] [7]

Konvenční (vyvážený) a nevyvážený magnetron

Největším rozdílem mezi oběma typy magnetronu je výkon. V konvenčním magnetronu je plazma striktně omezena na cílovou oblast. Oblast husté plazmy se typicky rozprostírá asi 60 mm od cílového substrátu. Filmy pěstované na substrátech umístěné v této oblasti budou vystaveny souběžnému bombardování ionty. Substráty umístěné mimo tuto oblast budou ležet v oblasti s nízkou hustotou plazmatu. A to je obecně nedostatečný k vytváření a úpravě struktury filmu. [6] [8]

Nevyvážené magnetronové naprašování

U nevyváženého magnetronu je vnější prstenec magnetů zesílen vzhledem k centrálnímu pólu. To způsobí, že všechny siločáry nejsou uzavřeny mezi centrálním a vnějším pólem v magnetronu, ale některé směřují k substrátu. Díky tomu plazma není omezena jen na cílovou oblast, ale také zasahuje směrem k substrátu. Tento design nazvali Window a Savvides jako typ 2. Nevyvážený magnetron zajišťuje vysoký tok iontů. [6]

Uvažovali také o opačném případě typ 1, kde by centrální pól byl zesílený vzhledem k vnějšímu pólu. Siločáry, které se neuzavírají, směřují ke stěnám komory a hustota plazmatu v oblasti substrátu je nízká. Tento typ se běžně nepoužívá kvůli výsledným nízkým iontovým proudům na substrátu. Typy magnetronů lze vidět na obrázku 2. [6]



Obrázek 2: Vyvážený a nevyvážený magnetron [8]

Navzdory výhodám, které nabízejí nevyvážené magnetrony, je obtížné rovnoměrně potahovat složité součásti přijatelnými rychlostmi z jednoho zdroje. Proto bylo vyvinut systém více magnetronů, který má dvě konfigurace. Konfigurace zrcadlení, která má magnetická pole v sousedních magnetronech s identickou magnetickou polaritou. Nebo konfigurace uzavřeného pole, kde se vyskytuje opačná magnetická polarita. V zrcadleném případě jsou siločáry směrovány ke stěnám komory. Sekundární elektrony sledující tyto siločáry jsou ztraceny, což má za následek nízkou hustotu plazmatu v oblasti substrátu. Naopak v konfiguraci uzavřeného pole jsou siločáry propojeny mezi magnetrony. Ztráty na stěnách jsou nízké a substrát leží v oblasti plazmatu s vysokou hustotou. Tyto konfigurace jsou znázorněny na obrázku 3. [6]



Obrázek 3: Konfigurace systému s více magnetrony [8]

Techniky s využitím laseru

Laser neboli "Light amplification by stimulated emission of radiation" je zařízení, které generuje světlo ve formě laserových paprsků. Laserový paprsek se liší od světelného tím, že jsou jeho paprsky monochromatické a koherentní. Lasery používané při depozicích lze rozdělit podle vlnové délky na ultrafialové, viditelné, infračervené a rentgenové. Dále můžeme rozdělit lasery podle aktivního prostředí na pevnolátkové, polovodičové, plynové, kapalinové, plazmové a lasery s volnými elektrony. Nebo lze také brát v potaz časový režim provozu. Podle časového režimu se dělí na kontinuální, pulzní a kvazikontinuální. Pulzní laser je účinnější a vyznačuje se nižší spotřebou energie. [9]

Laserové depozice lze rozdělit na dva druhy technologie nanášení. Prvním typem je sériové nanášení. Sériové nanášení pokrývá sekvenčně vždy jen část substrátu. Druhým typem je paralelní nanášení, kdy se nanáší vrstva současně na celý povrch substrátu a tím vzniká kompaktní vrstva. Zmíněné dva typy nanášení jsou znázorněné na obrázku 4. Typickým příkladem paralelní technologie je pulzní laserová depozice (PLD). [10]



Obrázek 4: zobrazení paralelního (b) a sériového nanášení (a) [10]

Pulzní laserová depozice je jedna z metod nanášení tenkých vrstev organických i anorganických materiálů ve vakuovém prostoru. Velký nárůst výzkumů s metodou PLD byl zaznamenán v roce 1987. Tato metoda byla používána jako primární prostředek k vysokovýkonné depozici. Použitelnost a přijetí této metody ve výzkumu bylo zapříčiněno jednoduchostí implementace. [11]

Při metodě PLD se využívá vysoce energetických laserů, které pracují v pulzním režimu. Díky pulznímu režimu nedojde k přehřátí terče. Na ozářený materiál (terč) dopadají laserové pulzy, které poté vytvářejí plazmatický oblak. Tento oblak následně kondenzuje na substrátu. [12]

Schéma aparatury použité při pulzní laserové depozici je znázorněno na obrázku 5. Laserový paprsek prochází optickou drahou, kterou tvoří soubor čoček zrcadel, do vakuové komory. Vakuová komora je evakuována turbomolekulární vývěvou na úroveň vysokého vakua. Díky této úrovni vakua se zlepšuje volná dráha letu molekul uvolněných z terče. [12]



Obrázek 5: Schéma PLD [87]

Hlavní výhodou PLD je vysoká opakovatelnost a přesnost v nm. Podle nastavení parametrů při depozici lze také modifikovat vlastnosti a to také krystalickou strukturu připravovaných vrstev. Tloušťka vrstev se pohybuje v jednotkách nm až po několik μ m. Naopak nevýhodou je v menší rychlost depozice než CVD. PLD není vhodné pro velkoplošné depozice. [10]

3.2.2 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Při chemickém napařování se vytváří tenký film pomocí chemické reakce. CVD je složitý proces, který vyžaduje specifické podmínky, jako je teplota, tlak, koncentrace, průtoky, hmotnost, reakční rychlosti, geometrie reaktantu. Pomocí zmíněných specifických parametrů lze upravovat kvalitu filmu. Možné typy reakcí při CVD jsou pyrolýza, redukce, oxidace, tvorba sloučenin, disproporcionace a reverzibilní přenos. Tento proces zahrnuje jednoho nebo více těkavých prekurzorů transportovaných přes parní fázi za vzniku netěkavé pevné látky, která se ukládá na vhodně umístěném substrátu. Základní postupové kroky, které se vyskytují u všech typů CVD jsou:

- 1) Pohyb reaktantu v plynné fázi do reakční komory,
- 2) Chemická reakce a reakce vedoucí k tvorbě reaktivních látek,
- 3) Následný transport přes mezní vrstvu na povrch substrátu,
- 4) Adsorpce reaktantů na povrchu substrátu a vytvoření tenkého filmu,

- Desorbce těkavého vedlejšího produktu do hlavního proudu plynu přes mezní vrstvu,
- 6) Odstranění vedlejších produktů z reaktoru. [5]

CVD zahrnuje širokou škálu typů reaktorů a procesů. Aplikace určuje výběr reaktoru/procesu na základě požadavků materiál substrátu, morfologii, tloušťku a jednotnost filmu. Pro zjednodušení budou vysvětleny nejpoužívanější z nich. [5]

PECVD – plasma- enhanced CVD

PECVD je varianta CVD, která se používá k nanášení tenkého filmu z plynného do pevného skupenství na substrát. Chemická reakce probíhá po vytvoření plazmatu v komoře reaktoru a následně vede k usazování tenkého filmu na substrátu. PECVD používá elektrický zdroj energie pro generování plazmy a udržení reakčního procesu. Hlavní výhodou PECVD oproti tepelným CVD je možnost nanášení při nízké teplotě. [5]

PECVD je široce používaná v polovodičovém průmyslu k výrobě integrovaných obvodů a má mnoho použití ve fotovoltaické, optické a biomedicínské oblasti. Oxid křemičitý a nitrid křemíku jsou dielektrika, což znamená, že izolují sloučeniny. Obvykle se využívají k zapouzdření zařízení, které je poté chráněné před nečistotami nebo vlhkostí. Tato depoziční technika je také důležitá při výrobě solárních článků a fotovoltaiky. [**13**]

3.3 Diamantu podobný uhlík

Uhlík je základem nepřeberného množství různých struktur, jejichž vlastnosti závisí na typu vazby. Uhlík se vyskytuje ve třech hybridizacích a to v sp¹, sp² a sp³. Základními modifikacemi jsou diamant a grafit. Diamant je tvořen atomy uhlíku spojenými sp³ vazbami. Každý atom je v tetraedryckém uspořádání a je obklopen dalšími čtyřmi uhlíkovými atomy. Vazby mezi atomy jsou kovalentní a pevné. Struktura diamantu je vysoce uspořádaná a má nejvyšší atomovou hustotu. Vyskytuje se v přírodě, ale lze ho i syntetizovat. Rozdíl mezi diamantu podobný uhlíkem a diamantem je hlavně v uspořádanosti. DLC je neuspořádaná struktura, která ale vykazuje vlastnosti diamantu. [14]

Grafit je tvořen atomy uhlíku s sp² vazbami, krystalická soustava je uspořádána do hexagonální mřížky. Grafit se skládá z jednotlivých uhlíkových vrstev, které jsou spojeny slabou van der Waalsovou vazbou. [**14**]

Diamantu podobný uhlík, v angličtině Diamond like carbon (DLC), je třída amorfního uhlíkového materiálu, který vykazuje některé typické vlastnosti diamantu. DLC se obvykle nanáší jako povlaky na jiné materiály. Skládá se z atomů uhlíku v podílu sp² a sp³ vazeb. DLC je amorfní materiál, kde jednotlivé druhy vazeb jsou ve vrstvě náhodně rozmístěny. DLC disponuje vysokou tvrdostí, značnou odolností proti opotřebení a nízkým koeficientem tření. [14]

DLC vrstvy jsou významné svou hemokompatibilitou a biokompatibilitou. Studie cévních stentů [15] neprokazovaly výrazné negativní účinky. Kobalt-chromový stent potažený DLC vykazoval menší pravděpodobnost selhání cílové cévy než u komerčně dostupného stentu. U žádného z případů se nerozvinula trombóza ani infarkt myokardu. V kardiologii má DLC mnoho využití, např. potažení stentů, srdečních chlopní, umělých cévních náhrad. [15] Ve studii Wen Zhu a kolektiv [16] zkoumali DLC nanesené na nerezovou ocel 316L, která byla široce využívaná v lékařských, chirurgických nástrojích a lékařských materiálech pro implantáty. Ve srovnání s nepotaženou nerezovou ocelí 316L měla potažená nerezová ocel lepší schopnost osteogeneze a lepší biokompatibilitu. [16]

Povlaky DLC se využívají zvláště tam, kde je nutná kombinace snížení tření a opotřebení. V lékařství se DLC uplatňuje v chirurgických nástrojích a protetických aplikacích. DLC lze také využít v automobilovém nebo strojírenském průmyslu, kde se jedná o díly a stroje. [17]

DLC vrstvy se nanášejí pomocí metody PLD, CVD, magnetronovým naprašováním nebo iontovým bombardováním. [18] Všechny uvedené techniky byly vysvětleny v oddíle 3.2 Přípravy tenkých vrstev.

3.3.1 Dopace DLC

V některých případech je potřeba vlastnosti dále zlepšit pro dané využití. To lze dosáhnout dopováním DLC. Mezi prvky, které jsou v současné době zkoumány lze zařadit následující: B, W, Si, Ti, Ag apod. Označení dopantu obvykle bývá uvedené jako první a je oddělené od DLC pomlčkou. [**14**]

Nejnovější studie se zabývají dopací wolframem. W-DLC se vyznačuje zlepšením mechanických vlastností. Ve studii Runwai Song a kolektiv [19] zkoumali právě dopované DLC wolframem. Adheze a tvrdost DLC filmu se výrazně zlepšila dopací. Tvrdost se až třikrát zvýšila oproti nedopovanému DLC filmu. [19] Dalším prvkem je křemík. Ve studii Saad M.Fayed a kolektiv [20] byly zkoumány korozní vlastnosti. Výsledky ukázaly, že povlak Si-DLC poskytuje největší ochranu proti korozi ve srovnání s ostatními povlaky. [20] Dalším dopantem je titan. Titan je obecně velmi tvrdý, mimořádně odolný proti korozi. Ti-DLC ve studiích vykazuje velmi vysokou tvrdost. Tvrdost Ti-DLC v porovnání s W-DLC je dvakrát větší. Dalším důležitým aspektem Ti-DLC je nízký koeficient tření. [21] Důležitým dopantem je stříbro. Stříbro je antibakteriální, proto se využívá při výrobě nástrojů v lékařství. Cílem studií Ag-DLC je zhodnocení antimikrobiální účinnosti a biokompatibility. [21]

3.4 Kontaktní úhel

V případě, že jsou implantáty potažené určitou vrstvou, je důležité tyto vrstvy před samým použitím do přímé tkáně otestovat. Jednou z metod je měření kontaktního úhlu. Kontaktní úhly implantátů ovlivňují smáčivost a adhezi tkáně. Smáčivost je vlastnost, u které lze pozorovat, jak se rozlije na pevném povrchu. Kontaktní úhel je mírou smáčivosti pevné látky kapalinou. [**22**]

Galileo byl pravděpodobně první, kdo rozpoznal jevy smáčení v roce 1612. Rovnice kontaktního úhlu na ideálních plochách byla poprvé zavedena Youngem v roce 1805. Worthington byl první, kdo v roce 1881 prozkoumal tvar závěsných kapek pomocí Argandovy lampy. Dále Quincke uvedl jako první výsledky experimentálně naměřených kontaktních úhlů v sérii prací z let 1877 až 1898. **[23]**

Smáčivost pevných látek nelze obvykle stanovit přímo, a proto byla vyvinuta řada nepřímých metod. Měření kontaktního úhlu patří k přímějším měřením smáčecích vlastností pevného povrchu (Adamson, 1990). Pro přesné měření je zapotřebí homogenní a absolutně rovný povrch. Pro získání dostatečně velkého rovného povrchu navrhli Hartge et al.,1986, Ellies a Hartge, 1994 měření kontaktního úhlu pomocí přisedlé kapky na plochých skleněných podložních sklíčkách. [24]

3.4.1 Metoda přisedlé kapky

Tato metoda se často používá k přímému měření kontaktního úhlu k určení smáčivosti dané pevné látky olejem, určenou kapalinou nebo vodou. Pro toto měření je nezbytný hladký, homogenní povrch. Sestava nakreslená na obrázku 6 se používá k zachycení obrazu kapky kapaliny, která sedí na pevném povrchu, a k její následné analýze pomocí softwaru. [**26**]



Obrázek 6: Schéma metody přisedlé kapky [72]

Při tomto způsobu se kapka kapaliny umístí na povrch materiálu, čímž se v tomto případě vytvoří systém tří fází. Nabývá tvaru, který závisí na vztahu mezi volnými energiemi tří zúčastněných skupenství. Úhel, který se vyvine na třífázové přímce, se nazývá smáčivý nebo kontaktní úhel θ . Závisí na vztahu mezi třemi mezifázovými energiemi (σ); kapalina–pára (γ_{LV}), pevná látka–pára (γ_{SV}) a pevná látka–kapalina (γ_{SL}). Tento vztah je známý jako Youngova rovnice. [**25**]

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta$$

Youngova rovnice je vzorec vyvinutý anglickým fyzikem Thomasem Youngem, který se používá k definování vztahu mezi kontaktním úhlem, povrchovým napětím, povrchovou volnou energií pevné látky a mezifázovým napětím mezi kapalinou a pevným povrchem. Jednoduše řečeno, rovnice pomáhá popsat tvar a chování kapaliny, kde se na rozhraní kapalina-pára setkává s pevným povrchem. [**26**]

Tato rovnice popisuje situaci kapky kapaliny (liquid) na vodorovné podložce (solid) obklopené plynnou atmosférou (gas phase). Tato kapka může zaujímat teoreticky jakýkoliv tvar. Pokud bude kontaktní úhel v rozmezí 0 - 90 lze předpokládat, že kapalina povrch smáčí, v opačném případě nesmáčí. V případě, že kontaktní úhel je 0, hovoříme o dokonalém smáčení a úhel 180 –nesmáčení. [**26**]

Měřítkem smáčivosti je kontaktní úhel, který se obvykle určuje opticky jako úhel průsečíku obrysu kapky s rovinou povrchu. Následující obrázek 7 ukazuje kontaktní úhel vyplývající z rovnováhy sil během smáčení pevných látek podle Younga. [27]



Obrázek 7: Znázornění sil během smáčení [25]

Rovnovážný kontaktní úhel má dva extrémy. Při 0° se kapka kapaliny zcela rozprostře a vytvoří tenký (monomolekulární) film. Tomu se říká úplné smáčení. Kolem hodnoty úhlu 180° kapka tvoří kouli a dotýká se tělesa pouze v jednom jediném bodě. Tomu se říká ultrahydrofobní materiál. V závislosti na aplikaci je požadován kontaktní úhel co nejblíže minimální nebo maximální hodnotě. Obecně je tedy brán jako hydrofilní povrch

při úhlu menším než 90°. Hydrofobní nesmáčivý povrch se považuje při úhlu větším než 90°. Přesáhne-li kontaktní úhel 150° dá se považovat povrch za superhydrofobní. Příkladem materiálu s velmi vysokým kontaktním úhlem je keramika s lotosovým efektem, kterou lze čistit s malou námahou, protože voda snadno stéká. Příklad pro malý kontaktní úhel lze nalézt v průmyslu barviv a laků, který požaduje tekuté formulace, které se distribuují co nejrovnoměrněji. **[28]**

3.4.2 Parametry měření

Velikost kapky podle literatury by měla mít v rozmezí od 0,5 až 10 mm³. Pro úspěšný výzkum se musí dodržet jednotná velikost kapek. Čas od uložení kapky by měl být na každém vzorku stejný, aby bylo zamezeno případnému odpařování nebo reakci kapaliny s povrchem. Teplota kapky by se měla pohybovat v rozmezí od 20 až do 40°C. Dále je také nutné, aby povrch, na který nanášíme kapku byl hladký a homogenní. V případě hrubějšího povrchu nebudou hodnoty relevantní. Drsnost a nehomogenita povrchu významně ovlivňují hodnoty kontaktního úhlu. Měření kontaktního úhlu je mezikrokem pro určení povrchové energie pevných látek. [**29**]

3.4.3 Další techniky měření kontaktního úhlu

Další známou technikou je jehlová metoda (needle method), která umožňuje měřit postupující a ustupující kontaktní úhly. Při této metodě se jehla přiblíží k povrchu substrátu a kapalina se dávkuje pomalu, aby se zvětšil objem kapky. Jakmile se kontaktní čára mezi substrátem a kapkou zvětšuje, měří se postupující kontaktní úhel. Když je kapalina pomalu odsávána ze substrátu a kontaktní linie se stahuje, měří se ustupující kontaktní úhel. Metoda se používá zejména u superhydrofobních vzorků. Jehlová technika je znázorněna na obrázku 8. [**30**]



Obrázek 8: Jehlová metoda měření kontaktního úhlu [73]

Měření kontaktního úhlu lze také pomocí naklápěcí metody. Tato metoda je další variantou měření ustupujícího a postupujícího kontaktního úhlu a je zobrazena na obrázku 9. Kapka se umístí na povrch, dále se substrát naklání, dokud se kapka nezačne pohybovat. Naklánění lze provádět buď nakloněním stolku se vzorkem nebo nakloněním celého přístroje. Když se kapka začne pohybovat, měří se postupující kontaktní úhel v přední části kapky a vzdalující se od zadní části kapky. Metoda umožňuje určit také úhel náklonu. Úhel náklonu je úhel, pod kterým se kapka začne pohybovat. [**30**]



Obrázek 9: Naklápěcí metoda měření [74]

Wilhelmyho destička je metoda měření, která se používá pro měření povrchového napětí, ale lze ji také přizpůsobit k měření kontaktního úhlu. Měření se provádí pomocí tenzometru síly. Vzorek se ponoří do kapaliny, jak lze vidět na obrázku 10. Síla působící na vzorek se zaznamenává a na základě povrchového napětí kapaliny a rozměru vzorku se vypočte kontaktní úhel. Metoda Wilhelmyho destičky udává postupující úhel, když je vzorek ponořený, a ustupující úhel, když je vzorek vytahován nahoru. Metoda je nejvhodnější pro tenká vlákna do 7 μm, jejichž měření je u jiných metod obtížné. [**30**] [**31**]



Obrázek 10: Wilhelmyho metoda [75]

3.5 Volná povrchová energie (SFE)

SFE je jedním z parametrů, který má rozhodující vliv na smáčivost pevných látek kapalinami. Jde o důležitý parametr pro optimalizaci procesů nanášení povlaků, ale i pro jakýkoli jiný typ kontaktu pevná látka – kapalina. Smáčivost nastává, když kapalina teče nebo se rozprostírá při aplikaci na povrch pevné látky. Jednotka SFE je mJ/m². SFE pevné látky úzce souvisí se smáčivostí. Každý systém usiluje o stav volné energie, která je co nejnižší. Kapalina proto zabírá nejmenší možnou plochu povrchu při daném objemu, čím je vyšší hodnota povrchového napětí, tím víc se tvar blíží ideální kouli. Tato situace nastává například u rtuťových kapek. [**27**]

Povrchová energie je obecně popsána jako práce vykonaná při jednotkovém zvětšení plochy. Pojem povrchové napětí se používá u kapalin (Nm⁻¹). Rozdíl od povrchové energie je pouze v jednotce. Pokud bude povrchová energie nulová, bude kapka dokonalá koule. Naopak pokud je povrchová energie poměrně vysoká, kapka vytvoří dokonale rovnoměrný film. [**32**]

Výši SFE lze ovlivnit. Dobrá smáčivost a vysoká SFE jsou vyžadovány při lepení, potahování nebo při tisku. Při ochraně proti korozi a vlhkosti musí být smáčivost snížena. Zvýšení SFE má pro plastové povrchy zásadní význam. Např. při průmyslovém čištění

lze odstranit nízkoenergetické znečištění tuky nebo oleji. Poté povrch vykazuje vyšší SFE. Naopak snížení SFE lze dosáhnout potažením nízkoenergetickými látkami. Příkladem jsou kuchyňské náčiní potažené PTFE (teflonem). Pokud má pánev nižší povrchovou energii, kapičky se shluknou, naopak při vyšší povrchové energii budou kapičky vody stékat po povrchu do tenkého filmu. [27] [32]

Polární a disperzí frakce

Silné polární interakce jsou způsobeny trvalou a lokalizovanou asymetrií elektronové hustoty v molekulách. V kapalinách je nejznámějším příkladem voda, jejíž polarita je zodpovědná za vysokou SFE. Sklo je typickým příkladem silně polárního pevného povrchu. [27]

Disperzní interakce jsou obvykle slabší. Jsou výsledkem statistických fluktuací distribuce elektronové hustoty v molekule, které způsobují dočasné rozdíly v náboji na různých místech. To vede k elektrostatické přitažlivosti mezi molekulami. Některé plasty, jako je polyethylen nebo polypropylen, tvoří výhradně disperzní interakce. To je také důvodem špatné smáčivosti mnoha plastů vodou. [**27**]

3.6 Vyhodnocování kontaktního úhlu

Existuje více modelů vyhodnocování kontaktního úhlu. Fowkes byl prvním autorem vědeckého článku, ve kterém byla SFE kapalin rozdělena na interakční frakce. A na těchto interakčních frakcích byla stanovena SFE pomocí měření kontaktního úhlu. Nejčastěji se využívá model Fowkes, Owens-Wendt-Rabel & Kaelble (OWRK) nebo Extended Fowkes. Owens-Wendt-Rabel & Kaelble model vychází z Fowkes a využívá kontaktní úhly dvou kapalin se známými polárními a disperzními části SFE. Tabulka 1 poskytuje přehled modelů a jejich interakčních frakcí. [**33**]

Model	Interakční frakce SFE
Fowkes	Disperzní a nedisperzní část
OWRK	Disperzní a polární část
Wu	Disperzní a polární část
Schultz	Disperzní a polární část, měření v kapalné fázi
Oss, Good (acid-base)	Zásaditá a kyselá část
Extended Fowkes	Disperzní a polární část, část vodíkové vazby
Zisman	Žádné rozdělení na komponenty, stanovení kritického povrchového napětí
Meumann Equation of State	Žádné rozdělení na komponenty

Tabulka 1: Schéma modelů pro výpočet SFE [25]

Metoda Owens-Wendt- Rabel & Kaelble je standardní metoda pro výpočet volné povrchové energie pevné látky z kontaktního úhlu s několika kapalinami. Volná povrchová energie je rozdělena na polární a disperzní část. Tato metoda se využívá při zkoumání vlivu polárních a disperzních frakcí na smáčivost a adhezi. Pomocí metody lze hodnotit a optimalizovat povrchy např. při lakování, tisku, lepení. [**34**]

U metody Fowkes se také vypočítává volná povrchová energie pevné látky z kontaktního úhlu s několika kapalinami. Volná povrchová energie u metody Fowkes je rozdělena a disperzní a nedisperzní část. Naopak u Extended Fowkes se rozděluje na polární, část vodíkové vazby a disperzní část. Tato metoda umožňuje výpočet povrchové volné energie pevné látky z úhlu kontaktu s několika kapalinami. K určení je potřeba měření třech kapalin, přičemž jedna z kapalin musí mít polární část a část vodíkové vazby větší než 0. [**35**]

3.7 Drsnost povrchu

Drsnost povrchu je součástí struktury povrchu. Je určována odchylkami ve směru normálového vektoru reálného povrchu od jeho ideálního tvaru. Pokud jsou tyto odchylky velké, povrch je drsný. Pokud jsou malé, povrch je hladký. V povrchové metrologii je drsnost typicky považována za vysokofrekvenční krátkovlnnou složku měřeného povrchu. V praxi je však často nutné znát jak amplitudu, tak frekvenci, aby bylo zjištěno, že povrch je vhodný pro daný účel. Drsnost hraje důležitou roli při určování toho, jak bude skutečný objekt interagovat se svým prostředím. V tribologii se drsné povrchy obvykle rychleji opotřebovávají a mají vyšší koeficient tření než hladké povrchy. [36]

3.7.1 Parametry drsnosti

Parametry drsnosti profilu jsou obsaženy v britské normě BS EN ISO 4287:2000, shodné s normou ISO 4287:1997. Norma je založena na systému střední čáry. Používá se mnoho různých parametrů drsnosti. Některé parametry se používají pouze v určitých odvětvích nebo určitých zemích. Např. R_k se používá hlavně pro obložení vrtání válců. Hodnotu drsnosti lze vypočítat buď na profilu nebo na ploše. [**37**]

2D parametry charakterizují povrch na základě odchylek profilu drsnosti od střední čáry. Pro zjednodušení jsou zde vypsány pouze nejpoužívanější. Parametr drsnosti profilu R_a je běžnější, zatímco parametry drsnosti plochy poskytují významnější hodnoty. [37]

$$R_a = \frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |z(x)| dx$$

 R_a je aritmetická průměrná hodnota filtrovaného profilu drsnosti, která je určená z odchylek kolem středové čáry. [**37**]

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} z(x)^2 \ dx}$$

 R_q nebo také RMS je střední kvadratická odchylka výšky profilu od střední čáry (obrázek 11). [**37**]



Obrázek 11: Graf R_q a R_a [77]

Parametry plošné drsnosti neboli parametry 3D jsou definovány v normě ISO 25178. S_q je odmocnina střední čtvercové výšky povrchu a R_a značí aritmetický průměr výšky povrchu. [**37**]

3.8 Mikroskop atomárních sil

AFM je druh skenovacího mikroskopu, ve kterém lze dosáhnout 2D topografického obrazu povrchu vzorku. AFM má výhodu, že zobrazuje téměř jakýkoliv typ povrchu, včetně polymerů, keramiky, skla a biologických vzorků. [**39**]

Mikroskop atomárních sil vynalezli Gerd Binning et al. v roce 1986 v IBM Zurichu. Jejich původní AFM se skládal z diamantového úlomku připevněného k pruhu zlaté fólie. Diamantový hrot byl v přímém kontaktu s povrchem, přičemž interatomární van der Waalsovy síly zajišťovaly mechanismus interakce. V roce 1987 byli vynálezci za své úspěchy oceněni Nobelovou cenou za fyziku. [**38**]

AFM se skládá z konzole s malým hrotem, který interaguje se vzorkem. Tato sestava je také běžně označována jako sonda. Tato sonda je nejčastěji ve tvaru čtvercového jehlanu nebo válcového kužele. Komerčně vyráběné sondy a konzole jsou převážně z nitridu křemíku (Si₃N₄), ale přesná stechiometrie se také může lišit na výrobním procesu nebo křemíku. Poloměr zakřivení na konci pro komerční hroty je 5-10 nm. Charakteristiky povrchu lze zkoumat s velmi přesným rozlišením v rozsahu řádově nanometry až mikrometry. Typicky je horní povrch konzole potažen tenkým reflexním povrchem, obvykle ze zlata, nebo hliníku. Sonda AFM interaguje se substrátem a z něj se dostává pomocí piezokrystalu. Pohyb hrotu AFM nahoru/dolů a ze strany na stranu při jeho skenování podél povrchu je monitorován laserovým paprskem odraženým od konzole. Tento odražený laserový paprsek je sledován polohově citlivým fotodetektorem (PSPD), který snímá vertikální a laterální pohyb sondy. Jakékoliv vychýlení konzole způsobí změnu polohy laserového bodu na detektoru. Nejběžnější konfigurace fotodetektoru je kvadrantová fotodioda rozdělená na čtyři části. Jakmile je sonda v kontaktu s povrchem substrátu, lze rastrově skenovat po povrchu, aby se vytvořily informace o relativní výšce topografických prvků substrátu. [39]

Na obrázku 12 jsou silové režimy, ve kterých se vyskytují hlavní zobrazovací režimy. Jsou načrtnuty interakční síly, jak se sonda přibližuje a dotýká povrchu. Jakmile se sonda a povrch blíží k sobě, začnou van der Waalsovy síly přitahovat sondu k povrchu. Jakmile dojde ke kontaktu, síťová interakce se stane odpudivou, protože se elektronové obaly v atomech na protilehlých površích odpuzují. Na tomto obrázku jsou odpudivé síly znázorněny jako kladné a přitažlivé síly jako záporné. [**39**]



Obrázek 12: Silové režimy u AFM [66]

Při použití AFM je také třeba vzít v úvahu tuhost konzole a tvar hrotu. To znamená, jak bude konzole pružná nebo jak moc se bude ohýbat pod měnícími se silami a jak bude dobře oscilovat. Tato vlastnost je určená konstantou pružiny, známou Youngův modul. Tvar hrotu je důležitý, protože profil získaný AFM je konvolucí tvaru hrotu a topografie vzorku. Při navrhování tuhosti konzole je důležitý zákon pružnosti, neboli Hookův zákon. Hookův zákon říká, že síla potřebná k prodloužení nebo stlačení pružiny o určitou vzdálenost je úměrná této vzdálenosti. [**39**]

$$F = -kx$$

kde F je působící síla, k je konstanta pružnosti materiálu a x je vzdálenost, o kterou je konzola ohnutá.

Pro AFM je k dispozici mnoho různých zobrazovacích režimů, který poskytují řadu informací. Pro jednoduchost zde budou vypsány nejběžnější z nich. [**39**]

3.8.1 Kontaktní režim

V kontaktním režimu se hrot konzole jemně "pohybuje" po povrchu vzorku a udržuje konstantní vzdálenost mezi hrotem a povrchem. Tato vzdálenost je určena interakcí přitažlivých a odpudivých sil na povrchu vzorku. Jak je hrot přitahován blíže k povrchu přitažlivými silami, převládají rostoucí odpudivé síly, které tlačí hrot pryč od povrchu. Díky silovými interakcemi se udržuje konstantní vzdálenost mezi špičkou a povrchem přibližně 10 Å. [40]

3.8.2 Přerušovaný (dynamický) režim

Přerušovaný režim nebo také poklepávající režim je nejběžnějším dynamickým režimem používaným v mikroskopii atomárních sil. V dynamickém režimu konzole vibruje se svou rezonanční frekvencí blízko povrchu vzorku, což způsobuje, že hrot osciluje nahoru a dolů. To znamená, že sonda přichází do těsného kontaktu s povrchem pouze přerušovaně. Pomocí zpětnovazební elektroniky je vzdálenost vzorku konzole řízena udržováním konstantní amplitudy nebo fáze oscilující konzole. Během této techniky nedochází k bočním silám mezi hrotem a vzorkem, proto je rozlišení vyšší ve srovnání s klasickým kontaktním režimem. Režim klepání je vhodný pro zobrazování křehkých vzorků. [40] [41]

3.8.3 Bezkontaktní režim

Existuje několik typů AFM, které používají bezkontaktní režim. V tomto režimu se hrot vůbec nedotýká povrchu vzorku. Konzole je nastavená tak, aby vibrovala na její rezonanční frekvenci. Když hrot skenuje povrch, van der Waalsova přitažlivá síla mezi hrotem a povrchem působí na konzoli a způsobuje změny v amplitudě a ve fázi. Tyto změny jsou monitorovány systémovým servosystémem, který provádí nezbytné úpravy vstupu pro udržení konstantní vzdálenosti mezi hrotem a povrchem při zachování konstantní amplitudy. Bezkontaktní režim má výhodu v tom, že nedochází k žádnému fyzickému kontaktu, nedojde tedy ani k poškození povrchu ani hrotu sondy. Pomocí tohoto režimu lze vytvořit obrázky s vyšším rozlišením než v kontaktním a přerušovaném režimu. Následující obrázek 13 ukazuje typy módů. [**40**] [**39**]



Obrázek 13: Režimy AFM [65]

Aby bylo dosaženo režimů AFM známých jako režimy klepání, sonda přerušovaně osciluje a přivádí ji do kontaktu se vzorkem. Existují dva způsoby oscilace konzoly: přes piezo třepačku, a nebo pomocí fototermického ovládání (CleanDrive). Třepací piezo poskytuje schopnost oscilovat sondu v rozsahu frekvencí (typicky 100 Hz až 2 MHz). Fototermální buzení poskytuje čistší a stabilnější ovládání v ještě širším rozsahu frekvencí (100 Hz až 8 MHz). [42]

Přímý způsob ovládání konzolí AFM byl představen v roce 1991 pomocí fototermálního buzení. To bylo přestaveno na DriveAFM v roce 2020 jako CleanDrive. Fototermální ovládání nabízí výrazné zlepšení oproti "třepacího piezo". Třepací piezo vibruje nejen konzoli, ale také celou sestavu konzolové třísky a držáku konzoly. To zapříčiňuje rušivé vrcholy v grafu. Výška a frekvence rušivých vrcholů velmi závisí na přesném prostředí a během provozu se mohou měnit. Fototermální způsob poskytuje velmi čisté a soustředěné ovládání pouze konzole vyvoláním bimorfního ohybového efektu lokálním ohřevem konzole. K bimorfnímu ohybu dochází v důsledku různých koeficientů tepelné roztažnosti pro heterogenní materiály konzole AFM - silikonová spodní strana a kovový povlak (typicky Au nebo Al) na horní straně. Účelem je zvýšit odrazivost konzole. Níže na obrázku 14 je uveden příklad frekvenčního rozmítání konzoly ve vzduchu pomocí piezoelektrického ovládání (černá křivka) a fototermického ovládání (červená křivka). [**43**]



Obrázek 14: Rozkmitání konzole [43]

3.9 Profilometr

Profilometry mají mnoho tvarů a velikostí, ale lze je rozdělit na dva základní typy – kontaktní a optické. Kontaktní profilometry měří profil povrchu fyzickým obkreslováním povrchu dotykovým perem. Oproti tomu optické profilometry využívají odrazy světla k měření povrchových prvků v linii nebo ploše. [44]

Kontaktní profilometry měří profil povrchu lehkým tažením pera po povrchu. Špička stylusu se pohybuje v linii po povrchu a pohybuje se vertikálně přes vrcholy a údolí. Změny výšky doteku jsou elektricky zaznamenávány, čímž se vytváří měřený profil. Schéma profilometru lze vidět na obrázku 15. Hroty doteků jsou kónické s kulovým poloměrem na spodní straně. Uhel kužele a poloměr hrotu určují nejmenší rysy, které lze sledovat. Hroty jsou vyrobeny z tvrdých materiálů odolných proti opotřebení, jako například diamant nebo safír. Ruční kontaktní profilometry se běžně používají ve

strojírnách. Kontaktní profilometry mají mnoho výhod. Například nejsou tak citlivé na nečistoty a jejich přesnost nezávisí na optických vlastnostech povrchu. Jsou také méně nákladné než optické profilometry, ale mají několik omezení. Hroty doteků mohou způsobit škrábance na měkkém materiálu, zvláště když se měření opakují. V průběhu času se hroty doteku opotřebovávají a je třeba je vyměnit.[45]



Obrázek 15: Profilometr – Stylus [76]

Optické profilometry zahrnují jak 1D, 2D tak 3D zobrazení. Tato zařízení využívají světlo k měření prvků na povrchu a jejich činnost může být založena na řadě různých principů, včetně optické interference, použití konfokálních apertur apod. Optické profilometry jsou relativně velké přístroje, které se skládají ze zdroje světla, optických čoček a obrazových snímačů. Výhodou je rychlost měření. Nevýhodou bude měření průsvitných nebo vysoce reflexních povrchů kvůli odraženému světlu. [**45**]

3.10 Vliv drsnosti na kontaktním úhlu

Drsnost ovlivňuje smáčivost pevné látky a tím kontaktní úhel kapaliny a také adhezi.

Vztah mezi drsností a smáčivostí byl definován již v roce 1936 Wenzelem, který prohlásil, že přidání drsnosti povrchu zvýší smáčivost. Wenzel stanovil následující jednoduchý vztah mezi drsností a kontaktním úhlem:

$$cos\theta^* = r cos\theta$$

 θ^* je naměřený kontaktní úhel. θ je kontaktní úhel, který by existoval na hladkém povrchu stejného materiálu a odpovídá ideálnímu kontaktnímu úhlu podle Youngovy rovnice. *r* značí poměr drsnosti. Poměr drsnosti je definován jako poměr mezi skutečnou

a předpokládanou plochou. Když poměr drsnosti se rovná 1, jedná se o hladký povrch. [47]

Když je r větší než 1, jedná se o drsný povrch. Wenzelova rovnice je založená na předpokladu, že kapalina zcela pronikne do drážek drsnosti. Wenzelovu rovnici lze aplikovat jen omezeně, protože při nízkém smáčení nejsou obvykle všechny prohlubně drsného povrchu vyplněny kapalinou. Cassie a Baxter formulovali následující vztah pro stav, kdy jsou pouze části povrchu v kontaktu s kapalinou:

$$cos\theta^* = rfcos\theta + f - 1$$

kdy f značí podíl skutečně smáčené plochy. Grafický rozdíl mezi těmito dvěma rovnicemi je znázorněno na obrázku 16. [46]



Obrázek 16: Rozdíl meziWenzel a Cassie/Baxter rovnicí [85]

Parametry a způsoby měření drsnosti jsou uvedeny v předchozí kapitole. Poměr drsnosti lze vypočítat pomocí následující rovnice:

$$r = 1 + \frac{S_{dr}}{100}$$

Kde S_{dr} označuje poměr mezi mezifázovou a promítanou plochou. S_{dr} lze vypočítat následující rovnicí:

$$S_{dr} = \frac{(textured \ surface \ area) - (cross \ sectional \ area)}{cross \ sectional \ area} \cdot 100$$

Textured surface area je plocha povrchu s texturou a cross sectional area označuje plochu průřezu. Pokud r = 1 jedná se o hladký povrch, když bude r > 1 vyznačuje drsný povrch. [46]

3.11 Buněčná adheze a proliferace

Interakce cizího materiálu implantátu a živé tkáně na buněčné úrovni může způsobit prodloužené hojení nebo v horším případě nepřijetí implantátu v těle. Buněčná proliferace znamená novotvorbu buněk. Vzhledem k zavádění implantátů do tkáně, je potřeba, aby implantáty proliferovaly s okolní tkání. Zároveň je důležitá také adheze. Adheze je schopnost materiálu přilnout k okolní tkáni. Pokud tomu tak není, implantát

nebude přijat tkání v těle a může způsobit nežádoucí reakce. Titan se běžně používá pro implantáty kvůli jeho odolnosti proti korozi a schopnosti osteointerakce. Ve studii Michaela Levina a spol [47], publikované v roce 2022, prokázali, že během týdnů nebo měsíců se kostní tkáň spojí účinněji s titanovými implantáty s drsným povrchem ve srovnání s povrchy hladkými. [47]

Existuje mnoho faktorů ovlivňujících proces ulpívání bakterií na povrchu. Bakteriální charakteristiky (např. složky buněčné stěny, pohyblivost) a nebo také typ živin mohou celkově ovlivnit přilnutí. Povrchové vlastnosti substrátu, jako je hustota povrchového náboje, smáčivost, drsnost, tuhost a topografie povrchu, jsou také považovány za důležité faktory řídící počáteční bakteriální adhezi (obrázek 17). [**48**]



Obrázek 17: Faktory ovlivňující bakteriální adhezi [48]

Hustota povrchového náboje je jednou z důležitých vlastností povrchu, která může určovat přilnavost bakterií na povrchy. Podle Rennera a Weibela (2011) jsou van der Waalsova síla a elektrostatické interakce jednou z hlavních sil při adhezi bakterií na povrchu materiálu. Bakterie mají obvykle čistý negativní náboj díky karboxylovým, aminovým a fosfátovým skupinám na povrchu jejich buněčné stěny. Často byla pozorována větší adheze na kladně nabitých površích. [49] Od té doby byla podobná pozorování testována na různých bakteriích a površích. Například Zhu a kol. [50] prokázali větší adhezi Pseudomonas, Escherichia coli a Staphylococcus aureus na pozitivně nabité povrchy polyakrylové kyseliny a poly(diallyldimethylamoniumchloridu). Zvýšená bakteriální adheze na kladně nabitých površích byla také pozorována u P. aeruginosa na jiném typu pozitivně nabitých poly(allylamin hydrochloridu) vícevrstev ve srovnání s negativně nabitými poly(styren sulfonátovými) vícevrstvami. [51] Četné studie prokázaly, že negativně nabité povrchy snižují přilnavost bakterií k jejich povrchu. Některé studie prokázaly ale smíšené výsledky, proto výzkumy na toto téma ještě pokračují. V tabulce 14 v příloze 1 lze vidět, jaký mikroorganismus byl pozorován s jakým materiálem. [48]

Smáčivost povrchu hraje klíčovou roli při podpoře ulpívání bakterií na povrchu. Smáčivost povrchu je vlastností, která řídí interakce mezi pevnou a kapalnou fází v biologických systémech. Pro vysvětlení vztahu mezi povrchovou energií a bakteriální adhezí byly použity různé modely. Tyto modely vycházejí z přístupů založených na Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) a termodynamice. Adhezní energii lze odhadnout jako součet Lifshitz-van der Waalsových interakcí, elektrických dvojvrstvých interakcí a často silných acidobazických interakcí. Výsledná negativní volná energie podporuje ulpívání bakterií, zatímco pozitivní volná energie ji může inhibovat. Obrázek 18 znázorňuje všechny interakce pro odhad adhezní energie. [**48**]



Obrázek 18: Složky pro odhad adhezní energie [48]

Technické materiály a povrchové úpravy mohou vést k extrémním kontaktním úhlům s vodou – buď superhydrofóbním nebo superhydrofilním povrchům, které mohou omezit adhezi. V roce 2020 ve studii [52] S. aureus na superhydrofóbní povrchy byla vážně narušena adheze. Podobně byla výrazně snížena adheze E. Coli na superhydrofilní povrchy. [53] Studie týkající se povrchové smáčivosti a jejich účinků na bakteriální adhezi jsou shrnuty v tabulce 15 příloze 2. [48]

Dalším povrchovým parametrem je drsnost. Vliv drsnosti povrchu na bakteriální adhezi byl rozsáhle zkoumán. Drsnost povrchu zvyšuje povrchovou plochu dostupnou pro uchycení bakterií a poskytuje oporu pro adhezi. [54] Kromě toho mohou drsné povrchy poskytnout ochranu bakteriím a tím i eliminují oddělení navázaných bakterií. Obecně lze říci, že se zvyšující se drsností povrchu se zvyšuje i bakteriální adheze. [55] Adheze u Staphylococcus epidermidis, P. aeruginosa a Ralstonia pickettii na drsnějších površích s většími plochami byla ve srovnání s hladšími povrchy výrazně vyšší. [56]

Některé studie také navrhovaly myšlenku prahové aritmetické průměrné drsnosti (R_a) 0,2 µm. Například studie in vitro tvrdila, že prahové hodnoty pro adhezi S. mutans a Streptococcus sobrinus k povrchům kompozitní pryskyřice byly odhadnuty mezi 0,15 a 0,35 µm. [57] Jiné studie však obsahují zjištění, která existenci takového prahu vyvracejí. Existence prahové hodnoty drsnosti je tedy v současnosti diskutabilní. [48]

Topografií povrchu lze také ovlivnit adhezi buněk. Stručně řečeno, povrchy s charakteristickým rysem o rozměru větším než jedna bakterie poskytují větší dostupnou kontaktní plochu a úkryt pro mikroorganismus, což vede ke zvýšenému uchycení bakterií. [58] Mnoho povrchů s menším rozměrem než je jeden mikroorganismus vykazovalo sníženou bakteriální adhezi. [59]

Smáčivost povrchu a drsnost/topografie jsou reprezentativní vlastnosti povrchu, které spolu korelují. Obecně platí, že když se drsnost povrchu na hydrofobním povrchu zvýší, malé vzduchové kapsy se mohou zachytit v pórech a drážkách povrchu (jak je znázorněno na obrázku 19). Kapaliny spočívající na tomto rozhraní nejsou schopny proniknout do drážek povrchu. Tento jev se nazývá Cassie-Baxterův stav. P. aeruginosa nebyla schopna kolonizovat superhydrofóbní povrch. Naproti tomu S. aureus úspěšně kolonizoval jak na leštěném, hydrofilním povrchu, tak na superhydrofóbním povrchu s větším úspěchem. Tyto protichůdné výsledky lze přičíst fyzikálním vlastnostem bakteriálních druhů. S. aureus má kulovitý tvar, který může vyžadovat menší povrch k navázání ve srovnaní s tyčinkovitou bakterií jako je P. aeruginosa nebo E. coli. [**48**]



Obrázek 19: Vliv fyzikálních vlastností bakteriálních druhů [48]

V další studii uvedly, že drsnost a topografie povrchu jsou obecně jako rozhodující parametry pro adhezi buněk. Zdrsnění zvětšuje plochu dostupnou pro přilnutí bakterie a zároveň ji chrání. Povrchová energie je též důležitým faktorem při počáteční adhezi a je obecně známo, že minimální relativní adheze k povrchům nastává při povrchových

energiích v rozmezí od 20 mN/m do 30 mN/m. Materiály s vysokou povrchovou energií jsou převážně hydrofilní, často negativně nabité a náchylné ke kontaminaci. **[60**]

4 Cíle práce

Hlavním cílem této práce je vytvoření kódu v Matlabu pro výpočet volné povrchové energie pevné látky a vyhodnotit drsnost povrchu. Tyto parametry jsou důležité pro následnou analýzu vlivu parametrů na adheraci buněk bakterií. Pro splnění výše uvedených cílů byly definovány podcíle této práce:

- Zpracovat metody přípravy tenkých vrstev a popsat jejich výhody a nevýhody. Dále uvést přípravu diamantu podobného uhlíku a jeho možnosti využití v medicíně, možnosti dopace.
- Změřit topografii povrchu a povrchové vlastnosti u předem připravených vrstev.
- Vytvořit kód v Matlabu pro výpočet volné povrchové energie, dále zanalyzovat drsnost povrchu v programu Gwiddion a následně vypočítat parametry drsnosti.
- Na závěr zhodnotit výsledky parametrů a jejich vliv na adheraci buněk.

5 Metody

V rámci diplomové práce byly testovány vzorky tenkých vrstev připravených v posledních dvou letech na Fyzikálním ústavu AV ČR v.v.i. v Laboratoři tenkovrstvých materiálů. Vrstvy byly připraveny hybridní technikou spojující dvě techniky přípravy – pulzní laserovou depozici a magnetronové naprašování.

Vrstvy byly připraveny hybridními systémy kombinující PLD s magnetronovým naprašováním (PLD+MS – všechny vrstvy kromě Ag-DLC) nebo duální pulsní laserovou depozicí (vrstvy Ag-DLC). Pro PLD byl použit excimerový laser KrF (Compex 205F-Coherent inc.) s vlnovou délkou 248 nm (stopa na terči 4,25 mm², hustotou laserové energie na terči 5 J/cm²) a pro MS magnetron (2 in. K. J. Lesker). Substrát byl ve vzdálenosti 50 mm od laserového terče a 140 mm od magnetronového terče. Substráty (podložní sklo) byly před vložením do vakuové komory ultrazvukově vyčištěny v acetonu, toluenu a etanolu a vysušeny na vzduchu. Poté před depozicí ještě vyčištěny radiofrekvenčním výbojem (RF) po dobu 2 min při výkonu 100 W v atmosféře argonu 5 Pa. Základní vakuum depozičního systému bylo 2-5×10⁻⁴ Pa. Vrstvy byly deponovány v argonu, dusíku nebo kyslíku při pokojové teplotě. Podrobnosti jsou uvedeny v příloze 3.

5.1.1 Měření a vyhodnocení kontaktního úhlu

První část výzkumu se odehrávala na Fyzikálním ústavu Akademie věd České Republiky. Nejdříve byla naměřena data kontaktních úhlů pod dohledem pana Ing. Jana Mikšovského, Ph.D. na přístroji DSA 100 od firmy Krüss, který lze vidět na obrázku 20.



Obrázek 20: DSA 100 [67]

K tomuto výzkumu bylo použito 5 kapalin, a to destilovaná voda, ethylenglykol, diiodomethan, glycerol a genzylalkohol. Tyto kapaliny bylo zapotřebí najít v databázi kapalin a vhodnou vybrat. Všechny kapaliny byly vybrány z databáze Ström G. Kapaliny z databáze lze vybrat také s ohledem na metodu výpočtu volné povrchové energie. Pro tento výzkum byla použitá OWRK metoda. Následující tabulka uvádí hodnoty, které byly využity pro následný výpočet.

kapalina	$\gamma_P mJ/m^2$	$\gamma_D mJ/m^2$	γmJ/m ²
destilovaná voda	51,00	21,80	72,80
diiodomethan	0,00	50,80	50,80
ethylen glykol	16,80	30,90	47,70
glycerol	26,40	37,00	63,40
benzylalkohol	9,90	29,00	38,90

Tabulka 2: Disperzní a polární složky kapalin

Měření bylo prováděno na čtyřech různých místech destičky pro každou ze tří kapalin. Objem kapky bylo 0,5 μl. Měření bylo prováděno metodou přisedlé kapky viz. Kapitola 5.4.1. Kontaktní úhel byl určen jako průměrná hodnota ze čtyř měření a poté byla vypočtena volná povrchová energie každé vrstvy pomocí softwaru DSA 4. Tento software je schopný vypočítat volnou povrchovou energii pevných látek z naměřených hodnot pomocí různých metod. Před samotným vyhodnocením kontaktního úhlu bylo nutné vyznačit a upravit baseline (růžová linka na obrázku 21). Na následujícím obrázku lze vidět, jak přístroj detekuje tvar kapky.



Obrázek 21: Vyhodnocení kontaktního úhlu pomocí softwaru DSA 4

Pro ověření byl vytvořen kód v programu Matlab. Pro výpočet volné povrchové energie ze tří kapalin byla využita lineární metoda nejmenších čtverců a následující rovnice, která charakterizuje OWRK metodu.

$$\gamma_{LV}(1+\cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P})$$

Tabulka 3: Vysvětlení členů v předchozí rovnici

γ_{LV}	Celková složka kapaliny	
cosθ	Kosinus naměřeného kontaktního úhlu	
γ_S^D	Disperzní složka pevné látky	
γ_S^P	Polární složka pevné látky	
γ_L^D	Disperzní složka kapaliny	
γ_L^P	Polární složka kapaliny	

Lineární metoda nejmenších čtverců je standardní přístup v regresní analýze k aproximaci řešení přeurčených soustav rovnic. Výsledné řešení má minimalizovat součet čtverců odchylek vůči každé rovnici. Následující rovnice charakterizuje obecnou rovnici metody nejmenších čtverců.

$$x_{LS} = (X^T X)^{-1} \cdot X^T \cdot z$$

Na tuto obecnou rovnici byla vsazena naše data. Zde je uveden krok po kroku.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} + \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D})$$
$$z = x_1 \alpha + x_2 \beta$$

Tabulka 4: Vysvětlení značení

$z = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta)$	$x_1 = 2\sqrt{\gamma_L^P}$	$\alpha = \sqrt{\gamma_S^P}$
	$x_2 = 2\sqrt{\gamma_L^D}$	$\beta = \sqrt{\gamma_S^D}$

Následně bylo zapotřebí vytvořit matice Z a X. V matici Z jsou zahrnuta všechna pozorování a v matici X všechny známé konstanty kapaliny.

$$Z = \begin{bmatrix} z^{1} \\ z^{2} \\ \vdots \\ \vdots \\ z^{n} \end{bmatrix} \qquad \qquad X = \begin{bmatrix} x_{1}^{1} x_{2}^{1} \\ x_{1}^{2} x_{2}^{2} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ x_{1}^{n} x_{2}^{n} \end{bmatrix}$$

Poté už vše jen bylo dosazeno do obecné rovnice lineární metody nejmenších čtverců a následně byl spuštěn kód, který vypočítal hodnotu volné povrchové energie $\sqrt{\gamma_s^P} a \sqrt{\gamma_s^D}$. Výsledky bylo nutné umocnit na druhou, aby se rovnal výsledné hodnotě volné povrchové energie.

5.1.2 Měření a vyhodnocení drsnosti povrchu

Pro analýzu drsnosti povrchu bylo použit program Gwyddion. Gwyddion je open source program pro vizualizaci a analýzu dat SPM (scanning probe microscopy). Primárně je určen pro analýzu výškových polí získaných technikou rastrovací sondové mikroskopie (AFM, STM, SNOM, MFM). Gwyddion podporuje velkou řadu datových formátů. Pro tuto práci byly použity vzorky měřené na AFM.

V programu Gwyddion byla použita funkce Statistické veličiny, která vypisuje velké množství informací o daném vzorku. Na obrázku 22 lze vidět výčet parametrů funkce.



Obrázek 22: Parametry z Gwyddion

Nejprve bylo zkontrolováno, zda se jedná o vzorek 50×50 μ m. Poté byla použita hodnota plochy povrchu a promítnuté plochy a tyto hodnoty byly použity pro výpočet hodnoty S_{dr} .

Následující rovnice znázorňuje poměr drsnosti.

$$r = 1 + \frac{S_{dr}}{100}$$

Ukázkový výpočet:

$$S_{dr} = \frac{2512 - 2500}{2500} \cdot 100$$
$$S_{dr} = 0,0048 \cdot 100 = 0,48\%$$
$$r = 1 + \frac{0,48}{100}$$

r = 1,0048

5.1.3 Hodnocení vlivu drsnosti na kontaktním úhlu

Vliv drsnosti na kontaktním úhlu lze predikovat pomocí následující rovnice:

$$cos\theta^* = r \cos\theta$$

 θ^* značí naměřený kontaktní úhel,

 θ značí kontaktní úhel, který by existoval na hladkém povrchu.

Pro tuto část výzkumu bylo k dispozici celkem 6 vzorků Ag-DLC na Si 100 (stříbrem dopovaný DLC) s různým obsahem stříbra (0 at.%, 1 at.%, 2,44 at.%, 3,49 at.%, 4,9 at.%, 9,34 at.%). Nejprve byl vypočítán kontaktní úhel pro hladký povrch dle rovnice výše. Poté byly do stejné rovnice vsazeny hodnoty r měnící se vždy o jednu tisícinu. Rozmezí hodnot r bylo od 1 do 1,03.

6 Výsledky

6.1 Vyhodnocení kontaktního úhlu

Prvním výsledkem byly naměřené hodnoty kontaktního úhlu pomocí přístroje DSA 100. Tabulka znázorňuje kontaktní úhly každého měření pro určitou kapalinu. Podrobnější tabulku lze nalézt v příloze 4. Vzorky, které byly superhydrofilní, byly vyškrtnuty. V následující tabulce jsou výsledné kontaktní úhly, s kterými se poté dále počítá.

Vrstva	CA destilovaná voda	CA	CA diiodomethan
	[°]	Ethylenglykol	[°]
		[°]	
SDLC 7	32,9	19,4	38,7
SDLC 8	52,0	41,8	40,0
SDLC 9	51,8	40,6	39,5
SDLC 10	51,5	38,1	38,1
SDLC 11	42,4	34,0	36,1
SDLC 12	77,4	31,4	20,3
SDLC 14	64,2	33,1	30,8
SDLC 18	46,2	65,9	37,4
SDLC 19	31,5	70,0	19,6
SDLC 21	63,9	40,0	12,6

Tabulka 5: Naměřené kontaktní úhly pro danou kapalinu

Dále pomocí metody lineárních nejmenších čtverců vysvětlené v kapitole 5.1.1 byla vypočtena volná povrchová energie pevné látky. Hodnoty volné povrchové energie lze vidět v tabulce 6.

Vrstva	$\gamma_s [mJ/m^2]$	$\gamma_S^P [mJ/m^2]$	$\gamma_S^D [mJ/m^2]$
SDLC 7	59,7	24,3	35,4
SDLC 8	49,5	14,6	34,9
SDLC 9	49,9	14,7	35,2
SDLC 10	50,7	14,7	36
SDLC 11	54,9	18,7	36,2
SDLC 12	49,9	2,8	47,1
SDLC 14	49,3	8	41,3
SDLC 18	46,6	14,9	31,7
SDLC 19	52,1	17,2	34,9
SDLC 21	51,5	6,2	45,3

Tabulka 6: Hodnoty volné povrchové energie vypočítané programem DSA 4

Jak lze vidět v tabulce 7, je poměrně rozdílná hodnota volné povrchové energie vypočtené z Matlab kódu s porovnáním vypočtené softwarem DSA 4. Je zde uvedena absolutní a relativní chyba. Bylo zjištěno, že opravdu drsnost povrchu ovlivňuje kontaktní úhel. Tak velké relativní chyby byly zapříčiněny právě drsností povrchu, ale také nepřesností měření.

	Matlab		DS	SA 4	Abs. ch	yba	Rel. chy	/ba
Vrstva	γ_S^P [mJ/m ²	γ_S^D [mJ/1	γ_S^P [m]	γ_S^D [mJ/	γ_S^P	γ_S^D	γ_S^P	γ_S^D
SDLC 7	24,3	35,4	27,6	32,5	3,3	2,9	12%	9%
SDLC 8	14,6	34,9	25,2	22	10,6	12,9	42%	59%
SDLC 9	14,7	35,2	24,2	22,7	9,5	12,5	39%	55%
SDLC 10	14,7	36	24	23,6	9,3	12,4	39%	53%
SDLC 11	18,7	36,2	21,9	33	3,2	3,2	15%	10%
SDLC 12	2,8	47,1	2,9	46,7	0,1	0,4	3%	1%
SDLC 14	8	41,3	9	39,7	1	1,6	11%	4%
SDLC 18	14,9	31,7	20,2	26,4	5,3	5,3	26%	20%
SDLC 19	17,2	34,9	24,9	27,7	7,7	7,2	31%	26%
SDLC 21	6,2	45,3	7,6	42,7	1,4	2,6	18%	6%

Tabulka 7: Hodnoty absolutní a relativní chyby

Dále byl měřen kontrolní vzorek podložky z křemíkového waferu s orientací (100) – dále jen Si 100. Do kontrolního měření byly zahrnuty další dvě kapaliny – glycerol a benzylalkohol. Pro každou kapalinu byly naměřeny 4 hodnoty kontaktního úhlu. Tento vzorek sloužil k ověření metody výpočtu v Matlabu. Následující tabulka ukazuje hodnoty kontaktních úhlů.

Kapalina	CA [°]				
glycerol	43,4	44,6	43,7	44,4	
benzylalkohol	22,4	20,7	20,7	20,1	
diiodomethan	58,2	49,1	53,3	50,3	
ethylenglykol	35,5	35,5	33,2	32,7	
destilovaná voda	54,9	53,6	58,7	55,5	

Tabulka 8: Hodnoty CA Si 100

Bylo ověřeno, že touto metodou lze vypočítat volnou povrchovou energii. Relativní chyba u polární složky vyšla 2% a disperzní 6%. V tabulce 9 lze vidět hodnoty vypočtené softwarem DSA 4 a v Matlabu.

DSA 4 - OWRK	$\gamma_S^P = 15.9 \text{ mJ/m}^2$
	$\gamma_S^D = 28,0 \text{ mJ/m}^2$
Matlab kód	$\gamma_S^P = 16.8 \text{ mJ/m}^2$
	$\gamma_S^D = 28.5 \text{ mJ/m}^2$

Tabulka 9: Hodnoty volné povrchové energie

6.1.1 Predikce kontaktního úhlu

Dále byla prozkoumána myšlenka o predikci kontaktního úhlu pro neznámou kapalinu. Pro tento výzkum byla použita vypočtená volná povrchová energie pro vzorky Si 100. Pro výpočet byly použity 4 kapaliny a to destilovaná voda, diiodomethan, benzylalkohol a glycerol. Po výpočtu volné povrchové energie ze zmíněných 4 kapalin byly použity hodnoty polární a disperzní složky a predikoval se kontaktní úhel pro 5. kapalinu ethylenglykol. Výpočet volné povrchové energie pro 4 kapaliny vyšly hodnoty $\gamma_S^P = 17,3$ mJ/m² a $\gamma_S^D = 29,4$ mJ/m². I přes to, že se jedná o stejné vzorky, lze vidět větší rozdíl mezi výsledky pro 3 kapaliny a pro 5 kapalin, které jsou uvedené v tabulce 7. Poté i zpětná predikce kontaktního úhlu pro kapalinu ethylenglykol nebyla přesná. Výsledek pro predikovaný kontaktní úhel byl 12,14°. Ve skutečnosti hodnoty kontaktního úhlu pro ethylenglykol byly daleko vyšší a lze je vidět v Tabulce 5. Tento přístup by zlehčil budoucí výzkumy, ale není přesný. Už na první pohled lze vidět, že čím víc kapalin k výpočtu volné povrchové energie je použito, tím bude přesnější výsledek.

6.2 Výsledky vlivu drsnosti na kontaktním úhlu

Nejprve byla vypočtena hodnota S_{dr} a r. Vzorový výpočet je uveden v kapitole 5.1.2. V tabulce 10 jsou znázorněny vzorky a vypočítané parametry drsnosti.

Název vzorku	Obsah stříbra	Hodnota plochy	Poměr drsnosti r
	[at.%]	S _{dr} [-]	[-]
DLC 23_0	0	0,0004	1,0004
DLC 38_1	1,07	0,0016	1,0016
DLC 37_2	2,44	0,004	1,004
DLC 33_3	3,49	0,0068	1,0068
DLC 31_5	4,90	0,0016	1,0016
DLC 27_10	9,34	0,0156	1,0156

Tabulka 10: Vypočtené parametry povrchu

6.2.1 Hodnocení drsnosti

Destilovaná voda

Díky změně hodnoty r lze predikovat změnu kontaktního úhlu. U vzorku DLC_23_0 s 0 at.% obsahem stříbra lze vidět, že zvyšováním poměru drsnosti se lineárně snižuje hodnota kontaktního úhlu. Na obrázku 23 je vyznačena závislost mezi poměrem r a kontaktním úhlem.



Obrázek 23: Graf závislosti kontaktního úhlu a poměrem r pro vzorek s 0 at.% Ag

Naopak u vzorku s 10 at.% obsahem Ag lze vidět nárůst kontaktního úhlu o $0,25^{\circ}$ (obrázek 24). Tabulka 11 ukazuje výsledné rovnice závislostí mezi kontaktním úhlem a poměrem *r*.



Obrázek 24: Graf závislosti kontaktního úhlu a poměrem r pro 10 at.% vzorek

0 at.% Ag	y = -13,5500x + 90,255
1,07 at.% Ag	y = -0,0117x + 78,431
2,44 at.% Ag	y = 0,0008x + 90,796
3,49 at.% Ag	y = -0,0009x + 89,107
4,90 at.% Ag	y = 0,0021x + 92,095
9,34 at.% Ag	y = 7,8282x + 89,950

Tabulka 11: Výsledné rovnice závislosti mezi CA a r u dH₂O

Hodnocení bylo provedeno i pro další dvě kapaliny a to pro diiodomethan a ethylenglykol. Zvýšením poměru drsnosti u diiodomethanu se snižuje kontaktní úhel jak pro vzorek s 0 at.% Ag i s 10 at.% Ag. Jedná se o necelé 2°. Lineární rovnice pro vzorky jsou uvedeny v tabulce 12.

0 at.% Ag	y = -0,0586x + 44,886
1,07 at.% Ag	y = -0,0519x + 48,237
2,44 at.% Ag	y = -0,0491x + 49,746
3,49 at.% Ag	y = -0,0509x + 48,796
4,90 at.% Ag	y = -0,0486x + 50,028
9,34 at.% Ag	y = -0,0535x + 47,386

Tabulka 12: Výsledné rovnice závislosti mezi CA a r u diiodomethanu

U ethylenglykolu také vyšel pokles hodnoty kontaktního úhlu a to o necelé 2°. Pokles o necelé 2° vyšlo jak pro 0 at.% tak 10 at.% obsah Ag.

Tabulka 13: Výsledné rovnice závislosti mezi CA a r u ethylenglykolu

0 at.% Ag	y = -0,0498x + 49,372
1,07 at.% Ag	y = -0,0700x + 39,987
2,44 at.% Ag	y = -0,0627x + 43,015
3,49 at.% Ag	y = -0,0655x + 41,810
4,90 at.% Ag	y = -0,0673x + 41,080
9,34 at.% Ag	y = -0,0694x + 40,247

7 Diskuse

Cílem této práce bylo vytvořit kód v Matlabu pro výpočet volné povrchové energie pevné látky, vypočítat parametry drsnosti povrchu a následně tyto parametry analyzovat s cílem ohodnotit vliv uvedených parametrů na adheraci buněk.

Výpočet volné povrchové energie úzce závisí na počtu použitých kapalin. Většina autorů článků používá dvě nanejvýš tři kapaliny. Bylo ale zjištěno, že čím více kapalin bylo k dispozici, tím byl přesnější výpočet volné povrchové energie. Pro připravené vrstvy byla zjištěna větší relativní chyba než bylo očekáváno. Proto pro kontrolu metody byl změřen kontrolní vzorek křemíkový waferu Si 100. Pro kontrolní vzorek bylo použito více kapalin než pro připravené vrstvy a byla potvrzena teorie, že čím více kapalin použijeme, tím bude výpočet přesnější. Všechny výsledky z Matlab kódu byly porovnány s výsledky z programu DSA 4. U kontrolního vzorku byla relativní chyba u polární složky 2 % a disperzní 6 %. Což vede k závěru, že touto metodou lze počítat volnou povrchovou energii, ale chybovost závisí na počtu kapalin a také na přesnosti při měření. Dále byla otestována závislost mezi kontaktním úhlem a drsností. Vzorek s 0% obsahem Ag u destilované vody vykazoval zvýšení kontaktního úhlu, naopak u vzorku s 10% Ag se kontaktní úhel lineárně snižoval. U dalších dvou kapalin se kontaktní úhel lineárně snižoval.

Dále byla otestována myšlenka predikce kontaktního úhlu pro neznámou kapalinu. Myšlenka, že po výpočtu volné povrchové energie, by bylo možné dopočítat, jak se bude chovat povrch s neznámou kapalinou, by bylo usnadnění pro výzkumnou sféru. Bohužel ale tuto myšlenku nebylo možné potvrdit. Jak už bylo zmíněno, kontaktní úhel je ovlivněn drsností povrchu, přesností měření. Výpočet volné povrchové energie závisí na počtu použitých kapalin. Tuto myšlenku je potřeba více zkoumat a snažit se najít další parametry, na kterých závisí.

Naše připravené tenké vrstvy dosahovaly určitých kontaktních úhlů a dá se říci, že všechny jsou hydrofobní ($\theta > 90^{\circ}$). Na hydrofobních površích má tendenci se usazovat bakterie Pseudomonas aeruginosa. Escherichia coli se často usazuje spíše na hydrofilních površích. Obecně pokud je kontaktní úhel nízký, kapalina jako buněčné médium má tendenci se roztékat po povrchu, což umožňuje lepší přilnutí buněk k povrchu. Naopak, pokud je kontaktní úhel příliš vysoký, kapalina má tendenci se shromažďovat do kapiček a vytvářet odpudivou vrstvu mezi buněčnou membránou a povrchem. [**48**]

Některé bakterie se mohou snadno usazovat na hladkých površích, zatímco jiné mohou preferovat drsné povrchy. Pokud je povrch příliš drsný, může to vést k mechanickému poškození buněk a ovlivnit jejich přilnutí. Na druhé straně, příliš hladký povrch může být také nevhodný pro adhezi buněk, protože může být příliš kluzký a neumožňovat vznik

dostatečného kontaktu mezi buněčnou membránou a povrchem. Hladší povrch a menší kontaktní úhel obvykle preferují Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus epidermidis. Escherichia coli se lépe usazuje na hladším povrchu s větším kontaktním úhlem. Streptococcus mutans je bakterie, která může způsobovat zubní kaz. Tato bakterie preferuje obvykle povrchy s menším kontaktním úhlem a s menší drsností. Dále také závisí na tvaru buněk. S. aureus má kulovitý tvar, který může vyžadovat menší povrch k navázání ve srovnaní s tyčinkovitou bakterií jako je P. aeruginosa. S. aureus má tendenci se usazovat na hladších površích. Existuje ale mnoho faktorů ovlivňující adhezi bakterií jako například chemické složení povrchu, teplota, pH, přítomnost jiných organismů apod. **[48]**

Aby bylo možné vyhodnotit interakce buněk s povrchem, musí se brát v úvahu více faktorů a neexistuje dosud žádná jednotková prahová hodnota drsnosti ani ideální povrchová energie, která by mohla být použita jako univerzální kritérium pro určení adheze buněk k povrchu. [48]

8 Závěr

V diplomové práci se podařilo splnit vytyčené cíle, kterými bylo objasnění problematiky modifikací tenkých vrstev u implantátů, jejich příprava, popsání výhod a nevýhod. Zpracování přípravy diamantu podobného uhlíku, jeho použití v medicíně a jeho možnosti dopace. Dále objasnit metody měření kontaktního úhlu, výpočtu volné povrchové energie a drsnosti. Teoretická část čerpala z informačních zdrojů, kterými byly především zahraniční články.

V praktické části byl vytvořen kód v Matlabu a následně byl otestován na datech. Výsledky z Matlab kódu v porovnání s výsledky, které byly vypočteny softwarem DSA 4, se neshodovaly. Relativní chyba dosahovala až 59%. Nejlépe vyšel vzorek SDLC 12 s relativní chybou 3% pro polární složku a 1% pro disperzní složku. Velké relativní chyby mohou být způsobeny hrubostí povrchu, defekty a také nepřesností měření kontaktního úhlu. Poté byl změřen kontrolní vzorek Si 100 za účelem ověření metody. Pro výpočet povrchové energie pro vzorek Si 100 bylo použito celkem 5 kapalin. Výsledky porovnávané opět s výsledky vypočtené softwarem DSA 4 byly už přesnější. Relativní chyba u kontrolního vzorku vyšla 2% pro polární složku a 6% pro disperzní složku. Lze opravdu vidět, že čím více kapalin bylo použito pro výpočet, tím přesnější byl výsledek.

Dále byla zkoumána drsnost povrchu. Drsnost je dalším parametrem, který může ovlivnit adheraci a proliferaci buněk. V této práci bylo otestováno, že drsnost opravdu ovlivňuje kontaktní úhel. V poslední řadě bylo zapotřebí analyzovat vliv povrchových parametrů na adheraci bakteriálních buněk.

Hlavní myšlenkou této práce bylo snížení časové a finanční náročnosti charakterizace povrchu pro implantologii. Biologické testy jsou velice nákladné, a proto v této práci bylo otestováno, zda by bylo možné předem predikovat pomocí fyzikálních parametrů, jestli je daný povrch vhodný a následně až provést biologické testy. Jednalo by se o mezikrok, který by potvrdil kladnou interakci s buňkami a poté by bylo možné provést zmíněné nákladné biologické testy. Tento proces by byl velkým přínosem pro výzkumný sektor, ale je to mnohem složitější. Interakce buněk s povrchem závisí na více parametrech. Zároveň i buňky, které mají interagovat s povrchem se mohou lišit ve svých biologických parametrech. I tyto biologické parametry ovlivňují přilnutí k povrchu. Pro tuto myšlenku je potřeba další výzkum. Tato problematika stále obsahuje prostor pro vylepšení a bádání.

Další myšlenkou pro následující výzkumy by bylo otestovat i zmíněnou hustotu povrchového náboje, která je také jedním z důležitějších parametrů povrchu. Bylo by vhodné také otestovat výpočet volné povrchové energie s více kapalinami a pokusit se zautomatizovat následnou predikci kontaktního úhlu pro neznámou kapalinu.

9 Citovaná literatura

- C.C. WACHESK, C. A. F. P. B. C. R. A. K. Cell viability and adhesion on diamond-like carbon films containing titanium dioxide nanoparticles. Applied Surface Science, 2013, č. 266, s. 176-81. ISSN 0169-4332.
- WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. Biomaterials, 28. května 2008, č. 20 [cit. 2022-08-14]. DOI 10.1016/j.biomaterials.2008.04.023. Dostupné z: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18440630/
- H.BRAYBROOK, J. Biocompatiblity: Assessment of Medical Devices and Materials.. WILEY, 10. 8. 1997 [cit. 2022-08-14]. ISBN 978-0-471-96597-8. Dostupné z: https://www.wiley.com/en-us/ Biocompatiblity%3A+Assessment+of+Medical+Devices+and+Materials-p-9780471965978
- 4. KOUTSKÝ, J. *Biomateriály*.. Plzeň: Západočeská Univerzita, Strojní fakulta, 1997. ISBN 8070823704.
- OLAYINKA OLUWATOSIN ABEGUNDE, E. T. A. A. K. In: Overview of thin film deposition techniques [online]. 13. 3. 2019 [cit. 2023-03-01]. Dostupné z: 10.3934/matersci.2019.2.174
- P.J. KELLY, R. D. A. Sciencedirect.com. *Characterization studies of the* structure of Al, Zr, and W coatings deposited by closed-field ... [online]. 1997 [cit. 2022-11-20]. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00328-9
- S. M. ROSSNAGEL, J. J. C. *Sciencedirect.com* [online]. 1988 [cit. 2022-11-20]. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/0042-207X(88)90600-8
- P. KELLY, R. A. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum, 2000, č. 56, s. 159-72. DOI 10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
- L. WILMER ANDERSON, J. B. B. Lasers for Scientists and Engineers. USA: World Scientific, 2017. https://doi.org/10.1142/10556. Dostupné také z: https:// doi.org/10.1142/9789813224308_0001
- 10. DUŠAN, K. V. MARTIN a K. JITKA. Laserem indukovaná depozice organických materiálů. Praha: Chemické Listy, 2015.

- HUBLER, G. K. SpringerLink. In: *Pulsed Laser Deposition* [online]. UK: 29.
 11. 2013 [cit. 2022-08-14]. Dostupné z: https://link.springer.com/article/ 10.1557/S0883769400040586
- 12. EASON, R. Pulsed Laser Deposition Of Thin Films. WILEY, 2007. ISBN 978-0-44-709-2.
- HUGHES, M. semicore.com. In: What is Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)? [online]. 29. 1. 2022 [cit. 2023-03-01]. Dostupné z: https://www.semicore.com/wp-content/uploads/diagram-of-direct-pecvdprocess-reactor-large.jpg
- KLAUS BEWILOGUA, D. H. History of diamond-like carbon films From first experiments to worldwide applications. 12, ed. Surface and Coatings Technology, 15. dubna 2014, č. 242, s. 214-25. ISSN 0257-8972. Dostupné také z: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.031
- KENJI, A. I. KATSUHISA a T. A. K. EIJI. Prospective multi-center registry to evaluate efficacy and safety of the newly developed 2017, č. 32, s. 225-32 [cit. 2023-02]. DOI 10.1007/s12928-016-0407-z. Dostupné z: https:// link.springer.com/article/10.1007/s12928-016-0407-z
- ZHU, W. Z. SU a J. G. A. KOL. Preparation and characterization of diamondlike carbon (DLC) film on 316L stainless steel by Diamond and Related Materials, 2022, č. 122 [cit. 2023-02-28]. ISSN 0925-9635. Dostupné z: https:// doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108820
- DIPEN KUMAR RAJAK, A. K. A. B. A. K. mdpi.com. In: *Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings: Classification, Properties, and Applications* [online].
 13. 5. 2021 [cit. 2023-03-01]. Dostupné z: https://www.mdpi.com/2076-3417/ 11/10/4445
- CATHERINE, Y. Preparation Techniques for Diamond-Like Carbon. In: Diamond and Diamond-like Films and Coatings. Boston: Springer, 1991, s. 193-227. DOI 10.1007/978-1-4684-5967-8 10.
- SONG, R. S. CHEN a Z. L. A. KOL. Effect of W-doping on the structure and properties of DLC films prepared by combining physical and Diamond and Related Materials, 2023, s. 132. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109687. Dostupné také z: https:// doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109687
- 20. FAYED, S. M. P. GAO a D. C. A. KOL. Corrosion inhibition characteristics of multilayer Si-DLC, phosphating and anodizing coatings Diamond and

Related Materials, 2021, s. 117. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108460.

- SHEN, Y. J. LUO a B. L. A. KOL. Tribocorrosion and tribological behavior of Ti-DLC coatings deposited by filtered cathodic vacuum Diamond and Related Materials, 2022, s. 125. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108985.
- MEKAYARAJJANANONTH, T. a S. WINKLER. Contact Angle Measurement on Dental Implant Biomaterials. *J Oral Implantol.* J Oral Implantol. 1999. DOI 10.1563/1548-1336(1999)0252.3.CO;2.
- ERBIL, H. Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact *Surface Science Reports*. Surface Science Reports, 2014, č. 69, s. 325-65. ISSN 0167-5729. Dostupné také z: https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.09.001
- BACHMANN, J. In: Development and application of a new sessile drop contact angle method to assess soil water ... [online]. 2000 [cit. 2022-Srpen]. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00184-0
- kruss-scientific- glosary. In: Surface Free Energy [online]. [cit. 2022-11-08]. Dostupné z: https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/surface-free-energy
- 26. corrosionpedia. *Young's Equation* [online]. [cit. 2022-10-31]. Dostupné z: https://www.corrosionpedia.com/definition/7138/youngs-equation-liquids
- 27. Kruss-scientific.com. *Surface Energy* [online]. [cit. 2022-10-29]. Dostupné z: https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/surface-free-energy
- 28. dataphysics understanding interfaces. *Contact angle* [online]. [cit. 2022-Srpen-11]. Dostupné z: https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/ understanding-interfaces/contact-angle/
- SCHUSTER, J. M. a C. E. S. A. K. KOL. Influence of Experimental Variables on the Measure of Contact Angle in Metals Using the Sessile Procedia Materials Science, 2015, č. 8, s. 742-51 [cit. 2022-Srpen-11]. ISSN 2211-8128. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S2211812815001327
- Biolin Scientific. In: LAURÉN, S. *How to measure contact angle hysteresis?* [online]. 2018 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: https://www.biolinscientific.com/ blog/how-to-measure-contact-angle-hysteresis

- LAURÉN, S. Biolin Scientific. 7 ways to measure contact angle [online]. 2021 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: https://www.biolinscientific.com/blog/7-waysto-measure-contact-angle
- 32. 3M Science Applied to Life. *Introduction to Surface Energy* [online]. verze 31. Dostupné také z: https://www.3m.com/3M/en_US/bonding-and-assembly-us/ resources/science-of-adhesion/introduction-surface-energy/
- kruss-scientific. In: Surface free energy (SFE), surface energy [online]. [cit. 2023-02-01]. Dostupné z: https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/ glossary/surface-free-energy
- kruss-scientific. Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) method [online].
 [cit. 2022-11-30]. Dostupné z: https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/ glossary
- 35. kruss-scientific. *Fowkes Method* [online]. [cit. 2022-11-30]. Dostupné z: https:// www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary
- COCKMAN, O. Surface Roughness. *get-it-made.co.uk* [online]. 2022 [cit. 2022-11-12]. Dostupné z: https://get-it-made.co.uk/resources/surface-roughness-explained#what-is-surface-roughness-in-machining-and-manufacturing
- 37. en.wikipedia.org. In: *Surface roughness* [online]. 2010 [cit. 2023-02-01]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_roughness
- 38. nanoscience. *Atomic force microscopy* [online]. [cit. 2022-Srpen-11]. Dostupné z: https://www.nanoscience.com/techniques/atomic-force-microscopy/
- W. RICHARD BOWEN, N. H. Atomic Force Microscopy in Process Engineering. first edition. Great Britain: Elsevier, 2009. ISBN 978-1-85617-517-3.
- 40. Nanohub. *Atomic Force Misroscope* [online]. [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: https://nanohub.org/resources/25844/download/App_CantiL_PK14_PG.pdf
- 41. Oxford instruments research. *AFM: Exploring Tapping Mode and AM-FM* [online]. [cit. 2022-11-07]. Dostupné z: https://afm.oxinst.com/outreach/ tapping-mode-for-afm-am-fm
- 42. nanosurf.com. *How does AFM work?* [online]. [cit. 2022-Srpen-11]. Dostupné z: https://www.nanosurf.com/en/support/afm-operating-principle
- 43. nanosurf. In: *CleanDrive* [online]. [cit. 2022-11-20]. Dostupné z: https:// www.nanosurf.com/images/applications/CleanDrive/CleanDrive.pdf

- 44. Optical Profilometry. In: *Nanoscience.com* [online]. [cit. 2022-11-20]. Dostupné z: https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/
- 45. What is a Profilometer? *GDandTbasics.com* [online]. 2021 [cit. 2022-11-20]. Dostupné z: https://www.gdandtbasics.com/what-is-a-profilometer/
- 46. kruss-scientific. In: *Roughness* [online]. [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: https:// www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/roughness
- MICHAEL LEVIN, R. C. S. H. J. M. M. F. Effects of Titanium Implant Surface Topology on Bone Cell Attachment and Proliferation in vitro. USA: Medical Devices: Evidence and Research, 16. listopadu 2022 [cit. 2023-03-23]. DOI 10.2147/MDER.S360297. Dostupné z: 10.2147/MDER.S360297
- SHERRY ZHENG, M. B. A. K. Implication of Surface Properties, Bacterial Motility, and Hydrodynamic Conditions on Bacterial Front. Bioeng. Biotechnol. 2021, č. 9. https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.643722.
- GOTTENBOS B. V. D. M. H. C., B. H. J. A. K. Initial adhesion and surface growth of Pseudomonas aeruginosa on negatively and positively charged Journal of Materials Science: Materials in Medicine volume, 1999, č. 10, s. 853-55. https://doi.org/10.1023/A:1008989416939.
- ZHU, X. D. JANCZEWSKI a S. A. K. GUO. Polyion Multilayers with Precise Surface Charge Control for Antifouling. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, č. 7, s. 852-61. https://doi.org/10.1021/am507371a.
- KOVACEVIC, D., P. R., G. T. K., S. J., D. G., A. A., E. A. Influence of polyelectrolyte multilayer properties on bacterial adhesion capacity. Polymers, 2016, č. 8, s. 345. doi: 10.3390/polym8100345.
- OZKAN, E. A. MONDAL a P. A. K. SINGHA. Fabrication of bacteria- and blood-repellent superhydrophobic polyurethane sponge materials. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, č. 12. https://doi.org/10.1021/acsami.0c13098.
- YOON, S. H. et al. Superhydrophobic and superhydrophilic nanocomposite coatings for preventing Escherichia coli K-12 J. Food Eng. 2014, č. 131, s. 135-41. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2014.01.031.
- YODA, I. H. KOSEKI a M. A. K. TOMITA. Effect of surface roughness of biomaterials on Staphylococcus epidermidis adhesion. BMC Microbiology, 2014. doi: 10.1186/s12866-014-0234-2.

- 55. XING, R. S. P. LYNGSTADAAS a J. E. A. K. ELLINGSEN. The influence of surface nanoroughness, texture and chemistry of TiZr implant abutment on oral Clin. Oral. Implants Res. 2015, č. 26, s. 649-78. doi: 10.1111/clr.12354.
- JAMES, G. A. L. BOEGLI a J. A. K. HANCOCK. Bacterial adhesion and biofilm formation on textured breast implant shell materials. Aesthetic Plast. Surgery, 2019, č. 43, s. 490-97. doi: 10.1007/s00266-018-1234-7.
- PARK, J. W. J. S. AN a W. H. A. K. LIM. Microbial changes in biofilms on composite resins with different surface roughness: an in vitro J. Prosthet. Dent. 2019, č. 122, s. 493.e1 - 493.e8. https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2019.08.009.
- PERERA-COSTA, D. J. M. BRUQUE a G.M. A. KOL. Studying the influence of surface topography on bacterial adhesion using spatially organized Langmuir, 2014, č. 30, s. 4633-41. doi: 10.1021/la5001057.
- YANG, M. Y. G. DING a Y. LENG. Control of bacterial adhesion and growth on honeycomb-like patterned surfaces. Colloids Surf. B Biointerf. 2015, č. 135, s. 549-55. doi: 10.1016/j.colsurfb.2015.08.010.
- MATEJ, H. J. MONIKA a G. A. K. MATJAŽ. An overview of the Iinfluence of stainless-steel surface properties on bacterial adhesion. MTAEC9, 2014, č. 48. ISSN 1580-2949.
- D. DEPLA, S. M. J. E. G. sciencedirect.com. In: *Chapter 5- Sputter Deposition Precesses* [online]. 2010 [cit. 2022-10-02]. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/ B978-0-8155-2031-3.00005-3
- P. PÍSAŘÍK, M. J. J. R. J. M. SpringerLink. In: Antibacterial Coatings for Biomedical Applications [online]. 27. 6. 2018 [cit. 2022-12-02]. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-024-1298-7_46
- SUNNY C.H. KWOK, J. W. P. K. C. Surface energy, wettability, and blood compatibility phosphorus doped diamond-like carbon films. China: Elsevier, 2005. DOI 10.1016/j.diamond.2004.07.019.
- 64. NETO, V. Nanoparticle synthesis techniques. [online]. 17. 4. 2019 [cit. 2023-02-12]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/ File:Nanoparticle_synthesis_techniques.jpg
- NAYFEH, M. Fundamentals and Applications of Nano Silicon in Plasmonics and Fullerines. Elsevier, 2018 [cit. 2023-02-01]. ISBN 978-0-323-48057-4. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/B978-0-323-48057-4.00004-9

- P. C. BRAGA, D. R. Methods in Molecular Biology: Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and Applications. Humana Press Inc, 2004, č. 242. ISBN 978-1-59259-647-8.
- ING. JAN MIKŠOVSKÝ, P. D. Kontaktní úhel, Povrchová energie, Zeta Potenciál [Dostupná na https://moodlevyuka.cvut.cz/pluginfile.php/627438/mod_resource/content/5/Biocompatible%2 0materials%20lecture%2003.pdf]. FBMI Kladno: prezentace k předmětu F7PMIBAB-N (Biomateriály a biokompatibilita), 2023.
- 68. DUŠAN KOPECKÝ, M. V. A. J. K. LASEREM INDUKOVANÁ DEPOZICE ORGANICKÝCH MATERIÁLŮ. Praha 6: Chemické listy, 2015, č. 109 [cit. 2022-08-14]. Dostupné z: https://encrypted-tbn0.gstatic.com/ images?q=tbn:ANd9GcSo1xhA3WOki4x61tOUWUWquQAAslXmigDu6Q&u sqp=CAU
- 69. vaccoat.com. In: *vaccoat.com* [online]. [cit. 2022-08-14]. Dostupné z: https:// vaccoat.com/wp-content/uploads/PLD-Shematic-2.png
- 70. ars.els-cdn.com. In: *Konvenční, nevyvážený magnetron* [online]. [cit. 2022-08-14]. Dostupné z: https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0042207X9900189X-gr1.jpg
- 71. ars.els-cdn.com. In: *konfigurace 2 magnetronů* [online]. [cit. 2022-08-14].
 Dostupné z: https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0042207X9900189X-gr3.jpg
- 72. dataphysics-instruments.com. In: *Schéma měření CA* [online]. [cit. 2022-09-11]. Dostupné z: https://www.dataphysics-instruments.com/Images/Knowledge/ UnderstandingInterfaces/Schematic-SD-Measurement.svg
- 73. biolinscientific. In: Postupující, ustupující CA [online]. [cit. 2022-11-12]. Dostupné z: https://www.biolinscientific.com/hs-fs/hubfs/images/Attension/ Measurements/Figure4.png?width=600&name=Figure4.png
- 74. biolinscientific. In: CA nakloněná podložka [online]. [cit. 2022-11-12]. Dostupné z: https://www.biolinscientific.com/hs-fs/hubfs/images/Attension/ Measurements/Figure5.png?width=600&name=Figure5.png
- 75. biolinscientific. In: Wilhelmyho metoda měření CA [online]. [cit. 2022-12-11]. Dostupné z: https://www.biolinscientific.com/hs-fs/hubfs/images/Attension/ Measurements/Figure7.png?width=600&name=Figure7.png
- 76. researchgate. *Profilometr Stylus* [online]. [cit. 2023-03-01]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Dong-Hyeok-Lee/publication/254499195/figure/

fig1/AS:297920302731276@1448041143808/Profile-data-acquisition-by-a-stylus-type-profilometer.png

- 77. safefoodfactory. *Graf parametrů drsnosti* [online]. [cit. 2023-01-23]. Dostupné z: https://www.safefoodfactory.com/media/images/roughness_fig_3.png
- DR. V.M.AROLE, P. S. V. M. milliyaresearchportal. In: *Fabrication of nanomaterials by Top-down a Bottom-up approaches* [online]. 2014 [cit. 2022-10]. Dostupné z: http://www.milliyaresearchportal.org/sites/default/files/25.Abst_29.pdf
- IONUT, T. D. NICOLETA a P. VALENTIN. SpringerLink. [online]. 23. 12.
 2006 [cit. 2022-12-02]. Dostupné z: https://link.springer.com/article/10.1007/ s11090-006-9046-y#Sec11
- 80. nanografi.com. In: Metallic Nanoparticles: Top-Down and Bottom-up Approaches [online]. 10. 10. 2019 [cit. 2022-10]. Dostupné z: https:// nanografi.com/blog/metallic-nanoparticles-topdown-and-bottomup-approaches/
- ABID, N. A. M. KHAN a S. S. A. KOL. sciencedirect.com. In: Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, ... [online]. 2022 [cit. 2022-10-02]. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/ j.cis.2021.102597
- OHTOKANI CABRERA-RODRÍGUEZ, M. D. T.V. A. K. In: Evaluation of the performance of TiO2 thin films doped with silver nanoparticles as a protective ... [online]. 2023 [cit. 2023-03-01]. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129349
- Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. In: P. J. KELLY, R. D. A. *sciencedirect.com* [online]. 2000 [cit. 2022-11-20]. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X
- 84. PRAKASH KHADKA, H. K. J. R. A. K. Pharmaceutical Particle Technologies: An Approach to Improve Drug Solubility, Dissolution and In: *researchgate.net* [online]. 2014 [cit. 2022-11-01]. Dostupné z: https:// www.researchgate.net/profile/Hyeongmin-Kim/publication/263093092/figure/ fig2/AS:270272200704000@1441449322014/Schematic-diagram-of-a-ballmill.png
- 85. Kruss. In: *Roughness (surface roughness)* [online]. [cit. 2023-02-12]. Dostupné z: https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/roughness
- 86. SINGH, P. B. P. ccsuniversity.ac.in. In: *Top- down and bottom-up approaches* [online]. [cit. 2022-10-09]. Dostupné z: https://ccsuniversity.ac.in/bridge-

library/pdf/L-3%20Synthesis%20of%20Nanostructured%20Materials%20Prof%20BPS.pdf

- 87. SIPHO THAPO, S. D. Characterization of Y 3 (Al, Ga) 5 O 12 : Ce 3 + phosphor thin films prepared by Pulsed Laser Semantic Scholar, 2014 [cit. 2022-12-01]. https://www.semanticscholar.org/paper/Characterization-of-Y-3-(-Al-%2C-Ga-)-5-O-12-%3A-Ce-3-%2B-Thapo-Dlamini/bfd67b313dd13e3b83647b0520023fffae494b22. Dostupné z: https://www.semanticscholar.org/paper/Characterization-of-Y-3-(-Al-%2C-Ga-)-5-O-12-%3A-Ce-3-%2B-Thapo-Dlamini/bfd67b313dd13e3b83647b0520023fffae494b22
- KRISHNASAMY a N. P. A. KOL. In vitro Cyto and Blood Compatibility of Titanium Containing Diamond-Like Carbon Prepared by Hybrid Plasma Science and Technology, 2012, č. 14. DOI 10.1088/1009-0630/14/9/11.
- 89. nanoscience. In: *Top-down and Bottom-up methods* [online]. [cit. 2022-12-02]. Dostupné z: https://www.nanoscience.com/wp-content/uploads/2020/04/ Top_down_Bottom_Up_nanoparticles.jpg

Příloha 1: Zhodnocení adheze – povrchový náboj

Mikroorganismus	Povrchový materiál	Vliv na adhezi/růst
E. coli	PE desky modifikované monomerem glycidylmethakrylátu obsahujícího epoxidové skupiny metodou RIGP	Zvýšená bakteriální adheze na kladně nabitém povrchu, struktura biofilmu byla hustá a homogenní
Pseudomonas, E. coli a S. aureus	Pozitivně nabitá PAA a PDADMAC	Zvýšená přilnavost bakterií na kladně nabitém povrchu
P. aeruginosa	PAH a PSS	Zvýšená přilnavost bakterií na kladně nabitém povrchu
S. aureus a E. coli	Destičky potažené Au s tenkými thiolovými vrstvami 1- oktanthiolu, 1-dekanthiolu, 1- oktadekanthiolu, 16- merkaptohexadekanové kyseliny a hydrochloridu 2-aminoethanthiolu	Zvýšená bakteriální adheze a tloušťka biofilmu na hydrofilních substrátech s kladným povrchovým nábojem
E. coli	Sestavení vrstvy po vrstvě (Lbl) z kationtového PVAm a aniontové celulózové nanofibrily PVAm	Zvýšená přilnavost bakterií a životaschopnost bakterií se zvyšujícím se povrchovým nábojem
S. aureus a E. coli	PEI vícevrstvé	Snížená ulpívání bakterií na záporně nabitém povrchu
S. mutans	Chimérní peptidy zprostředkované nanokomplexy CMC a ACP	Snížená ulpívání bakterií na kladně nabitém povrchu
S. aureus, P. aeruginosa a E. coli	Disky z Ti slitiny potažené Ti-OH potažené (3- aminopropyl)triethoxysilanem, výsledkem čehož je hydrofobní alkylový řetězec a kladně nabitá aminoskupina	Snížená přilnavost bakterií a následný růst na kladně nabitém povrchu
P. aeruginosa	Kladně nabitý PAH a záporně nabitý (PSS)	Snížená přilnavost bakterií k pozitivně i negativně nabitým destičkám
Bakterie ve sladké vodě	Polyelektrolytové vícevrstvé (PEM) na PDMS	Selektivní snížení ulpívání bakterií na nabité povrchy

Tabulka 14: Přehled bakterií a povrchů a následné zhodnocení adheze- přejato z [48]

Příloha 2: Zhodnocení adheze – CA, SFE, DLVO

Mikroorganismus	Povrchový materiál	Testovaný parametr	Vliv na adhezi/růst
F. nucleatum, P. gingivalis a S. sanguinis	Disky z Ti a ZrO ₂	CA, SFE	Zvýšené hodnoty volné povrchové energie vedly ke zvýšené adhezi biofilmu na površích z oxidu zirkoničitého ve srovnání s titanovými povrchy
S. mutans a S. mitis	Různé komerční složené dentální pryskyřice	CA, SFE	Bakteriální adheze se zvýšila s vyššími povrchovými volnými energiemi
Sphingomonas sp. GY2B	Montmorillonit	Iontová síla okolní kapaliny, složky DLVO	Adheze byla řízena silami DLVO s dlouhým dosahem při nízké iontové síle a van der Waalsem na krátké vzdálenosti a hydrofobními interakcemi při vysoké iontové síle
E. coli	Titanové substráty s povlakem TiO ₂	CA	Zvýšená hydrofilita ošetřených povrchů snížila přilnavost bakterií
S. mutans a S. mitis	Křemíko-kyslíkové tenké vrstvy na dentálních kompozitních pryskyřicích	СА	Vzorky s hydrofilním povlakem sníženy adheze S. mitis. Adheze S. mutans nebyla ovlivněna smáčivostí
S. epidermidis, S. aureus, P. aeruginosa a E. coli	Ošetření vodivých grafenových desek kyslíkem a plazmou	CA, SFE, složky DLVO	Krátká doba modifikace plazmy vedla k významnému zvýšení pracovní funkce, povrchové volné energie, hydrofility a bakteriální adheze
S. aureus a E. coli	P4HB a PP	СА	Hydrofilní substráty měly nižší adhezi než hydrofobní substráty
E. coli	Polystyren	CA, SFE	Střední hydrofobnost vedla k nejvyšší adhezi bakterií. Superhydrofilní substráty omezovaly bakteriální vazbu
S. sanguinis a S. epidermidis	Zubní implantáty z Ti a ZrO ₂	СА	Hydrofobní povrchy podporovaly adhezi S. epidermidis. Adheze S. sanguinis nebyla ovlivněna smáčivostí
S. aureus a P. aeruginosa	Holý, polyuretanem a parylenem potažený titan	СА	Vyšší kontaktní úhly u vzorků potažených parylenem ve srovnání s holými vzorky vedly ke snížení adheze bakterií
E. coli	Nerezová ocel s TiO ₂ povlakem	СА	Superhydrofilní povrchy výrazně snižují přilnavost bakterií

Tabulka 15a: Přehled studií smáčivosti a jejich účinků na adhezi- přejato z [48]

E. coli	Polydimethylsiloxan (PDMS) s vrstvou 2- (methakryolylfosforyl)ch olinu (MPC)	СА	Superhydrofilita MPC vrstvy významně snížila ulpívání bakterií
P. aeruginosa	PVC	CA	Superhydrofobní substráty zpozdily počáteční bakteriální adhezi až o 24 hodin
P. aeruginosa, S. epidermidis a S. aureus	Silanizovaný hliník	CA, SFE	Superhydrofobní modifikace významně snížila ulpívání bakterií
E. coli a S. aureus	Titanové nanokvěty na slitině titanu	CA	Superhydrofobní povrchy výrazně snižují přilnavost bakterií
E. coli, S. aureus a P. aeruginosa	Hliníkové fóliové substráty potažené polyfurfurylalkoholem, perfluorovaným akrylovým kopolymerem a nanočásticemi oxidu křemičitého	CA	Superhydrofobní povlaky vykazovaly velmi nízkou bakteriální adhezi
S. aureus	Polyuretanové houbičky s nanočásticemi oxidu zinečnatého a mědi	СА	Superhydrofobní vlastnosti snížily ulpívání bakterií během 4 dnů

Tabulka 16b: Přehled studií smáčivosti a jejich účinků na adhezi- přejato z [48]

Příloha 3: Tabulka parametrů vrstev

Vzorek	SDLC-7	SDLC-8	SDLC-9	SDLC-10	SDLC-11	SDLC-12	SDLC-14	SDLC-18	SDLC-19	SDLC-21
Materiál vrstvy	DLC	Ti-DLC	Ti-DLC	Ti-DLC	μ	Au	Ag	Cu	CuN	TiO ₂
Tlak při depozici (Pa)	0,25	0,75	0,75	0,75	0,75	2*10 ⁻³	1^*10^{-3}	0,75	1	1
Použitý plyn	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar			Ar	Ar+N ₂	Ar+O ₂
Průtok plynu (sccm)	10	10	10	10	10			10	10+30	30+10
Magnetron										
Terč		Ξ	ц	Ħ	щ			Cu	Cu	Ξ
Výkon (W)		50	50	50	50			125	125	250
Čas depozice (min, s)		2min 30s	1min 40s	1min 15s	2min 30s			5 min	5 min	5 min
PLD										
Terč	С	С	С	С		Αu	Ag			
Počet pulzů	1500	1500	1500	1500		6000	6000			
Frekvence (Hz)	10	10	15	20		20	20			

Tabulka 17: Parametry přípravy tenkých vrstev

Příloha 4: Naměřené kontaktní úhly

V===1	Kontaktní úhel destilovaná voda [°]					
V ZOFEK	Měření 1.	Měření 2.	Měření 3.	Měření 4.	Průměr	
SDLC 7	33,6±0,17	34,1±0,05	31,1±0,2	38,6±0,08	32,9±1,59	
SDLC 8	51,7±0,06	52,6±0,03	52,5±0,04	51,1±0,06	52±0,73	
SDLC 9	52,2±0,03	51,4±0,02	51,8±0,04	51,8±0,06	51,8±0,32	
SDLC 10	51,5±0,05	51,9±0,03	51,6±0,04	50,9±0,06	51,5±0,39	
SDLC 11	41,6±0,05	41,8±0,05	43,6±0,04	42,7±0,02	42,4±0,92	
SDLC 12	70,3±0,08	77,1±0,03	77,5±0,03	77,6±0,02	77,4±0,24	
SDLC 14	63,5±0,04	63,3±0,04	64,9±0,03	65±0,03	64,2±0,88	
SDLC 15	<5	<5	<5	<5	<5	
SDLC 16	<5	<5	<5	<5	<5	
SDLC 17	5,9±0,13	5,3±2,22	4,9±0,55	5,4±2,98	5,4±0,47	
SDLC 18	46±0,02	46,1±0,05	45,5±0,03	47,3±0,03	46,2±0,78	
SDLC 21	65,7±0,02	65,6±0,03	61,7±0,03	62,6±0,03	63,9±2,06	

Tabulka 18: hodnoty kontaktních úhlů pro destilovanou vodu

*= Znamená, že vzorek byl poškozený, nebo vrstva obsahovala kazy. Tudíž nebylo další vhodné místo pro měření kontaktního úhlu.

Kontaktní úhel, který byl < 5° nelze přesně změřit, povrch je superhydrofilní.

Vzorek	Kontaktní úhel ethylenglykol [°]					
	Měření 1.	Měření 2.	Měření 3.	Měření 4.	Průměr	
SDLC 7	20,9±0,03	18,1±0,06	16,3±0,13	22,5±0,07	19,4±2,75	
SDLC 8	42,1±0,08	40,4±0,01	42,1±0,01	42,7±0,02	41,8±1,01	
SDLC 9	41,1±0,02	39,2±0,02	41,2±0,04	41,1±0,01	40,6±1	
SDLC 10	37,7±0,05	38,3±0,01	37±0,09	39,2±0,06	38,1±0,94	
SDLC 11	33,8±0,11	34,3±0,06	*	*	34±0,25	
SDLC 12	32,1±0,01	31,2±0,01	31,8±0,08	30,6±0	31,4±0,64	
SDLC 14	33,7±0	33,3±0,02	32,6±0,01	32,9±0,01	33,1±0,47	
SDLC 15	10,3±0,12	7,6±0,15	6,8±3,21	*	8,2±1,85	
SDLC 16	<5	<5	<5	<5	<5	
SDLC 17	21,4±0,02	18,7±0,11	22,9±0,06	20,4±0,09	20,9±1,75	
SDLC 18	65,9±0,03	64,7±0,02	66,1±0,03	66,8±0,02	65,9±0,87	
SDLC 21	39,2±0,01	39,7±0,01	40,7±0,09	40,5±0	40±0,68	

Tabulka 19: Hodnoty kontaktních úhlů pro ethylenglykol

*= Znamená, že vzorek byl poškozený, nebo vrstva obsahovala kazy. Tudíž nebylo další vhodné místo pro měření kontaktního úhlu.

Kontaktní úhel, který byl < 5° nelze přesně změřit, povrch je superhydrofilní.

Vzorek	Kontaktní úhel diiodomethan [°]					
	Měření 1.	Měření 2.	Měření 3.	Měření 4.	Průměr	
SDLC 7	39,1±0,02	38,6±0,02	38,6±0,01	38,6±0,02	38,7±0,24	
SDLC 8	39,9±0,01	40,3±0,03	39,8±0,01	40,2±0,02	40±0,2	
SDLC 9	39,6±0,02	39,6±0,02	39,6±0,02	39,4±0,02	39,5±0,08	
SDLC 10	37,9±0,01	38,2±0,05	37,8±0,03	38,3±0,02	38,1±0,22	
SDLC 11	35,6±0,03	36,3±0,02	36,4±0,01	36,2±0,02	36,1±0,37	
SDLC 12	20,5±0,01	17,5±0	21,9±0	21,3±0,01	20,3±1,96	
SDLC 14	31,4±0	31,3±0	31,3±0	29,2±0	30,8±1,06	
SDLC 15	<5	<5	<5	<5	<5	
SDLC 16	<5	<5	<5	<5	<5	
SDLC 17	<5	<5	<5	<5	<5	
SDLC 18	37,2±0,01	37,5±0,03	37,6±0,01	37,4±0,01	37,4±0,18	
SDLC 21	9,9±0,14	12,6±1,83	13,1±0,1	13,2±0,03	12,6±1,83	

Tabulka 20: Hodnoty kontaktních úhlů pro diiodomethan

*= Znamená, že vzorek byl poškozený, nebo vrstva obsahovala kazy. Tudíž nebylo další vhodné místo pro měření kontaktního úhlu.

Kontaktní úhel, který byl < 5° nelze přesně změřit, povrch je superhydrofilní.