Chem. Listy *114*, 804−814 (2020) Referát

NANOSTRUKTUROVÁNÍ POLYMERNÍCH SUBSTRÁTŮ POMOCÍ INDUKOVANÉHO VRÁSNĚNÍ

PETR JUŘÍK[a], PETR SLEPIČKA[a], ZDEŇKA KOLSKÁ[b], NIKOLA SLEPIČKOVÁ KASÁLKOVÁ[a] a VÁCLAV ŠVORČÍK[a]

[a] *Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha,*
[b] *Ústecké materiálové centrum, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně, České Mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem*
vaclav.svorcik@vscht.cz

Došlo 16.3.20, přijato 12.4.20.

Klíčová slova: nanostruktura, polymer, vrásnění, povrchová morfologie

Obsah

1. Úvod
2. Vznik nanostruktur samovolným zvrásněním
3. Vrásnění vyvolané tepelným namáháním
4. Kyselina poly-L-mléčná a její nanostrukturování
5. Závěr

1. Úvod

Samoorganizování struktur je pozorovatelné v přírodě a studuje se i v laboratořích špičkového výzkumu, kde se vědecké týmy zabývají hledáním vhodných parametrů pro vznik funkčních struktur. Těmito postupy je možné připravit materiály s vlastnostmi, které by byly klasickými postupy dosažitelné jen velmi obtížně, a to je předurčuje pro snadné rozšíření a masovou výrobu. V rámci tohoto textu budou popsány postupy přípravy tzv. vlnkovitých struktur samoorganizací se zaměřením na modifikaci kyseliny poly (L-mléčné).

2. Vznik nanostruktur samovolným zvrásněním

Vlnité či vrásčité struktury vznikají v systémech, kdy jsou v těsném kontaktu vrstvy s různými fyzikálními vlastnostmi. Tento jev se ovšem projevuje nejen v makrosvětě, ale, jak ukazuje současný výzkum, i v mikro- a nanosvětě (cit.[1–3]), kde nabízí využití jako samoorganizační mechanismus pro úpravu povrchových vlastností různých materiálů. Využití takto připravených struktur je velmi široké – od optických zařízení[1–5], kanálů pro přípravu mikrofluidních čipů[2] přes měření vlastností tenkých filmů[6–8], vytváření povrchů s vysokou adhezí za sucha[9–12], nastavitelnou hydrofobicitou[13–16], až po aplikace v medicíně[17–19] a flexibilní elektronice[20,21].

Vznik vlnek můžeme pozorovat u tenkých dvojvrstev lišících se fyzikálními vlastnostmi nebo u zesíťovaných gelů. K tomuto jevu dochází v případě, že napětí v materiálu překročí kritickou mez, což je možné vyvolat zahříváním[22–28], botnáním[29–36], mechanickým namáháním[37–42] nebo pomocí kapilárních sil[43,44]. Tento jev se nazývá nestabilita zvrásnění („buckling instability“). Charakteristická šířka a výška vlnky je určena několika důležitými parametry, jako jsou fyzikální vlastnosti vrstev, jejich tloušťka a externí faktor, který vyvolal zvrásnění povrchu[45]. U dvojvrstev je zvrásněním povrchu sníženo kompresní napětí v méně elastické vrstvě, zatímco v elastičtější vrstvě dojde k nárůstu ohybové („bending“) energie. Na základě teorie lineárního zvrásnění („linear buckling theory“)[6] je možné – za předpokladu, že horní i spodní vrstva je elastická a spodní strana má „nekonečné“ rozměry – vypočítat šířku (λ, vlnovou délku) vlnky vzniklé na povrchu pomocí vztahu (*1*):

$$\lambda = 2\pi t_\mathrm{h} \left(\frac{\overline{E_\mathrm{h}}}{3\overline{E_\mathrm{s}}} \right)^{1/3} \qquad (1)$$

kde t_h je tloušťka vrstvy, $\overline{E} = E/(1-\nu^2)$ je modul napětí v rovině („plane-strain modulus“), E je Youngův modul, ν je Poissonův poměr. Dolní indexy h a s odpovídají horní tvrdé tenké vrstvě a spodnímu substrátu. Z rovnice (*1*) vyplývá, že vlnová délka je v takovémto systému nezávislá na externím faktoru. Výška vlnek (A, amplituda) je dána vztahem (*2*).

$$A = t_\mathrm{h} \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\mathrm{c}} - 1 \right)^{1/2} \qquad (2)$$

kde ε_0 je reálné napětí a ε_c je kritické napětí vypočtené pomocí vztahu (*3*).

$$\varepsilon_\mathrm{c} = -\frac{1}{4} \left(\frac{3\overline{E_\mathrm{h}}}{\overline{E_\mathrm{s}}} \right)^{2/3} \qquad (3)$$

V reálných podmínkách jsou tyto vztahy často mnohem komplikovanější, vzhledem k prostorové nebo materiálové nelinearitě[20,39,41]. Z tohoto důvodu vzniklo množství nových teorií, které se snaží zahrnout systémy s nelinearitou, omezené v prostoru nebo obsahující viskoelastické složky[46].

Vytvoření vlnek se specifickými rozměry a orientací na velké ploše pro určitou aplikaci tedy vyžaduje najít parametry, které povedou k žádanému výsledku. V poslední době vznikla řada prací zabývajících se např. vznikem vlnek v dielektrických elastomerech pod vlivem

elektrického napětí a možnostmi jejich kontrolovaného využití[47,48], tvorbou hierarchických struktur kombinací různých metod pro přípravu vlnek[49] nebo aplikací zvrásněných povrchů jako substrátu pro řízenou diferenciaci buněk[50].

Vzhledem k samoorganizaci těchto struktur i na velkých plochách jsou metody založené na využití nestability vrásnění velmi atraktivní pro levnou výrobu velkých povrchů s požadovanou nano- a mikrostrukturou. Výzkum[48–50] je v současnosti zaměřen primárně na polymerní modelové příklady, jako jsou systémy obsahující polydimethylsiloxan (PDMS), polystyren (PS) a poly(methyl methakrylát) (PMMA). Vrásnění bylo samozřejmě pozorováno i v dalších systémech[50,51] (např. v polymerech a hydrogelech). Tyto materiály jsou komplexnější vzhledem k nepravidelnostem v jejich struktuře a k rozdílnému chemickému složení. Níže popsané postupy je možné do budoucna kombinovat s dalšími technikami, ať už se jedná o fotolitografii nebo užití mechanických prvků (např. forem), a získat tak složitější struktury.

3. Vrásnění vyvolané tepelným namáháním

Překročení kritického napětí pro vrásnění popsané v rovnici (*3*) nastává typicky ve dvou případech: (i) při ochlazování dvouvrstvé struktury tvořené tenkou pevnou vrstvou na měkkém poddajném substrátu[23,51]; (ii) při zahřívání tenké dvojvrstvé struktury tvořené kovem deponovaným na sklovitém polymeru[4,24,27,52].

Napětí ve struktuře může vznikat v důsledku rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti mezi vrstvami, vnitřním stresem v důsledku bombardování povrchu atomy při povrchové úpravě nebo kombinací obou těchto vlivů. Rozměry získaných vlnek se typicky pohybují v rozmezí od stovek nanometrů po desítky mikrometrů[1,24]. Vlnky generované tepelným namáháním byly studovány pro jejich zajímavé vlastnosti pro různé aplikace od organických světlo vyzařujících diod (OLED, „organic light-emitting diode“)[1], přes povrchově zesílenou Ramanovu spektroskopii (SERS, surface-enhanced Raman spectroscopy)[4] či tvorbu mřížek pro difrakci[3], až po využití v metrologii tenkých vrstev[53,54].

V systémech, kdy vlnkovitá struktura vzniká při ochlazování dvojvrstvy (materiál je pokryt za horka a následně ochlazen), může být tenká vrstva tvořena kovem[1], gelem[55] nebo sklovitým polymerem (např. polystyrenem, PS)[56]. V případě kovu je tato vrstva většinou realizována vakuovým napařováním nebo naprašováním. Poddajný substrát bývá naopak typicky elastomer (např. polydimethylsiloxan, PDMS) v silnější vrstvě. Tento systém dokáže v sobě uchovat dostatek elastické energie, která je poté následně uvolněna ve formě zvrásnění povrchu při ochlazování vzorku.

V systémech, kde ke zvlnění povrchu dochází naopak při zahřívání (materiál je pokoven zastudena a následně ohříván), tvoří horní vrstvu také typicky kov, ale spodní vrstva bývá naopak tvořena sklovitým polymerem (např. PS[53] nebo PMMA[57]). Tato spodní vrstva bývá také významně tenčí než v případě materiálu, kdy vlnky vznikají při ochlazování. V tomto systému dochází k vrásnění při překročení teploty skelného přechodu[53,54] nebo teploty toku[57,58] polymeru, kdy se polymer stane viskoelastickým nebo viskózním a dojde k rychlému a řádovému poklesu jeho elastického modulu (z řádově GPa/MPa na kPa) a zároveň ke zvýšení jeho koeficientu tepelné roztažnosti. Tím vznikne ve dvojvrstvě výrazné napětí vedoucí ke vzniku vlnkovitých útvarů. V závislosti na tloušťce dvojvrstvy, vlastnostech polymeru a kovu se může kritický stres velmi lišit, a tím se může i lišit teplota potřebná pro vznik struktur.

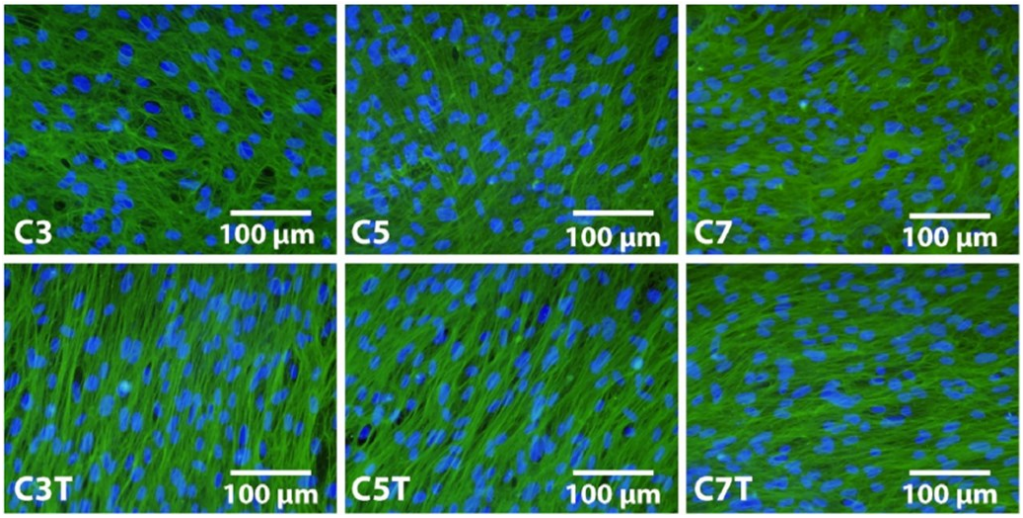
V principu oba mechanismy vzniku vlnek při ochlazení či zahřívání vedou obvykle ke vzniku izotropní struktury s náhodnou orientací a rozložením. I tato „náhodná“ struktura může významně zlepšit vlastnosti zařízení využívající OLED technologii a tyto vlastnosti je možné dále vylepšit nanášením dalších kovových vrstev[1].

Aby vlnkovité útvary na povrchu zůstaly i po zpracování, byla v předchozích případech nutná změna vlastností minimálně jedné z vrstev po zahřátí systému. Ať už se jednalo o fixaci pomocí zesíťování nebo nanesením jedné z vrstev až za zvýšené teploty, tyto postupy přidávají další kroky pro přípravu těchto struktur. V systému kyseliny poly(L-mléčné) (PLLA) s tenkou kovovou vrstvou vznikaly permanentní vlnkovité útvary na povrchu materiálu i bez těchto mezikroků za zvýšené teploty[59,60]. Vlastnosti těchto nanostruktur budou diskutovány dále.

4. Kyselina poly(L-mléčná) a její nanostrukturování

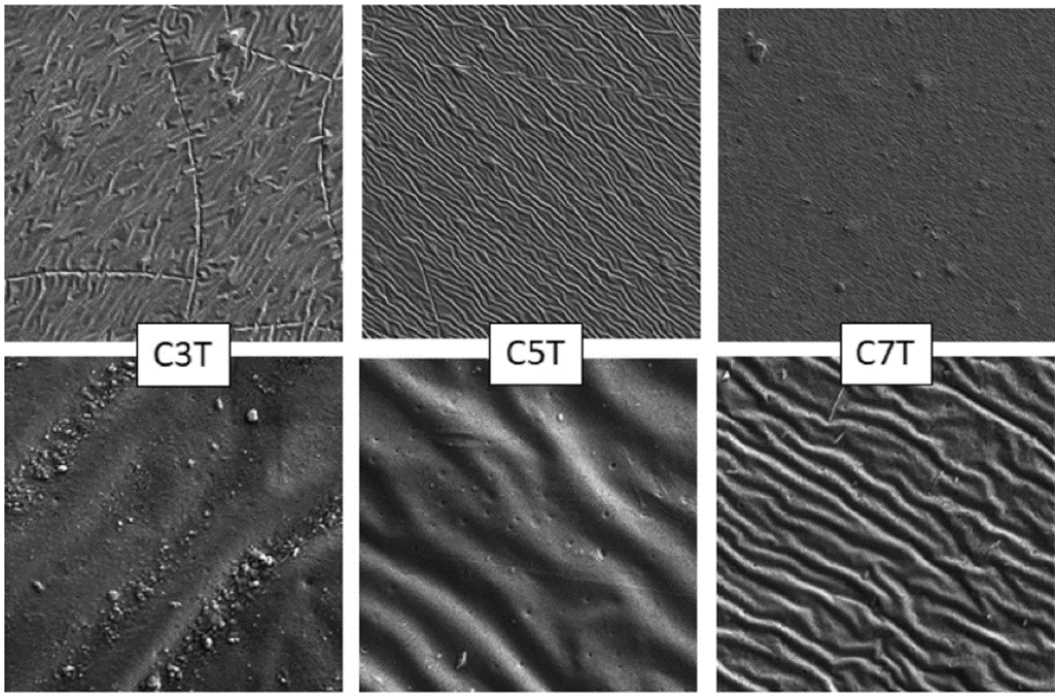
Vhodným materiálem, v němž dochází ke vzniku vlnkovité struktury, je kyselina poly(L-mléčná). Tento polymer ve formě fólie (50 μm) vykazuje cytokompatibilní vlastnosti, které mohou být významně zlepšeny např. expozicí plazmatem[61–63], laserem[64–66], či depozicí různých vrstev (např. uhlíkových nebo kovových) a následným zahřátím této struktury. Takto strukturovaná PLLA umožňuje řízený růst buněk na svém povrchu[67] (obr. 1). V práci[67] bylo využito specifické morfologie PLLA připravené s deponovanou tenkou vrstvou uhlíku (obr. 2) pro zvýšení cytokompatibility povrchu.

Možnosti přípravy pravidelných nanostruktur na povrchu PLLA byly studovány v několika pracích. Byla zkoumána např. tepelná modifikace PLLA s tenkou kovovou vrstvou[59]. Při zahřívání tohoto vzorku na teplotu 60 °C vznikaly na jeho povrchu vlnkovité struktury, které nebyly pozorovány při zahřívání samotné PLLA[59,60,68] (obr. 3). Podobné vlnkovité struktury byly pozorovány i v případě, kdy byla PLLA před tepelným namáháním ještě plazmaticky modifikována[59–63]. Byly zde studovány[59–63] vlastnosti vrásčitých kompozitních struktur, jejichž podstata nebyla do té doby vysvětlena. První otázkou bylo, jaké struktury budou vznikat při současném použití plazmaticky modifikovaného substrátu a tenké kovové vrstvy, a jaká je interakce těchto dvou mechanismů. Druhou významnou vlastností byla změna rozměrů vlnkovitých struktur v případě

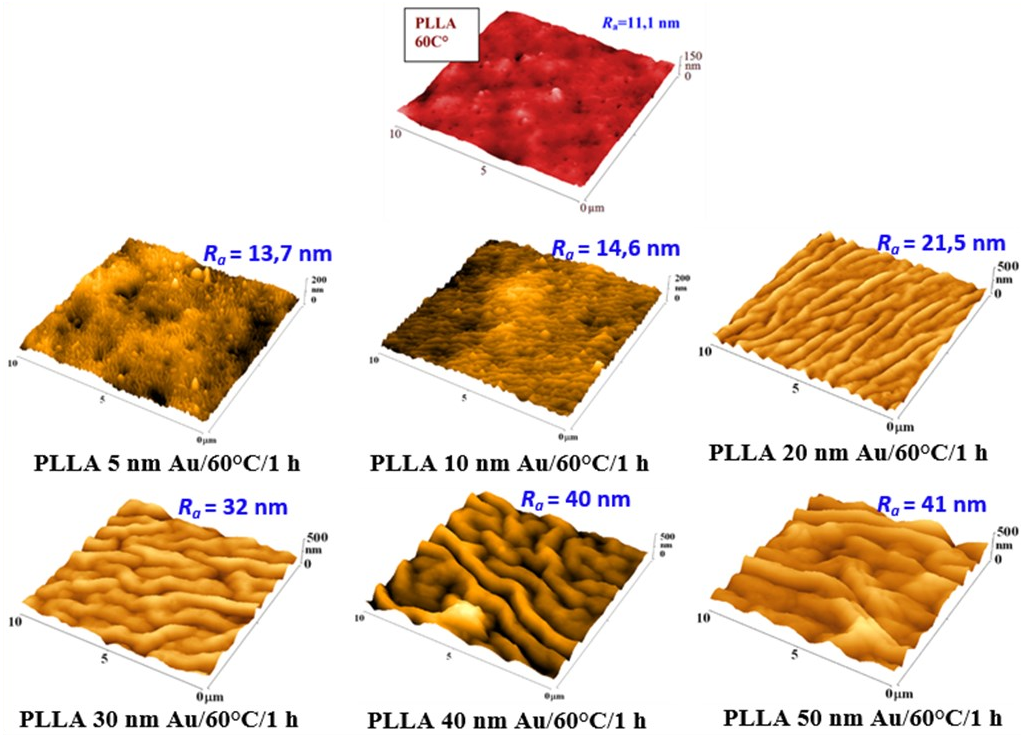


Obr. 1. **Imunofluorescenční snímky kolagenových vláken typu I ukládaných kožními fibroblasty kultivovanými na PLLA deponované uhlíkovými nanovrstvami ze vzdálenosti 3, 5 a 7 cm (C3, C5 C7) a následně tepelně namáhanými (C3T, C5T C7T).** Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

použití různých kovů (při stejné tloušťce kovu). Byly zjišťovány parametry, podle kterých by bylo možno odhadnout chování dosud neznámých substrátů. Poslední významnou otázkou byla orientace vznikajících struktur, kdy vlnky se orientovaly jedním směrem nejen na celém vzorku, ale i sledování vůči původní polymerní fólii. Bylo zjištěno, že povrch nemodifikované PLLA je velmi hladký, bez výraznějších morfologických prvků. V případě plazmaticky modifikované PLLA dojde k ablaci primárně amorfní části PLLA a tím k „vystoupení“ krystalů polymeru. Naprášení tenké vrstvy na plazmaticky nemodifikovanou PLLA vede, dle očekávání, k formování klastrů kovu. V případě kombinace plazmatické modifikace a následného naprášení drsnost povrchu naopak klesá. To je možné vysvětlit tím, že naprašovaný kov se primárně usazuje v „údolích“ mezi odhalenými krystaly, a tak dochází



Obr. 2. **SEM snímky tepelně namáhané PLLA s uhlíkovou vrstvou (depoziční vzdálenost byla 3, 5 a 7 cm).** Velikost obrázků je v horní části 100 µm × 100 µm a 10 µm × 10 µm ve spodním řádku



Obr. 3. **AFM skeny tepelně namáhaných vzorků (60 °C/1 h) původní PLLA bez kovové vrstvy (nahoře) a s 5–50 nm vrstvou Au.** Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

k částečnému vyrovnání povrchu[59]. Lze konstatovat, že úpravy povrchu před zahříváním nevedou k významným morfologickým změnám, ve kterých by bylo možné najít spojitost se vznikem vlnkovité struktury.

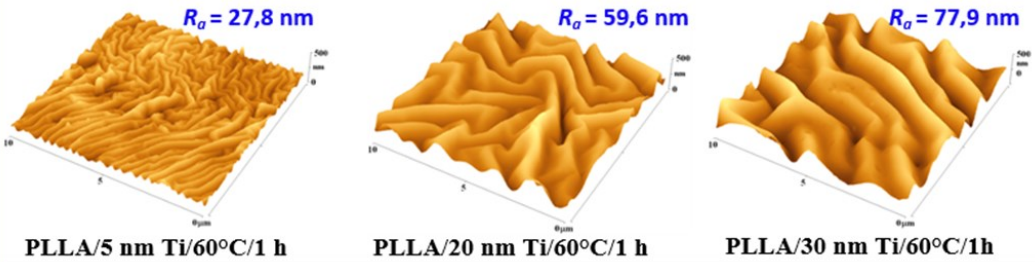
Na obr. 3 jsou uvedeny AFM skeny pro vzorky PLLA po tepelném namáhání při 60 °C po dobu 1 h s různou tloušťkou zlaté vrstvy. U původních vzorků bez kovové vrstvy nedochází k žádným pozorovatelným morfologickým změnám v průběhu tepelného zahřívání. Jak bylo uvedeno[69], v případě zahřívání vzorku s kovovou vrstvou vzniká vlnkovitá struktura, jejíž rozměry vzrůstají přímo úměrně s tloušťkou kovové vrstvy. Dále lze pozorovat, že dochází postupně ke změně charakteru vlnek, kdy při depozici tenčích vrstev kovu vznikají struktury se spíše „ostrými“ hřebeny, u silnějších vrstev dochází k jejich zaoblení. Pro depozice byly používány tyto kovy: zlato, stříbro, platina, palladium, titan a měď. V případě použití plazmaticky modifikované PLLA jako substrátu pro depozici kovu dochází ke vzniku vlnek významně větších než v případě nemodifikovaných vzorků. Zvětšování rozměrů struktur s rostoucí tloušťkou kovu není v této oblasti zdaleka tak významné a mezi vzorky s vrstvou 10–30 nm Au jsou rozdíly minimální. Při srovnání vzorků s tlustší vrstvou Au (40–50 nm) jsou struktury rozměrově bližší strukturám získaným na nemodifikované PLLA. Na základě těchto údajů je možné konstatovat, že mechanismus vzniku vlnek v důsledku plazmatické modifikace PLLA (PLLA byla plazmaticky modifikována a zahřívána) a v důsledku depozice tenké kovové vrstvy (tenká kovová vrstva byla naprášena na PLLA a poté byla dvojvrstva zahřívána) je odlišný. Oba tyto efekty jsou synergické jen do určité míry. Můžeme rozlišit tři oblasti vzniku vlnek v závislosti na tloušťce deponovaného kovu:

(i) tenké vrstvy (do 10 nm): zde převažuje vliv plazmatické modifikace a vliv kovu zde jednoznačně podporuje vznik větších struktur ve srovnání se zahřátým plazmaticky modifikovaným vzorkem PLLA bez kovu. Vlnky mají v této oblasti relativně „ostré“ hřebeny;

(ii) tlusté vrstvy (30–50 nm): v této oblasti převažuje vliv deponovaného kovu na rozměry vlnek. Výsledné struktury jsou mírně větší (patrné obzvláště u 40 nm Au), ale efekt plazmatické modifikace je značně potlačen. Hřebeny vlnek mají převážně zaoblený tvar;

(iii) hraniční oblast (cca 20 nm): zde jsou efekty plazmatické modifikace a depozice kovu vyvážené a vzhledem k tomu, že rozměry vlnek se v této oblasti prakticky nemění (vlnky v rozmezí tloušťky kovu 10–30 nm mají „téměř“ stejné rozměry), dochází zde spíše k „soupeření“ obou mechanismů. Významně se ale mění charakter vlnek, podobně jako u nemodifikované PLLA. U plazmaticky modifikovaných vzorků s tloušťkou kovu 20 nm byl ale pozorován (na rozdíl od nemodifikovaných vzorků) vznik vlnek se dvěma hřbety. Tato struktura vykazovala také významně zvýšenou povrchovou energii, což může následně ovlivnit biokompatibilní vlastnosti[70].

Depozice Ag na původní i plazmaticky modifikovanou PLLA vykazovala podobný trend, jako v případě Au, tj. významné zvětšení velikosti vlnek v případě tenkých

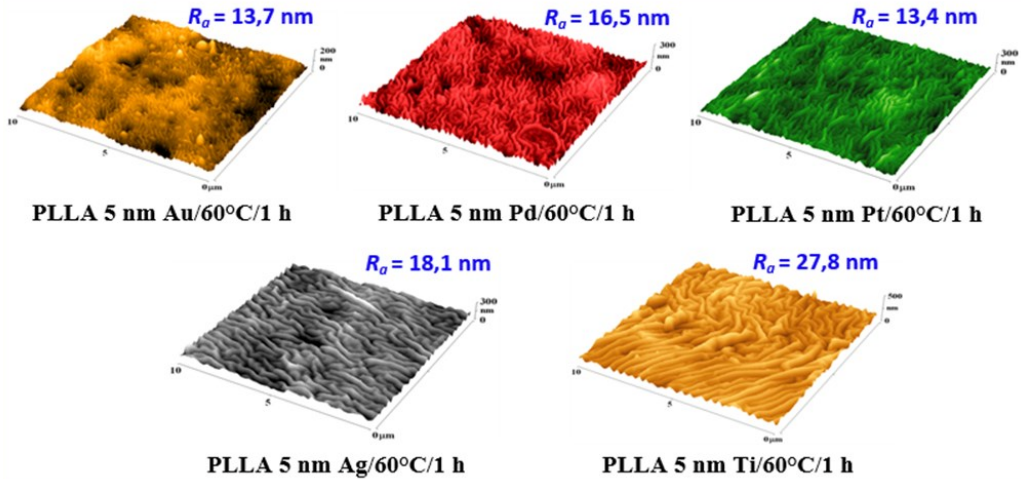


Obr. 4. **AFM skeny původní PLLA s 5–30 nm Ti po tepelném namáhání (60 °C/1 h).** Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

vrstev, hraniční oblast bez nárůstu rozměrů a poté oblast, kde dominuje vliv deponovaného kovu a následkem toho i další nárůst velikosti vlnek. Byl zjištěn rozdíl v rozměrech struktur, kdy plazmaticky modifikované vzorky (plazmatická modifikace PLLA, pokovení, zahřátí) mají struktury významně větší ve srovnání s plazmaticky nemodifikovanými vzorky (pokovení PLLA, zahřátí).

Podobně byly studovány i vrstvy Ti. K vytvoření vrstev o dané tloušťce bylo potřeba použít významně vyšších proudů (150 mA oproti 20 mA používaným pro naprašování Au, Ag, Pt a Pd). AFM skeny PLLA vzorků s Ti vrstvou jsou uvedeny na obr. 4. Je patrné, že s rostoucí tloušťkou vrstvy dochází k výraznému nárůstu rozměrů vlnkovité struktury. Na vzorku s nejtenčí Ti vrstvou (5 nm) jsou zřejmé dvě velmi rozdílné oblasti. V jedné části vzorku je struktura vysoce uspořádaná a vlnky mají jednoznačný směr. V druhé části jsou vlnky méně uspořádané. Takto rozdílné chování je zřejmě způsobeno vlastnostmi polymerního substrátu v kombinaci s částečnou oxidací vrstev Ti.

Při porovnání získaných výsledků[59,69,71,72] jsou zřejmé výrazné rozdíly mezi Ti a ostatními sledovanými kovy (Au, Ag, Pt a Pd). Rozdílné chování jednotlivých kovů na PLLA se projevilo nejen při použití plazmaticky modifikovaného substrátu, ale i v případě původního PLLA. Na obr. 5 jsou pro porovnání uvedeny AFM skeny vzorků s 5 nm silnou vrstvou různých kovů. Jsou patrné významné rozdíly v drsnosti i rozměrech vlnkovité struktury. Nejmenší struktury vytváří na povrchu PLLA vrstva Au. O něco „rozsáhlejší“ struktury jsou vytvořeny pomocí Pt a Pd, následuje Ag a jednoznačně největší struktury se vyskytují na vzorcích s Ti. Tento trend přetrvával i u tlustších kovových vrstev. Na základě těchto výsledků byly hledány parametry pro možné teoretické vysvětlení tohoto rozdílného chování a zároveň pro predikci, alespoň kvalitativní, jak se budou na PLLA chovat další kovy. Pro tuto studii byly zvoleny vzorky o tloušťce kovu 5 nm. U těchto vzorků byla změřena průměrná perioda vlnek – je uvedená v tab. I spolu s teoretickou periodou vlnek vypočtenou na základě teorie lineárního zvrásnění (viz část 2). Na základě velikosti periody bylo možno uspořádat jednotlivé kovy do řady Au, Pt/Pd, Ag a Ti ve směru vzrůstající periody výšky vlnek. Z tab. I je patrné, že mezi Ti a Ag je v periodě minimální rozdíl. Porovnání jejich AFM skenů na obr. 5 a průměrné aritmetické odchylky od střední hodnoty drsnosti (R_a) však ukazuje na významně větší rozměry vlnek na vzorcích s Ti.



Obr. 5. **AFM skeny původních PLLA vzorků s 5 nm vrstvou Au, Pd, Pt, Ag a Ti po tepelném namáhání (60 °C/1 h).** Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

Tabulka I
Periody vlnkovité struktury na zahřáté PLLA s 5 nm silnými kovovými vrstvami Au, Pt a Pd. Teoretické hodnoty byly vypočteny pomocí teorie lineárního zvrásnění, změřené hodnoty byly získány pomocí měření na AFM snímcích

Kov	Teoretická perioda [nm]	Změřená perioda [nm]
Au	64	176±38
Pt	81	232±53
Pd	73	231±47

Hlavní teorií vzniku vlnek je teorie lineárního zvrásnění, která předpokládá vznik struktur vlivem nestability zvrásnění, jak je popsáno v části 2. Popis vzniku vlnek vlivem rozdílné tepelné roztažnosti vrstev je jedna z možných teorií pro systém kov-PLLA. Díky ní je možné diskutovat vliv použitého kovu na rozměry vlnek a samotnou směrovost získané struktury, včetně anizotropie plošné rezistence. Tato teorie předpokládá, že obě vrstvy studované struktury jsou elastické a spodní strana má „nekonečné“ rozměry (v porovnání s velikostí struktur). Tyto podmínky splněny nejsou. PLLA se ve studovaném systému chová viskoelasticky. Přesto, že se plocha kovové vrstvy dá považovat za nekonečnou vzhledem k velikosti struktur (struktury o rozměrech do 1 μm na ploše řádově cm^2), její tloušťka (50 nm) se již za „nekonečnou“ považovat nedá. Podle očekávání neodpovídají rozměry výsledných struktur teoretické hodnotě vypočtené podle rovnice (*1*) (viz tab. I). Pro PLLA byly dosazeny hodnoty *v* a *E* získané z literatury[73]. Vlnová délka struktur by měla být přímo závislá na mechanických vlastnostech jednotlivých kovů, což však nebylo pozorováno. Použití této teorie tedy nemohlo vysvětlit rozdíly v rozměrech struktur v závislosti na použitém kovu. Taktéž se tato teorie nezabývá orientací získaných struktur a předpokládá, že struktury na povrchu se budou vytvářet pouze dočasně po dobu zahřívání. Můžeme konstatovat, že tato teorie v základní formě není vhodná pro výše uvedený systém PLLA-kov s tepelným namáháním.

Teoretický popis systému obsahujícího spodní viskoelastickou vrstvu, který značně upravuje teorii lineárního zvrásnění, byl publikován[46]. Tato práce se zabývá spíše analýzou vzniku vlnek v závislosti na čase, používá komplexnější sadu vztahů pro výpočet rozměrů vlnek, stále se ale drží přímé úměrnosti mezi mechanickými vlastnostmi elastické vrstvy a rozměry vlnek. Na základě tohoto popisu je ale možné vysvětlit perzistenci vlnek i po zpětném ochlazení. Vznik vlnek je vysvětlen podobně jako v případě základní teorie překročením kritického pnutí ve dvojvrstvě, ale vzhledem k viskoelasticitě PLLA dojde při zahřátí k relaxaci takového systému a tím i k zachování vlnkovité struktury po ochlazení. Na druhou stranu ani takto upravený model není schopen uspokojivě vysvětlit rozdíly ve vlivu chemické podstaty jednotlivých kovů nebo směrovost struktur. Na základě srovnání s již publikovanými modely byla hledána další možná vysvětlení, která by umožnila predikovat chování v případě úpravy parametrů systému PLLA-kov.

Primární hnací silou pro vznik vlnek tepelným namáháním má být tepelné pnutí, a proto byla prvním studovaným parametrem tepelná roztažnost kovů. Úvaha vychází z toho, že při zahřátí dojde k roztažení polymeru i kovové vrstvy a vzhledem k viskoelasticitě polymerní vrstvy zahřáté nad teplotu skelného přechodu dojde k relaxaci, což zabrání vzniku vlnek v této fázi. Naopak při následném ochlazení již k tomuto ustavení rovnováhy nedojde, protože polymer i kovová vrstva se nenacházejí v elastickém stavu a následkem toho dojde k pnutí, které relaxuje za vzniku vlnek. Prvním sledovaným parametrem pro tuto teorii byl koeficient lineární teplotní roztažnosti PLLA a jednotlivých kovů (viz tab. II). V tomto případě by kov, který se svou roztažností nejvíce liší od PLLA, měl vytvářet největší vlnky. To potvrzují vzorky PLLA s Ti vrstvou, ale nikoliv vzorky s ostatními kovy.

Dalším navrženým parametrem pro empirické porovnání jednotlivých kovů byla doba naprašování potřebná pro vytvoření určité vrstvy kovu (viz tab. II), která při daném napětí roste s odolností kovu vůči naprašování. V případě Au, Pt/Pd je částečná shoda: doba potřebná pro naprášení vrstvy je úměrná nárůstu rozměrů vlnek. Na druhou stranu tento parametr selhává již u Ag a zejména pak pro vrstvy Ti, kdy časy pro naprášení vrstvy za identických podmínek jsou řádově vyšší (nedostačuje ani 15 min) a naprašování za značně drastičtějších podmínek (150 mA) vyžadovalo přibližně o řád delší časy (400 s).

Tabulka II
Vybrané vlastnosti PLLA a jednotlivých kovů. Doba naprašování pro kovy je udána pro 20 mA. V tomto uspořádání nelze Ti naprašovat v rozumném časovém měřítku. N/A značí, že daný údaj nebyl na vzorku sledován

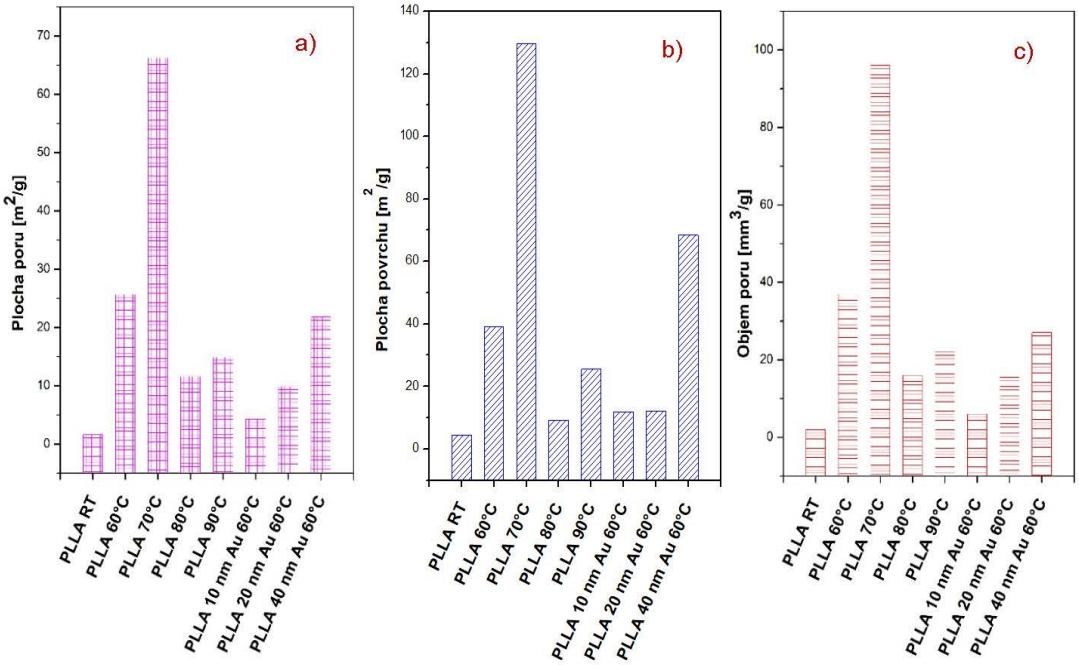
Materiál	Doba naprašování 10 nm vrstvy [s]	Koeficient lineární tepelné roztažnosti α [10^{-6}/K]	Elektronegativita podle Paulinga
PLLA	N/A	70	N/A
Au	50	14,2	2,5
Pt	75	8,8	2,3
Pd	90	11,8	2,2
Ag	80	18,9	1,9
Ti	N/A	8,6	1,5

Další možností k vysvětlení rozdílů v chování jednotlivých kovů může být porovnání elektronegativit studovaných kovů. Toto srovnání je uvedeno v tab. II. Je patrné, že v tomto případě můžeme pozorovat dobrou korelaci mezi klesající hodnotou elektronegativity a nárůstem velikosti vlnek. Tento parametr tedy velmi dobře popisuje chování studovaných kovů. Je známo, že s poklesem elektronegativity stoupá afinita jednotlivých kovů ke kyslíku. Zatímco Au neoxiduje prakticky za žádných podmínek, Pd a Pt je možné oxidovat pouze za vysokých teplot, Ag a Ti oxidují velmi ochotně již za pokojové teploty. Vzhledem k tomu, že PLLA obsahuje kyslíkaté skupiny, je elektronegativita a afinita kovu ke kyslíku měřítkem mezifázové energie mezi vrstvou kovu a substrátem.

Vzhledem k tomu, že při zvrásnění vzorků dojde ke zvětšení plochy fázového rozhraní, dojde i ke zvýšení celkové mezifázové energie, což by mělo způsobit navýšení kritického napětí, potřebného ke vzniku vlnkovité struktury. Pokud se ale podíváme zpětně na teorii lineárního zvrásnění, tak by se při konstantním vnějším napětí měla s rostoucím kritickým napětím snižovat amplituda vlnek. Z toho vyplývá, že při zahřívání dochází k jinému efektu než předpovídá tato teorie.

Vlivem mezifázové energie na rozměry vznikajících struktur je možné dobře vysvětlit rozdílné chování kovů deponovaných na plazmaticky modifikovanou PLLA. Zde bylo pozorováno rozdílné chování Au a Ag. Zatímco v případě Au byly vlnky vznikající na vzorcích s plazmaticky modifikovanou PLLA prakticky identické jako v případě použití nemodifikované PLLA (v oblasti, kde převažuje vliv kovu na vznik vlnek, tj. 30–50 nm Au), u Ag byly vlnky na plazmaticky modifikované PLLA podstatně větší. Pro aplikaci modelu je třeba nejprve zjistit, jaké změny provází plazmatická modifikace PLLA (cit.[68]) V případě vzorků, u kterých od jejich modifikace uplynula určitá doba („zestárlé“ vzorky), byl pozorován spíše pokles koncentrace kyslíku v povrchové vrstvě a tím i pokles polarity povrchu. Podstatná jsou data o nezestárlých vzorcích, protože naprašování kovů a následné zahřívání probíhalo „ihned“ po plazmatické modifikaci. Významný pokles kontaktního úhlu související s vyšší koncentrací kyslíku v povrchové vrstvě byl goniometricky ověřen. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že v případě použití plazmaticky modifikované PLLA probíhalo naprašování na povrch s vyšší polaritou (vyšší koncentrací kyslíku). Vzhledem k velmi nízké afinitě Au ke kyslíku je zřejmé, že na vzorky s Au nemá zvýšení koncentrace kyslíku prakticky žádný vliv, zatímco v případě vrstev Ag dojde k významnému zvýšení adheze kov-polymer a tím i ke zvětšení rozměrů vzniklých vlnek.

Druhým nevysvětleným chováním vlnek na PLLA byla jejich preferovaná orientace, zejména u vlnek s tenčími vrstvami kovu. Tato směrovost byla pozorována nejen v rámci jednoho vzorku v prakticky nekonečných vzdálenostech mezi krajními vlnkami (pro vlnky řádově o rozměrech stovek nm byly pozorovány oblasti několik cm vzdálené), ale i u různých vzorků získaných ze stejné polymerní fólie. Při experimentech bylo dbáno na orientaci



Obr. 6. **Plocha pórů (a), plocha povrchu pórů (b) a objem pórů (c) a pro nemodifikovanou PLLA před tepelným namáháním (RT) a po tepelném namáhání na 60, 70, 80 a 90 °C a pro PLLA vzorky s 10, 20 a 40 nm deponovaného Au po tepelném namáhání na 60 °C.** Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

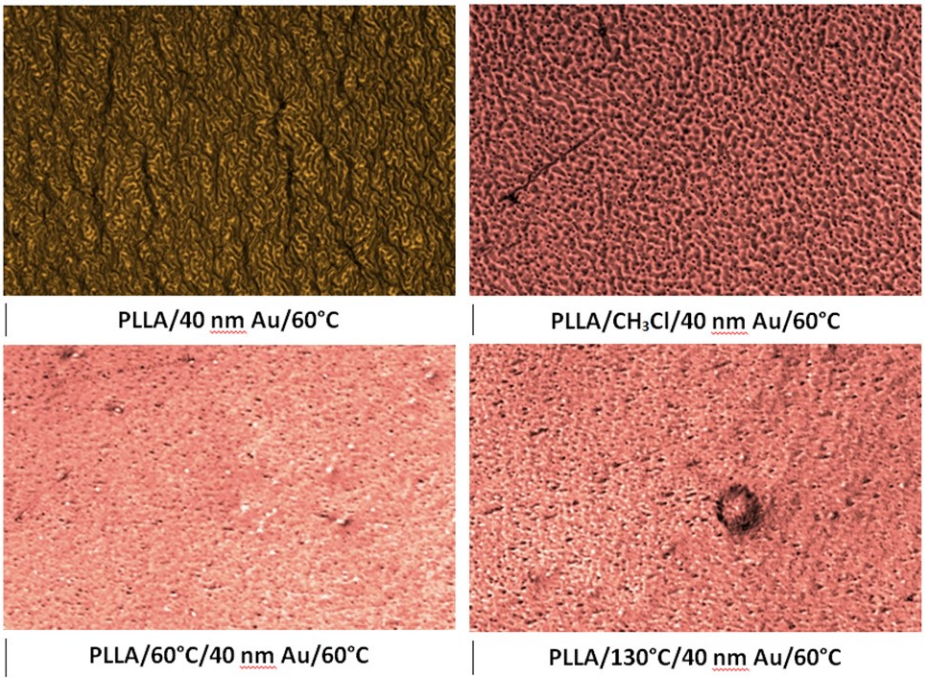
vzorků při AFM měřeních, kdy byla sledována stejná orientace původní fólie a připravených vlnek (s odchylkou max. ±20°).

Další analýzou, která přispěla k charakterizaci vzorků s vlnkovitou strukturou, byly BET a BJH analýzy adsorpce/desorpce dusíku pro stanovení velikosti specifického povrchu a porozity materiálu[74] (obr. 6). Je zde velmi patrný rozdíl mezi vzorky, které mají na sobě deponovánu kovovou vrstvu a vzorky bez vrstvy. U vzorků bez jakékoliv modifikace dochází vlivem tepelného namáhání a následného ochlazení k velmi významnému nárůstu specifického povrchu, patrně opět z důvodu relaxace polymeru při zahřívání, kdy dochází k rozvolnění řetězců, nárůstu volného objemu a tedy pórů a tím i povrchu. Metodou BJH zjištěný objem pórů pro nemodifikovanou PLLA je 0,002 cm^3/g, pro PLLA zahřátou na 70 °C pak již 0,096 cm^3/g, tedy objem pórů vzroste téměř padesátinásobně. A protože specifický povrch je kombinací vnějšího povrchu a povrchu pórů, projeví se tento nárůst objemu pórů v nárůstu specifického povrchu z hodnoty 4,4 m^3/g pro nemodifikovanou PLLA na 129,8 m^3/g pro PLLA zahřátou na 70 °C. Toto není prakticky vůbec pozorováno v případě vzorků s tenkou kovovou vrstvou, zatímco u vzorku s tlustší kovovou vrstvou můžeme pozorovat částečný vznik porozity uvnitř PLLA. Zde patrně v přítomnosti vrstvy kovu nedochází k tak rozsáhlé relaxaci PLLA a na velikost specifického povrchu má vliv pouze povrch a porozita vzniklé kovové vrstvy. Ta narůstá s počtem částic (klastrů) a tedy tloušťkou vrstvy.

Třetím důležitým východiskem bylo studium vzniku orientovaných vlnek[37–39,42]. Jedná se o případy, kdy je v materiálu vyvoláno směrové napětí, které buď přímo iniciuje vznik vlnkovité struktury, nebo se využívá pro řízení orientace vlnek vzniklých jinými postupy.

Kombinace těchto tří pozorování vedla k závěru, že v orientované fólii PLLA je již z výroby zabudované zbytkové vnitřní uniaxiální napětí. Při zahřátí materiálu nad teplotu skelného přechodu dochází k relaxaci tohoto napětí. V případě vzorků bez kovové vrstvy dochází k relaxaci PLLA, rozvolnění řetězců, nárůstu volného objemu, tím objemu pórů a tedy i specifického povrchu. Přítomnost kovové vrstvy umožňuje relaxaci jiným mechanismem, který vede ke vzniku vlnkovité struktury. Přítomnost kovové vrstvy umožňuje relaxaci jiným mechanismem (než u samotného PLLA), který vede ke vzniku vlnkovité struktury. V přítomnosti tenčích kovových vrstev dojde k překročení kritického napětí a tím dochází k relaxaci rychleji než u vzorků s tlustší kovovou vrstvou.

Podle této teorie by mělo vlivem napětí v nemodifikované fólii PLLA dojít k významnému ovlivnění vznikajících vlnek. Byly navrženy dva postupy změny vnitřního napětí ve fólii PLLA. První způsob bylo přímé zahřátí polymerní fólie, kdy by mělo dojít k relaxaci vnitřního uniaxiálního napětí a tím po následném naprášení a opětovném zahřátí by neměly být na povrchu pozorovány prakticky žádné vlnkovité struktury. Druhým způsobem bylo rozpuštění PLLA v chloroformu, odpaření roz-



Obr.7. **Skeny pořízené pomocí konfokálního mikroskopu pro vzorky PLLA s 40 nm Au vrstvou po tepelném namáhání (60 °C/1h).** Pro naprášení byla použita nemodifikovaná PLLA (vlevo nahoře), PLLA, která byla rozpuštěna a rekrystalizována z chloroformu (vpravo nahoře), PLLA, která byla předem tepelně namáhána na 60 (vlevo dole) a 130 °C (vpravo dole) po dobu 1 h. Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy.

pouštědla a jeho následná pomalá krystalizace. Takto získaný polymerní substrát by měl mít napětí nesměrové a izotropní.

Následně byly připraveny vzorky podle výše popsaného postupu. Skeny získané pomocí konfokálního mikroskopu jsou uvedeny na obr. 7. Pro srovnání je ukázán i sken nemodifikované (nezahřáté) PLLA s vrstvou Au, kde můžeme pozorovat směrovost vlnek. V případě použití PLLA, která byla připravena z chloroformu, došlo po pokovení zlatem ke vzniku vlnek podobných rozměrů jako v případě použití původní PLLA. Na tomto vzorku je možné dobře pozorovat, že jakákoliv směrovost vymizela a povrchová struktura PLLA je významně odlišná oproti původní fólii. V případě použití PLLA, která byla předem tepelně namáhána, je patrné, že na povrchu nevznikly žádné konfokálním mikroskopem pozorovatelné vlnky.

Se směrovostí vznikající struktury souvisí úzce i anizotropie elektrická, která byla pozorována v dřívější práci[69]. Jediným možným vysvětlením tohoto chování je, že spolu se vznikem vlnkovité struktury dochází i ke změně rozložení kovu na povrchu vzorku. Na základě těchto pozorování můžeme konstatovat, že vlnkovitá struktura je tvořena vrcholy vlnek z PLLA a kov se koncentruje v údolích mezi nimi. V případě tenčích vrstev je na vrcholcích vlnek „tak málo“ kovu, že vlnka tvoří izolaci a proud se tedy nemůže šířit ve směru kolmém na směr vlnek, což odpovídá pozorovanému vyššímu plošnému odporu v tomto směru. V případě vrstev o větší tloušťce již dojde k částečnému pokrytí vrcholů vlnek kovem, a to v kombinaci se snížením směrovosti struktury vede k zániku elektrické anizotropie.

5. Závěr

Byla studována samoorganizace polymerů za vzniku vlnkovitých struktur vlivem tepelného namáhání. Jsou srovnány jednotlivé metody s názornými ukázkami výhod a nevýhod, včetně jejich současných limitů. Pro detailnější rozbor postupů získávání a analýzy dat bylo vybráno nanostrukturování kyseliny poly(L-mléčné), u které dochází ke vzniku vlnkovité struktury po tepelném namáhání v případě, že je na ni předem naprášena kovová vrstva nebo byla plazmaticky modifikována. Byl studován vliv kombinace plazmatické modifikace a tenké kovové vrstvy na vzniklou vlnkovitou strukturu. Ukázalo se, že tyto dvě modifikace polymeru nemají synergický efekt a pro dané podmínky plazmatické modifikace můžeme pozorovat pro různé tloušťky kovu oblasti, kde převládají vlnky vzniklé primárně vlivem jedné nebo druhé modifikace. Druhou částí výzkumu bylo pozorování vlivu kovů (Au, Ag, Pt, Pd a Ti) na rozměry vlnek, kdy se projevily odchylky od teorie lineárního zvlnění („linear buckling theory“) a nebylo možné rozdílné chování a rozměry struktur popsat pouze pomocí mechanických a prostorových vlastností vrstev. Postupnou analýzou možných parametrů se ukázalo, že rozdíly v chování mezi jednotlivými kovy může způsobit jejich rozdílná elektronegativita, a tím i afinita ke kyslíku v kyselině poly(L-mléčné). Dalším zkoumaným jevem byla směrovost vlnek, pro kterou se jako kritické ukázalo uniaxiální napětí v polymerní fólii, které pravděpodobně pochází z procesu výroby fólií. Důkazem toho bylo tepelné namáhání fólie kyseliny poly(L-mléčné), která byla před tím rozpuštěna a odlita z chloroformu, kdy vzniklé vlnky neměly žádný preferovaný směr. Důležitým poznatkem bylo, že toto napětí v PLLA je kritické nejen pro samotnou směrovost vlnek, ale i pro jejich vznik. Toto bylo demonstrováno na vzorcích, kde byl polymer předem tepelně namáhán na 60 a 130 °C před samotným procesem naprašování kovu a dalšího tepelného namáhání. V tomto případě ke vzniku vlnkovité struktury nedošlo, čímž je podpořeno tvrzení, že přítomnost směrového napětí již v původním polymerním materiálu je pro vznik vlnek nutná.

Autoři děkují za finanční podporu pro svoji práci projektu GAČR č. 20-02120S.

LITERATURA

1. Koo W. H., Jeong S. M., Araoka F., Ishikawa K., Nishimura S., Toyooka T., Takezoe H.: Nat. Photonics *4*, 222 (2010).
2. Siegel J., Řezníčková A., Chaloupka A., Slepička P., Švorčík V.: Radiat. Eff. Defects Solids *163*, 779 (2008).
3. Hrubý M.: Chem. Listy *112*, 294 (2018).
4. Zhang L., Lang X., Hirata A., Chen M.: ACS Nano *5*, 4407 (2011).
5. Chen C. M., Yang S.: Polym. Intern. *61*, 1041 (2012).
6. Arenholz E., Švorčík V., Kefer T., Heitz J., Bäuerle D.: Appl. Phys. *A53*, 330 (1991).
7. Kalachyova Y., Mareš D., Lyutakov O., Koštejn M., Lapčák L., Švorčík V.: J. Phys. Chem. C *119*, 9506 (2015).
8. Chung J. Y., Nolte A. J., Stafford C. M.: Adv. Mater. *23*, 349 (2011).
9. Chan E. P., Smith E. J., Hayward R. C., Crosby A. J.: Adv. Mater. *20*, 711 (2008).
10. Jin C., Khare K., Vajpayee S., Yang S., Jagota A., Hui C.-Y.: Soft Matter *7*, 10728 (2011).
11. Lin P.-C., Vajpayee S., Jagota A., Hui C.-Y., Yang S.: Soft Matter *4*, 1830 (2008).
12. Vajpayee S., Khare K., Yang S., Hui C.-Y., Jagota A.: Adv. Funct. Mater. *21*, 547 (2011).
13. Idriss H., Guselnikova O., Postnikov P., Kolská Z., Haušild P., Čech J., Lyutakov O., Švorčík V.: ACS Appl. Polym. Mater. *2*, 977 (2020).
14. Michaljaničová I., Slepička P., Veselý M., Kolská Z., Švorčík V.: Mater. Lett. *144*, 15 (2015).
15. Ohzono T., Monobe H.: Langmuir *26*, 6127 (2010).
16. Ohzono T., Teraoka K.: Soft Matter *13*, 9082 (2017).
17. Švorčík V., Ročková K., Ratajová E., Heitz J., Dvořánková B.: Nucl. Instrum. Methods, Sect. B *217*, 307 (2004).
18. Švorčík V., Rybka V., Hnatowicz V., Smetana K.: J. Mater. Sci.: Mater. Med. *8*, 435 (1997).
19. Vandeparre H., Gabriele S., Brau F., Parker K. K., Damman P.: Soft Matter *6*, 5751 (2010).

20. Děkanovský L., Elashnikov R., Vokatá B., Švorčík V., Lyutakov O.: Adv. Funct. Mater. *29*, 11901880 (2019).
21. Kim D.-H., Ahn J.-H., Choi W. M., Kim H.-S., Kim T.-H., Song J., Huang Y. Y., Liu Z., Lu C., Rogers J. A.: Science *320*, 507 (2008).
22. Yoo P. J., Lee H. H.: Langmuir *24*, 6897 (2008).
23. Bowden N., Brittain S., Evans A. G., Hutchinson J. W., Whitesides G. M.: Nature *393*, 146 (1998).
24. Kim J., Lee H. H.: J. Polym. Sci., Part B *39*, 1122 (2001).
25. Kwon S. J., Yoo P. J., Lee H. H.: Appl. Phys. Lett. *84*, 4487 (2004).
26. Okayasu T., Zhang H. L., Bucknall D. G., Briggs G. A. D.: Adv. Funct. Mater. *14*, 1081 (2004).
27. Yoo P. J., Lee H. H.: Macromolecules *38*, 2820 (2005).
28. Yoo P. J., Suh K. Y., Park S. Y., Lee H. H.: Adv. Mater. *14*, 1383 (2002).
29. Basu S. K., McCormick A. V., Scriven L. E.: Langmuir *22*, 5916 (2006).
30. Breid D., Crosby A. J.: Soft Matter *5*, 425 (2009).
31. Chan E. P., Crosby A. J.: Soft Matter *2*, 324 (2006).
32. Guvendiren M., Yang S., Burdick J. A.: Adv. Funct. Mater. *19*, 3038 (2009).
33. Vandeparre H., Damman P.: Phys. Rev. Lett. *101*, 124301 (2008).
34. Guvendiren M., Burdick J. A., Yang S.: Soft Matter *6*, 2044 (2010).
35. Guvendiren M., Burdick J. A., Yang S.: Soft Matter *6*, 5795 (2010).
36. Chandra D., Crosby A. J.: Adv. Mater. *23*, 3441 (2011).
37. Ohzono T., Shimomura M.: Phys. Rev. B *69*, 2850 (2004).
38. Ohzono T., Shimomura M.: Langmuir *21*, 7230 (2005).
39. Lin P.-C., Yang S.: Appl. Phys. Lett. *90*, 695 (2007).
40. Choi W. M., Song J., Khang D. Y., Jiang H., Huang Y. Y., Rogers J. A.: Nano Lett. *7*, 1655 (2007).
41. Jiang H., Khang D.-Y., Song J., Sun Y., Huang Y., Rogers J. A.: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. *104*, 15607 (2007).
42. Uchida N., Ohzono T.: Soft Matter *6*, 5729 (2010).
43. Huang J., Juszkiewicz M., de Jeu W. H., Cerda E., Emrick T., Menon N., Russell T. P.: Science *317*, 650 (2007).
44. Vella D., Adda-Bedia M., Cerda E.: Soft Matter *6*, 5778 (2010).
45. Huang Z. Y., Hong W., Suo Z.: J. Mech. Phys. Sol. *53*, 2101 (2005).
46. Im S. H., Huang R.: J. Appl. Mech. *72*, 955 (2005).
47. Mao G. Y., Wu L., Liang X. Y., Qu S. X.: J. Appl. Mech. *84*, 6 (2017).
48. Li K., Wu W. F., Jiang Z. Y., Cai S. Q.: J. Appl. Mech. *85*, 10 (2018).
49. Miao L. M., Cheng X. L., Chen H. T., Song Y., Guo H., Zhang J. X., Chen X. X., Zhang H. X.: J. Micromech. Microeng. *28*, 9 (2018).
50. Major R., Lackner J. M., Sanak M., Major B.: Mater. Sci. Eng., C *80*, 379 (2017).
51. Bowden N., Huck W. T. S., Paul K. E., Whitesides G. M.: Appl. Phys. Lett. *75*, 2557 (1999).
52. Yoo P. J., Lee H. H.: Phys. Rev. Lett. *91*, 1068 (2003).
53. Chan E. P., Page K. A., Im S. H., Patton D. L., Stafford C. M.: Soft Matter *5*, 4638 (2009).
54. Chan E. P., Kundu S., Lin Q., Stafford C. M.: ACS Appl. Mater. Interfaces *3*, 331 (2011).
55. Longley J. E., Chaudhury M. K.: Macromolecules *43*, 6800 (2010).
56. Chung J. Y., Chastek T. Q., Fasolka M. J., Ro H. W., Stafford C. M.: ACS Nano *3*, 844 (2009).
57. Serrano J. R., Xu Q. Q., Cahill D. G.: J. Vac. Sci. Technol. A *24*, 324 (2006).
58. Yoo P. J., Suh K. Y., Kang H., Lee H. H.: Phys. Rev. Lett. *93* (2004).
59. Juřík P., Slepička P., Mistrík J., Janíček P., Rimpelová S., Kolská Z., Švorčík V.: Appl. Surf. Sci. *321*, 503 (2014).
60. Slepička P., Juřík P., Malinský P., Macková A., Kasálková N. S., Švorčík V.: Nucl. Instrum. Methods, B *332*, 7 (2014).
61. Michaljaničová I., Slepička P., Kolská Z., Švorčík V.: Chem. Listy *111*, 486 (2017).
62. Michaljaničová I., Slepička P., Heitz J., Barb R. A., Sajdl P., Švorčík V.: Appl. Surf. Sci. *339*, 144 (2015).
63. Slepička P., Siegel J., Lyutakov O., Slepičková Kasálková N., Kolská Z., Bačáková L., Švorčík V.: Biotechnol. Adv. *36*, 839 (2018).
64. Rimpelová S., Peterková L., Slepičková Kasálková N., Slepička P., Švorčík V., Ruml T.: Plasma Process. Polym. *11*, 1057 (2014).
65. Slepička P., Michaljaničová I., Slepičková Kasálková N., Kolská Z., Rimpelová S., Ruml T., Švorčík V.: J. Mater. Sci. *48*, 5871 (2013).
66. Slepičková Kasálková N., Slepička P., Bačáková L., Kolská Z., Švorčík V.: Chem. Listy *111*, 439 (2017).
67. Lišková J., Slepičková Kasálková N., Slepička P., Švorčík V., Bačáková L.: Mater. Sci. Eng., C *100*, 117 (2019).
68. Slepička P., Trostová S., Kasálková N. S., Kolská Z., Sajdl P., Švorčík V.: Plasma Proc. Polym. *9*, 197 (2012).
69. Juřík P.: *Doktorská práce*, VŠCHT Praha, Praha 2018.
70. Bačáková L., Walachová K, Švorčík V., Hnatowicz V.: J. Biomater. Sci. *12*, 817 (2001).
71. Slepička P., Juřík P., Kolská Z., Malinský P., Macková A., Michaljaničová I., Švorčík V.: Nanoscale Res. Lett. *7* (2012).
72. Vosmanská V., Kolářová K., Rimpelová S., Kolská Z., Švorčík V.: RSC Adv. *5*, 17690 (2015).
73. Lim L. T., Auras R., Rubino M.: Progress Polym. Sci. *33*, 820 (2008).
74. Adamson W. A.: *Physical Chemistry of Surfaces.* J. Wiley, New York 1990.

P. Juřík[a], P. Slepička[a], Z. Kolská[b], N. Slepičková Kasálková[a], and V. Švorčík[a] *([a]Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology Prague, Prague, [b] Faculty of Science, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem):* **Nanostructuring of Polymer Substrates by Induced Wrinkling**

In this work, the formation of self-organized nanostructures on the surface of poly(L-lactic acid) (PLLA) was studied by the method of metal deposition and subsequent thermal treatment. The shape, dimensions, conductivity and other properties of the structures thus prepared can be influenced by changing the type and thickness of the sputtered metal and by modifying the substrate. It has been found that the internal stress in the polymeric film plays a critical role for the formation of wrinkle nanostructures. If this stress is absent, the permanent structure is not formed. This tension is also responsible for the directionality of the structure. Furthermore, the influence of various metals on the dimensions of the wrinkle structure was studied. The electronegativity of the metal proved to be the most important parameter. The parameters of the prepared samples can also be significantly influenced by plasma exposure of the substrate. Carbon nanolayers on PLLA were successfully applied in tissue engineering for directed cell growth.

Keywords: nanostructure, polymer, wrinkles, surface morphology

Acknowledgements
The authors gratefully acknowledge the Czech Science Foundation (GA CR, no. 20-02120S).