

ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI NANOSTRUKTUR A JEJICH LASEREM STIMULOVANÁ PŘÍPRAVA NA POVRCHU POLYMERŮ

IVA MICHALJANIČOVÁ^a, PETR SLEPIČKA^a,
ZDEŇKA KOLSKÁ^b a VÁCLAV ŠVORČÍK^a

^a Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28, Praha,

^b Přírodovědecká fakulta, Ústecké materiálové centrum, Univerzita J. E. Purkyně, České Mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem
iva.michaljanicova@vscht.cz

Došlo 13.2.17, přijato 2.3.17.

Klíčová slova: nanostruktura, laser, povrchová morfologie, charakterizace, nanotechnologie

Obsah

1. Úvod
2. Podstata nanostruktur a jejich vlastnosti
3. Nanostrukturování povrchu materiálů pomocí laseru
4. Metody pro studium morfologie nanostruktur
5. Závěr

1. Úvod

Na počátku 80. let 20. století se začal rozvíjet nový fascinující obor, který je do dnešního dne v centru pozornosti vědců z rozličných oblastí výzkumu – od fyziky a chemie přes materiálové vědy a inženýrství až po medicínu a farmacii. Jedná se o nanotechnologii a nanovědy, jejichž zrod je inspirován fyzikem prof. R. Feynmanem a jeho legendární přednáškou z roku 1959 „There’s Plenty of Room at the Bottom” („Tam dole je spousta místa“)¹, ve které nastínil a předpověděl možnost vytvářet struktury na molekulární úrovni. Je známo, že příroda dokáže tvořit velké věci pomocí velmi malých objektů po miliony let v podobě biochemických pochodů a genetických kódů. Nesmáčivost listů lotosů a lichořeřišnice, barevný pel na křídlech motýlů i přilnavost tlapek a prstů gekonů jsou příklady z přírody, kdy struktura materiálu ovlivňuje jeho funkčnost a inspiruje k vývoji nových technologií².

Využití nanostruktur, ač nevědomé, je doloženo již ze 4. století našeho letopočtu v podobě skleněného Lycurghského poháru, který je vystaven v Londýnském muzeu. Pohár obsahuje zlaté a stříbrné nanočástice, které v závislosti na zdroji světla propůjčují nádobě barvu od zelené po sytě červenou. Až na počátku 20. století byla

objevena podstata unikátních vlastností nanostruktur a došlo k pokroku v koloidní chemii. Objevy v oblasti katalýzy zajistily v roce 1909 prof. Ostwaldovi Nobelovu cenu.

Stěžejním průlomem v oblasti nanotechnologií byl objev skenovací tunelovací mikroskopie (STM)³ (oceněný v roce 1986 Nobelovou cenou) a mikroskopie atomárních sil (AFM)⁴. Tyto techniky umožnily studium povrchu vzorků v rozměrech řádově nanometrů, což je nezbytné pro další rozvoj tohoto oboru. Zajímavostí z roku 1989 je vytvoření loga firmy IBM Donaldem Eiglerem a jeho skupinou z 35 xenonových atomů na niklové destičce za pomoci STM⁵. Dále za zmínku jistě stojí i objev grafenu⁶, supratenké formy uhlíku se speciálními vlastnostmi, z roku 2004.

V současnosti se s nanotechnologiemi setkáváme v běžné praxi v podobě např. antibakteriálních ponožek, antireflexních vrstev na brýlích, tenisových raket, citlivých senzorů, elektroniky a nepřeberného množství dalších aplikací. Zcela zásadní místo patří nanotechnologiím ve vývoji medicíny: jsou využívány pro cílený transport léčiv^{7,8}, při kultivaci buněčných kultur^{9,10} nebo při výrobě implantátů. Své místo našly i v elektronice při zlepšování záznamu dat nebo výrobě tranzistorů¹¹.

2. Podstata nanostruktur a jejich vlastnosti

Materiálové útvary s nanometrovými rozměry (1 až 100 nm) alespoň v jedné dimenzi a s unikátními vlastnostmi, kterými daná látka v makroskopických rozměrech nedisponuje, nazýváme nanostruktury. Povrchové efekty (surface effects) a kvantové (quantum effects) jsou dva hlavní důvody, proč nanomateriály vykazují vlastnosti tak zásadně odlišné od klasických materiálů^{12,13}.

Při zmenšování struktury dochází ke zmenšování prostoru pro volný pohyb elektronů nebo fotonů. V důsledku zkrácení vlnové délky elektronu se s klesajícím rozměrem částice zvětší energie elektronu a vytvoří vyšší energetická hladina. Popsaný jev se nazývá kvantové omezení (quantum confinement) a je podstatou změn fyzikálních, fyzikálně-chemických a optických vlastností látky, která je zodpovědná za unikátní vlastnosti nanostruktur¹⁴.

Nanomateriály se velikostí řadí mezi makrolátky, pro které platí pravidla klasické fyziky, ale i atomární nebo molekulární systémy řídicí se principy kvantové mechaniky¹⁵. Podle toho, kolik rozměrů struktury je mimo „nano-“ měřítko (1–100 nm), dělíme materiály na útvary trojrozměrné (objemové látky nemající žádné omezení), dvojrozměrné^{16,17} (tenké povrchy a kvantové jámy omezené v jednom směru), jednorozměrné¹⁸ (nanodrátky, trubičky

a tyčinky omezené ve dvou směrech) a útvary nulté dimenze¹⁹ (kvantové tečky a nanočástice omezené ve všech třech směrech).

Kvantové vlastnosti se u částic objevují při rozměrech odpovídajících nebo menších než je de Broglieho vlnová délka elektronu. Vlnovou délku volného elektronu λ lze vypočítat z de Broglieho vztahu:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J s), m je hmotnost elektronu ($m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg), v je rychlost pohybu a E je kinetická energie elektronu, pro kterou platí:

$$E = \frac{3}{2} k T \quad (2)$$

kde T je teplota v kelvinech (při pokojové teplotě $T \approx 300$ K) a k je Boltzmannova konstanta ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹). Po dosazení do vztahu (3):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mkT}} \quad (3)$$

dostaneme přibližně vlnovou délku $\lambda = 6,2$ Å. Avšak kvantové efekty se začínají projevovat i při větších rozměrech částice, neboť elektron pohybující se v prostředí má efektivní hmotnost menší než je hmotnost volného elektronu^{15,16}.

Podstatou povrchových efektů je, že atomy na povrchu mají méně sousedních atomů než atomy v objemu materiálu, a tak vytvářejí menší počet vazeb a mají nižší koordinaci. Povrchové atomy jsou méně stabilizovány a mají jinou vazebnou energii a prostorové uspořádání, což souvisí se snahou o snížení povrchové energie. Čím menší je částice, tím větší je podíl povrchových atomů a tím vyšší je i průměrná vazebná energie na jeden atom. Poměr povrchu k objemu je opačný než u klasických materiálů, z čehož vyplývají i odlišné fyzikální vlastnosti¹³ (např. teplota tání¹² a další teploty fázových přechodů²⁰ nebo hustota²¹). S malým množstvím atomů je fázový přechod hůře definovatelný. Gibbsovo fázové pravidlo ztrácí smy-

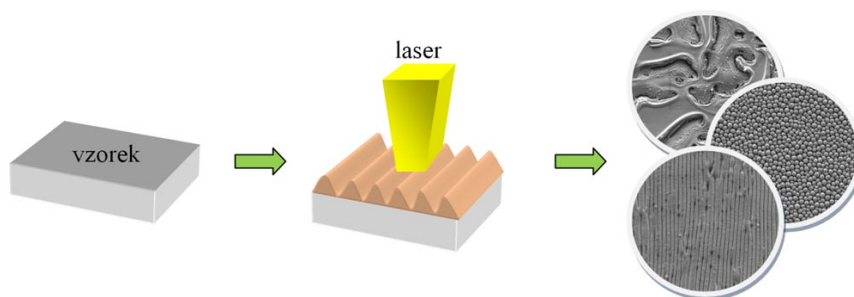
sl, protože fáze již nelze přesně odlišit. Malé klastry se chovají více jako molekuly než jako objemový materiál, proto je správnější uvažovat o nich jako o odlišných isomerech, které koexistují v teplotním rozmezí, spíše než jako o různých fázích. Řada dalších termodynamických konceptů ztrácí původní význam, obzvláště v případě, že je systém tvořen jen jedním izolovaným klastrem o malém počtu atomů¹³.

Vlastnosti, jako jsou katalytická reaktivita, elektrická rezistivita, adhesivita nebo chemická reaktivita, úzce souvisí s mezifázovým rozhraním, a tedy i měrným povrchem, jehož velmi vysoké hodnoty jsou pro nanomateriály typické. Atomy a molekuly na rozhraní mají zvýšenou reaktivitu a větší tendenci aglomerovat, a to kvůli své nestabilitě a snaze snížit svou povrchovou energii. Aby se nežádoucímu shlukování předešlo, jsou nanočástice pro vědecké i průmyslové použití stabilizovány surfaktanty nebo imobilizovány na pevný podklad nebo rozptýleny v matrici²².

Velký měrný povrch nanočástic je využíván zejména v katalytických²³ a detekčních reakcích²⁴. Velký aktivní povrch katalyzátoru umožňuje rychlejší průběh reakce při snížené spotřebě materiálu. Detekce specifických chemických nebo biologických sloučenin představuje zásadní operaci pro řadu zařízení, jako jsou chemické senzory, biosenzory a mikročipy. I v tomto případě probíhá reakce na povrchu materiálu, a proto velký povrchový poměr nanomateriálů podstatně zvýšil možnosti detekce i pro velmi nízké koncentrace látek.

3. Nanostrukturování povrchu materiálů pomocí laseru

Pro přípravu nanostruktur na povrchu materiálů existuje celá řada technik, např. leptání, tepelný embossing, litografické metody¹⁵ a nebo modifikace expozicí laserem²⁵. Laserová modifikace je metoda umožňující povrchové strukturování pevnolátkových substrátů, pomocí které lze vytvořit pravidelné „vlnkové“ nebo „tečkové“ (označované také jako „globulární“) vzory (obr. 1). První laserem vytvořené periodické povrchové struktury (LIPSS – laser-induced periodic surface structures) byly připraveny rubínovým laserem na polovodiči již



Obr. 1. Schéma modifikace povrchu polymeru laserem a tvorby nanostruktur

v roce 1965 (cit.²⁶). Na počátku 90. let byla studována problematika laserem vytvořených periodických struktur na polymerních substrátech²⁷. I v současnosti jsou LIPSS (zejména na biopolymerech) velmi často studovány²⁸. Efekt vzniku periodických struktur byl pozorován při použití laserů s vlnovými délkami od ultrafialové po infračervenou oblast i různé délky pulsů (od nanosekund po femtosekundy²⁹).

Předpokladem pro vytváření „vlnkových“ periodických samoorganizovaných struktur na polymerech pomocí excimerového laseru je volba materiálu s vysokým absorpčním koeficientem pro použité světlo²⁷. Laserový svazek musí být polarizovaný a zároveň laserový tok musí být dostatečně velký, aby umožnil povrchové tání polymeru, ale současně nepřekročil ablační práh použitého polymeru³⁰. Schopnost vytvářet „vlnkové“ struktury vykazují aromatické polymery, např. polyethyltereftalát (PET)^{31,32}, polyethylenftalát (PEN)³³, polystyren (PS)²⁵, polyetheretherketon (PEEK)³⁴, polyetherimid (PEI) nebo polyethersulfon (PES)³⁵. Na takto strukturovaných polymerech lze následně snadno připravit kovové nanodrátky nebo jiné struktury^{36,37}. Přenos takto připravených nanodrátek do roztoku popisuje např. práce³⁸. Tvorba LIPSS byla také popsána na derivátech přírodních polymerů, např. směsi chitosanu a syntetického polyvinylpyrrolidonu (PVP) (50/50 hm. %) ³⁹ nebo u poly 3-hexylthiophenu (P3HT)⁴⁰. Pro představu je na obr. 2 uvedeno schéma uspořádání aparatury pro modifikaci materiálů excimerovým laserem.

Proces vzniku LIPSS lze obecně popsat jako rezonanční mechanismus založený na elektromagnetických aspektech, kde je periodická „vlnka“ úzce spjata s vlnovou délkou použitého laseru a s úhlem dopadu svazku⁴¹. Pro šířku nanostruktur Λ platí vztah:

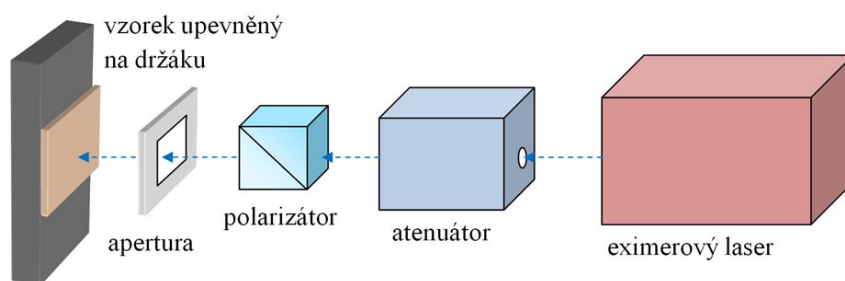
$$\Lambda = \frac{\lambda}{n' - \sin \theta} \quad (4)$$

kde λ představuje vlnovou délku laseru, θ je úhel dopadu paprsku laseru a n' je efektivní index lomu použitého polymeru, který je zpravidla větší než index lomu vzduchu, avšak menší než index lomu daného polymeru⁴¹. Z rovnice

je patrné, že šířku struktur lze ovlivnit naklopením laserového svazku vůči substrátu.

Tvorba struktury na materiálu s malou povrchovou drsností vzniká jako výsledek ozáření polymeru laserovým svazkem s uniformní distribucí intenzity. Důležitou úlohu ve vzniku periodických struktur má interference mezi dopadajícími a rozptýlenými povrchovými vlnami, neboť umožňuje nehomogenní distribuci intenzity záření a společně s mechanismem zpětné vazby zvětšuje hloubku modulace⁴². Povrchová struktura materiálu způsobuje modulaci intenzity světla, čímž způsobí její další nárůst, a tím zefektivnění mechanismu tvorby vzoru⁴². Mechanismus interakce laserového svazku s materiálem je komplexní a velmi složitý proces ovlivněný dalšími faktory, jako je štěpení polymerních řetězců, ablace, fotolytické smršťování, fotooxidace, amorfizace krystalických domén nebo lokální povrchové tání a transport materiálu⁴². Popisu mechanismu excitace povrchové elektromagnetické vlny pomocí povrchového plasmonového polaritonu a izolovaných poruch v povrchové drsnosti při femtosekundové modifikaci se věnuje práce⁴³. Alternativní vysvětlení vzniku periodických struktur založené na synergii elektronové excitace a kapilárním tuhnutí podává Tsibidis a spol.⁴⁴.

LIPSS na polymerech tvořené femtosekundovými pulsy (ft-LIPSS) byly pozorovány nejčastěji na spodní části ablatovaných kráterů, kdy se, kromě klasického procesu interference mezi dopadajícími a rozptýlenými vlnami, uplatňují další mechanismy. V práci⁴² je diskutována teorie beroucí v úvahu vzájemné působení elektromagnetické vlny s mikroskopicky drsným povrchem polymeru a uvažuje se i možnost excitace povrchových plasmonových polaritonů (SPP – surface plasmon polaritons). V pozdějších publikacích je tato teorie aplikována na vysvětlení vzniku LIPSS v polovodičích a kovech⁴⁵. Další teoretické práce popisují tvorbu ft-LIPSS na známých hydrodynamických modelech tenkých vrstev⁴⁶ a na modelu Sipeho-Druda⁴⁷, který se zabývá laserově indukovanými změnami v komplexu refrakčního indexu a generace kvazi-volných elektronů ve vodivostním pásu pevné látky. Na rozdíl od laserové expozice polymerů nanosekundovými pulsy⁴⁸ se jen málo prací zabývá opracováním polymerů ve femtosekundovém režimu⁴⁹.

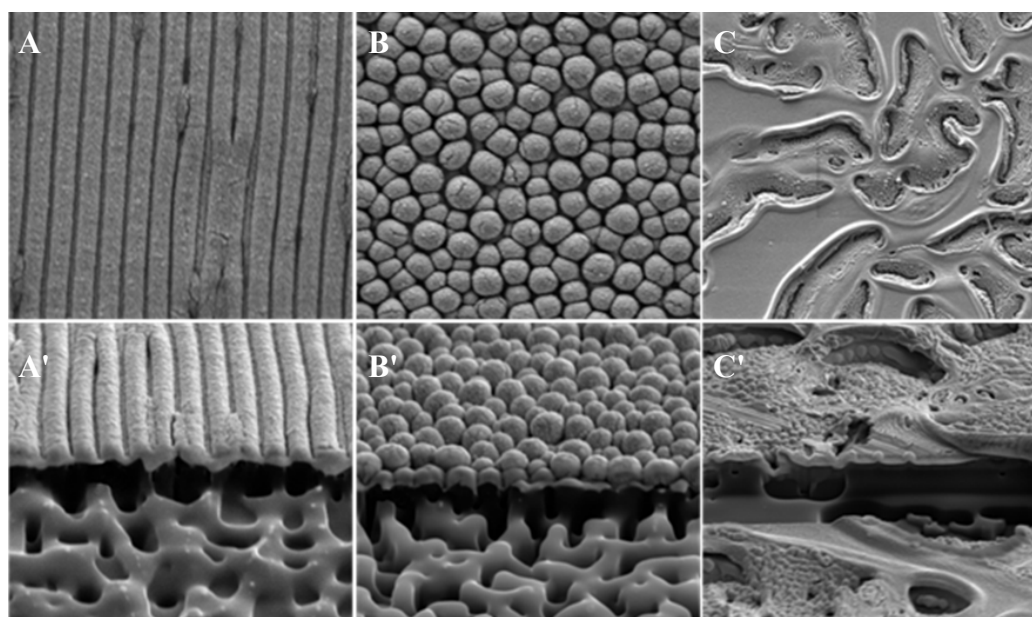


Obr. 2. Schéma uspořádání aparatury excimerového laseru s polarizačním hranolem a atenuátorem pro nastavení energie a s aperturou pro modifikaci homogenního pole a držák se vzorkem

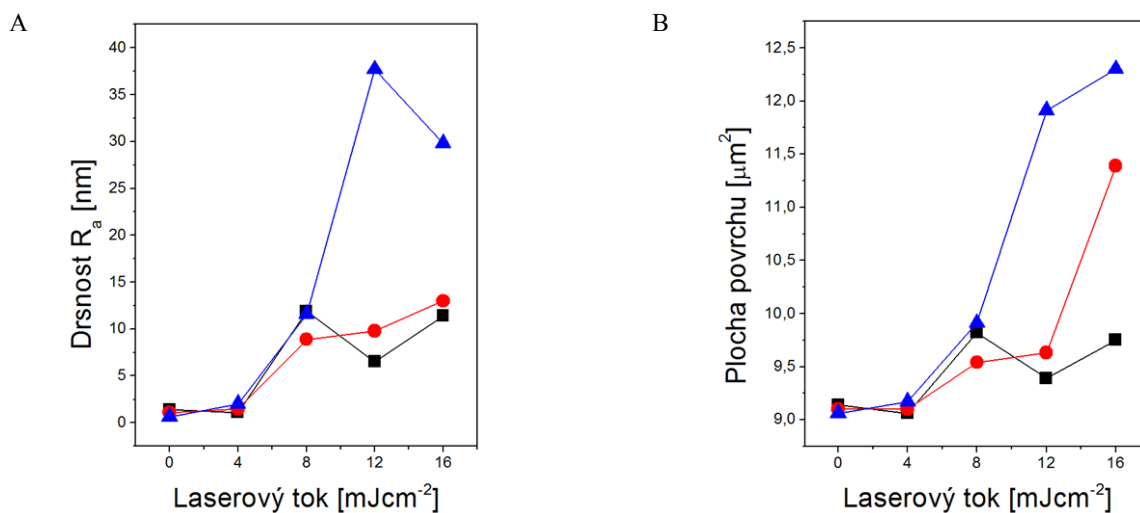
Laserové záření způsobuje zahřívání horní vrstvy polymerního filmu, přičemž zvýšení teploty odpovídá času expozice a vzdálenosti od povrchu polymeru⁴⁹. Podle výpočtů je nutné nastavit laserový tok tak, aby došlo při modifikaci k překročení teploty skelného přechodu (T_g), které umožní částečný pohyb řetězců⁵⁰ a tím dochází ke zvýšení povrchové drsnosti v důsledku kapilárních vln. Při porovnání polymerů s různými hodnotami T_g (PET, PTT

a PBAC) bylo zjištěno, že polymer s vyšší T_g (PBAC) vyžaduje pro tvorbu LIPSS také vyšší laserový tok a větší počet pulsů⁴⁹.

„Tečková“ struktura byla připravena na PET pomocí současně působících dvou laserových svazků s navzájem kolmými rovinami polarizace za použití stejného nastavení laseru jako při tvorbě „vlnkových“ struktur. Práce³⁰ popisuje přípravu „tečkovaného“ vzoru jako výsledek superpo-



Obr. 3. 2D SEM obrázky substrátu PES modifikovaného laserem 6 000 pulsy o laserovém toku 8 (A), 16 (B) a 20 mJ cm⁻² (C), spodní obrázky (A', B', C') představují řezy FIB–SEM odpovídajících vzorků (velikost výřezů je pro vzorky A, B, A', B' 3×3 μm² a pro C, C' 10×10 μm²)³⁵



Obr. 4. Závislost drsnosti R_a (A) a plochy povrchu (B) na laserovém toku u substrátů PEEK, PEI a PES modifikovaných KrF laserem při 6000 pulsech³⁴; ■ PEEK, ● PEI, ▲ PES

zice dvou samostatných „vlnkových“ struktur. „Tečková“ struktura může být též vytvořena rotací vzorku, přičemž pozitivní efekt na tvorbu struktur má přítomnost povrchových nečistot⁵¹. Dalším jednoduchým způsobem pro přípravu „tečkové“ struktury je použití kruhové polarizace laserového svazku⁵².

Práce^{34,35} popisují kromě vzniku „vlnkové“ struktury též vznik „tečkové“ struktury při expozici aromatických polymerních biaxiálně orientovaných fólií (polyether-sulfon (PES), polyetheretherketon (PEEK) a polyetherimid (PEI)) KrF laserem při vyšším laserovém toku (při 16 mJ cm^{-2} a 6000 pulsech) (obr. 3). Jak je patrné z obr. 4, změna povrchové morfologie se též odráží v nárůstu povrchové drsnosti a tomu odpovídajícímu nárůstu plochy povrchu vzorku. Strukturované polymerní substráty byly též studovány jako potenciální materiály pro pěstování kostních buněk (např. pro regeneraci kostní tkáně^{53,54}).

Připravené struktury LIPSS různých velikostí i tvarů jsou vhodné pro různé aplikace, např. pro pěstování buněčných kultur, pro povrchově zesílenou Ramanovu spektroskopii (SERS – surface enhanced Raman scattering) nebo při výrobě OFET tranzistorů a organických solárních článků. Při testování se ukazuje, že nanostruktury podporují adhezi i růst různých typů buněk (mesenchymálních buněk, kosterních myoblastů, cévních buněk hladkého svalstva) na modifikovaných substrátech PET a PS (cit.⁵²). Polymerní LIPSS s napařenou Au vrstvou se používají

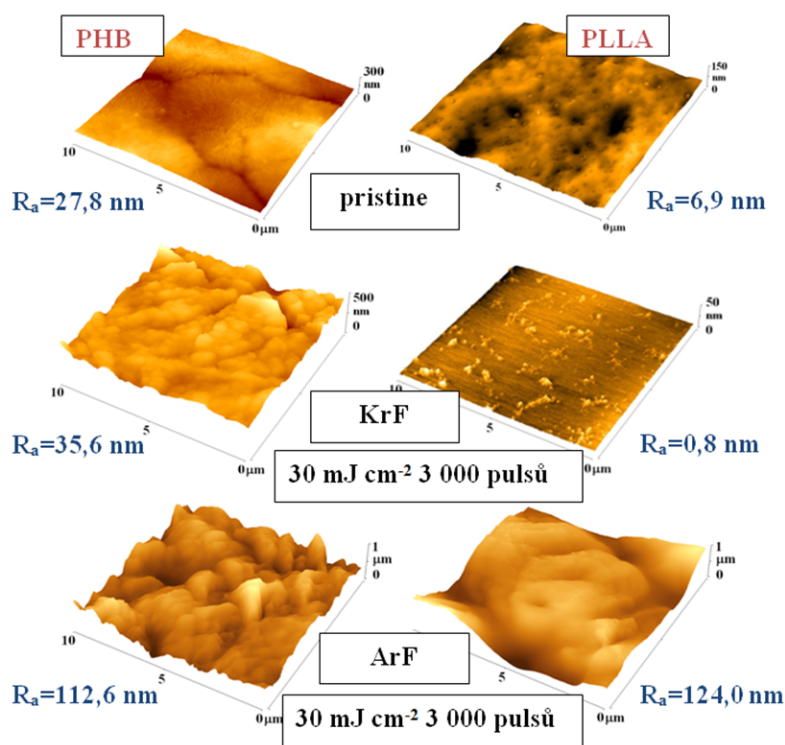
v senzorech s povrchově zesílenou Ramanovou spektroskopií⁵⁵. Polovodivý semikrystalický polymer P3HT je používán pro studium aktivní vrstvy v OFET tranzistorech⁵⁶ a organických solárních článcích⁵⁷.

Laserová modifikace polymerních substrátů se ne vždy projevuje vznikem pravidelných struktur. Např. polymethylpenten (PMP), přestože pozitivně reaguje na expozici plazmatem, je z hlediska struktury vůči laserové modifikaci téměř rezistentní a změny vyvolané působením laseru lze pozorovat ve formě ablace až při extrémně vysoké expoziční dávce⁵⁸.

Vlivu laserového excimerového záření na strukturování biopolymerů (kyselinu polymléčnou (PLLA) a polyhydroxybutyrát (PHB) – biokompatibilní a biodegradabilní polymery využívané hojně pro medicínské a farmaceutické účely) se věnují práce^{25,59,60}. U těchto biopolymerů vznikají na povrchu nepravidelné struktury. Výslednou strukturu významně ovlivňuje výběr použitého materiálu a podmínky modifikace (viz AFM snímky na obr. 5).

4. Metody pro studium morfologie nanostruktur

Pro možná využití nanotechnologií je nezbytné disponovat nástroji nejen pro přípravu, ale i pro studium vzniklých struktur, včetně možnosti stanovení jejich velikosti,



Obr. 5. AFM snímky substrátů nemodifikovaných a modifikovaných vzorků PLLA a PHB exponovaných KrF a ArF laserem při laserovém toku 30 mJ cm^{-2} a 3000 pulsech. (R_a je hodnota povrchové drsnosti)⁴⁸

případně i dalších vlastností. V této fázi se potvrdil význam objevu skenovacího tunelovacího mikroskopu (STM)³ a mikroskopu atomárních sil (AFM)⁴, což byly zásadní objevy tohoto oboru. Dnes existuje celá řada charakterizačních technik (podle autorů knihy z roku 2005 existuje okolo 800 technik pro tato stanovení⁶¹). Použití konkrétní analytické metody pro charakterizaci povrchu modifikovaných materiálů se odvíjí od očekávaných vlastností modifikace, požadavků na analýzu a dostupnosti vybavení⁶². Některé vybrané a vynikající metody pro studium morfologie nanostruktur jsou popsány níže.

SEM – rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM – scanning electron microscopy), zvaná též skenovací nebo řádkovací, pracuje na principu bombardování vzorku elektrony, při kterém dochází k jejich odrazu a k emisi sekundárních elektronů a rentgenového záření. Intenzita sekundárních elektronů je detegována pro tvorbu trojrozměrného obrazu povrchu s vysokým rozlišením. Rentgenovo záření může být detegováno pro provedení prvkové analýzy. Metodu lze aplikovat ve většině případů pouze na vodivé vzorky, a proto se nevodivé vzorky musí většinou naprášit kovovou nebo napařit uhlíkovou vrstvou⁶². SEM je velmi oblíbený nástroj pro analýzu povrchové morfologie materiálů. Techniku lze mimo jiné využít i pro studium buněčné adheze na biokompatibilních a hemokompatibilních materiálech a pro zlepšení nosičů ve tkáňovém inženýrství³⁵.

SPM – rastrovací sondová mikroskopie

Rastrovací sondová mikroskopie (SPM – scanning probe microscopy) je široká skupina metod, jejímž základem je použití sondy a snímače. Sonda zajišťuje kontakt se vzorkem a snímá různé vlastnosti povrchu, zatímco snímač kontroluje laterální i vertikální pozici sondy vzhledem k povrchu vzorku. SPM slouží ke sledování povrchů látek a zahrnuje dvě základní techniky (STM a AFM), kdy sonda skenuje po povrchu materiálu a je snímána interakce sondy se vzorkem⁶³. SPM metody jsou využívány v různých vědních disciplínách, např. pro základní výzkum povrchu, rutinní analýzy drsnosti povrchu a 3D zobrazení, např. od studia atomů křemíku po mikronové výběžky na povrchu žijících buněk. V některých případech lze SPM metody použít k měření fyzikálních vlastností, jako je povrchová vodivost, statické rozložení náboje, lokalizované tření, magnetická pole a modul pružnosti⁶³.

STM – skenovací tunelovací mikroskopie

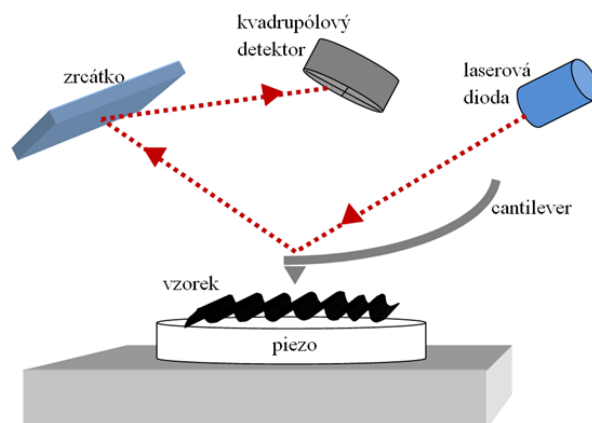
Skenovací tunelovací mikroskopie (STM – scanning tunneling microscopy) byla vyvinuta v roce 1982 ve společnosti IBM. Metoda STM je omezena na vodivé a polovodivé povrchy a je založena na pravděpodobnosti průchodu elektronů energetickou bariérou, tzv. tunelovacím jevu. Sonda pro STM tvoří ostrý, obvykle platino-iridiový nebo wolframový hrot, na který je přivedeno napětí. Změna

vzdálenosti hrotu a vzorku vyvolá exponenciální změnu v tunelovacím proudu⁶³. Měřit lze v režimu s konstantní výškou (je nastavena výška sondy a snímána velikost tunelovacího proudu) nebo v režimu s konstantním proudem (pomocí zpětné vazby se udržuje konstantní proud)¹⁴.

AFM – mikroskopie atomárních sil

Mikroskopii atomárních sil (AFM – atomic force microscopy) lze, na rozdíl od STM, využít pro studium vodičů, polovodičů i nevodivých materiálů. Výhodou metody je možnost pozorovat i nevodivé vzorky bez speciálních úprav (navíc bez nutnosti vakua), což umožňuje pozorovat i biologické entity, jako jsou např. DNA a proteiny. Možnost měření na vzduchu nebo dokonce v kapalině představuje nespornou výhodu zejména při pozorování biologických vzorků, neboť ty často vyžadují přítomnost pufru, aby zůstaly biologicky aktivní. Naopak nevýhodou metody je velmi omezený rozsah velikostí snímku a relativní pomalost skenování. Metoda AFM byla vyvinuta v roce 1986 (Binnigem, Quatem a Gerberem při spolupráci firmy IBM a Stanfordské univerzity)⁴.

V mikroskopii atomárních sil tvoří sondu pro detekci ostrý jemný hrot připevněný ke cantileveru, tzv. nosníku. Hrot se pohybuje po povrchu vzorku a síly mezi hrotem a povrchem vzorku způsobí ohnutí a vychýlení cantileveru, které zaznamená detektor¹⁵ (schéma procesu je uvedeno na obr. 6). Pomocí lokalizace laserového svazku odraženého na kvadrant citlivého fotodetektoru je tvořena morfologická mapa povrchu, ze které lze pomocí softwaru vypočítat povrchovou drsnost^{64,65}. To je důležitý parametr nejen pro biomedicínské materiály, který významně ovlivňuje např. buněčnou adhezi^{65–67}. V případě cévních protéz může zvýšená povrchová drsnost ohrozit hemokompatibilitu turbulentním prouděním krve a iniciovat hemolýzu⁶⁸. Protože má AFM rozlišení lepší než v řádu nanometrů, umožňuje při měření ve fyziologických podmínkách studovat celou škálu molekul (např. proteiny, DNA, RNS, tkáň, nanočástice)⁶². Kromě hodnocení povrchové topo-



Obr. 6. Schéma měření povrchu vzorků pomocí AFM

grafie umí metoda vytvořit 2D mapu chemické afinity modifikováním hrotu nosníku čímkoli od specifických funkčních skupin po biomolekuly⁶⁹. Nanostrukturovaný povrch polymeru může významně ovlivňovat adhezi následně deponované vrstvy⁷⁰. AFM se obvykle dělí na tři základní módy: tapping, kontaktní a nekontaktní.

5. Závěr

Tato práce shrnuje některé základní informace o historii nanotechnologie včetně nejzákladnějších principů a vlastností, které využívá. Stěžejní část práce pojednává o přípravě nanostrukturovaných povrchů pomocí laserového záření. Ačkoli první laserem vytvořené periodické povrchové struktury (LIPSS) byly vytvořeny již v polovině sedmdesátých let, jejich příprava, charakterizace a potenciální aplikace se stále těší zájmu mnoha vědeckých týmů, protože takto nanostrukturované povrchy nalézají uplatnění v mnoha oblastech průmyslu, vědy i běžného života. Pro studium nanostruktur je nesmírně důležitá možnost mapovat povrchovou morfologii připravovaných struktur pomocí analytických metod (např. SEM, STM a AFM), které jsou v práci také blíže popsány.

Autoři děkují za finanční podporu pro svoji vědeckou práci Grantové agentuře ČR v projektu 13-06609S a Grantové agentuře Ministerstva zdravotnictví ČR v projektu 15-32497A.

LITERATURA

1. Feynman R. P.: Eng. Sci. 23, 22 (1960).
2. Bhushan B., Jung Y. C.: Prog. Mater. Sci. 56, 1 (2011).
3. Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E.: Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).
4. Binnig G., Quate C. F., Gerber C.: Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
5. Eigler D. M., Schweizer E. K.: Nature 344, 524 (1990).
6. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A.: Science 306, 666 (2004).
7. Calixto G. M. F., Bernegossi J., de Freitas L. M., Fontana C. R., Chorilli M.: Molecules 21, 342 (2016).
8. da Silva P. B., de Freitas E. S., Bernegossi J., Goncalves M. L., Sato M. R., Leite C. Q. F., Pavan F. R., Chorilli M.: J. Biomed. Nanotechnol. 12, 241 (2016).
9. Walmsley G. G., McArdle A., Tevlin R., Momeni A., Atashroo D., Hu M. S., Feroze A. H., Wong V. W., Lorenz P. H., Longaker M. T., Wan D. C.: Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med. 11, 1253 (2015).
10. Bigdeli A. K., Lyer S., Detsch R., Boccaccini A. R., Beier J. P., Kneser U., Horch R. E., Arkudas A.: Nanotechnol. Rev. 2, 411 (2013).
11. Jeong Y., Jeong J., Kim H. Y., Jeong H. J., Song C. K.: Org. Electron. 36, 153 (2016).
12. Leitner J.: Chem. Listy 105, 174 (2011).
13. Roduner E.: Chem. Soc. Rev. 35, 583 (2006).
14. Hubáček T., Švorčík V.: Chem. Listy 110, 430 (2016).
15. Kvítek O., Slepíčka P., Lyutakov O., Švorčík V.: Chem. Listy 110, 922 (2016).
16. Chen S. H., Carroll D. L.: Nano Lett. 2, 1003 (2002).
17. Hao E. C., Kelly K. L., Hupp J. T., Schatz G. C.: J. Am. Chem. Soc. 124, 15182 (2002).
18. Siegel J., Slepíčka P., Heitz J., Kolská Z., Sajdl P., Švorčík V.: Appl. Surf. Sci. 256, 2205 (2010).
19. Slepíčka P., Elashnikov R., Ulbrich P., Staszek M., Kolská Z., Svorcik V.: J. Nanopart. Res. 17, (2015).
20. Švorčík V., Kvítek O., Lyutakov O., Siegel J., Kolská Z.: Appl. Phys. A 102, 747 (2011).
21. Kolská Z., Říha J., Hnatowicz V., Švorčík V.: Mater. Lett. 64, 1160 (2010).
22. Park S.-H., Ko Y.-S., Park S.-J., Lee J. S., Cho J., Baek K.-Y., Kim I. T., Woo K., Lee J.-H.: J. Membr. Sci. 499, 80 (2016).
23. Zhu F., Kim J., Tsao K.-C., Zhang J., Yang H.: Curr. Opin. Chem. Eng. 8, 89 (2015).
24. Vo-Dinh T., Cullum B.: Fresenius' J. Anal. Chem. 366, 540 (2000).
25. Slepíčka P., Nedela O., Siegel J., Krajcar R., Kolská Z., Svorcik V.: eXPRESS Polym. Lett. 8, 459 (2014).
26. Birnbaum M.: J. Appl. Phys. 36, 3688 (1965).
27. Bolle M., Lazare S.: Appl. Surf. Sci. 65–66, 349 (1993).
28. Rebolgar E., Mildner J., Gotte N., Otto D., Sarpe C., Kohler J., Wollenhaupt M., Baumert T., Castillejo M.: Appl. Surf. Sci. 302, 231 (2014).
29. Reif J., Varlamova O., Ratzke M., Schade M., Leipner H., Arguirov T.: Appl. Phys. A 101, 361 (2010).
30. Sendova M., Hiraoka H.: Jpn. J. Appl., Part 1 32, 6182 (1993).
31. Slepíčka P., Chaloupka A., Sajdl P., Heitz J., Hnatowicz V., Svorcik V.: Appl. Surf. Sci. 257, 6021 (2011).
32. Krajcar R., Siegel J., Lyutakov O., Slepíčka P., Švorčík V.: Mater. Lett. 137, 72 (2014).
33. Slepíčka P., Nedela O., Sajdl P., Kolská Z., Svorcik V.: Appl. Surf. Sci. 285, 885 (2013).
34. Michaljaníčová I., Slepíčka P., Rimpelová S., Slepíčková Kasálková N., Švorčík V.: Appl. Surf. Sci. 370, 131 (2016).
35. Michaljaníčová I., Slepíčka P., Vesely M., Kolská Z., Svorcik V.: Mater. Lett. 144, 15 (2015).
36. Barb R. A., Hrelescu C., Dong L., Heitz J., Siegel J., Slepíčka P., Vosmanska V., Svorcik V., Magnus B., Marksteiner R., Scherthaner M., Groschner K.: Appl. Phys. A 117, 295 (2014).
37. Siegel J., Heitz J., Švorčík V.: Surf. Coat. Technol. 206, 517 (2011).
38. Kolarova K., Krajcar R., Ulbrich P., Svorcik V.: RSC Adv. 6, 42382 (2016).
39. Mate C. M., Toney M. F., Leach K. A.: IEEE Trans. Magn. 37, 1821 (2001).

40. Rodriguez-Rodriguez A., Rebollar E., Soccio M., Ezquerro T. A., Rueda D. R., Vicente Garcia-Ramos J., Castillejo M., Garcia-Gutierrez M.-C.: *Macromolecules* **48**, 4024 (2015).
41. Bäuerle D.: *Laser Processing and Chemistry*. 3. vyd. Springer, Berlin 2000.
42. Csete M., Bor Z.: *Appl. Surf. Sci.* **133**, 5 (1998).
43. Derrien T. J. Y., Torres R., Sarnet T., Sentis M., Itina T. E.: *Appl. Surf. Sci.* **258**, 9487 (2012).
44. Tsibidis G. D., Barberoglou M., Loukakos P. A., Stratakis E., Fotakis C.: *Phys. Rev. B* **86**, 115316 (2012).
45. Clark S. E., Emmony D. C.: *Phys. Rev. B* **40**, 2031 (1989).
46. Bestehorn M., Pototsky A., Thiele U.: *Eur. Phys. J. B* **33**, 457 (2003).
47. Bonse J., Krueger J.: *J. Appl. Phys.* **108**, (2010).
48. Michaljanicova I., Slepicka P., Heitz J., Barb R. A., Sajdl P., Svorcik V.: *Appl. Surf. Sci.* **339**, 144 (2015).
49. Rebollar E., Sanz M., Perez S., Hernandez M., Martin-Fabiani I., Rueda D. R., Ezquerro T. A., Domingo C., Castillejo M.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 15699 (2012).
50. Martin-Fabiani I., Rebollar E., Perez S., Rueda D. R., Garcia-Gutierrez M. C., Szymczyk A., Roslaniec Z., Castillejo M., Ezquerro T. A.: *Langmuir* **28**, 7938 (2012).
51. Chan W. L., Chason E.: *J. Appl. Phys.* **101**, (2007).
52. Rebollar E., Perez S., Hernandez M., Domingo C., Martin M., Ezquerro T. A., Garcia-Ruiz J. P., Castillejo M.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17551 (2014).
53. Neděla O., Slepicka P., Kolská Z., Sajdl P., Švorčík V.: *React. Funct. Polym.* **100**, 44 (2016).
54. Slepicka P., Slepicková Kasálková N., Siegel J., Kolská Z., Bačáková L., Švorčík V.: *Biotechnol. Adv.* **33**, 1120 (2015).
55. Kalachyova Y., Lyutakov O., Goncharova I., Svorcik V.: *Opt. Mater. Express* **5**, 2761 (2015).
56. Kim D. H., Park Y. D., Jang Y. S., Yang H. C., Kim Y. H., Han J. I., Moon D. G., Park S. J., Chang T. Y., Chang C. W., Joo M. K., Ryu C. Y., Cho K. W.: *Adv. Funct. Mater.* **15**, 77 (2005).
57. Sirringhaus H., Brown P. J., Friend R. H., Nielsen M. M., Bechgaard K., Langeveld-Voss B. M. W., Spiering A. J. H., Janssen R. A. J., Meijer E. W., Herwig P., de Leeuw D. M.: *Nature* **401**, 685 (1999).
58. Michaljanicová I., Slepicka P., Slepicková Kasálková N., Sajdl P., Švorčík V.: *Vacuum* **107**, 184 (2014).
59. Michaljanicova I., Slepicka P., Rimpelova S., Sajdl P., Svorcik V.: *Mat. Technol.* **50**, 331 (2016).
60. Slepicka P., Michaljanicova I., Sajdl P., Fitl P., Svorcik V.: *Appl. Surf. Sci.* **283**, 438 (2013).
61. Kelsall R. W., Hamley I. W., Geoghegan M.: *Nanoscale Science and Technology*. J. Wiley, London 2005.
62. Goddard J. M., Hotchkiss J. H.: *Prog. Polym. Sci.* **32**, 698 (2007).
63. *A practical Guide to SPM Scanning Probe Microscopy*. Veeco Instruments Inc.: 2005.
64. Arenholz E., Švorčík V., Kefer T., Heitz J., Bäuerle D.: *Appl. Phys. A* **53**, 330 (1991).
65. Švorčík V., Ročková K., Ratajová E., Heitz J., Dvořánková B.: *Nucl. Instrum. Methods B* **217**, 307 (2004).
66. Fauchoux N., Schweiss R., Lützwow K., Werner C., Groth T.: *Biomaterials* **25**, 2721 (2004).
67. Kasálková N., Makajová Z., Slepicka P., Kolářová K., Bačáková L., Pařízek M., Švorčík V.: *J. Adhes. Sci. Technol.* **24**, 743 (2010).
68. Cen L., Neoh K. G., Li Y., Kang E. T.: *Biomacromolecules* **5**, 2238 (2004).
69. Švorčík V., Hubáček T., Slepicka P., Siegel J., Kolská Z., Blahová O., Macková A., Hnatowicz V.: *Carbon* **47**, 1770 (2009).
70. Švorčík V., Chaloupka A., Záruba K., Král V., Bláhová O., Macková A.: *Nucl. Instrum. Methods B* **267**, 2484 (2009).

I. Michaljanicová^a, P. Slepicka^a, Z. Kolská^b, and V. Švorčík^a (^aDepartment of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague, ^bFaculty of Science, J. E. Purkyne University in Usti nad Labem): **Key Properties of Nanostructures and Their Laser Stimulated Production on Polymer Surfaces**

This paper provides a brief insight into the world of nanotechnology and nanostructures, including a short excursus into their history, principles and related properties. Although there are many ways how to prepare nanostructures, this work describes only laser modification technique of polymers, which is still up to date for various potential applications. The study of the surface morphology by microscopic methods represents an integral part of the nanostructure research. The most significant of them are briefly described in this work.