

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**  
**FAKULTA STROJNÍ**

**Studijní program:** B0715A270013 – Strojní inženýrství  
**Studijní specializace:** Strojírenské materiály a technologie

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**Laserově indukovaná funkcionalizace porézních titanových  
povrchů pro biomedicínské aplikace**

**Autor:** Martin HOLZMAN  
**Vedoucí práce:** Doc. Ing. Tomáš KŘENEK, Ph.D.

Akademický rok 2021/2022

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Martin HOLZMAN**  
Osobní číslo: **S19B0566P**  
Studijní program: **B0715A270013 Strojní inženýrství**  
Specializace: **Strojírenské materiály a technologie**  
Téma práce: **Laserově indukovaná funkcionalizace porézních titanových povrchů pro biomedicínkové aplikace**  
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

## Zásady pro vypracování

1. Teoretická část:
  - 1.1. Úvod do biomateriálů (klasifikace biomateriálů)
  - 1.2. Kovové biomateriály pro kostní implantáty
    - 1.2.1. Železné slitiny (koroziivzdorné oceli)
    - 1.2.2. Kobalt a kobaltové slitiny
    - 1.2.3. Titan a jeho slitiny
    - 1.2.4. Povrchové úpravy titanových povrchů
    - 1.2.5. Pulsní laserová depozice
2. Experimentální část:
  - 2.1. Popis vlastního experimentu
    - 2.1.1. Pulsní laserová depozice ve vakuu
    - 2.1.2. Pulsní laserová depozice v kapalinách
  - 2.2. Charakterizace získaných nanočástic

Rozsah bakalářské práce: **30-40 stran**  
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

- C. Chu et al., Structure optimization and properties of hydroxyapatite-Ti symmetrical functionally graded biomaterial, *Materials Science and Engineering A316* (2001) 205-210.
- C. Chenglin et al., Hydroxyapatite-Ti functionally graded biomaterial fabricated by powder metallurgy, *Materials Science and Engineering A271* (1999) 95-100.
- T. Hryniewicz et al., Corrosion and surface characterization of titanium biomaterial after magneto-electropolishing, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1508-1515.
- Q. Bao et al. Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films, *Applied Surface Science* 252 (2005) 1538-1544.
- C.F. Koch et al., Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films *Materials Science and Engineering, C 27* (2007) 484-494.

Vedoucí bakalářské práce: **Doc. Ing. Tomáš Křenek, Ph.D.**  
Nové technologie – výzkumné centrum

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jana Forejtová**  
Katedra technologie obrábění

Datum zadání bakalářské práce: **15. října 2021**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **27. května 2022**

L.S.

---

**Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.**  
děkan

---

**Ing. Josef Odehnal, Ph.D.**  
vedoucí katedry

## **Prohlášení o autorství**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne: .....

.....

podpis autora

## **Poděkování**

Především děkuji panu doc. Ing. Tomášovi Křenkovi, Ph.D. a všem z NTC za jedinečnou možnost se účastnit a podílet na projektu OSTEOMET: Rozšířená léčba osteoporotické kostní tkáně inovativními kovovými povrchy obohacenými organicko-anorganickými nanočásticemi. Dále děkuji všem z AV ČR, v. v. i., tj. Ing. Věře Jandové, Ph.D., Mgr. Petrovi Mikyskovi, Ph.D. a Ing. Martinovi Koštejnovi, Ph.D. za veškerá důležitá měření k tomuto projektu.

# ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	Příjmení Holzman	Jméno Martin		
<b>STUDIJNÍ PROGRAM</b>	B0715A270013 Strojní inženýrství			
<b>VEDOUCÍ PRÁCE</b>	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Křenek, Ph.D.	Jméno Tomáš		
<b>PRACOVIŠTĚ</b>	ZČU - FST – KMM			
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	Nehodící se škrtněte	
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Laserově indukovaná funkcionalizace porézních titanových povrchů pro biomedicínské aplikace			

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2022
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

**POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)**

<b>CELKEM</b>	59	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	34	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	25
---------------	----	---------------------	----	----------------------	----

<p style="text-align: center;"><b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b></p> <p><b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b></p>	<p>Bakalářská práce se věnuje funkcionalizaci hladkého a texturovaného titanového povrchu za pomoci disilicidu vápníku. Pulsní laserová depozice byla provedena v prostředí vakua a lihu. Získané nanočástice byly charakterizovány pomocí dynamického rozptylu světla, skenovacího elektronového mikroskopu, Ramanovy spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy a rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Na práškovém disilicidu vápníku byly provedeny termické analýzy pomocí diferenční skenovací kalorimetrie a termogravimetrie. Výsledkem je získání nanočástic disilicidu vápníku a objev dalších sloučenin, např. siloxany.</p>
<p style="text-align: center;"><b>KLÍČOVÁ SLOVA</b></p> <p style="text-align: center;"><b>ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</b></p>	<p style="text-align: center;">biomateriály, povrchová modifikace, titan, pulsní laserová depozice, disilicid vápníku, biomedicína</p>

## SUMMARY OF BACHELOR SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Holzman	Name Martin	
<b>STUDY PROGRAMME</b>	B0715A270013 Mechanical Engineering		
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Křenek, Ph.D.	Name Tomáš	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b><del>DIPLOMA</del></b>	<b>BACHELOR</b>	<b>Delete when not applicable</b>
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Laser-induced functionalization of porous titanium surfaces for biomedical applications		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KMM	<b>SUBMITTED IN</b>	2022
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>	59	<b>TEXT PART</b>	34	<b>GRAPHICAL PART</b>	25
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	<p>The bachelor thesis deals with the functionalization of a smooth and textured titanium surface using calcium disilicide. Pulsed laser deposition was performed in a vacuum and alcohol environment. The obtained nanoparticles were characterized by dynamic light scattering, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis and X-ray photoelectron spectroscopy. Thermal analyses were performed on calcium disilicide powder using differential scanning calorimetry and thermogravimetry. The result is obtained calcium disilicide nanoparticles and the discovery of other compounds, such as siloxanes.</p>
<b>KEY WORDS</b>	<p>biomaterials, surface modification, titanium, pulsed laser deposition, calcium disilicide, biomedicine</p>

## Obsah

Přehled použitých zkratk a symbolů.....	10
Seznam obrázků .....	11
Seznam tabulek .....	13
Úvod.....	14
1 Teoretická část.....	15
1.1 Úvod do biomateriálů .....	15
1.1.1 Požadované parametry pro biomateriály .....	16
1.2 Klasifikace biomateriálů.....	17
1.2.1 Bioinertní biomateriály .....	17
1.2.2 Bioaktivní biomateriály.....	17
1.2.3 Bioresorbovatelné biomateriály .....	18
1.3 Kovové biomateriály pro kostní implantáty .....	18
1.3.1 Metalóza a alergie .....	18
1.4 Železné slitiny (korozi-vzdorné oceli) .....	19
1.5 Kobalt a kobaltové slitiny.....	19
1.6 Titan a jeho slitiny .....	20
1.6.1 Využití.....	21
1.6.2 Výskyt a výroba .....	21
1.6.3 Slitiny titanu .....	22
1.6.4 Slitiny $\alpha$ .....	22
1.6.5 Slitiny $\alpha+\beta$ .....	22
1.6.6 Slitiny $\beta$ .....	23
1.6.7 Intermetalické fáze (intermetalika) .....	23
1.6.8 Nitinol.....	23
1.6.9 Slitina Ti-Al.....	23
1.7 Povrchové úpravy titanových povrchů .....	23
1.8 Pulsní laserová depozice.....	24
1.8.1 Laser používaný při depozici .....	25
1.8.2 Volitelné parametry PLD .....	25
1.9 Disilicid vápníku.....	26
1.10 Použité metody.....	27
1.10.1 TG.....	27
1.10.2 DSC .....	27



1.10.3	DLS .....	27
1.10.4	SEM.....	27
1.10.5	EDS .....	27
1.10.6	Ramanova spektroskopie.....	28
1.10.7	XRD .....	28
1.10.8	XPS.....	28
2	Experimentální část .....	29
2.1	Popis vlastního experimentu.....	29
2.1.1	Pulsní laserová depozice ve vakuu .....	29
2.1.2	Pulsní laserová depozice v kapalinách .....	30
2.1.3	Termogravimetrická analýza.....	31
2.1.4	Diferenciální skenovací kalorimetrie .....	32
2.2	Charakterizace získaných nanočástic .....	33
2.2.1	Velikost částic .....	33
2.2.2	Zeta potenciál .....	34
2.2.3	SEM/EDS analýzy po laserové ablaci ve vakuu .....	34
2.2.4	SEM/EDS analýzy po laserové ablaci v EtOH .....	35
2.2.5	Ramanova spektroskopie.....	39
2.2.6	XRD .....	41
2.2.7	XPS.....	43
2.3	Vyhodnocení experimentálního programu .....	45
	Závěr.....	47
	Seznam použitých zdrojů .....	48
	PŘÍLOHA č. 1 .....	i
	PŘÍLOHA č. 2.....	vi
	PŘÍLOHA č. 3.....	viii

## Přehled použitých zkratk a symbolů

NTC	Nové technologie – výzkumné centrum
AV ČR, v. v. i	Akademie věd České republiky, veřejná výzkumná instituce
FEA	analýza metodou konečných prvků
FEM	metoda konečných prvků
pH	záporný logaritmus koncentrace vodíkových iontů
PREN	relativní hodnota bodové korozní odolnosti
ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
BCC	kubická prostorově centrovaná mřížka
HCP	hexagonální mřížka
SMA	slitina s tvarovou pamětí
HA	hydroxyapatit
IBAD	depozice za pomoci iontového svazku
PLD	pulsní laserová depozice
UV	ultrafialové
VIS	viditelné záření
IČ	infračervené
LAL	laserová ablace v kapalině
EtOH	ethanol
TG	termogravimetrie
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DLS	dynamický rozptyl světla
DNA	deoxyribonukleová kyselina
SEM	skenovací elektronový mikroskop
EDS	energievě disperzní spektrometrie
XRD	rentgenová difrakce
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
ČSN	Česká technická norma
EN	Evropská norma
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci
Nd: YAG	neodymem dopovaný yttrium hliníkový granát
2D	dvoudimenzionální

## Seznam obrázků

Obr. 1: Anatomie lidského těla s uvedením implantátů [2] .....	15
Obr. 2: Klasifikace biomateriálů podle jejich bioaktivity, a – bioinertní materiály, b,c – bioaktivní mat., d – bioresorbovatelné mat. [3] .....	18
Obr. 3: Binární diagram Co-Cr [11].....	20
Obr. 4: $\alpha$ (Ti) hexagonální (HCP) a $\beta$ (Ti) kubická prostorově centrovaná mřížka (BCC) [16]	21
Obr. 5: Vliv legujících prvků a nečistot na typ rovnovážného stavového diagramu s Ti: a) prvky stabilizující modifikaci $\alpha$ (Ti), b) prvky stabilizující modifikaci $\beta$ (Ti) až do pokojové teploty, c) prvky stabilizující modifikaci $\beta$ (Ti) pouze do eutektoidní teploty [15].....	22
Obr. 6: Schéma PLD [21].....	25
Obr. 7: Binární diagram Ca-Si [25].....	26
Obr. 8: Schéma laserové ablace terče (a) na podklad (b) [34] .....	29
Obr. 9: Proces laserové ablace ve vakuu .....	30
Obr. 10: Fotodokumentace zařízení pro funkcionalizaci porézních povrchů nanočásticemi pomocí pulsní laserové depozice (1 - Nd: YAG laser, 2 - reaktorová komora, 3 - optické komponenty: fokusační čočky, těsnění, příruby, vstupní okénka).....	30
Obr. 11: Proces laserové ablace v EtOH .....	31
Obr. 12: TGA do 1000 [°C] .....	32
Obr. 13: TGA do 1300 [°C] .....	32
Obr. 14: DSC do 450 [°C].....	33
Obr. 15: Graf relativní četnosti částic .....	33
Obr. 16: Graf relativní četnosti zeta potenciálu .....	34
Obr. 17: Analýza SEM vrstvy $\text{CaSi}_2$ na hladkém Ti povrchu.....	34
Obr. 18: Analýza SEM/EDS vrstvy $\text{CaSi}_2$ na hladkém Ti povrchu .....	35
Obr. 19: Analýza SEM vrstvy $\text{CaSi}_2$ na porézním Ti povrchu, EtOH .....	36
Obr. 20: Analýza SEM/EDS vrstvy $\text{CaSi}_2$ na porézním Ti povrchu, EtOH .....	36
Obr. 21: EDS prvková analýza porézního Ti povrchu .....	37
Obr. 22: Analýza SEM/EDS vrstvy $\text{CaSi}_2$ na porézním Ti povrchu, EtOH .....	38
Obr. 23: Ramanova spektroskopie čistého $\text{CaSi}_2$ .....	39
Obr. 24: Ramanova spektroskopie deponovaného $\text{CaSi}_2$ ve vakuu .....	39
Obr. 25: Ramanova spektroskopie deponovaného $\text{CaSi}_2$ ve vakuu .....	40
Obr. 26: Ramanova spektroskopie deponovaného $\text{CaSi}_2$ v EtOH .....	40
Obr. 27: Ramanova spektroskopie deponovaného $\text{CaSi}_2$ v EtOH 2. vzorku .....	41
Obr. 28: XRD deponovaného $\text{CaSi}_2$ ve vakuu .....	42
Obr. 29: XRD deponovaného $\text{CaSi}_2$ v EtOH .....	43

Obr. 30: XPS prvku Ca z deponovaného $\text{CaSi}_2$ v EtOH.....	44
Obr. 31: XPS prvku Si z deponovaného $\text{CaSi}_2$ v EtOH.....	45

## Seznam tabulek

Tab. 1: Atomární procenta obsažených prvků na hladkém titanovém povrchu.....	35
Tab. 2: Atomární procenta obsažených prvků na porézním titanovém povrchu, EtOH, z obr. 20 (vpravo), oblast značena žlutě.....	37
Tab. 3: Atomární procenta obsažených prvků na porézním titanovém povrchu, EtOH, horní část, oblast značena žlutě .....	38
Tab. 4: Atomární procenta obsažených prvků na porézním titanovém povrchu, EtOH, spodní část, oblast značena zeleně .....	38
Tab. 5: Procentuální zastoupení prvků při analýze XPS deponovaného CaSi <sub>2</sub> v EtOH .....	44
Tab. 6: Shrnutí výsledků .....	46

## Úvod

Tato práce se zabývá depozicí disilicidu vápníku ( $\text{CaSi}_2$ ) na titanový (Ti) povrch za účelem zvýšení bioaktivity implantátu v lidském těle. Deponace bude provedena pomocí metody pulsní laserové depozice. Pulsní laserová depozice je metoda k vytvoření tenkých anorganických i organických vrstev. Pro tento experiment je použit titan jako podklad, jelikož se jedná o velmi biokompatibilní kov. Je lehký, má vysokou pevnost a má bližší modul pružnosti v tahu ke kostem než kobalt (Co). Z důvodu ceny Ti není v oblasti medicíny tak hojně využíván jako Co. Titan bude mít v experimentální části jak hladký povrch, tak laserově texturovaný. Primárním cílem této práce je PLD depozice  $\text{CaSi}_2$  ve vakuu a kapalině a následně zjistit výsledné chemické a fázové složení deponovaného materiálu. Obecně je cílem zjistit charakter deponovaného materiálu a určit, zda funguje adsorpce koloidních  $\text{CaSi}_2$  nanočástic na texturovaný povrch. Získané povrchy jsou dále testovány za účelem zjištění buněčné odezvy.

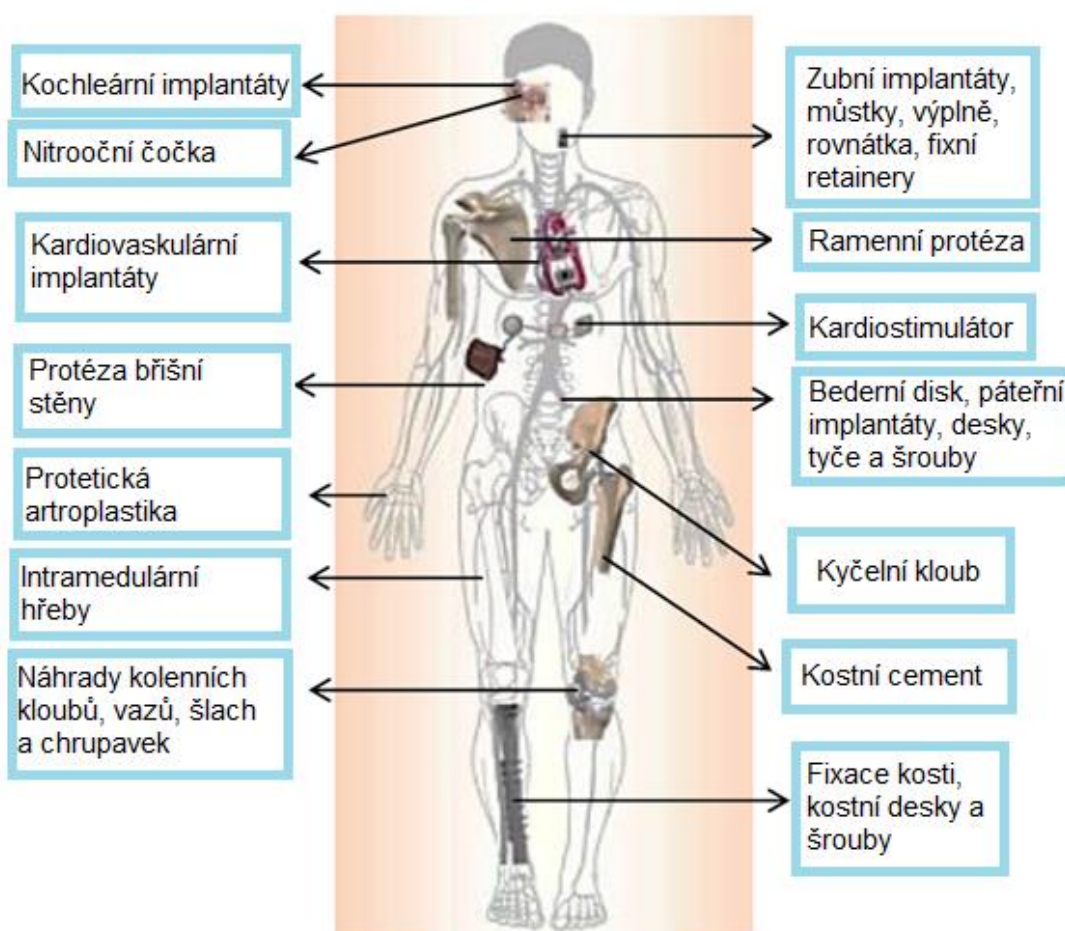
Teoretická část je věnována biomateriálům obecně a následně kovovým biomateriálům. Následuje Ti a jeho povrchové úpravy. Konec teoretické části je věnován pulsní laserové depozici, samotnému práškovému disilicidu vápníku a teorii k použitým metodám v experimentální části.

V experimentální části je popsán vlastní experiment, depozice ve vakuu a v ethanolu (EtOH). Experimentální část je zakončena charakterizací získaných bioaktivních nanočástic, dojde tedy k podrobnému rozboru vzorků. Bylo charakterizováno: velikost částic, zeta potenciál, chemické a fázové složení, morfologie. V kapitole vyhodnocení experimentálního programu dochází k rozpravě, zda je výsledkem nalezení bioaktivních nanočástic.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Úvod do biomateriálů

Biomateriály jsou materiály, které se používají v medicíně a farmacii v kontaktu s biologickými systémy. Představují interdisciplinární vědní oblast, kde je už více jak půl století velmi progresivní růst. Tato vědní oblast se opírá o poznatky z lékařství, chemie, biologie a z materiálového inženýrství. Využití biomateriálů v medicíně je široká škála, viz obr. 1. Příkladem lze uvést: zubní, prsní, cévní implantáty, kardiostimulátory, porty, katetry, stenty. [1]



Obr. 1: Anatomie lidského těla s uvedením implantátů [2]

### 1.1.1 Požadované parametry pro biomateriály

#### A. Reakce hostitele

*„Reakce hostitele je definována jako odpověď hostitelova organismu (lokální a systémová) k implantovanému materiálu nebo zařízení.“ [2]*

#### B. Biokompatibilita

V případě biokompatibility se jedná o biologickou výkonnost materiálů. Biokompatibilita a biomateriály jsou spolu úzce související slova. Biokompatibilní materiály jsou biomateriály, přičemž biokompatibilita je schopnost materiálu vhodně fungovat s reakcí hostitele v konkrétním případě aplikace. Jde zde vlastně o kompatibilitu neboli harmonii biomateriálu s živými organismy. Biokompatibilita je schopnost být v kontaktu s lidskou tkání bez způsobení újmy na zdraví. Materiál nesmí být karcinogenní, pyrogenní, toxický, zánětlivý. [2]

#### C. Biofunkčnost

Biofunkčnost je funkčnost závislá na fyzikálních a mechanických vlastnostech. Materiál musí vyhovovat přenosům zatížení a rozložení napětí. Z hlediska konstrukčního musí být umožněn pohyb (pohyb umělého kloubu), průtok krve (umělé srdce), přenos světla a zvuku, elektrická stimulace a výplň prostoru ve tkáni v plastické chirurgii. [2]

#### D. Funkční struktura tkáně a patobiologie

Struktura normálních a abnormálních buněk, tkání a orgánů se řídí určitými zásadami a funkcemi. Chorobnými procesy se zvláště zabývá obor patobiologie. [2]

#### E. Toxikologie

Materiál nesmí být toxický. V případě léčby rakoviny je toxicita žádoucí. [2]

#### F. Vhodný design a vyrobiteľnosť

Základní vhodné vlastnosti pro biomateriály jsou obrobiteľnosť, tvarovateľnosť, extrudovateľnosť. Analýza konečných prvků (Finite Element Analysis - FEA) nebo metod (Finite Element Method - FEM) je nástrojem používaný při konstrukci jakýchkoliv implantátů. [2]

#### G. Mechanické vlastnosti

Pevnost v tahu, mez kluzu, modul pružnosti, odolnost proti korozi a únavě, tečení a tvrdost jsou vlastnosti pro výběr materiálu. [2]

#### H. Vysoká korozní odolnost

Tělní tekutiny způsobují korozi kovových implantátů. Implantáty uvolňují nežádoucí kovové ionty, které nejsou biokompatibilní. Koroze zkracuje životnost implantátů. Výzkumem bylo dokázáno, že rozpuštěné kovové ionty (produkty koroze) se integrují v tkáních poblíž implantátu, nebo se mohou přemístit do jiných částí lidského těla. Různé části lidského těla mají rozdílné pH, nejnižší se nachází v žaludku, kde je koncentrovaná žaludeční kyselina chlorovodíková (HCl). Ta reaguje s řadou neúspěšných kovů. [2]

#### I. Vysoká odolnost proti opotřebení

Vysoká odolnost proti opotřebení nebo nízký koeficient tření zabraňuje uvolnění implantátu. Koroze způsobená třením taktéž uvolňuje nežádoucí kovové ionty. Pozůstatky



implantátů jsou biologicky aktivní a vytvářejí zánětlivou reakci, která může vést ke zničení zdravé tkáně (tvrdé, měkké), která podporuje samotný implantát. [2]

#### J. Dlouhá životnost

Únavová pevnost je schopnost materiálu reagovat na opakovaná cyklická zatížení. Hlavní faktory viz obrázek. Únava je závislá na materiálu, tvaru, technologii, provozních podmínkách a zatížení. U tvaru nám závisí na geometrických vrubech a technologických spojích. U technologie závisí na úpravě povrchu a typu výroby. U materiálu jsou obecně rozděleny únavové vlastnosti hlavně podle toho, jestli se jedná o kovy nebo o nekovové materiály. [2]

#### K. Přiměřená pevnost

Pevnost materiálu implantátu je závislá na příslušné tkáni lidského těla. Vysoká pevnost implantátu při dostatečné síle může poškodit lidskou tkáň. Při nízké pevnosti implantátu může lidská tkáň poškodit implantát. Příkladem lze uvést rozhraní kostního implantátu, kde vývoj měkké vláknité tkáně způsobí relativnější pohyb mezi implantátem a kostí pod zatížení. Pacient tuto skutečnost pocítí nepříjemnou bolestí a implantát musí být nahrazen. [2]

#### L. Ekvivalentní modul

Vyšší mez kluzu je v zásadě spojena s požadavkem nižšího modulu podobného lidských tvrdých tkání. Velikost modulu kosti je 4 – 30 GPa. Záleží na typu kosti a směru měření. Velký rozdíl v Youngově modulu mezi materiálem implantátu a okolní kostí přispívá ke generování koncentrací napětí, které mohou oslabit přirozenou kost a oslabit rozhraní kost/implantát. Modul je hlavním faktorem pro výběr jakýchkoliv biomateriálů. [2]

## 1.2 Klasifikace biomateriálů

Biomateriály lze klasifikovat obecně do tří termínů. Syntetický materiál vložený do lidského těla reaguje vždy směrem k implantátu. Dále už záleží na tkáňové reakci (pokud k ní dochází).

### 1.2.1 Bioinertní biomateriály

Bioinertní materiál je takový materiál, který má minimální interakce s okolní tkání. Typickým příkladem jsou nerezové oceli, Ti, oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), částečně stabilizovaný oxid zirkoničitý ( $\text{ZrO}_2$ ) a polyetylen ( $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ ) s vysokou molekulovou hmotností. Obvykle se kolem implantátu vytvoří ochranné vláknité pouzdro, a poté záleží na začlenění tkáně k implantátu viz obr. 2, př. a. [3]

### 1.2.2 Bioaktivní biomateriály

Materiály, které po umístění do lidského těla interagují, tj. vzájemně působí s okolní kostí nebo dokonce v některých případech s tkání, jsou bioaktivní. Mezi biologicky aktivním implantátem a tělesnými tekutinami dochází k výměně iontů, kde dochází k vytvoření vrstvy apatitu obohaceného o uhlík, tedy karbonát. Příklady bioaktivních biomateriálů jsou biosklo, sklokeramika A-W (trojfázový kompozit apatitu, wollastonitu a skla) a syntetické apatity viz obr. 2, př. b,c. [3]

Apatit ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) je minerál, který je neorganickou složkou kostí a zubů. Substitucí iontů nebo iontových skupin mohou vzniknout další struktury jako např. hydroxyapatit (anorganická složka kosti) a fluorhydroxyapatit.

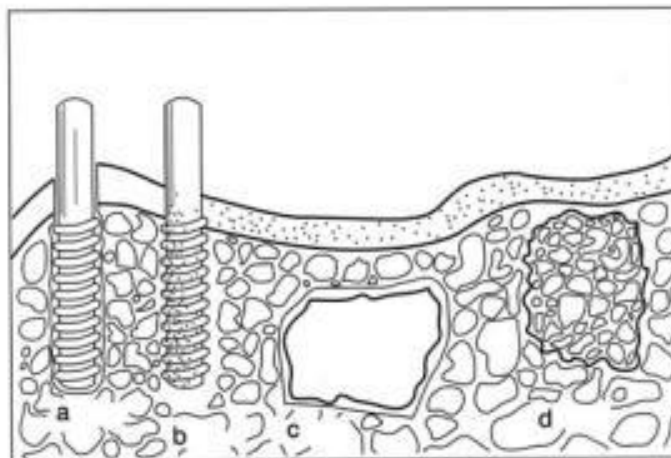
Souhrnným vzorcem lze zapsat všechny možnosti takto:

$(Ca, Mg, Na, Sr, Se, Zn, Pb, \dots)_{10}(PO_4, CO_3, HPO_4)_6(OH, F)_2$ . [4]

„Apatit vykazuje oproti ostatním minerálům vyšší flexibilitu a je velice náchylný k iontovým výměnám. Substituce mění složení minerálu a často má rozhodující vliv na jeho vlastnosti jako je rozpustnost, tvrdost, křehkost, napětí, tepelná stabilita aj. Některé iontové výměny v krystalické mřížce hydroxyapatitu zásadně ovlivňují velikost krystalů a rychlost jeho rozpouštění. Omezeným množstvím prvků vyskytujících se v organismu je dáno množství substitucí v apatitu, jež je menší než pro apatit vyskytující se v přírodě.“ [4]

### 1.2.3 Bioresorbovatelné biomateriály

Bioresorbovatelný materiál je materiál, který se po určité době v lidském těle začne rozpouštět až do fáze, kdy nahradí tkáň. Příkladem jsou sloučeniny jako fosforečnan vápenatý ( $Ca_3(PO_4)_2$ ), kopolymery kyselin polyglykolové, polymléčné, oxid vápenatý, uhličitan vápenatý a sádra viz obr. 2, př. d. [3]



Obr. 2: Klasifikace biomateriálů podle jejich bioaktivity, a – bioinertní materiály, b,c – bioaktivní mat., d – bioresorbovatelné mat. [3]

## 1.3 Kovové biomateriály pro kostní implantáty

Z hlediska historie byl první kovový implantát z vanadové (Shermanovy) oceli. Kvůli nízké korozní odolnosti nebyl úspěšný. Výhoda kovových biomateriálů je pevnost, tvárnost, houževnatost, elektrická vodivost a nevýhodou je, že mohou korodovat. Obecně se používají jako náhrady kloubů, kostních desek a šroubů a zubních kořenových implantátů. [5]

### 1.3.1 Metalóza a alergie

V posledních 40 letech bylo zaznamenáno kolem 5 % případů vzácné nemoci, tj. metalózy. Zejména v případech výměny kloubů, kde tkáň v okolí implantátu samovolně začala odumírat. Jedná se o jev, který zatím nelze nijak podchytit, implantát musí být okamžitě odstraněn. [6]

Prvky hořčík, chrom, měď, selen, zinek a železo (Mg, Cr, Cu, Se, Zn, Fe) jsou jako stopové velmi důležité pro život. Prvky cín, hliník, kadmium, nikl, palladium, platina, rtuť, stříbro a titan (Sn, Al, Cd, Ni, Pd, Pt, Hg, Ag a Ti) se využívají pro implantáty. V dnešní době jsou nejproblematictější amalgámové výplně, jelikož zubním kazem trpí minimálně 90%

obyvatel. Amalgámy nejsou inertní a v průběhu let se kovy uvolňují do těla. Nejčastější alergie u implantátů je na Ni a Co. Projevuje se zarudnutím okolní kůže, nevolnostmi, bolestmi hlavy, nesoustředěností a únavou. Diagnóza alergií na kovy se zjišťuje pomocí toxikologického vyšetření a Melisa testu. [7]

*„Částice kovů mohou měnit permeabilitu a napětí na membránách i antigenní vlastnosti struktur těla vlastních. Kovy jsou obecně silně reaktivní, imunogenní a mají antimikrobiální účinky. Jimi vyvolané klinické projevy mohou být systémové, podmíněné toxickými a alergickými mechanismy.“ [7]*

## 1.4 Železné slitiny (korozi vzdorné oceli)

Korozi vzdorné oceli jsou nejstarším materiálem pro implantáty. První z řady korozi vzdorných ocelí byla použita austenitická ocel X10CrNi18-8. Poté se přešlo na X5CrNiMo17-12-2 kvůli zvýšení odolnosti ve slané vodě. Lidské tělo obsahuje celou řadu solí (uráty, oxaláty). Pro lepší odolnost byl ještě snížen obsah uhlíku (C) na 0,02 %C a vznikla ocel X2CrNiMo17-12-2. Tyto oceli se tvářením za studena zpevňují velice rychle a musí být rekrystalizačně žíhány. Při teplotě 550-700 °C, kdy dochází k rekrystalizačnímu žíhání, by nemělo dojít k tvorbě karbidů chromu ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) na hranicích zrn. Došlo by ke snížení korozi odolnosti, proto implantáty z korozi vzdorných ocelí nemohou být svařovány. Při použití tepelného zpracování může dojít i k deformaci komponent implantátu, při rovnoměrném ohřevu se lze tomuto problému vyhnout. Také může dojít k tvorbě nežádoucích oxidů na povrchu, které lze odstranit chemicky leptáním nebo mechanicky např. tryskáním. Výšelegované austenitické oceli se tedy stávají odolnějšími proti bodové (pittingové) a štěrbinové korozi zvyšováním molybdenu, chromu a i dusíku (Mo, Cr a i N<sub>2</sub>). [5, 8]

Relativní hodnotu bodové korozi odolnosti (pitting resistance number – PREN) lze vyjádřit pomocí vzorce:

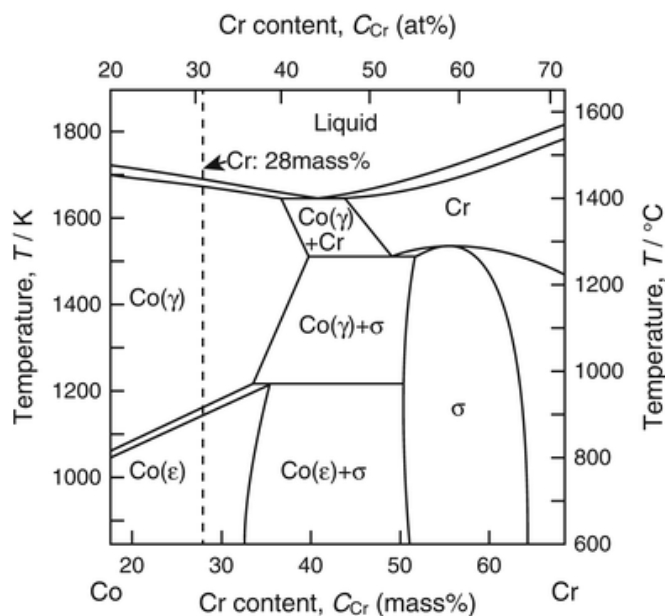
$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + (3,3x\% \text{Mo}) + (16x\% \text{N}) \quad (1)$$

Ocel X10CrNi18-8 má hodnotu PREN 18 a ocel X2CrNiMo17-12-2 má hodnotu 23,6.

Z hlediska koroze v lidském těle jsou nejdůležitějším faktorem chloridy, rozpuštěný kyslík (O<sub>2</sub>) a pH stupnice těla. Fyziologický roztok 0,9% chloridu sodného (NaCl) je považován při experimentech za ideální náhradu tělních tekutin s pH 7,4. Tím pádem se dá říci, že tělní tekutiny mají menší agresivitu než mořská voda. Je doporučeno, aby hodnota PREN byla rovna, nebo přesahovala hodnotu 26. Pro mořskou vodu by hodnota PREN měla činit alespoň 40. Nicméně se objevil případ, kde ocel X10CrNi18-8 (PREN 18) vydržela v těle skoro 40 let. Experimenty a výsledky potvrdily, že nerezové oceli podléhají bodové korozi zejména prvních několik týdnů po implantaci. Krátkodobé korozi ochrany jako např. povlaky jsou ve skutečnosti důležitější, než se myslelo. [9]

## 1.5 Kobalt a kobaltové slitiny

Kobalt je lesklý šedý kov, který vykazuje vysokou tvrdost a pevnost. Pro průmyslovou výrobu jsou důležité Co rudy heterogenit a erytrit. Jeho biologickým významem pro tělo je, že se nachází ve vitamínu B12 – kobalaminu. Slitiny Co jsou nejčastěji Co-Cr (binární diagram viz obr. 3). Vykazují vysokou korozi odolnost díky vzniku pasivační vrstvy oxidu chromitého (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). [10]

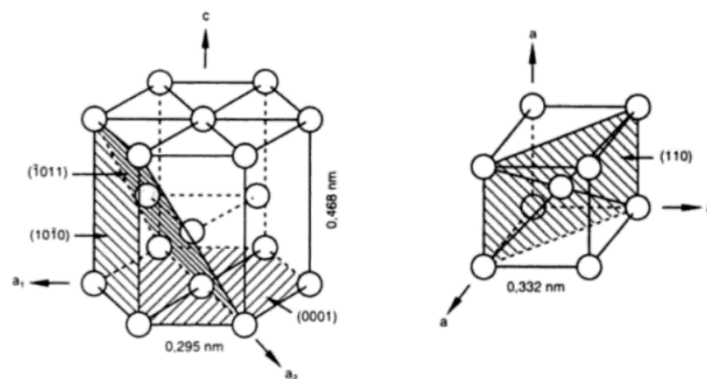


Obr. 3: Binární diagram Co-Cr [11]

Slitiny Co-Cr mají nízkou tažnost, proto se přidává Ni, C a N. Tyto prvky pomáhají stabilizovat fázi  $\gamma$ . Molybden se používá ke zjemnění zrna, po odlévání a kování se dosahuje vyšších pevnostních vlastností. V zásadě se používají slitiny CoCrMo a CoNiCrMo obvykle v litém stavu. Mezinárodní americká společnost pro testování a materiály (ASTM International) vyhodnotila k doporučení čtyři typy kobaltových slitin pro chirurgické implantátové aplikace. Litá slitina CoCrMo(F76) a kované slitiny CoCrWNi(F90), CoNiCrMo(F562) a CoNiCrMoWFe(F563). Slitina CoNiCrMo původně nazvaná MP35N obsahuje přibližně 35% Co a 35% Ni. Slitina je vysoce odolná proti korozi v mořské vodě pod namáháním. Tváření za studena může výrazně zvýšit pevnost slitiny. Obtížnost tváření za studena je značná při výrobě velkých komponent jako např. kyčelního kloubu. K výrobě velkého implantátu se slitinou lze použít pouze tváření za tepla. Vlastnosti abrazivního opotřebení tvářené slitiny CoNiCrMo jsou podobné lité slitině CoCrMo (asi 0,14 mm / rok v simulačních testech kloubů s polyethylenacetabulem s ultravysokou molekulovou hmotností). Nicméně CoNiCrMo nelze doporučit pro nosné povrchy kloubních protéz kvůli špatným třecím vlastnostem. CoNiCrMo je vhodný v oblastech, které vyžadují dlouhou životnost bez únavy namáháním. Příkladem je právě protéza kyčelního kloubu. Stejně jako u ostatních slitin platí, že zvýšenou pevností klesá tažnost. Odlitky i tvářené slitiny mají výbornou odolnost proti korozi. [12, 13]

## 1.6 Titan a jeho slitiny

Titan byl objeven již koncem 18. století, ale jeho praktické využití se datuje k roku 1948. Jedná se o 10. nejrozšířenější prvek na Zemi. Titan je šedý až stříbřitě bílý kov. Je velmi lehký (hustota  $4,505 \text{ g/cm}^3$ ), pevný, tvrdý, ale křehký kov. Je dobře odolný vůči korozi a jeho odolnost závisí na povrchu. S vyleštěným povrchem je schopen odolat i kyselinám. Teplota tání je  $1668^\circ\text{C}$ . Ti se vyskytuje v závislosti na teplotě ve dvou krystalových (alotropických) modifikacích. Do teploty  $882^\circ\text{C}$  je stabilní modifikace  $\alpha(\text{Ti})$  s hexagonální (HCP) krystalovou mřížkou a nad teplotu  $882^\circ\text{C}$  je stabilní vysokoteplotní modifikace  $\beta(\text{Ti})$  s mřížkou kubickou prostorově centrovanou (BCC). [14, 15]



Obr. 4: α(Ti) hexagonální (HCP) a β(Ti) kubická prostorově centrovaná mřížka (BCC) [16]

K přednostem Ti a jeho slitin patří zejména nízká hustota a výborné pevnostní vlastnosti podobné jako u ocelí až do teplot kolem 500°C (ve vyžíhaném stavu je pevnost v tahu Ti cca 300 MPa a po deformačním zpevnění dosahuje až 800 MPa). Korozní odolnost je zajištěna tvorbou kompaktní tenké pasivační vrstvy oxidu titaničitého (TiO<sub>2</sub>). Velký nedostatek Ti spočívá v jeho poměrně vysokých značných nákladech na výrobu a zpracování. Toto souvisí právě s jeho vysokou reaktivitou za teploty už nad 600°C. Při těchto teplotách Ti intenzivně reaguje i s plyny ze vzduchu (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>). [15]



Vzniklý TiO<sub>2</sub> za vysokých teplot je porézní a nemá ochranné účinky jako pasivační vrstva. [15]

### 1.6.1 Využití

Díky vysoké pevnosti a nízké hustotě se Ti a jeho slitiny využívají v leteckém a kosmickém průmyslu, kde jsou extrémní nároky na spolehlivost (tryskové motory, podvozky, palivové nádrže, lopatky leteckých turbín a kompresorů atd.). Další použití je uplatněno ve zbrojním průmyslu, raketové technice. [15]

Vzhledem k jeho chemické odolnosti se uplatňuje také v chemickém průmyslu (potrubí, čerpadla, zásobníky). Dnes už běžně se Ti slitiny využívají pro hodinky, šperky (duhový efekt oxidického filmu), ochranné kryty a rámy přístrojů (mobily, fotoaparáty, notebooky), sportovní potřeby (tenisová raketa). V této bakalářské práci je nejdůležitější zmínit jeho využití ve zdravotnictví – protetika, lékařské nástroje, implantáty. [14, 15]

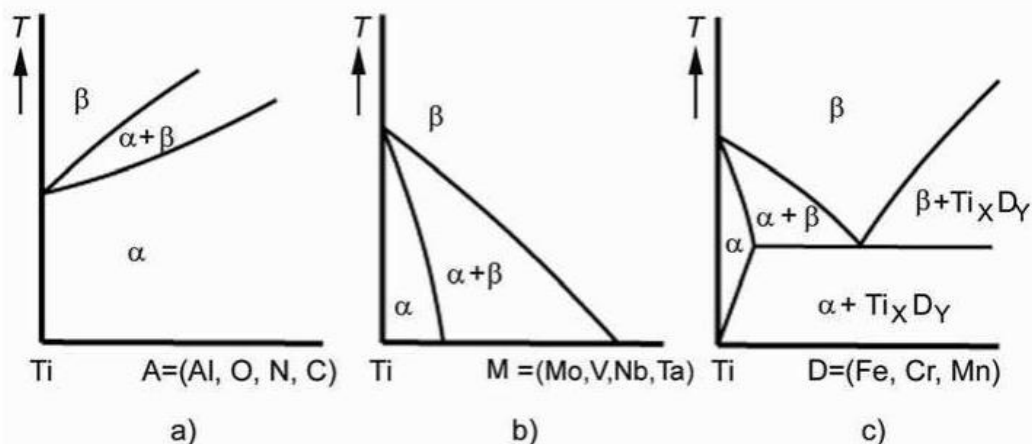
### 1.6.2 Výskyt a výroba

Nejdůležitější rudy titanu jsou ilmenit FeTiO<sub>3</sub>, rutil TiO<sub>2</sub>, perovskit CaTiO<sub>3</sub> a titanit CaTiSiO<sub>5</sub>. Největší spotřebu rudy pro výrobu Ti pokrývá právě ilmenit. Titan se vyrábí redukcí par chloridu titaničitého (TiCl<sub>4</sub>) v inertní argonové (Ar) nebo heliové (He) atmosféře. Tento postup chlorací je nazýván Krollův proces (pro surovinu ilmenit platí rovnice 4,5,7 a pro rutil 6,7): [14]



Čistý titan, který vznikl tímto procesem, je tuhá pórovitá látka. Z důvodu oxidace čistého Ti se slitiny Ti přetavují, odlévají v Ar atmosféře nebo ve vakuu v indukčních pecích. V Ar atmosféře nebo ve vakuu se i svařuje. [14]

### 1.6.3 Slitiny titanu



**Obr. 5:** Vliv legujících prvků a nečistot na typ rovnovážného stavového diagramu s Ti: a) prvky stabilizující modifikaci  $\alpha$ (Ti), b) prvky stabilizující modifikaci  $\beta$ (Ti) až do pokojové teploty, c) prvky stabilizující modifikaci  $\beta$ (Ti) pouze do eutektoidní teploty [15]

Slitiny Ti, jejichž hlavní legující prvky jsou Al, vanad (V), Sn, niob (Nb), Cr, Mo, zirkonium (Zr) atd. mají ještě výrazně vyšší pevnostní vlastnosti ve srovnání s čistým Ti. Obdobně jak je tomu i u Fe, tak legující prvky a nečistoty mohou přímo ovlivňovat stabilitu jeho krystalových modifikací. Jde vlastně o rozšíření či zúžení teplotních rozmezí fází. Prvky zvyšující stabilitu modifikace  $\alpha$ (Ti) jsou z legujících prvků Al, Sn a z nečistot O, N, C viz obr. 5a). Prvky, které zejména zvyšují stabilitu vysokoteplotní modifikace  $\beta$ (Ti) jsou Mo, V, Nb, tantal (Ta), Fe, mangan (Mn), Cr a Cu. Mo, V, Nb a Ta stabilizují vysokoteplotní modifikaci do pokojové teploty viz obr. 5b), zatímco Fe, Cr, Mn stabilizují do teploty eutektoidního rozpadu. Prvky Zr a Sn nemají vliv na stabilitu modifikací. Ti slitiny rozdělujeme do skupin podle fází na slitiny  $\alpha$ , slitiny  $\alpha+\beta$ , slitiny  $\beta$  a na intermetalické fáze. [15]

### 1.6.4 Slitiny $\alpha$

Slitiny  $\alpha$  jsou slitiny Ti legované převážně Al (cca do 8 %). Většinou se binární slitiny prakticky nevyužívají a přidávají se i další legující prvky společně s Al, jako např. Sn, Zr, Mo, křemík (Si). Nejrozšířenější z této skupiny slitin je  $\text{TiAl}_5\text{Sn}_{2,5}$ . Pevnost v tahu činí 860 MPa a lze ji použít i za nižších teplot. [15]

### 1.6.5 Slitiny $\alpha+\beta$

Slitiny  $\alpha+\beta$  jsou slitiny obsahující Al a další prvky, které stabilizují fázi  $\beta$ (Ti). Za běžných teplot obsahují tedy dvě fáze. Mají mnohem vyšší pevnostní vlastnosti než slitiny  $\alpha$ . Dále se tyto slitiny  $\alpha+\beta$  zpevňují tepelným zpracováním, kde dochází k polymorfni přeměně mezi  $\alpha$ (Ti) a  $\beta$ (Ti). Nejdříve dojde k ohřevu na vysokou teplotu (850-950°C), následuje výdrž a kalení (do vody nebo oleje). Ve finále dochází ke stárnutí. Při ohřevu slitiny  $\alpha+\beta$  dochází k přeměně fáze  $\alpha$ (Ti) na fázi  $\beta$ (Ti). Při zakalení nestihá metamorfóza fáze  $\beta$ (Ti) na  $\alpha$ (Ti) fázi proběhnout zpět a dochází k bezdifúzní přeměně jako je tomu u ocelí, kdy dochází k transformaci na martenzit. U Ti slitin oproti ocelím nedochází k tak velkému vytvrzení.

Během stárnutí vzniká rozpadem jemná strukturní směs  $\alpha(\text{Ti})+\beta(\text{Ti})$  a zvyšuje se pevnost slitiny. Nejpodstatnější slitinou této skupiny  $\alpha+\beta$  je slitina  $\text{TiAl}_6\text{V}_4$ . Přibližně polovina všeho zpracování a využití Ti je právě v této slitině. Po tepelném zpracování může dosáhnout k hodnotám pevnosti až k 1100 MPa a hodí se tedy pro extrémně namáhané součásti. V dnešní době se také hojně využívá jako biomateriál pro ortopedické implantáty. [15]

### 1.6.6 Slitiny $\beta$

Slitiny  $\beta$  jsou slitiny s legurami stabilizující fází  $\beta(\text{Ti})$ , viz obr. 7b). Při zakalení nedochází k bezdifúzní přeměně, fáze  $\beta(\text{Ti})$  zůstává stejná až do normální běžné teploty. Během procesu stárnutí vzniká jemná fáze  $\alpha(\text{Ti})$ , a díky této jemné fázi nám roste pevnost. Tyto slitiny dosahují mezi pevností v tahu až 1400 MPa, což jsou nejvyšší hodnoty pro slitiny Ti. Příkladem takovéto slitiny je  $\text{TiV}_{10}\text{Fe}_2\text{Al}_3$ . Kompenzací za tak vysokou pevnost v tahu je vyšší hustota a cena. [15]

### 1.6.7 Intermetalické fáze (intermetalika)

Intermetalika jsou slitiny, kde struktura je utvořena jen intermetalickými fázemi. Tento typ fází má vždy daný chemický vzorec, zde pro Ti obecně platí  $\text{Ti}_x\text{M}_y$ . Mechanické vlastnosti a krystalová struktura intermediálních fází se výrazně liší od kovů, z kterých je složena. Nejznámější jsou intermetalika NiTi (nitinol) a TiAl. [15]

### 1.6.8 Nitinol

Tato slitina s 55% Ni je známá svou tvarovou pamětí. Pokud je za nižších teplot plasticky deformována, tak se po ohřevu vrací do původního stavu. Využití tohoto SMA je široké např. tepelné pojistky, sponky, svorky, v medicíně jako biomateriál pro implantáty: různé stenty, fixace čelisti nebo páteře. Tohoto efektu se principiálně využívá tak, že komponent implantátu je umístován v deformovaném stavu a po ohřevu dojde k jeho vracení do původního stavu a započne mechanické působení na jeho okolí. [17]

### 1.6.9 Slitina Ti-Al

Jedná se o slitiny s vysokým obsahem Al (30-35 %) a dalšími kovy jako jsou Nb, Cr, V, Ta. Odborným názvem je intermetalikum  $\gamma(\text{TiAl})$  a řadí se mezi aluminidy. Mají nízkou hustotu, vysokou žárupevnost a žáruvzdornost, odolnost proti tečení (creep). Využití mají v leteckém průmyslu jako součásti tryskových motorů. [15]

## 1.7 Povrchové úpravy titanových povrchů

Novou alternativou ke zvýšení bioaktivity Ti implantátů je vytvořit nanostrukturovaný povrch se strukturními prvky pohybujícími se v rozmezí 1–100 nm. Jde zde primárně o stimulaci buněčné funkce, tedy o adhezi, proliferaci, diferenciaci atd. Cílem integrace implantátu je tvorba (mineralizace) fosfidů vápníku (CaP) na povrchu. Růst do porézního povrchu Ti implantátů zvyšuje vzájemné propojení rozhraní kosti a implantátu a předchází selháním implantace. Implantáty s pokrytými porézními povrchy vykazují ještě mnohonásobně vyšší bioaktivitu. Zajištění kvality povlaků na porézních površích je ale složité, protože tyto povrchy mají vysokou geometrickou složitost. [18]

U Ti implantátů je přítomna inertní nanovrstva  $\text{TiO}_2$  vykazující vysokou povrchovou energii. V kontaktu s vodou, která je základem tělních tekutin, dochází k tvorbě hydroxylových (-OH) skupin, které se už liší svou vazbou od  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  též reaguje se sloučeninami C, které snižují povrchovou energii systému, zvyšují úhel smáčivosti a povrch je hydrofobní. Povrch Ti lze různými způsoby mechanicky a chemicky upravovat pro získání

určité topografie povrchu. Dále lze úpravy povrchů rozdělit podle toho, zda je materiál ubírán, či nanášen. Pískováním lze dosáhnout drsnějšího povrchu. Záleží na velikosti a tvaru zrn, kinetické rychlosti zrn, složení (nejčastěji  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , částice na bázi  $\text{CaP}$ ), trvání procesu atd. Získaný povrch je nepravidelný s různými hloubkami prohloubení. K leptání a moření Ti se používají kyseliny: fluorovodíková (HF), sírová ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), dusičná ( $\text{HNO}_3$ ) a chlorovodíková (HCl). Tyto procesy se nejčastěji využívají po pískování. Chemickými úpravami lze vytvořit hydrofilní povrch implantátů, který je z hlediska biokompatibility přijatelnější než hydrofobní. Kyselinou HF se navíc inkorporují fluoridové ionty, které pomáhají růstu kostních buněk. Alkalicky upravený povrch Ti funguje na principu vzniklé amorfní vrstvy charakteru gelu a indukuje v simulované tělní tekutině tvorbu apatitu. Anodickou oxidací, tj. elektrochemickou úpravou, lze získat ještě silnější oxidickou vrstvu Ti mikro a nano pórů. Tloušťka vrstvy a velikosti pórů závisí na druhu a koncentraci kyselin, teplotě, hustotě proudu a složení elektrolytu. [19]

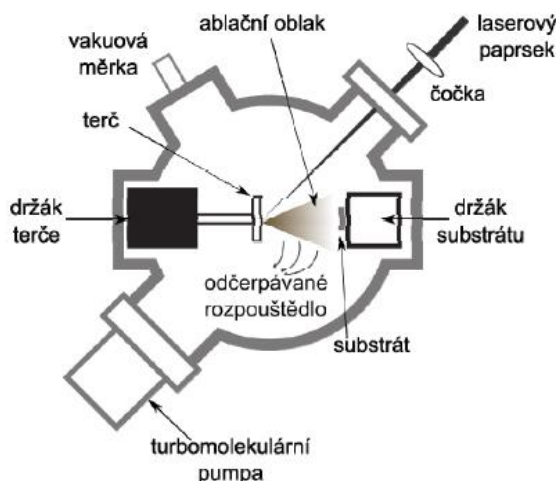
Povlakováním lze zvětšit povrch a zároveň získat porézní či drsnější strukturu. Povlak může působit ochranně proti uvolňování a rozpouštění kovových částic do okolní tkáně. Povlakování bioaktivním materiálem (hydroxyapatitem,  $\text{CaP}$ , bioaktivním sklem, sklokeramikou, bioaktivním kompozitem) může způsobit zároveň biomechanické a biologické fixace. Pro povlakování bioaktivním sklem a sklokeramikou je nejjednodušší metoda smaltování. Ke zhotovení HA povlaku se využívá metoda plazmového nástřiku. K tvorbě bioaktivní apatitové vrstvy se využívá biomimetická modifikace povrchu. Tenké vrstvy se vytváří pomocí metody sol-gel, IBAD, PLD a magnetronovým naprašováním. Metoda sol-gel spočívá v ponoření Ti implantátu s pórovitým povrchem do koloidní suspenze (solu). Poté se implantát suší a následně dojde k výpalu ve vakuu za tvorby požadované vrstvy. Metoda IBAD (ion beam assisted deposition) je depozice probíhající ve vakuu, kde má zařízení dva iontové zdroje. Vylétávající ionty dopadají na terč. Atomy materiálu terče jsou těmito ionty vyraženy a dopadají na substrát se vznikající krystalickou vrstvou. Zároveň fokusované ionty bombardují povrch, čímž se zvyšuje adheze povlaku k substrátu. Magnetronové naprašování (magnetron sputtering) využívá elektrického výboje ve vakuové komoře, který hoří v inertním plynu mezi katodou a vakuovou komorou. Následkem je rozprášení terče ionty pracovního plynu a částice rozprášeného terče letí k substrátu. Nad katodou se nachází magnetické pole, které způsobuje pohyb elektronů po šroubovici podél siločar. Tím se zvyšuje celková doba, dráha v oblasti terče a ionizace dalších částic pracovního plynu. [19]

## 1.8 Pulsní laserová depozice

PLD je nejstarší a nejznámější laserová depoziční technologie pro organické i anorganické materiály. Jde o tenkovrstvou technologii. Doposud bylo pomocí této metody úspěšně deponována řada organických materiálů se značně různými vlastnostmi např. polymery, ftalocyaniny, acetylacetonáty, sacharidy, teflon, uhlíkové nanočástice a jejich kompozity. Sice tato metoda musí ujit ještě spoustu cesty do sériovosti, nicméně je tato metoda nezastupitelná v oblasti experimentálního výzkumu a pro výrobu prototypů. Jedná se o typ paralelní depozice, kde je nanášen materiál v jeden moment na celou plochu substrátu, a tím dochází ke vzniku kompaktní vrstvy, viz obr. 6. Vysoce energetické laserové pulzy dopadají na povrch ozářeného materiálu (terč) a utváří se plazmatický oblak důsledkem lokálního přehřátí materiálu (u anorganických látek je v místě přehřátí pyrolytická či fotolytická disociace materiálu). Odpařená část nám zkondenzuje na protějším podkladu. Tloušťka deponované vrstvy má rozmezí od několika nm až po několik mm. Směřovaný svazek částic má stejnou stechiometrii jako má terč. Částice v plazmovém oblaku jsou směsí atomů, molekul, elektronů, iontů, klastrů a fragmentů o mikronových rozměrech. Laser



prostupuje souborem zrcadel a čoček do vakuové komory, která je vakuována rotační olejovou vývěvou a turbomolekulární vývěvou. V tomto vysokém vakuu se zvýší průměrná volná dráha letu částic uvolněných z terče. Je možné pracovat v inertních plynech jako jsou Ar, N<sub>2</sub>, He, nebo pracovat v plynech reaktivních např. O<sub>2</sub>, chloru (Cl<sub>2</sub>). Kinetickou energii ablatovaných částic po dopadu na protější podklad může proběhnout částečná difuze. Proto mají tyto deponované vrstvy výbornou přílnavost k podkladu. Nastavením parametrů lze přímo zasahovat do krystalografie vrstev, a díky tomu se daří získat materiál s lepšími biokompatibilními vlastnostmi. [20, 21]



Obr. 6: Schéma PLD [21]

### 1.8.1 Laser používaný při depozici

Laser je primární součástí depoziční aparatury. Pracuje v pulzním režimu (i femtosekundové pulzy), a díky tomu lze kontrolovat tloušťku nanášené vrstvy na podklad. Laserové záření se dělí podle vlnové délky na ultrafialové, viditelné a infračervené. UV a VIS laserové záření obsahuje větší energii fotonů, jsou snadno excitovány elektrony a depozice může probíhat rychleji než u IČ. Především ale záleží na interakci daného materiálu s konkrétní vlnovou délkou – hlavně na absorpci, popř. odrazivosti. Výsledkem excitování dojde k fotolýze, nebo pyrolýze. U IČ laserů může být tedy ablace pomalejší. [21]

### 1.8.2 Volitelné parametry PLD

Zásadní výhoda PLD spočívá v jednoduchosti volby široké škály parametrů, a díky tomu lze měnit vlastnosti deponovaných vrstev. U laseru lze měnit parametry jako např. hustotu energie, vlnovou délku, dobu a počet pulsů, plochu svazku, frekvence paprsků atd.

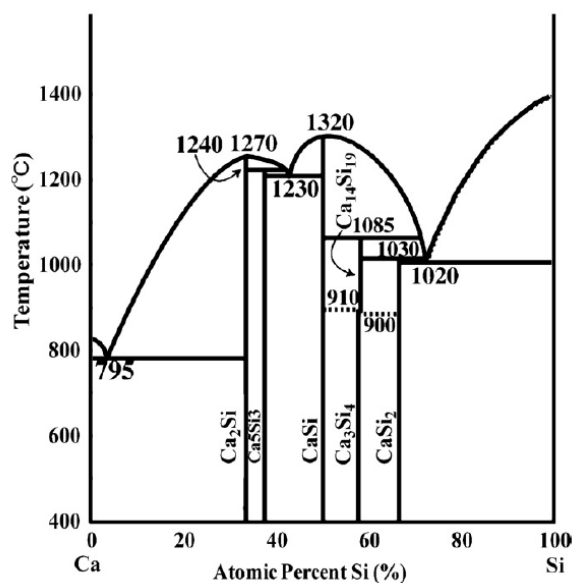
V aparatuře lze modifikovat vzdálenost a geometrickou orientaci substrátu vůči terči, teplotu substrátu, chemické složení a tlak zbytkové atmosféry v depoziční komoře. Pevnolátkové terče mají tzv. práh ablace při určité hodnotě hustoty energie laseru, kde dojde ke zlomu rychlosti růstu deponované vrstvy. To závisí především na chemickém složení, objemu, tvaru a vlastnostech povrchu terče. Při použití nižší hodnoty, než je práh ablace, dojde k depozici, nicméně však velmi pomalu. Při použití hodnoty vyšší dojde k rychlé depozici, ale mohou se však štěpit molekuly přenášeného materiálu. Ideální je tedy pracovat v okolní oblasti hodnot prahu ablace. Dalšími kritérii jsou způsoby přípravy terče, teplota substrátu a teplota během nanášení. Příprava terče se nejčastěji provede lisováním (i za tepla) prášku v lisovací matrici. [20, 21]

Také lze uvnitř aparatury měnit médium. Laserová ablace pevných terčů v kapalinách je v poslední době hojně rozvíjena. LAL (laser ablation/irradiation in liquid) byla propracována k přípravě řady nanomateriálů se speciálními morfologiemi, mikrostrukturami a fázemi. Nejpoužívanější kapaliny jsou voda a EtOH. Používají se i různé suspenze, které mohou přímo interagovat s deponovaným materiálem a vytvářet např. karbidy, oxidy, hydroxidy, sulfidy, nitridy, kompozitní nanomateriály atd. [22]

## 1.9 Disilicid vápníku

Terč PLD v experimentu bude tvořen právě  $\text{CaSi}_2$ , proto se následující řádky budou věnovat popisu této sloučeniny.

$\text{CaSi}_2$  je bělavá, tmavě šedá až černá anorganická sloučenina. Přirozeně jde o pevnou látku v jednorázové nebo práškové formě s teplotou tání  $1033\text{ }^\circ\text{C}$ . Je nerozpustná ve vodě, ale při vyšší vlhkosti a teplotě vody se může rozkládat, produkovat  $\text{NaOH}$  a  $\text{H}_2$ . Je hořlavý, a dokonce se může samovolně vznítit. Využívá se v pyrotechnice do speciálních a zápalných směsí (např. kouře, bleskové směsi, termit). Používá se také k výrobě kovových slitin jako aditivní činidlo, deoxidační činidlo, odsířovací činidlo a k odstranění fosforu (P).  $\text{CaSi}_2$  se také používá v kombinaci s baryem (Ba), jelikož Ba zvyšuje hustotu a snižuje tlak par ze slitiny. [23,24]



Obr. 7: Binární diagram Ca-Si [25]

Bylo již prokázáno, že vrstvy  $\text{CaSi}_2$  lze použít k dodání bioaktivity krystalickému Si substrátu. Má sloužit k lokálnímu zvýšení koncentrací vápníku (Ca), a tím urychlit nástup nukleace CaP. Ukazuje se, že  $\text{CaSi}_2$  by mohl sloužit i v oblasti bioelektroniky jako polovodič. Nanášení  $\text{CaSi}_2$  na Si povrchy umožňuje vytvářet vrstvy různých tvarů syntetických kostí využitím rozdílu ve vodivosti mezi Si a  $\text{CaSi}_2$ . Pod elektrickým napětím se selektivně tvoří bioaktivní film. Podle mnohých studií a experimentů dokonce polymorfního  $\text{CaSi}_2$  struktura odpovídá kovům. [26]

$\text{CaSi}_2$  je intermediární fází binárního diagramu Ca-Si, viz obr. 7. Při PLD může dojít ke změně struktury a krystalové mřížky. A díky fázovým přeměnám se může zvýšit bioaktivita a antibakteriální účinky.

## 1.10 Použité metody

### 1.10.1 TG

Termogravimetrická analýza funguje na principu změny hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho rovnoměrném ohřevu nebo ochlazování. Změna hmotnosti je důsledkem odpařování, rozkladu, či jiného chemického procesu. Může také dojít k absorpci plynů a látek vlivem okolního prostředí vzorku, a tím ke změně teploty. Proto musí být zkušební vzorek uzavřen v měřicí komoře v inertním plynu, např. N<sub>2</sub>, Ar. Metoda TG se využívá pro identifikaci materiálů, zjištění oxidační stability, vlivu a účinnosti přísad. Úbytek nebo přírůstek hmotnosti vzorku se měří pomocí analytických vah, které mají vysokou teplotní odolnost. Vzorek se umísťuje na váhy v kovových miskách nebo kelímcích. Při měření záleží na spoustě parametrech: rychlost ohřevu, množství vzorku, velikost částic. U velikosti částic obecně platí, že čím jemnější částice, tím jsou rychlejší reakce. [27]

### 1.10.2 DSC

Diferenční skenovací kalorimetrie je další metoda termické analýzy, kde se sleduje při rovnoměrném ohřevu či ochlazování vzorku tepelný tok. Metoda je vhodná pro zjištění fyzikálních tepelných projevů v materiálu, např. teplota tání, teplota skelného přechodu, krystalizace, odpařování, sublimace. Dále je vhodná pro zjištění chemických procesů v materiálu, např. dehydratace, degradace, redoxní reakce, polymerizace. Zkušební vzorek se umísťuje do kovového kelímku spolu s referenčním vzorkem. Tyto dva vzorky si musí udržovat stejné izotermní podmínky. Z toho plyne, že rychlost ohřevu musí být upravena tak, aby oba vzorky měly vždy stejnou teplotu. Při zvyšování nebo při snižování tepelné kapacity pozorovaného vzorku vlivem již zmíněných fyzikálních či chemických procesů se zvyšuje nebo naopak snižuje velikost přidaného tepla do vzorku. Díky tomu je zajištěna teplotní nulová diference. Jako u TG je měřicí komora v inertním plynu. [27]

### 1.10.3 DLS

Metoda dynamického rozptylu světla slouží ke stanovení velikostí částic u suspenzí nebo koloidních roztoků. Je využívána zejména v průmyslové praxi jako např. v lékařství, kosmetice, potravinářství, průmyslu nátěrových hmot a barev. Jedná se o neinvazivní techniku, a tak se tato metoda uplatňuje i v biologii pro materiály s viry, bakteriemi, proteiny nebo DNA. Velikou výhodou této metody je rychlost měření, které může trvat i několik sekund. Principem metody je měření fluktuace intenzity rozptýleného světla pocházející z laseru. Fluktuace intenzity je způsobena Brownovým pohybem částic. Rychlost změny intenzity je dána rychlostí pohybem částic. S vyšší rychlostí částic zároveň roste rychlost změny intenzity rozptýleného světla. [28]

### 1.10.4 SEM

Princip skenovacího elektronového mikroskopu spočívá v tom, že ze zdroje elektronů jsou emitovány elektrony, které prochází přes anodu. Kladně nabitá anoda urychluje a mění trajektorii záporně nabitých elektronů. Elektrony dále prostupují do optiky a naráží na atomy vzorku. Dochází ke vzniku signálů, které zpracovává řídicí počítač a výsledkem je vykreslení zvětšeného obrazu. Vzorek musí být ve vakuu. [29]

### 1.10.5 EDS

Energiově disperzní spektrometrie je metoda sloužící k určení prvkového složení vzorku. Elektronový zdroj vypustí urychlený svazek elektronů, které dopadají na zkušební

vzorek. Při interakci vzorku s elektronovým zářením vzniká rentgenové záření s určitou energií, které je zachyceno na křemíkovém detektoru ve spektrometru. Interakční hloubka vzorku s elektronovým zářením bývá kolem 1-5  $\mu\text{m}$ . Je možné skenovat jednotlivá místa na povrchu vzorku nebo skenovat celý povrch a obdržet dvourozměrnou prvkovou mapu. [30]

### 1.10.6 Ramanova spektroskopie

Tato analytická metoda je založena na Ramanově jevu (rozptylu). Světelný paprsek při průchodu prostředím je částečně absorbován, rozptýlen a část zcela projde beze změny. Při dokonale pružné srážce světelného paprsku na molekulu se vlnová délka rozptýleného světla nezmění. Při nepružné srážce se ovšem při rozptylu vlnová délka paprsku mění. Použitím monochromatického světla (laseru) se rozptýlené světlo rozdělí ve spektru do určitého počtu pásů, které budou vůči původní vlnové délce laseru mírně posunuty. Tyto pásy jsou odborně označovány jako tzv. Ramanovy linie. Umístění těchto linií dává informaci o druhu vázaného atomu a vazby v molekule, intenzita je úměrná koncentraci daných složek (vazeb) ve zkoumaném vzorku. Získané Ramanovo spektrum slouží ke kvalitativní a kvantitativní analýze. U kvalitativní analýzy je potřeba přiřazovat Ramanovy linie z databázi spekter. [31]

### 1.10.7 XRD

Rentgenová difrakční analýza slouží k určení molekulové a krystalové struktury látek. Svazek monochromatického rentgenového záření dopadá na krystalovou strukturu a dojde k difrakci. Difrakci rentgenového záření popisuje Braggův zákon. Vzniklé sekundární záření dopadá na detektor, a díky tomu lze pozorovat difrakční obraz. Vytvořený obraz však není mikroskopickým obrazem jeho vnitřní struktury, ale získávají se z něj hodnoty intenzit a polohy (úhly) dílčích difrakcí. Pomocí intenzit lze zjistit pozice atomů, některé difrakce mohou mít nulovou intenzitu. Polohy difrakcí udávají rozměry elementárních buněk. Elementární buňky jsou vymezené rovnoběžnostěny v krystalové struktuře (prostorové mřížce). Ve výsledku je ozařovaná prostorová mřížka zprůměrována do elementární buňky. Tato zprůměrovaná buňka již ovšem nenesou informaci o defektu skutečné krystalové struktury. Metoda XRD je nejvíce vhodná pro monokrystaly, kde je velmi vysoká pravděpodobnost na přesné určení krystalové struktury, ale problém nejčastěji tkívá právě v získání vhodného monokrystalu. Touto metodou lze sledovat i měnící se strukturu látky během chemických reakcí, kde je navíc vliv závislosti na čase. [32]

### 1.10.8 XPS

Rentgenová fotoelektronová neboli fotoemisní spektroskopie je metoda pro zjištění kvalitativní a kvantitativní informace o chemickém složení a elektronové struktuře pevných krystalických látek. Tuto metodu lze použít i u kapalných látek, např. u kovových tavenin. V pevném skupenství však lze určit povrchovou atomární strukturu a morfologii. Princip metody je založen na fotoelektrickém jevu, kde se používá nejčastěji měkké monochromatické rentgenové záření. Rentgenové záření způsobí emitování fotoelektronů z povrchu vzorku. Fotoelektrony dopadají na detektor a analyzátor energie určí díky kinetické energii XPS intenzitu a vazebnou energii. Povrchová vrstva se ve výsledném spektru projeví nejsilněji, jelikož fotoelektrony z povrchu vzorku budou mít vyšší kinetickou energii. Jednotlivé sloučeniny mají typické energetické rozlišení, a tak lze zjistit nejen prvky ze vzorku, ale i vazby mezi těmito prvky. Vzorek musí být v ultra vysokém vakuu. [33]

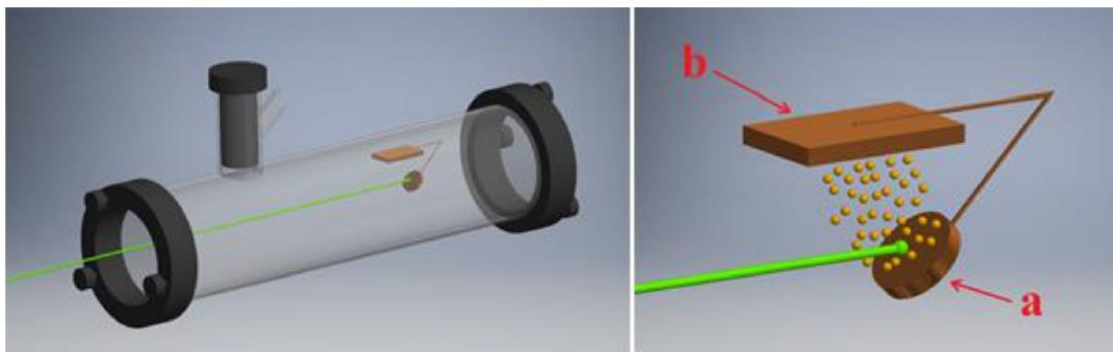
## 2 Experimentální část

### 2.1 Popis vlastního experimentu

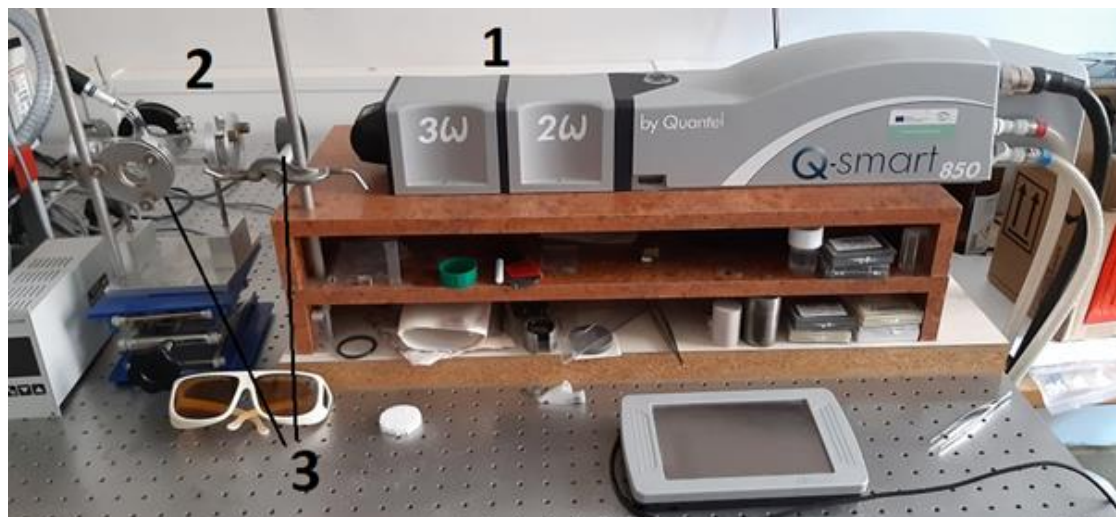
#### 2.1.1 Pulsní laserová depozice ve vakuu

Nejprve byla vytvořena tableta lisováním práškového  $\text{CaSi}_2$ , která sloužila jako terč pro laserovou ablaci. Poté byl terč vložen do komory z pyrexového skla. Kolmo na terč byl umístěn do vakuové komory i titanový podklad. Titanovým podkladem byly již předpřipravené tablety  $\varnothing 10$  mm s výškou 2 mm, kde byla polotovarem čistá Ti kruhová tyč grade 2 ČSN EN ISO 5832-2. Pro účely experimentu byly vytvořeny tablety s hladkým a porézním povrchem. Porézní povrch byl připraven pomocí laserové texturace. [34]

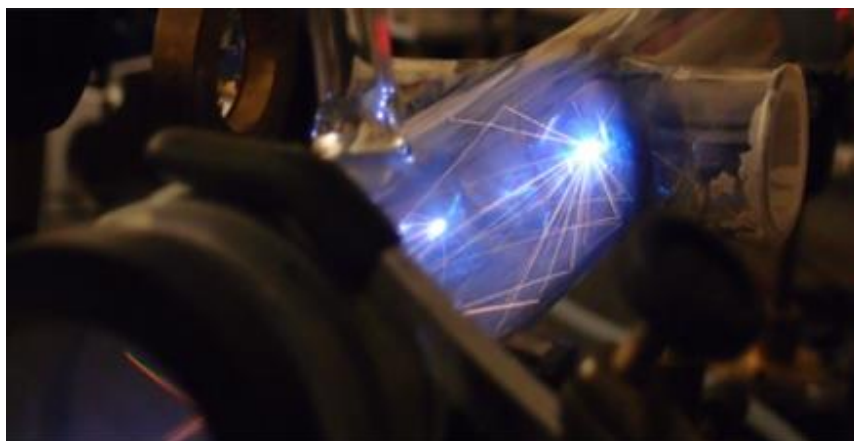
Poté se komora uzavřela za pomoci pryžového kroužku z fluorouhlíkového kaučuku a borosilikátového sklíčka, přišrouboval se ochranný kryt a následně turbomolekulární pumpa vytvořila v komoře vysoké vakuum o tlaku  $10^{-3}$  Pa (schéma ablace viz obr. 8). Před vakuovou komorou byla následně umístěna dvojnásobná čočka tak, aby vzdálenost mezi zdrojem laseru a čočkou byla 8 cm. Před spuštěním byly nasazeny ochranné brýle. Následně se zapne a nahřívá laser, který je umístěn před terč (fotodokumentace zařízení viz obr. 9). Při zapnutí laseru je důležité, aby se paprsek nevracel zpět do laseru, jelikož to by způsobilo trvalé poškození samotného laseru. Laserová ablace (viz obr. 10) se uskutečňovala po dobu 6 minut v pulzním režimu díky pevnolátkovému Nd: YAG laseru Q-Smart 850. Základní vlnová délka laseru je 1064 nm, pro experiment použita vlnová délka 355 nm, doba pulsu byla 8 ns, energie pulsu byla 180 mJ a průměr paprsku byl 5-10 mm. Byly vytvořeny dva vzorky s hladkým Ti povrchem a dva vzorky s porézním Ti povrchem.



Obr. 8: Schéma laserové ablace terče (a) na podklad (b) [34]



**Obr. 10: Fotodokumentace zařízení pro funkcionalizaci porézních povrchů nanočásticemi pomocí pulsní laserové depozice (1 - Nd: YAG laser, 2 - reaktorová komora, 3 - optické komponenty: fokusační čočky, těsnění, příruby, vstupní okénka)**

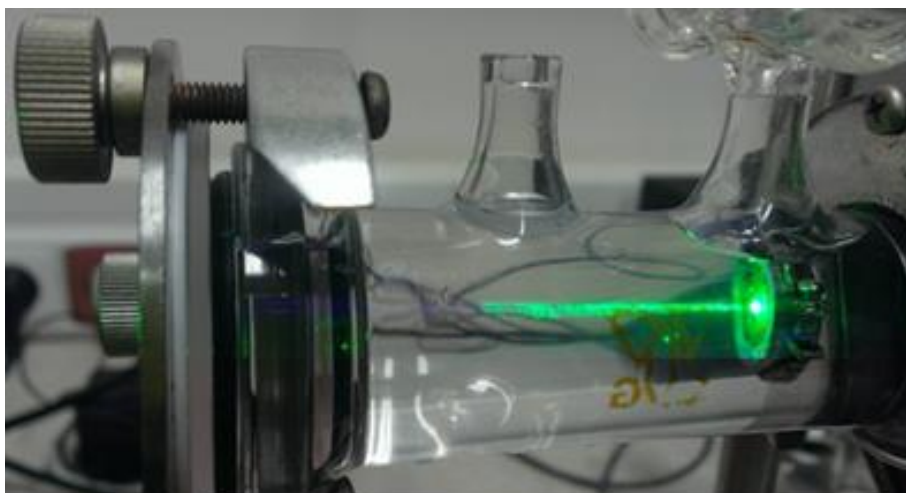


**Obr. 9: Proces laserové ablace ve vakuu**

### 2.1.2 Pulsní laserová depozice v kapalinách

Vylisovaná tableta  $\text{CaSi}_2$  byla umístěna jako terč do komory bez titanového substrátu. Poté se celá komora zalila EtOH a uzavřela se zase těsnícím kroužkem, sklíčkem a ochranným krytem. Následně se znovu nastavil laser se stejnými parametry a ablace probíhala 1,5 hodiny (laserová ablace v EtOH viz obr. 11). Tak byla vytvořena koloidní disperze  $\text{CaSi}_2$ .

Vzniklé nanočástice byly deponovány na tabletu Ti s porézním povrchem tak, že tableta Ti byla vložena do koloidní disperze a následně probíhala funkcionalizace povrchu díky 24 hodinové adsorpci koloidních nanočástic, kde se během adsorpce koloidní nanočástice mohly dále aglomerovat. Celkem byly vytvořeny dva vzorky s hladkým a dva vzorky s porézním povrchem.



Obr. 11: Proces laserové ablace v EtOH

U tablety Ti s hladkým povrchem byl proces depozice odlišný. Tableta byla vložena do koloidní disperze. Následně se koloidní disperze nechala úplně vypařit v sušárně při teplotě 70 °C. Odpaření  $\text{CaSi}_2$  koloidu sloužilo k získání ablaovaného materiálu v jeho tuhém stavu za účelem jeho charakterizace.

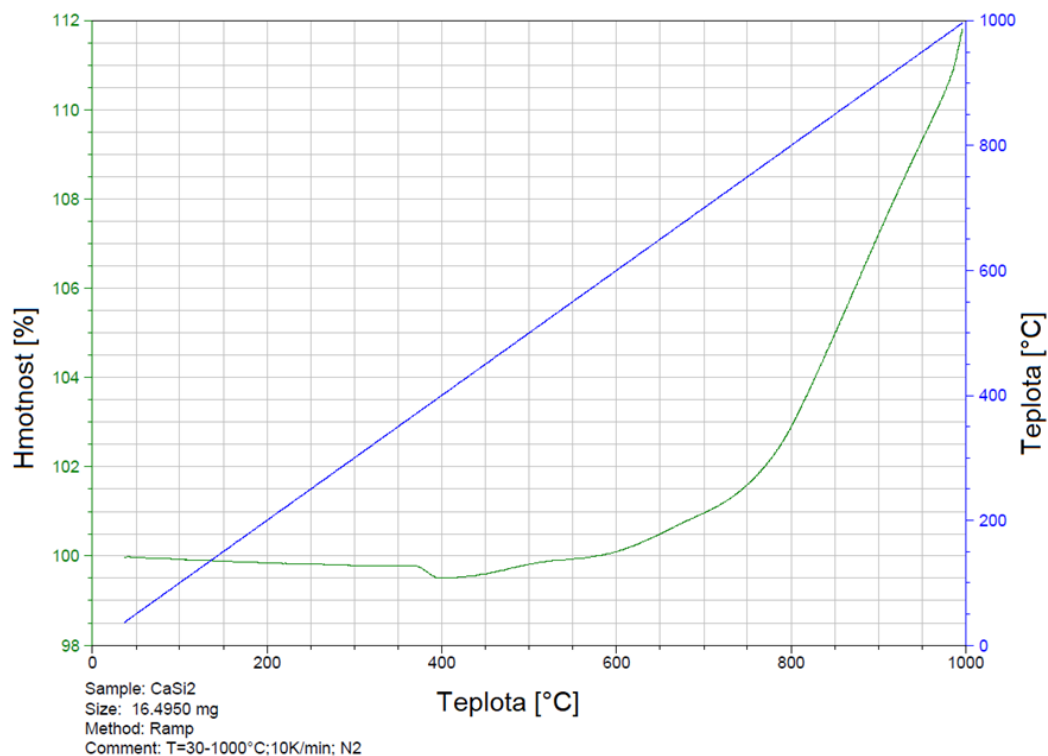
### 2.1.3 Termogravimetrická analýza

Měření probíhalo na přístroji SDT 650 v inertní atmosféře  $\text{N}_2$ . Nejdříve byl vyčištěn plamenem korundový kelímek pro vzorek. Poté byl vložen na pracovní prostor zařízení, kde přístroj po zadání příkazu automaticky nabral korundový kelímek a využil funkci tare pro odečtení hmotnosti samotného kelímku. Následně byl vložen práškový  $\text{CaSi}_2$  do kelímku a byla spuštěna analýza. Na obr. 12 je vidět lineární růst teploty až do 1000 °C. Nejvyšší úbytek hmotnostního % (99,5 %) je zaznamenán při 400 °C. Po této teplotě se dá říci, že až do teploty 675 °C stoupá jemně hmotnost a od 675 °C hmotnost stoupá velmi strmě.

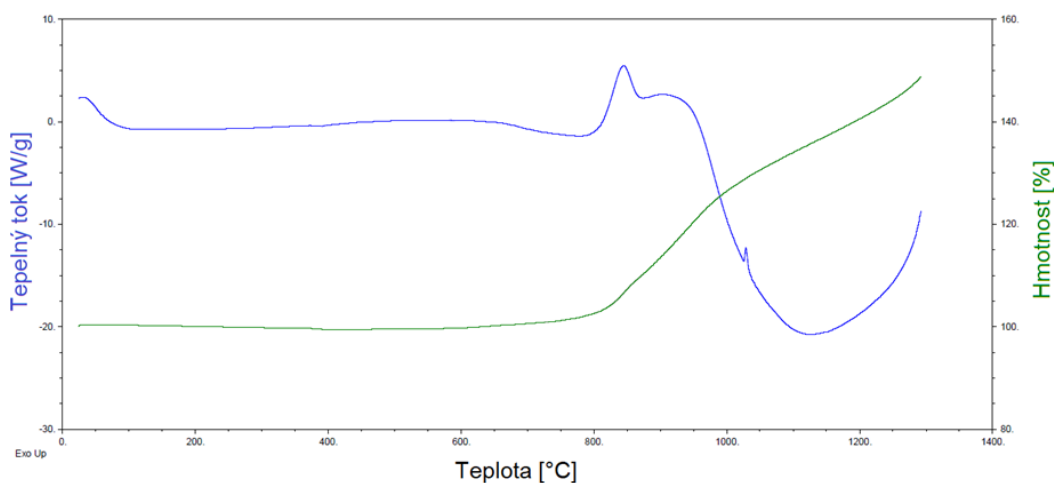
Na obr. 13 lze vidět závislost hmotnosti na teplotě (zeleně) a závislost tepelného toku na teplotě (modře). Zelená křivka nám dokazuje, že s přibývajícím teplotou od 750 °C hmotnost vzorku  $\text{CaSi}_2$  roste. Do teploty 750 °C je zelená křivka konstantní. Vzorek  $\text{CaSi}_2$  sice byl v ochranné atmosféře  $\text{N}_2$ , ale stejně mohlo dojít k oxidaci povrchu vzorku, což zapříčinilo rostoucí hmotnost vzorku. S největší pravděpodobností vznikaly právě oxidy Si, jelikož Si má vysokou afinitu k  $\text{O}_2$ . Eventuálně by mohlo dojít k reakci s  $\text{N}_2$ . Na modré křivce (obr. 13) lze při 850 °C vidět první pík, jedná se o exotermickou reakci, kde patrně dochází k oxidaci povrchového  $\text{CaSi}_2$ . Další pík následuje při 900 °C. Na obr. 7 lze vidět právě v tomto místě eutektoidní křivku, takže zde mohlo dojít k fázovým přeměnám. Dle literatury se jedná o eutektoidní rozpad  $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ . [35]



Další menší pík je u teploty přibližně 1025 °C. Dle obr. 7 lze určit, že dochází k fázové přeměně a vznikne část kapalně fáze. Od teploty 950 °C do finální teploty 1300 °C dochází pravděpodobně k sintrování. Tuhé částice při sintrování  $\text{CaSi}_2$  mají právě dostatečně vysokou teplotu, aby mezi nimi mohla probíhat difuze.



Obr. 12: TGA do 1000 [°C]

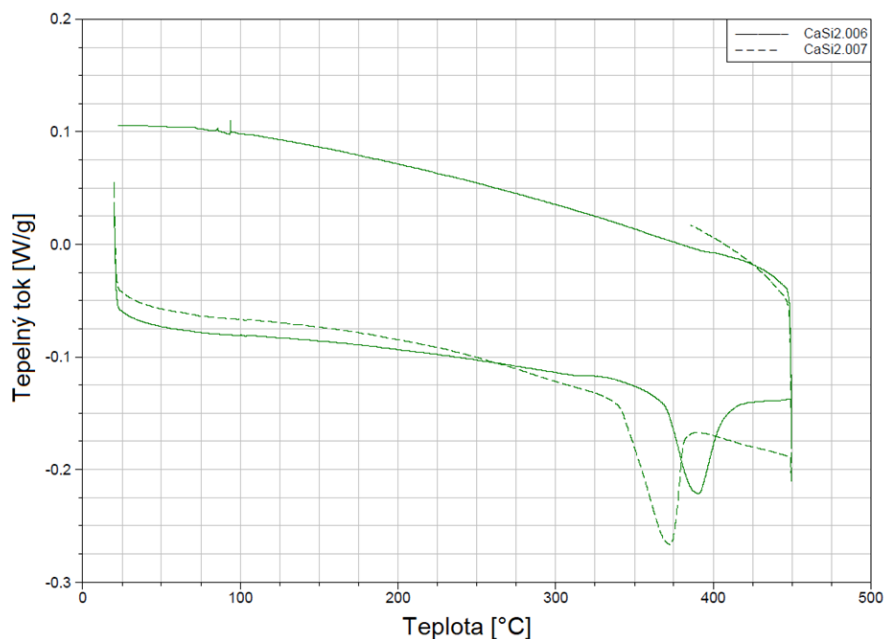


Obr. 13: TGA do 1300 [°C]

#### 2.1.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Měření probíhalo na přístroji DSC Q200. Proběhla zde dvě měření, viz obr. 14. Vzhledem k maximu přístroje měření, což je 450 °C, se práškový CaSi<sub>2</sub> nedostal k fázové přeměně viz obr. 7. U teploty 395 °C z prvního měření a u teploty přibližně 375 °C z druhého měření dochází k projevu záporného píku na křivce. Jedná se o endotermický proces, dochází k poklesu teplotního toku – materiál odebírá z okolí teplo. Mohlo by se jednat o rozklad, konkrétně dehydroxylaci vzniklého povrchového Ca(OH)<sub>2</sub>. Pík dehydroxylace Ca(OH)<sub>2</sub> se může měnit vzhledem k rychlosti ohřevu vzorku.



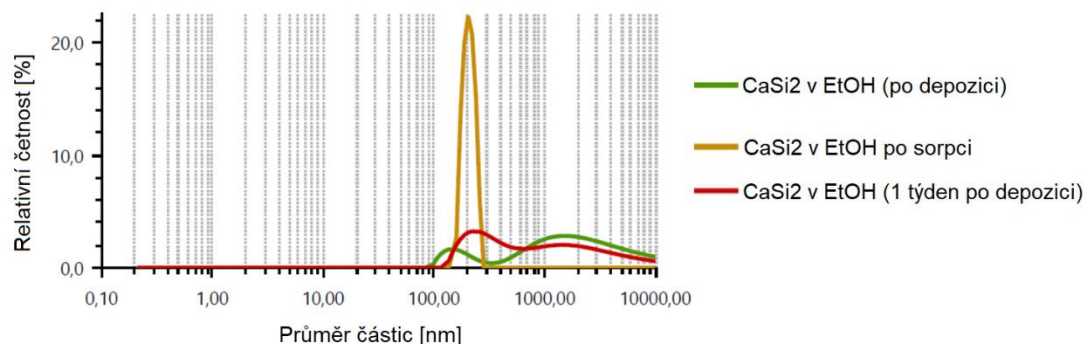


Obr. 14: DSC do 450 [°C]

## 2.2 Charakterizace získaných nanočástic

Nejprve se charakterizují získané částice pomocí metody DLS. Díky DLS bylo získáno měření velikosti částic a zeta potenciálu. Dále jsou v práci popsány částice pomocí analýzy SEM/EDS, kde pro ablaci ve vakuu je popsán hladký povrch (porézní povrch viz příloha) a pro ablaci v EtOH je popsán porézní povrch (hladký povrch viz příloha). Dále se částice popisují na hladkém povrchu pomocí Ramanovy spektroskopie. Závěrem jsou použity metody XRD a XPS jako potvrzovací měření k již dosavadním získaným výsledkům.

### 2.2.1 Velikost částic



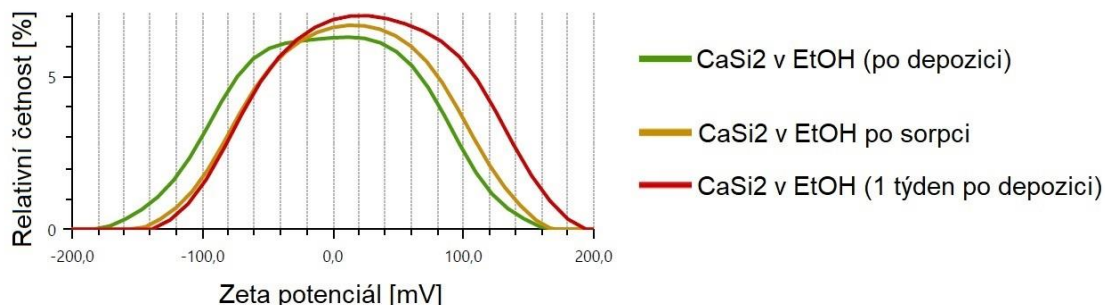
Obr. 15: Graf relativní četnosti částic

Měření velikosti částic proběhlo na přístroji Anton Paar LiteSizer 500. Do přístroje byl vložen vzniklý koloidní roztok po depozici a na vedlejším počítači se spustilo měření. Po týdnu se koloidní roztok změřil znovu. Mohlo dojít ke shlukování částic. Samostatně se poté měřil koloidní roztok po sorpci (oranžová křivka, viz obr. 15). Všechna tato měření dokázala přítomnost nanočástic.

Na grafu obr. 15 je vidět, že měření  $\text{CaSi}_2$  v EtOH po depozici má nejvyšší relativní četnost průměru částic v řádech tisíců nm, zatímco měření týden po depozici má nejvyšší

v řádech sta nm. Nejvíce se odlišuje ale měření po sorpci, kde přes 22 % relativní četnosti jsou částice o průměru zhruba 200 nm.

### 2.2.2 Zeta potenciál

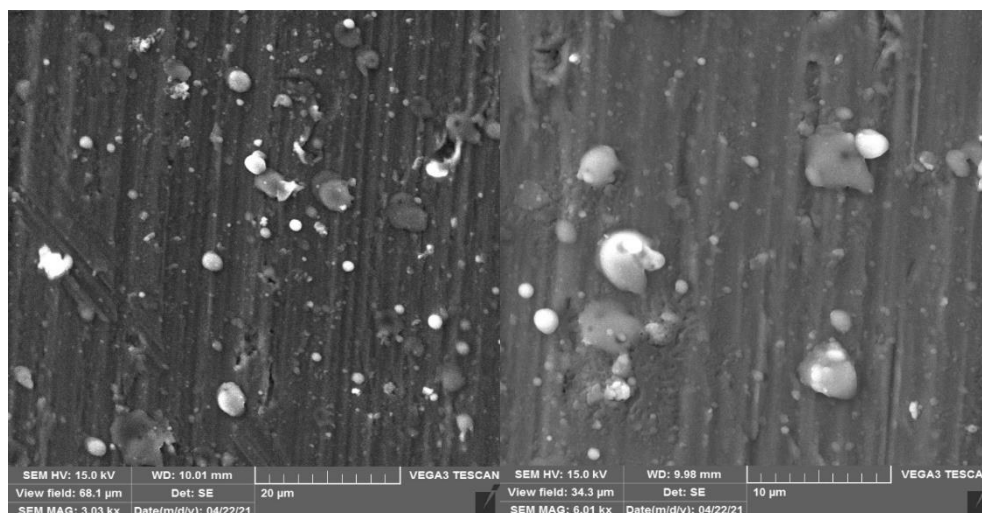


Obr. 16: Graf relativní četnosti zeta potenciálu

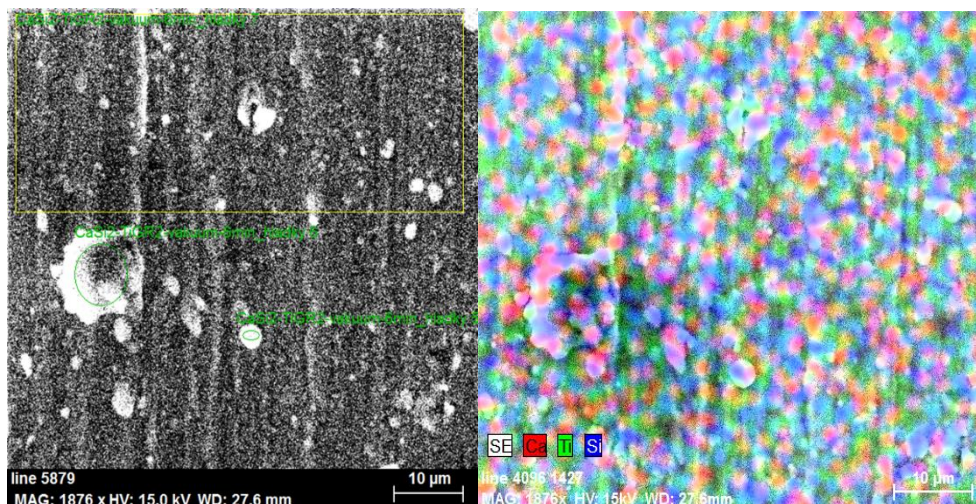
Měření Zeta potenciálu proběhlo na stejném přístroji jako při měření velikosti částic, tj. Anton Paar LiteSizer 500. Jak je na grafu obr. 16 vidět, křivky se příliš neliší. Bylo provedeno několik kontrolních měření, která dokazovala, že s přibývajícím časem se zvyšuje relativní četnost a křivka se posouvá směrem doprava tzn. zeta potenciál se zvyšuje. Zde ve všech měřeních je nejvyšší relativní četnost se zeta potenciálem kolem +10 mV.

Hodnoty zeta potenciálu od  $\pm 10$  do  $\pm 30$  mV označují tzv. počáteční stabilitu. Počáteční stabilita znamená, že rozpadlé částice se v čase budou dále aglomerovat díky mezičásticovým vazbám včetně van der Waalových vazeb, hydrofobních interakcí a vodíkových vazeb. Zeta potenciál je důležitý v případě predikce stability nanočástic. [36]

### 2.2.3 SEM/EDS analýzy po laserové ablaci ve vakuu



Obr. 17: Analýza SEM vrstvy CaSi<sub>2</sub> na hladkém Ti povrchu



**Obr. 18:** Analýza SEM/EDS vrstvy  $\text{CaSi}_2$  na hladkém Ti povrchu

Pozorování pomocí SEM proběhlo na přístroji Tescan Indusem s urychlovacím napětím 15 kV v prostorech NTC (Veleslavínova). SEM/EDS bylo pozorováno v Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i. díky Ing. Věře Jandové, Ph.D.

Na obr. 17 lze vidět sférická zrna o různých velikostech. Některá větší zrna dosahují velikostí až 5  $\mu\text{m}$ . Zde se může jednat i o shluky menších zrn. Je zde spousta zrn o velikosti desetin mikrometru a ty nejmenší částice jsou bezpochyby o velikostech nm.

**Tab. 1:** Atomární procenta obsažených prvků na hladkém titanovém povrchu

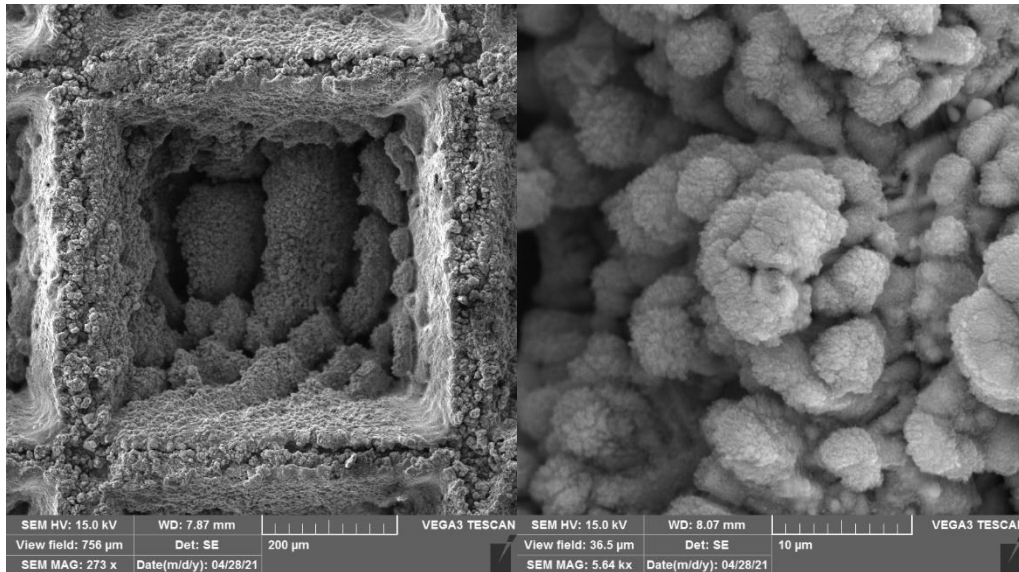
Prvek	Atomární %
C	14,94
O	58,32
Si	8,05
Ca	5,36
Ti	13,32

Analýza SEM/EDS dokazuje obsah deponovaného  $\text{CaSi}_2$ . Na obr. 18 je značen červeně Ca a modře Si. Když tyto barvy dáme dohromady, získáme purpurovou, kterou lze rovnoměrně vidět na celém snímku. Purpurová barva je výraznější v místech, kde při pozorování SEM byla vidět jednotlivá zrna.

V tab. 1 jsou atomární procenta jednotlivých prvků z obr. 18, jedná se o stanovení v ploše vzniklého zrna  $\varnothing 13 \mu\text{m}$  (vpravo). Lze vidět poměrně velké zastoupení  $\text{O}_2$ , pravděpodobně jde o oxidy a suboxydy Ti.

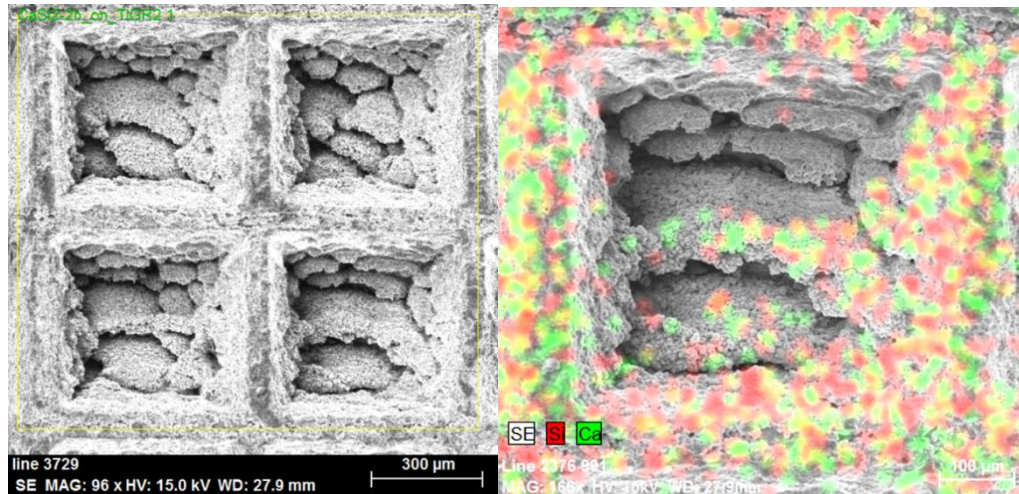
#### 2.2.4 SEM/EDS analýzy po laserové ablací v EtOH

Na obr. 19 vlevo lze vidět texturaci Ti povrchu. Texturování je ve formě mřížek, kde velikost jedné hrany mřížky je 500  $\mu\text{m}$ . V takovém měřítku pouhým okem vidět sférické částice nejsou, ale na snímku vpravo lze vidět místy šedivě bílé až bílé tečky, které mohou být právě částicemi deponovaného  $\text{CaSi}_2$ .

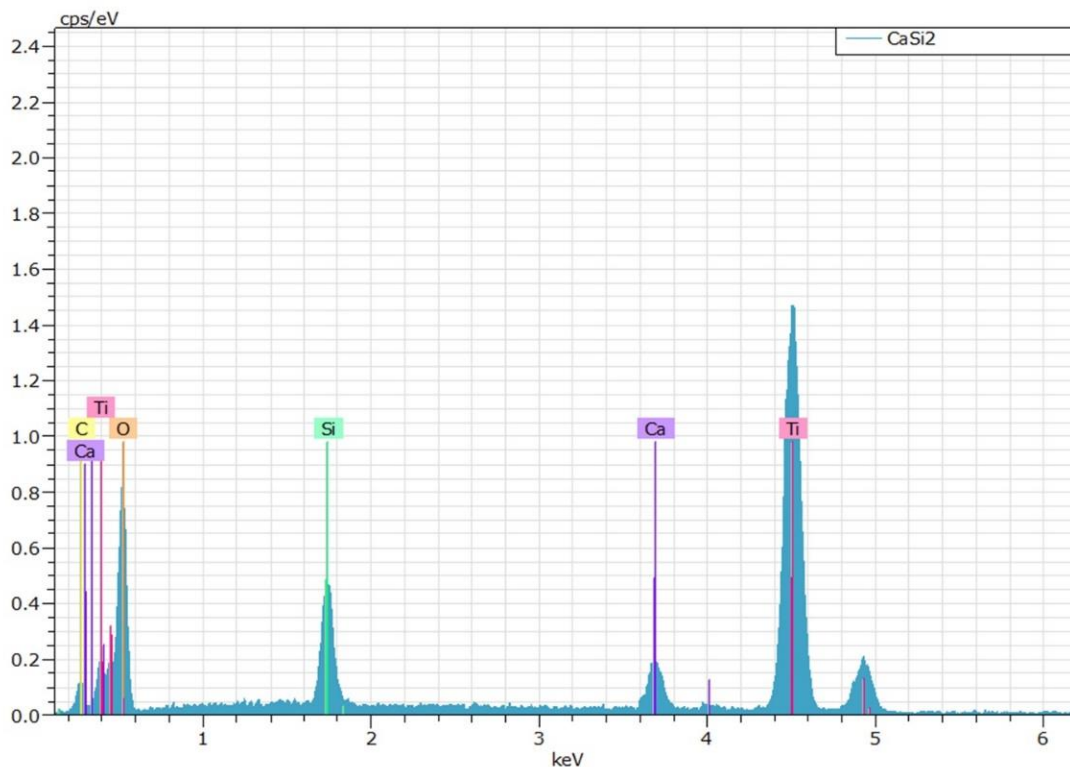


Obr. 19: Analýza SEM vrstvy  $\text{CaSi}_2$  na porézním Ti povrchu, EtOH

Na obr. 20 (vlevo) je zachycena mřížka. Z této celé oblasti byla vytvořena prvková EDS analýza, viz obr. 21 a tab. 2. Na obr. 20 (vpravo) v elementárním mapování lze vidět červené a zelené tečky, které označují přítomnost Ca a Si. Kombinací červené a zelené získáme žlutou barvu, kterou lze vidět rovnoměrně po celém snímku. Žlutá barva průkazně potvrzuje adsorpci koloidních nanočástic  $\text{CaSi}_2$ . Šedivé oblasti jsou oblasti nezaměřené, jedná se vlastně o stín. Do tohoto místa se elektrony při měření nedostaly.



Obr. 20: Analýza SEM/EDS vrstvy  $\text{CaSi}_2$  na porézním Ti povrchu, EtOH



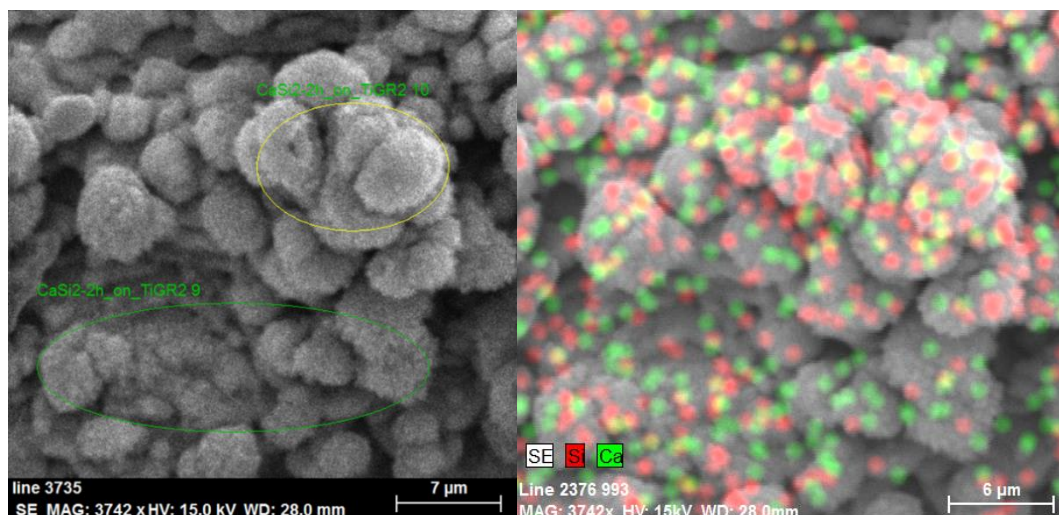
Obr. 21: EDS prvková analýza porézního Ti povrchu

Díky prvkové EDS analýze se potvrdila přítomnost nanočástic  $\text{CaSi}_2$ , viz obr. 21.

Tab. 2: Atomární procenta obsažených prvků na porézním titanovém povrchu, EtOH, z obr. 20 (vpravo), oblast značena žlutě

Prvek	Atomární %
C	5,26
O	63,90
Si	3,59
Ca	1,80
Ti	25,45

Z tab. 2 vychází poměr Ca:Si poměrně přesně 0,5, což potvrzuje  $\text{CaSi}_2$ . Jako v případě tab. 1 je i zde velké zastoupení  $\text{O}_2$ , takže i zde pravděpodobně je zoxidovaný Ti.



Obr. 22: Analýza SEM/EDS vrstvy  $\text{CaSi}_2$  na porézním Ti povrchu, EtOH

Tab. 3: Atomární procenta obsažených prvků na porézním titanovém povrchu, EtOH, horní část, oblast značena žlutě

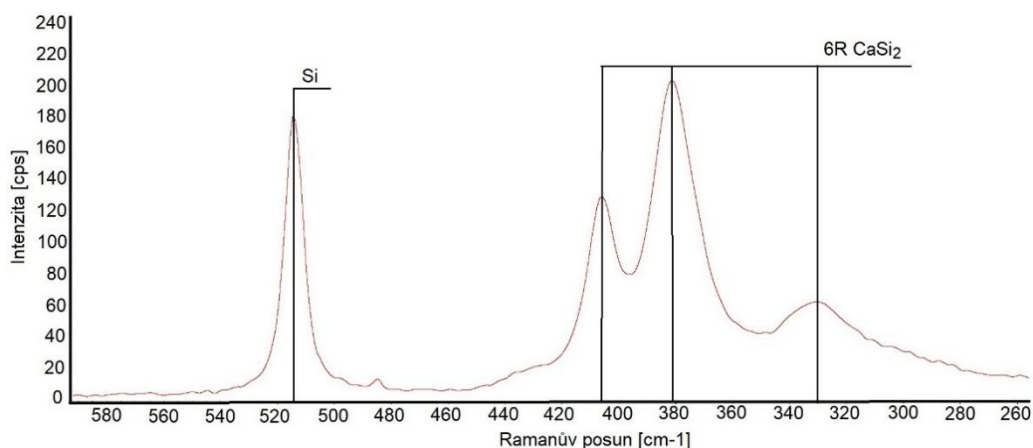
Prvek	Atomární %
C	4,33
O	67,35
Si	1,34
Ca	0,31
Ti	26,68

Jako v případě tab. 1,2 je i na tab. 3,4 velké atomární procento  $\text{O}_2$ . V tab. 3,4 byly zjištěny menší hodnoty atomárních % Ca a Si. Elementární mapování (obr. 22, vpravo) opět potvrzuje  $\text{CaSi}_2$ . Místy je vidět žlutá barva, která označuje společnou přítomnost prvků.

Tab. 4: Atomární procenta obsažených prvků na porézním titanovém povrchu, EtOH, spodní část, oblast značena zeleně

Prvek	Atomární %
C	2,61
O	56,60
Si	0,80
Ca	0,20
Ti	39,80

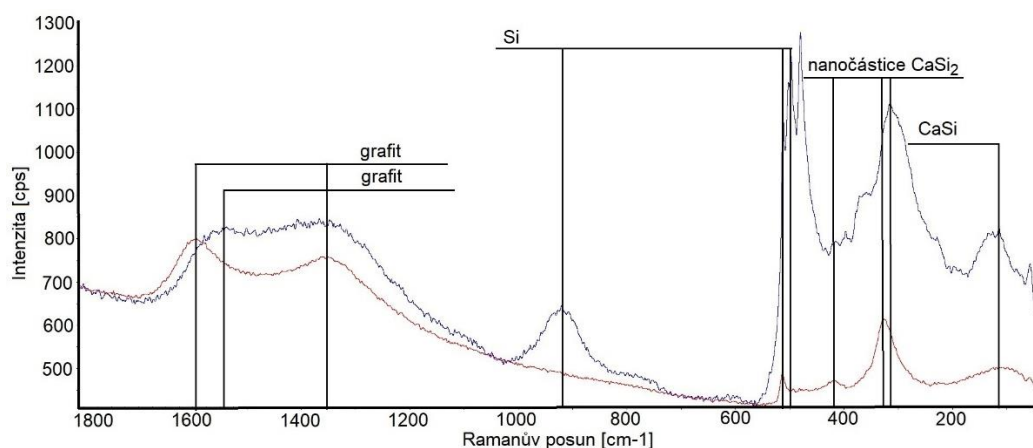
## 2.2.5 Ramanova spektroskopie



Obr. 23: Ramanova spektroskopie čistého CaSi<sub>2</sub>

Měření Ramanovy spektroskopie probíhalo na NTC v Plzni na přístroji DXR3xi pomocí pevnolátkového laseru o vlnové délce 532 nm. Nejdříve byla změřena a zhodnocena Ramanova spektroskopie čistého CaSi<sub>2</sub> prášku. Toto zhodnocení dále slouží k porovnání s deponovanými vrstvami na hladkém Ti vzorku. Na drsném Ti vzorku se Ramanova spektroskopie neměřila, jelikož se dopadající záření odráží různými směry a měření není přesné. Všechna měření byla bodová.

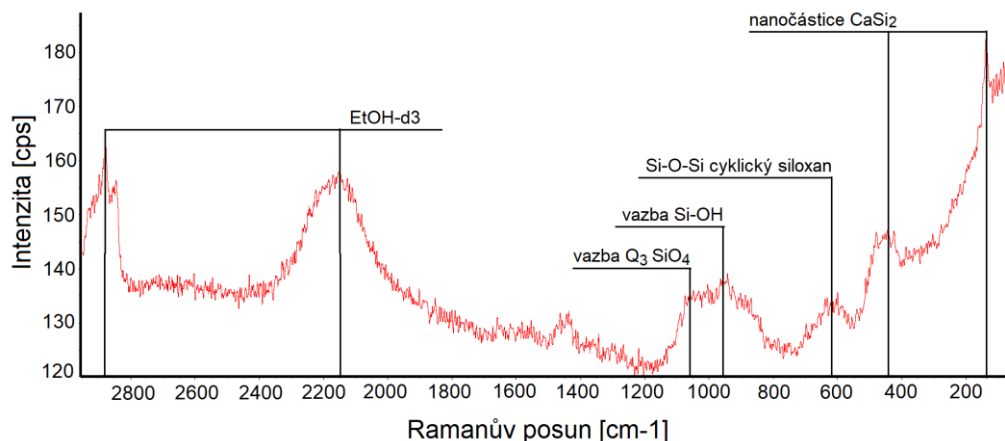
CaSi<sub>2</sub> má dvě strukturní modifikace označované jako R3 a R6 spadající do jedné prostorové grupy R3m – trigonální krystalová soustava. Krystalografická struktura R3 značí třívrstvou translační periodu a R6 zase šestivrstvou periodu v základní buňce polymorfního CaSi<sub>2</sub>. Teoretické výpočty modifikace R3 odpovídají vrcholům Ramanovu posuvu pouze na 371 a 429 cm<sup>-1</sup>. Teoretické výpočty modifikace R6 odpovídají vrcholům 205, 343, 368, 413 cm<sup>-1</sup>, což je vzhledem k měření blíže odpovídající, viz obr. 23. Vrchol 515 cm<sup>-1</sup> odpovídá čistému Si. [37, 38]



Obr. 24: Ramanova spektroskopie deponovaného CaSi<sub>2</sub> ve vakuu

Na výše uvedeném obr. 24 jsou dvě křivky relevantního měření s deponovaným Ti hladkým povrchem ve vakuu. Vrcholy s Ramanovým posuvem od 1600-1350 cm<sup>-1</sup> označují v obou křivkách formu grafitu. Modrá křivka s Ramanovým posuvem 925, 515 a 500 cm<sup>-1</sup> patří k čistému Si. Další vrcholy této křivky odpovídají CaSi<sub>2</sub>. Jedná se o vrcholy 416, 334 a 321 cm<sup>-1</sup>. Vrchol 110 cm<sup>-1</sup> odpovídá monosilicidu CaSi. Křivka označená červeně

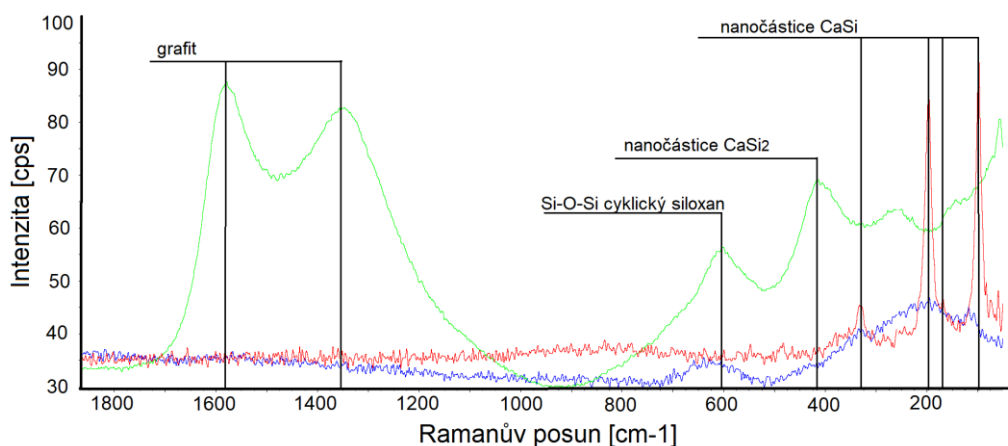
ukazuje v podstatě to samé, jen neobsahuje čisté Si (pouze vrchol  $515\text{ cm}^{-1}$ ) a křivka má v některých místech i poloviční intenzitu. [37, 38, 39, 40]



**Obr. 25: Ramanova spektroskopie deponovaného CaSi<sub>2</sub> ve vakuu**

Mimořádně zajímavé bylo však měření viz obr. 25, taktéž s deponovaným Ti povrchem ve vakuu. Vrcholy vpravo  $450$  a  $140\text{ cm}^{-1}$  odpovídají nanočásticím CaSi<sub>2</sub>. Vrchol  $968\text{ cm}^{-1}$  odpovídá vazbě Si-OH,  $1060\text{ cm}^{-1}$  odpovídá typu vazby Q<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>. Vrchol  $630\text{ cm}^{-1}$  odpovídá vazbě Si-O-Si, v tomto případě cyklickému siloxanu. [37, 41]

Viz obr. 25, vrcholy úplně vlevo s nejvyšší intenzitou v  $2881\text{ cm}^{-1}$  odpovídají EtOH. Kvůli vrcholům v  $2162$  a  $1448\text{ cm}^{-1}$  se ale nejedná o typický EtOH, ale o EtOH-d<sub>3</sub>. EtOH-d<sub>3</sub> obsahuje místo třech vodíků tři deuteria. [42]



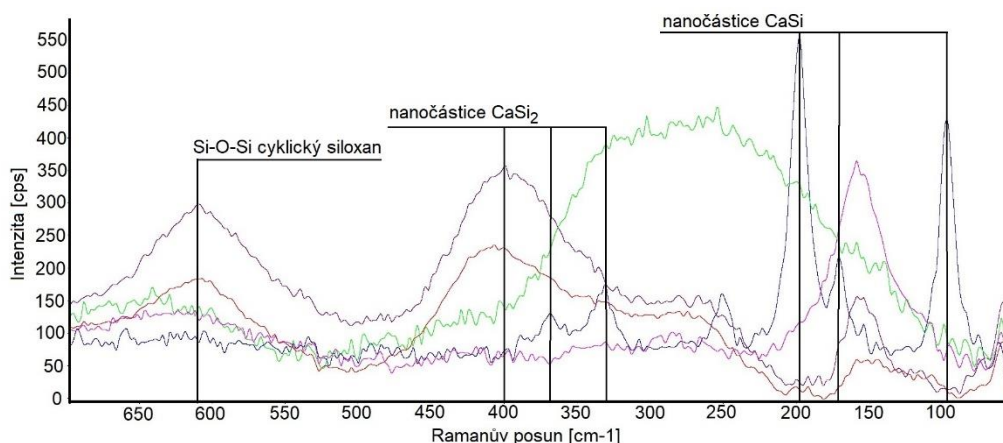
**Obr. 26: Ramanova spektroskopie deponovaného CaSi<sub>2</sub> v EtOH**

Na výše uvedeném grafu na obr. 26 jsou tři křivky relevantního měření s deponovaným povrchem v EtOH, kde byly získány nanočástice získané odpařením koloidní disperze na Ti hladkém podkladu. Křivka označená zeleně označuje amorfní strukturu CaSi<sub>2</sub>, jelikož vrcholy nedosahují vysokých intenzit a jejich pásma jsou široká. Pásmo Ramanova posuvu od  $1600$ - $1300\text{ cm}^{-1}$  označuje grafit. [39]

Křivka označená červeně (obr. 26) odpovídá nejbližší nanočásticím CaSi, tedy monosilicidu. Dle literatury by podle jiných experimentů měly vycházet hodnoty pro monosilicid  $105$ ,  $139$ ,  $174$ ,  $221$  a  $334\text{ cm}^{-1}$ . Měření odpovídá vrcholům  $100$ ,  $170$ ,  $200$ ,  $333\text{ cm}^{-1}$ . Vzhledem k přednostní orientaci krystalu je možné zkreslování naměřených Ramanových posunů a intenzit, což zapříčiní výslednou odchylku hodnot. Fotony dopadají pod jiným úhlem, což zapříčiní posun grafu. [40]



Modrá křivka (obr. 26) je ryze amorfní, jelikož prakticky nemá žádný vrchol, maximální intenzita je v Ramanově posuvu  $200\text{ cm}^{-1}$ .



**Obr. 27: Ramanova spektroskopie deponovaného  $\text{CaSi}_2$  v EtOH 2. vzorku**

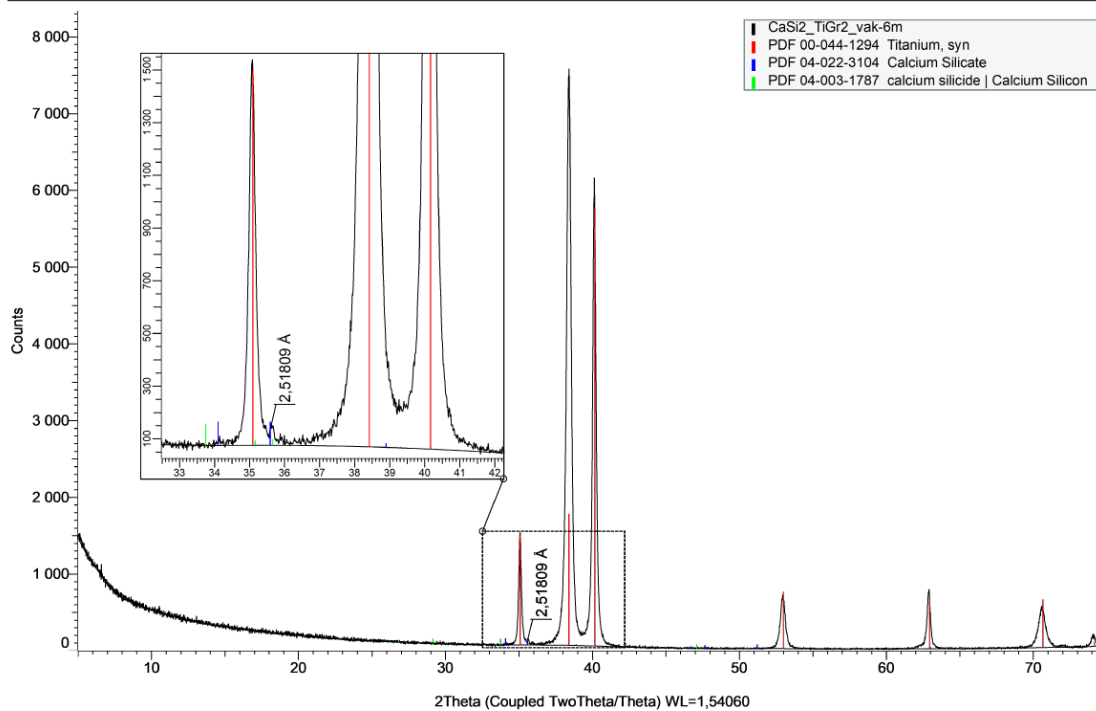
Na grafu, viz obr. 27, je pět křivek měření s deponovaným povrchem v EtOH na Ti hladkém podkladu s tím rozdílem, že se měření provádělo na druhém vzorku. Vrcholy  $105$ ,  $175$  a  $198\text{ cm}^{-1}$  odpovídají nanočásticím  $\text{CaSi}$ . Vrcholy  $334$ ,  $371$  a  $402\text{ cm}^{-1}$  odpovídají  $\text{CaSi}_2$  a vrchol  $610\text{ cm}^{-1}$  odpovídá vazbě Si-O-Si, tedy cyklickému siloxanu. [37, 40, 41]

## 2.2.6 XRD

Měření pomocí rentgenové difrakční analýzy proběhlo na přístroji Bruker D8 Discover s vybaveným křemíkovým páskovým lineárním detektorem LynxEye a fokusačním germaniovým primárním monochromátorem typu Johansson. Identifikace fází byly provedeny pomocí softwaru Diffrac.Eva v.5.2 a databáze ICDD PDF-4/Axiom 2020. Měření proběhlo na Geologickém ústavu AV ČR, v. v. i. díky Mgr. Petrovi Mikyskovi, Ph.D.

První XRD analýza proběhla na deponovaném  $\text{CaSi}_2$  ve vakuu na Ti podkladu. Z měření lze na obr. 28 pozorovat, že  $\text{CaSi}_2$  se zde vyskytuje v prostorové grupě  $R\bar{3}m$  – trigonální krystalová soustava. Dále  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  v tetragonální krystalové soustavě. Ti podklad vykazuje v grafu nejvyšších intenzit, má hexagonální krystalovou mřížku.

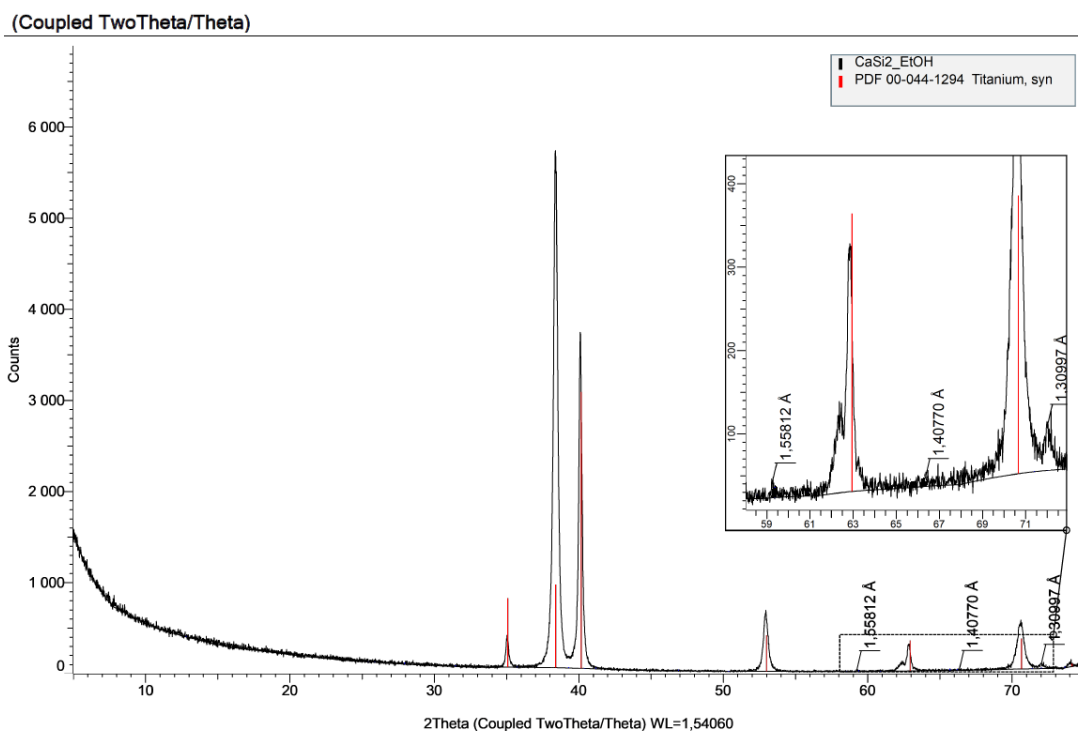
(Coupled TwoTheta/Theta)



Formula	Lattice	Space Group	a	b	c	alpha	beta	gamma	Y-Scale	I/Ic DB
Ti	Hexagonal	P63/mmc (194)	2,95050 Å	4,68260 Å					75,93 %	0,900
Ca2SiO4	Tetragonal	I4/mmm (139)	3,56400 Å	11,66000 Å					1,20 %	1,610
CaSi2	Rhombo.H.axes	R-3m (166)	3,85500 Å	30,60000 Å					1,07 %	2,160

**Obr. 28: XRD deponovaného CaSi<sub>2</sub> ve vakuu**

Další XRD analýza proběhla na deponovaném CaSi<sub>2</sub> v EtOH. Na obr. 29 si lze všimnout, že byl nalezen pouze Ti podklad.



Scan	Icon			Pattern #	Compound Name	Formula	Lattice			
CaSi2_EtOH #1	[Red bar]			PDF 00-044-1294	Titanium, syn	Ti	Hexagonal			
Space Group	a	b	c	alpha	beta	gamma	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q
P63/mmc (194)	2,95050 Å		4,68260 Å				53,44 %	0,900	0,000	97,6 %

Obr. 29: XRD deponovaného CaSi<sub>2</sub> v EtOH

## 2.2.7 XPS

Měření rentgenové fotoelektronové spektroskopie bylo realizováno na přístroji Kratos Esca 3400 s pracovním tlakem nižším než  $5,0 \times 10^{-7}$  Pa. Měření se uskutečnilo na Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i. a připravené zkušební vzorky analyzoval Ing. Martin Koštejn, Ph.D. Byl prováděn XPS hloubkový profil, což je destruktivní metoda, při níž se postupně odprašovaly vrstvy atomů pomocí iontového svazku. Etch (míra odprašování při měření v nanometrech) byl nastaven na 1 kV, 10 mA, po 90 sekundách. Nejdříve byla měřena XPS deponovaného CaSi<sub>2</sub> v EtOH (obr. 30, 31). Z tab. 5 lze vidět, že při odprašování měly největší zastoupení prvky C a O. Poměr Ca:Si ukazuje na 1:2. Trochu více ve prospěch Si, ale v rámci chyby XPS.

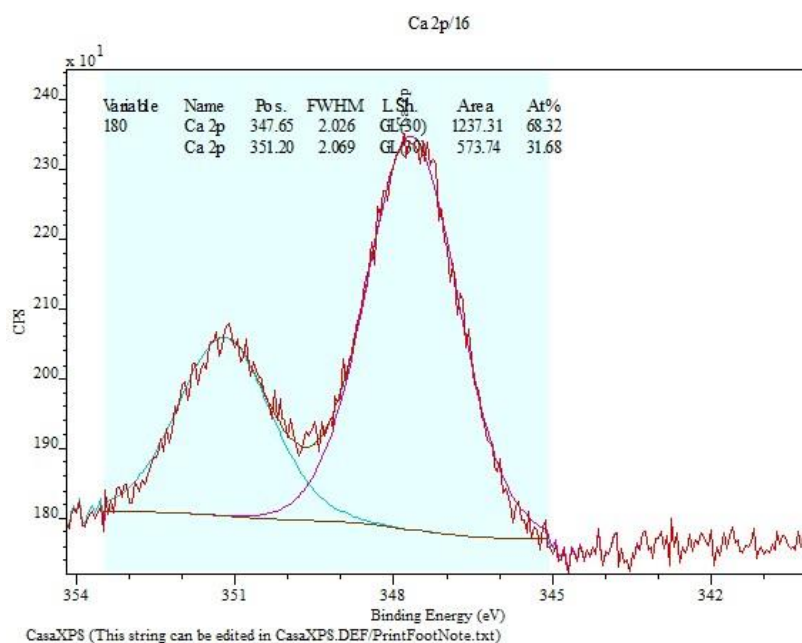
**Tab. 5: Procentuální zastoupení prvků při analýze XPS deponovaného CaSi<sub>2</sub> v EtOH**

etch	C 1s [%]	O 1s [%]	Ca 2p [%]	Ti 2p [%]	Si 2p [%]	Poměr Ca:Si
0	77,78	16,31	1,76	0,25	3,9	0,451282
90	78,7	15,31	1,93	0,18	3,88	0,497423
180	79,18	14,81	1,86	0,2	3,95	0,470886

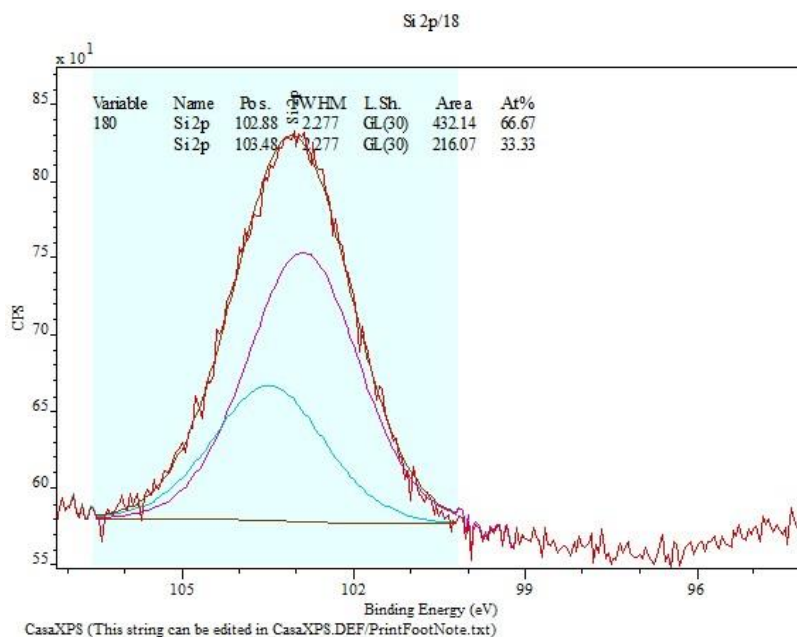
Dle hodnot z výsledné tabulky a grafů z obr. 30 a z obr. 31 bylo zjištěno, že Ca 2p má pozici  $347,5 \pm 0,1$  eV. Pozice Si 2p je  $102,9 \pm 0,1$  eV.

Pozice Ca 2p odpovídá dle literatury poměrně přesně, ale pozice Si 2p je trochu posunutá, měla by být na cca 100 eV. To naznačuje přítomnost vazby Si-O-R. Si také reaguje s většinou kovů při zvýšených teplotách ke tvorbě silicidů, a tak se nabízejí další silicidy jako monosilicid Ca<sub>2</sub>Si nebo CaSi. Ty ale zde dle literatury nejsou přítomny, jelikož mají vazebnou energii Si přibližně 98-99 eV. [43]

Dále byla měřena XPS deponovaného CaSi<sub>2</sub> ve vakuu. Hodnoty vazebných energií pro Ca a Si vycházejí stejně jako v minulém měření.



**Obr. 30: XPS prvku Ca z deponovaného CaSi<sub>2</sub> v EtOH**



Obr. 31: XPS prvku Si z deponovaného CaSi<sub>2</sub> v EtOH

## 2.3 Vyhodnocení experimentálního programu

V této kapitole jsou vyhodnoceny výsledky ze všech analýz. U termických analýz bylo zjištěno, že s přibývajícím teplotou se hmotnost vzorku zvyšuje. Zvýšení hmotnosti pravděpodobně zapříčiňuje oxidace Si. Metoda dynamického rozptylu světla dokázala přítomnost nanočástic ve všech případech. Jedná se o dvě velikostní frakce: 200 nm a 1,5  $\mu$ m. Změřený zeta potenciál +10 mV prokázal tzv. počáteční stabilitu. S časem tedy mohou vzniknout shluky nanočástic. Jak bylo i na grafu obr. 16 vidět, k mírnému posunu grafu vlivem času docházelo.

SEM/EDS analýza poskytla 2D chemickou mapu vzorku, kde na hladkém povrchu bylo vidět rozložení CaSi<sub>2</sub>. U texturovaného povrchu byla nalezena nižší koncentrace nanočástic CaSi<sub>2</sub>, což dokazují i tab. 2, 3, 4. I tak ale byla potvrzena adsorpce koloidních nanočástic, viz EDS prvková analýza obr. 21. Vzhledem k procesu adsorpce se očekává, že nezaměřené šedě zbarvené oblasti (obr. 20, 22) mají podobnou koncentraci jako u zaměřených částí.

Ramanova spektroskopie byla, co se týče výsledků, velmi produktivní. Nejdříve bylo dokázáno, že použitý vzorek pro deponování na Ti povrch je opravdu CaSi<sub>2</sub> v prostorové grupě R3m v krystalové modifikaci R6. V měřeních Ramanovy spektroskopie byl nalezen čistý Si. Je pravděpodobné, že Si je produktem částečného rozkladu CaSi<sub>2</sub>, z něhož následně vzniká siloxanová vazba. Dalším zjištěním byl objev vazby mezi Si-OH, dále Si-O-Si (cyklické siloxany) a objev monosilicidů CaSi. Překvapivý byl objev EtOH-d<sub>3</sub> u depozice ve vakuu, kde se neočekával nález organické sloučeniny.

XRD a XPS sloužily jako potvrzovací metody. Bezpochyby splnily účel, metoda XPS opravdu prokázala možnou přítomnost vazby Si-O-R.

Nejjednodušší metodou pro nanášení nanočástic CaSi<sub>2</sub> v praxi by byla sorpce. Nejdříve by se vytvořil koloidní roztok CaSi<sub>2</sub> v EtOH pomocí pulsní laserové depozice, poté by byl na několik hodin ponořen implantát do vzniklého roztoku. Poté by byl implantát vysušen a nanočástice CaSi<sub>2</sub> by zde dle výsledků z této práce na implantátu zůstaly. Tab. 6 slouží ke stručnému shrnutí výsledků ze všech měření deponovaných nanočástic CaSi<sub>2</sub>.

Tab. 6: Shrnutí výsledků

	Depozice ve vakuu	Depozice v EtOH
DLS velikost částic	nehodnoceno	200 nm, 1,5 $\mu$ m
DLS Zeta potenciál	nehodnoceno	+10 mV
SEM/EDS	Přítomnost CaSi <sub>2</sub> (vyšší koncentrace)	Přítomnost CaSi <sub>2</sub> (nižší koncentrace)
Ramanova spektroskopie	Přítomnost nanočástic CaSi <sub>2</sub> , CaSi, Si, vazba Si-OH a Si-O-Si	Přítomnost nanočástic CaSi <sub>2</sub> , CaSi, vazba Si-O-Si
XRD	CaSi <sub>2</sub> , Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Ti podklad	Ti podklad
XPS	Ca 2p 347,5 $\pm$ 0,1 eV Si 2p 102,9 $\pm$ 0,1 eV	Ca 2p 347,5 $\pm$ 0,1 eV Si 2p 102,9 $\pm$ 0,1 eV

## Závěr

Tato práce se věnovala v teoretické části biomateriálům obecně, jejich parametrům a klasifikacím. Dále zde bylo přímé zaměření na kovové biomateriály, především na kovy Fe, Co, Ti a jejich slitiny. Jelikož se experimentální část zabývala Ti povrchy, tak zde byly rozebrány povrchové úpravy Ti. Na povrch byly metodou PLD nanášeny bioaktivní nanočástice, proto jsou v další části informace o PLD a laseru při depozici a je zde diskutován vliv parametrů na PLD. Předposlední část textu teoretické části byla věnována  $\text{CaSi}_2$  jakožto deponovanému materiálu v experimentu. Na konci teoretické části byly stručně popsány použité metody pro charakterizaci získaných částic.

V experimentální části se práce zabývala popisem vlastního experimentu, kde byl vysvětlen postup včetně přípravy pro deponování práškového  $\text{CaSi}_2$  pomocí laserové ablace ve vakuu i v EtOH. Práškový  $\text{CaSi}_2$  byl charakterizován termickými analýzami, kde byla zjištěna jeho teplotní stabilita. V další kapitole byla charakterizace získaných částic  $\text{CaSi}_2$  po depozici. Bylo využito více metod tak, aby výsledky z jednotlivých měření daly dohromady ucelenou a komplexní představu o právě získaných částicích  $\text{CaSi}_2$ . Závěr práce se proto zaměřoval na vyhodnocení experimentálního programu. U některých měření měl poměrně vliv na výsledky i faktor, jestli se jednalo o depozici ve vakuu či v EtOH.

Závěrem lze označit slitiny Ti jako vhodný biomateriál. Vhodnou úpravou získáváme jeho lepší biokompatibilní vlastnosti. Vhodně zvolený a vytvořený texturovaný povrch pomáhá v nukleaci a růstu hydroxyapatitu, tedy základní složce kosti. Nanášení bioaktivních nanočástic na texturovaný povrch zvyšuje osteointegraci. Metodou PLD byl nanášen  $\text{CaSi}_2$ , který má vysoký potenciál zvýšit bioaktivitu podobně jako je tomu u CaP. Z hlediska materiálového inženýrství lze potvrdit získání nanočástic  $\text{CaSi}_2$  depozicí. Ramanova spektroskopie a XPS odhalily i vazby mezi Si-O-R, které mohou být organické.

Další fáze projektu pokračuje v rámci biologického inženýrství, kde budou vzorky podrobeny buněčné aktivitě v Universitätsklinikum Regensburg.

## Seznam použitých zdrojů

- [1] Bakoš, Dušan et al. Anorganické, kompozitné a polymérne biomateriály pre tkanivové inžénýrstvo. *Chem. Listy* [online]. Bratislava: Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, 2010, 104(6), 498-500 [cit. 2021-10-14]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_06\\_498-500.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_06_498-500.pdf)
- [2] Patel, Nitesh R. et al. A Review on Biomaterials: Scope, Applications & Human Anatomy Significance. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering* [online]. 2012, 2(5), 91-101 [cit. 2021-10-14]. ISSN 2250-2459
- [3] Heness, G. et al. Biomaterials Classifications and Behaviour of Different Types of Biomaterials. *Azo materials* [online]. 2004, 27, 1-4 [cit. 2021-10-15]. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2630>
- [4] Pavlíček, Václav, 2016. Zuby a dutina ústní. Funkce buněk a lidského těla. *Multimediální skripta* [online]. [cit. 2021-10-16] Dostupné z: <http://fbt.cz/skripta/ix-travici-soustava/zuby-a-dutina-ustni/>
- [5] Horáková, Jana et al. Prognózy a trendy ve vývoji biomateriálů: Materiály 28. Praha: Ústředí vědeckých, technických a ekonomických informací, 1989. ISBN 80-212-0067-7.
- [6] Romesburg, Jason W. et al. Metallosis and Metal-Induced Synovitis Following Total Knee Arthroplasty: Review of Radiographic and CT Findings. *Journal of Radiology Case Reports* [online]. 2010, 4(9), 7-17 [cit. 2021-10-19]. ISSN 1943-0922. Dostupné z: [doi:10.3941/jrcr.v4i9.423](https://doi.org/10.3941/jrcr.v4i9.423)
- [7] Maňoušek, Jan et al. Toxoalergické puzzle – klinické projevy toxicity a alergie na kovy. *Interní medicína pro praxi* [online]. 2013, 15(3–4), 125–129 [cit. 2021-10-22]. Dostupné z: <https://www.internimedicina.cz/pdfs/int/2013/03/09.pdf>
- [8] Koutský, Jaroslav. *Biomateriály*. Plzeň: Vydavatelství Západočeské univerzity, 1997. 72 s. ISBN 80-7082-370-4.
- [9] Blackwood, D.J. et al. No corrosion of 304 stainless steel implant after 40 years of service. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. 2004, 15, 755-758 [cit. 2021-10-22]. ISSN 0957-4530
- [10] Periodická tabulka. Kobalt. In [prvky.com](http://www.prvky.com) [on-line]. 9.11.2009 [cit. 2021-10-25]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/27.html>
- [11] Narushima, Takayuki et al. Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials. *Advances in Metallic Biomaterials* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, 2015, 157-178 [cit. 2021-10-25]. Springer Series in Biomaterials Science and Engineering. ISBN 978-3-662-46835-7. Dostupné z: [doi:10.1007/978-3-662-46836-4\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-662-46836-4_7)
- [12] Cobalt-chrome. *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. [cit. 2021-10-29]. Dostupné z: <https://cs.qaz.wiki/wiki/Cobalt-chrome>
- [13] Park, Joon Bu et al. *Biomaterials: principles and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2002. ISBN 0-8493-1491-7
- [14] Periodická tabulka. Titan. In [prvky.com](http://www.prvky.com) [on-line]. 5.11.2009 [cit. 2021-10-28]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/22.html#vyskyt>
- [15] Vojtěch, D. *Kovové materiály*, 1st ed.; VŠCHT Praha: Praha, 2006. ISBN 978-80-7080-600-5.



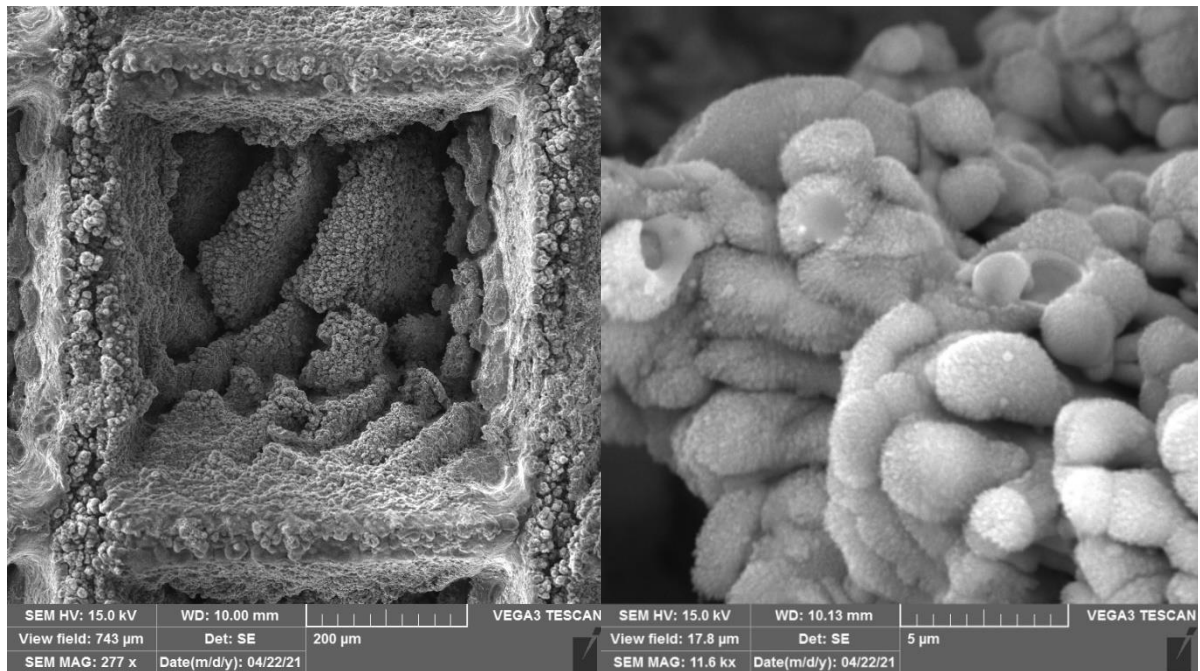
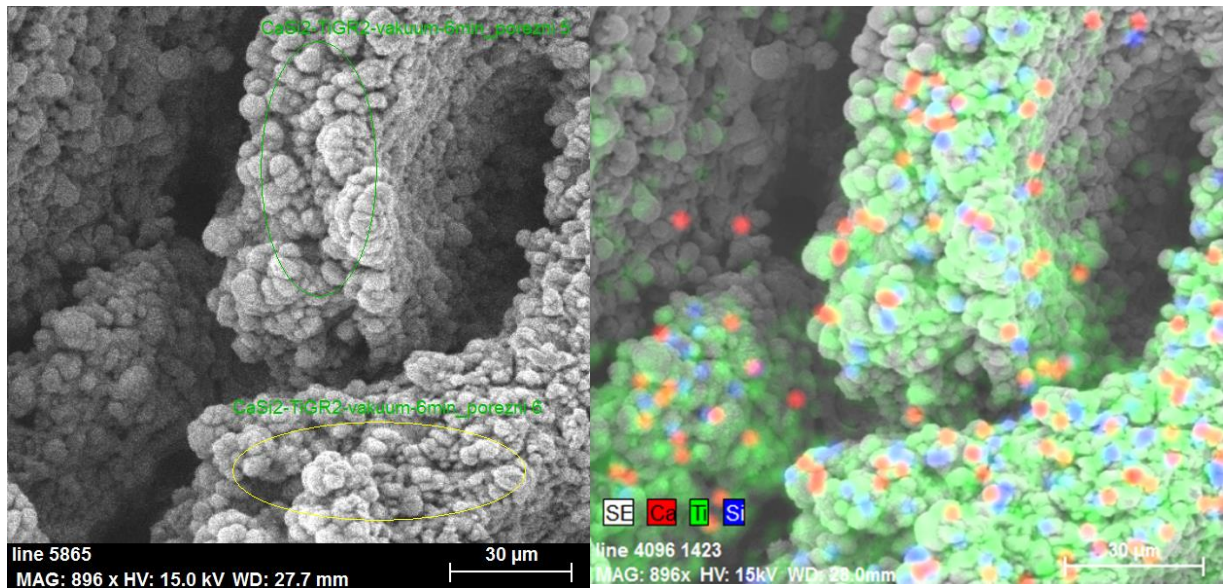
- [16] Microstructure and properties of materials [online]. Singapore: World Scientific, 2000, 436 s. [cit. 2021-11-23]. ISBN 981-02-4180-1. Dostupné z: <http://books.google.cz/books?id=4c31Fipmc5AC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>
- [17] Nickel titanium. *Wikipedia, the free encyclopedia* [online] [cit. 2021-11-26]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel\\_titanium](https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_titanium)
- [18] Zhang, Qiyi et al. A comparative study of electrochemical deposition and biomimetic deposition of calcium phosphate on porous titanium. *Biomaterials* [online]. 2005, 26(16), 2857-2865 [cit. 2021-11-26]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.08.016>
- [19] Vrbová R. et al. Povrch dentálních implantátů a jeho vliv na interakci s biologickým prostředím. *Čes. Stomat.* [online]. 2010, 110(3), 49–60 [cit. 2021-11-26]. Dostupné z: <https://www.prolekare.cz/casopisy/ceska-stomatologie/2010-3/povrch-dentalnich-implantatu-a-jeho-vliv-na-interakci-s-biologickym-prostredim-souborny-referat-32251>
- [20] Jelínek, Miroslav. *Laserová depozice tenkých vrstev* [online]. In: České vysoké učení technické v Praze: Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, 2008 [cit. 2021-11-26]. Dostupné z: <https://portal.cvut.cz/wp-content/uploads/2017/04/PP2008-06-Jelinek.pdf>
- [21] Kopecký, Dušan et al. Laserem indukovaná depozice organických materiálů. *Chemické listy.* [online]. 2015, 109, 183–190 [cit. 2021-11-30]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015\\_03\\_183-190.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_03_183-190.pdf)
- [22] Zeng, Haibo et al. Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review. *Advanced Functional Materials* [online]. 2012, 22(7), 1333-1353 [cit. 2021-11-30]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102295>
- [23] Calcium disilicide. *Wikipedia, the free encyclopedia* [online]. [cit. 2021-11-30] Dostupné z: [https://cs.qaz.wiki/wiki/Calcium\\_disilicide](https://cs.qaz.wiki/wiki/Calcium_disilicide)
- [24] Silicon Calcium Alloy Powder. *Winfred Inter* [online]. [cit. 2021-11-30] Dostupné z: <http://cz.wfcalcium.com/calcium-metal/silicon-calcium-alloys-powder.html>
- [25] Wen, Cuilian et al.. Phase selection during calcium silicide formation for layered and powder growth. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2011, 509(13), 4583-4587 [cit. 2021-12-05]. ISSN 09258388. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.112](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.112)
- [26] Seregin, V. et al.. Bias-assisted in vitro calcification of calcium disilicide growth layers on spark-processed silicon. *Biomaterials* [online]. 2006, 27(20), 3726-3737 [cit. 2021-12-13]. ISSN 01429612. Dostupné z: [doi:10.1016/j.biomaterials.2006.02.038](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.02.038).
- [27] Kontrolní a zkušební metody: 6. Termické analýzy. Ústav fyziky a materiálového inženýrství [online]. Zlín [cit. 2021-12-16]. Dostupné z: <https://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=kzm>
- [28] Ševčíková, P. et al. 2014. Dynamický rozptyl světla v analýze koloidních systémů. *Chemické listy* [online]. 108(5), 479-482 [cit. 2021-12-16]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/506/506>
- [29] Skenovací elektronový mikroskop. Encyklopedie fyziky [online]. 2006 [cit. 2022-02-07]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>
- [30] Energiově disperzní spektrometrie (EDS). MATCA [online]. Praha: MATCA, © 2022 [cit. 2022-02-10]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/eds/>

- [31] Pásztor J. et al. Integrace Ramanovy spektroskopie s dalšími technikami získávání informací pro průmyslovou on-line analýzu i laboratorní aplikace. *Chemmagazín* [online]. 27(4), 14-16 [cit. 2022-02-10]. Dostupné z: <https://nicoletcz.cz/app/uploads/2021/08/5c36dc5e.pdf>
- [32] Kratochvíl, Bohumil et al. Co nabízí současná RTG strukturní analýza?. *Chem. Listy* [online]. 2008, 102, 889-901 [cit. 2022-02-10]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008\\_10\\_889-901.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf)
- [33] XPS na RHEEDu: Specifika rentgenové fotoemisní spektroskopie (XPS). Skupina fyziky povrchů [online]. Praha: Katedra fyziky povrchů a plazmatu MFF UK, © 2012 [cit. 2022-02-10]. Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/metoda/xps-ma>
- [34] Křenek, Tomáš, et al. Porous micro/nano structured oxidic titanium surface decorated with silicon monoxide. *Surfaces and Interfaces* [online]. 2021, 26 [cit. 2022-04-19]. ISSN 24680230. Dostupné z: [doi:10.1016/j.surfin.2021.101304](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101304)
- [35] Manfrinetti, P. et al. The phase diagram of the Ca–Si system [online]. 8. Intermetallics, 2000 [cit. 2022-04-13]. ISSN 0966-9795. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00112-0).
- [36] Kumar, Ajeet et al. Methods for characterization of nanoparticles. *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids* [online]. Elsevier, 2017, 26, 43-58 [cit. 2022-04-15]. ISBN 9780081005576. ISSN 24680230. Dostupné z: [doi:10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1)
- [37] Kacyuba, Aleksey V. et al. Crystal structure of thin CaSi<sub>2</sub> films grown by radiation-induced epitaxy. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2021, 562 [cit. 2022-04-15]. ISSN 00220248. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jcrysgro.2021.126080](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126080)
- [38] Lee, Wen-Jen et al. Growth without Postannealing of Monoclinic VO<sub>2</sub> Thin Film by Atomic Layer Deposition Using VCl<sub>4</sub> as Precursor. *Coatings* [online]. 2018, 8(12) [cit. 2022-04-19]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: [doi:10.3390/coatings8120431](https://doi.org/10.3390/coatings8120431)
- [39] Alhwaige, Almahdi A. et al. Interactions, morphology and thermal stability of graphene-oxide reinforced polymer aerogels derived from star-like telechelic aldehyde-terminal benzoxazine resin. *RSC Advances* [online]. 2015, 5(112), 92719-92731 [cit. 2022-04-19]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: [doi:10.1039/C5RA16188F](https://doi.org/10.1039/C5RA16188F)
- [40] Galkin, Nikolay G. et al. A low temperature growth of Ca silicides on Si(100) and Si(111) substrates: Formation, structure, optical properties and energy band structure parameters. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2020, 813(112), 92719-92731 [cit. 2022-04-19]. ISSN 09258388. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jallcom.2019.152101](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152101)
- [41] Warring, Suzanne L. et al. Surficial Siloxane-to-Silanol Interconversion during Room-Temperature Hydration/Dehydration of Amorphous Silica Films Observed by ATR-IR and TIR-Raman Spectroscopy: Formation, structure, optical properties and energy band structure parameters. *Langmuir* [online]. 2016, 32(6), 1568-1576 [cit. 2022-04-19]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.langmuir.5b04506](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04506)
- [42] Kubota, Hiroyuki et al. A confocal Raman microscopic visualization of small penetrants in cellulose acetate using a deuterium-labeling technique: Formation, structure, optical properties and energy band structure parameters. *Scientific Reports* [online]. 2020, 10(1), 1568-1576 [cit. 2022-05-19]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: [doi:10.1038/s41598-020-73464-8](https://doi.org/10.1038/s41598-020-73464-8)
- [43] Epitaxial growth of CaSi<sub>2</sub> on Si(111). Surface and interface analysis [online]. Berlín, 2002, 34(1), 464-467 [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: [doi:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sia.1339](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sia.1339)

## **PŘÍLOHA č. 1**

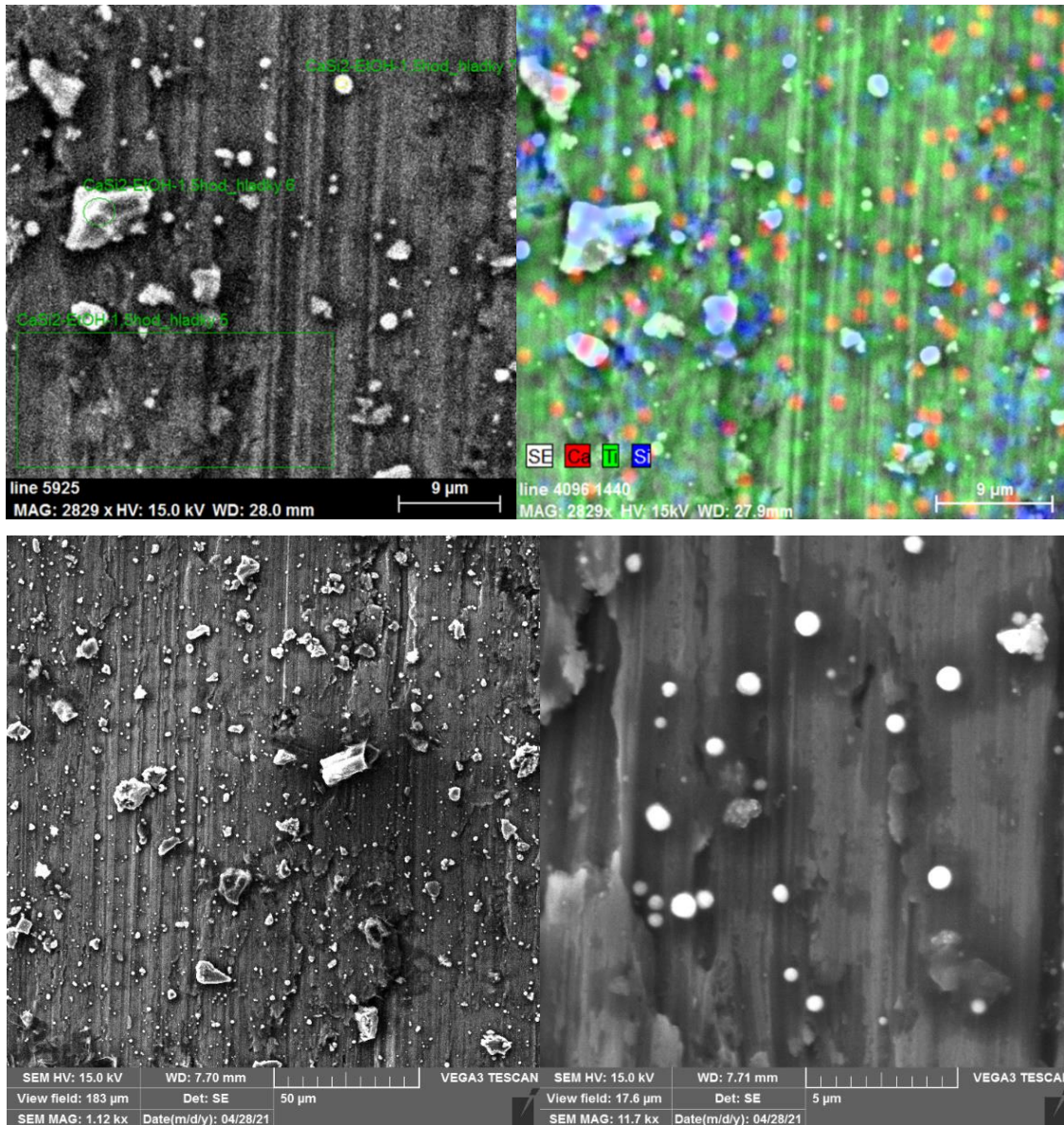
### **SEM/EDS deponovaného CaSi<sub>2</sub>**

SEM/EDS, CaSi<sub>2</sub> po depozici ve vakuu, porézní povrch



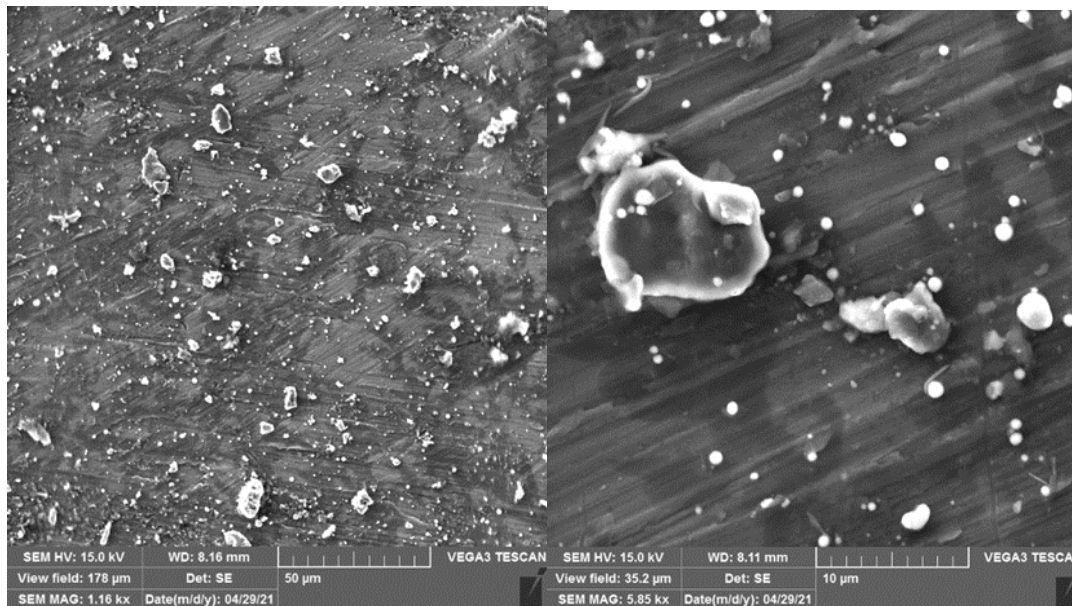
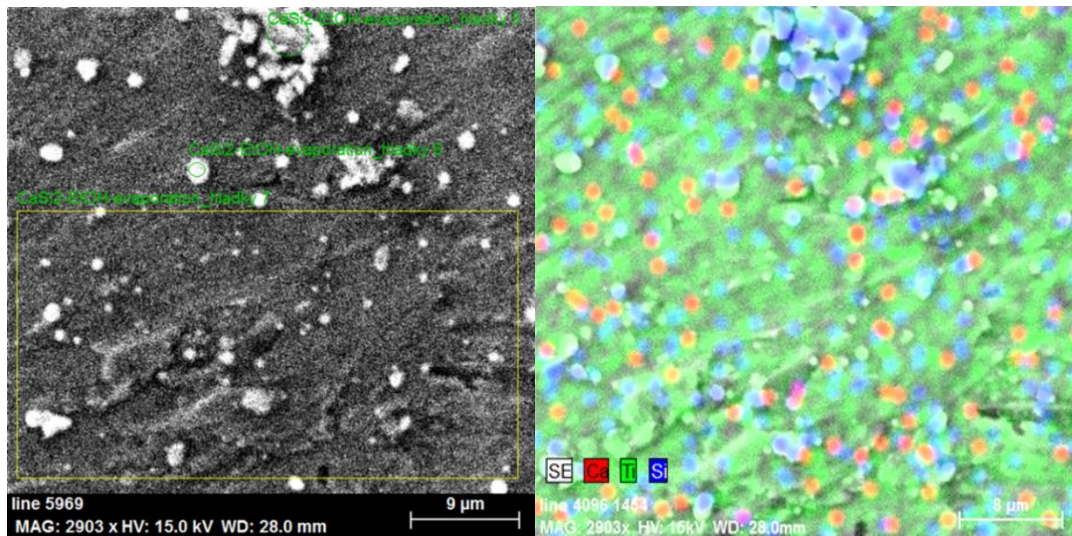
Prvek	Atomární %
C	3,56
O	63,83
Si	0,40
Ca	0,16
Ti	32,05

SEM/EDS, CaSi<sub>2</sub> po depozici v EtOH, po odpaření, hladký povrch



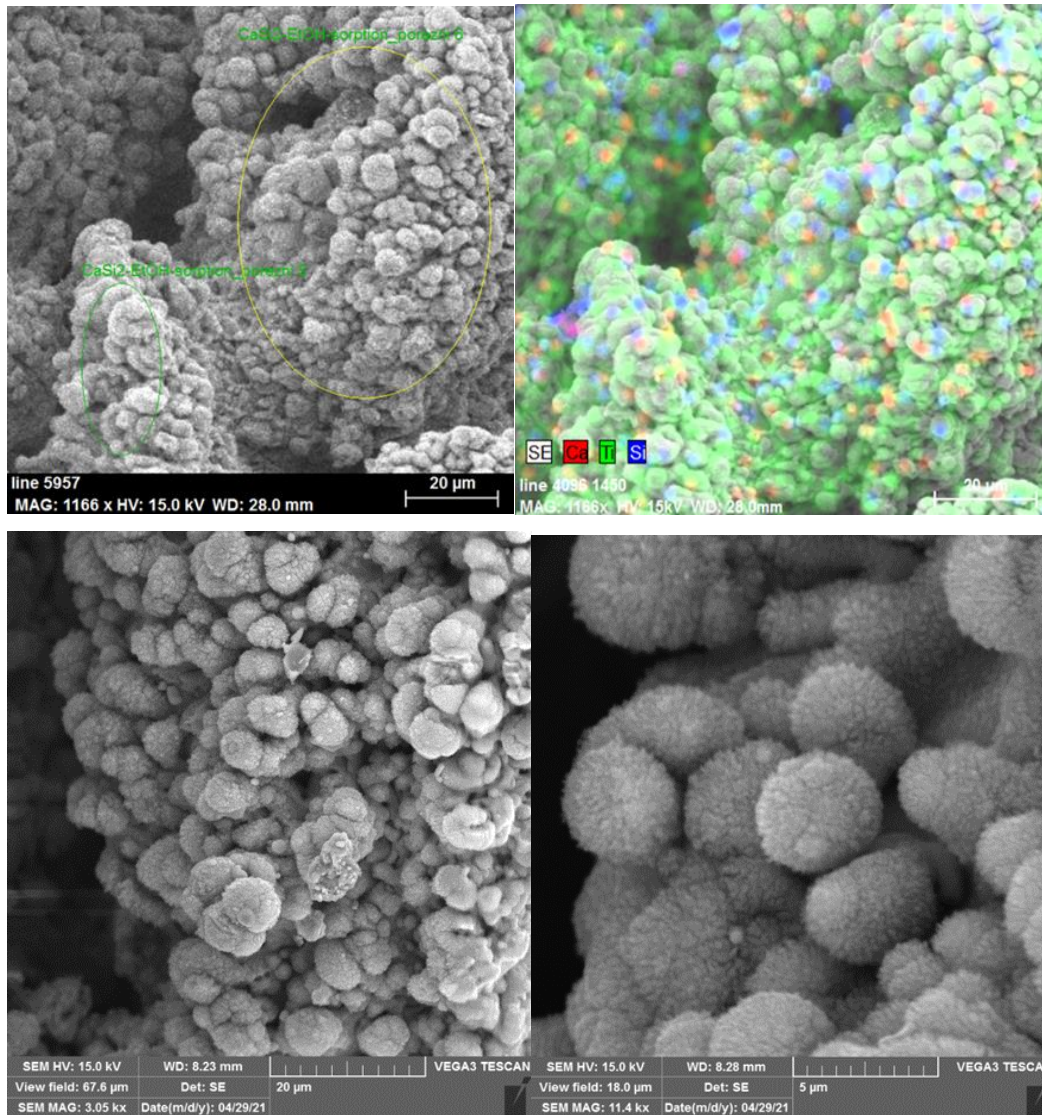
Prvek	Atomární %
C	23,55
O	24,19
Si	16,57
Ca	0,05
Ti	35,64

SEM/EDS, CaSi<sub>2</sub> po depozici v EtOH, po odpaření, hladký povrch



Prvek	Atomární %
C	36,92
O	19,91
Si	13,20
Ca	0,04
Ti	29,93

SEM/EDS, CaSi<sub>2</sub> po deposici v EtOH, po sorpci, porézní povrch



Prvek	Atomární %
C	5,27
O	62,79
Si	0,12
Ca	0,00
Ti	31,82

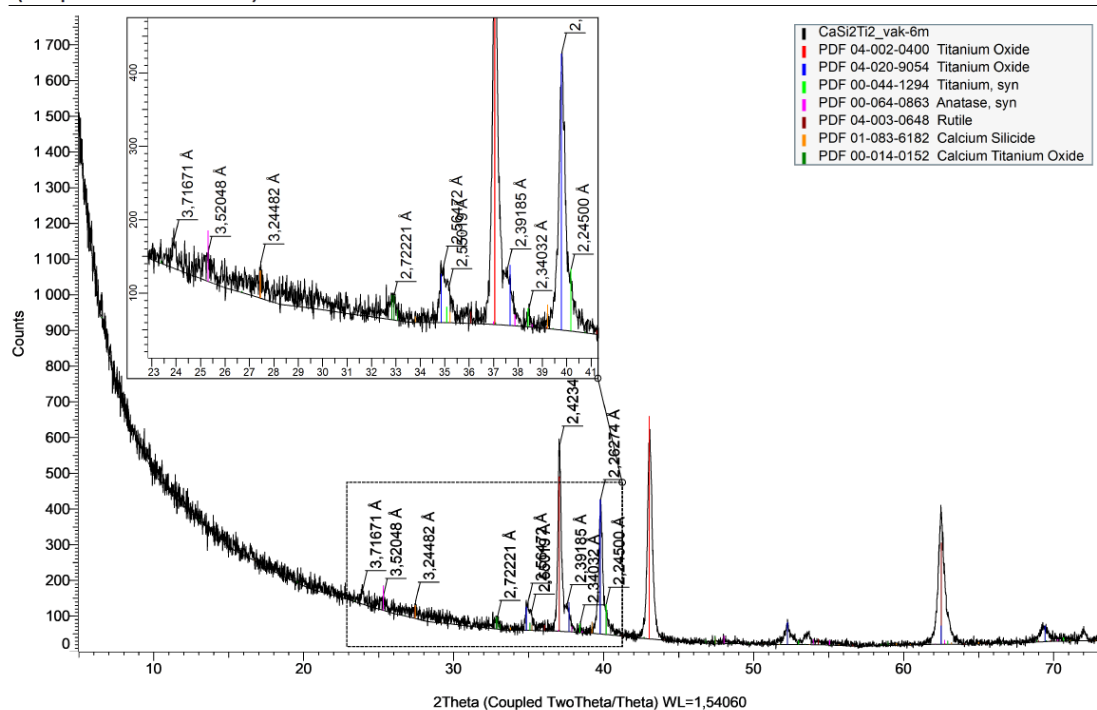
## **PŘÍLOHA č. 2**

### **XRD deponovaného CaSi<sub>2</sub>**



XRD, CaSi<sub>2</sub> po depozici ve vakuu

(Coupled TwoTheta/Theta)



Scan	Icon	Pattern #	Compound Name	Formula
CaSi2Ti2_vak-6m #1		PDF 04-002-0400	Titanium Oxide	TiO0.83
CaSi2Ti2_vak-6m #1		PDF 04-020-9054	Titanium Oxide	TiO0.248
CaSi2Ti2_vak-6m #1		PDF 00-044-1294	Titanium, syn	Ti
CaSi2Ti2_vak-6m #1		PDF 00-064-0863	Anatase, syn	TiO2
CaSi2Ti2_vak-6m #1		PDF 04-003-0648	Rutile	TiO2
CaSi2Ti2_vak-6m #1		PDF 01-083-6182	Calcium Silicide	CaSi2
CaSi2Ti2_vak-6m #1		PDF 00-014-0152	Calcium Titanium Oxide	Ca4Ti3O10

Lattice	Space Group	a	b	c	alpha	beta	gamma	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User
Cubic	Fm-3m (225)	4,19900 Å						91,23 %	4,150	0,000
Hexagonal	P63/mmc (194)	2,96950 Å		4,77010 Å				55,07 %	5,940	0,000
Hexagonal	P63/mmc (194)	2,95050 Å		4,68260 Å				12,44 %	0,900	0,000
Tetragonal	I41/amd (141)	3,78536 Å		9,49360 Å				10,14 %	5,010	0,000
Tetragonal	P42/mnm (136)	4,59400 Å		2,95900 Å				5,19 %	3,610	0,000
Rhombo.H.axes	R-3m (166)	3,82840 Å		15,89660 Å				5,50 %	2,870	0,000
Tetragonal		3,82700 Å		27,15000 Å				4,91 %	(1)	0,000

## **PŘÍLOHA č. 3**

### **XPS deponovaného CaSi<sub>2</sub>**

Měření XPS, prvky v pořadí od shora C, O, Ti

