

# **ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**

## **FAKULTA STROJNÍ**

**Studijní program:** N0715A270014 **Materiálové inženýrství  
a výrobní technologie**

**Studijní specializace:** Bez specializace

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Porézní bioaktivní materiály funkcionalizované nanočásticemi  
deponovanými pomocí laserové ablace**

**Autor:** Bc. Josef SOMR

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

Akademický rok 2020/2021

## ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní  
Akademický rok: 2020/2021

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Josef SOMR**  
Osobní číslo: **S19N0132P**  
Studijní program: **N0715A270014 Materiálové inženýrství a výrobní technologie**  
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a výrobní technologie**  
Téma práce: **Porézní bioaktivní materiály funkcionalizované nanočásticemi deponovanými pomocí laserové ablace**  
Zadávatel katedra: **Katedra materiálů a strojírenské metalurgie**

### Zásady pro vypracování

1. Úvod do problematiky porézních biomateriálů
2. Popis současného stavu přípravy porézních materiálů na bázi titanu
3. Popis pulsní laserové ablace a jejího potenciálu pro funkcionalizaci porézních povrchů
4. Popis vlastního experimentu (laserová příprava texturovaných Ti povrchů a jejich funkcionalizace)
5. Výsledky a diskuze
6. Závěr

Rozsah diplomové práce: **50-60 stran**  
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**  
Forma zpracování diplomové 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 metalurgy*. 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

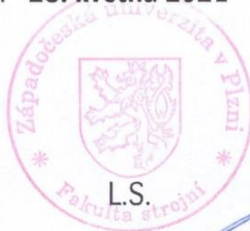
Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Tomáš Křenek, Ph.D.**  
Nové technologie – výzkumné centrum

Konzultant diplomové práce: **Ing. Tomáš Kovářík, Ph.D.**  
Nové technologie – výzkumné centrum

Datum zadání diplomové práce: **6. října 2020**  
Termín odevzdání diplomové práce: **28. května 2021**



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



**Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž, IWE**  
vedoucí katedry

## **Prohlášení o autorství**

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

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

V Plzni dne: .....

.....

podpis autora

## Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Doc. Ing. Tomáši Křenkovi, Ph.D. za skvělé vedení, konzultace, trpělivost, podporu a cenné rady při vypracování této diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Mgr. Denysi Moskalovi, CSc., Ph.D. za texturování vzorků, Ing. Veronice Vavruňkové, Ph.D. za pomoc s měřením Ramanovy spektroskopie, Ing. Věře Jandové, Ph.D. za pomoc s EDX analýzou, Ing. Rostislavu Medlínovi, Ph.D. za práci na HRTEM, Ing. Tomáši Kováříkovi, Ph.D. za pomoc s DTA analýzou a Ing. Michalu Povolnému za měření drsnosti.

Tato práce byla podpořena projektem číslo 201 „Pokročilé porézní biomateriály funkcionalizované kmenovými buňkami pro zvýšení osteointegrace implantátů: MATEGRA“ realizovaná v rámci programu IN-TERREG V-A: Přeshraniční spolupráce mezi Českou republikou a spolkovou zemí Německo, Bavorsko, Cíl: Evropská přeshraniční spolupráce 2014–2020.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině a blízkým přátelům za podporu a trpělivost během celého studia.

## ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	<b>Příjmení</b> Somr	<b>Jméno</b> Josef	
<b>STUDIJNÍ PROGRAM</b>	N0715A270014 Materiálové inženýrství a výrobní technologie		
<b>VEDOUCÍ PRÁCE</b>	<b>Příjmení (včetně titulů)</b> Doc. Ing. Křenek, Ph.D.	<b>Jméno</b> Tomáš	
<b>PRACOVISŤE</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<b><del>BAKALÁŘSKÁ</del></b>	<b>Nehodící se škrtněte</b>
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Porézní bioaktivní materiály funkcionalizované nanočásticemi deponovanými pomocí laserové ablace		

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2021
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

### POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	76	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	76	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	-
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b>  <b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Diplomová práce je zaměřena na seznámení s biomateriály používanými v biomedicínských aplikacích orientovaných na implantáty kostní tkáně. Hlavním cílem práce je zkoumání možností funkcionalizace povrchu titanového substrátu bioaktivními částicemi. V experimentální části jsou zkoumány možnosti technologie laserové ablace ve vakuu a kapalině pro přípravu mikro a nano částic deponitu. K depozici byly zvoleny $\text{CaTiO}_3$ , $\text{MgTiO}_3$ a jejich ekvimolární směs. V závěru jsou u získaného deponitu porovnány tyto parametry: velikost částic, morfologie jejich povrchu a chemické a fázové složení.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>  <b>ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</b>	Laserová ablace, titan, bioaktivita, nanočástice, $\text{CaTiO}_3$ , $\text{MgTiO}_3$ , funkcionalizace, depozice ve vakuu, depozice v kapalině, povrchová morfologie

## SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

<b>AUTHOR</b>	<b>Surname</b> Somr	<b>Name</b> Josef	
<b>STUDY PROGRAMME</b>	N0715A270014 Materials Science and Manufacturing Technology		
<b>SUPERVISOR</b>	<b>Surname (Inclusive of Degrees)</b> Doc. Ing. Křenek, Ph.D.	<b>Name</b> Tomáš	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>DIPLOMA</b>	<b>BACHELOR</b>	<b>Delete when not applicable</b>
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Porous bioactive materials functionalized by nanoparticles deposited by laser ablation		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	Materials and Engineering Metallurgy	<b>SUBMITTED IN</b>	2021
----------------	------------------------	-------------------	--------------------------------------	---------------------	------

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

<b>TOTALLY</b>	76	<b>TEXT PART</b>	76	<b>GRAPHICAL PART</b>	-
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	The diploma thesis is focused on acquainting with the biomaterials used in biomedicine applications oriented on the bone tissue implants. The main aim of the work is to investigate the possibilities for functionalization of the titanium surface with bioactive particles. The experimental part investigates the possibilities of laser ablation technology in vacuum and in liquid for the preparation of micro and nano deposition particles. CaTiO <sub>3</sub> , MgTiO <sub>3</sub> powders and their equimolar mixture were chosen for deposition. Finally, the following parameters were compared: particle size, surface morphology, chemical and phase composition.
<b>KEY WORDS</b>	Laser ablation, titanium, bioactivity, nanoparticles, CaTiO <sub>3</sub> , MgTiO <sub>3</sub> , functionalization, deposition in vacuum, deposition in liquid, surface morphology

## Obsah

Obsah .....	8
Seznam použitých zkratk a symbolů .....	11
Seznam obrázků .....	12
Seznam tabulek .....	14
1. Úvod .....	15
2. Vlastnosti biomateriálů .....	16
2.1. Biokompatibilita .....	16
2.2. Bioaktivita .....	16
2.3. Bioinertnost .....	17
2.4. Bioresorbovatelnost .....	17
3. Klasifikace biomateriálů .....	17
3.1. Polymerní biomateriály .....	17
3.2. Keramické biomateriály .....	18
3.2.1. Bioinertní keramika .....	18
3.2.1.1. Alumina .....	18
3.2.1.2. Zirkonia .....	19
3.2.2. Bioaktivní keramika .....	19
3.2.3. Bioresorbovatelná keramika .....	20
3.3. Kompozitní biomateriály .....	20
3.3.1. Kombinace keramika/polymer .....	20
3.3.2. Kombinace biosklo/polymer .....	21
3.3.3. Kombinace HA/resorbovatelná matrice .....	21
3.4. Kovové biomateriály .....	22
3.4.1. Nerezové austenitické oceli .....	22
3.4.2. Co a jeho slitiny .....	24
3.4.2.1. Slévárenské slitiny .....	24
3.4.2.2. Tvářené slitiny .....	24
3.4.3. Ti a jeho slitiny .....	25
3.4.3.1. Čistý titan (Cp–Ti) .....	26
3.4.3.2. $\alpha$ - $\beta$ slitiny .....	26
4. Povrchové úpravy Ti slitin .....	27
4.1. Nanostrukturní aktivace povrchu .....	27



4.2. Rozhraní povrch-tkáň .....	28
5. Pulsní laserová ablace (PLA) .....	29
5.1. PLA ve vakuu .....	30
5.2. PLA v kapalině .....	31
Experimentální část .....	33
6. Experimentální materiály .....	33
6.1. Ti GR2 .....	33
6.1.1. Texturování vzorků .....	35
6.2. CaTiO <sub>3</sub> .....	36
6.3. MgTiO <sub>3</sub> .....	40
6.4. Směs CaTiO <sub>3</sub> a MgTiO <sub>3</sub> .....	42
7. Laserová depozice .....	43
7.1. Depozice ve vakuu .....	43
7.2. Depozice v ethanolu .....	45
7.2.1. Aplikace koloidní disperze .....	45
8. Charakterizace vzniklých depozitů .....	46
8.1. CaTiO <sub>3</sub> – Laserová ablace ve vakuu na hladký povrch .....	46
8.2. CaTiO <sub>3</sub> – Laserová ablace ve vakuu na texturovaný povrch .....	48
8.3. CaTiO <sub>3</sub> – Laserová ablace v ethanolu na hladký povrch .....	49
8.4. CaTiO <sub>3</sub> – Laserová ablace v ethanolu na texturovaný povrch .....	52
8.5. MgTiO <sub>3</sub> – Laserová ablace ve vakuu na hladký povrch .....	53
8.6. MgTiO <sub>3</sub> – Laserová ablace ve vakuu na texturovaný povrch .....	55
8.7. MgTiO <sub>3</sub> – Laserová ablace v ethanolu na hladký povrch .....	56
8.8. MgTiO <sub>3</sub> – Laserová ablace v ethanolu na texturovaný povrch .....	59
8.9. Směs CaTiO <sub>3</sub> a MgTiO <sub>3</sub> – Laserová ablace ve vakuu na hladký povrch .....	60
8.10. Směs CaTiO <sub>3</sub> a MgTiO <sub>3</sub> – Laserová ablace ve vakuu na texturovaný povrch .....	62
8.11. Směs CaTiO <sub>3</sub> a MgTiO <sub>3</sub> – Laserová ablace v ethanolu na hladký povrch .....	63
8.12. Směs CaTiO <sub>3</sub> a MgTiO <sub>3</sub> – Laserová ablace v ethanolu na texturovaný povrch .....	65
9. Diskuse výsledků .....	66
9.1. Laserová ablace ve vakuu .....	66
9.2. Laserová ablace v ethanolu .....	66
9.3. Depozice CaTiO <sub>3</sub> .....	67
9.4. Depozice MgTiO <sub>3</sub> .....	67

9.5. Depozice $\text{CaTiO}_3 + \text{MgTiO}_3$ .....	68
10. Závěr .....	71
Seznam použité literatury .....	73

## Seznam použitých zkratk a symbolů

ASTM	–	Americká společnost pro testování a materiály
BCC	–	kubická prostorově centrovaná mřížka
BG	–	biosklo
CVD	–	chemická depozice z plynné fáze
DTA	–	diferenční termická analýza
DLS	–	dynamický rozptyl světla
EDS	–	energievě disperzní spektroskopie
EDX	–	energievě disperzní spektroskopie
HA	–	hydroxyapatit
HB 30	–	tvrdost podle Brinella
HCP	–	hexagonální těsně uspořádaná mřížka
HIP	–	izostatické lisování za tepla
HRTEM	–	vysoce rozlišovací transmisní elektronová mikroskopie
PE	–	polyethylen
pH	–	vodíkový exponent
PLA	–	pulsní laserová ablace
PSU	–	polysulfon
Ra	–	střední aritmetická úchylka profilu (drsnost)
SEM	–	skenovací elektronový mikroskop
TCP	–	trikalciumfosfát
Ti GR2	–	označení materiálu, komerčně čistý titan
%	–	procenta
at. %	–	atomová procenta
°	–	úhlový stupeň
°C	–	stupeň Celsia
°C/min	–	stupně Celsia za minutu
cm <sup>-1</sup>	–	jednotka frekvence vazby u Ramanovy spektroskopie
g·cm <sup>-3</sup>	–	gram na centimetr krychlový
g·mol <sup>-1</sup>	–	gram na mol
J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	–	jednotka měrné tepelné kapacity
mJ	–	milijoule
K	–	kelvin
kHz	–	kilohertz
mm	–	milimetr
µm	–	mikrometr
nm	–	nanometr
m·s <sup>-1</sup>	–	metr za sekundu
ns	–	nanosekunda
mV	–	milivolt
kV	–	kilovolt
Pa	–	pascal
MPa	–	megapascal
GPa	–	gigapascal
W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	–	jednotka tepelné vodivosti
µΩ·m	–	jednotka rezistivity

## Seznam obrázků

Obr. 1: Rozložení materiálů dle jejich pevnosti v tahu a modulu pružnosti [2].	22
Obr. 2: Schéma anodizace titanu [9].	28
Obr. 3: Schéma procesu laserové ablace ve vakuu [25].	30
Obr. 4: Záznam z měření drsnosti hladkého vzorku.	34
Obr. 5: Schéma laserového texturování vzorků z Ti GR2.	35
Obr. 6: SEM snímek textury vytvořené na povrchu vzorků pomocí laseru SPI řady G3.	36
Obr. 7: Záznam z měření drsnosti texturovaného povrchu.	36
Obr. 8: Strukturní znázornění titaničitanu vápenatého [37].	37
Obr. 9: Binární diagram CaO a TiO <sub>2</sub> [38].	37
Obr. 10: SEM snímek shluků částic prášku CaTiO <sub>3</sub> .	38
Obr. 11: Částice prášku CaTiO <sub>3</sub> o různé velikosti.	38
Obr. 12: Porézní povrch velkých zrn prášku CaTiO <sub>3</sub> .	38
Obr. 13: Záznam z měření velikosti částic prášku CaTiO <sub>3</sub> pomocí DLS analýzy.	39
Obr. 14: Ramanovo spektrum krystalické fáze CaTiO <sub>3</sub> [40].	39
Obr. 15: Termogravimetrická a diferenční termická analýza prášku CaTiO <sub>3</sub> .	39
Obr. 16: Strukturní znázornění titaničitanu hořečnatého, trigonální mřížka [37].	40
Obr. 17: Binární diagram MgO a TiO <sub>2</sub> [41].	40
Obr. 18: Zrna prášku MgTiO <sub>3</sub> .	41
Obr. 19: Záznam z měření velikosti částic prášku MgTiO <sub>3</sub> pomocí DLS analýzy.	41
Obr. 20: Ramanovo spektrum krystalické fáze MgTiO <sub>3</sub> [44].	41
Obr. 21: Termogravimetrická a diferenční termická analýza prášku MgTiO <sub>3</sub> .	42
Obr. 22: Binární diagram CaTiO <sub>3</sub> a MgTiO <sub>3</sub> [45].	42
Obr. 23: Termogravimetrická a diferenční termická analýza směsi prášků.	43
Obr. 24: Pevnolátkový pulsní Nd:YAG laser, Q-smart 850 [46].	44
Obr. 25: Schématický model vakuového reaktoru pro laserovou ablaci.	44
Obr. 26: Schématické znázornění tvorby plazmatického oblaku.	44
Obr. 27: Oblasti s rozdílnou koncentrací deponovaných částic po depozici ve vakuu.	45
Obr. 28: SEM snímek globulárních částic depozitu CaTiO <sub>3</sub> na hladkém vzorku.	47
Obr. 29: SEM snímek podlouhlých částic depozitu CaTiO <sub>3</sub> na povrchu hladkého vzorku.	47
Obr. 30: Hladký vzorek měřený EDX analýzou.	47
Obr. 31: Ramanova spektra částic depozitu CaTiO <sub>3</sub> .	48
Obr. 32: Texturovaný vzorek měřený EDX analýzou.	49
Obr. 33: Distribuce velikosti částic vzniklých laserovou ablací CaTiO <sub>3</sub> v ethanolu.	50

Obr. 34: SEM snímek globulárních částice depozitu $\text{CaTiO}_3$ na povrchu hladkého vzorku...	51
Obr. 35: Hladký vzorek na EDX analýze (elementární mapování).	51
Obr. 36: Globulární částice depozitu $\text{CaTiO}_3$ vytvořené ablací v ethanolu.	51
Obr. 37: Difraktogram částic depozitu $\text{CaTiO}_3$ .	51
Obr. 38: Spektrogram naměřený EDS analýzou na depozitu $\text{CaTiO}_3$ .	52
Obr. 39: Snímek z EDX analýzy depozitu $\text{CaTiO}_3$ připraveném ablací v ethanolu.	53
Obr. 40: Globulární částice depozitu $\text{MgTiO}_3$ . Oblast s vysokou koncentrací depozitu.	53
Obr. 41: Podlouhlé částice depozitu $\text{MgTiO}_3$ . Oblast vzdálená od depozičního terče.	53
Obr. 42: Porézní částice depozitu $\text{MgTiO}_3$ vyrobené ablací ve vakuu.	54
Obr. 43: Snímek z EDX analýzy depozitu $\text{MgTiO}_3$ připraveném ablací ve vakuu.	54
Obr. 44: Ramanova spektra částic depozitu $\text{MgTiO}_3$ .	55
Obr. 45: Texturovaný vzorek měřený EDX analýzou v režimu elementárního mapování.	55
Obr. 46: EDX analýza (elementární mapování) dna texturované mřížky.	56
Obr. 47: Distribuce velikosti částic získaných ablací $\text{MgTiO}_3$ v ethanolu.	56
Obr. 48: Porézní částice depozitu $\text{MgTiO}_3$ vytvořené ablací v ethanolu.	58
Obr. 49: Výskyt částic depozitu obsahujících hořčík pomocí EDX.	58
Obr. 50: Ramanova spektra částic depozitu $\text{MgTiO}_3$ .	58
Obr. 51: Texturovaný vzorek měřený EDX analýzou.	59
Obr. 52: Oblast dna texturované mřížky měřená EDX analýzou.	59
Obr. 53: Globulární částice depozitu směsi titaničitanů vyrobených ablací ve vakuu.	60
Obr. 54: Podélné částice depozitu směsi titaničitanů vyrobené ablací ve vakuu.	60
Obr. 55: Vysoce porézní částice depozitu směsi titaničitanů vytvořené ablací ve vakuu.	60
Obr. 56: Částice depozitu směsi titaničitanů měřené EDX analýzou.	61
Obr. 57: Ramanova spektra částic depozitu směsi titaničitanů vyrobených ablací ve vakuu.	62
Obr. 58: Částice depozitu směsi titaničitanů měřené EDX na texturovaném povrchu.	62
Obr. 59: Distribuce velikosti částic získaných ablací ekvimolární směsi.	63
Obr. 60: Globulární i ostrohranné částice depozitu směsi titaničitanů.	63
Obr. 61: Globulární částice depozitu směsi titaničitanů s výrazně členitým povrchem.	63
Obr. 62: Globulární částice s výrazně členitým povrchem na hladkém vzorku.	64
Obr. 63: Detail členitosti povrchu globulární částice.	64
Obr. 64: EDX analýza hladkého vzorku s depozitem částic směsi titaničitanů.	64
Obr. 65: Ramanova spektra depozitu směsi titaničitanů vyrobených ablací v ethanolu.	65
Obr. 66: Částice depozitu obsahující hořčík i vápník na dně mřížky texturovaného vzorku.	65

## Seznam tabulek

Tab.1: Minimální požadované hodnoty vlastností biokeramiky $Al_2O_3$ podle ASTM [10]. ...	19
Tab.2: Chemické složení Bioglass 45S5 [10]. .....	20
Tab.3: Obsah chemických prvků v austenitických nerezových ocelích [10]. .....	23
Tab.4: Mechanické vlastnosti austenitických ocelí využívaných v biomedicíně [10]. .....	23
Tab.5: Chemické složení kobaltové slitiny ASTM F 75 využívané v biomedicíně [10]. .....	24
Tab.6: Mechanické vlastnosti kobaltové slitiny ASTM F 75 [10]. .....	24
Tab.7: Chemické složení kobaltových slitin pro tváření [10]. .....	25
Tab.8: Mechanické vlastnosti kobaltových slitin pro tváření [10]. .....	25
Tab.9: Chemické složení Cp–Ti pro čtyři stupně čistoty [10]. .....	26
Tab.10: Mechanické vlastnosti Cp–Ti pro čtyři stupně čistoty [10]. .....	26
Tab.11: Chemické složení materiálu Titan GR2. ....	33
Tab.12: Mechanické vlastnosti materiálu Titan GR2. ....	34
Tab.13: Fyzikální vlastnosti materiálu Titan GR2. ....	34
Tab.14: Parametry texturování vláknovým laserem SPI. ....	35
Tab.15: Vlastnosti prášku $CaTiO_3$ .....	37
Tab.16: Vlastnosti prášku $MgTiO_3$ . ....	40
Tab.17: Kombinace vstupních faktorů jednotlivých vzorků. ....	46
Tab.18: Zastoupení chemických prvků v částicích depozitu $CaTiO_3$ . ....	52
Tab.19: Charakteristika depozitů vytvořených metodou laserové ablace ve vakuu. ....	69
Tab.20: Charakteristika depozitů vytvořených metodou laserové ablace v ethanolu. ....	70

## 1. Úvod

Pojmenování „biomateriály“ je souhrnné označení pro širokou škálu materiálů využívaných v lékařství a dalších příbuzných oborech (např. veterinářství). Pod tímto pojmenováním se nachází různé materiály využívané v kontaktu s živočišnou tkání, nebo různými organickými sloučeninami. Pro velice atypické provozní podmínky se biomateriály vyznačují souborem speciálních vlastností.

Využívání biomateriálů lze historicky dohledat tisíce let do minulosti. Starověké národy jako Egypťané, Číňané nebo Indové zanechaly mumifikovaná lidská těla obsahující umělé uši, zuby, nosy a další části těl. S postupným získáváním poznatků o lidském těle, vývoji nových materiálů a vývojem nových chirurgických postupů bylo možné rozšířit škálu implantátů. Dnes můžeme najít mezi biomateriály alternativu pro značnou většinu tkání.

Biomateriály můžeme systematicky rozdělit do několika hlavních skupin podle základních stavebních prvků, z nichž jsou vyrobeny. Základní rozdělení je na biomateriály kovové, polymerní, keramické a kompozitní. Každá ze skupin má odlišné fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti.

V lékařství našly biomateriály využití v mnoha odvětvích. Polymerní biomateriály se nejčastěji uplatňují v obalových materiálech (např. hadičky, obaly na krev, cévky). Keramické biomateriály v náhradách tvrdých tkání (např. zubní náhrady, kostní implantáty). Kovové biomateriály můžeme najít v náhradách tvrdých tkání, nebo jsou často využívány pro fixaci kostí (např. vnější klec mitrální srdeční chlopně, náhrada kyčelního kloubu, šrouby, dráty).

U biomateriálů jsou s ohledem na jejich aplikaci hodnoceny speciální vlastnosti, které jsou označovány následujícími pojmy: biokompatibilita, bioaktivita, bioinertnost a bioresorbovatelnost. Tyto vlastnosti jsou pro bezpečné používání ve styku s živým organismem naprosto klíčové.

Mezi perspektivní kovové biomateriály patří bezesporu titan. Ten je často využíván k výrobě kostních implantátů. Výzkum v posledních letech ukázal, že významnou roli u implantátu hraje rozhraní povrch-tkáň. Buňky odlišně reagují na hladký a porézní povrch. Výzkum ukázal, že je možné funkcionalizovat povrch implantátu tvorbou vhodné morfologie nebo nanesením bioaktivních částic.

## 2. Vlastnosti biomateriálů

Materiály můžeme obecně hodnotit podle jejich chemických, fyzikálních, mechanických nebo technologických vlastností. U skupiny biomateriálů jsou navíc zkoumány a hodnoceny komplexní vlastnosti, které jsou pro využití v biomedicíně průmyslu klíčové. Tyto vlastnosti jsou důsledkem kombinace chemických a fyzikálních faktorů. U biomateriálů můžeme rozlišovat: biokompatibilitu, bioaktivitu, bioinertnost a bioresorbovatelnost.

### 2.1. Biokompatibilita

Jedná se o komplexní vlastnost materiálu, která se projevuje jako snášenlivost implantátu organismem. Biokompatibilita je posuzována podle rozsahu interakce implantátu (biomateriálu) s prostředím. Hodnoceno je cytotoxické působení, dále také karcinogenní, teratogenní, mutagenní a alergické reakce. Biokompatibilní materiál neovlivňuje prostředí organické tkáně. Nevyvolává koagulaci, záněty ani neuvolňuje žádné toxiny do prostředí. Biokompatibilní materiál by měl být po dobu své životnosti stabilní, bez znatelné degradace [1] [4].

Hodnocení materiálu na biokompatibilitu se řídí řadou testů podléhajících mezinárodním normám, ale souhrnně se nedá způsob testování jednoduše unifikovat. Požadavky na jednotlivé materiály se liší podle prostředí, ve kterém má biomateriál v organismu pracovat, ale také podle doby používání. Pro značnou část biomateriálů jsou voleny laboratorní zkoušky in vitro. Na modelových systémech jsou prováděny např. zkoušky přichycení lidských buněk na povrch implantátu. Touto metodou mohou být zkoumány jednotlivé modifikace povrchu a jejich vliv na přichycení buněk [1] [4].

Dalším zkoumaným faktorem je uvolňování látek z implantátu. Jedná se o zkoumání cytotoxicity, které může probíhat několika způsoby. Obecně jsou používány tři různé metody: zkouška extraktu připraveného z testovaného materiálu, zkouška přímým kontaktem a zkouška nepřímým kontaktem. Hodnocen může být růst buněk, měření buněčného metabolismu nebo jejich morfologické posouzení [1] [4].

Testování in vitro je sice časově i ekonomicky náročné, přesto je nedílnou součástí vývoje všech biomateriálů. Dlouhodobé a důsledné testování vede k maximalizaci bezpečného používání. V opačném případě mohou být důsledky pro lidský organismus fatální [1] [4].

### 2.2. Bioaktivita

Bioaktivitu můžeme popsat jako schopnost materiálu zajišťovat výměnu látek mezi implantátem a okolní tkání. K této výměně dochází v podobě přesunu iontů z povrchu implantátu do okolní tkáně. Tato interakce zajišťuje v dlouhodobém měřítku provázání s okolní tkání natolik, že není potřeba mechanická fixace implantátu. Povrch biomateriálu proroste okolní tkání. Mezi bioaktivní materiály se řadí některé sklokeramiky, bioskla a keramiky (např. hydroxyapatit). Této schopnosti může být využíváno pro trvalé implantáty tvrdých tkání (např. kloubní náhrady) [1] [4].



### 2.3. Bioinertnost

Jedná se o schopnost materiálu zachovat si svou integritu a nereagovat s okolním prostředím. Bioinertní materiály nereagují s okolní tkání vůbec, nebo jen minimálně, což se po dobu životnosti implantátu téměř neprojeví. Bioinertní implantát musí být v tkáni fixován mechanicky nebo morfologicky. Působením tkáně na povrch bioinertního materiálu dojde k jeho zapouzdření. To je způsobeno v důsledku obrany organismu proti vnikání cizího tělesa. Mezi bioinertní materiály se řadí například některé polymery, nerezové oceli, stelit nebo titanové slitiny [1] [4].

### 2.4. Bioresorbovatelnost

Některé materiály mohou s organickou tkání reagovat v takové míře, že po uplynutí dostatečně dlouhé doby dojde k rozkladu implantátu. Proces rozkladu je načasován tak, aby implantát plnil dostatečně dlouho svou funkci (např. podpůrné konstrukce) a ve správný čas se vlivem reakcí s okolním prostředím rozložil na látky pro organismus přijatelné, nebo odbouratelné. Bioresorbovatelné materiály jsou využívány jak v chirurgii (rozložitelné stehy), tak jako obaly, nebo povrchové úpravy léčiv. Jejich schopnost rozložit se vlivem působení vhodného prostředí zajišťuje aplikaci léčivé látky v místě, kde je potřeba (např. až ve střevech). Další využití našly jako matrice kompozitů určených k výrobě implantátů tvrdých tkání. Mezi bioresorbovatelné materiály patří například kyselina polyglykolová nebo polylaktid [1] [4].

## 3. Klasifikace biomateriálů

Biomateriály můžeme systematicky dělit dle jejich základního stavebního prvku. Každá skupina má v medicíně své využití, a to s ohledem na jejich charakteristické vlastnosti. Velice často bývá využívána kombinace více skupin biomateriálů současně. Kombinace jednotlivých typů poskytuje implantátu vhodnější vlastnosti, než jakých by implantát dosahoval při výrobě z jednoho typu. Nejčastěji je uváděno dělení do čtyř skupin, dle typu základního materiálu:

- Polymerní biomateriály
- Keramické biomateriály
- Kompozitní biomateriály
- Kovové biomateriály

### 3.1. Polymerní biomateriály

Polymerní biomateriály jsou asi nejpočetnější skupinou biomateriálů používaných v lékařství. V medicíně je můžeme najít v podobě samostatných výrobků, ale i jako součást větších celků v kombinaci s dalšími biomateriály. Podle jejich vzniku je můžeme rozdělit na přírodní a syntetické [1] [8].

Syntetické polymery mají většinou vysokou molekulární hmotnost, vysokou čistotu a nedegradují vlivem prostředí. U polymerů, které jsou vyráběny za účelem biomedicínské aplikace je potřeba přísné kontroly na používání aditiv, ty mohou totiž v důsledku kontaktu s tkání uvolňovat nežádoucí látky do organismu. Jejich uplatnění je velice široké. Příklady můžeme najít v obalovém materiálu (např. konzervy na krevní plazmu), v potřebách pro chirurgické zákroky (šití, hadičky apod.), ale i v trvalých implantátech (jamky kyčelního kloubu) [1] [5].

Využití přírodních biopolymerů se uplatňuje především v tkáňovém inženýrství pro urychlení regenerace tkání. Dalšího využití našly ve farmacii při modifikaci léčiv, kdy zajišťují dodávky účinné látky do potřebného místa v těle. V neposlední řadě se využívají v kompozitech nejčastěji jako matrice v kombinaci s keramickou výztuží nebo biosklem [1] [5].

Velkou výhodou polymerů oproti kovovým a keramickým materiálům je snazší zpracovatelnost, ale může to být i nízký koeficient tření. V mnohých aplikacích je důležitá také bioinertnost. Pro aplikace, kdy je požadována interakce mezi tkání a implantátem je naopak negativem chybějící bioaktivita [1] [5].

## **3.2. Keramické biomateriály**

Keramické materiály jsou v lékařství poměrně rozšířené. Mohou být použity pro tvorbu samostatných implantátů, nebo jako součást většího celku v kombinaci s jinými biomateriály (např. jako kompozitní plnivo). Aplikaci našly také v podobě povrchových vrstev kovových implantátů. Použití konkrétního typu keramiky je odvozeno od potřebných vlastností.

Mezi společné charakteristické vlastnosti keramických materiálů patří jejich vysoká pevnost v tlaku, vysoká tvrdost, ale i křehkost, nehořlavost, chemická stabilita a odolnost proti korozi. Jednotlivé druhy se pak mohou při kontaktu s organickou tkání chovat bioinertně, bioaktivně nebo mohou být dokonce resorbovatelné [1] [5] [7].

### **3.2.1. Bioinertní keramika**

Bioinertní keramické materiály se staly perspektivní variantou hned v několika medicínských aplikacích. V oblasti implantátů se jedná o různé spojovací prvky (např. šrouby) nebo součást kyčelní náhrady (femorální hlavice). V dalších oblastech můžeme bioinertní keramiku nalézt v přístrojích jako jsou plicní ventilátory a stabilizátory. Klíčovou vlastností je schopnost výrobku zachovat si své fyzikální i mechanické vlastnosti v prostředí organické tkáně. Vysoká korozivzdornost v tomto prostředí a vysoká odolnost proti opotřebení. Mezi nejpoužívanější příklady bioinertních keramik jistě patří alumina (oxid hlinitý –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a zirkonia (oxid zirkoničitý –  $\text{ZrO}_2$ ) [5] [6] [7].

#### **3.2.1.1. Alumina**

Alumina využívaná v biomedicínských aplikacích je oxid hlinitý s velice malým obsahem nečistot. Jedná se o keramiku tvořenou minimálně 99,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kde obsah oxidu křemičitého a oxidů alkalických kovů je nižší než 0,1 %. V tabulce 1 jsou uvedeny parametry požadované ASTM. Nejčastěji je vyráběna kalcinací hydroxidu hlinitého ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), ale jako další zdroje mohou sloužit bauxit nebo korund (minerály tvořené oxidem hlinitým) [5] [6] [7].

Tab. 1: Minimální požadované hodnoty vlastností biokeramiky  $Al_2O_3$  podle ASTM [10].

obsah Al [%]	$\geq 99,5$
hustota [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	3,94
střední velikost zrna [ $\mu m$ ]	$\leq 4,5$
pevnost v tlaku [GPa]	4
pevnost v ohybu [MPa]	400
modul pružnosti [GPa]	380
Weibullův modul [-]	8

Alumina dosahuje vysoké tvrdosti, nízké frikce a otěru. Alumina je také odolná proti korozi i v agresivním prostředí. Malá velikost zrna a nízká hodnota porozity zvyšuje její pevnost. Tyto vlastnosti jsou hojně využívány v aplikacích jako jsou: femorální hlavice, zubní korunky, kolenní protézy nebo kostní šrouby. Bioinertnost v případě femorálních hlavic je velice důležitá. Nedochází k tvorbě tkáně na povrchu hlavice, a tak se časem nezhoršuje frikce, která je u tohoto implantátu velice důležitá. To, že kostní tkáň s povrchem neprorůstá, je však nevhodné u dalších částí implantátu, kde absence bioaktivních vlastností neumožňuje potřebnou fixaci ke kosti [5] [6] [7].

### 3.2.1.2. Zirkonia

Zirkonia ( $ZrO_2$ ) se v mnohém podobá alumině. Získávána je nejčastěji z křemičitanu zirkoničitého – zirkonu ( $ZrSiO_4$ ). Při pokojové teplotě se  $ZrO_2$  vyskytuje v monoklinické modifikaci. Při zpracování slinováním však dochází k transformaci na mřížku tetragonální a další zvyšování teploty vede k transformaci v mřížku kubickou. Transformace mřížky způsobuje problémy se strukturní (objemovou) stabilitou. Nejstabilnější je zirkonia v podobě kubické mřížky, proto jsou k oxidu zirkoničitému přidávány stabilizátory jako jsou  $MgO$ ,  $CaO$ , nebo  $Y_2O_3$ . Pomocí nich zůstane výsledná slitina v kubické modifikaci stabilní i při pokojové teplotě [5] [6] [7].

Fyzikální i mechanické vlastnosti jsou srovnatelné s aluminou. V kombinaci s  $Y_2O_3$  může dosahovat i vyšší pevnosti a houževnatosti. Využití našla opět ve výrobě femorální hlavice [5] [6] [7].

### 3.2.2. Bioaktivní keramika

Bioaktivní keramiku můžeme popsat jako reaktivní keramický materiál, který s okolní tkání silně interaguje a dochází k prorůstání tkáně do povrchu keramického implantátu. Často je v oblasti implantátů aplikována jako povrchová úprava jiných materiálů. Do této skupiny můžeme zařadit biosklo (bioglass – BG), sklokeramiku nebo hydroxyapatit (HA). K bioaktivitě těchto materiálů přispívá jejich porézní struktura [5] [6] [7].

Biosklo je složeno z několika různých oxidů. Obsahuje oxid křemičitý ( $SiO_2$ ), oxid sodný ( $Na_2O$ ), oxid vápenatý ( $CaO$ ) a také oxid fosforečný ( $P_2O_5$ ). Výsledné vlastnosti jsou závislé na koncentraci jednotlivých složek. Bioskla interagující s kostní tkání mají nejčastěji 45 % obsah  $SiO_2$  a obsah  $CaO/P_2O_5$  v poměru 5 ku 1. V tabulce 2 je uvedeno chemické složení pro Bioglass 45S5 [5] [6] [7].

Sklokeramika vzniká jako polykrystalický materiál řízenou krystalizací amorfního skla. Po chemické stránce jsou sklokeramiky složeny z kombinace mnoha oxidů. Mezi nejčastější patří:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  nebo  $\text{K}_2\text{O}$ . Dále může obsahovat  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  a  $\text{CaF}_2$ . Využití našla sklokeramika také jako plnivo polymerních kompozitů [5] [6] [7].

Tab. 2: Chemické složení Bioglass 45S5 [10].

chem. látka	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$
obsah [%]	45	6	24,5	24,5

### 3.2.3. Bioresorbovatelná keramika

Tyto keramické materiály jsou svým chemickým složením velice podobné látkám v lidském těle. Proto v kontaktu s okolní tkání výrazně interagují a dochází k rozkladu na ionty a transformaci na tělem odbouratelné sloučeniny. Doba resorbce závisí na konkrétním materiálu. Bioresorbovatelné keramiky používané k výrobě implantátů, nebo jejich povrchových úprav jsou nejčastěji založené na použití fosforečnanu vápenatého. Ten v závislosti na poměru Ca/P, pH prostředí, teplotě a přítomnosti vody může krystalizovat do podoby hydroxyapatitu ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), nebo  $\beta$  fáze TCP (trikalciumfosfát –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Při teplotě pod  $900\text{ }^\circ\text{C}$  a za přítomnosti vody se tvoří HA [5] [6] [7].

## 3.3. Kompozitní biomateriály

Jako kompozit označujeme materiál složený alespoň ze dvou fází, které můžeme při zkoumání struktury látky rozlišit alespoň na atomární úrovni. Vlastnosti takového materiálu jako celku kombinují vlastnosti všech jeho jednotlivých částí. V oboru biomateriálů jsou kompozity velice perspektivním materiálem. Pokud se totiž zaměříme na lidskou tkáň, můžeme zde najít mnoho přírodních kompozitů. Měkké tkáně jsou tvořeny kombinací buněčné matrice a vláken, která mohou být elastická (z elastinu) nebo neelastická (z kolagenu) [5] [7].

Dalším příkladem kompozitu v lidském těle jsou dlouhé kosti. Tyto tvrdé tkáně jsou tvořeny kombinací kancelózní (houbovitě) a kortikální kosti. Tato kombinace dává celkovému výtvaru jedinečné vlastnosti, které se projevují schopností dobře přenášet zatížení v určitých částech kosti, ale zároveň jí zajišťuje dostatečně nízkou hmotnost [5] [7].

Uměle vytvořené kompozitní biomateriály jsou složeny z materiálů samostatně využívaných v lékařství, ale právě jejich kombinace jim umožňuje dosahovat lepších výsledků mechanických a fyzikálně–chemických vlastností. V oblasti trvalých implantátů jsou velice perspektivní následující tři skupiny kompozitů:

- Keramika/polymer
- Biosklo/polymer
- HA/resorbovatelná matrice

### 3.3.1. Kombinace keramika/polymer

Výroba těchto kompozitů byla co možná nejvíce inspirována přírodními variantami. Přírodní kompozit HA/kolagen byl inspirací pro vytvoření kompozitu sestávajícího z HA částic v kombinaci s polyethylenovou (PE) maticí. Dnes je na trhu k dostání pod obchodním názvem

HAPEX. Využíván je pro náhrady některých kostí (např. sluchové kůstky). Velkou výhodou tohoto kompozitu je dobrá reakce okolní tkáně na implantát. Tkáň reaguje s částicemi HA a dochází k vytvoření vazby prorůstáním tkáně do povrchu implantátu [5] [7].

### 3.3.2. Kombinace biosklo/polymer

Další možnou kombinací pro biokompatibilní kompozit je varianta složená z polymerní matrice a částic bioskla. V principu je systém kompozitu velice podobný variantě keramika/polymer, ale biosklo (BG) vede k lepší interakci mezi tkání a povrchem implantátu. Částice bioskla mají vyšší osteoproduktivní vlastnosti než HA, a tak dochází k rychlejšímu prorůstání s tkání. V pozici polymerní matrice může být polyethylen, jako tomu je v případě kompozitu HAPEX, ale velice perspektivní je také kombinace částic bioskla s polysulfonem (PSU) [5] [7].

Biosklo dosahuje v porovnání s HA vyšší pevnosti a tuhosti. Bylo by tedy logické očekávat, že u kompozitu s využitím bioskla dojde ke zvýšení celkové pevnosti. Mechanické testy těchto kompozitů však ukázaly, že tomu může být naopak. U kompozitů s částicemi BG došlo ke snížení pevnosti oproti kompozitu využívajícímu HA. Důvodem je výskyt velkého množství ostrohranných částic, které fungují jako iniciátory porušení polymerní matrice [5] [7].

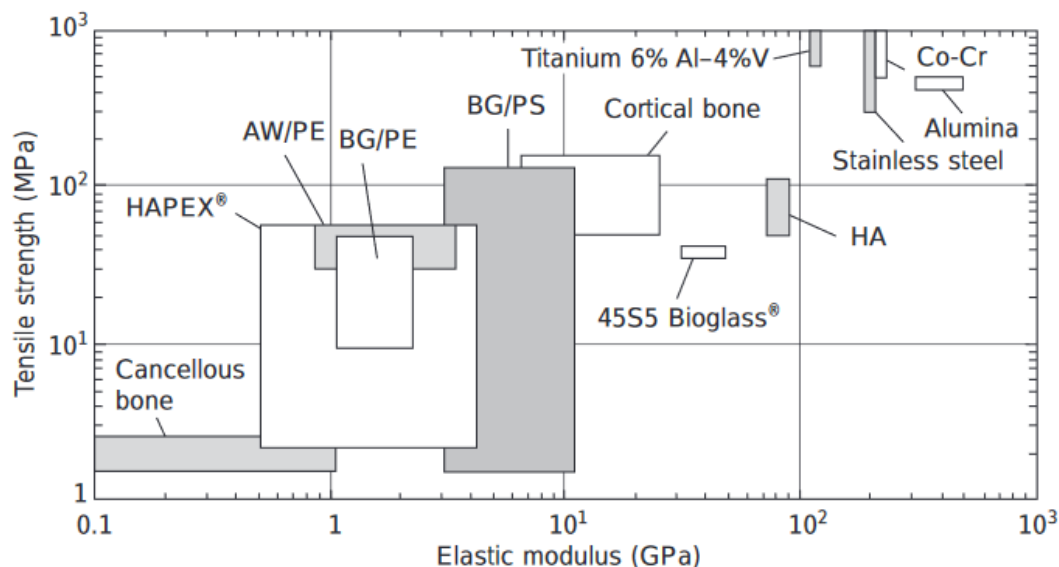
Problém, na který tyto kompozitní materiály naráží v aplikaci v podobě implantátů tvrdých tkání jako jsou kostní náhrady, je rozdílnost bioaktivity matrice a výztuže. Zatímco s bioaktivní výztuží (HA nebo BG) okolní tkáň dobře interaguje, matrice v podobě polymeru (PE nebo PSU) je inertní. K vytvoření vazby tedy dochází jen v podobě prorůstání tkáně do povrchu implantátu. Zde se tkáň naváže na částice výztuže. Inertní matrice brání objemovému prorůstání. U těchto materiálů tedy nemůže dojít k nahrazení implantátu přírodní tkání [5] [7].

### 3.3.3. Kombinace HA/resorbovatelná matrice

Logickým důsledkem problematiky inertní matrice, bylo hledání materiálu, který bude resorbovatelný a povede k nahrazení implantátu organickou tkání. Kombinace HA částic jako výztuže a kolagenu jako matrice kompozitu byla inspirována přírodními kostmi. Synteticky vyrobený kompozit však nedosahuje požadovaných mechanických vlastností jako je pevnost, která je v případě implantátu tvrdých tkání klíčová [5] [7].

Jednou ze snah o vylepšení pevnosti implantátu bylo přidání kyseliny hyaluronové do matrice kompozitu. K navýšení pevnosti materiálu sice došlo, ale i poté nedosahoval kompozit potřebné pevnosti [5] [7].

Další cestou ke zlepšení mechanických vlastností byla úprava HA částic. Podle vzoru přírodní kosti byla zkoumána možnost používat HA částice o velikosti jednotek nanometrů. Tato varianta ukázala, že velikost částic významně ovlivňuje výsledné vlastnosti a přiblížila implantát k požadované hranici mechanických vlastností. Zároveň bylo zjištěno, že tento kompozit se chová značně izotropně, protože částice HA nejsou v matrici nijak orientované, ale rozprostřené náhodně. V případě přírodní kosti je orientace HA částic výrazně anizotropní a částice jsou orientovány v podélném směru kosti. To zajišťuje výrazně vyšší pevnost v podélném směru, což je pro správné fungování dlouhých kostí důležité. Kompozitní náhrada dosahovala ve všech směrech pouze hodnoty pevnosti příčného směru přírodní kosti. Pevnostně tedy tento kompozit nedosahuje potřebných hodnot. Rozsah pevností jednotlivých biomateriálů je znázorněn na obr. 1 [5] [7].



Obr. 1: Rozložení materiálů dle jejich pevnosti v tahu a modulu pružnosti [2].

### 3.4. Kovové biomateriály

Kovy a kovové slitiny mají na poli biomateriálů své pevné místo. Uplatnění našly v oblasti chirurgických nástrojů, dočasných fixačních prvků, ale jsou i nejpoužívanějším biomateriálem ve výrobě trvalých kostních implantátů. U kovových biomateriálů je důležitá korozivzdornost, čemuž se podřizuje chemické složení těchto slitin. Dále je velký důraz na absenci toxických prvků. Používané kovové biomateriály jsou většinou bioinertní. Kovové biomateriály můžeme rozdělit do několika skupin podle jejich chemického složení. Mezi nejdůležitější skupiny patří [7]:

- Nerezové austenitické oceli
- Co a jeho slitiny
- Ti a jeho slitiny

#### 3.4.1. Nerezové austenitické oceli

Na nerezové oceli používané v biomedicínských aplikacích jsou zvláště kladené nároky na korozivzdornost. Proto jsou nejlepší variantou austenitické oceli. Jejich další výhodou je, že nejsou magnetické. Tyto oceli jsou po stránce chemického složení založeny na zvýšeném obsahu chromu a nízkém obsahu uhlíku [7] [10].

Minimální množství chromu u těchto ocelí je 10,5 %. To je koncentrace zajišťující tvorbu povrchové ochranné vrstvy oxidu chromitého  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Tloušťka pasivované vrstvy dosahuje přibližně 2 nm. Při vyšším obsahu chromu se velikost ochranné vrstvy zvětšuje [7] [10].

Tyto oceli patří mezi vysoce legované. Dalším legujícím prvkem, který má velký vliv na potřebné vlastnosti je nikl. Nikl stabilizuje austenit při pokojové teplotě a zvyšuje u oceli korozivzdornost v kyselém prostředí. Mezi další legující prvky můžeme zařadit mangan, dusík, molybden, křemík a měď [7] [10].

Mangan je austenitotvorný prvek, v ocelích se chová podobně jako nikl. Dusík je austenitotvorný prvek, má pozitivní vliv na pevnost a zlepšuje odolnost proti bodové korozi. Molybden bývá do těchto ocelí přidáván za účelem zvýšit korozní odolnost v kyselém prostředí. Molybden je však feritotvorný. Tento stav je kompenzován zvýšením obsahu austenitotvorných prvků jako je například nikl nebo mangan. Mezi často využívané nerezové oceli pro trvalé implantáty patří tyto oceli: ASTM F 138, ASTM F 1314, ASTM F 1586, ASTM F 2229. Jejich chemické složení je shrnuto v tabulce 3 a přehled jejich mechanických vlastností je v tabulce 4 [7] [10].

Tab. 3: Obsah chemických prvků v austenitických nerezových ocelích využívaných v biomedicině dle ASTM [10].

	F 138	F 1314	F 1586	F 2229
chem. prvek	obsah [%]	obsah [%]	obsah [%]	obsah [%]
C	0,03	0,03	0,08	0,08
Mn	2,0	4,0 – 6,0	2,0 – 4,25	21,0 – 24,0
P	0,025	0,025	0,025	0,03
S	0,01	0,01	0,01	0,01
Si	0,75	0,75	0,75	0,75
Cr	17,0 – 19,0	20,5 – 23,5	19,5 – 22,0	19,0 – 23,0
Ni	13,0 – 15,0	11,5 – 13,5	9,0 – 11,0	0,10
Mo	2,25 – 3,0	2,0 – 3,0	2,0 – 3,0	0,5 – 1,5
N	0,1	0,2 – 0,4	0,25 – 0,5	0,9 <sub>(min)</sub>
Cu	0,5	0,5	0,25	0,25
Nb	–	0,1 – 0,3	0,25 – 0,8	–
V	–	0,1 – 0,3	–	–

Tab. 4: Mechanické vlastnosti austenitických ocelí využívaných v biomedicině dle ASTM [10].

	R <sub>e</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	tažnost [%]
F 138	190 – 690	490 – 1350	12 – 40
F 1314	380 – 860	690 – 1035	12 – 35
F 1586	430 – 1000	740 – 1100	10 – 35
F 2229	590 – 1550	930 – 1730	12 – 50

Využití tyto oceli mají pro mnoho druhů dočasných spojovacích prvků. Šrouby, hřebky, kostní podpěry, ale i při výrobě stentů. Nejčastějším způsobem výroby těchto komponent je kování při teplotě nad 1050 °C. Již samotná výroba polotovarů je značně náročná. Je kladen velký důraz na čistotu oceli, proto je často využíváno vakuového nebo elektrostruskového přetavování [7] [10].

### 3.4.2. Co a jeho slitiny

Kobalt je jako jeden z mála kovů v lidském těle poměrně dobře snášen. To vedlo ke zkoumání možného využití pro výrobu dočasných i trvalých implantátů. Kobaltové slitiny používané v medicíně můžeme rozdělit do dvou základních skupin, na slitiny slévárenské a tvářené. Z pohledu chemického složení jsou kobaltové slitiny vysoce legované chromem a často mají i poměrně vysoký obsah molybdenu nebo niklu. Někdy jsou kobaltové slitiny označovány jako slitiny Co–Cr [7].

#### 3.4.2.1. Slévárenské slitiny

Kobaltové slévárenské slitiny se obecně vyznačují vyšším obsahem uhlíku. To vede k tvorbě karbidů a z pohledu mechanických vlastností k vyšší otěruvzdornosti. Může se jednat o karbidy typu  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  nebo  $M_6C$ . Využívanou metodou lití je odlévání metodou „ztraceného vosku“. Odlitky jsou pochopitelně dokončeny pomocí obráběcích operací jako je honování nebo broušení. Odolnost proti korozi zajišťuje výskyt oxidu chromitého  $Cr_2O_3$  [7] [10].

Slévárenské slitiny jsou také legované molybdenem. Ten vede k tvorbě menších zrn, což napomáhá zvyšovat pevnost slitiny. Mezi nejpoužívanější patří slitina ASTM F 75 (viz tab. 5) [7] [10].

Tab. 5: Chemické složení kobaltové slitiny ASTM F 75 využívané v biomedicíně [10].

chem. prvek	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	W	P	S	N	Al	B
obsah [%]	27 – 30	5 – 7	1,0	0,75	0,35 (max)	1,0	1,0	0,2	0,02	0,01	0,25	0,3	0,01

Z této slitiny jsou vyráběny např. náhrady kyčelního kloubu. V porovnání s nerezovými oceliemi dosahuje tato slitina nižších mechanických vlastností, ale pro aplikace v náhradách kloubů jsou dosahované hodnoty dostatečné (viz tab. 6). Dosahované vlastnosti také ovlivňuje stav materiálu a povrchová úprava. Tato slitina může být používána ve vyžíhaném stavu, nebo s porézní úpravou povrchu [7] [10].

Tab. 6: Mechanické vlastnosti kobaltové slitiny ASTM F 75 v žíhaném stavu a s porézní úpravou [10].

	$R_e$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	tažnost [%]
F 75 (žíhaná)	450 – 530	655 – 890	11 – 17
F 75 (porézní úprava)	490	735	11

#### 3.4.2.2. Tvářené slitiny

Tváření kobaltových slitin může probíhat metodou zápusťkového kování, pomocí metody HIP (hot isostatic pressing), nebo v podobě práškové metalurgie. Kobaltové slitiny kované za tepla mají oproti slévárenským slitinám vyšší mechanické vlastnosti, ale zároveň často obsahují méně uhlíku, což vede k nižší otěruvzdornosti [7] [10].

Oproti slévárenským kobaltovým slitinám obsahují navíc Ni, který zvyšuje korozivzdornost slitiny v kyselém prostředí. Další možnou příměsí je wolfram. Tyto slitiny jsou používané pro výrobu náhrad kyčelního kloubu, kde hlavice kloubu vyžaduje dokonale hladký povrch, ale u dřívku, který je uložen ve stehenní kosti je vhodnější členitý, porézní povrch. Toho může být dosaženo pomocí sintrování nebo depozicí částic pomocí plazmatu.



Další využití těchto slitin je například ve výrobě klecí kuličkových mitrálních chlopní nebo prstenců aortálních chlopní [7] [10].

Jednou z často používaných Co tvářených slitin je ASTM F 799, která bývá vyráběna ve dvou variantách a to jako nízkouhlíková (0,05 % C) a uhlíková (0,25 % C) (viz tab. 7). Po chemické stránce je obsah legujících prvků stejný v obou variantách. Obě tyto varianty dosahují více než dvojnásobných hodnot mechanických vlastností oproti slitině F 75 (viz tab. 8) [7] [10].

Tab. 7: Chemické složení (obsah v %) kobaltových slitin pro tváření [10].

chem. prvek	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	N
F 799 (nízkouhlíková)	26 – 30	5 – 7	1,0	0,75	0,05	1,0	1,0	0,25
F 799 (uhlíková)	26 – 30	5 – 7	1,0	0,75	0,25	1,0	1,0	0,25

Tab. 8: Mechanické vlastnosti kobaltových slitin pro tváření [10].

	R <sub>e</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	tažnost [%]
F 799 (nízkouhlíková)	875 – 995	1320 – 1450	19 – 26
F 799 (uhlíková)	1175	1510	10

### 3.4.3. Ti a jeho slitiny

Titan patří mezi neželezné kovy. Je lehký, ale zároveň poměrně tvrdý, šedý až stříbřitě bílý kov. Jeho hustota je  $4,506 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , což odpovídá zhruba 60 % hustoty železa. V přírodě je poměrně běžně dostupný, jedná se o sedmý nejrozšířenější kov na Zemi. Nejčastěji se vyskytuje v podobě oxidů, jako oxid titaničitý – rutil ( $\text{TiO}_2$ ) nebo v kombinaci s železem jako oxid železato–titaničitý – ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) [7] [10].

Titan je velice dobře elektricky a tepelně vodivý. Po chemické stránce je stálý ve většině kyselin i hydroxidů. Rozpustný je v horké kyselině chlorovodíkové (HCl) a fluorovodíkové (HF). Reakce s kyselinou dusičnou ( $\text{HNO}_3$ ) zajišťuje pasivaci povrchu oxidem titaničitým ( $\text{TiO}_2$ ) [7] [10].

Krystalograficky se titan vyskytuje ve dvou alotropních modifikacích. Při teplotě do  $855 \text{ }^\circ\text{C}$  zaujímá hexagonálně těsně uspořádanou mřížku HCP. Ta je označována jako  $\alpha$  fáze. Nad teplotou  $855 \text{ }^\circ\text{C}$  dochází k transformaci na kubickou prostorově centrovanou mřížku BCC. Tato modifikace je označována jako  $\beta$  fáze [7] [10].

Titan má své průmyslové využití jako čistý kov nebo častěji v podobě slitin. Ty obecně patří mezi vysoce pevné a žáruvzdorné slitiny. U titanových slitin dochází pomocí legujících prvků k posunu teploty transformace  $\alpha$  fáze na  $\beta$  fázi. Ke zvyšování teploty transformace přispívá obsah tzv.  $\alpha$  stabilizátorů mezi které patří uhlík, kyslík a dusík. Snižování teploty transformace způsobují  $\beta$  stabilizátory (např. vodík). Titanové slitiny jsou podle obsahu těchto fází často děleny do tří skupin [10]:

- $\alpha$  slitiny
- $\beta$  slitiny
- $\alpha$ - $\beta$  slitiny

Mechanické vlastnosti Ti slitin jsou značně ovlivněny přidáním legujících prvků. Na mikrostrukturu mají velký vliv substituční legující prvky jako jsou tantal, vanad, molybden nebo niob. Tyto prvky jsou izomorfní s  $\beta$  fází, tedy mají podobné krystalografické uspořádání (BCC). S těmito prvky tvoří titan intermetalické sloučeniny [7] [10].

Další skupinou legur jsou prvky tvořící s titanem eutektikum. Obecně mají malou rozpustnost v titanu a snižují teplotu transformace. Jedná se o železo, chrom, nikl, měď, kobalt, mangan a paladium [7] [10].

### 3.4.3.1. Čistý titan (Cp–Ti)

Komerčně čistý titan obsahuje 98,9 – 99,6 % Ti. Vyskytuje se v hexagonálně těsně uspořádané mřížce (HCP), jde tedy o  $\alpha$  titan. Jedná se o kov s relativně nízkou pevností a poměrně velkou tažností. Čistý titan má také vysokou korozní odolnost. Podle značení ASTM se čistý titan vyskytuje pod označením F 67 a na základě čistoty a obsahu titanu je možné rozlišit čtyři stupně Cp–Ti 1 až 4. Cp–Ti materiály obsahují ve stopovém množství dusík, uhlík a vodík. Obsah železa a kyslíku je v řádu desítek setin procenta. Tyto dva prvky nejvíce ovlivňují mechanické vlastnosti konkrétního stupně čistoty titanu. Nejvyšší hodnoty meze kluzu dosahuje Cp–Ti stupeň 4. Obsahuje nejvíce nečistot (0,4 % O<sub>2</sub> a 0,5 % Fe), ale mez pevnosti je až 480 MPa. Mechanické vlastnosti a chemická čistota jsou shrnuty v tabulkách 9 a 10 [7] [10] [11].

Využití má čistý titan hlavně v aplikacích, kde není potřeba vysoká pevnost, ale klíčovou roli hraje korozivzdornost nebo biokompatibilita. Toho je v medicíně využíváno při výrobě pouzder kardiostimulátorů, při výrobě zubních implantátů nebo k výrobě spojovacích prvků podpurných a fixačních konstrukcí (např. šrouby a svorky pro operace páteře) [7] [10] [11].

Tab. 9: Chemické složení Cp–Ti pro čtyři stupně čistoty [10].

chem. prvek	N <sub>(max)</sub>	C <sub>(max)</sub>	H <sub>(max)</sub>	Fe <sub>(max)</sub>	O <sub>(max)</sub>
stupeň 1	0,03 %	0,08 %	0,015 %	0,2 %	0,18 %
stupeň 2	0,03 %	0,08 %	0,015 %	0,3 %	0,25 %
stupeň 3	0,05 %	0,08 %	0,015 %	0,3 %	0,35 %
stupeň 4	0,05 %	0,08 %	0,015 %	0,5 %	0,40 %

Tab. 10: Mechanické vlastnosti Cp–Ti pro čtyři stupně čistoty [10].

	R <sub>e</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	tažnost [%]
stupeň 1	170	240	24
stupeň 2	280	340	20
stupeň 3	380	450	18
stupeň 4	480	550	15

### 3.4.3.2. $\alpha$ – $\beta$ slitiny

V současné době jsou v biomedicínských aplikacích nejpoužívanější  $\alpha$ – $\beta$  slitiny. Tyto slitiny obsahují  $\alpha$  i  $\beta$  stabilizátory. Při zpracování je prováděno rozpouštěcí žíhání ve dvojfázové

oblasti  $\alpha$ - $\beta$  s rychlým ochlazením (v oleji nebo ve vodě) a následné stárnutí při zvýšené teplotě. Ta se pohybuje v intervalu 480 až 650 °C. Toto tepelné zpracování vede ke zvýšení pevnosti. Nárůst pevnosti může být až o 50 % [7] [10] [11].

Nejčastěji využívané  $\alpha$ - $\beta$  slitiny v biomedicínských aplikacích jsou slitiny: Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, Ti5Al2,5Fe a Ti3Al2,5V. Svými vlastnostmi se staly vhodnou variantou pro výrobu náhrad kyčelních a kolenních kloubů, ale uplatnění našly i ve výrobě dočasných spojovacích prvků nebo jako součásti zdravotních strojů [7] [10] [11].

## 4. Povrchové úpravy Ti slitin

Biokompatibilita titanových slitin poskytla prostor pro využití těchto materiálů v oblasti implantátů. V praxi však tyto slitiny dosáhly svých limitů omezenou životností implantátů. Standardně vyrobený titanový implantát s odstupem času může vést k řadě problémů jeho nositele. V místě kontaktu implantátu s organickou tkání mohou vznikat problémy jako jsou infekce, různé záněty nebo nedostatečné vhojení implantátu, což může vést až k aseptickému uvolnění. To vše probíhá v důsledku nedostatečně pevné vazby mezi povrchem implantátu a přilehlou tkání [9] [12].

Zkoumání interakcí mezi povrchem implantátu a okolní tkání prokázalo, že stav povrchu implantátu má nezanedbatelný vliv na vytvoření vhodné vazby. Toto zjištění vedlo k výzkumu bioaktivace povrchu implantátů, která by zajišťovala tvorbu lepších vazeb na rozhraní povrch-tkáň. Vhodná aktivace povrchu vede k eliminaci vzniku vrstvy měkké tkáně mezi implantátem a kostí. Tato mezivrstva je nevhodná s ohledem na celkovou pevnost a dlouhodobě vede právě k aseptickému uvolnění implantátu [9].

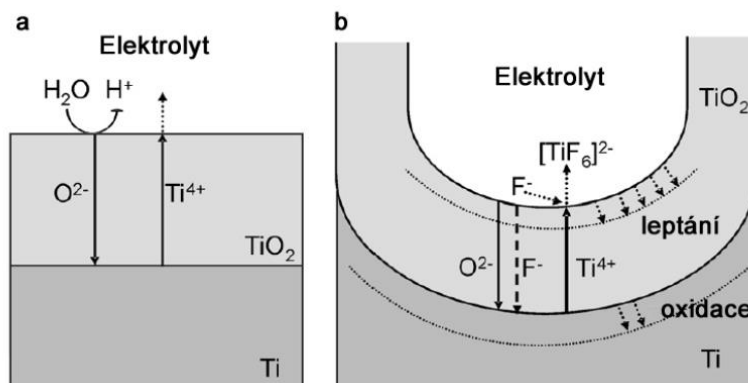
Bioaktivace povrchu titanových slitin může probíhat různými způsoby. Mezi perspektivní varianty lze zařadit, chemickou aktivaci povrchu, která je prováděna pomocí alkalických látek. Další možností je transformace povrchové amorfní struktury TiO<sub>2</sub> do krystalické podoby. Oba tyto způsoby vedou ke zlepšení interakcí povrchu implantátu s kostí, ale bohužel se zdá potenciál těchto úprav již na hranici svých možností. Prozatím nejlepších výsledků v aktivaci povrchu bylo dosaženo vytvořením nanostrukturovaného povrchu a použitím nástřiku bioaktivních nanočástic [9] [12].

### 4.1. Nanostrukturní aktivace povrchu

Poprvé bylo vytvoření nanostruktury na povrchu titanové slitiny popsáno v práci Zwillinga a spol. v roce 1991. Jednalo se o tvorbu pravidelné trubicovité nanostruktury z oxidů základního kovu. Od té doby byla bioaktivnost nanostrukturovaného povrchu zkoumána mnoha vědeckými týmy a např. práce prof. H. Tsuchiya prokázala, že trubicovitá nanostruktura na povrchu titanových slitin vede ke stimulaci růstu HA. Růst hydroxyapatitu výrazně napomáhá úspěšné osteointegraci implantátu. Na rozhraní povrch – tkáň dochází ke zvýšení adheze a proliferaci kostních buněk [9] [12].

Jednou z možností přípravy nanostrukturní vrstvy je anodická oxidace. Tato metoda vytváří pravidelné kruhové trubice rostoucí kolmo k povrchu (viz obr. 2). Průměr trubic se pohybuje v řádu desítek nanometrů a jejich délka může být až 700 nm. Rozměry jsou závislé na použitém elektrolytu, jeho pH, elektrickém potenciálu a délce expozice. K oxidaci mohou být využity elektrolyty založené na principu vodných roztoků kyseliny fluorovodíkové nebo fluoridových solí (např. fluorid sodný NaF a fluorid amonný NH<sub>4</sub>F). Některé elektrolyty nahradily vodu jako rozpouštěcí médium a využívají glycerol, ethylenglykol nebo

dimethylsulfoxid. Tyto viskóznější roztoky vedou k tvorbě hladších stěn vznikajících nanotubic. Poslední možností je elektrolyt s obsahem kyseliny chlorovodíkové a peroxidu vodíku. V biomedicínské praxi je tento způsob využíván například u slitin Ti6Al4V a Ti6Al7Nb [9].



Obr. 2: Schéma anodizace titanu; (a) při růstu oxidické vrstvy; (b) při rozpouštění uvnitř pórů [9].

Takto vytvořená nanostruktura je amorfni. Pro zvýšení bioaktivity povrchu je však vhodnější krystalická struktura. Proto je po anodické oxidaci zařazeno tepelné zpracování, které vede ke krystalizaci nanotubic. Vlivem teploty dochází k transformaci na anatas nebo rutil, to závisí na použité teplotě. Při ohřevu nad 300 °C začíná transformace amorfního oxidu titaničitého do krystalické podoby anatasu. S rostoucí teplotou se jeho obsah nadále zvyšuje. Při teplotě nad 600 °C vzniká transformací i rutil. Toto tepelné zpracování vede k získu krystalické směsi s obsahem cca 72 % anatasu a 28 % rutilu. Takto zpracovaný povrch implantátu výrazně lépe stimuluje růst HA [9].

Nanostruktura výrazně zvětšuje velikost povrchu oproti hladké variantě implantátu. Texturovaný povrch se tak stává aktivní plochou pro adsorpci různých látek s příhodnou velikostí. Texturovaný povrch se tak může stát nosičem bioaktivních látek jako jsou: antibiotika, proteiny, hormony, látky stimulující růst kostní tkáně a další. Toho může být využito pro aplikaci léčivých látek přímo v místě růstu nových kostních buněk. Lze tak pozitivně ovlivnit rizika spojená s implantací jako je výskyt zánětu nebo infekce. Uvolňování těchto látek může být i v horizontu několika desítek dní po implantaci. To ovlivňuje velikost nanostruktury, ale i množství a velikost částic bioaktivní látky [9].

Dalším způsobem výroby texturovaného povrchu je využití metody laserové ablace. Předem definovaným působením laseru na povrch implantátu lze vytvořit přesnou nanostrukturu, která může mít kromě kruhového tvaru např. čtvercové dutiny. Takto texturovaný povrch má všechny vlastnosti uvedené výše a může do něj být nanesena vrstva bioaktivních nanočástic. Výzkum v této oblasti ukázal, že vhodná velikost dutin pro efektivní růst buněk na povrchu implantátu je průměr 100 nm [9].

## 4.2. Rozhraní povrch-tkáň

Povrch implantátu je v přímém kontaktu s okolní tkání. Reakci buněk na implantát silně ovlivňují jeho povrchové vlastnosti (např. povrchová topografie, struktura, chemické složení nebo náboj). Mimo toho mohou rozdílné fáze stejného substrátu vyvolat různé reakce po kontaktu s buňkami okolní tkáně [13].

Kostní tkáň má mineralizovanou makroporézní strukturu obsahující nanostrukturovaný povrch založený na anorganickém hydroxyapatitu. Tato struktura vede kostní buňky ke specifickému chování. Proto je v současné době snaha vytvářet implantáty s povrchem imitující přirozené kostní struktury, které by zajistily podobnou buněčnou odpověď na povrch implantátu. Hlavním cílem je podpořit osteointegraci [13] [14].

Bylo prokázáno, že hladké biomateriály, které postrádají nanostrukturovaný povrch vykazují poruchu diferenciací buněk. Drsnější povrchy ( $R_a > 0,5 \mu\text{m}$ ) vykazovaly zvýšený kontakt kostní tkáně s implantátem. Drsný povrch je často popisován jako vhodný pro růst kostních buněk. Osteoblasty kultivované na drsném povrchu zvyšují produkci kolagenu a kalcifikační procesy [15] [16]. Buňky v kontaktu s drsnějším substrátem získávají více kontaktních bodů, a to vede ke zvýšení adheze buněk i jejich proliferaci. Přesný rozsah vlivu nanostruktury na buněčnou odezvu však závisí na příslušné buňce. Jednotlivé typy buněk mohou reagovat odlišně [17] [18].

Další výzkum ukázal, že drsnost v makro i mikrometrickém měřítku zlepšuje mechanické ukotvení implantátu v kostní tkáni. Takovýto povrch je hydrofilnější, což také podporuje uchycení kostních buněk. Vytvoření drsné makroporézní morfologie na povrchu implantátu je prvním krokem při napodobování vlastností kostní tkáně. Pro další zvýšení bioaktivity povrchu titanového implantátu lze substrát modifikovat nanesením bioaktivních částic [19] [20].

K bioaktivaci povrchu dochází např. nanesením anorganických iontů nebo molekul, jako jsou hořčík, vápník a stroncium. Další příklady zkoumaných povlakových molekul a sloučenin jsou: HA, kolagen,  $\text{CaTiO}_3$ , polysacharidy nebo peptidy. Depozice těchto molekul může být prováděna pomocí různých metod. Používány jsou depozice plazmovým postříkem, elektrochemické nanášení, anodická oxidace nebo laserová ablace [21].

Titanové implantáty se zlepšenou povrchovou topografií a chemickým složením již byly úspěšně aplikovány. Existuje mnoho perspektivních způsobů úpravy a funkcionalizace povrchu implantátu, které jsou nyní objektem výzkumu. Pro zlepšení osteointegrace prozatím nebyla určena nejvhodnější kombinace (metoda úpravy povrchu - bioaktivní částice).

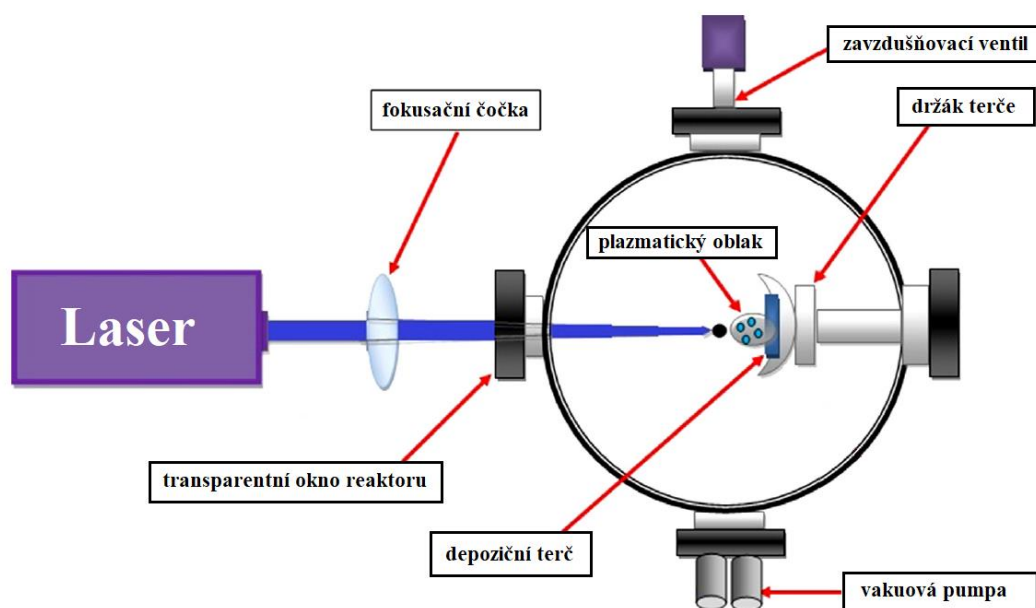
## 5. Pulsní laserová ablace (PLA)

Princip metody pulsní laserové ablace je založen na využití schopnosti laseru koncentrovat velké množství energie na malou plochu. Laser je monochromatický vysoce koherentní paprsek, jehož vlnová délka může spadat do viditelného, ultrafialového nebo infračerveného spektra. Tento paprsek je vytvořen stimulovanou emisí záření atomů, molekul, iontů nebo elektronů, které jsou vybuzeny vnějším zdrojem energie [22].

Laser, jako strojní zařízení se skládá ze 4 hlavních částí. Jedná se o zdroj záření, aktivní prostředí, rezonátor a laserový paprsek. Zdrojem může být výbojka, chemická reakce nebo jiný laser. Funkcí zdroje je dodávat energii elektronům v aktivním prostředí a tím umožňovat excitaci elektronů. Aktivní prostředí může být tvořeno plynem, kapalinou nebo pevnou látkou. Látka, ze které je aktivní prostředí vytvořeno, obsahuje oddělené kvantové energetické hladiny elektronů. Excitací se elektrony dostanou na vyšší hladinu, na které se ale neudrží a s přestupem na pracovní hladinu dojde k emisi fotonu. Neustálým opakováním tohoto procesu dochází k emisi fotonů vyzařovaných stejným směrem. Rezonátor plní funkci zesilovače laserového paprsku. Jedná se o dvě rovnoběžná zrcadla umístěná kolmo k ose laseru. Jedno zrcadlo je nepropustné a druhé polopropustné. Odraz na polopropustném zrcadle způsobuje zesílení

záření. Laserový paprsek, který následně vychází z aktivního prostředí můžeme označit za monochromatický a koherentní [23] [24].

Metoda PLA využívá vysoce energetických laserů fungujících v pulsním režimu. Aparatura se skládá ze zdroje laserového záření, fokusační čočky, reaktoru, depozičního terče a v případě depozice ve vakuu i turbomolekulární pumpy. Fokusace záření do malé oblasti depozičního terče vede k tvorbě plazmatického oblaku v blízkosti dopadajícího záření (viz obr. 3). Pokud je substrát umístěn do blízkosti plazmatického oblaku, dojde k depozici částic na jeho povrch. To, jaké částice depozitu při ablaci vznikají, a jak probíhá jejich usazování na substrát je ovlivněno mnoha faktory. Na velikost, morfologii i fázové složení depozitu mají vliv nejen parametry laseru, ale i vzdálenost deponované plochy od depozičního terče, morfologie substrátu nebo prostředí, se kterým plazmatický oblak při depozici může interagovat [22] [24] [50].



Obr. 3: Schéma procesu laserové ablace ve vakuu [25].

## 5.1.PLA ve vakuu

Pulsní laserová ablace může být prováděna za přítomnosti vzduchu, ale toho je často využíváno pro odstraňování materiálu laserem. Proces depozice je prováděn v prostředí se sníženým tlakem. Pro depozici často bývá využíváno vakua o tlaku  $10^{-2}$  Pa. Aparatura tedy musí obsahovat reaktor se zavzdušňovacím ventilem a výkonnou turbomolekulární pumpu, kterou je takového stupně vakua dosaženo. Po odpaření částic z depozičního terče dojde v prostoru mezi terčem a vzorkem k tvorbě plazmatického oblaku [26]. Částice se na substrátu mohou usazovat procesem desublimace, nebo projdou před dopadem fázovou transformací z plynného do kapalného skupenství. To, jakým způsobem dochází k tvorbě částic na substrátu, závisí na vlastnostech deponovaného materiálu a vzdálenosti mezi depozičním terčem a substrátem. Částice vznikající desublimací jsou často globulární. Desublimace také podporuje amorfizaci těchto částic. Částice, u kterých dochází k transformaci přes kapalnou fázi, mohou mít deformovaný tvar a může u nich docházet k různé míře krystalizace [27].

Prostředí, ve kterém probíhá ablace, výrazně ovlivňuje teplotu, které je dosaženo na povrchu depozičního terče. Ta může dosahovat hodnot až nad 6000 K [27]. Dalším faktorem, který je závislý na prostředí ablace je rychlost částic v plazmatickém oblaku. Ta se může pohybovat zhruba v intervalu od  $1 \times 10^3$  až po  $5 \times 10^4$   $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Teplotu povrchu i rychlost částic ovlivňují kromě prostředí ještě parametry laseru (např. vlnová délka) a materiál depozičního terče [26].

Mezi hlavní výhody metody PLA ve vakuu patří:

- nízká teplota uvnitř reaktoru
- malá možnost kontaminace (např. z prostředí)
- tvorba mikro i nanočástic
- dobrá kontrolovatelnost řízení procesu depozice [28]

## 5.2. PLA v kapalině

Použití pulzní laserové ablace v kapalině bylo poprvé popsáno Patilem a spol. již v roce 1987. Metoda byla využita k výrobě metastabilní formy oxidu železa. Následný výzkum metody ukázal, že laserová ablace v kapalinách může být použita k výrobě nanočástic. Metoda se stala „čistší“ alternativou pro výrobu depozitů u materiálů jinak vyráběných pomocí CVD metody (Chemical Vapor Deposition) [29].

Aparatura pro laserovou ablaci v kapalině se skládá pouze z laseru, fokusační čočky, reaktoru s kapalinou a depozičního terče. Vzdálenost fokusační čočky od depozičního terče se liší oproti depozici ve vakuu. Příčinou je změna indexu lomu laserového paprsku při průchodu různými prostředími.

Laserová ablace v kapalinách umožňuje používat různé kapaliny (např. deionizovanou vodu, methanol, ethanol a další). Jednotlivé kapaliny mají různé účinky na vlastnosti vytvářených nanočástic. Například laserovou ablací cínu (Sn) ve vodě jsou vytvářeny polykrystalické nanočástice oxidu cíničitého ( $\text{SnO}_2$ ). Při použití ethanolu dochází k tvorbě jednotlivých krystalů cínu potažených nanočásticemi hydroxidu cínatého ( $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ) [30].

Laserová ablace pevných látek v kapalinách se ukázala jako účinná technika pro tvorbu uniformních nanočástic, u kterých lze vhodným nastavením parametrů procesu ovlivňovat velikost depozitu a morfologii. Jednotlivá kapalná prostředí umožňují tvorbu různě velikých částic [31]. Interakcí laseru s povrchem depozičního terče dojde k odpaření materiálu. Ionizovaný plyn ablaovaného materiálu následně vytváří na krátkou dobu bublinu před depozičním terčem. V této bublině je plazma omezena okolní kapalinou, což způsobuje výrazně vyšší teplotu a také tlak plazmatu, protože ionizované částice jsou zde koncentrovány ve velmi malém prostoru. Vzniklé plazmatické bubliny brzy kolabují a do kapaliny se vzápětí dispergují desublimované částice [32].

Dále kapalina snižuje energii laseru dopadajícího na depoziční terč a zároveň depoziční terč ochlazuje. Teplota povrchu terče je tedy při ablaci v kapalině nižší než při ablaci ve vakuu. To vede k nižšímu tepelnému namáhání, což má pozitivní vliv na jeho životnost [33].

Rychlost částic pohybujících se v kapalině od depozičního terče je značně zpomalena. To způsobuje tvorbu oblaku s vysokou koncentrací částic depozitu v blízkosti ozařovaného povrchu. Tento jev snižuje množství vznikajících částic, protože dispergované částice rozptylují laserový paprsek [34].

Mezi hlavní výhody laserové ablace v kapalném prostředí patří:

- jednoduchá a čistá výroba
- proces nevyžaduje vakuum
- metoda vede k produkci uniformních částic
- kapalně médium slouží jako sběrač nanočástic
- nehrozí riziko inhalace, narozdíl od suchých nanoprášků vytvářených ve vakuu [28]

Ablace v kapalinách doposud nebyla využívána pro funkcionalizaci povrchu, protože koloidní částice neadherují na hladký povrch (který byl doposud častěji zkoumán). K adhezivní depozici byla doposud využívána ablace ve vakuu. V rámci této práce, je snaha využít možnosti adsorpce koloidních nanočástic na texturovaný povrch.



## Experimentální část

Experimentální část diplomové práce je zaměřena na depozici biomateriálů pomocí laserové ablace a následné hodnocení deponovaných částic. V první části experimentu byla provedena výroba vzorků ze slitiny Ti GR2. Povrch u poloviny vzorků byl laserově texturován. Texturování povrchu bylo provedeno ve snaze o vytvoření optimální mikro a nanomorfologie povrchu.

Ve druhé fázi experimentu byla provedena depozice částic zvolených biomateriálů ( $\text{CaTiO}_3$  a  $\text{MgTiO}_3$ ). Depozice byla prováděna dvěma způsoby. Jednou variantou byla depozice ve vakuu, druhým způsobem byla depozice v kapalině. Obě depozice byly prováděny za účelem tvorby bioaktivních mikro i nanočástic využitých k funkcionalizaci substrátu ve snaze zvýšení bioaktivace a osteointegrace povrchu.

Ve třetí části experimentu byly zkoumány částice depozitu. Morfologie a velikost částic byly zkoumány pomocí SEM. K dokumentaci částic byl využit mikroskop JEOL NeoScope JCM-5000. Chemické složení depozitu bylo zkoumáno SEM/EDX analýzou, ke které byl využit mikroskop Tescan Indusem s použitím urychlovacího napětí 15 kV. K určování fázového složení depozitu byl využit DXR Ramanův mikroskop s diodovým laserem emitující záření o vlnové délce 532 nm.

Koloidní disperze vzniklá při depozici částic v kapalině byla hodnocena pomocí DLS Litesizer 500 Anton Paar. Zkoumána byla velikost částic disperze a zeta potenciál. K fázovému zhodnocení byl využit i HRTEM. Konkrétně se jednalo o JEOL JEM-2200FS s použitím urychlovacího napětí 200 kV. Částice depozitu byly pozorovány na Cu mřížce.

V závěru práce je uvedeno porovnání výsledů depozice ve vakuu a v kapalině. Dále jsou porovnávány výsledky jednotlivých depozitů. Hlavními kritérii jsou: úspěšnost depozice zvolenou metodou, velikost a morfologie deponovaných částic a jejich fázové složení.

## 6. Experimentální materiály

Tato kapitola se věnuje jednotlivým materiálům použitým v průběhu experimentu. Zkoumané vzorky, na které je pomocí metody laserové ablace nanášen depozit, jsou vyrobeny z Ti GR2. K depozici samotné byly využity dva materiály. Jednalo se o titaničitan vápenatý ( $\text{CaTiO}_3$ ) a titaničitan hořečnatý ( $\text{MgTiO}_3$ ). Jako třetí varianta depozice byla použita ekvimolární směs obou zmíněných látek.

### 6.1. Ti GR2

Vzorky používané v experimentální části jsou vyrobeny z komerčně čistého titanu pod označením Ti GR2. Dle ASTM se jedná o Ti-Grade 2. Materiál byl dodán firmou Metalcor. Po chemické stránce se jedná o téměř čistý titan (viz tab. 11).

Tab. 11: Chemické složení materiálu Titan GR2 [35].

chem. prvek	C	N	Ti	Fe	O	H
obsah [%]	$\leq 0,08$	$\leq 0,03$	$\geq 99,325$	$\leq 0,30$	$\leq 0,25$	$\leq 0,015$

Tento materiál se vyznačuje velice dobrým poměrem mezi pevností a hustotou (viz tab. 12 a 13). Další klíčovou vlastností je jeho vysoká korozní odolnost. Nízká teplotní roztažnost

zajišťuje tomuto materiálu nižší tepelná pnutí oproti jiným kovům a jejich slitinám. Těchto vlastností je hojně využíváno v aplikacích v leteckém průmyslu. Pro biomedicínské aplikace je důležitý nízký modul pružnosti, dobrý poměr pevnosti a hustoty a vysoká biokompatibilita.

Tab. 12: Mechanické vlastnosti materiálu Titan GR2 [35].

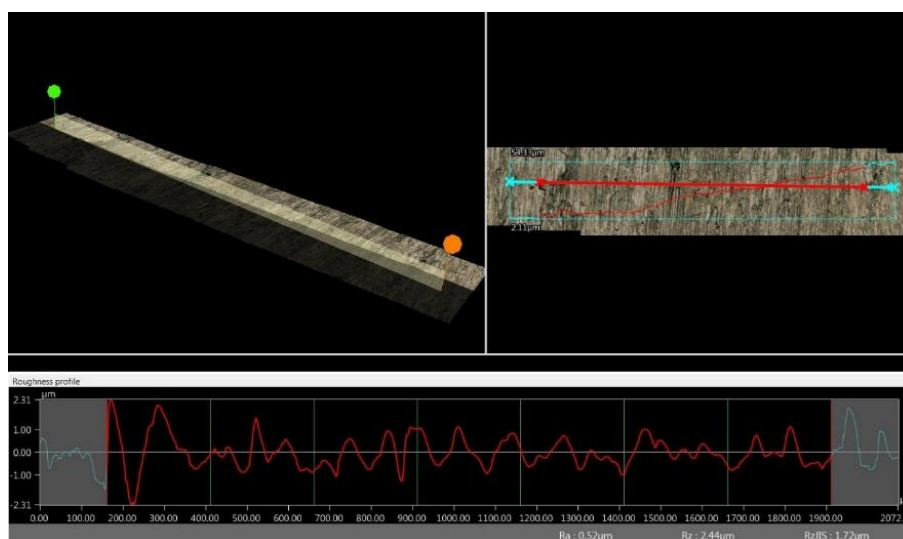
$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	tvrdost HB 30	modul pružnosti v tahu [GPa]	tažnost [%]
275	$\geq 345$	150 HB	105	$\geq 20$

Tab. 13: Fyzikální vlastnosti materiálu Titan GR2 [35].

hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	měrná tepelná kapacita [ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	tepelná vodivost [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	rezistivita [ $\mu\Omega\cdot\text{m}$ ]
4,51	520	20	0,48

Samotné zkušební vzorky použité v experimentální části byly vyrobeny ve dvou provedeních. Polotovarem pro výrobu vzorků byla kruhová tyč o průměru 12 mm. Ta byla následně nařezána na disky o tloušťce 2 mm. Nařezané vzorky byly přebroušeny na rovnoběžnost a odstranění otřepů po řezání pilou. Polovina disků byla použita k depozici bez dalších úprav. Takovéto vzorky jsou v rámci experimentu označeny jako „hladké“. Tedy bez úpravy vzniklého povrchu. Zbylé vzorky byly po rozřezání následně povrchově upraveny. Pomocí vláknového laseru byla na povrchu jedné strany vzorku vytvořena mikrostrukturní textura.

Měření drsnosti hladkých vzorků bylo provedeno měřicím přístrojem MarSurf LD 120 a měřicím mikroskopem KEYENCE VHX-6000. Průměrně dosahují drsnosti  $R_a$  0,53  $\mu\text{m}$ . Ukázka měření drsnosti je na obrázku 4.



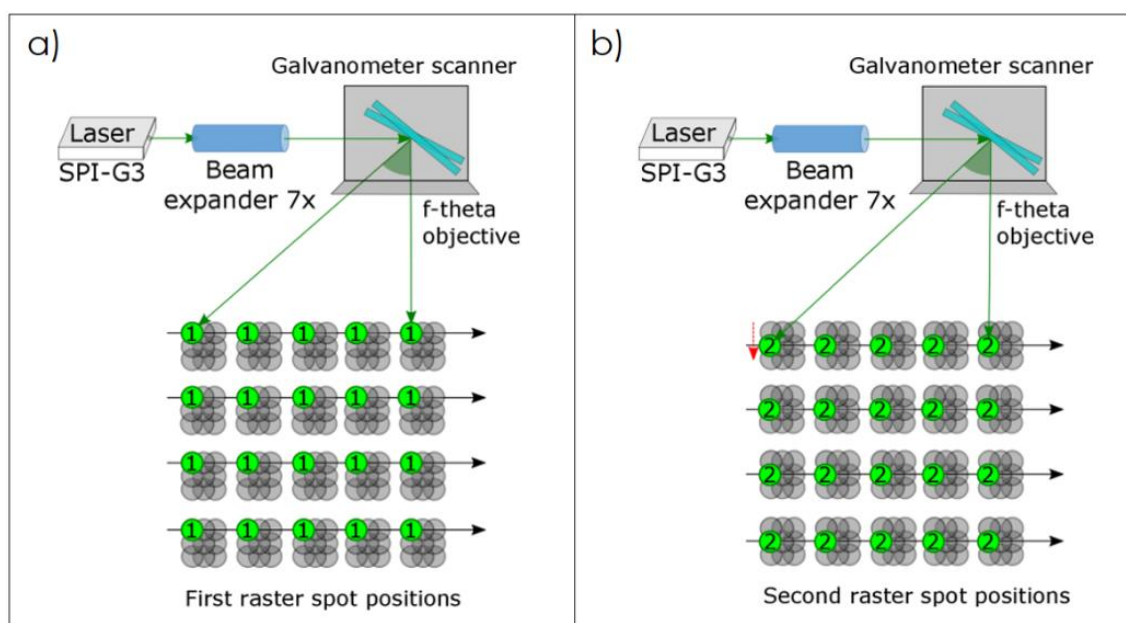
Obr. 4: Záznam z měření drsnosti hladkého vzorku pomocí měřicího mikroskopu KEYENCE VHX-6000.

### 6.1.1. Texturování vzorků

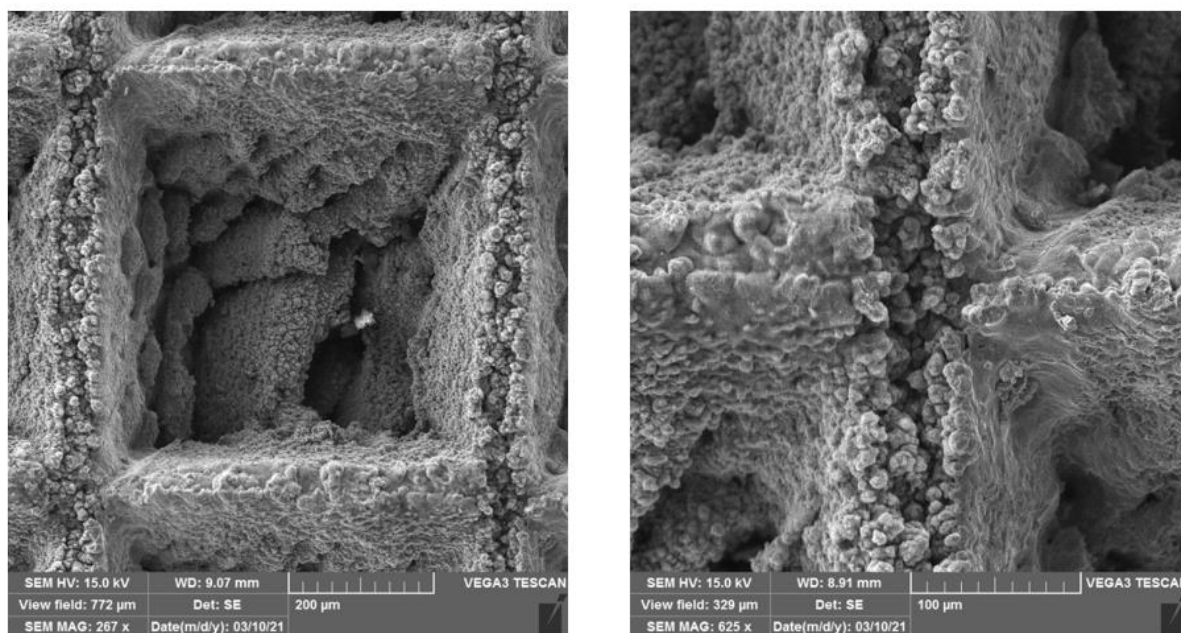
Texturování je prováděno pomocí pulsů vláknového laseru SPI řady G3. Vytvářena je čtvercová síť o hraně 500  $\mu\text{m}$ . Laserový paprsek skenuje vzorek v obdélníkovém rastru, tak jak je znázorněno na obrázku 5. Texturovaná hloubka je 300  $\mu\text{m}$ . Tyto hodnoty byly zvoleny s ohledem na růst kostních buněk. Kostní buňky se dobře uchytávají v otevřených pórech právě o velikosti stovek mikrometrů [17]. Ohraničení jednotlivých čtvercových dutin dosahuje tloušťky zhruba 100  $\mu\text{m}$ . Tato hodnota vyplynula z požadavku na maximalizaci textury povrchu. V případech, že by byla stěna mřížky tenčí, docházelo by k jejímu zborcení. Parametry laseru při texturování jsou uvedeny v tabulce 14. Takto upravený vzorek má nanostrukturovaný povrch (viz obr. 6).

Tab. 14: Parametry texturování vláknovým laserem SPI.

vlnová délka [nm]	doba pulsu [ns]	energie pulsu [mJ]	frekvence pulsu [kHz]	skenovací rychlost [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
1064	200	0,8	15	8,7

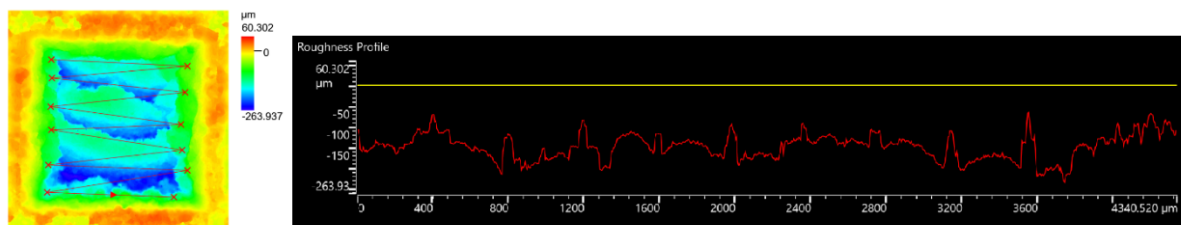


Obr. 5: Schéma laserového texturování vzorků z Ti GR2.



Obr. 6: SEM snímek textury vytvořené na povrchu vzorků pomocí laseru SPI řady G3. Vlevo SEM snímek texturované mřížky, vpravo detail stěny textury.

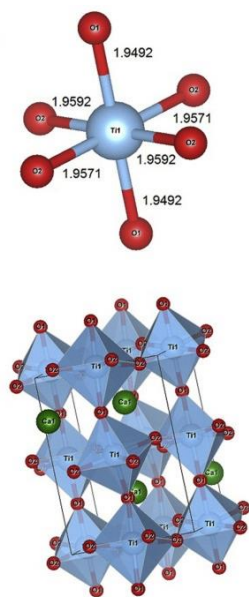
U vzorků s texturovaným povrchem bylo provedeno dvojí měření drsnosti. Nejprve byla změřena drsnost celé textury a následně ještě drsnost dna texturované mřížky. Měření bylo provedeno pomocí konfokálního mikroskopu LEXT OL5000 3D. Průměrná hodnota drsnosti textury byla  $R_a$  324  $\mu\text{m}$ . Naměřené hodnoty se pohybovaly v intervalu od 290  $\mu\text{m}$  do 380  $\mu\text{m}$ . Průměrná drsnost dna mřížky byla  $R_a$  20,7  $\mu\text{m}$ . Drsnost dna mřížky se pohybovala v rozmezí od 11,5  $\mu\text{m}$  do 25,5  $\mu\text{m}$ . Na obrázku 7 je znázorněna jedna měřená mřížka textury. Z obrázku je patrný průběh měření a tomu odpovídající stav morfologie povrchu.



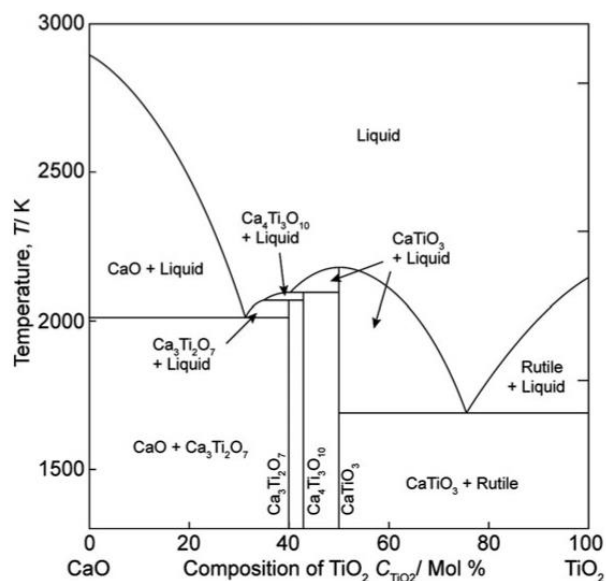
Obr. 7: Záznam z měření drsnosti texturovaného povrchu konfokálním mikroskopem LEXT OL5000 3D.

## 6.2. $\text{CaTiO}_3$

Titaničitan vápenatý je anorganická sloučenina, která je minerologicky nazývána perovskit. Čistý titaničitan je často vyráběn metodou sol-gel [36]. Strukturně se tato látka vyskytuje v orthorombické mřížce (viz obr. 8).  $\text{CaTiO}_3$  je stabilní fází binární soustavy  $\text{CaO}$  a  $\text{TiO}_2$  (viz obr. 9).



Obr. 8: Strukturní znázornění titaničitanu vápenatého, orthorombická mřížka [37].



Obr. 9: Binární diagram CaO a TiO<sub>2</sub>[38].

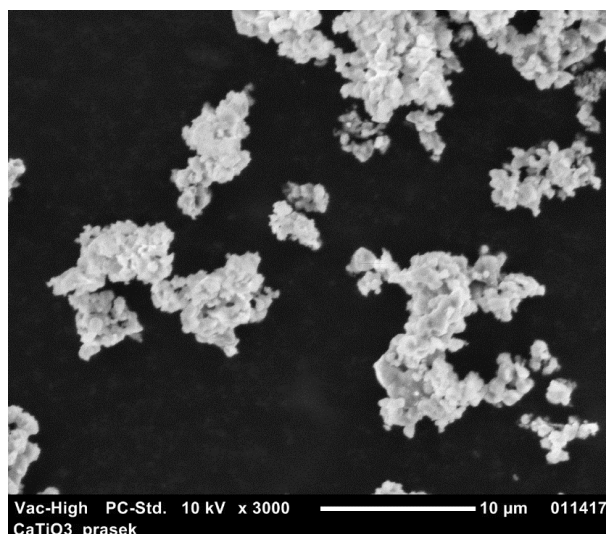
Na vzorky Ti GR2 je tento titaničitan deponován za účelem zvýšení bioaktivity. Používán je v podobě prášku, který má bílou až lehce béžovou barvu. Prášek je pomocí hydraulického lisu slisován do tablety o průměru 10 mm a výšce zhruba 2 až 3 mm. Takováto tableta následně v aparatuře funguje jako depoziční terč. Lisovací tlak je 10 MPa. Po vyjmutí tablety z lisovací formy je její pevnost dostatečná, aby bylo možné s tabletou pomocí pinzety manipulovat (např. ji umístit do držáku v reaktoru).

Polotovarem pro výrobu tablety je prášek od firmy Sigma-Aldrich. Vlastnosti materiálu jsou shrnuty v tabulce 15. Výrobce uvádí, že zrnitost prášku dosahuje maximálně hodnoty 100 nm. Pro ověření zrnitosti byl prášek zkoumán pomocí SEM. Většina prášku je opravdu složena z ostrohranných zrn s velikostí pod 100 nm. Tato zrna tvoří shluky, které dosahují velikosti přibližně 5 μm (viz obr. 10). Dále byly v prášku nalezeny globulární částice, které dosahují velikosti až několik desítek mikrometrů (viz obr. 11). Tato zrna mají výrazně členitý povrch (viz obr. 12). Po chemické stránce se ale stále jedná o čistý CaTiO<sub>3</sub>.

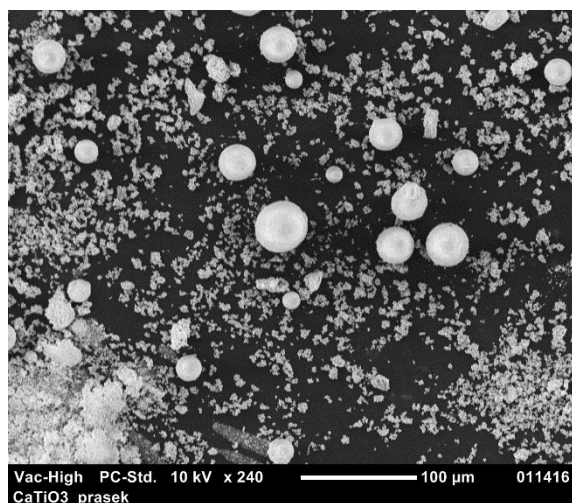
Tab. 15: Vlastnosti prášku CaTiO<sub>3</sub> [39].

relativní atomová hmotnost [g·mol <sup>-1</sup> ]	velikost částic [nm]	hustota [g·cm <sup>-3</sup> ]	čistota prášku
135,94	≤ 100	3,98	99%

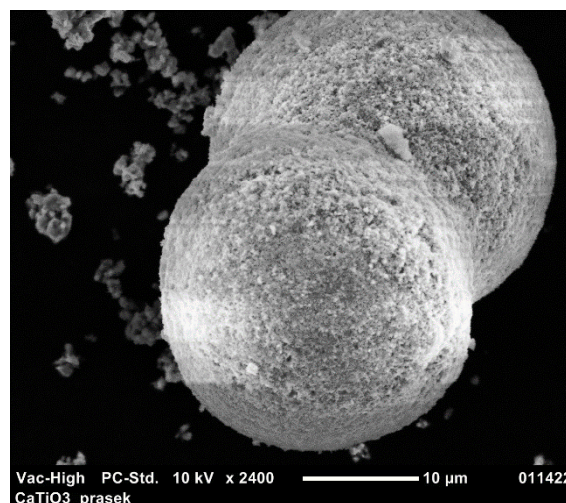




Obr. 10: SEM snímek shluků částic prášku  $\text{CaTiO}_3$ .



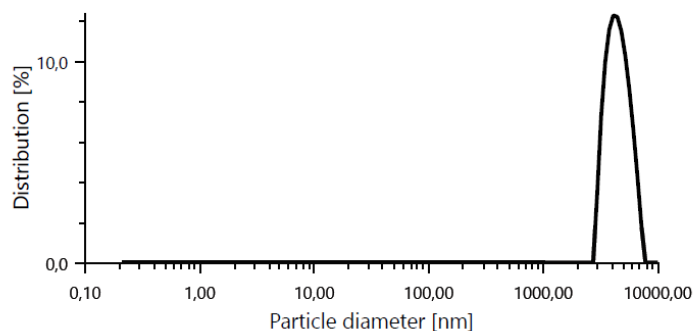
Obr. 11: Částice prášku  $\text{CaTiO}_3$  o různé velikosti.



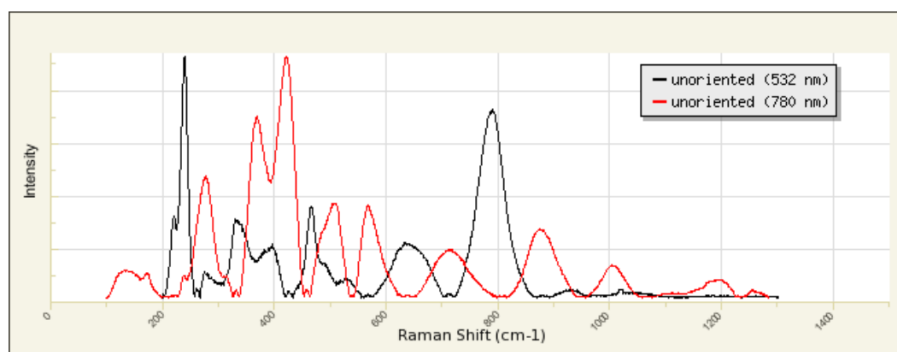
Obr. 12: Porézní povrch velkých zrn prášku  $\text{CaTiO}_3$ .

Pro další zkoumání zrnitosti byl prášek rozmíchán v ethanolu a pomocí DLS metody byla zkoumána velikost částic. Z měření vyplývá, že průměrná velikost zrn se pohybuje kolem  $6,1 \mu\text{m}$  (viz obr. 13). To potvrzuje zjištění, že nanočástice tvoří shluky, ale i výskyt větších globulárních zrn, která byla pozorována pomocí SEM. Prášek tedy nesplňuje předepsanou zrnitost uváděnou výrobcem. To ale nijak nebrání jeho použití k depozici na titanový substrát.

Z Ramanovy spektroskopie je při zkoumání částic  $\text{CaTiO}_3$  získáno spektrum zobrazené na obrázku 14. Z tohoto spektra je patrný intenzivní pík o frekvenci  $247 \text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá vibračním vazby O-Ti-O. Této vazbě dále odpovídají frekvence  $180 \text{ cm}^{-1}$ ,  $226 \text{ cm}^{-1}$ ,  $286 \text{ cm}^{-1}$  a  $337 \text{ cm}^{-1}$ . Pík o frekvenci  $471 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá vazbě Ti-O<sub>3</sub> a pík o frekvenci  $155 \text{ cm}^{-1}$  vazbě Ca-TiO<sub>3</sub>. Celé spektrum tedy odpovídá krystalické orthorombické mřížce  $\text{CaTiO}_3$  [49].

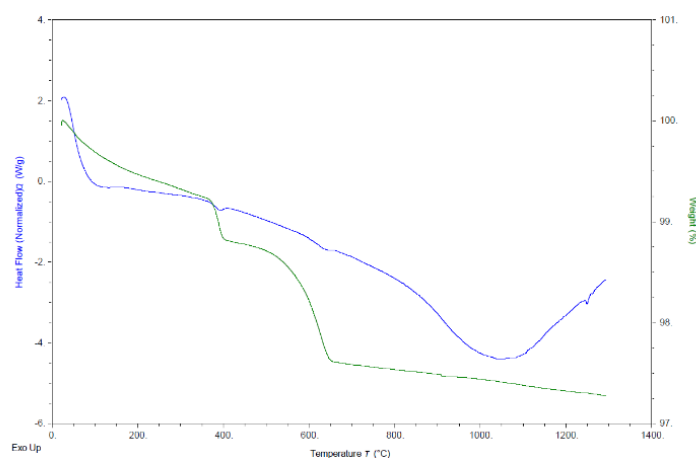


Obr. 13: Záznam z měření velikosti částic prášku CaTiO<sub>3</sub> pomocí DLS analýzy.



Obr. 14: Ramanovo spektrum krystalické fáze CaTiO<sub>3</sub> [40].

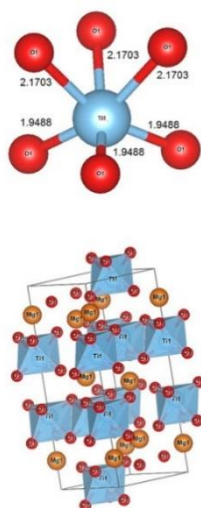
Prášek CaTiO<sub>3</sub> byl analyzován metodou DTA. Termogravimetrická a diferenciální termická analýza probíhaly ohřevem z pokojové teploty na teplotu 1300 °C. Ohřev probíhal za přítomnosti vzduchu rychlostí 10 °C/min. Výsledné křivky jsou na obrázku 15. Z měření je patrné, že prášek CaTiO<sub>3</sub> je lehce hydrofobický. Hmotnostní úbytek dosáhl 2,75 %. Na křivce teplotního toku (modrá křivka) můžeme pozorovat odpaření vody vázané na povrchu, poklesem při zvyšování teploty do 100 °C. Endotermický pík na teplotě 400 °C, který doprovázel úbytek hmotnosti je spojený s rozkladem OH vazeb. Výrazný pokles křivky do teploty přibližně 1050 °C je projevem sinterování prášku. Celkově lze titaničitán vápenatý označit jako stabilní.



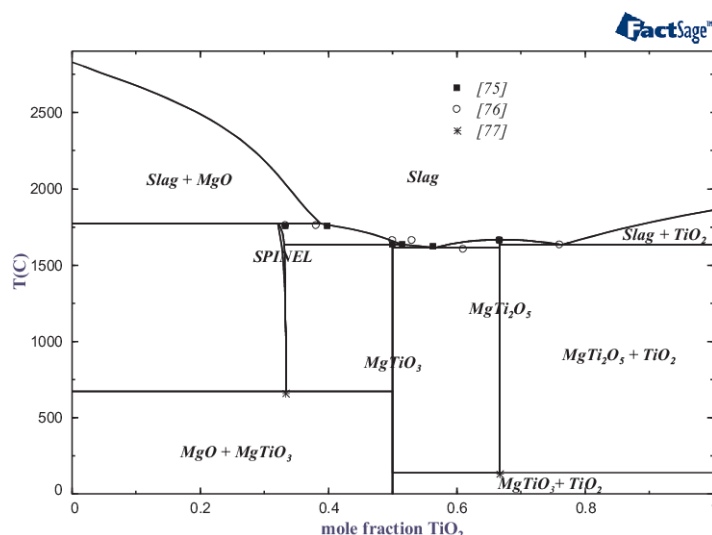
Obr. 15: Termogravimetrická a diferenční termická analýza prášku CaTiO<sub>3</sub>. Zelenou barvou je znázorněn hmotnostní úbytek, modrou barvou je znázorněn průběh změn v teplotním toku.

### 6.3. MgTiO<sub>3</sub>

Druhým materiálem použitým ke zvýšení bioaktivity povrchu titanového vzorku je titaničitan hořečnatý. Minerologicky bývá nazýván geikielit a tvoří trigonální krystalovou mřížku (viz obr. 16). MgTiO<sub>3</sub> je stabilní fází binární soustavy MgO a TiO<sub>2</sub> (viz obr. 17).



Obr. 16: Strukturální znázornění titaničitanu hořečnatého, trigonální mřížka [37].



Obr. 17: Binární diagram MgO a TiO<sub>2</sub> [41].

Pro depozici byl opět vyroben depoziční terč o stejných rozměrech, tedy průměr 10 mm a výšce 2-3 mm. Polotovarem pro výrobu terče je prášek od firmy Alfa-Aesar. Prášek je bez zápachu, má bílou barvu a je nerozpustný ve vodě. Vlastnosti materiálu jsou shrnuty v tabulce 16. I tento prášek byl pro ověření zrnitosti blíže zkoumán. V tomto případě byla potvrzena zrnitost pozorováním na SEM. Výrobce udává, že zrna dosahují maximálně velikost 2 μm, což je patrné z obrázku 18, kde můžeme pozorovat jednotlivá ostrohranná zrna titaničitanu hořečnatého.

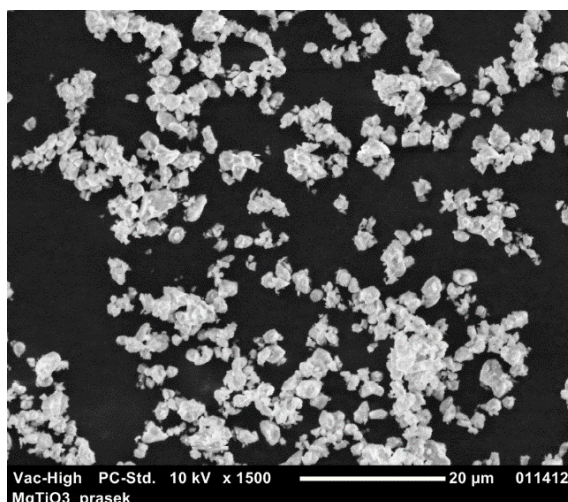
Tab. 16: Vlastnosti prášku MgTiO<sub>3</sub> [42].

relativní atomová hmotnost [g·mol <sup>-1</sup> ]	velikost částic [nm]	hustota [g·cm <sup>-3</sup> ]	čistota prášku
120,169	≤ 2000	3,36	99%

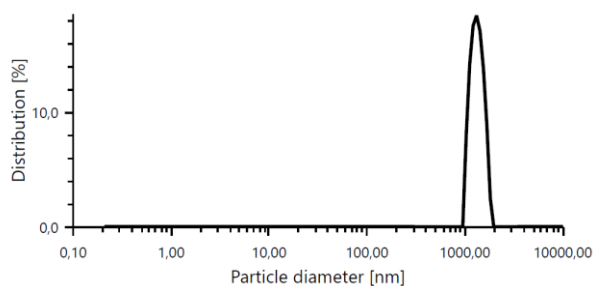
Prášek byl opět rozmíchán v ethanolu. Z měření DLS metodou vyplývá, že průměrná velikost zrn se pohybuje kolem 1,97 μm (viz obr. 19). To potvrzuje, že zrna titaničitanu hořečnatého tvoří kompaktní shluky a potvrzuje to zrnitost udávanou výrobcem.

Z Ramanovy spektroskopie je při zkoumání částic MgTiO<sub>3</sub> získáno spektrum zobrazené na obrázku 20. Na tomto spektru jsou výrazné píky při frekvencích 284 cm<sup>-1</sup>, 398 cm<sup>-1</sup>, 486 cm<sup>-1</sup> a 715 cm<sup>-1</sup>, které korespondují s vibracemi vazby Ti-O. Další píky odpovídající frekvencím 224 cm<sup>-1</sup>, 307 cm<sup>-1</sup>, 328 cm<sup>-1</sup> a 353 cm<sup>-1</sup> odpovídají vazbě Mg-Ti. Celé spektrum odpovídá trigonální mřížce titaničitanu hořečnatého [43].

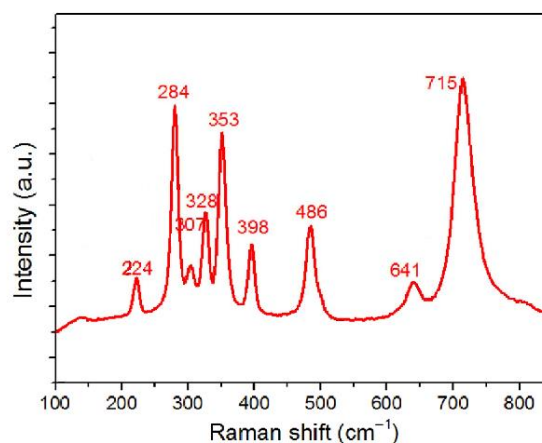




Obr. 18: Zrna prášku MgTiO<sub>3</sub>.

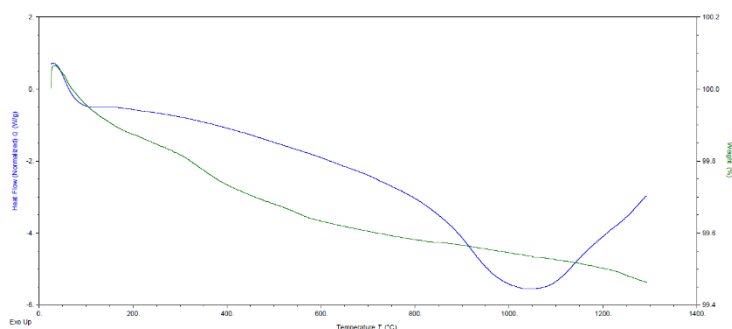


Obr. 19: Záznam z měření velikosti částic prášku MgTiO<sub>3</sub> pomocí DLS analýzy.



Obr. 20: Ramanovo spektrum krystalické fáze MgTiO<sub>3</sub> [44].

Prášek MgTiO<sub>3</sub> byl také analyzován metodou DTA. Rychlost ohřevu byla 10 °C/min až do teploty 1300 °C. Ohřev probíhal za přítomnosti vzduchu. Z křivek zobrazených na obr. 21 je patrné, že hmotnostní úbytek je velice malý, pouhých 0,55 %. Pokles křivky teplotního toku při teplotě 100 °C je spojený s odpařením vody vázané na povrchu částic, ale prášek je jen málo hydrofobický. Vody na povrchu částic bylo navázáno jen velmi malé množství. Další výrazný pokles teplotního toku je spojený s procesem sinterování. Tento endotermický jev dosahuje nejnižšího bodu při teplotě 1050 °C. Prášek MgTiO<sub>3</sub> lze označit za stabilní.

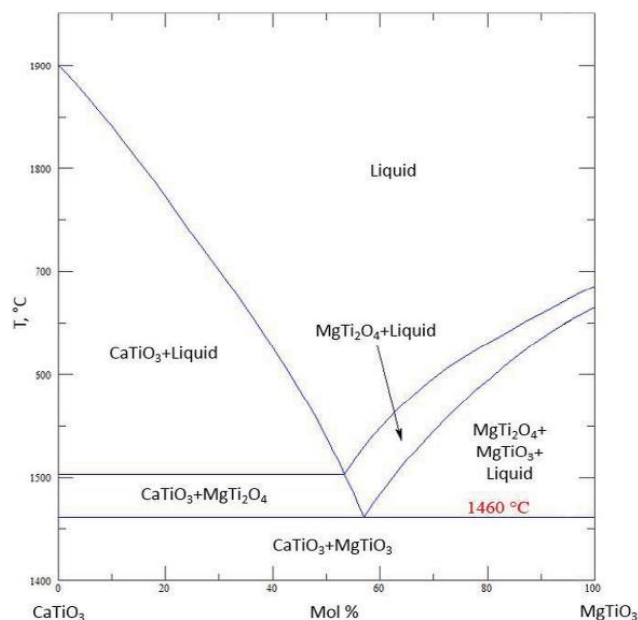


Obr. 21: Termogravimetrická a diferenční termická analýza prášku  $MgTiO_3$ . Zelenou barvou je znázorněn hmotnostní úbytek, modrou barvou je znázorněn průběh změn v teplotním toku.

## 6.4. Směs $CaTiO_3$ a $MgTiO_3$

Třetí variantou bylo použití směsi obou prášků. Jednalo se o směs v molárním poměru 1:1. Vlastnosti směsi jsou přímo závislé na vlastnostech obou složek. S ohledem na velikost částic obou samostatných prášků můžeme tvrdit, že směs obsahuje jednotlivá zrna v řádu jednotek mikrometrů a shluky nanočástic. Oba prášky byly před lisováním depozičního terče důkladně promíchány v achátové misce. Oproti samostatným práškům byla soudržnost depozičního terče po vyhlisování horší, ale i přesto dostatečná, aby bylo s výliskem možné manipulovat pomocí pinzety.

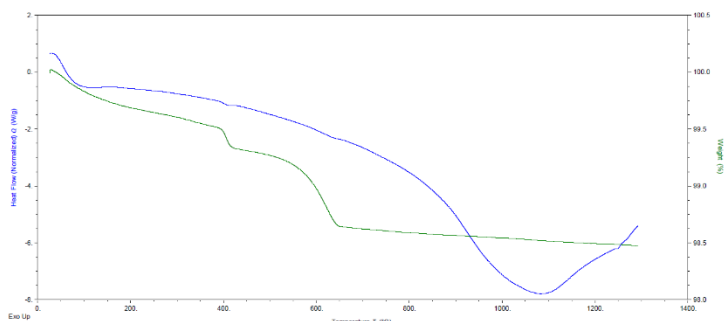
Na základě binárního diagramu  $CaTiO_3$  a  $MgTiO_3$  (viz obr. 22) je patrné, že za rovnovážných podmínek spolu tyto dva titaničitany tvoří heterogenní směs. Působení laseru, ale způsobuje nerovnovážné podmínky, což by mohlo vést k tvorbě jedné společné fáze. Ta by se mohla vytvářet při procesu desublimace částic depozičního terče.



Obr. 22: Binární diagram  $CaTiO_3$  a  $MgTiO_3$  [45].

Směs  $CaTiO_3$  a  $MgTiO_3$  byla analyzována pomocí DTA. Prášek byl zahříván na vzduchu rychlostí  $10\text{ °C/min}$  až do teploty  $1300\text{ °C}$ . Na obrázku 23 jsou znázorněny naměřené křivky. Hmotnostní úbytek byl  $1,5\%$ . Pokles teplotního toku při teplotě  $100\text{ °C}$  je projevem odpaření

vody vázané na povrchu částic. Při teplotě 400 °C je patrný malý endotermický pokles, který odpovídá rozkladu OH vazeb. Nejvýraznější endotermický pokles vrcholí při teplotě 1050 °C což je projev sintrování částic prášku.



Obr. 23: Termogravimetrická a diferenční termická analýza směsi prášků  $\text{CaTiO}_3 + \text{MgTiO}_3$ . Zelenou barvou je znázorněn hmotnostní úbytek, modrou barvou je znázorněn průběh změn v teplotním toku.

## 7. Laserová depozice

Depozice titaničitanů na povrch vzorků byla provedena ve dvou variantách. Polovina vzorků byla deponována ve vakuu přímo na substrát. Pro druhou část vzorků byla pomocí laseru vytvořena koloidní disperze titaničitanů v ethanolu.

Pro depozici titaničitanů byla metoda laserové ablace zvolena z několika důvodů. Použitý laser je poměrně malé zařízení, které je pro použití v laboratorních podmínkách vhodné. S ohledem na různorodost materiálů, které mohou být deponovány, je tato metoda poměrně univerzální. Pro laserovou ablaci není při depozici problém ani vysoká teplota tání deponovaných materiálů. Částice depozičního terče po kontaktu s laserovým paprskem desublimují.

Depozice ve vakuu byla zvolena, protože touto metodou je možné připravovat mikro i nano částice, které vytváří adhezivní film na substrátu. Depozice v ethanolu byla zvolena pro otestování adsorpčních schopností substrátů.

### 7.1. Depozice ve vakuu

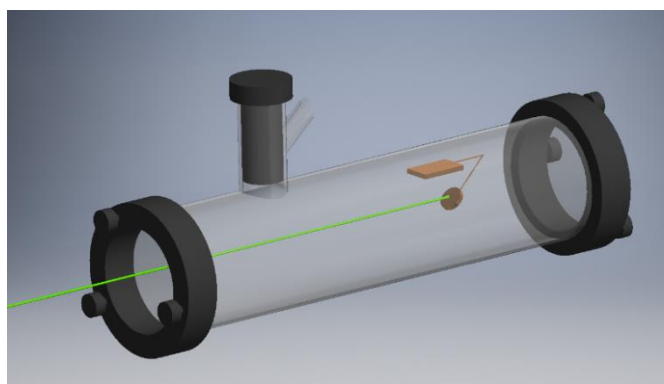
Aparatura pro laserovou ablaci se skládá z laseru, fokusační čočky, vakuového reaktoru, depozičního terče, vzorku a difúzní vakuové pumpy. K depozici titaničitanů byl použit laser Q-smart 850. Jedná se o pevnolátkový pulsní Nd: YAG laser. Samotný laser lze modulovat a tím měnit vlnovou délku záření. Základní vlnová délka záření je 1064 nm, ale připojením příslušného modulu lze generovat záření o vlnových délkách 532 nm, 355 nm, 266 nm a 213 nm. Příklad je zobrazen na obrázku 24.



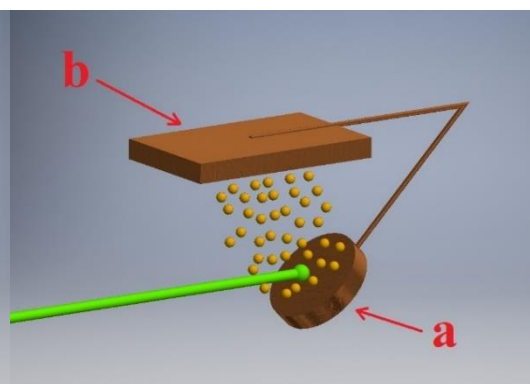
Obr. 24: Pevnolátkový pulsní Nd:YAG laser, Q-smart 850 [46].

Vakuový reaktor je vytvořený z několika demontovatelných částí, schéma reaktoru je znázorněno na obrázku 25. Tělo reaktoru je z pyrexového skla, které je odolné vůči teplotním šokům. Tento tubus má teflonový zavzdušňovací ventil, pomocí kterého je po dokončení depozice obnoven atmosférický tlak. V zadní části reaktoru je držák, kterým je uchycen vzorek a depoziční terč. Tubus je na obou stranách uzavřen pomocí víček z borosilikátového skla, které je dobře transparentní. Těsnost víček zajišťuje podložení těsnícími kroužky z fluorouhlíkového kaučuku.

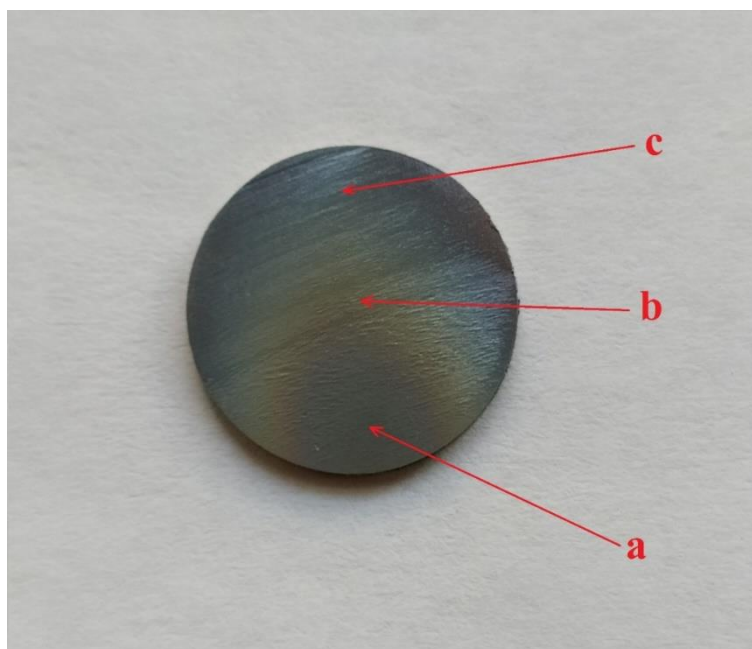
Depozice je prováděna při vysokém vakuu, kterého je dosaženo dvoustupňovým vakuováním. Nejprve je použita k předčerpání vakuová olejová pumpa, pomocí které je dosaženo tlaku pod 100 Pa a následně je pomocí turbomolekulární pumpy dosaženo pracovního tlaku  $10^{-2}$  Pa. Proces depozice je prováděn laserem o vlnové délce 355 nm a energii 230 mJ. Depoziční terč je od fokusační čočky vzdálený 150 mm. Vzorek je v reaktoru uložen pod úhlem zhruba  $50^\circ$  vzhledem k deponované rovině terče. Zvolená doba depozice jednoho vzorku je 5 minut. V blízkosti depozičního terče je oblast s vysokou koncentrací deponovaných částic. Ty jsou z terče rozprašovány do okolí (viz obr. 26). Na vzorek tak deponovat dopadá ve směru osy reaktoru. To způsobuje rozdílnou koncentraci nanesených částic napříč deponovaným vzorkem. Rozdílná koncentrace deponátu je pozorovatelná i pouhým okem (viz obr. 27).



Obr. 25: Schématický model vakuového reaktoru pro laserovou ablací.



Obr. 26: Schématické znázornění tvorby plazmatického oblaku. a) terč pro ablativní depozici; b) substrát pro depozici.



Obr. 27: Oblasti s rozdílnou koncentrací deponovaných částic po depozici ve vakuu. a) oblast s nejvyšší koncentrací depozitu (nejblíže depozičnímu terči); b) oblast o střední koncentraci depozitu; c) oblast s nejnižší koncentrací deponovaných částic (nejdále od depozičního terče).

## 7.2. Depozice v ethanolu

Aparatura v této variantě je mnohem jednodušší. Skládá se pouze z laseru, fokusační čočky a reaktoru s depozičním terčem. Použitý laser je stejný, jako v případě depozice ve vakuu. Depoziční terč je umístěn od fokusační čočky ve vzdálenosti 75 mm. K utěsnění reaktoru jsou použita teflonová těsnění a borosilikátová skla, kvůli dobré transparentnosti.

Proces depozice v ethanolu je prováděn po dobu 60 minut. Pomocí pulzů laseru dochází k depozici terče přímo do ethanolu. Zde dochází po odpaření částic z terče přímo k tvorbě koloidní disperze nanočástic v ethanolu.

### 7.2.1. Aplikace koloidní disperze

Takto připravená koloidní disperze je aplikována na hladké vzorky metodou odpaření. Na hladký vzorek Ti GR2 je nanášeno množství disperze, které odpovídá milimetru výšky. Při zvýšené teplotě 60 °C je provedeno odpaření ethanolu. Po odpaření ethanolu dojde k usazení částic kolmo na povrch vzorku, což umožňuje jejich následnou analýzu.

Aplikace na texturované vzorky je prováděna odlišnou metodou. Texturovaný vzorek je ponořen na 24 hodin do kádinky s koloidní disperzí nanočástic. Po stanovené době je vzorek ponechán na vzduchu, aby došlo k odpaření ethanolu. Tímto způsobem by mělo dojít k funkcionalizaci povrchu pomocí adsorpce. Tento způsob umožňuje připravovat v roztoku několik vzorků najednou.

## 8. Charakterizace vzniklých depozitů

K potvrzení výskytu částic depozitu na povrchu všech vzorků byly použity metody skenovací elektronové mikroskopie. Na povrchu hladkých vzorků jsou při použití SEM viditelné nanočástice vzniklé jak ve vakuu, tak v ethanolu. Při zvětšení 5000x byly pozorovány mikro i nanočástice deponovaných titaničitanů. Při detekci částic titaničitanů na texturovaných vzorcích, ale dochází k nabíjení členitého povrchu vzorku natolik, že nelze rozlišit částice Ti a TiO<sub>2</sub> od částic depozitu. Proto je zapotřebí použít metodu EDX. Ve všech zkoumaných případech byl pomocí EDX analýzy potvrzen výskyt depozitu i na texturovaných vzorcích.

Vzorky byly dále zkoumány pomocí Ramanovy spektroskopie, aby bylo zhodnoceno fázové složení depozitu. U koloidní disperze nanočástic v ethanolu byla použita metoda DLS pomocí které byl hodnocen zeta potenciál disperze, a velikost částic v ethanolu.

Postupně byly pozorovány všechny kombinace vzorků (viz tabulka 17). Na základě pozorování jsou v závěru porovnány rozdíly jednotlivých kombinací.

Tab. 17: Kombinace vstupních faktorů jednotlivých vzorků.

	hladký			texturovaný		
vakuu	CaTiO <sub>3</sub>	MgTiO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub> +MgTiO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub>	MgTiO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub> +MgTiO <sub>3</sub>
ethanol	CaTiO <sub>3</sub>	MgTiO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub> +MgTiO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub>	MgTiO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub> +MgTiO <sub>3</sub>

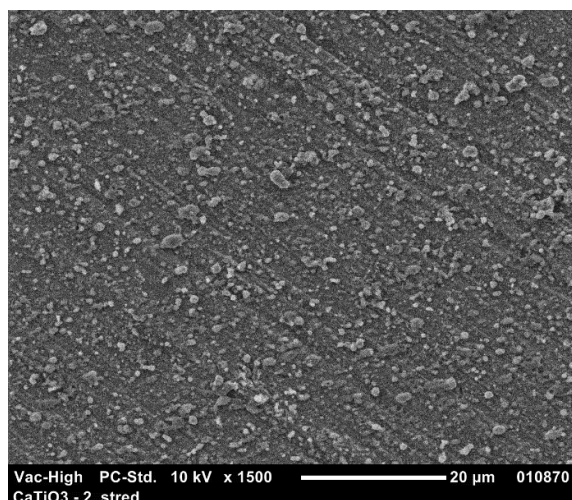
### 8.1. CaTiO<sub>3</sub> – Laserová ablace ve vakuu na hladký povrch

Na povrchu hladkého vzorku lze i pouhým okem pozorovat oblasti s rozdílnou koncentrací depozitu (viz obr. 27). Největší koncentrace deponovaných částic na povrchu vzorku se vyskytuje v oblasti nejbližší depozičnímu terči. S rostoucí vzdáleností od terče se koncentrace deponovaných částic zmenšuje.

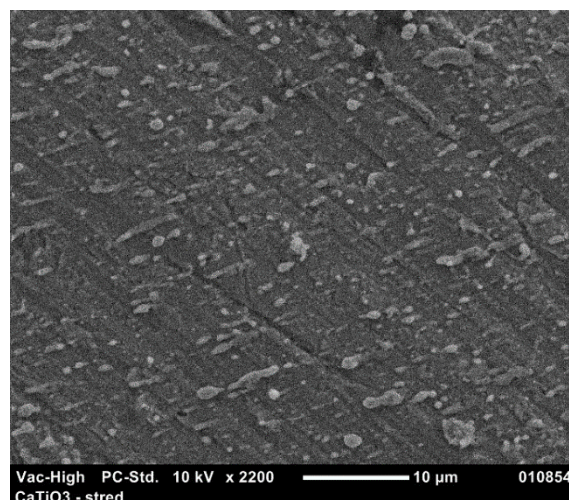
V oblasti s nejvyšší hustotou se nejčastěji vyskytují globulární zrna do velikosti jednotek mikrometrů (viz obr. 28). Pravděpodobnou příčinou globulárního tvaru je způsob vzniku těchto částic. Částice v této oblasti vzorku vznikají přímou desublimací.

V oblastech, které jsou od depozičního terče vzdálenější, dochází k tvorbě částic transformací přes kapalnou fázi. Na povrch vzorku dopadá tuhnuocí tavenina, což přímo ovlivňuje tvar těchto částic. Částice titaničitanu mají protáhlý tvar ve směru dopadu a jsou rozprostřeny dále od sebe (viz obr. 29). Většina pozorovaných částic dosahuje velikosti jednotek mikrometrů, ale pozorovány jsou i menší deformované částice.





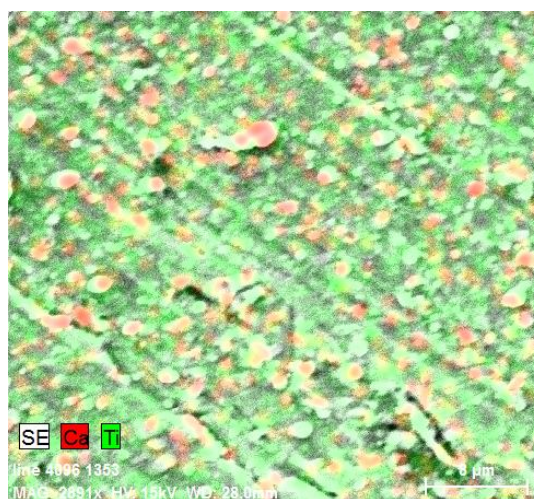
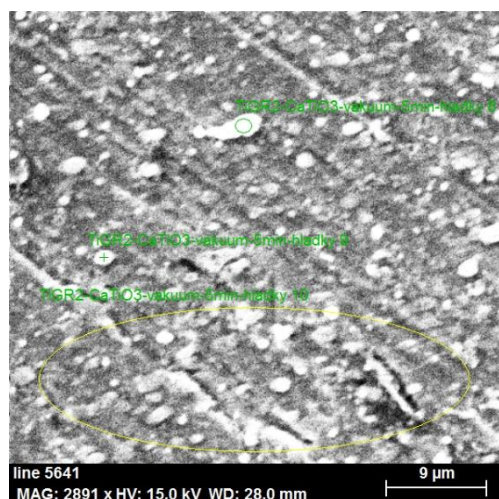
Obr. 28: SEM snímek globulárních částic depozitu  $\text{CaTiO}_3$  na hladkém vzorku. Oblast s vysokou koncentrací depozitu (blízko depozičnímu terči).



Obr.29: SEM snímek podlouhlých částic depozitu  $\text{CaTiO}_3$  na povrchu hladkého vzorku. Oblast vzdálená od depozičního terče.

Pomocí EDX analýzy bylo zjištěno, že u vzorků s depozicí titaničitanu vápenatého ve vakuu bylo průměrně dosaženo koncentrace vápníku 5,96 at. %. Rozptyl naměřených hodnot EDX analýzou se pohybuje v intervalu od 1,5 % do 12,9 %. Šíře intervalu je způsobena rozdílnou velikostí částic depozitu. Při detekci nanočástic je výsledná hodnota nalezeného vápníku při měření menší než při detekci zrna v řádu jednotek mikrometrů. Pro potvrzení výskytu vápníku v depozitu jsou ale naměřené údaje dostatečně průkazné.

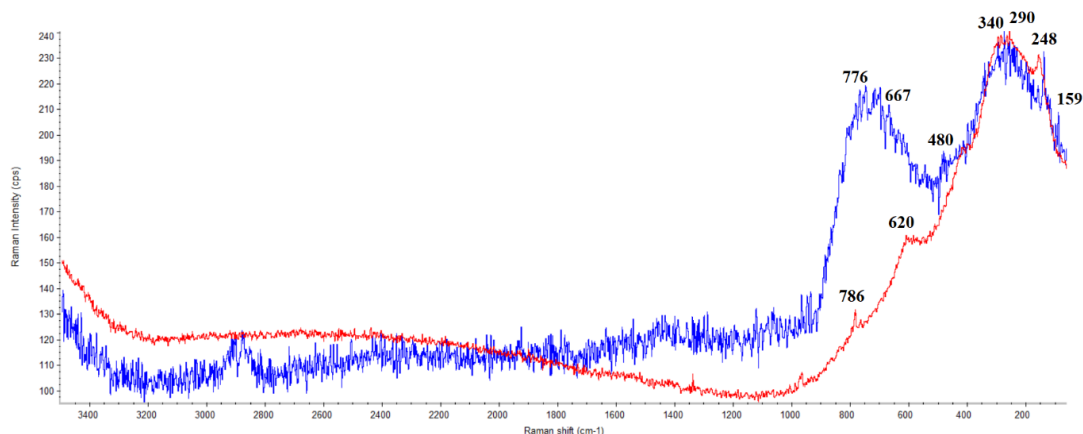
Na obrázku 30 jsou na elementárním mapování červeně znázorněny částice obsahující vápník a zelenou barvou je znázorněn podklad obsahující titan (čistý titan a  $\text{TiO}_2$ ). Rozmístění nanočástic je na povrchu vzorku heterogenní v závislosti na pozorované oblasti vzorku (viz obr. 27). Pokud ale pozorujeme jednotlivé oblasti samostatně, je rozložení částice obsahujících vápník homogenní.



Obr. 30: Hladký vzorek měřený EDX analýzou. Vlevo morfologie částic depozitu, vpravo červeně znázorněny částice depozitu obsahující vápník (elementární mapování).

K dalšímu zhodnocení částic depozitu byla provedena na vzorcích Ramanova spektroskopie (obr. 31). Dle tvaru spekter se převážně jedná o amorfni částice. V případě červeného spektra je výrazná intenzita píky o frekvenci  $290 \text{ cm}^{-1}$  způsobena přednostní orientací vůči paprsku přístroje. U modrého spektra mají vysokou intenzitu píky o frekvencích

$290\text{ cm}^{-1}$  a  $776\text{ cm}^{-1}$ . Píky obou naměřených spekter tedy odpovídají vzorovému spektru  $\text{CaTiO}_3$  (viz obr 14). Amorfní stav je u těchto částic očekávaný, uvážíme-li vysokou rychlost ochlazování při jejich vzniku.



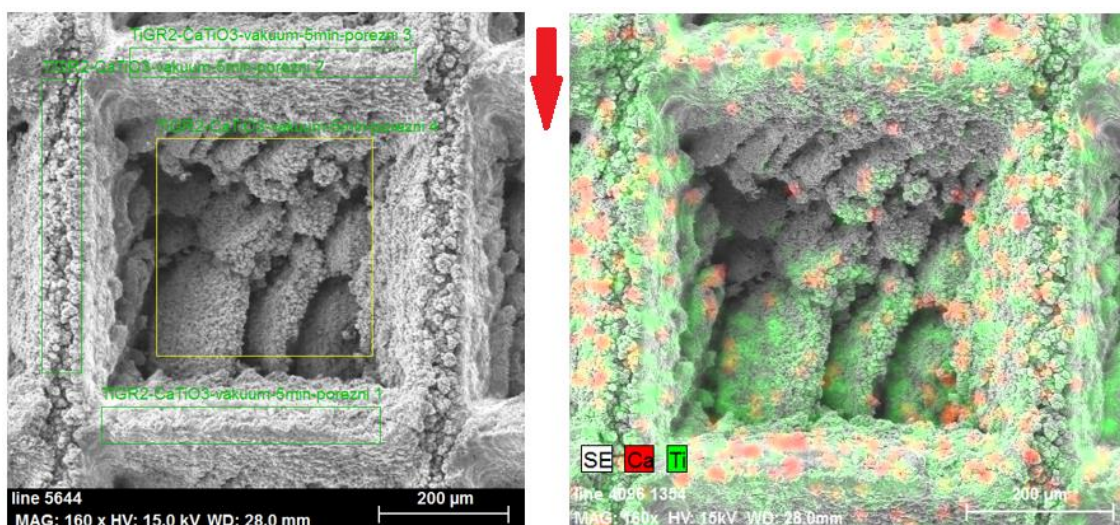
Obr. 31: Ramanova spektra částic depozitu  $\text{CaTiO}_3$ . Částice vznikaly ablací ve vakuu. Modré spektrum odpovídá amorfnímu titaničitanu vápenatému. Červené spektrum odpovídá převážně amorfnímu titaničitanu vápenatému s přednostní orientací vůči pozorovacímu paprsku.

## 8.2. $\text{CaTiO}_3$ – Laserová ablace ve vakuu na texturovaný povrch

Při pozorování povrchu texturovaných vzorků po depozici není možné pomocí SEM rozeznat částice depozitu od morfologie povrchu. Na povrchu se vyskytují oxidy titanu, které se při pozorování metodou SEM značně nabíjí. Pro potvrzení výskytu vápníku v depozitu je zapotřebí EDX analýza.

EDX analýza odhalila výskyt vápníku převážně na hranách textury a částečně i v dutinách texturované mřížky (viz obr. 32). Depozit se vyskytuje hlavně na plochách vhodně orientovaných k depozičnímu terči. Nadeponováno je zhruba 75 % povrchu vzorku. Depozit nebyl detekován ve větším množství pouze na vnitřních stěnách, které byly při depozici zastíněny stěnou mřížky směrem k depozičnímu terči. Dle měření dosahuje koncentrace vápníku na povrchu texturovaných vzorků průměrné hodnoty 1,02 at. %. Naměřené hodnoty se pohybují v rozmezí intervalu od 0,23 % do 2,55 %.





Obr. 32: Texturovaný vzorek měřený EDX analýzou. Vlevo textura po depozici, vpravo červeně znázorněny částice depozitu obsahující vápník (elementární mapování). Šipka značí směr dopadu částic při laserové ablaci ve vakuu.

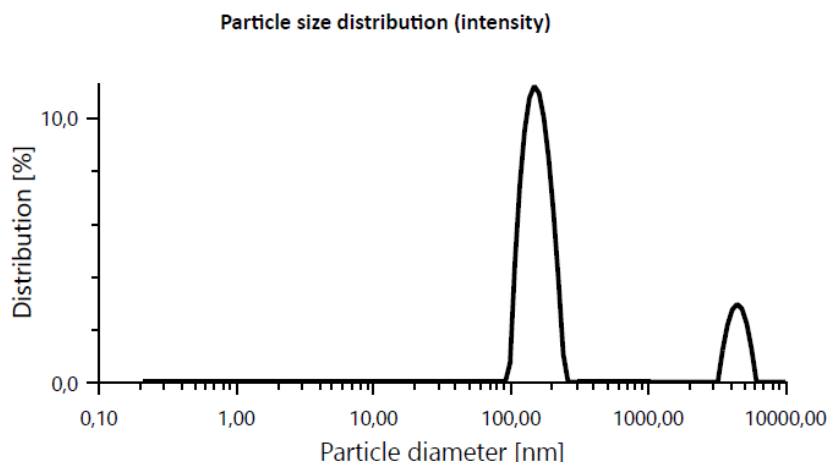
### 8.3. $\text{CaTiO}_3$ – Laserová ablace v ethanolu na hladký povrch

Pomocí laserové ablace v ethanolu byla připravena koloidní disperze. Za účelem analýzy získaných částic byla disperze odpařena na hladký povrch. Dále byla testována schopnost adsorpce získaných částic na texturované povrchy. Pro ověření vlastností vyrobené disperze byly zhotoveny dvě dávky. Na oba povrchy (hladký a texturovaný) byla vždy aplikována stejná disperze.

Před samotnou aplikací na jednotlivé vzorky, byla zkoumána disperze částic  $\text{CaTiO}_3$  v ethanolu pomocí DLS. U první dávky disperze byla průměrná velikost částic 193 nm. Měřením bylo dále zjištěno, že v ethanolu se vyskytují dvě velikostní frakce částic (viz obr. 33). Zhruba 85 % částic dosahuje průměrné velikosti 156 nm a zbylých 15 % částic velikostně odpovídá přibližně 4,5  $\mu\text{m}$ . Polydisperzní index byl u této dávky 11,6 %. To znamená, že rozptyl naměřených velikostí není příliš veliký. Většina částic se blíží udávaným průměrným hodnotám.

U druhé dávky disperze dosahovala průměrná velikost vytvořených částic 311 nm. Opět byly v disperzi detekovány dvě velikostní frakce částic. Tentokrát bylo zastoupení rovnoměrnější. Zhruba 44 % částic dosahuje průměrné velikosti 187 nm a 56 % částic dosahuje průměrně 9,9  $\mu\text{m}$ . V tomto případě byla hodnota polydisperzního indexu 23,5 %. To značí, že disperze obsahuje více částic s rozdílnou velikostí, ze kterých je následně vypočítána průměrná velikost.

Zeta potenciál naměřený u prvního vzorku dosahoval hodnoty 25,8 mV. U druhé dávky disperze byla naměřena hodnota 34,1 mV. Chování obou dávek disperze vykazuje podobný trend. Obě disperze se tedy pohybují na hranici počáteční nestability. To znamená, že může docházet k interakcím mezi částicemi. Je velice pravděpodobné, že nanočástice tak mohou tvořit shluky v řádu jednotek mikrometrů, ale neměly by se vytvářet výrazně větší shluky.



Obr. 33: Distribuce velikosti částic vzniklých laserovou ablací  $\text{CaTiO}_3$  v ethanolu.

Měření byla na disperzi zopakována po 24 hodinách a naměřené výsledky potvrzují, že částice v ethanolu spolu interagují jen minimálně a zachovávají si svoji velikost (tedy netvoří výrazně větší shluky). To znamená, že disperze nemusí být aplikována ihned po výrobě, ale bude možné ji připravit i s větším časovým odstupem před samotnou aplikací. Aplikace na vzorky je prováděna dvěma způsoby.

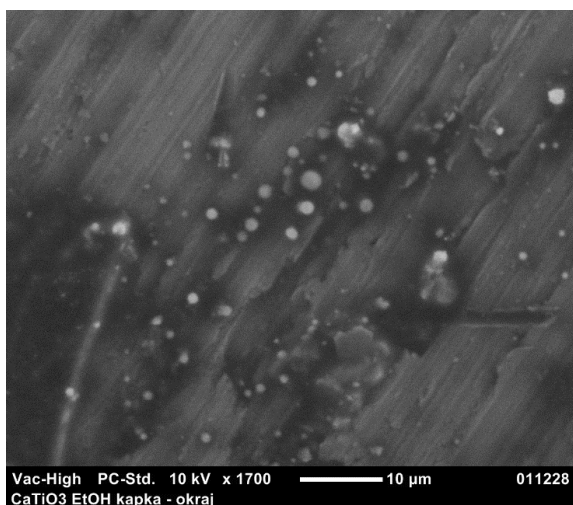
Hladký vzorek byl ponořen do disperze tak, že nad povrchem vzorku byl 1 mm výšky disperze. Při pozorování na SEM se ale ukázalo, že tento objem disperze je až příliš velký a na povrchu vzorku dojde k vytvoření mnoha vrstev částic na sobě, které se značně nabíjejí a tato silná vrstva neumožňuje pozorování individuálních částic. Tento postup by sice zajistil nanesení velkého množství částic na povrch vzorku, ale poté by byly hladké vzorky nesrovnatelné se vzorky texturovanými. Pro pozorování morfologie jednotlivých částic je tedy lepší mít částice pouze v jedné vrstvě přímo na titanovém podkladu. Proto byla zvolena jiná aplikační metoda.

Na hladký vzorek byla disperze nakapána pomocí pipety. Takto došlo k pokrytí celého povrchu nejnižší možnou vrstvou disperze. Částice rozptýlené v ethanolu tak působením gravitace volně klesaly na povrch vzorku. Odpaření ethanolu bylo provedeno při teplotě 60 °C. Tato teplota by neměla nijak ovlivnit částice depozitu, ale pouze urychlit vypařování.

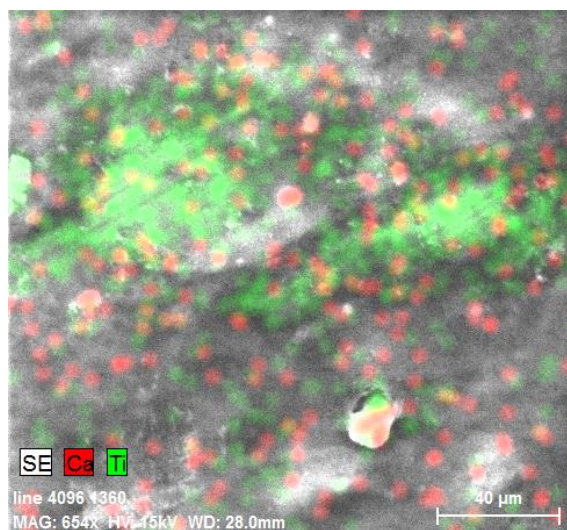
Pomocí SEM můžeme pozorovat, že částice depozitu jsou převážně globulární a dosahují velikosti v řádu stovek nanometrů a jednotek mikrometrů (viz obr. 34 a 35). EDX analýzou byla průměrná hodnota vápníku v depozitu vyčíslena na hodnotu 1,65 at. %. Naměřeny byly hodnoty v rozmezí od 0,1 % do 7,25 %. Rozdíly v měření opět korespondují s velikostí měřených částic depozitu (u měření větších zrn byla naměřená koncentrace vápníku větší).

Zkoumání částic pomocí Ramanovy spektroskopie bohužel nebylo možné, protože velikost většiny částic se pohybuje pod rozlišovací schopností přístroje. Proto byly částice depozitu pozorovány pomocí HRTEM a ze snímků je patrné, že ablací v ethanolu vznikají globulární částice o velikosti desítek nanometrů (viz obr. 36). U některých částic bylo možné pozorovat vnitřní uzavřené dutiny, což znamená, že při vzniku tvoří některé částice kulové obálky. Na HRTEM byla ještě změřena elektronová difrakce depozitu. Ze získaných difraktogramů (viz obr. 37) je patrné, že depozit má částečné uspořádání, ale stále se jedná o převážně amorfní strukturu, proto není možné určit krystalografickou mřížku vzniklých částic.

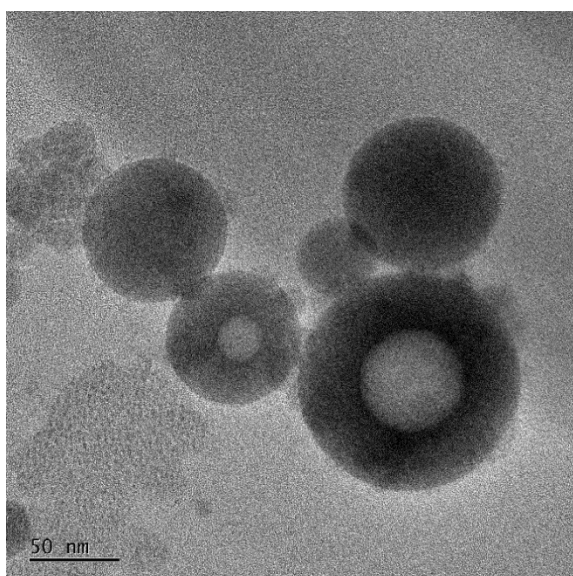




Obr. 34: SEM snímek globulárních částice depozitu  $\text{CaTiO}_3$  na povrchu hladkého vzorku.



Obr. 35: Hladký vzorek na EDX analýze (elementární mapování), červeně částice depozitu obsahující vápník, zeleně znázorněn výskyt titanu.



Obr. 36: Globulární částice depozitu  $\text{CaTiO}_3$  vytvořené ablací v ethanolu pozorované pomocí HRTEM.

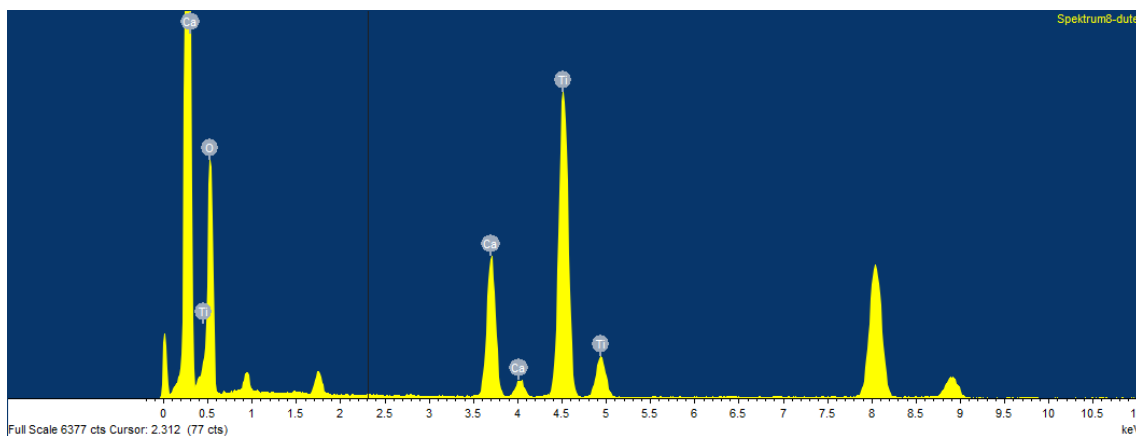


Obr. 37: Difraktogram částic depozitu  $\text{CaTiO}_3$  naměřený pomocí elektronové difrakce na HRTEM.

Pomocí EDS analýzy (viz obr. 38) bylo změřeno chemické složení globulárních částic. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 18. Chemické složení odpovídá titaničitanu vápenatému.

Tab. 18: Zastoupení chemických prvků v částicích depozitu  $\text{CaTiO}_3$ .

chemický prvek	atomová %	hmotnostní %
Ti	24,11	43,95
Ca	10,74	16,39
O	65,15	39,66



Obr. 38: Spektrogram naměřený EDS analýzou na depozitu  $\text{CaTiO}_3$  vyrobeném ablací v ethanolu.

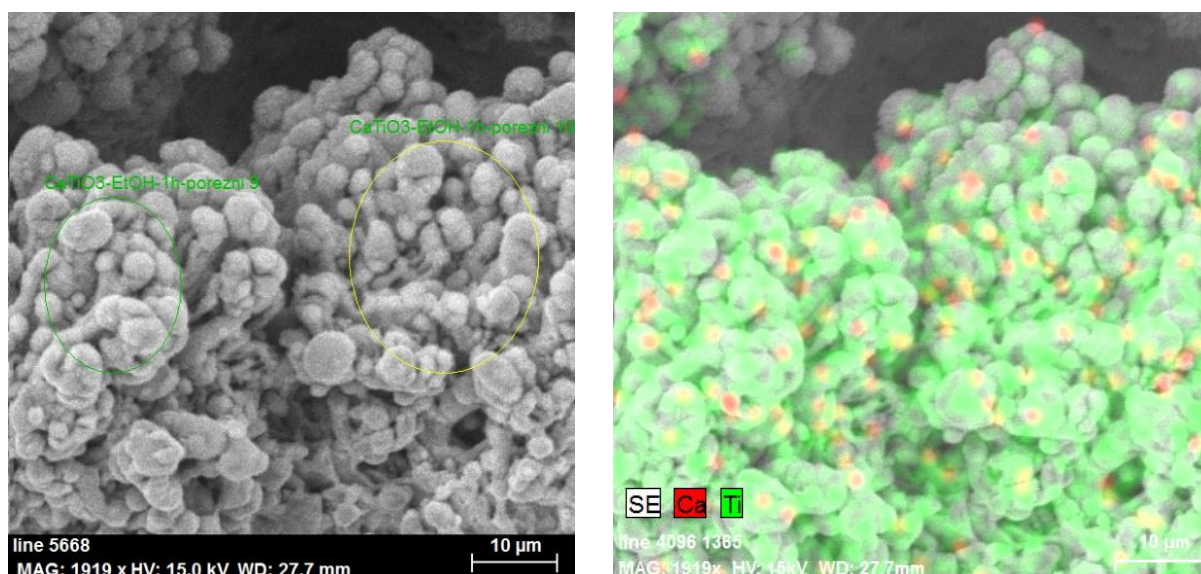
#### 8.4. $\text{CaTiO}_3$ – Laserová ablace v ethanolu na texturovaný povrch

Na texturované vzorky byla disperze nanášena jiným způsobem než u hladkých vzorků. U texturovaného vzorku bylo počítáno s vysokou reaktivitou povrchu. Aplikace částic proto probíhala ponořením vzorku na 24 hodin do disperze. Po tuto dobu docházelo k adsorpci částic depozitu na povrch vzorku. Touto metodou je zajištěno rovnoměrné rozložení částic depozitu po celé ploše povrchu.

Podle EDX analýzy se na povrchu texturovaných vzorků vyskytovalo průměrně 0,31 at. % vápníku. Naměřené hodnoty se pohybovaly v rozmezí od 0,16 % do 0,5 %. I přesto, že se může zdát, že průměrná hodnota není příliš vysoká, je zapotřebí počítat s omezením metody ve schopnosti detekovat nanočástice na povrchu, protože zkoumaná oblast zasahuje i do podpovrchových vrstev.

Z obrázku 39 je patrné, že částice se vyskytují pravidelně, zaujímají přibližně stejnou velikost a vyskytují se na různých místech členitého povrchu (tedy i v otevřených pórech). Tato skutečnost přímo koresponduje se snahou zvýšit bioaktivitu otevřených pórů titanového povrchu, kde může docházet k uchycení a následnému růstu kostní tkáně.

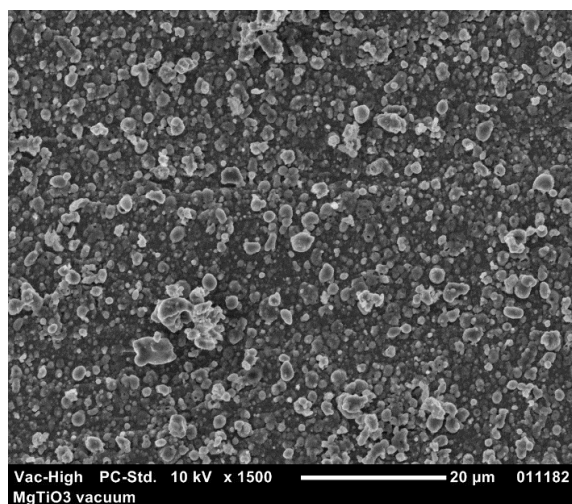




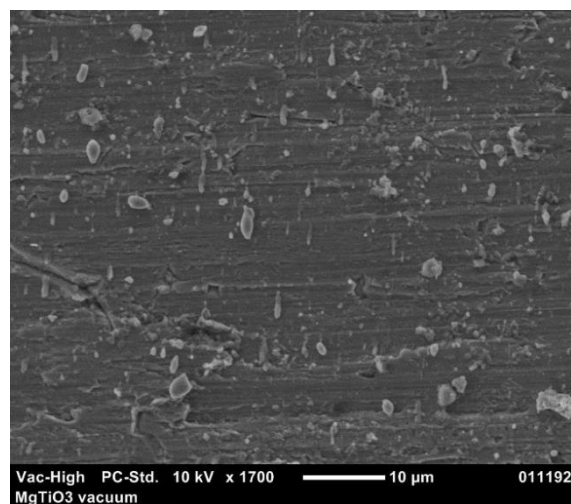
Obr. 39: Snímek z EDX analýzy deponátu  $\text{CaTiO}_3$  připraveném ablací v ethanolu a následnou adsorpcí na texturovaný povrch Ti GR2. Červené výskytí vápníku v částicích deponátu na členitěm povrchu textury (elementární mapování).

### 8.5. $\text{MgTiO}_3$ – Laserová ablace ve vakuu na hladký povrch

Výroba vzorků deponovaných částicemi titaničitanu hořečnatého probíhala laserovou ablací ve vakuu. Při pozorování deponátu pomocí SEM byly na povrchu hladkých vzorků pozorovány globulární částice v oblasti blízké depozičnímu terči (obr. 40). Globulární tvar je způsobený přímou desublimací odpařených částic depozičního terče. V této oblasti byla koncentrace deponátu tak vysoká, že bylo pozorováno hned několik vrstev částic. V oblasti vzdálené od depozičního terče byly pozorovány podlouhlé zaoblené částice deponátu (obr. 41). To je způsobeno přechodem plynné fáze do kapalně, která následně tuhne po dopadu na substrát. V této oblasti se částice vyskytují pouze v jedné vrstvě a dále od sebe.

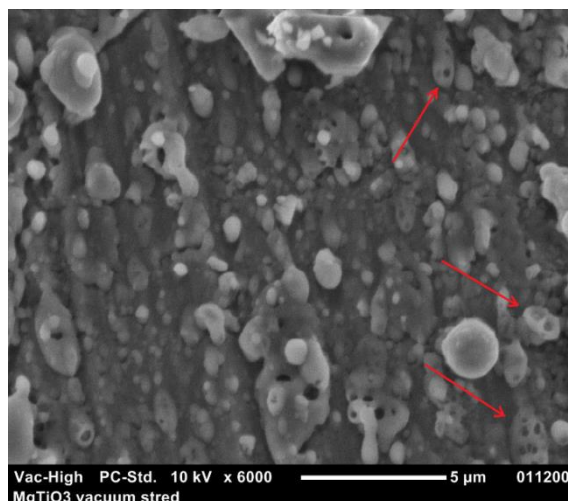


Obr. 40: Globulární částice deponátu  $\text{MgTiO}_3$ . Oblast s vysokou koncentrací deponátu.



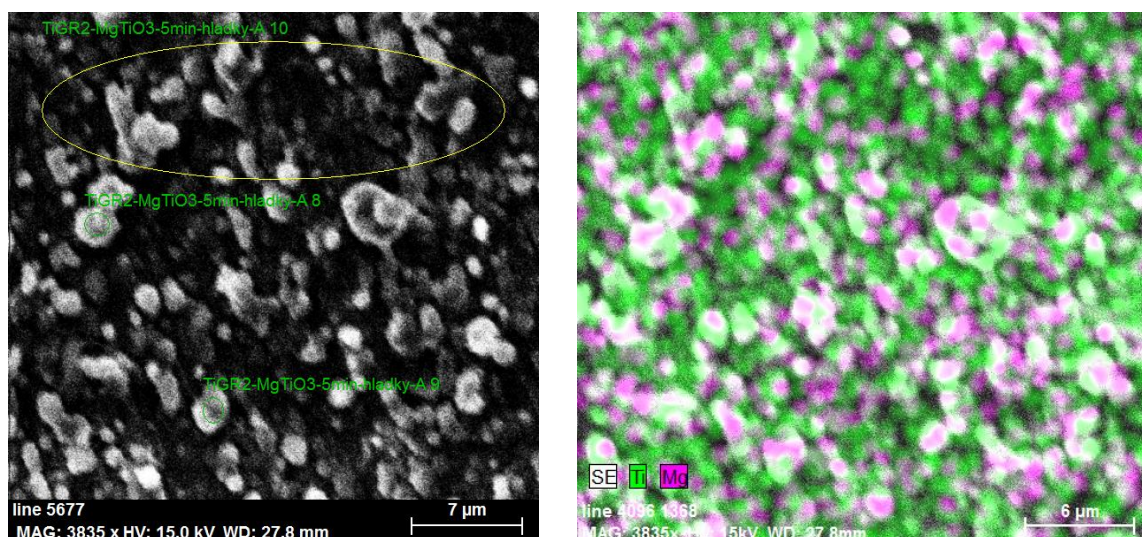
Obr. 41: Podlouhlé částice deponátu  $\text{MgTiO}_3$ . Oblast vzdálená od depozičního terče.

Většina částic deponátu dosahuje rozměru stovek nanometrů až jednotek mikrometrů. U některých částic lze pozorovat porézní strukturu. Pomocí SEM byly pozorovány otevřené póry o velikosti stovek nanometrů (viz obr. 42).



Obr. 42: Porézní částice deponátu MgTiO<sub>3</sub> vyrobené ablací ve vakuu.

K potvrzení obsahu hořčíku v deponátu byla opět použita metoda EDX. Na obrázku 43 lze částice obsahující hořčík vidět zbarvené do fialova. Zeleně opět částice obsahující titan. Koncentrace hořčíku dosahuje u vzorků deponovaných ve vakuu průměrně hodnoty 8,3 %. Naměřené hodnoty se pohybují v rozmezí intervalu od 5 % do 13 %. Ve zkoumaných oblastech byly částice obsahující hořčík rozmístěny nahodile po celé ploše povrchu.

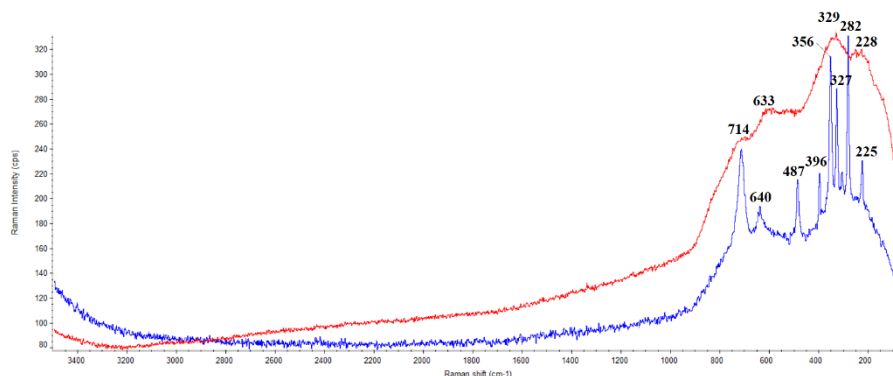


Obr. 43: Snímek z EDX analýzy (elementární mapování) deponátu MgTiO<sub>3</sub> připraveném ablací ve vakuu. Fialově výskyt hořčíku v částicích deponátu na hladkém povrchu.

K dalšímu zhodnocení deponátu byla využita metoda Ramanovy spektroskopie. Zkoumány byly na vzorcích dvě oblasti. Červená křivka na obrázku 44 patří částici z oblasti blízké deponičnímu terči. Tato částice má dle spektra zcela amorfní strukturu. Charakteristické píky spektra o frekvencím 228 cm<sup>-1</sup>, 329 cm<sup>-1</sup> a 633 cm<sup>-1</sup> odpovídají frekvencím náležícím MgTiO<sub>3</sub>. U některých částic v oblasti nejvzdálenější od deponičního terče bylo možné pozorovat odlišné spektrum. To je znázorněno modře. Zde je možné pozorovat píky o vysoké intenzitě



odpovídající frekvencím  $225\text{ cm}^{-1}$ ,  $282\text{ cm}^{-1}$ ,  $327\text{ cm}^{-1}$ ,  $356\text{ cm}^{-1}$ ,  $396\text{ cm}^{-1}$ ,  $487\text{ cm}^{-1}$ ,  $640\text{ cm}^{-1}$  a  $714\text{ cm}^{-1}$ . Znázorněné spektrum odpovídá částečně krystalické fázi  $\text{MgTiO}_3$  (viz obr. 20).

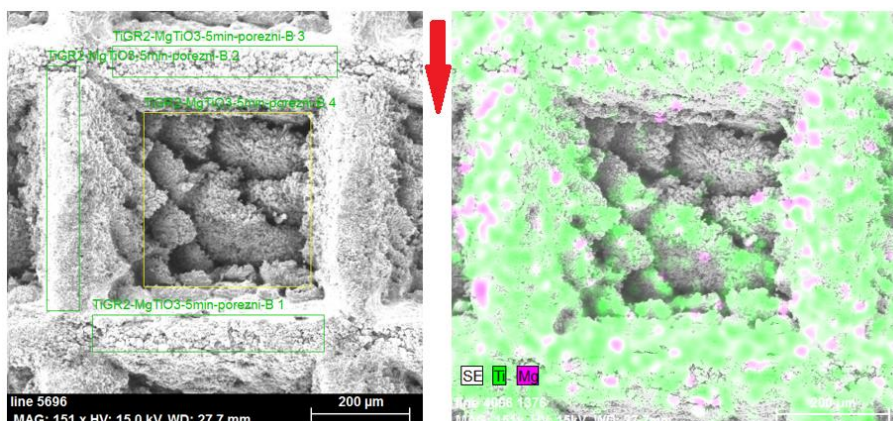


Obr. 44: Ramanova spektra částic depozitu  $\text{MgTiO}_3$ . Částice vznikali ablací ve vakuu. Modré spektrum odpovídá částečně krystalickému titaničitanu hořečnatému. Červené spektrum odpovídá amorfnímu titaničitanu hořečnatému.

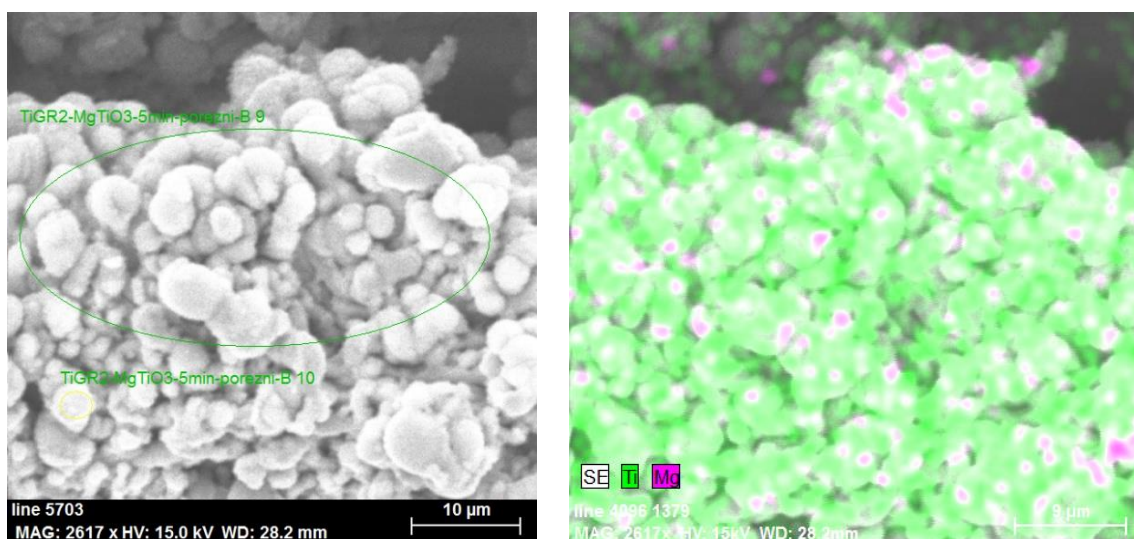
## 8.6. $\text{MgTiO}_3$ – Laserová ablace ve vakuu na texturovaný povrch

U texturovaných vzorků bylo opět nemožné rozlišit pomocí SEM částice depozitu od členitého povrchu vzorku. Ověření výskytu hořčíku v depozitu muselo opět proběhnout pouze pomocí EDX analýzy. Dle měření dosahuje koncentrace hořčíku na povrchu texturovaného vzorku průměrné hodnoty 1,86 at. %. Naměřené hodnoty se pohybují v rozmezí intervalu od 0,35 % do 10,7 %. Rozdíly v naměřených hodnotách jsou způsobeny rozdílnou velikostí detekovaných částic.

Oproti hladkému vzorku lze pozorovat nerovnoměrné rozložení částic na povrchu vzorku (viz obr. 45). Textura způsobila odstínění některých částí povrchu. Týká se to převážně ploch ve směru od depozičního terče. Zároveň lze pozorovat vyšší výskyt částic depozitu na hranách textury. Přiblížším zkoumáním dna texturované mřížky, byl však výskyt potvrzen i zde (viz obr. 46). Pozorované částice mají většinou globulární tvar a dosahují rozměrů v řádu stovek nanometrů.



Obr. 45: Texturovaný vzorek měřený EDX analýzou v režimu elementárního mapování. Vlevo textura po depozici, vpravo fialově znázorněny částice depozitu obsahující hořčík. Šipka značí směr dopadu částic při laserové ablaci ve vakuu.



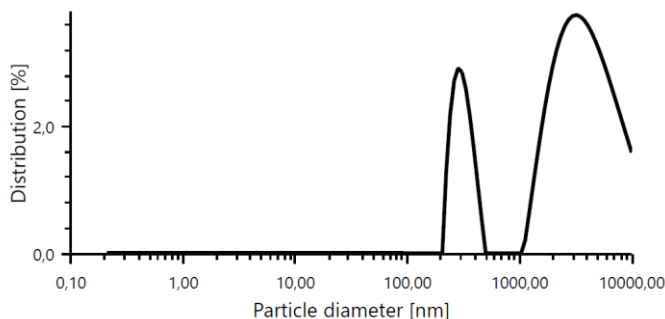
Obr. 46: EDX analýza (elementární mapování) dna texturované mřížky. Fialově částice depozitu obsahující hořčík.

### 8.7. MgTiO<sub>3</sub> – Laserová ablace v ethanolu na hladký povrch

Depozicí slisovaného prášku MgTiO<sub>3</sub> byla opět vytvořena disperze částic v ethanolu, která byla před aplikací na vzorky zkoumána pomocí DLS metody. Prvním zkoumaným parametrem byla velikost částic. Pro ověření získaných hodnot byla opět vyrobena druhá dávka disperze.

Dle měření obsahuje první dávka disperze částice o průměrné velikosti 1 μm. Opět jsou detekovány dvě velikostní frakce částic. Většina částic, přibližně 96 %, odpovídá průměrně velikosti 792 nm. 4 % částic dosahují průměrné velikosti 11,5 μm. Polydisperzní index dosahoval u této disperze téměř 40 %. To znamená, že interval velikostí, ze kterých je počítána průměrná velikost je již značně široký.

Průměrná velikost částic u druhé dávky disperze se pohybuje kolem 1,4 μm. Výrazný rozdíl byl však zaznamenán v procentuálním zastoupení velikostních frakcí (viz obr. 47). U této dávky dosahuje přibližně 80 % všech částic velikosti kolem 4,8 μm. A zhruba 20 % částic se svou velikostí pohybuje kolem 311 nm. Tato dávka měla polydisperzní index ještě větší, více než 47 %. Pro obě dávky to znamená, že obsahují částice s velkými rozdíly ve velikosti. Od jednotlivých nanočástic, po shluky o velikosti několika mikrometrů.



Obr. 47: Distribuce velikosti částic získaných ablací MgTiO<sub>3</sub> v ethanolu.



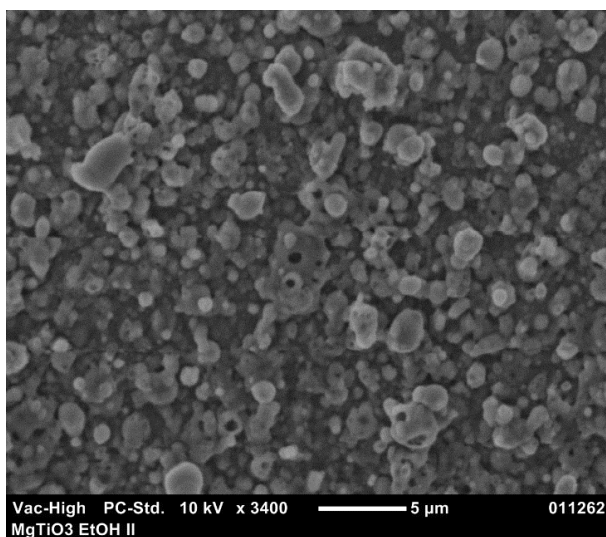
Průměrná velikost částic je u obou dávek disperze přibližně stejná, ale poměrné zastoupení nano a mikro částic se výrazně liší. Příčinou tohoto jevu je s největší pravděpodobností nestabilita částic disperze. Zeta potenciál naměřený u první dávky byl pouhé 3 mV. Druhá dávka dosahovala hodnoty 3,5 mV. V obou případech lze tedy disperzi označit jako nestabilní s tendencemi k výrazné koagulaci. Toto zjištění potvrzuje, že nanočástice v disperzi vytváří shluky, které dosahují velikosti jednotek mikrometrů.

Nestabilita disperze by mohla být omezujícím faktorem s ohledem na aplikaci. V případě, že by docházelo k vytváření trvalých koagulátů, které by zůstávaly stabilní, co se velikosti týče. Znamenalo by to, že disperze bude moci být aplikována pouze neprodleně po její výrobě. Proto byl proveden pokus o rozrušení koagulátů na disperzi jednotlivých částic pomocí ultrazvuku. Disperze byla ponechána po dobu 72 hodin v klidu. Po tuto dobu spolu částice interagovaly a vytvářely shluky, které byly viditelné i pouhým okem. Disperze byla vystavena po dobu 5 minut účinkům ultrazvuku a následně pomocí DLS změřena velikost částic a zeta potenciál.

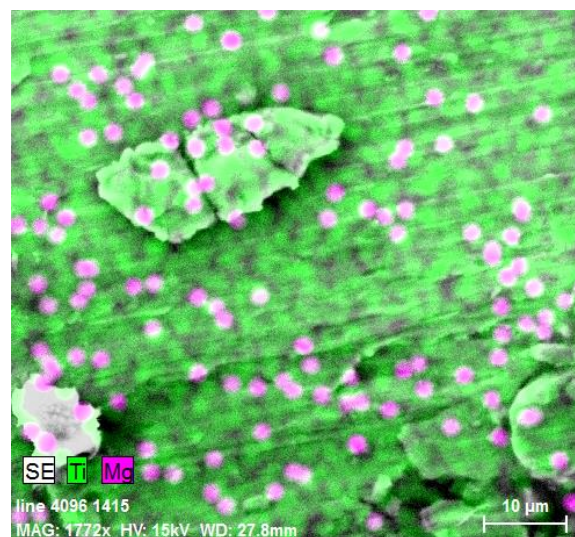
Disperze po aplikaci ultrazvuku obsahovala pouze jednu velikostní frakci částic. Průměrně tyto částice dosahovaly velikosti 619 nm. Polydisperzní index dosahoval pouze hodnoty 14,3 %. V disperzi se tedy při měření vyskytovaly převážně částice velikostně odpovídající průměrné hodnotě. Naměřená hodnota zeta potenciálu dosahovala 4,4 mV. Toto měření potvrzuje dominantní výskyt částic v řádu stovek nanometrů, které jsou ale výrazně reaktivní a vytváří shluky. Úspěšné použití ultrazvuku k rozrušení koagulátů dále umožňuje vyrábět disperzi s časovým odstupem před aplikací na vzorky.

Na hladké vzorky byla disperze opět aplikována dvěma způsoby. V prvním případě došlo k ponoření do disperze tak, že nad povrchem byl 1 mm výšky disperze. V druhém případě byla provedena aplikace pomocí pipety pouze minimálního množství potřebného k pokrytí celého povrchu. Odpaření ethanolu bylo urychleno zahřátím vzorků na teplotu 60 °C v sušičce. Pomocí SEM byly pozorovány převážně globulární částice. Většina částic dosahovala velikosti stovek nanometrů. Dále byly na povrchu pozorovány částice o velikosti zhruba 1 μm. Ojediněle byly pozorovány globulární částice depozitu dosahující velikosti až 10 μm. U některých částic byla pozorována otevřená pórovitost. Póry dosahovaly velikosti stovek nanometrů (viz obr. 48).

Pomocí EDX analýzy (obr. 49) byl určen obsah částic obsahující hořčík na hodnotu 0,2 at. %. Naměřené hodnoty se pohybovaly v intervalu od 0,1 % do 0,3 %. Naměření takto malých koncentrací může být způsobeno aplikací pouze malého množství disperze na vzorek nebo rozlišovací schopností při provádění analýzy. Při detekci částic o velikosti stovek nanometrů dochází při analýze ke sběru dat více z podpovrchových vrstev obsahujících titan, než k detekci hořčíku na povrchu vzorku.

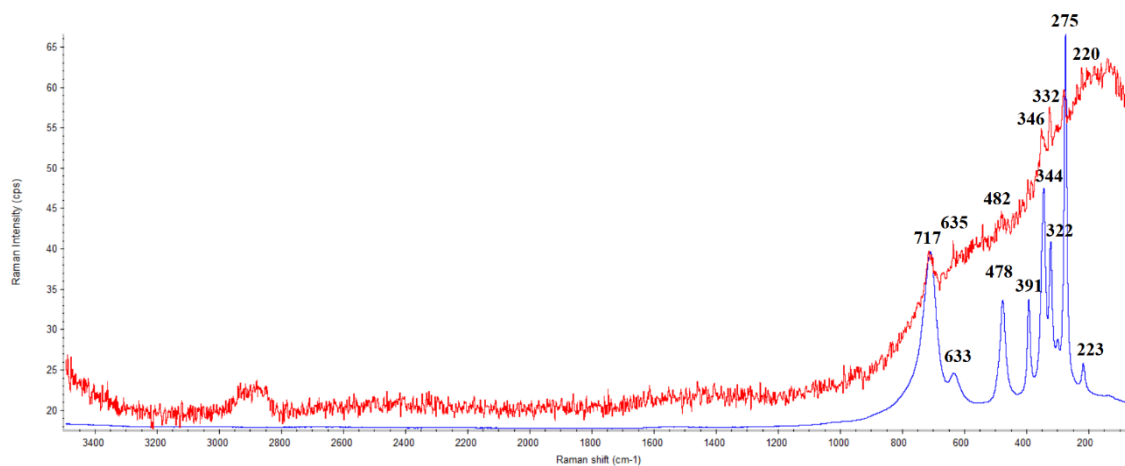


Obr. 48: Porézní částice deponátu  $MgTiO_3$  vytvořené ablací v ethanolu.



Obr. 49: Výskyt částic deponátu obsahujících hořčík (fialově) znázorněn pomocí EDX elementárního mapování.

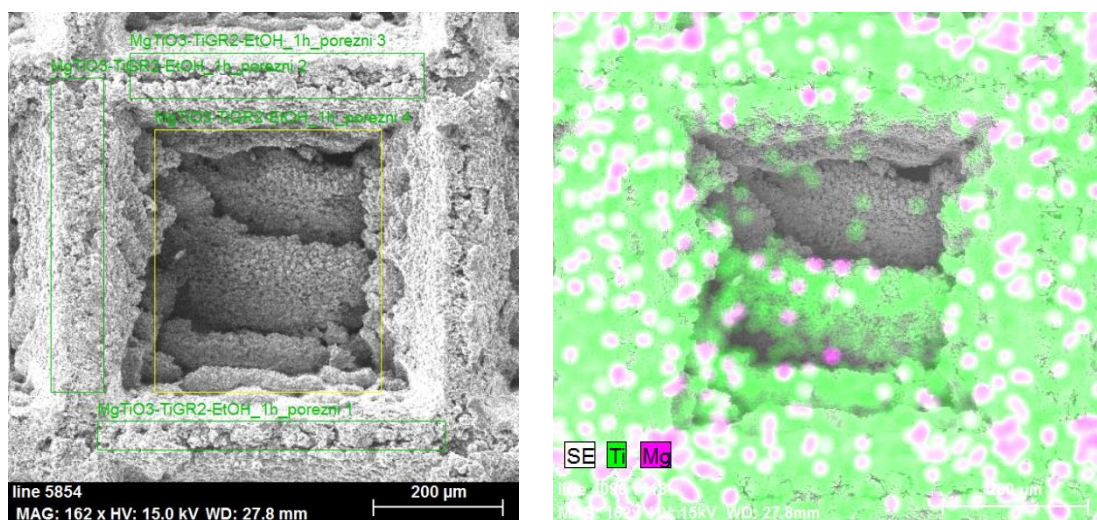
K určení struktury částic deponátu byla využita opět Ramanova spektroskopie. Při měření byly zkoumány částice o velikosti jednotek mikrometrů (menší zrna se změřit nepodařilo). Měřením různých částic byla zaznamenána rozdílná spektra. Některé částice byly téměř zcela amorfní (červená křivka na obrázku 50). Jiné částice byly částečně krystalické. Podařilo se také detekovat zcela krystalické částice. Píky o vysoké intenzitě odpovídající frekvencím  $275\text{ cm}^{-1}$ ,  $344\text{ cm}^{-1}$ ,  $478\text{ cm}^{-1}$  a  $717\text{ cm}^{-1}$  na modré křivce odpovídají trigonální mřížce  $MgTiO_3$  (viz obr. 20). Všechna naměřená spektra odpovídají titaničitanu hořečnatému.



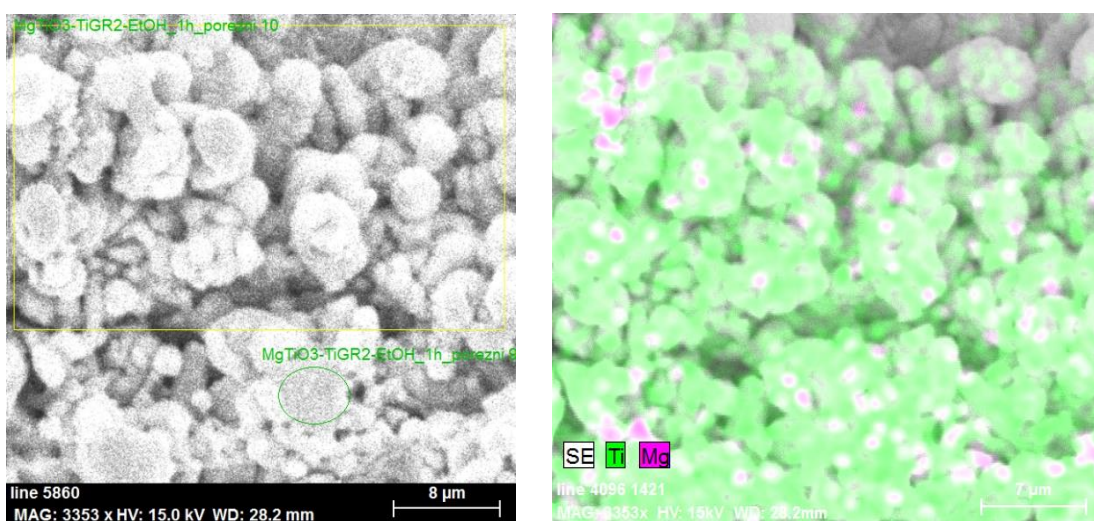
Obr. 50: Ramanova spektra částic deponátu  $MgTiO_3$ . Částice vznikaly ablací v ethanolu. Modré spektrum odpovídá zcela krystalickému titaničitanu hořečnatému. Červené spektrum odpovídá amorfnímu titaničitanu hořečnatému.

## 8.8. $MgTiO_3$ – Laserová ablace v ethanolu na texturovaný povrch

Vzorky s texturovaným povrchem byly do disperze ponořeny na 24 hodin. Po tu dobu docházelo k samovolné adsorpci na povrch vzorku. Dle očekávání byla vytvořena vrstva depozitu částic obsahujících hořčík. Výskyt těchto částic byl potvrzen pomocí EDX analýzy. Částice obsahující hořčík jsou na obrázku znázorněny fialově. Průměrná hodnota obsahu hořčíku na povrchu byla 1,21 at. %. Naměřené koncentrace se pohybovaly v rozmezí od 0,54 % do 2,1 %. Částice depozitu byly zaznamenány po celé ploše vzorku. Na hranách textury, jak je patrné z obrázku 51, ale i uvnitř mřížky (viz obr. 52). Ze snímků 52 a 53 je možné mylně usuzovat, že koncentrace částic na vyvýšených hranách textury je vyšší než na dně mřížky. Tyto snímky však nejsou zcela průkazné, protože částice o velikosti stovek nanometrů nelze vždy spolehlivě detekovat. EDX analýza ale bezpečně potvrdila, že částice obsahující hořčík se vyskytují opravdu po celé ploše vzorku.



Obr. 51: Texturovaný vzorek měřený EDX analýzou v režimu elementárního mapování. Vlevo textura po depozici, vpravo fialově znázorněny částice depozitu obsahující hořčík. Depozit vytvářen ablací v ethanolu a následnou adsorpcí na texturovaný povrch.



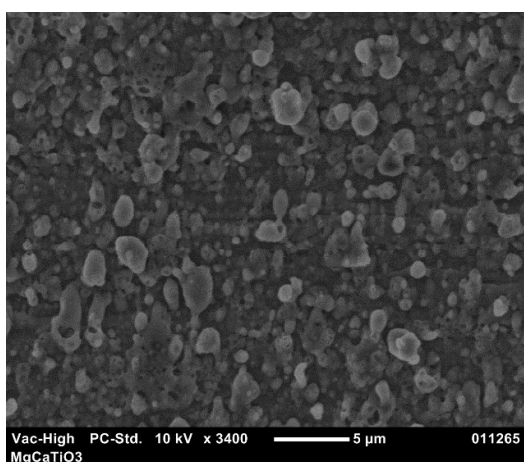
Obr. 52: Oblast dna texturované mřížky měřená EDX analýzou. Patrný výskyt částic depozitu i v nanostrukturované morfologii povrchu. Fialově znázorněny částice depozitu obsahující hořčík.



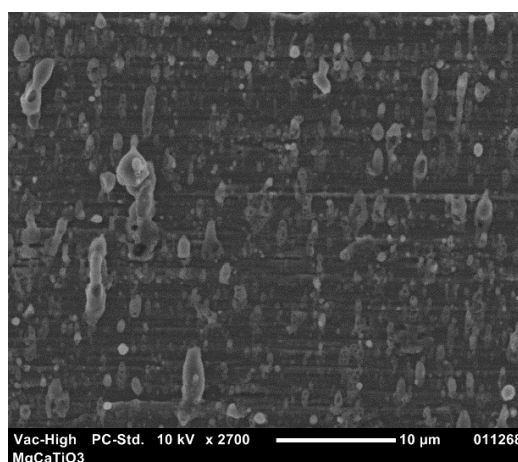
## 8.9. Směs $\text{CaTiO}_3$ a $\text{MgTiO}_3$ – Laserová ablace ve vakuu na hladký povrch

Depoziční terč byl vyroben slisováním ekvimolární směsi titaničitanů vápenatého a hořečnatého. Podmínky depozice měly stejné parametry jako u depozice samostatných titaničitanů. U hladkých vzorků deponovaných ve vakuu bylo opět možné pozorovat oblasti s rozdílnou koncentrací depozitu. Při pozorování na SEM byl potvrzen výskyt více vrstev depozitu v oblasti nejbližší depozičnímu terči (viz obr. 53), jako tomu bylo u depozice samostatných titaničitanů. Morfologicky byly pozorované částice převážně globulární.

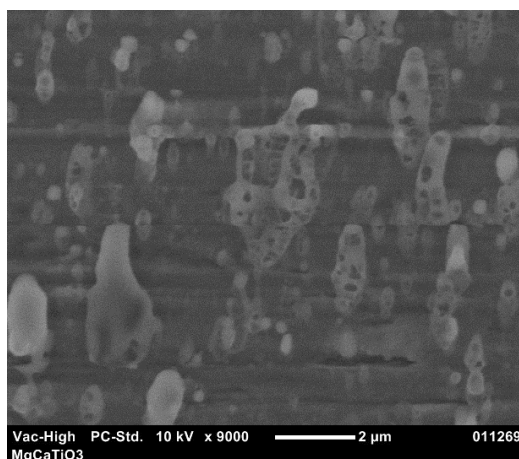
V oblasti vzorku vzdálené od depozičního terče opět vznikaly podlouhlé částice deformované pravděpodobně dopadem tuhnoucí taveniny depozitu na povrch vzorku. Poréznost povrchu je viditelná i u těchto částic (viz obr. 54). U částic o velikosti 1-2  $\mu\text{m}$  bylo možné pozorovat mnoho otevřených pórů o velikosti stovek nanometrů. Póry ale obsahují i částice o velikosti stovek nanometrů, což je patrné z obrázku 55.



Obr. 53: Globulární částice depozitu směsi titaničitanů vyrobených ablací ve vakuu v oblasti s vysokou koncentrací částic. Lze pozorovat porézní povrch některých částic.



Obr. 54: Podélné částice depozitu směsi titaničitanů vyrobené ablací ve vakuu v oblasti vzdálené od depozičního terče. Lze pozorovat porézní povrch některých částic.

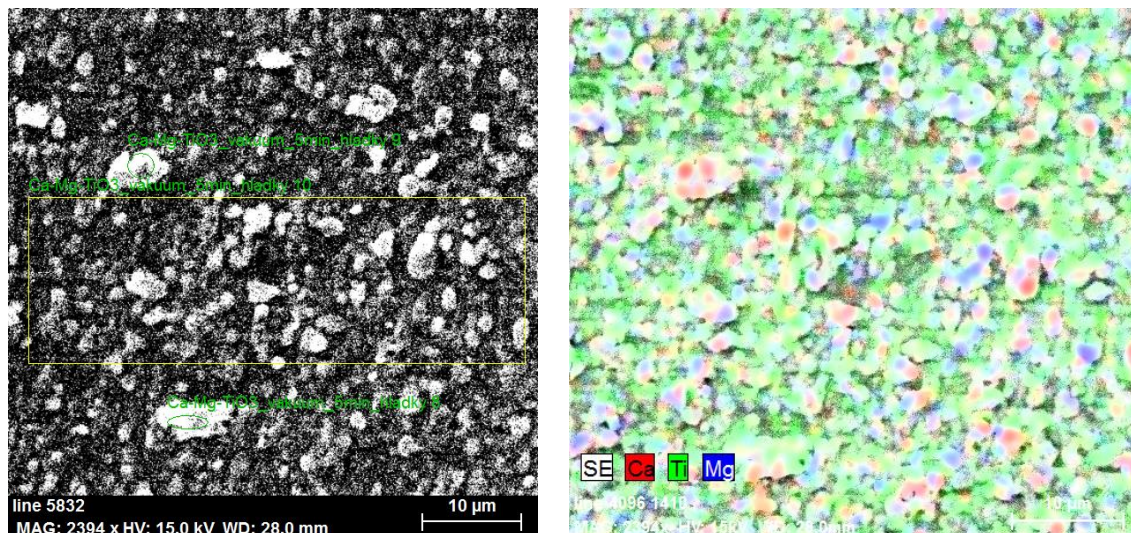


Obr. 55: Vysoce porézní částice depozitu směsi titaničitanů vytvořené ablací ve vakuu.

Obdobných výsledků bylo dosaženo i u depozice druhé dávky. Morfologie částic depozitu odpovídá první dávce velikostí částic i výskytem otevřených pórů na jejich povrchu.

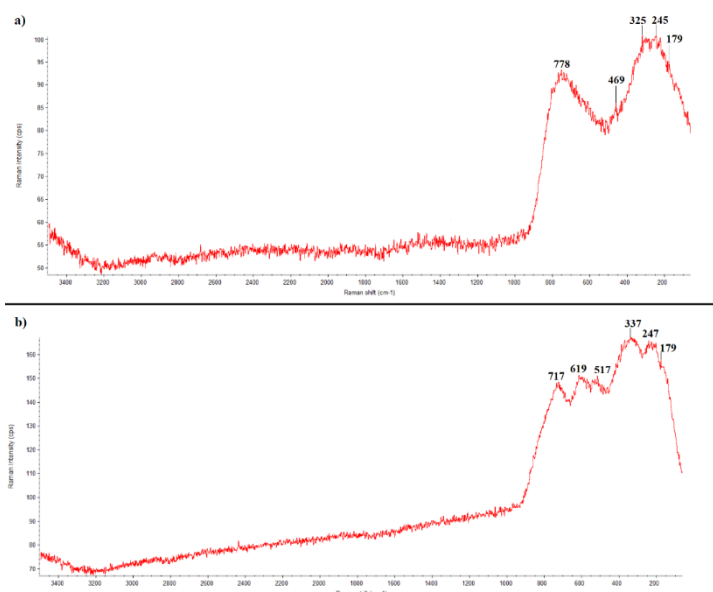
EDX analýza (obr. 56) zaznamenala v částicích depozitu na povrchu hladkých vzorků průměrný obsah vápníku 4,3 at. % a průměrná hodnota obsahu hořčíku v depozitu byla

3,98 at. %. Naměřené hodnoty odpovídají poměru obou titaničitanů v depozičním terči. Drobný rozdíl v koncentraci může být způsoben nepřesností měření, nebo heterogenním rozložením částic. Koncentrace vápníku se při jednotlivých měřeních pohybovala v rozmezí od 2 % do 10,5 %. Koncentrace hořčíku pak mezi 2 % a 6,1 %. Rozdíly v naměřeném obsahu byly způsobeny hlavně měřením částic rozdílné velikosti. U částic depozitu o velikosti jednotek mikrometrů byl obsah vyšší než u částic v řádu stovek nanometrů.



Obr. 56: Částice depozitu směsi titaničitanů měřené EDX analýzou v režimu elementárního mapování na povrchu hladkého vzorku. Patrný výskyt částic obsahujících pouze hořčík, pouze vápník ale i částic obsahujících oba zmíněné prvky současně.

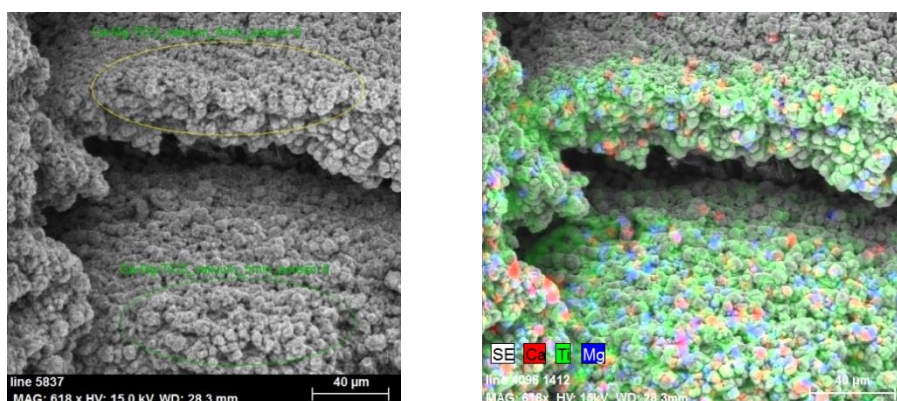
Po EDX analýze byly částice depozitu zkoumány pomocí Ramanovy spektroskopie. Široké a zaoblené pásy naměřených spekter ukazují na amorfni deposit. U některých zrn byla naměřena spektra, která odpovídají amorfni titaničitanu vápenatému (viz obr. 57a). Spektra u jiných zrn obsahují píky odpovídající frekvencím obou použitých titaničitanů (viz obr. 57b). K určení přesného fázového složení by byla potřeba RTG nebo elektronová difrakce. S přihlédnutím k snímkům z EDX analýzy je pravděpodobné, že se v depozitu vyskytují také částice obsahující pouze hořčík (částice  $MgTiO_3$ ). Ty však nebyly pomocí Ramanovy spektroskopie přímo detekovány. Důvodem mohou být jejich malé rozměry, které jsou pod hranicí rozlišovací schopnosti měřícího přístroje. Ramanova spektroskopie u depozitu potvrdila výskyt amorfni částic  $CaTiO_3$ . Druhé naměřené spektrum indikuje možný výskyt heterogenní směsi  $CaTiO_3$  a  $MgTiO_3$ , nebo jejich společné fáze. I tyto částice jsou převážně amorfni.



Obr. 57: Ramanova spektra částic depozitu směsi titaničitanů vyrobených ablací ve vakuu. a) spektrum odpovídá amorfnímu  $\text{CaTiO}_3$ ; b) v naměřeném spektru byly zaznamenány frekvence vazeb odpovídající oběma titaničitanům, široké pásy značí amorfni fázi.

## 8.10. Směs $\text{CaTiO}_3$ a $\text{MgTiO}_3$ – Laserová ablace ve vakuu na texturovaný povrch

Depozice směsi  $\text{CaTiO}_3$  a  $\text{MgTiO}_3$  byla provedena i na texturovaných vzorcích. Dle EDX analýzy byla na texturovaných vzorcích průměrná hodnota vápníku v depozitu 0,68 at. %. Hodnoty se u jednotlivých měření pohybovaly v rozmezí koncentrace od 0,14 % do 1,26 %. Hořčík byl v depozitu obsažen průměrně o koncentraci 0,72 at. %. Zde se obsah hořčíku pohyboval v intervalu od 0,3 % do 1,12 %. Naměřené údaje potvrzují, že dochází k depozici obou prášků obsažených v depozičním terči rovnoměrně. Rozložení částic depozitu se jeví nahodilé. Lokálně jsou pozorovány oblasti s vyšší koncentrací vápníku či hořčíku. Pozorovány jsou také částice obsahující vápník i hořčík současně (viz obr. 58). Tato chemická heterogenita je však lokální povahy. V kontextu celého vzorku není výrazná segregace jednotlivých prvků zaznamenána.

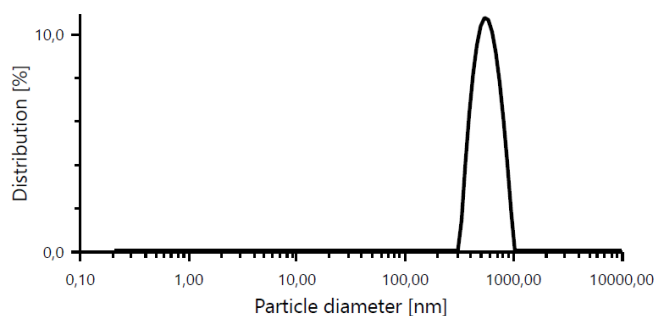


Obr. 58: Částice depozitu směsi titaničitanů měřené EDX analýzou na texturovaném povrchu. Patrný výskyt částic obsahujících pouze hořčík, pouze vápník ale i částic obsahujících oba zmíněné prvky současně.



## 8.11. Směs $\text{CaTiO}_3$ a $\text{MgTiO}_3$ – Laserová ablace v ethanolu na hladký povrch

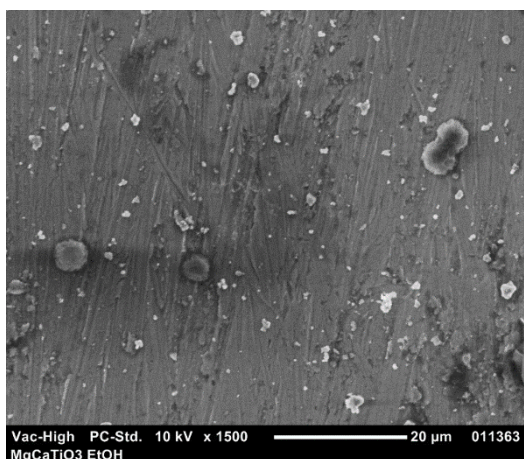
Ze směsi prášků  $\text{CaTiO}_3$  a  $\text{MgTiO}_3$  byla v ethanolu připravena pomocí laserové ablace disperze. Pro zhodnocení velikosti částic a stability disperze byla použita metoda DLS. U první dávky disperze byla naměřena průměrná velikost částic 668 nm. Částice detekované v ethanolu odpovídaly jedné velikostní frakci (viz obr. 59). Polydisperzní index byl 13,9 %. Většina částic se tedy svou velikostí blížila průměrné hodnotě. Zeta potenciál první dávky dosahoval hodnoty 15,8 mV. Disperzi lze zhodnotit jako částečně nestabilní. U částic může docházet ke shlukování.



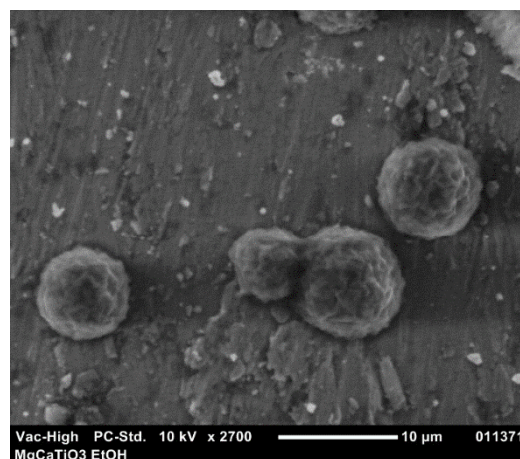
Obr. 59: Distribuce velikosti částic získaných ablací ekvimolární směsi  $\text{CaTiO}_3$  a  $\text{MgTiO}_3$  v ethanolu.

U druhé dávky byly zaznamenány dvě velikostní frakce. Necelých 84 % částic dosahovalo průměrné velikosti 940 nm. Zbýlých 16 % se pohybovalo okolo velikosti 160 nm. Polydisperzní index dosahoval hodnoty 26,6 %. Disperze tedy obsahuje částice s většími rozdíly ve velikosti. Zeta potenciál u druhé dávky dosahoval hodnoty pouze 5,9 mV. Tato hodnota je na hranici mezi počáteční nestabilitou a rychlou koagulací. U částic bude tedy docházet k tvorbě koagulátů. Naměřené údaje potvrzují trend v chování disperzí samotných titaničitanů.

Obě dávky byly na vzorky aplikovány stejným způsobem jako v ostatních případech. Při pozorování částic na SEM bylo zjištěno, že depozit se skládá ze dvou velikostních skupin částic. Na povrchu hladkých vzorků bylo pozorováno velké množství globulárních i ostrohranných částic v řádu stovek nanometrů (viz obr. 60). Pozorovány byly dále globulární částice o velikost zhruba 5  $\mu\text{m}$ , které měly výrazně členitý povrch (viz obr. 61).

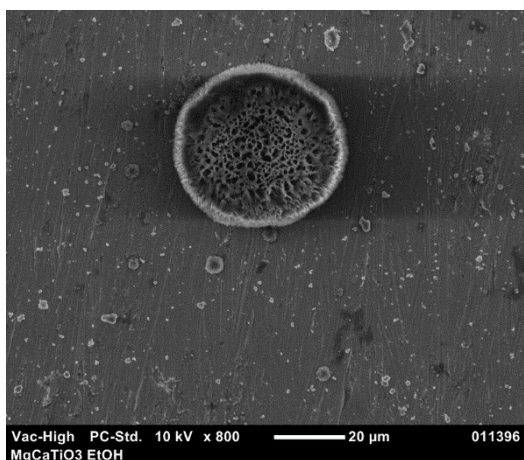


Obr. 60: Globulární i ostrohranné částice depozitu směsi titaničitanů připravených ablací v ethanolu.

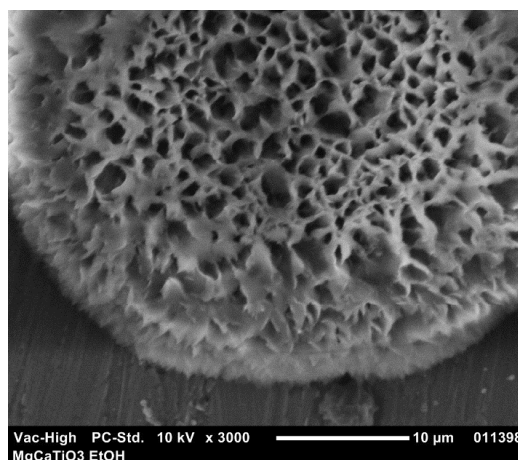


Obr. 61: Globulární částice depozitu směsi titaničitanů s výrazně členitým povrchem.

U vzorků s depozitem první dávky byly navíc zaznamenány globulární částice v řádu desítek mikrometrů. Tyto částice měly mimořádně členitý povrch (viz. obr. 62 a 63).



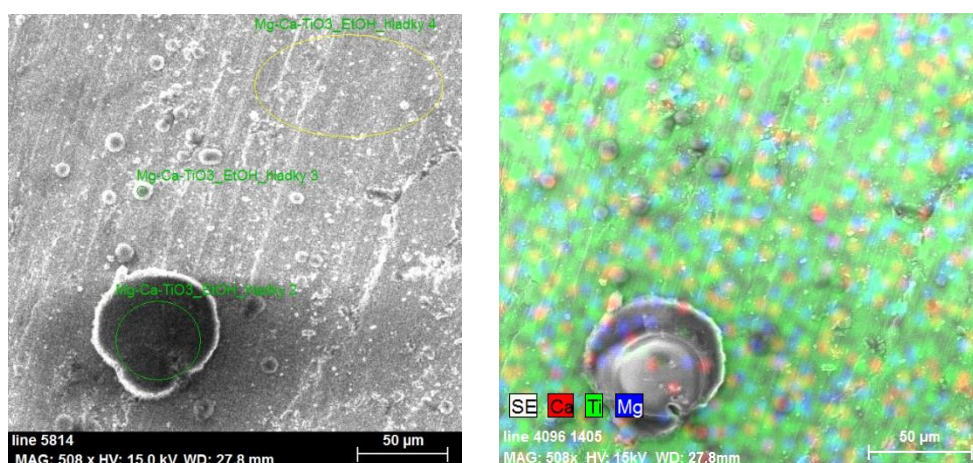
Obr. 62: Globulární částice s výrazně členitým povrchem na hladkém vzorku po odpaření ethanolu z první dávky disperze.



Obr. 63: Detail členitosti povrchu globulární částice.

Ke zhodnocení chemického složení těchto částic byla využita EDX analýza. Měření potvrdilo výskyt vápníku i hořčíku na povrchu vzorků. Průměrná hodnota obsahu vápníku i hořčíku dosahovala 0,13 at. % u částic do velikosti 1 µm. Naměřené hodnoty se pohybovaly v rozmezí od 0,06 % do 0,28 %. Chemické složení druhé velikostní skupiny částic potvrdilo pouze výskyt hořčíku. Průměrně byla jeho koncentrace naměřena na 10,22 at. %. Měření byla v rozsahu od 8,8 % do 12,8 %. U částic depozitu větších než 1 µm nebyl výskyt vápníku zaznamenán. To může být způsobeno tím, že při ablaci v ethanolu vznikají primárně částice o velikosti stovek nanometrů, což bylo pozorováno i v případě ablace samotného titaničitanu vápenatého (viz kapitola 8.3.).

EDX analýza při zkoumání velkých částic s výrazně členitým povrchem (obr. 62) nepotvrdila výskyt vápníku, hořčíku ani titanu (viz obr. 64). Pravděpodobně se tedy jednalo o částice nečistoty usazené na povrchu po aplikaci disperze.

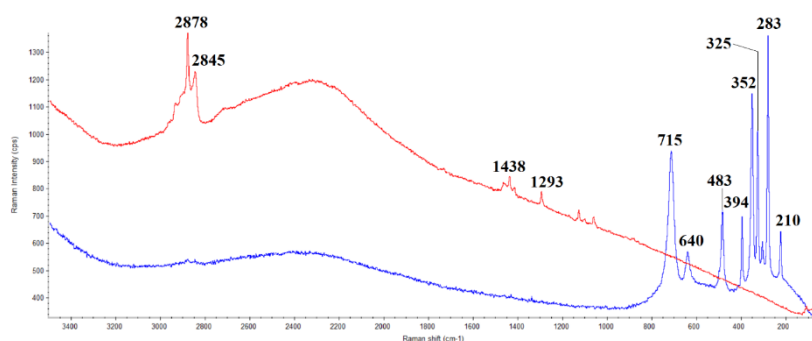


Obr. 64: EDX analýza (elementární mapování) hladkého vzorku s depozitem částic vytvořených ablací směsi titaničitanů v ethanolu. U menších částic byl potvrzen výskyt vápníku i hořčíků. U velké globulární částice nebyl potvrzen výskyt vápníku, hořčíku ani titanu. Pravděpodobně se tedy jedná o nějakou nečistotu.

Další zkoumání depozitu probíhalo pomocí Ramanovy spektroskopie. Při měření byly zkoumány částice větší než 1 µm. Částice v řádu stovek nanometrů jsou již pod rozlišovací



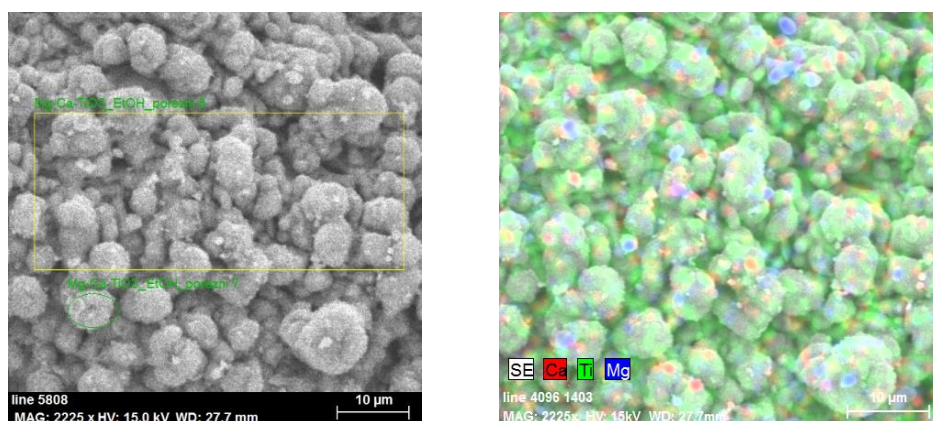
schopností přístroje, a proto je nebylo možné zanalyzovat. Všechny částice o velikosti jednotek mikrometrů se shodovaly v naměřeném spektru (viz obr. 65). Jedná se o krystalický titaničitan hořečnatý. Toto měření potvrzuje data získaná pomocí EDX analýzy, kdy v těchto částicích nebyl zaznamenán výskyt vápníku. Při měření největších částic s výrazně členitým povrchem bylo naměřeno spektrum, jehož píky odpovídají frekvencím C-H vazeb [48]. Tyto částice jsou tedy pravděpodobně nějakou uhlovodíkovou nečistotou. Tyto nečistoty mohly vzniknout interakcí ethanolu s disperzními částicemi při procesu laserové ablace.



Obr. 65: Ramanova spektra částic deponitů směsi titaničitanů vyrobených ablací v ethanolu. Modré spektrum odpovídá krystalickému  $MgTiO_3$ ; píky v červeném spektru odpovídají frekvencím C-H vazby (tedy nějaké uhlovodíkové nečistotě).

## 8.12. Směs $CaTiO_3$ a $MgTiO_3$ – Laserová ablace v ethanolu na texturovaný povrch

Vyrobené disperze byly aplikovány také na vzorky s texturovaným povrchem. Jedinou možnou analýzou bylo určení chemického složení deponitu pomocí EDX (viz obr. 66). Z naměřených dat vyplývá, že průměrný obsah vápníku v deponitu byl 0,41 at. %. Naměřené hodnoty se pohybovaly od 0,28 % do 0,75 %. Průměrný obsah hořčíku byl mírně vyšší, a to 0,67 at. %. Zde se naměřené hodnoty pohybovaly v intervalu od 0,46 % do 0,90 %. Rozdíl v naměřeném obsahu obou prvků je pravděpodobně způsoben rozdílem ve velikosti, průměrná velikost částic s vápníkem je menší, což je patrné z předchozích měření.



Obr. 66: Částice deponitu obsahující hořčík i vápník na dně mřížky texturovaného vzorku zobrazené pomocí EDX analýzy v režimu elementárního mapování.

## 9. Diskuse výsledků

Vyhodnocení provedeného experimentu je rozděleno do dvou částí. V první části jsou porovnávány výsledky dosažené laserovou ablací ve vakuu a v ethanolu. Ve druhé části jsou porovnávány výsledky jednotlivých depozičních prášků. Souhrn výsledků je pro přehlednost uveden ještě v tabulkách 19 a 20.

### 9.1. Laserová ablace ve vakuu

Na základě experimentu bylo potvrzeno, že pomocí laserové ablace ve vakuu lze deponovat na hladký i texturovaný substrát částice  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$  i jejich ekvimolární směsi. Z pozorování vzorků s hladkým povrchem je patrné, že při ablací ve vakuu dochází k výrazným rozdílům v koncentraci deponovaných částic na povrchu vzorku, a to v závislosti na vzdálenosti od depozičního terče. U vzorků s texturovaným povrchem byly zaznamenány oblasti bez částic depozitu. Jednalo se převážně o stěny čtvercové mřížky, které byly orientovány směrem od depozičního terče.

V oblasti nejbližší depozičnímu terči docházelo k depozici několika vrstev částic na sobě. Vzdálenost deponované plochy od depozičního terče má významný vliv i na morfologii částic a jejich fázové složení. Částice depozitu pozorované v oblasti umístěné blízko depozičnímu terči měly většinou globulární tvar a amorfni charakter. Tyto částice vznikaly přímou desublimací depozičního terče. S narůstající vzdáleností od depozičního terče bylo možné pozorovat zaoblené podlouhlé částice. Ty vznikaly přechodem přes kapalnou fázi a po dopadu na substrát došlo k jejich ztuhnutí. Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo prokázáno, že tento typ částic může být zcela amorfni, ale i částečně krystalický.

Pomocí laserové ablace ve vakuu byly vyráběny částice depozitu v širokém rozmezí velikostí. Pomocí SEM byly pozorovány částice v řádu stovek nanometrů, ale i částice o velikosti jednotek mikrometrů. U větších částic bylo možné v některých případech pozorovat i otevřenou pórovitost. Jednotlivé póry dosahovaly velikosti stovek nanometrů.

### 9.2. Laserová ablace v ethanolu

Pomocí experimentu bylo potvrzeno, že metodou laserové ablace v ethanolu může být připravena disperze částic  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$  i jejich ekvimolární směsi. Na vzorky s hladkým povrchem byla disperze aplikována nakapáním pomocí pipety. K uchycení částic depozitu docházelo po odpaření ethanolu. Koncentrace deponovaných částic na povrchu byla přímo úměrná použitému objemu disperze. Použitím dostatečného objemu lze vytvořit několik vrstev depozitu. Pro lepší pozorování morfologie částic na SEM bylo na vzorky s hladkým povrchem aplikováno pouze nejmenší možné množství disperze, která pokrývala celý povrch vzorku.

Aplikace depozitu na vzorky s texturovaným povrchem probíhala ponořením vzorku do disperze na dobu 24 hodin. Částice depozitu následně adsorbovaly na texturovaný substrát. Adsorpce částic se ukázala jako velice účinný způsob aplikace depozitu. Adsorbované nanočástice byly pozorovány na celé ploše texturovaného substrátu. Jejich výskyt byl potvrzen i na členitém povrchu jednotlivých makropórů. Rozložení adsorbovaných částic na substrátu bylo rovnoměrné.

Před samotnou aplikací byla disperze zkoumána pomocí DLS analýzy. Při hodnocení velikosti částic disperze se ukázalo, že je často tvořena dvěma frakcemi. Jedna frakce se pohybovala kolem průměrné velikosti 150-300 nm a druhá frakce byla vždy v řádu jednotek mikrometrů. Měření zeta potenciálu disperzí bylo zjištěno, že disperze těchto titaničitanů

jsou náchylné k tvorbě koagulátů. Pomocí ultrazvuku však bylo možné shluky rozdělit opět na samostatné částice.

Morfologicky byly ablací v ethanolu vytvářeny převážně globulární částice. V některých případech obsahovaly tyto částice otevřenou pórovitost o velikosti stovek nanometrů. Zaznamenány byly ale i případy částic s uzavřenou pórovitostí. Takováto zrna pak tvořila duté obálky. Ramanovou spektroskopií a pomocí HRTEM byly zaznamenány částice zcela amorfni, částečně krystalické, ale i zcela krystalické.

### 9.3. Depozice $\text{CaTiO}_3$

Experimentem bylo potvrzeno, že pomocí laserové ablace ve vakuu i v ethanolu lze vytvořit depozici částic  $\text{CaTiO}_3$  na hladký i texturovaný substrát. Výskyt vápníku byl zaznamenán na všech měřených vzorcích. U depozice ve vakuu byly pozorovány globulární i podlouhlé částice titaničitanu vápenatého v závislosti na pozorované oblasti vzorku. Částice depozitu měly hladký povrch bez výrazné pórovitosti. Depozit  $\text{CaTiO}_3$  byl převážně amorfni.

Na hladkém substrátu byla naměřena při elementárním mapování koncentrace vápníku v částicích depozitu o průměrné hodnotě 5,96 at. %. Na texturovaném substrátu to bylo 1,02 at. %. Naměřené koncentrace jsou spíše orientační, protože většina částic depozitu dosahuje velikosti stovek nanometrů a při EDX analýze může docházet u měření takto malých částic ke zkreslení. U částic o velikosti jednotek mikrometrů byl naměřený obsah vápníku vždy vyšší.

Laserovou ablací v ethanolu byly připraveny dvě dávky disperze částic  $\text{CaTiO}_3$ . Pomocí metody DLS byla zkoumána velikost částic disperze a její zeta potenciál. Disperze obsahuje dvě velikostní frakce. Nejvíce částic depozitu je v rozmezí 150-200 nm. Druhá frakce se pohybuje v řádu jednotek mikrometrů. Naměřený zeta potenciál disperze je na hranici počáteční nestability. Částice tedy mohou vytvářet menší shluky.

Z pozorování na SEM je patrné, že částice jsou převážně globulární, mají hladký povrch a v některých případech obsahují uzavřené póry. V takových případech tvoří depozit obálky okolo uzavřené dutiny. Pomocí HRTEM bylo zkoumáno fázové složení částic disperze. Z měření elektronové difrakce vyplývá, že částice disperze jsou amorfni nebo částečně krystalické.

Na hladkém substrátu byla pomocí elementárního mapování EDX analýzou naměřena průměrná hodnota obsahu vápníku 1,65 at. %. U texturovaného substrátu to bylo 0,31 at. %. Opět je potřeba tyto hodnoty brát spíše jako orientační, protože většina částic disperze dosahuje rozměru stovek nanometrů a tyto částice nemusí být vždy detekovány metodou EDX. Nižší koncentrace u texturovaného substrátu je dále spojena s faktem, že k adsorpci částic na substrát dochází převážně u menší frakce a částice o velikosti jednotek mikrometrů se na substrátu tak často neusazují.

### 9.4. Depozice $\text{MgTiO}_3$

Experimentem bylo potvrzeno, že pomocí laserové ablace ve vakuu i v ethanolu lze vytvořit depozici částic  $\text{MgTiO}_3$  na hladký i texturovaný substrát. Výskyt hořčíku byl zaznamenán na všech měřených vzorcích. U depozice ve vakuu byly pozorovány globulární i podlouhlé částice titaničitanu hořečnatého v závislosti na pozorované oblasti vzorku. Velikost pozorovaných částic se pohybovala od stovek nanometrů po jednotky mikrometrů. Velká část depozitu měla výrazně porézní povrch. Tyto póry dosahovaly velikosti stovek nanometrů. Takto připravený

depozit  $\text{MgTiO}_3$  byl amorfni nebo částečně krystalický. Na hladkém substrátu byl pomocí EDX analýzy naměřen obsah hořčíku 8,3 at. %. U texturovaného substrátu byla naměřena hodnota 1,86 at. %. DLS metodou byly zaznamenány dvě velikostní frakce částic v disperzi. Jedna frakce byla v řádu stovek nanometrů a druhá frakce dosahovala velikosti jednotek mikrometrů. Polydisperzní index se u obou dávek disperze pohyboval kolem 40 %. Disperze tedy obsahovala výrazné rozdíly ve velikosti měřených částic. Naměřený zeta potenciál byl u obou dávek pod 5 mV. Disperze je tedy výrazně nestabilní, což znamená, že částice jsou vysoce náchylné k tvorbě koagulátů. Experimentálně bylo vyzkoušeno, že vzniklé shluky lze rozbít pomocí ultrazvuku. Poté byla v disperzi naměřena pouze jedna velikostní frakce o průměrné velikosti 619 nm. Polydisperzní index byl pouze 14,3 % což znamená, že většina měřených částic se svou velikostí blíží průměrné hodnotě. Výskyt částic o velikosti jednotek mikrometrů je tedy způsoben výraznou koagulací menších částic.

Pozorováním na SEM a Ramanovou spektroskopií bylo zjištěno, že částice depozitu jsou převážně globulární. Část depozitu má navíc porézní povrch. Pozorovány byly částice zcela amorfni, částečně krystalické, ale i zcela krystalické. EDX analýza v rámci elementárního mapování určila průměrný obsah hořčíku na hladkém substrátu 0,2 at. %. U hladkých vzorků je obsah přímo úměrný použitému množství disperze. Na hladké vzorky bylo aplikováno pouze minimální možné množství pro snazší pozorování morfologie částic. Na texturovaném substrátu, kde docházelo k adsorpci po dobu 24 hodin, byl naměřen průměrný obsah hořčíku 1,21 at. %.

## 9.5. Depozice $\text{CaTiO}_3 + \text{MgTiO}_3$

Experimentem bylo potvrzeno, že pomocí laserové ablace ve vakuu i v ethanolu lze vytvořit depozici částic směsi  $\text{CaTiO}_3 + \text{MgTiO}_3$  na hladký i texturovaný substrát. Výskyt vápníku i hořčíku byl zaznamenán na všech měřených vzorcích. U depozice ve vakuu byly pozorovány globulární i podlouhlé částice titaničitanů v závislosti na pozorované oblasti vzorku. Velikost pozorovaných částic se pohybovala od stovek nanometrů po jednotky mikrometrů. Velká část depozitu měla výrazně porézní povrch. Tyto póry dosahovaly velikosti stovek nanometrů. Takto připravený depozit byl převážně amorfni, jak je patrné z měření Ramanovou spektroskopií. Zaznamenána byla spektra čistě amorfni částic titaničitanu vápenatého, ale i spektra obsahující píky odpovídající frekvencím vazeb obou titaničitanů. Na hladkém substrátu byl pomocí EDX analýzy pozorován výskyt částic obsahujících pouze samotný vápník, samotný hořčík, ale i částice obsahující oba prvky současně. Na hladkém substrátu dosahoval průměrný obsah vápníku 4,3 at. % a průměrný obsah hořčíku 3,98 at. %. U texturovaného substrátu byla naměřena hodnota 0,68 at. % vápníku a 0,72 at. % hořčíku. Naměřené hodnoty u depozice ve vakuu odpovídají ekvimolárnímu poměru obou složek obsažených v depozičním terči.

Laserovou ablací v ethanolu byly připraveny dvě dávky disperze částic směsi  $\text{CaTiO}_3 + \text{MgTiO}_3$ . Pomocí metody DLS byla zkoumána velikost částic disperze a její zeta potenciál. U první dávky byla zaznamenána pouze jedna velikostní frakce o průměrné velikosti 668 nm. U druhé dávky byly zaznamenány velikostní frakce dvě. Nejvíce částic depozitu je v rozmezí 650-950 nm. Druhá frakce se pohybuje kolem průměrné velikosti 160 nm. Naměřený zeta potenciál disperze je na pomezí mezi počáteční nestabilitou a výraznou koagulací. Částice tedy mohou vytvářet shluky.

Pomocí SEM bylo zjištěno, že menší frakce částic v disperzi je složena převážně z globulárních zrn, ale pozorovány byly i ostrohranné částice, které se mohly vyplavit z depozičního terče. Tyto částice jsou totiž svojí morfologií i velikostí nápadně podobné

částicím  $MgTiO_3$  před laserovou ablací. Této teorii nahrává i fakt, že depoziční terč vyrobený ze směsi obou titaničitanů měl horší soudržnost po slisování. Částice spadající do větší velikostní frakce disperze je složena z globulárních zrn s výrazně členitým povrchem. Na povrchu byla dále pozorována globulární zrna s výrazně členitým povrchem o velikosti desítek mikrometrů. EDX analýza a Ramanova spektroskopie ale prokázala, že se jedná o uhlovodíkovou nečistotu.

EDX analýzou byl při elementárním mapování hodnocen obsah vápníku a hořčíku v depozitu. U částic o velikosti stovek nanometrů byl průměrný obsah obou prvků 0,13 at. %. Větší globulární zrna obsahovala pouze hořčík, který dosahoval průměrně obsahu 10,22 at. %. Ramanovou spektroskopií se podařilo změřit pouze částice větší frakce, u kterých bylo prokázáno, že se jedná o krystalický titaničitan hořečnatý.

Na texturovaném substrátu, kde docházelo k adsorpci po dobu 24 hodin, byly pozorovány částice pouze menší velikostní frakce. Průměrný obsah vápníku byl 0,41 at. % a průměrný obsah hořčíku byl 0,67 at. %. Rozdíl v poměru obsahu obou prvků může být zapříčiněn rozdílem ve velikosti částic obou titaničitanů.  $CaTiO_3$  je tvořen menšími částicemi, které lze hůře detekovat.

Tab. 19: Souhrn výsledků pro jednotlivé depozity vytvořené metodou laserové ablace ve vakuu.

<b>Laserová ablace ve vakuu</b>			
depoziční terč	$CaTiO_3$	$MgTiO_3$	$CaTiO_3+MgTiO_3$
morfologie částic	globulární a podlouhlé	globulární a podlouhlé	globulární a podlouhlé
velikost částic	stovky nanometrů až jednotky mikrometrů	stovky nanometrů až jednotky mikrometrů	stovky nanometrů až jednotky mikrometrů
povrch částic	hladký	hladký i porézní	hladký i výrazně porézní
fázové složení částic	převážně amorfní	amorfní a částečně krystalická	převážně amorfní
obsah Ca/Mg na hladkém substrátu (elementární mapování)	5,96 at. % Ca	8,3 at. % Mg	4,3 at. % Ca 3,98 at. % Mg
obsah Ca/Mg na texturovaném substrátu (elementární mapování)	1,02 at. % Ca	1,86 at. % Mg	0,68 at. % Ca 0,72 at. % Mg

Tab. 20: Souhrn výsledků pro jednotlivé depozity vytvořené metodou laserové ablace v ethanolu.

<b>Laserová ablace v ethanolu</b>			
depoziční terč	CaTiO <sub>3</sub>	MgTiO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub> +MgTiO <sub>3</sub>
stabilita disperze	částečně stabilní (projevy počáteční nestability)	nestabilní (výrazná koagulace)	počáteční nestabilita (shlukování)
morfologie částic	globulární	globulární	globulární a ostrohranné
velikost částic	stovky nanometrů až jednotky mikrometrů	stovky nanometrů až jednotky mikrometrů	stovky nanometrů až jednotky mikrometrů
povrch částic	hladký	hladký i porézní	hladký i členitý
fázové složení částic	amorfní a částečně krystalická	amorfní, částečně krystalická i plně krystalická	krystalické mikročástice (nanočástice nenaměřeny)
obsah Ca/Mg na hladkém substrátu (elementární mapování)	1,65 at. % Ca	0,2 at. % Mg	0,13 at. % Ca i Mg (pro nanočástice) 10,22 at. % Mg (pro mikročástice)
obsah Ca/Mg na texturovaném substrátu (elementární mapování)	0,31 at. % Ca	1,21 at. % Mg	0,41 at. % Ca 0,67 at. % Mg

## 10. Závěr

Tato práce byla zaměřena na možnosti funkcionalizace povrchu titanu pomocí depozice mikro a nanočástic bioaktivních materiálů metodou laserové ablace. Experiment byl rozdělen do tří hlavních fází. V první fázi byly vytvořeny dvě sady vzorků z Ti GR2. První sada měla hladký povrch o průměrné drsnosti Ra 0,53  $\mu\text{m}$ . U druhé sady vzorků byla laserem vytvořena mřížková textura ve snaze vytvořit optimální mikro a nanomorfologii na povrchu, která by umožnila adsorpci částic depozitu. Průměrná hodnota drsnosti textury byla Ra 324  $\mu\text{m}$ .

Ve druhé fázi byly provedeny depozice prášků  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$  a jejich ekvimolární směsi pomocí metody laserové ablace ve vakuu a v kapalině. Cílem ablace bylo vytvořit mikro a nanočástice depozitu, které by zvyšovaly bioaktivitu a osteointegraci povrchu. Pro ablaci v kapalině byl zvolen ethanol, jako médium v reaktoru. Ablace ve dvou různých prostředích byla zvolena za účelem zkoumání možností vhodnější funkcionalizace texturovaného substrátu.

Třetí fáze experimentu byla věnována vyhodnocování vyrobených vzorků a jejich následnému porovnání. U depozitu byly hodnoceny následující parametry: úspěšnost depoziční metody, velikost částic, morfologie povrchu a fázové složení. K charakterizaci byly využity následující analýzy:

- SEM - velikost a morfologie částic
- EDX, EDS - chemické složení
- Ramanova spektroskopie, elektronová difrakce a HRTEM - fázové složení
- DLS - velikost částic a zeta potenciál koloidní disperze

Závěry vyplývající z charakterizace získaných vzorků jsou následující:

- U všech vzorků byla potvrzena úspěšná depozice částic na substrát.
- Metodou laserové ablace ve vakuu byly vytvářeny oblasti s rozdílnou koncentrací depozitu. Tento jev je doprovázen rozdílnou morfologií částic. Částice vznikající desublimací jsou převážně globulární. Částice procházející transformací přes kapalnou fázi mohou mít podlouhlý tvar, způsobený dopadem na substrát.
- Ablací ve vakuu byly vytvářeny mikro i nanočástice depozitu, které měly často amorfní charakter.
- Metodou laserové ablace v ethanolu byly vytvořeny koloidní disperze použité k funkcionalizaci hladkého i texturovaného substrátu.
- Pozorované mikro i nanočástice disperze měly převážně globulární tvar.
- Pozorovány byly amorfní, částečně krystalické i zcela krystalické částice depozitu.
- Dobrých výsledků dosahovala aplikace disperze částic na texturovaný substrát. Zde byla potvrzena rovnoměrná adsorpce nanočástic depozitu na celém povrchu.
- Částice depozitu  $\text{MgTiO}_3$  se v obou případech vyznačovaly výskytem otevřené pórovitosti.
- Při výrobě disperze v ethanolu se jako stabilnější ukázaly částice  $\text{CaTiO}_3$ .

Na základě zjištěných výsledků je možné označit metodu laserové ablace v ethanolu jako výhodnější způsob funkcionalizace texturovaného povrchu. Touto metodou jsou vytvářeny



tvarově unifikované částice, které často dosahují velikosti stovek nanometrů. Tato velikost částic výrazně nahrává adsorpci na makro i nanomorfologii povrchu substrátu. V případě aplikace těchto nanočástic by byl výhodou jejich velký měrný povrch, který by umožňoval výraznou interakci s kostními buňkami.

Experiment ukázal, že funkcionalizace pomocí laserové ablace je perspektivní metoda pro vytváření mikro i nanočástic titaničitanů, a pro jejich následnou depozici na hladké i texturované povrchy. Získané poznatky vytvářejí nadějný základ pro další pokračování tohoto výzkumu. Připravené vzorky budou následně pracovníky NTC a Univerzitní kliniky v Regensburgu podrobeny testování na zjištění buněčné interakce. Prováděny budou testy in vitro, které budou zkoumat vitalitu, růst buněk, diferenciaci a mineralizaci, které přímo ovlivňují v místě implantace schopnost buněk vytvořit kvalitní vazbu mezi implantátem a kostní tkání.

## Seznam použité literatury

- [1] Park, Joon Bu a Roderic S. Lakes. *Biomaterials: an introduction*. 3rd ed. New York: Springer, c2007. ISBN 0387378790.
- [2] Hench, Larry L. a Julian R. Jones. *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*. Woodhead publishing limited, 2005. ISBN 978-1-85573-737-2.
- [3] Humpolíček, Petr. Jak stanovit biologické vlastnosti materiálu. *Technický týdeník* [online]. [cit. 2020-12-16]. Dostupné z: [https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv-medicinska-technika/jak-stanovit-biologicke-vlastnosti-materialu\\_26025.html](https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv-medicinska-technika/jak-stanovit-biologicke-vlastnosti-materialu_26025.html)
- [4] Heness, Greg a Besim Ben-Nissan. Innovative bioceramics. Institute of Materials Engineering Australasia Ltd. 2004, vol. 27, pp. 104-114.
- [5] Park, Joon Bu a Joseph D. Bronzino. *Biomaterials: principles and applications*. Boca Raton: CRC Press, c2002. ISBN 0-8493-1491-7.
- [6] Raghavendra, Gownolla Malegowd, Kokkarachedu Varaprasad a Tippabattini Jayaramudu. Biomaterials. *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering* [online]. Elsevier, 2015, 2015, s. 21-44 [cit. 2020-12-16]. DOI: 10.1016/B978-0-323-32889-0.00002-9. ISBN 9780323328890. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323328890000029>
- [7] Hasirci, Vasif a Nesrin Hasirci. *Fundamentals of biomaterials*. New York: Springer, 2018. ISBN 978-1-4939-8854-9.
- [8] Kolektiv VŠCHT. *Slovník chemických pojmů* [online]. Praha, 2014 [cit. 2020-12-16]. Dostupné z: [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_es-007/chemicky\\_slovník.pdf](http://147.33.74.135/knihy/uid_es-007/chemicky_slovník.pdf)
- [9] Moravec, Hynek a Jaroslav Fojt. Modifikace povrchu titanu pro medicínské aplikace. *Chemické listy*. 2014, , 40-45.
- [10] Davis, J. R. *Handbook of materials for medical devices*. Materials Park, OH: ASM International, c2003. ISBN 087170790X.
- [11] Shah, Furqan A., Margarita Trobos, Peter Thomsen a Anders Palmquist. Commercially pure titanium (cp-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored implants — Is one truly better than the other? *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2016, 62, 960-966 [cit. 2021-5-27]. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2016.01.032
- [12] Subramani, K. (2010). *Titanium Surface Modification Techniques for Implant Fabrication – From Microscale to the Nanoscale*. *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Tissue Engineering*, 5, 39-56. doi:10.4028/www.scientific.net/jbbte.5.39
- [13] Beauvais S, Drevelle O, Jann J, Lauzon M-A, Foruzanmehr M, Grenier G, Roux S, Fauchoux N (2016) Interactions between bone cells and biomaterials: An update. *Front Biosci (Schol Ed)* 8:227-263. doi:10.2741/s460
- [14] Shah FA, Thomsen P, Palmquist A (2019) Osseointegration and current interpretations of the bone-implant interface. *Acta Biomaterialia* 84:1-15. doi:10.1016/j.actbio.2018.11.018
- [15] Hanawa T (2019) Titanium-Tissue Interface Reaction and Its Control With Surface Treatment. *Front Bioeng Biotechnol* 7:170. doi:10.3389/fbioe.2019.00170

- [16] Shalabi MM, Gortemaker A, Van't Hof MA, Jansen JA, Creugers NHJ (2006) Implant Surface Roughness and Bone Healing: a Systematic Review. *Journal of Dental Research* 6(85):496–500
- [17] Jones JR (2006) Observing cell response to biomaterials. *Materials Today* 9(12):34–43. doi:10.1016/S1369-7021(06)71741-2
- [18] Khullar D, Duggal N, Kaur S (2015) Nanotechnology: An upcoming frontier in implant dentistry. *Saint Int Dent J* 1(2):86. doi:10.4103/2454-3160.177929
- [19] Rausch-fan X, Qu Z, Wieland M, Matejka M, Schedle A (2008) Differentiation and cytokine synthesis of human alveolar osteoblasts compared to osteoblast-like cells (MG63) in response to titanium surfaces. *Dental Materials* 24(1):102–110. doi:10.1016/j.dental.2007.03.001
- [20] Calciolari E, Hamlet S, Ivanovski S, Donos N (2018) Pro-osteogenic properties of hydrophilic and hydrophobic titanium surfaces: Crosstalk between signalling pathways in in vivo models. *J Periodont Res* 53(4):598–609. doi:10.1111/jre.12550
- [21] Ramazanoglu M, Oshi Y (2011) Osseointegration and Bioscience of Implant Surfaces - Current Concepts at Bone-Implant Interface. In: Turkyilmaz I (Hrsg) *Implant Dentistry - A Rapidly Evolving Practice*. InTech, [S.l.]
- [22] Hamad, Abubaker Hassan, Khawla Salah Khashan a Aseel Abdulkreem Hadi. Laser Ablation in Different Environments and Generation of Nanoparticles. YANG, Dongfang, ed. *Applications of Laser Ablation - Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification* [online]. InTech, 2016, 2016-12-21 [cit. 2021-5-27]. ISBN 978-953-51-2811-3. Dostupné z: doi:10.5772/65241
- [23] Jinghua Han and Yaguo Li (2011). Interaction Between Pulsed Laser and Materials, *Lasers - Applications in Science and Industry*, Dr Krzysztof Jakubczak (Ed.), ISBN: 978-953-307-755-0, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/lasersapplications-in-science-and-industry/interaction-between-pulsedlaser-and-materials>.
- [24] Kopecký, Dušan, Martin Vrnáta a Jitka Kopecká. Laserem indukovaná depozice organických materiálů. *Chemické listy*. 2015, 2015(109), 183–190.
- [25] Iqbal, Muhammad Hassan, Shazia Bashir, Muhammad Shahid Rafique, et al. Pulsed laser ablation of Germanium under vacuum and hydrogen environments at various fluences. *Applied Surface Science* [online]. 2015, 344, 146-158 [cit. 2021-5-27]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.117
- [26] Torrisi, L., S. Gammino, L. Andò, V. Nassisi, D. Doria and Pedone, A. *Applied Surface Science*, 2003. 210(3): p. 262–273.
- [27] Amoruso, S., R. Bruzzese, M. Vitiello, N. Nedialkov and P. Atanasov, *Journal of Applied Physics*, 2005. 98(4): p. 044907.
- [28] Yang, G., *Progress in Materials Science*, 2007. 52(4): p. 648–698.
- [29] Patil, P., D. Phase, S. Kulkarni, S. Ghaisas, S. Kulkarni, S. Kanetkar, S. Ogale and V. Bhide, *Physical Review Letters*, 1987. 58(3): p. 238.

- [30] Musaev, O., M. Driver, E. Sutter, A. Caruso, J. Wrobel and M. Kruger, *Applied Physics A*, 2013. 113(2): p. 355–359.
- [31] Essaidi, A., B. Schöps, A. Aumman, S. Xiao, C. Esen and A. Ostendorf, *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 2013. 8(2): p. 131.
- [32] Wafaa Mustafa Aly Soliman, *Fundamental Studies on the Synthesis Dynamics of Nanoparticles by Laser Ablation in Pressurized Water*, a dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of engineering, department of electrical engineering and computer science, Nagoya University, Nagoya, Japan, March 2011.
- [33] Choo, K., Y. Ogawa, G. Kanbargi, V. Otra, L. Raff and R. Komanduri, *Materials Science and Engineering: A*, 2004. 372(1): p. 145–162.
- [34] Hu, H., T. Liu and H. Zhai, *Optics Express*, 2015. 23(2): p. 628–635.
- [35] Titanium-Grade 2 (3.7035): Datasheet. *Metalcor.de* [online]. [cit. 2021-5-27]. Dostupné z: [https://www.metalcor.de/en/datenblatt/?material\\_id=122](https://www.metalcor.de/en/datenblatt/?material_id=122)
- [36] Portia, S. A. U. and K. Ramamoorthy. “Preparation and Characterization of CaTiO<sub>3</sub> Nanopowder by Using Sol-gel Method.” *International Journal of Advanced Scientific Research and Management*, Volume 3 Issue 11, Nov. 2018.
- [37] Đorđević, Vesna, Mikhail G. Brik, Alok M. Srivastava, Mina Medić, Predrag Vulić, Estelle Glais, Bruno Viana a Miroslav D. Dramićanin. Luminescence of Mn<sup>4+</sup> ions in CaTiO<sub>3</sub> and MgTiO<sub>3</sub> perovskites: Relationship of experimental spectroscopic data and crystal field calculations. *Optical Materials* [online]. 2017, 74, 46-51 [cit. 2021-5-27]. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2017.03.021
- [38] Katsui, Hirokazu a Takashi Goto. Bio-ceramic Coating of Ca–Ti–O System Compound by Laser Chemical Vapor Deposition. *Interface Oral Health Science 2016. Chapter 4: p. 50* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2017, 2017-12-10, s. 47-62 [cit. 2021-5-27]. ISBN 978-981-10-1559-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-10-1560-1\_4
- [39] CaTiO<sub>3</sub> - Product specification: Calcium titanate nanopowder. *Sigmaaldrich.com* [online]. [cit. 2021-5-27]. Dostupné z: [https://api.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/quality/spec/221/653/633801-BULK\\_ALDRICH.pdf](https://api.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/quality/spec/221/653/633801-BULK_ALDRICH.pdf)
- [40] *Perovskite: Raman spectrum R120121* [online]. [cit. 2021-5-27]. Dostupné z: <https://rruff.info/perovskite/chem=Ca,Ti,O/display=default/R120121>
- [41] JANTZEN, Tatjana, Klaus HACK, Elena YAZHENSKIKH a Michael MÜLLER. Addition of TiO<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO system. *Calphad* [online]. 2018, 62, 187-200 [cit. 2021-5-27]. ISSN 03645916. Dostupné z: doi:10.1016/j.calphad.2018.05.009
- [42] Magnesium titanium oxide, 99% (metals basis): Product specification. *Alfa.com* [online]. [cit. 2021-5-27]. Dostupné z: <https://www.alfa.com/en/catalog/011398/>

- [43] Okada, T., T. Narita, T. Nagai a T. Yamanaka. Comparative Raman spectroscopic study on ilmenite-type  $\text{MgSiO}_3$  (akimotoite),  $\text{MgGeO}_3$ , and  $\text{MgTiO}_3$  (geikielite) at high temperatures and high pressures. *American Mineralogist* [online]. 2008, 93(1), 39-47 [cit. 2021-5-27]. ISSN 0003-004X. Dostupné z: doi:10.2138/am.2008.2490
- [44] Zhang, Ning, Yang Qu, Kai Pan, Guofeng Wang a Yadong LI. Synthesis of pure phase  $\text{Mg}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_5$  and  $\text{MgTiO}_3$  nanocrystals for photocatalytic hydrogen production. *Nano Research* [online]. 2016, 9(3), 726-734 [cit. 2021-5-27]. ISSN 1998-0124. Dostupné z: doi:10.1007/s12274-015-0951-3
- [45] Ergin Örek, Merve. *Dielectric property-microstructure relation in  $\text{MgTiO}_3$ -  $\text{CaTiO}_3$  ceramics*. 2019. Diploma thesis. Middle East Technical University, Department of Metallurgical and Materials Engineering. Vedoucí práce Prof. Dr. Abdullah Öztürk.
- [47] *Q-smart: Pulsní laser* [online]. [cit. 2021-5-27]. Dostupné z: <https://www.optixs.cz/lasery-28k/pulsni-lasery-52k/q-smart-58p>
- [48] YU, Yuanqin, Ke LIN, Xiaoguo ZHOU, Hua WANG, Shilin LIU a Xingxiao MA. New C–H Stretching Vibrational Spectral Features in the Raman Spectra of Gaseous and Liquid Ethanol †. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2007, 111(25), 8971-8978 [cit. 2021-5-27]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp0675781
- [49] Balachandran, U. a N.G. Eror. Laser-induced Raman scattering in calcium titanate. *Solid State Communications* [online]. 1982, 44(6), 815-818 [cit. 2021-5-27]. ISSN 00381098. Dostupné z: doi:10.1016/0038-1098(82)90280-0
- [50] BAO, Quanhe, Chuanzhong CHEN, Diangang WANG, Qianmao JI a Tingquan LEI. Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films. *Applied Surface Science* [online]. 2005, 252(5), 1538-1544 [cit. 2021-5-27]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2005.02.127