

## 6. Obróbka powierzchni materiałów mikroporowatych wytworzonych metodą selektywnego spiekania laserowego w celu u efektywnienia proliferacji żywych komórek

Anna D. Dobrzańska-Danikiewicz<sup>2)</sup>, Leszek A. Dobrzański<sup>1)</sup>, Marek Szindler<sup>2)</sup>,  
Anna Achteлик-Franczak<sup>1)</sup>, Lech B. Dobrzański<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Centrum Badawczo-Projektowo-Produkcyjne Inżynierii Medycznej i Stomatologicznej  
ASKLEPIOS

ul. Jana III Sobieskiego 12/1, 44-100 Gliwice

<sup>2)</sup>Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny

ul. Konarskiego 18A, 44-100 Gliwice

### Spis treści

6.1. Ogólna charakterystyka podstaw biologicznego oddziaływania żywych komórek z podłożem z materiałów inżynierskich, metalowych materiałów porowatych wytwarzanych przez selektywne spiekanie laserowe SLS oraz technologii nanoszenia warstw atomowych ALD oraz metodą zol-żel na podłoża z materiałów inżynierskich .....	290
6.2. Opis technologii selektywnego spiekania laserowego mikroporowatych szkieleτών z tytanu i stopu Ti6Al4V oraz nanoszenia warstw metodami ALD i zol-żel .....	320
6.3. Struktura mikroporowatych szkieleτών selektywnie spiekanych laserowo z tytanu i stopu Ti6Al4V .....	330
6.4. Struktura warstw TiO <sub>2</sub> naniesionych metodą ALD na mikroporowatych szkielećach selektywnie spiekanych laserowo z tytanu i stopu Ti6Al4V .....	333
6.5. Struktura warstw Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> naniesionych metodami ALD na mikroporowatych szkielećach selektywnie spiekanych laserowo z tytanu i stopu Ti6Al4V .....	345
6.6. Struktura warstw hydroksyapatytu osadzonego metodą zol-żel techniką zanurzeniową na mikroporowatych szkielećach selektywnie spiekanych laserowo z tytanu i stopu Ti6Al4V .....	351
6.7. Literatura do artykułu 6 .....	355

## **6.1. Ogólna charakterystyka podstaw biologicznego oddziaływania żywych komórek z podłożem z materiałów inżynierskich, metalowych materiałów porowatych wytwarzanych przez selektywne spiekanie laserowe SLS oraz technologii nanoszenia warstw atomowych ALD oraz metodą zol-żel na podłoża z materiałów inżynierskich**

W 1992 roku z pracami Kaisera [1] rozpoczął się rozwój medycyny regeneracyjnej, polegającej na leczeniu poprzez zastępowanie komórek starych i chorych przez komórki młode, z wykorzystaniem metod inżynierii tkankowej, terapii komórkami lub genowej oraz dającej liczne nowe możliwości w zwalczaniu chorób i ich skutków [2-6]. Z kolei inżynieria tkankowa wprowadzona w 1985 roku przez Y.C. Fung [7] polega na rozwoju substytutów biologicznych w celu przywracania, utrzymania lub poprawy funkcji tkanek lub całych narządów [8, 9], co wiąże się z konstruowaniem i wytwarzaniem skafoldów, podtrzymujących rozwijające się tkanki, oraz na produkcji funkcjonalnej tkanki zastępczej do użytku klinicznego [10] jako zamiennika uszkodzonych tkanek lub całych narządów [11, 12], mogącego przywrócić, utrzymać bądź usprawnić funkcje poszczególnych tkanek lub narządów [8]. Oczywiście ustawicznym dążeniem jest opracowanie materiału inżynierskiego o własnościach odpowiadających zastępowanemu, uzupełnianemu lub wspomaganemu narządowi, niepowodującego odpowiedzi immunologicznej układu odpornościowego oraz przyspieszającego gojenie się ran i niepowodującego odrzucenia implantu. Rozwój metod inżynierii tkankowej stwarza dalsze wyzwania biomateriałom, które powinny być nie tylko w pełni biokompatybilne, lecz w zastosowaniu na trójwymiarowe skafoldy powinny zapewnić warunki do hodowli komórkowej, z uwzględnieniem możliwości sterowania wzrostem, podziałem i różnicowaniem się różnych rodzajów komórek oraz wpływu różnych czynników środowiskowych na ich funkcje życiowe, a także do transportu leków w organizmie pacjentów.

Do wytwarzania różnych implantów, w tym implantów i mostów dentystycznych, implantów indywidualizowanych kości żuchwy, stawu biodrowego, fragmentów czaszki są stosowane technologie przyrostowe [13-15]. Wyjątkową przydatność w medycynie i stomatologii technologii przyrostowych wytwarzania materiałów litych i mikroporowatych potwierdzono przez porównanie technologii metalurgii proszków, odlewniczych, wytwarzania pian metalicznych oraz wytwarzania przyrostowego, technikami benchmarkingu proceduralnego [16, 17]. Do oceny komparatystycznej wykorzystano uniwersalną skalę stanów względnych [16-19], w której

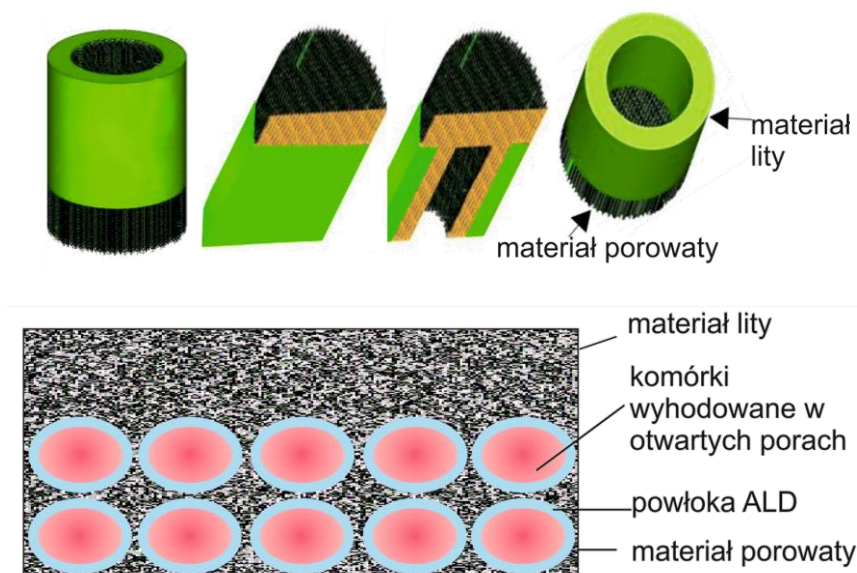
wartość 1 oznacza minimalną ocenę lub poziom zgodności z daną cechą/zjawiskiem/czynnikiem/stwierdzeniem, natomiast 10 jest wybitnie wysoką oceną lub poziomem takiejże zgodności. Na podstawie doświadczeń technologicznych poszczególnym kryteriom przypisano odpowiednie wagi w ocenie potencjału stanowiącego obiektywną miarę wartości każdej z wytypowanych technologii oraz atrakcyjności odpowiadającej wrażeniu wytwórcy co do jej wartości [20]. Spośród najczęściej stosowanych w przemyśle technologii przyrostowych, do których należą stereolitografia (znana jako STL) [21-25], laserowe osadzanie metalu (LMD/LENS/DMD) [21, 26-32], druk trójwymiarowy (3DP) [21, 33, 34], nastrzelwanie fotoutwardzanej żywicy (PJ/PJM) [21, 35, 36], wytwarzanie modeli laminowanych (LOM) [21, 37-39], osadzanie topionego materiału (FDM) [21, 40-43], w protetyce, zwłaszcza stomatologicznej, zastosowanie znalazły tylko nieliczne, tzn. topienie wiązką elektronów (EBM) [21, 44-48], a także druk trójwymiarowy do wytwarzania modeli pośrednich, chociaż największe możliwości daje selektywne spiekanie/stapianie laserowe (SLS/SLM) [21, 49-59].

W I etapie selektywnego spiekania laserowego następuje projektowanie danego elementu, którego efektem jest trójwymiarowy model CAD w formacie STL, następnie transferowany do oprogramowania maszyny, a w II etapie wytwarzanie w rzeczywistości elementu uprzednio zaprojektowanego wirtualnie, warstwa po warstwie do momentu uzyskania finalnego produktu [20, 60-64]. Eksperymentalnie dobrane są warunki wytwarzania w taki sposób, aby rozmiary porów w wytworzonym elemencie były zbliżone do rozmiarów porów założonych w modelu komputerowym. W wyniku powielenia oraz dobrania odpowiednich wartości charakteryzujących sieć przestrzenną, takich jak wysokość, głębokość i szerokość, możliwe jest zdefiniowanie struktury mikroporowatych szkieletów o rozmiarze porów mieszczących się w wymaganym przedziale, np. 250-350  $\mu\text{m}$ . Atrakcyjność technologii laserowego selektywnego spiekania i stapiania SLS/SLM polega głównie na możliwościach jakie daje trójwymiarowe projektowanie i na związanej z tym całkowitej kontroli wytwarzanych materiałów, zarówno pod względem struktury, rozmiarów i kształtu porów oraz powtarzalności cech geometrycznych. Mikroszkielety wytwarzane metodą selektywnego spiekania laserowego, a dedykowane do zastosowań medycznych i stomatologicznych wykonano z czystego tytanu i stopu Ti6Al4V. Technologia selektywnego spiekania laserowego, w istocie należy do nowoczesnych technologii metalurgii proszków, gdzie proces konstytuowania elementu rozpoczyna się od rozprzodzenia warstwy proszku na stole o regulowanym położeniu względem osi z. Warstwa ta spełnia

rolę podłoża dla powstającego przedmiotu. Wiązka laserowa prowadzona jest po powierzchni proszku zgodnie z wprowadzonymi wcześniej i odpowiednio skonfigurowanymi informacjami dotyczącymi kolejnych warstw poprzecznego przekroju przestrzennego obrazu przedmiotu. Następnie stół z proszkiem obniża się o zadaną przez użytkownika wysokość, odpowiadającą grubości warstwy, rozprowadzana jest kolejna cienka warstwa proszku, gdzie ma miejsce ponowne spiekanie/stapianie ziarn, które następuje przez powierzchniowe nadtopienie ziarn nowego proszku metalowego z już istniejącym fragmentem konstytuowanego elementu. Kolejne warstwy przekroju poprzecznego spiekają/stapiają się ze sobą. Cykl powtarzany jest aż do momentu zakończenia konstytuowania założonego elementu, po czym następuje obniżenie temperatury, a wytworzony element usuwany jest ze złoża proszku i poddawany jest obróbce wykończającej w zależności od zastosowania, np. piaskowaniu lub szlifowaniu. Element taki posiada niejednorodną strukturę wewnętrzną co daje możliwość dalszej obróbki i możliwość łączenia jej z innymi materiałami, np. ceramicznymi lub metalowymi, np. przez infiltrację lub obróbki wewnętrznej powierzchni porów w odpowiednio dobranym procesie technologicznym [20, 60-66].

Podjęto oryginalne prace własne dotyczące rozwiązań konstrukcyjnych oraz technologii wytwarzania nowej generacji autorskich, oryginalnych, hybrydowych mikroporowatych wysokowytrzymałych materiałów inżyniersko-biologicznych o mikroporowatych sztywnych szkieletach z tytanu i jego stopów wytworzonych z wykorzystaniem selektywnego spiekania laserowego, których pory są wypełnione żywymi komórkami. Zapewni to naturalne wrośnięcie żywej tkanki co najmniej w strefy połączenia elementów protetycznych/implantów z kikutami kostnymi lub narządowymi i wyeliminuje potrzebę aplikowania pacjentom elementów mechanicznych, pozycjonujących i mocujących implanty. Tak skonstruowane i wytworzone implanty w strefie połączenia z kikutami kostnymi zawierają strefę porowatą obrobioną powierzchniowo wewnątrz porów, umożliwiającą przerastanie żywymi komórkami i na stałe pozostają w organizmie i nie wymagają reoperacji. Selektywne spiekanie laserowe (j. ang.: Selective Laser Sintering – SLS) jest techniką powszechnie stosowaną do wytwarzania przyrostowego z materiałów metalowych i ceramicznych [60-62, 67-69] i znalazło również zastosowanie w wytwarzaniu m.in. implantów do celów medycznych i stomatologicznych [64]. Własne prace dotyczą możliwości zastosowania technologii selektywnego spiekania laserowego [20, 60-63, 70, 71] do wytwarzania szkieletów porowatych, które między innymi znajdują zastosowanie do

wytwarzania różnorodnych, zwłaszcza zindywidualizowanych sztywnych skafoldów o wymaganej porowatości i wytrzymałości wspierających żywe komórki implantowane we własnej koncepcji implanto-skafoldów (rys. 6.1), nad którymi Zespół Autorski od kilku lat wykonuje intensywne prace, analogicznie jak nad rozwojem koncepcji sztywnych biologiczno-inżynierskich materiałów kompozytowych [72-80].



**Rysunek 6.1.** Schemat założeń konstrukcyjnych hybrydowych i wielowarstwowych aktywnych biologicznie mikroporowatych kompozytowych materiałów inżynierskich złożonych z aktywnych biologicznie struktur komórkowych oraz ze skafoldów komórkowych lub implanto-skafoldów ze strefami mikroporowatymi spełniającymi funkcję skafoldów

Tytan i jego stopy od dawna znalazły zastosowanie w medycynie i stomatologii do celów protetycznych oraz implantologicznych [65, 66, 81-92]. Tytan i jego stopy z Al, Nb i Ta oraz tytanu z Al i Nb, dobrze tolerowane przez organizm ludzki są materiałami metalowymi coraz częściej obecnie stosowanymi na protezy stawów i różnorodne implanty [82], w tym druty śródszpikowe oraz na uzupełnienia protetyczne i implanty stomatologiczne. Materiały na podstawie tytanu nie powodują odczynów alergicznych i są odporne na korozję, wykazują dużą wytrzymałość i twardość, a także przewodnictwo cieplne kilkakrotnie mniejsze niż tradycyjne materiały protetyczne [93]. Tytan jest bardzo trombogennym materiałem [94], a wprowadzenie

pierwiastków stopowych może polepszyć biogodność, zwłaszcza trombokompatybilność tego materiału, którą należy badać w znormalizowanych warunkach [95]. Ponieważ w przypadku wielu wyrobów medycznych usuwanych z organizmu stwierdza się obecność biofilmu drobnoustrojów na ich powierzchni [96, 97], co przy zbyt dużej podatności biomateriału na kolonizację mikroorganizmów oportunistycznych na jego powierzchni jest ściśle związane ze wzrostem ryzyka zakażenia, które może być głównym powodem braku integracji implantu i tkanki żywej, a tym samym w praktyce wyklucza taki materiał z zastosowania klinicznego [98]. Tytan należy również do materiałów inżynierskich, które w szczególności nadają się do wykorzystania w technologiach przyrostowych, np. do selektywnego spiekania laserowego, w celu wytwarzania materiałów mikroporowatych, w medycynie możliwych do zastosowania do proliferacji naturalnych komórek ludzkich w porach wytworzonych w ten sposób skafoldów.

Skafoldy niebiodegradowalne z materiałów metalowych porowatych, głównie Ti i Ta [99] oraz Mg [100] lub biodegradowalnych stopów Mg-Ca [101], są stosowane głównie ze względu na relatywnie wysoką wytrzymałość na ściskanie oraz wytrzymałość zmęczeniową [102, 103]. Pory są dostosowane wymiarowo, aby umożliwiać ich wypełnianie przez rekonstruowane komórki i ich migrację, a także neowaskularyzację [34] przy zapobieganiu skrzepom krwi [104]. Nie mogą mieć przy tym zbyt małych przekrojów, aby nie doszło do ich zasklepienia [105]. Porowata struktura skafoldów powinna zapewniać dyfuzję substancji odżywczych i produktów przemian materii. Skafoldy umocowane na stałe nie zapewniają usuwania skafoldu, jak to ma miejsce w przypadku skafoldów usuwalnych podczas regeneracji w stanie naturalnym [106-108]. Można do tego celu zastosować także materiały inne niż metalowe, np. polimerowe [109-119] lub kompozytowe o osnowie polimerowej z udziałem metali lub cząstek ceramicznych [114, 115]. W odróżnieniu od metali i ich stopów materiały polimerowe mogą być nie tylko biokompatybilne, lecz również biodegradowalne i bioresorbowawalne [120-123], a także w niektórych przypadkach osteoindukcyjne [124] i zmniejszające własności trombo-genne materiału [110]. Inna koncepcja dotyczy właśnie pokrywania powierzchni materiałów metalowych innymi materiałami, które spełniają lepiej od metali lub ich stopów stawiane wymagania [110, 125, 126], w tym także w wyniku obróbki powierzchni wewnętrznej porów [127]. Konieczne jest niepowodowanie zmian chorobowych, brak toksycznego oddziaływania materiału implantu, brak jego własności mutagennych, brak jego oddziaływania na skład płynów ustrojowych zarówno przez materiał implantowany, jak i w przypadku materiałów

polimerowych także przez produkty jego rozkładu [110, 111, 115]. W tym kontekście niezwykle istotnym jest zagadnienie koincydencji metalowego podłoża z żywymi komórkami, a również ustalenie ewentualnego korzystnego oddziaływania warstw pośrednich, w postaci cienkich pokryć naniesionych na wewnętrzne powierzchnie porów metalowego szkieletu z tytanu lub stopu Ti6Al4V wytworzonego metodą selektywnego spiekania laserowego.

Biomateriały mogą znaleźć zastosowanie do kontrolowanej hodowli żywych komórek jako podłoże naśladujące struktury macierzy pozakomórkowej (j. ang. extracellular matrix, ECM), występującej w żywych organizmach. Sieć macierzy pozakomórkowej zespala komórki pełniąc rolę naturalnego szkieletu komórek. Do wzrostu, podziału i różnicowania się są zdolne wyłącznie te żywe komórki, które są przyłączone do podłoża i uległy adsorpcji na jego powierzchni, co w warunkach naturalnych jest możliwe właśnie dzięki obecności macierzy pozakomórkowej [128]. Ważne znaczenia w oddziaływaniach między żywymi organizmami a materiałami inżynierskimi w hodowlach żywych komórek macierzystych oraz w implantologii odgrywają domeny zapewniające adhezję komórek do podłoża, spośród których najlepiej poznana jest tripeptyd arginina-glicyna-kwas asparaginowy RGD, a także inne białka, a wśród nich integryny, kadheryny, selektyny oraz białka immunoglobulinopodobne [122, 129-136]. Po umieszczeniu implantu w organizmie w ciągu kilku nanosekund następuje jego pokrycie cienką warstwą wody, a następnie w ciągu kilku sekund do kilku godzin warstwą specyficznych białek [137], spośród znajdujących się w płynach fizjologicznych [138], na których to białkach w ciągu kilku minut do kilku dni wzrasta słabo unaczyniona, włóknista warstwa komórek [110, 122], a w końcu następuje reorganizacja cytoszkieletu komórek, powodująca m.in. wypłaszczenie komórek [139].

Do najważniejszych czynników decydujących o hodowli lub wzroście komórek na powierzchni materiałów inżynierskich należy specyfika materiału [140, 141]. Nie są znane wszystkie czynniki decydujące o wpływie podłoża z materiałów inżynierskich na przyłączanie się, dzielenie i wzrost żywych komórek, pomimo że wykonano liczne badania w tym zakresie. Ponieważ elastyczność różnych typów komórek jest zróżnicowana [142-154, ich morfologia i funkcje życiowe są zależne od sztywności podłoża, na którym są hodowane [142-157]. Zwykle zdolność komórek do różnicowania się zwiększa się ze względu na zwiększenie sztywności materiału, chociaż bywają odstępstwa od tej reguły [143, 145, 146, 148-154]. Ze względu na oddziaływanie komórek z powierzchnią podłoża [143, 145, 146, 148-154, 158], komórki wzrastające na sztywnym podłożu wykazują większą sztywność [152, 155, 159],

większą organizację cytoszkieletu komórkowego [143, 147, 151-155] oraz większe spłaszczenie [143, 145, 148, 151-154, 158, 160] od wzrastających na podłożu bardziej elastycznym. Komórki, zwłaszcza fibroblasty oraz mięśni gładkich wykazują mechanotaksję (durotaksję), przemieszczając się w kierunku podłoża o większej sztywności [145, 150, 152-154, 160, 161]. Zwiększenie sztywności podłoża decyduje o zmniejszeniu zdolności komórek do migracji [153], a różne typu komórek różnie reagują na zróżnicowaną sztywność podłoża z materiałów inżynierskich [142]. Powierzchniowy ładunek elektrostatyczny powoduje niespecyficzne wiązanie białek z podłożem w wyniku oddziaływań elektrostatycznych, co wpływa na niepożądane niehomogeniczne gromadzenie się i grupowanie komórek wewnątrz organizmu oraz jego odpowiedź immunologiczną [162].

Na zachowanie komórek wpływa też tekstura i gładkość powierzchni [92, 115, 137, 163-168]. Do metod technologicznych poprawy gładkości powierzchni materiałów stosowanych w medycynie można zaliczyć dodawanie substancji aktywnych powierzchniowo, litografię, pokrywanie warstwą cząsteczek samoorganizujących się (j. ang.: Self Assembling Molecules – SAM) [137, 169, 170]. Adhezja komórek jest trudniejsza na powierzchniach mniej rozwiniętych o większej gładkości [171], przy czym podział osteoblastów następuje znacznie szybciej na powierzchniach o mniejszej gładkości [172-174], w przeciwieństwie do fibroblastów, które najszybciej proliferują na powierzchniach bardziej gładkich [144, 175-178]. Spłaszczenie komórek zmniejsza się z pogorszeniem się gładkości powierzchni podłoża [172, 174, 177, 178]. Topografia powierzchni materiału wpływa na zdolność komórek do adhezji [168, 179], przy czym wykazują one zdolność przystosowywania się do specyfiki powierzchni materiału [165, 167, 180-182]. Od topografii powierzchni zależna jest adhezja białek i tworzenie wiązań, decydujące o biokompatybilności materiału, wpływającej także na morfologię, orientację przestrzenną, podział i zróżnicowanie komórek [137, 183]. Podział i różnicowanie się komórek na określone typy może być stymulowany poprzez podawanie odpowiednich środków farmaceutycznych [184]. Badania nad ustaleniem sposobu reagowania komórek na rodzaj podłoża zmierzają do opracowania warunków pozaustrojowego przygotowania konkretnego typu komórek lub całych tkanek. Zwilżalność powierzchni wpływa na zdolność białek adhezyjnych do przyłączania się do podłoża, a ich powinowactwo z powierzchnią materiału ma wpływ na budowę i skład warstwy białek [137]. Swobodna entalpia powierzchni i jej zwilżalność wpływają na wzrost komórek, lecz nie wywierają wpływu na ich kształt i orientację [185-187]. Domeny adhezyjne umieszczone na powierzchniach biomateriałów inżynierskich wpływają na

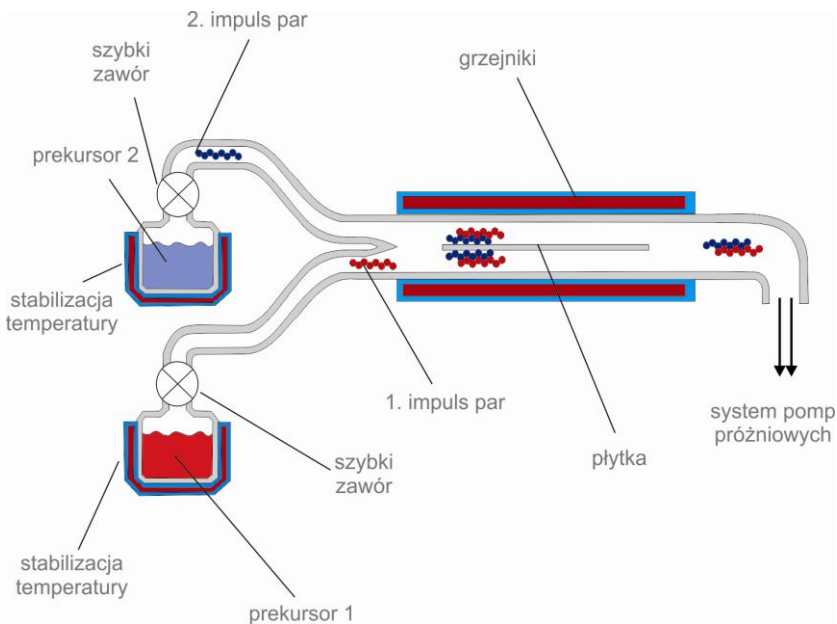


zachowanie się komórek w wyniku oddziaływania na funkcjonowanie integryn [122]. Zdolność komórek do przyłączania się do materiału zależy od adhezji białek do podłoża [122, 129-134, 136-138, 185, 188]. Niekiedy dla wzrostu komórek niekorzystny jest zbyt silnie hydrofilowy, jak i hydrofobowy charakter powierzchni, o kącie zwilżania powyżej 80 lub poniżej 15° [123], choć hydrofobowość powierzchni może w początkowym etapie sprzyjać adhezji komórek, gdy hydrofilowość może sprzyjać ich podziałowi i namnażaniu [189]. Na ogół komórki preferencyjnie przyłączają się, dzielą i rosną na hydrofilowych powierzchniach materiału, natomiast ich zdolność do adhezji do materiału podłoża zmniejsza się na powierzchniach hydrofobowych [118, 137, 138, 180, 189-193].

Dokonane studia literaturowe wskazują, że adhezja i wzrost żywych komórek zależą od rodzaju i charakterystyki podłoża. Z tego względu zamysł wytworzenia materiałów biologiczno-inżynierskich oraz implanto-scaffoldów, wymaga poszukiwania najkorzystniejszych warunków proliferacji żywych komórek wewnątrz porów mikroporowatego szkieletu wytworzonego z tytanu i jego stopów. Wymaga to poprawy tych warunków. Okazuje się, że są one znacznie korzystniejsze na podłożu z materiałów w pełni kompatybilnych, do których należą tlenki  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz hydroksyapatyt  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Stąd te właśnie materiały postanowiono wykorzystać jako pokrycia wewnętrznych powierzchni porów mikroporowatego szkieletu wytworzonego metodą selektywnego spiekania laserowego SLS. Wybrano odpowiednio dwie technologie nanoszenia cienkich powłok na wewnętrzne powierzchnie porów, tzn. technologię osadzania warstw atomowych ALD (j. ang.: Atomic Layer Deposition) oraz technologię osadzania powłok zol-żel z fazy ciekłej metodą zanurzeniową [194].

Powłoki nanoszone technologią osadzania warstw atomowych ALD mają równomierną grubość na wszystkich ściankach i otworach osadzanego podłoża nawet o bardzo skomplikowanych kształtach. Metodą ALD są wytwarzane m.in. powłoki: tlenkowe ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ), azotkowe ( $\text{AlN}$ ,  $\text{TaN}_x$ ,  $\text{NbN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{MoN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{HfN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{W}_x\text{N}$ ,  $\text{InN}$ ), węglkowe ( $\text{TiC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ), metalowe ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{W}$ ), siarczkowe ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{PbS}$ ), fluorkowe ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$ ), a także biomateriały ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ -hydroksyapatyt), polimery (PMDA-ODA, PMDA-DAH), domieszkowane ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Mn}$ ,  $\text{SrS}:\text{Ce}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Er}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (YSZ)), nanolaminaty ( $\text{HfO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), wieloskładnikowe ( $\text{TiAlN}$ ,  $\text{TaAlN}$ ,  $\text{AlTiO}$  (ATO),  $\text{TiCrO}_x$ ) [20, 66, 69, 194-197].

Koncepcję nanoszenia cienkich warstw metodą ALD sformułował w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku fiński uczony Tuomo Suntola wraz z grupą współpracowników, który również zaprojektował pierwsze urządzenie mające służyć nanoszeniu tychże warstw [198, 199]. W swej istocie metoda ALD jest odmianą metody CVD, wyróżniającą się cyklicznym wykorzystaniem prekursorów dostarczanych naprzemiennie w postaci tzw. pulsów, pomiędzy którymi następuje płukanie komory gazem obojętnym (rys. 6.2). Oznacza to, że w danym czasie w komorze roboczej znajduje się tylko jeden prekursor, który jest źródłem powstawania co najmniej jednego ze składników osadzanego materiału. Takie rozwiązanie umożliwia stosowanie prekursorów o silnej reaktywności.



**Rysunek 6.2.** Schemat dozowania prekursorów podczas procesu osadzania pojedynczych warstw atomowych

Ultracienkie warstwy o grubości kilku nanometrów nakładane są kolejno w kilku cyklach, w sposób ściśle kontrolowany w skali nanometrycznej, po jednej warstwie atomowej w każdym cyklu. Prekursory gazowe, ciekłe lub stałe, podobne jak w metodach CVD lub MOCVD, wytwarzają silne wiązania chemiczne, po kolejnym wprowadzeniu ich w stan gazowy w ogrzewanej komorze reakcyjnej z umieszczonymi w niej podłożami. Temperatura procesów ALD wynosi 25-500°C i musi być wystarczająco wysoka, aby umożliwić reakcję

między prekursorami, ale wystarczająco niska, aby uniknąć ich rozkładu. Gazy uwalniane są bardzo powoli, sekwencyjnie i impulsowo, tak że na podłożu jest nanoszona powłoka złożona z monowarstw atomowych. Każdy cykl powoduje wzrost grubości warstwy o ściśle określonej wartości 0,01-0,3 nm, a liczba cykli zależy od oczekiwanej grubości warstwy. Właściwy dobór warunków procesu zapewnia stabilny wzrost kolejnych warstw, jednakowy w każdym cyklu osadzania [194]. Osadzanie pojedynczych warstw atomowych w procesie ALD opiera się na dwóch mechanizmach: chemisorpcji na powierzchni i reakcjach chemicznych przy powierzchni obrabianego przedmiotu. Adsorpcja na powierzchni ciała stałego jest zjawiskiem powodującym gromadzenie się na niej gazu lub roztworu, stąd nazywa się nią gromadzenie na powierzchni rozdziału między fazami substancji występującej w objętości fazy. Adsorpcja przejawia się w zmianach stężenia substancji w warstwie granicznej między dwiema sąsiednimi fazami i zależy zarówno od własności ciała adsorbującego zwanego adsorbentem, jak i ciała adsorbowanego, czyli adsorbatu. W zależności od natężenia sił wzajemnego oddziaływania i stosunków wiązań, adsorpcja jest zjawiskiem pomiędzy fizycznym przyleganiem lub adhezją, a chemicznym tworzeniem związków. Rozróżnia się adsorpcję fizyczną zwaną fizysorpcją oraz adsorpcję chemiczną, czyli chemisorpcję. W procesie adsorpcji fizycznej adsorbat jest związany z powierzchnią siłami Van der Waalsa, które są słabymi oddziaływaniami o długim zasięgu. Wyróżnia się ona słabym oddziaływaniem między cząsteczką gazu (atomem) i atomami (jonami) powierzchni adsorbentu. Fizysorpcja jest zjawiskiem występującym powszechnie na granicy ciało stałe-gaz, a koncentracja fizycznie zaadsorbowanych cząsteczek jest najwyższa w niskiej temperaturze. Adsorpcja chemiczna różni się od fizycznej tym, że w jej przypadku występuje silne oddziaływanie pomiędzy elektronami walencyjnymi ciała stałego i adsorbatu. Chemisorpcja jest procesem specyficznym, o większym efekcie cieplnym i większej energii aktywacji, zbliżonymi do wartości charakterystycznych dla poszczególnych reakcji chemicznych i jest ona uwarunkowana powinowactwem chemicznym pomiędzy adsorbatem a adsorbentem. Zaadsorbowana w tym procesie cząsteczka oddziałuje najsilniej z atomem powierzchni, z którym styka się bezpośrednio. Energia wiązania chemisorpcyjnego ma wartość bliską energii wiązania chemicznego w swobodnych cząsteczkach. Chemisorpcję można zatem traktować jako reakcję chemiczną między cząsteczkami adsorbatu i atomami powierzchni ciała stałego. Jest ona często stadium początkowym tworzenia się związków chemicznych (między innymi powłok z fazy gazowej). Proces ten jest kontrolowany dyfuzją reagenta gazowego w objętości fazy stałej. W temperaturze niższej,

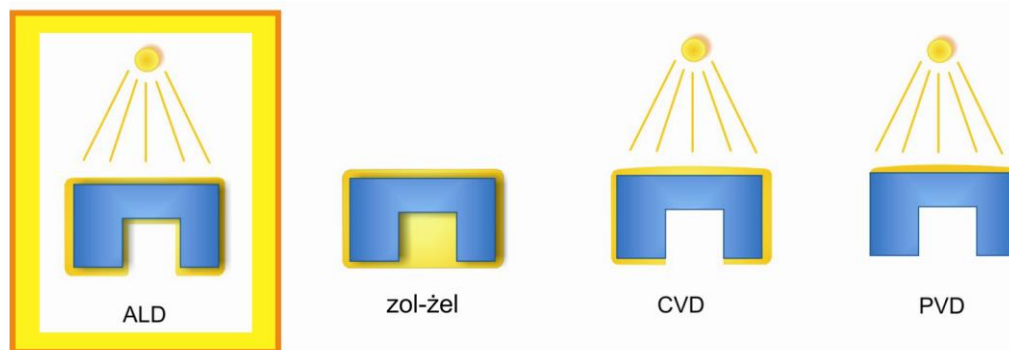
podczas gdy szybkość tej dyfuzji jest mała w porównaniu z szybkością adsorpcji, reakcja chemiczna odbywa się praktycznie tylko z udziałem powierzchniowej warstwy atomów metali, tj. zachodzi chemisorpcja. Gdy reakcji ulega większa liczba warstw atomowych metalu przyległych do powierzchni, występują zjawiska korozji i pasywacji z utworzeniem cienkiej warstwy związku chemicznego. W temperaturze dostatecznie wysokiej do tego, by dyfuzja w fazie objętościowej zachodziła z mierzalną szybkością, następuje przereagowanie ciała stałego (metal) w całej objętości. Chemisorpcja ogranicza się zwykle do warstwy monomolekularnej. Niemniej jednak pod wyższym ciśnieniem gazu i w umiarkowanie niskiej temperaturze nad pierwszą warstwą mogą tworzyć się następne warstwy adsorpcyjne i/lub słabo chemisorpcyjne. Warunkiem przejścia w stan chemisorbowany jest, oprócz działania odpowiednich sił wiążących przez atomy powierzchni adsorbat, jeszcze doprowadzenie dostatecznie dużej energii pobudzenia do cząsteczki, która ma być zaadsorbowana. Tę energię aktywacji może ona w naturalny sposób uzyskać dopiero w wyższej temperaturze. W porównaniu z adsorpcją, która jest zjawiskiem zachodzącym szybko, chemisorpcja może być szybka lub powolna. Chemisorpcja dopiero w wyższej temperaturze nie jest silnie hamowana. W niższej temperaturze chemisorpcja przebiega powoli. Istnieje możliwość, że gaz adsorbuje się początkowo fizycznie, a następnie powoli wchodzi w jakąś reakcję chemiczną z powierzchnią ciała stałego. W niskiej temperaturze chemisorpcja może być tak wolna, że praktycznie obserwuje się wyłącznie adsorpcję, natomiast w wysokiej temperaturze adsorpcja fizyczna jest znikomo mała i znaczenie ma tylko chemisorpcja. Temperatura odgrywa zatem kluczową rolę zarówno w chemi- jak i w fizysorpcji [194].

Każdy pojedynczy cykl wytwarzania cienkiej warstwy metodą ALD składa się z etapów obejmujących kolejno:

- (i) wprowadzenie do komory reakcyjnej 1. prekursora poprzez pulsacyjne wstrzyknięcie,
- (ii) płukanie komory reakcyjnej gazem obojętnym,
- (iii) wprowadzenie do komory reakcyjnej 2. prekursora poprzez pulsacyjne wstrzyknięcie,
- (iv) płukanie komory reakcyjnej gazem obojętnym.

W porównaniu do innych technologii nanoszenia warstw wierzchnich i powłok metoda ALD posiada zalety polegające na zapewnieniu kontroli grubości nanoszonej warstwy zależnej jedynie od liczby zrealizowanych cykli, a nie od jednorodności strumienia prekursorów, jak ma to miejsce w przypadku metod CVD i PVD, oraz na możliwości stosowania prekursorów o wysokiej reaktywności z uwagi na fakt, że kontakt reagentów następuje dopiero przy

substracie. Zastosowanie prekursorów silnie reaktywnych, powoduje, że natychmiast po doprowadzeniu ich do komory następuje reakcja z podłożem, w wyniku czego tworzy się pojedyncza warstwa i równocześnie nie dochodzi do dalszej reakcji, co powoduje wzrost grubości warstwy w danym cyklu o ściśle określoną nanometryczną wartość. Metoda ALD charakteryzuje się także wyjątkową zaletą, szczególnie ważną w przypadku nanoszenia warstw na powierzchnię porowatych biomateriałów o skomplikowanych kształtach, kiedy to kluczowa staje się dokładna kontrola mechanizmów wzrostu pozwalająca na konstytuowanie bardzo cienkiej warstwy o grubości mierzonej w nanoskali, polegającą na możliwości równomiernego pokrywania ze wszystkich stron złożonych geometrycznie powierzchni. Taką możliwość technologiczną daje obecnie jedna metoda, którą jest osadzanie warstw atomowych (ALD), co przedstawiono graficznie na rysunku 6.3 na tle metod opcjonalnych.



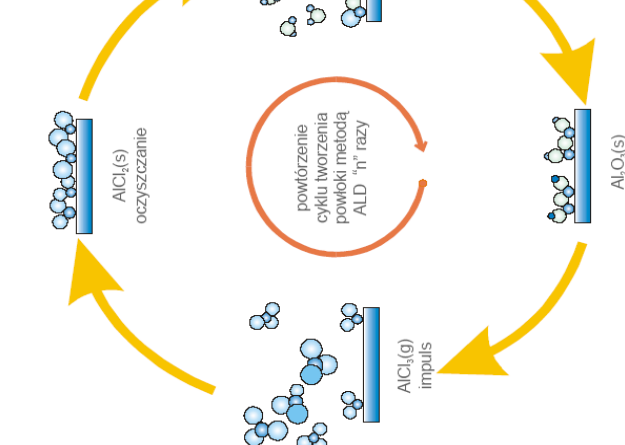
**Rysunek 6.3.** Sposób osadzania warstw metodą ALD na tle innych metod

Pomiędzy kolejnymi cyklami osadzania komora reaktora jest przepłukiwana gazem obojętnym. Umożliwia to uzyskanie różnych struktur wielowarstwowych. Początkowo metodę osadzania warstw atomowych wykorzystywano do produkcji cienkowarstwowych wyświetlaczy elektroluminescencyjnych (j. ang.: Thin Film Electroluminescent – TFEL). Obecnie jest ona wykorzystywana w różnych dziedzinach przemysłu, takich jak mikroelektronika, optoelektronika, fotowoltaika, biotechnologia, medycyna i jubilerstwo, np. może być wykorzystana w produkcji układów scalonych, a także znalazła zastosowanie w różnych obszarach nanotechnologii [194].

Szczegóły technologii osadzania warstw atomowych (ALD) są zawarte w karcie informacyjnej technologii (rys. 6.4 i 6.5) [16, 200], zawierającej informacje techniczne stanowiące

KARTA INFORMACYJNA TECHNOLOGII	Nazwa technologii	Osadzanie pojedynczych warstw atomowych (ALD)	Nr katalogowy
Obszar tematyczny	Technologie nanostrukturalnych warstw wierzchnich		M6-06/2010-12
Istota zjawiska fizykochemicznego	Wpływ aplikacji technologii na przewidywane i oczekiwane własności materiału		Poziom
Istota metody jest ograniczenie wzrostu warstw do pojedynczej warstwy atomowej w jednym cyklu procesu. Gazy uwalniane są sekwencyjnie i impulsowo tak, że warstwa na podłożu nanoszona jest w postaci monowarstw atomowych, tworząc warstwę o jednorodnej i ściśle określonej grubości. O związaniu atomów z podłożem decydują dwa podstawowe mechanizmy: chemisorpcja na powierzchni i reakcje chemiczne przy powierzchni. Dostosowanie warunków doświadczalnych procesu zapewnia stabilny wzrost kolejnych warstw, jednakowo w każdym cyklu osadzania. Pomędzy kolejnymi cyklami osadzania komora reaktora jest przepływana gazem obojętnym. Dzięki temu, że możliwe jest uzyskanie różnych struktur wielowarstwowych metoda ALD stała się atrakcyjna dla mikroelektroniki, dając szansę produkcji układów scalonych przyszłej generacji. ALD znalazła także ważne zastosowanie w innych obszarach, głównie katalizatorów, nanotechnologii i materiałów optoelektronicznych.	<p>Energoszczędność</p> <p>Specjalne własności elektryczne</p> <p>Ultraczystość</p> <p>Niezwilżalność</p> <p>Specjalne własności optyczne</p> <p>Specjalne własności magnetyczne</p> <p>Biokompatybilność</p> <p>Niższy koszt wytwarzania</p>	<p>Bardzo wysoki (9)</p> <p>Bardzo wysoki (9)</p> <p>Wysoki (8)</p> <p>Wysoki (8)</p> <p>Wysoki (8)</p> <p>Wysoki (8)</p> <p>Dość wysoki (7)</p>	
Rodzaj możliwej powłoki/warstwy wierzchniej lub procesów zachodzących na powierzchni podłoża	Skuteczność przeciwdziałania technologii skutkom zużycia		Poziom
X jednobarstwowa	X wielofazowa	X amorficzna	Sredni (5)
X wielowarstwowa	X gradientowa	X nanokrystaliczna	Sredni (5)
X multwarstwowa (>100 warstw)	X kompozytowa	hybrydowa	Sredni (5)
X przemiany fazowe powierzchni	X zmiana składu chemicznego podłoża	procesy fizyczne na powierzchni podłoża	Dość niski (4)
Szczególne własności powłok/warstw wierzchnich/powierzchni podłoża w wyniku zajścia procesów	Fretting		Dość niski (4)
X mechaniczne	X magnetyczne	X optyczne	Niski (3)
X chemiczne	X dyfuzyjne	X termiczne	Niski (3)
X elektryczne	hydromechaniczne	X antykorozyjne	Niski (3)
Zalety	Wady		Poziom
Możliwość otrzymania cienkich warstw i struktur wielowarstwowych; pokrywania ścian wąskich wgłębień, niska temperatura procesów, łatwy sposób procesu domieszkowania.	Niska efektywność i szybkość procesu osadzania; skomplikowany charakter reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni; trudności związane z kontrolą procesu.		Bardzo wysoki (9)
Najbardziej perspektywiczne technologie szczegółowe /lub obszary tematyczne	Produkty mikro- i optoelektroniczne, w tym: zintegrowane mikroukłady elektromechaniczne (MEMS), pamięci masowe, mikroprocesory, układy sensorowe; osadzanie warstw barierowych (pasywacyjnych); baterie słoneczne; sensory biologiczne; nanorurki i powłoki na granicie.		Dość wysoki (7)
Chemiczne osadzanie nanometrycznych warstw powierzchniowych z fazy gazowej; fizyczne procesy osadzania różniowe z wykorzystaniem wiązki jonowej lub wiązki elektronów.	Technologie zastępcze/alternatywne		Sredni (5)
Rekomendowane źródła literatury	1 L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library, Vol. 5, 2011.		Niski (3)
2 Technology Background: Atomic Layer Deposition, Published by IC Knowledge LLC, Georgetown, MA, 2004.	3 M. Leskała, M. Kemell, K. Kukli, V. Pore, E. Santala, M. Ritala, J. Lu, Exploitation of atomic layer deposition for nanostructured materials, Materials Science and Engineering C 27 (2007) 5-8, 1504-1508.		Bardzo niski (2)
	Aplicacyjność metod modelowania i sterowania komputerowego w odniesieniu do technologii		Minimalny (1)
	Dynamika molekularna		Minimalny (1)
	Metody Monte Carlo		Poziom
	Modelowanie matematyczne		Wysoki (8)
	Automaty komórkowe		Dość wysoki (7)
	Systemy ekspercyjne		Umiarkowany (6)
	Aktualna faza cyklu życia technologii		Umiarkowany (6)
	Perspektywy rozwojowe		Prototypowa (8)
			Bardzo wysokie (9)

Rysunek 6.4. Strona 1. Karty Informacyjnej Technologii (KIT) osadzania pojedynczych warstw atomowych

KARTA INFORMACYJNA TECHNOLOGII	Nazwa technologii Obszar tematyczny	Osadzanie pojedynczych warstw atomowych (ALD) Technologie nanostrukturalnych warstw wierzchnich	Nr katalogowy M6-06/2010-12																								
<p>Opis przebiegu procesu technologicznego</p> <p>Przed rozpoczęciem procesu powierzchnia jest oczyszczana i wygrzewana. Wzrost warstwy w procesie ALD następuje w wyniku czterech powtarzających się kroków:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ ekspozycji na działanie pierwszego prekursora,</li> <li>■ przepłukiwania powierzchni i usunięcia cząstek prekursora, które nie wzięły udziału w reakcji oraz powstałych produktów reakcji,</li> <li>■ ekspozycji na działanie drugiego prekursora,</li> <li>■ przepłukiwania powierzchni i usunięcia cząstek prekursora, które nie wzięły udziału w reakcji oraz powstałych produktów reakcji.</li> </ul> <p>Każdy cykl powoduje wzrost grubości warstwy o ściśle określoną wartość. Liczba cykli zależy od oczekiwanej grubości warstwy. Czas trwania pojedynczego cyklu wynosi od 0,5 do kilku sekund, kiedy osadzana jest warstwa o grubości od 0,01 do 0,3 nm. Poza temperaturą, właściwościami prekursorów i materiału podłoża, większość parametrów takich jak ciśnienie, warunki napięciowo-prądowe itp. nie wpływa istotnie na grubość i jednorodność osadzanych warstw, dzięki czemu możliwe jest uzyskiwanie konforemnych warstw na dużych powierzchniach.</p>		<p>Ogólne fizykochemiczne warunki realizacji procesu technologicznego</p> <table border="1" data-bbox="604 846 819 1517"> <thead> <tr> <th>Standardowy zakres parametru procesu</th> <th>jednostka</th> <th>od</th> <th>do</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Temperatura</td> <td>°C</td> <td>50</td> <td>500</td> </tr> <tr> <td>Ciśnienie</td> <td>Pa</td> <td>10</td> <td>5·10<sup>-7</sup></td> </tr> <tr> <td>Warunki prądowo-napięciowe</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Czas</td> <td>s</td> <td>60</td> <td>6·10<sup>4</sup></td> </tr> <tr> <td>Środowisko/atmosfera</td> <td colspan="3">warunki próżniowe</td> </tr> </tbody> </table> <p>Specyficzne warunki realizacji procesu</p> <p>obecność reaktywnych i niebezpiecznych gazów</p>	Standardowy zakres parametru procesu	jednostka	od	do	Temperatura	°C	50	500	Ciśnienie	Pa	10	5·10 <sup>-7</sup>	Warunki prądowo-napięciowe	-	-	-	Czas	s	60	6·10 <sup>4</sup>	Środowisko/atmosfera	warunki próżniowe			
Standardowy zakres parametru procesu	jednostka	od	do																								
Temperatura	°C	50	500																								
Ciśnienie	Pa	10	5·10 <sup>-7</sup>																								
Warunki prądowo-napięciowe	-	-	-																								
Czas	s	60	6·10 <sup>4</sup>																								
Środowisko/atmosfera	warunki próżniowe																										
<p>Metod(a)-y wstępnego przygotowania materiału podłoża</p> <p>Dokładne oczyszczenie powierzchni; trawienie jonowe; wygrzewanie w celu desorpcji wody; węglowodorów i innych zanieczyszczeń z powierzchni podłoża.</p>	<p>Typ/rodzaj urządzenia</p> <p>Dozowniki prekursorów wyposażone w szybkie zawory; komora reakcyjna; system pomp próżniowych.</p>	<p>Specyficzne oprzyrządowanie</p> <p>Specjalistyczne oprzyrządowanie do pomiaru grubości osadzanych warstw.</p>	<p>Proces osadzania pojedynczych warstw atomowych (ALD) o grubości ok. 0,1 nm</p>																								

Rysunek 6.5. Strona 2. Karty Informacyjnej Technologii (KIT) osadzania pojedynczych warstw atomowych

istotną pomoc podczas wdrażania danej technologii w praktyce przemysłowej. Karty informacyjne technologii zawierają: opis przebiegu procesu technologicznego i charakterystykę zjawiska fizykochemicznego towarzyszącego procesom technologicznym, zalety i wady danej technologii, najbardziej perspektywiczne technologie szczegółowe oraz technologie zastępcze/alternatywne. W karcie informacyjnej technologii określono ponadto rodzaje możliwej do naniesienia powłoki/warstwy wierzchniej lub procesów zachodzących na powierzchni podłoża, a także szczególne własności powłok/warstw wierzchnich/powierzchni podłoża nabyte w wyniku przebiegu procesów technologicznych. Szczególne miejsce poświęcono także ogólnym fizykochemicznym warunkom realizacji procesu technologicznego, metodom przygotowania materiału podłoża, typowi/rodzajowi urządzeń naukowo-badawczych i możliwemu specyficznemu oprzyrządowaniu. Ponadto wyniki badań własnych [16-19, 200] na podstawie badań eksperckich pozwoliły na zamieszczenie w opracowanych kartach technologicznych następujących danych określonych z wykorzystaniem uniwersalnej skali stanów względnych: wpływu aplikacji technologii na przewidywane i oczekiwane własności materiału, skuteczności przeciwdziałania technologii skutkom zużycia, sekcji przemysłu wg klasyfikacji PKD o najwyższej aplikacyjności technologii, aplikacyjności metod modelowania i sterowania komputerowego oraz perspektyw rozwojowych poszczególnych analizowanych technologii. Dodatkowo każda karta informacyjna technologii zawiera ogólny lub przykładowy schemat rozpatrywanego procesu produkcyjnego oraz trójelementowy wykaz rekomendowanych źródeł literaturowych [16, 200]. Rysunek 6.6 przedstawia mapę drogową technologii (MDT) sporządzoną dla technologii osadzania pojedynczych warstw atomowych ALD [16].

Metoda osadzania pojedynczych warstw atomowych (j. ang.: Atomic Layer Deposition – ALD) na tle klasycznych metod CVD i PVD jako stosunkowo nową metodą należy aktualnie do metod prototypowych (rys. 6.7) charakteryzujących się bardzo wysokimi perspektywami rozwojowymi (rys. 6.8), co potwierdzają wyniki foresightu technologicznego FORSURF dotyczącego najbardziej perspektywicznych technologii obróbki powierzchni materiałów inżynierskich [16, 200].

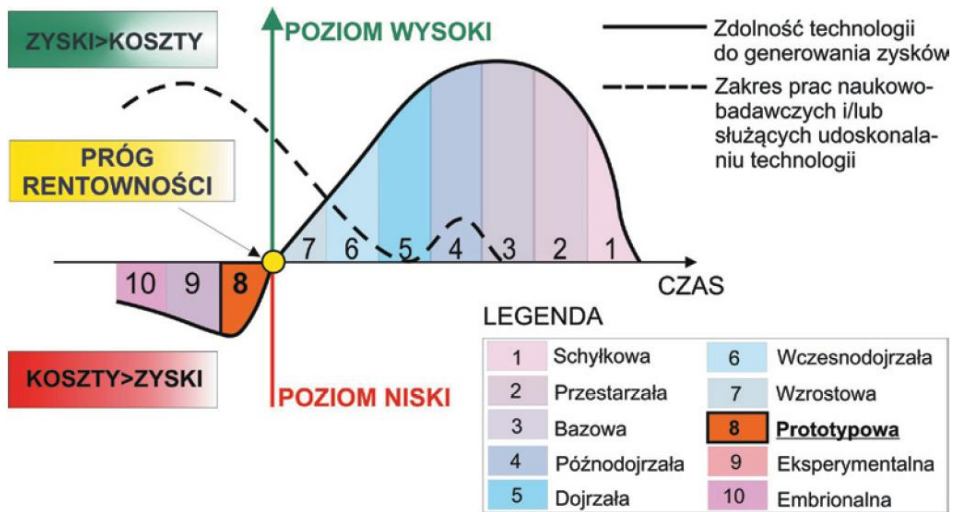
W ramach własnych badań materiałoznawczo-heurystycznych scharakteryzowano technologię osadzania pojedynczych warstw atomowych z użyciem uniwersalnych narzędzi analitycznych obejmujących mapę drogową technologii (MDT), przedstawioną na rysunku 6.6. Mapy drogowe technologii (j. ang.: Technology Roadmaps – TR) utworzono z wykorzystaniem danych pierwotnych pozyskanych w wyniku wykonanych badań eksperymentalno-



MAPA DROGOWA TECHNOLOGII		Nazwa technologii   Osadzanie pojedynczych warstw atomowych (ALD)		Nr katalogowy	
Kiedy?		Obszar tematyczny   Technologie nanostrukturalnych warstw wierzchnich		MG-06-2010/12	
Dlaczego?		DZIŚ 2010-12		2020	
Intenwały czasowe	Tworzenie Księgi Technologii Krytycznych	Rozwój priorytetowych innowacyjnych technologii	Stylistycznie wysoki poziom technologii implementowanych w praktyce przemysłowej	2030	
Perspektywy ogólnospołeczne i gospodarcze	Tworzenie scenariuszy przyszłych wydarzeń	Wykorzystywanie sposobności i unikanie trudności	Zrównoważony rozwój		
	Rozwijanie społeczeństwa informacyjnego i kapitału intelektualnego	Szeroka edukacja i efektywna intensywna współpraca między przedmiotami Nauki i Przemysłu	Gospodarka oparta na wiedzy i innowacji		
	Strategia dla technologii	Strategia cyfryza wiosna	Wykorzystać sposobności umacniając potencjał technologii. Badać, doskonalić, wdrażać		
	Oddziaływanie otoczenia	Stoneczna wiosna			
	Wartość technologii	Strzelisty cyprys			
<b>Produkt</b>					
Jakość produktu na tle zagranicznej konkurencji		Zintegrowanie mikroładki elektromechanicznej (MEMS); pamięci masowej, mikroprocesory; sensory; baterie słoneczne; elektroluminescencyjne wyświetlacze luminorowe; izolatory dla mikroelektroniki; elementy optoelektroniczne; produkty o własnościach antystatycznych, anirefleksyjnych			
Podłoże		Srednia (5)	Srednia (5)		
Rodzaj powłok/warstw wierzchnich/procesory		Szkló (np. sodowo-wapniowe); ceramika; krzem; stopy żelaza, w tym stal nierdzewna			
Polepszone własności materiału		Warstwy ZnS:Mn, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; powłoki z przezroczystszych tlenków przewodzących (TCO); powłoki jedno- lub multiwarstwowe, o strukturze wielofazowej lub gradientowej			
Aparatura naukowo-badawcza		Specjalne własności elektryczne, magnetyczne, optyczne, własności antystatyczne			
		Mikroskopy; skaningowy elektrony (SEM), skaningowy tunelowy (STM), transmisyjny elektrony (TEM), sił atomowych (AFM), jonowy (FIB); dyfraktometr rentgenowski (XRD); mikroanalizator rentgenowski; spektrometr; magnetometr; tester odbicia światła			
<b>Technologia</b>					
Faza cyklu życia		Osadzanie pojedynczych warstw atomowych (ALD)			
Typ produkcji		Prototypowa (8)	Wzrostowa (7)	Wzrostowa (7)	
Forma organizacji		Jednostkowa	Jednostkowa i makroseryjna	Mała- i średnioseryjna	
Produkcja		Niepotokowa w gniazdach technologicznych lub przedmiotowych	Niepotokowa w gniazdach technologicznych lub przedmiotowych	Niepotokowa w gniazdach i na linii	
Wzrost czasowy		Bardzo wysoka (9)	Bardzo wysoka (9)	Bardzo wysoka (9)	
Automatyzacja		Dość wysoka (7)	Dość wysoka (7)	Dość wysoka (7)	
Jakość i niezawodność		Srednia (5)	Umiarowana (6)	Umiarowana (6)	
Proekologiczność		Wysoka (8)	Wysoka (8)	Wysoka (8)	
		Uczelninie; INB; TP; CTT	Uczelninie; INB; TP; CTT; OW	Uczelninie; INB; OW; TP; CTT; male i średnie przedsiębiorstwa	
Rodzaj organizacji		Elektroniczny, optoelektroniczny, energetyczny, precyzyjny, budowlany			
Reprezentowane gałęzie przemysłu					
Poziom edukacji personelu		Bardzo wysoki (9)	Bardzo wysoki (9)	Bardzo wysoki (9)	
Zaangażowanie kadry naukowo-badawczej		Bardzo wysokie (9)	Wysokie (8)	Wysokie (8)	
Wymagania kapitałowe		Bardzo wysokie (9)	Wysokie (8)	Dość wysokie (7)	
Wartość produkcji w firmie warunkująca opłacalność		Dość wysoka (7)	Dość wysoka (7)	Dość wysoka (7)	
Wartość produkcji w kraju		Niska (3)	Dość niska (4)	Średnia (5)	

**LEGENDA:**  $\dashrightarrow$  Związki przyczynowo-skutkowe  $\dashrightarrow$  Powiązania kapitałowe  $\dashrightarrow$  Korelacje czasowe  $\dashrightarrow$  Dwukierunkowe przepływy danych i/lub zasobów

Rysunek 6.6. Mapa drogowa technologii osadzania pojedynczych warstw atomowych



Rysunek 6.7. Aktualna faza cyklu życia osadzania pojedynczych warstw atomowych



Rysunek 6.8. Perspektywy rozwojowe osadzania pojedynczych warstw atomowych

porównawczych. Układ autorskiej mapy drogowej technologii (rys. 6.6) odpowiada pierwszej ćwiartce kartezjańskiego układu współrzędnych. Na osi odciętych znajdują się trzy interwały czasowe, dotyczące kolejno lat: 2010-12, 2020 i 2030, a horyzont czasowy całości wyników badań, które uwzględni mapa, wynosi 20 lat. Na oś rzędnych mapy drogowej technologii naniesiono siedem głównych warstw odpowiadających kolejno na pytania o coraz większym stopniu szczegółowości: Kiedy? Dlaczego? Co? Jak? Gdzie? Kto? Ile? Główne warstwy mapy drogowej technologii uporządkowano hierarchicznie (rys. 6.9), począwszy od górnych najbardziej ogólnych, określających ogólnospołeczne i ekonomiczne przesłanki, przyczyny i powody realizowanych działań, do których zalicza się warstwę czasową definiującą przyjęte interwały czasowe i horyzont czasowy prowadzonych badań oraz warstwę koncepcyjną precyzującą perspektywy ogólnospołeczne i gospodarcze prowadzonych działań, a także strategię właściwą



*Rysunek 6.9. Struktura mapy drogowej technologii*

dla danej technologii. Do warstw środkowych zalicza się warstwę produktową charakteryzującą produkt powstający w danym procesie technologicznym z uwzględnieniem jego struktury i własności oraz warstwę technologiczną, która ma służyć opisowi stosowanej technologii z uwzględnieniem następujących kryteriów szczegółowych: cyklu życia, typu i formy produkcji, parku maszynowego, automatyzacji i robotyzacji, jakości i ekologii. Warstwy te są poddane dwóm typom oddziaływania: *ssaniu* od strony warstw górnych i *tłoczeniu* od strony warstw dolnych. Dolne warstwy mapy drogowej technologii precyzują szczegóły organizacyjno-techniczne dotyczące miejsca, wykonawcy i kosztów. Można wśród nich zatem wyróżnić warstwę przestrzenną określającą rodzaj organizacji i reprezentowane gałęzie przemysłu, warstwę kadrową, która służy opisowi struktury i oczekiwanych kompetencji pracowników oraz warstwę ilościową podającą wymagania kapitałowe i szacowaną wielkość produkcji. Zależności pomiędzy poszczególnymi warstwami i podwarstwami mapy drogowej technologii przedstawiono za pomocą strzałek, reprezentujących odpowiednio związki przyczynowo-skutkowe, powiązania kapitałowe, korelacje czasowe i dwukierunkowe przepływy danych i/lub zasobów (rys. 6.9). Opracowane według autorskiej koncepcji mapy drogowe technologii [16-19] stanowią bardzo wygodne narzędzie analizy porównawczej, umożliwiając wybór technologii najlepszej pod względem wybranego kryterium materiałoznawczego, technologicznego

lub ekonomicznego. Ich niezaprzeczną zaletą jest ponadto elastyczność, dzięki której w razie potrzeby mapy można uzupełniać i rozbudowywać o dodatkowe podwarstwy, dostosowując je do specyfiki branży, wielkości przedsiębiorstwa, skali działalności firmy bądź indywidualnych oczekiwań przedsiębiorcy.

Osadzanie powłok zol-żel z fazy ciekłej (j. ang.: sol-gel method of nanometric surface layers obtaining) rozpoczyna się od ciekłego roztworu odpowiednich związków zwanych prekursorami i prowadzi do formowania materiałów szkłopodobnych [194]. Wyjściowy materiał przetwarzany jest w formę zolu w środowisku wodnym lub rozcieńczonego roztworu wodnego kwasu. Usuwanie cieczy z zoli przeprowadza go w żel (przejście zol-żel służy do kontroli kształtu i rozmiarów cząsteczek). Kalcynacja (tj. ogrzewanie związku chemicznego poniżej jego temperatury topnienia) żelu daje odpowiedni tlenek. W ostatnich 20 latach nastąpił jednak gwałtowny wzrost zainteresowania zastosowaniem techniki zol-żel zarówno ze strony przemysłu, jak i laboratoriów badawczych na całym świecie [201-205] i nadal stanowi nowoczesny kierunek rozwoju inżynierii materiałowej i inżynierii powierzchni [206]. Technologia zol-żel daje możliwość syntezy materiałów nieorganicznych (szklitych i ceramicznych) oraz nieorganiczno-organicznych (hybrydowych) polimerów i nanokompozytów, które mogą być otrzymywane w postaci materiałów objętościowych, monolitów, nanocząstek lub formowane jako włókna lub powłoki [207].

Proces zol-żel wytwarzania powłok jest wieloetapowy, składa się z hydrolizy prekursora (otrzymanie zolu), żelowania (kondensacja), suszenia i densyfikacji. Zolami są układy koloidalne z ciekłą fazą rozpraszającą i stałymi cząstkami koloidalnymi (o wymiarach 0,1-1  $\mu\text{m}$ ). Żel jest natomiast układem przynajmniej dwuskładnikowym, w którym każdy ze składników tworzy w całej objętości oddzielną ciągłą fazę.

Pierwszym etapem jest sporządzenie roztworów koloidalnych (zoli) w wyniku hydrolizy i kondensacji zastosowanych prekursorów, często ciekłych. Prekursorami mogą być różnorodne związki chemiczne nieorganiczne lub organiczne, np. prekursorem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  może być związek nieorganiczny  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  lub też organiczny – alkoksylan  $\text{Al}(\text{OR})_3$  – gdzie R jest grupą alkilową. Coraz częściej jako prekursor tlenków metali i niemetalu stosuje się ich alkoksylany. Dalsza kondensacja prowadzi do polimeryzacji, czyli tworzenia dużych przestrzennych cząsteczek, w których atomy metalu lub niemetalu podstawowego połączone są między sobą mostkami tlenowymi. Najczęściej stosowanymi prekursorami do otrzymywania szkielec, ceramiki

monolitycznej i powłok są alkoksylany metali przejściowych  $(M(OR)_z$  [194]. Roztworem koloidalnym jest układ dwuskładnikowy złożony z fazy rozpraszającej (rozpuszczalnika) i rozproszonej (cząstki koloidalne o wielkości nanometrycznej), który w zależności od stopnia rozproszenia (dyspersji) cząstek może być monodispersyjnym, jeżeli cząstki fazy rozproszonej mają jednakową wielkość, lub polidispersyjnym gdy cząstki różnią się wielkościami cząstek koloidalnych. Układy koloidalne można sklasyfikować na [208, 209]:

- zole z fazą rozpraszającą ciekłą,
- hydrozole, gdy ośrodkiem dyspersyjnym jest woda,
- aerozole, w których ośrodkiem dyspersyjnym jest powietrze.

W drugim etapie roztwór koloidalny w wyniku koagulacji przechodzi z zolu w żel. Koagulacja cząstek fazy rozproszonej oraz adsorpcja na powierzchni cząsteczek lub jonów z fazy rozpraszającej, zapewniają odpowiednią trwałość żelu, a solwatacja lub hydratacja prowadzi do otaczania cząstek koloidu cząsteczkami odpowiednio rozpuszczalnika lub wody. W koloidach liofobowych następuje słaba solwatacja cząstek fazy rozproszonej, a koloidy liofilowe są silnie solwatowane [208-210]. Podczas żelowania w układzie przynajmniej dwuskładnikowym, każdy ze składników tworzy w całej objętości oddzielną ciągłą fazę. Jeden ze składników, zwany czynnikiem żelującym, buduje sztywną, rozgałęzioną, porowatą sieć, zdolną do unieruchomienia drugiego ze składników, zwykle cieczy. Żel powstaje, gdy w układzie koloidalnym znajduje się tak dużo cząstek koloidalnych, że stykają się one lub łączą się ze sobą w wielu punktach, tworząc strukturę sieci przestrzennej, która obejmuje całą objętość substancji, uniemożliwiając swobodne przemieszczanie się cząsteczek fazy rozpraszającej (cieczy lub gazu). Reakcjami chemicznymi zachodzącymi podczas procesu zol-żel są hydroliza, kondensacja i polikondensacja. Przejście pomiędzy stanem zolu i kompletnego żelu przebiega w sposób ciągły, w wyniku postępujących równoległe procesów: hydrolizy i kondensacji, co związane jest z płynną zmianą własności reologicznych tworzącej się powłoki, a zwłaszcza jej lepkości. Jest to korzystne z punktu widzenia przyczepności powłoki i jej dopasowania się do kształtu powlekanego przedmiotu. Proces hydrolizy może być prowadzony w środowisku wodnym lub w rozpuszczalniku organicznym, gdzie hydroliza jest kontrolowana przez dodatek wody. Hydrolizie ulegają sole słabych kwasów i mocnych zasad dając odczyn alkaliczny, sole mocnych kwasów i słabych zasad dając odczyn kwaśny oraz sole słabych kwasów i słabych zasad dając odczyn obojętny, słabo kwaśny lub słabo zasadowy.

Alkoksylany metali przejściowych ( $M(OR)_z$ ), z reguły są bardzo reaktywne i z powodu obecności wysokoelektroujemnych grup OR w obecności wody łatwo ulegają hydrolizie, z następującymi grupami alkoksyłowymi [209-211]:

- metoksy  $-OCH_3$ ,
- etoksy  $-OCH_2CH_3$ ,
- *n*-propoksy  $-O(CH_2)_2CH_3$ ,
- *n*-butoksy  $-O(CH_2)_3CH_3$ ,
- butoksy  $-H_3C(-O)CHCH_2CH_3$ ,
- izobutoksy  $-OCH_2CH(CH_3)_2$ .

W zależności od udziału wody i obecności katalizatora hydroliza może zachodzić częściowo lub całkowicie:



lub



Alkoksylany mogą być zastąpione przez kompleksy chelatowe, które stabilizują kation metalu i zmniejszają jego reaktywność. Jest to użyteczne w przypadku syntezy układów wieloskładnikowych, w których różnice szybkości hydrolizy powodują wytrącanie osadu (przykładem może być synteza układu  $SiO_2/TiO_2$ ). Prekursorami materiałów opartych o krzem wytwarzanych techniką zol-żel są estry kwasu krzemowego. Oprócz krzemionkowych materiałów otrzymywanych metodą zol-żel możliwe jest uzyskanie materiałów tytanowych, wanaadowych, cyrkonowych, kobaltowych, niklowych, aluminiowych. Prekursorami są alkoksylany odpowiednich metali o wzorze  $M(OR)_n$ , gdzie M może być Ti, Zr, Co, Ni, Al, a R jest zazwyczaj grupą alkilową ( $C_xH_{2x+1}$ ). Możliwe jest także otrzymanie nieorganicznych polimerowych materiałów mieszanych, np. krzemionkowo-tytaniumowych, tytaniumowo-niklowych, tytaniumowo-cyrkoniumowych, krzemionkowo-cyrkoniumowych, krzemionkowo-aluminiowych [212].

Zaawansowany proces kondensacji, połączony najczęściej z odparowaniem rozpuszczalnika, prowadzi do uzyskania żeli, z których można osadzić cienkie warstwy materiału o strukturze amorficznej. Kondensacja monomeru prowadzi do powstawania spolimeryzowanych dużych cząsteczek. Końcowym efektem tego procesu jest materiał amorficzny [211]. Spowolnienie przebiegu reakcji hydrolizy i kondensacji, a tym samym umożliwienie lepszej ich kontroli, uzyskuje się dzięki chemicznej modyfikacji alkoksylanów metali przejściowych

za pomocą alkoholi, chlorków metali, kwasów lub zasad. Stopień usieciowania żelu, obecność wiązań sieciowych wpływa na porowatość żelu, a w konsekwencji na objętość porów, powierzchnię właściwą, dystrybucję porów oraz stabilność termiczną. Żele o małym stopniu usieciowania wykazują tendencję rozpadu struktury. Po zajęciu hydrolizy następuje proces zwany starzeniem żelu, związany z formowaniem jego trójwymiarowej struktury – sieciovaniem i polimeryzacją. W większości przypadków objawia się to w postaci zwiększonej lepkości otrzymanego żelu, co jest uzależnione głównie od: temperatury, czasu, udziału wody i prekursora. Podczas suszenia usuwany jest nadmiar wody lub alkoholi, przy czym skuteczność tego procesu zależy od utrzymywania w długim czasie zabiegu systemu porowatości otwartej, umożliwiającego usunięcie par na zewnątrz powłoki. Etapowi temu towarzyszy znaczny skurcz powłoki. Podczas wypalania w wyższej temperaturze następuje dalsze zagęszczenie powłoki poprzez usuwanie pozostałości grup OH i OR, resztek substancji organicznych, a także systematyczne zasklepianie porów, czemu towarzyszy dalszy skurcz objętościowy. Skurcz ten może wywołać w powłoce stan niekorzystnych naprężeń rozciągających oraz jej delaminację. Zastosowanie dodatkowej obróbki cieplnej umożliwia osadzanie materiałów o strukturze krystalicznej [210, 211].

Do zalet metody zol-żel nanoszenia powłok należą [194]:

- łatwa dostępność prekursorów i prosta ich ewentualna modyfikacja,
- możliwość kontroli reaktywności prekursorów poprzez zastosowanie katalizatorów kwasowych, zasadowych czy nukleofilowych,
- nietoksyczność otrzymanych materiałów,
- dobre własności mechaniczne otrzymanych powłok,
- niska temperatura procesu,
- stabilność termiczna,
- możliwość wymieszania komponentów organicznych i nieorganicznych w skali nanometrycznej w każdym stosunku.

Zalety technologii zol-żel wynikające z prostoty technologicznej, łatwości domieszkowania na etapie zolu, chemicznej obojętności osnowy, przezroczystości w obszarze widzialnym, stwarzają zwiększające się perspektywy ich wykorzystania do nanoszenia powłok ochronnych na podłożu z konstrukcyjnych materiałów niemetalowych. Pomimo wielu zalet metoda zol-żel

nie jest jednak w pełni wykorzystana w warunkach przemysłowych, ze względu na występujące ograniczenia, np. niedostateczną adhezję powłok z materiałami podłoża, niską odporność na ścieranie, wysoką przepuszczalność, trudności w kontroli porowatości otrzymanej powłok na etapie wytwarzania, a w szczególności ograniczenie maksymalnej grubości powłok do 1  $\mu\text{m}$  oraz ich podatności na pęknięcia.

Metoda zol-żel osadzania powłok z fazy ciekłej może być stosowana do różnego rodzaju podłoża: metalowych, ceramicznych w tym szklanych, bądź polimerowych [212-216]. Powłoki tlenkowe wieloskładnikowe mogą być zastosowane do ochrony podłoża metalowych w kwaśnych środowiskach wodnych, w środowiskach alkalicznych, a także np. do ochrony folii aluminiowych przed działaniem kwasu solnego HCl w temperaturze pokojowej [217, 218]. Metoda zol-żel znalazła także zastosowanie w inżynierii biomedycznej, np. do wytwarzania warstw pośrednich odpowiedzialnych za przyczepność porcelany do metalowego podłoża, np. tytanowego [219], konstrukcji protetycznych i zapobiegających delaminacji porcelany od metalowego podłoża.

Metodą zol-żel otrzymuje się powłoki optyczne, ochronne, dekoracyjnych oraz elektrooptyczne na elementach z ceramiki, szkła i innych rodzajach podłoża z materiałów niemetalowych [220, 221]. Metoda zol-żel umożliwia otrzymywanie warstwy ceramiki nietlenkowej nakładanej metodą zol-żel nietlenkowych faz, takich jak węgliki (np. NbC, TaC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, ZrC, SiC, TiC, VC), azotki i węglikoazotki [222]. Warstwy ceramiki nietlenkowej nakładane metodą zol-żel mogą znaleźć zastosowanie jako ceramiczne warstwy ochronne, w tym także w ceramice narzędziowej [223]. Jednym z większych obszarów aplikacyjnych metody zol-żel jest wytwarzanie cienkich warstw na podłożu z materiałów niemetalowych, w tym przede wszystkim powłok jednoskładnikowych i wieloskładnikowych z ceramiki tlenkowej (np. SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Coraz częściej powłoki nanoszone metodą zol-żel zastępują powłoki antyrefleksyjne nakładane na szkło w stosowanych dotychczas powszechnie procesach próżniowych. Pokrycia wykonane metodami zol-żel wykazują jednorodne własności i grubość na powierzchni szkła oraz porównywalne lub wyższe własności od wytwarzanych w procesach próżniowych [224]. Powłoki tlenków metali przejściowych, takich jak: WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> otrzymywane techniką zol-żel, są dość powszechnie stosowane jako warstwy elektrochromowe naniesione na wyświetlaczach ciekłokrystalicznych (LCD) [225].



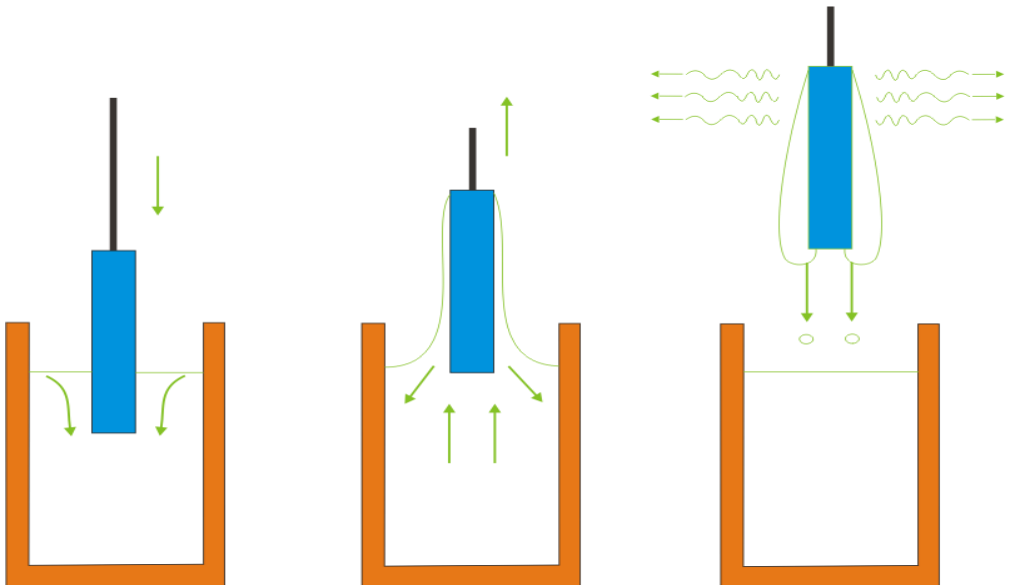
W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost wykorzystania cienkich warstw zol-żel z polimerów przewodzących prąd elektryczny, do których zalicza się między innymi [226, 227]: poliacyetylen, poliparafenylen, polipirol, politiofen i poli(parafenylenowinylen), nano-szonych na różne podłoża. Obecnie cienkie warstwy polimerów przewodzących są powszechnie stosowane w przemyśle, m.in. do produkcji baterii i akumulatorów, inhibitorów korozji metali, budowy sensorów i biosensorów, produkcji kompozytów ekranujących, diod elektroluminescencyjnych oraz w biologii i medycynie. Metodę zol-żel wykorzystuje się również do wytwarzania powłok w postaci kompozytów nieorganiczno-nieorganicznych, w których rolę osnowy spełnia polimer nieorganiczny wytworzony z zolu, a dodawany do zolu składnik w postaci proszku, ma za zadanie zmniejszyć porowatość, jak i skurczliwość powłoki w czasie obróbki cieplnej. Pomiedzy składnikami zolu, cząsteczkami ceramicznymi oraz podłożem stalowym wytwarzają się silne wiązania kowalencyjne, co pozwala uzyskać powłoki o dobrej przyczepności oraz bez pęknięć [228]. Mogą być również wytwarzane powłoki zol-żel w postaci kompozytów nieorganiczno-organicznych. Współistnienie struktur nieorganicznych i organicznych może mieć miejsce, gdy jeden ze składników kompozytu ulokowany jest w sieci innego składnika lub gdy części organiczne i nieorganiczne powiązane są ze sobą wiązaniami kowalencyjno-jonowymi. Materiały, w których struktury organiczne i nieorganiczne współistnieją na skalę molekularną określa się jako nanokompozyty lub kompozyty molekularne, jak np. materiały typu ORMOCER (organicznie modyfikowana ceramika), wytwarzane najczęściej w postaci cienkich powłok na różnych podłożach [229], o różnych właściwościach i zastosowaniu, np. jako warstwy chroniące przed korozją, stanowiące barierę dla przenikania gazów, roztworów lub jonów, powłoki hydrofilowe, hydrofobowe, oleofobowe, warstwy antystatyczne, o zmodyfikowanych właściwościach optycznych (współczynnik załamania światła, przepuszczalność światła) stosowane w optyce włóknistej i w fotonice, o właściwościach luminescencyjnych, laserowych, fotochromowych oraz dekoracyjne [229].

W przypadku ochrony produktów wytworzonych z drewna jako powłoki ochronne stosuje się różne nieorganiczne związki krzemu otrzymane w procesie zol-żel, wśród nich fluorkrzemiany, które eliminują lub ograniczają niszczące działanie mikrofauny i mikroflory, znacznie zwiększając trwałość drewna, na co szczególnie korzystnie wpływa zastosowanie powłok ochronnych otrzymanych w procesie zol-żel z dodatkiem boru, podwyższających ponadto trwałość i odporność drewna na niszczące działanie ognia [230].

Grubość powłok naniesionych metodą zol-żel z fazy ciekłej powłok wynosi zazwyczaj kilkaset nanometrów [194]. Metoda zol-żel umożliwia równomierne pokrycie jedynie powierzchni o niskiej chropowatości, a jakość otrzymanej warstwy w dużej mierze zależy od sposobu przygotowania podłoża. Stąd pokrywane podłoże najczęściej jest odtuszczane, a następnie płukane przy pomocy płuczki ultradźwiękowej w odpowiednich związkach (np. aceton i metanol) oraz suszone przy użyciu wirówki laboratoryjnej. W skład procesu technologicznego nanoszenia powłok metodą zol-żel wchodzi 4 etapy:

- otrzymywania roztworu zolu poprzez rozproszenie koloidalnych cząstek w cieczy,
- nanoszenie powłoki w postaci roztworu zolu na podłoże,
- powstanie usieciowanego żelu w wyniku polimeryzacji cząstek zolu i usunięcia elementów stabilizujących,
- powstanie amorficznej lub krystalicznej powłoki podczas końcowej obróbki cieplnej (pirolizy) pozostałych składników organicznych i nieorganicznych.

W drugim etapie dla nanoszenia powłok techniką zol-żel na powierzchnię obrabianych materiałów stosowane są liczne metody, w tym wykorzystana w niniejszych badaniach i najczęściej stosowana metoda zanurzeniowa (j. ang.: dip coating) (rys. 6.10), równie popularna jak metoda wirowa (j. ang.: spin coating). Do pozostałych należą metody odlewania, w tym



**Rysunek 6.10.** Etapy osadzania warstwy metodą zanurzeniową [211]

strefowego (j. ang.: zone-casting), natryskiwania, elektroforezy, termoforezy, malowania, osadzania sedymentacyjnego, polimeryzacji międzyfazowej [194]. Można wyróżnić dwie metody zanurzeniowego nanoszenia powłok zol-żel: etapową i ciągłą. Nanoszenie ciągłe uważane jest za prostsze, z uwagi na oddzielenie etapu zanurzania od pozostałych etapów, a także ze względu na minimalizację procesu wynurzania i ociekania w nanoszonej warstwie. Metoda etapowa zanurzeniowego nanoszenia powłok dzieli się na pięć odrębnych etapów:

- zanurzenie,
- wynurzenie,
- nanoszenie z początkowym ociekaniem,
- ociekanie,
- odparowanie.

Zarówno w przypadku nanoszenia zanurzeniowego etapami (rys. 6.10), jak i ciągłego, element powlekany umieszczony zostaje w roztworze prekursora z którego ma być wykonana warstwa, a przylegająca do niego ciecz tworzy warstwę graniczną. W chwili nanoszenia warstwa cieczy, z którą styka się podłoże, porusza się w górę razem z obrabianym przedmiotem. W trakcie wynurzania się warstwa cieczy dzieli się na warstwę unoszącą się z ruchem materiału w kierunku nanoszenia oraz na warstwę płynącą w dół. Z tych warstw po etapie ociekania i odparowania powstaje powłoka, a o jej grubości decydują m.in. siły lepkości cieczy, siła ciężkości, napięcie powierzchniowe, a także siły bezwładności [211].

Szczegóły technologii osadzania powłok zol-żel z fazy ciekłej są zawarte w karcie informacyjnej technologii (rys. 6.11 i 6.12) [200], zawierającej m.in. opis przebiegu procesu technologicznego i charakterystykę zjawiska fizykochemicznego towarzyszącego procesom technologicznym, zalety i wady tej technologii, najbardziej perspektywiczne technologie szczegółowe oraz technologie zastępcze/alternatywne. W ramach własnych badań materiałoznawczo-heurystycznych [16-19] scharakteryzowano technologię osadzania pojedynczych warstw atomowych z użyciem uniwersalnych narzędzi analitycznych obejmujących mapę drogową technologii (MDT), przedstawioną na rysunku 6.13. Metoda osadzania powłok zol-żel z fazy ciekłej należy aktualnie do metod dojrzałych (rys. 6.14) charakteryzujących się umiarkowanymi perspektywami rozwojowymi (rys. 6.15), co potwierdzają wyniki foresightu technologicznego FORSURF dotyczącego najbardziej perspektywicznych technologii obróbki powierzchni materiałów inżynierskich [16, 200].

KARTA INFORMACYJNA TECHNOLOGII	Nazwa technologii	Technologia zol-żel otrzymywania nanometrycznych warstw powierzchniowych	Nr katalogowy
Istota zjawiska fizykochemicznego Technologia zol-żel jest metodą syntezy chemicznej, której istotą jest utworzenie, zazwyczaj na drodze hydroлізу, zolu soli danego związku, który poddawany jest następnie ogrzewaniu, w celu zamiany zolu w żel a następnie suszeniu w podwyższonej temperaturze, w wyniku czego otrzymuje się proszki (np. tlenków) o rozmiarach nanometrycznych. Technologia polegająca na przejściu zolu w żel umożliwia modyfikację struktury na poziomie molekularnym. Metody zol-żel powszechnie wykorzystywane są do otrzymywania materiałów metalicznych (np. TiO <sub>2</sub> , ZnO), aerogelów krzemionkowych, a także niektórych nanomateriałów. Nakładanie powłok metodą zol-żel może odbywać się przy pomocy technik: zanurzeniowej, wirowania, ciągłego naneszenia zanurzeniowego, natryskiwania.	Obszar tematyczny	Technologie nanostrukturalnych warstw wierzchnich	M6-08/2010-12
	Podzbiór	Wpływ aplikacji technologii na przewidywane i oczekiwane własności materiału	Dość wysoki (7)
		Zdolności katalityczne	Dość wysoki (9)
		Własności mechaniczne	Dość wysoki (9)
		Specjalne własności optyczne	Dość wysoki (9)
		Specjalne własności elektryczne	Dość wysoki (9)
		Zdolność pochłaniania energii słonecznej i ciepłej	Wysoki (8)
		Biokompatybilność	Wysoki (8)
		Niższy koszt wytwarzania	Dość wysoki (7)
		Niezwilżalność	Dość wysoki (7)
		Skuteczność przeciwdziałania technologii skutkom zużycia	Dość wysoki (7)
		Korozja lokalna i wżerowa	Umiarkowany (6)
		Korozja selektywna	Sredni (5)
		Zużycie dyfuzyjne	Sredni (5)
		Fretting	Sredni (5)
		Korozja równomierna	Sredni (5)
		Zużycie ściernie	Sredni (5)
		Erozja	Dość niski (4)
		Abiacja	Dość niski (4)
		Sekcje przemysłu wg klasyfikacji PKD o najwyższej aplikacyjności technologii	Dość wysoki (8)
		M 72	Dość wysoki (7)
		C 26	Dość niski (4)
		C 27	Dość niski (4)
		C 29	Dość niski (4)
		C 30	Dość niski (4)
		C 13	Niski (3)
		C 20	Niski (3)
		C 25	Niski (3)
		Aplikacyjność metod modelowania i sterowania komputerowego w odniesieniu do technologii	Dość wysoki (7)
		Logika rozmyta	Umiarkowany (6)
		Algorytmy genetyczne	Umiarkowany (6)
		Dynamika molekularna	Umiarkowany (6)
		Systemy ekspozycji	Umiarkowany (6)
		Sztuczne sieci neuronowe	Umiarkowany (6)
		Aktualna faza cyklu życia technologii	Dojrzała (5)
		Perspektywy rozwoju	Umiarkowane (6)
		Podzbiór	Dość wysoki (7)
		Logika rozmyta	Umiarkowany (6)
		Algorytmy genetyczne	Umiarkowany (6)
		Dynamika molekularna	Umiarkowany (6)
		Systemy ekspozycji	Umiarkowany (6)
		Sztuczne sieci neuronowe	Umiarkowany (6)
		Aktualna faza cyklu życia technologii	Dojrzała (5)
		Perspektywy rozwoju	Umiarkowane (6)

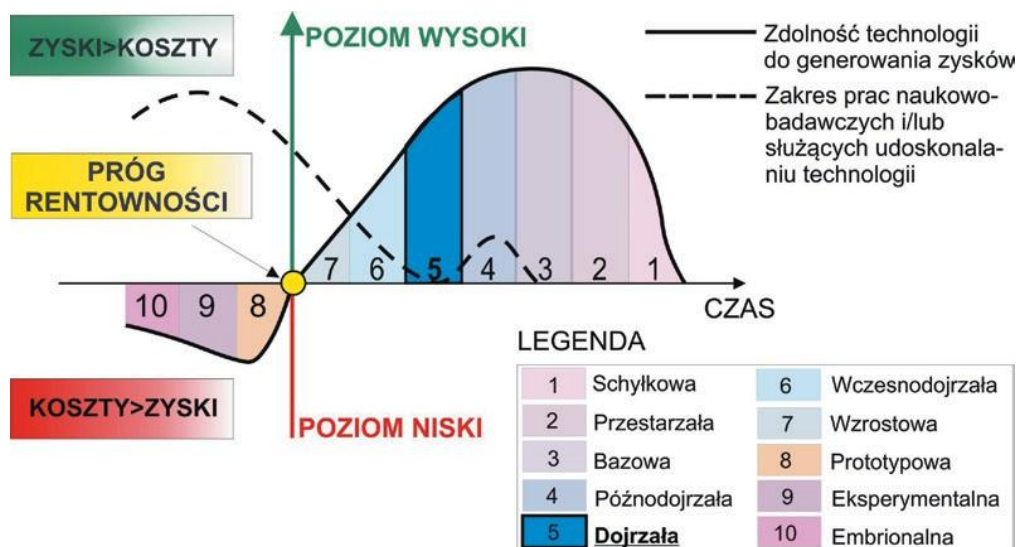
Rysunek 6.11. Strona 1. Karty Informacyjnej Technologii (KIT) zol-żel otrzymywania nanometrycznych warstw wierzchnich

KARTA INFORMACYJNA TECHNOLOGII	Nazwa technologii	Nr katalogowy																								
	Technologia zol-żel otrzymywania nanometrycznych warstw powierzchniowych	M6-08/2010-12																								
	Obszar tematyczny																									
<p>Opis przebiegu procesu technologicznego</p> <p>Proces obejmuje: otrzymanie zolu, nanoszenie na powierzchnię cienkiej warstwy, przemiany zolu w żel oraz kalcynacji bądź suszenia w podwyższonej temperaturze. Roztwory stabilnych zoli odpowiednio do osadzenia warstw mogą być otrzymywane w wyniku zastosowania roztworów koloidalnych otrzymanych w wodzie lub w rozpuszczalnikach niewodnych przy wykorzystaniu substancji amorficznych w postaci cząstek koloidalnych lub metodami hydrolytycznej polikondensacji alkoholanów metali i alkoksylianów. Przykładowy proces nanoszenia nanometrycznej warstwy zolu obejmuje: umieszczenie materiału podłoża na obrótowej tarczy (mocowanie mechaniczne, warstwa samoprzylepna, poprzez wytworzenie podciśnienia), wylanie (pipeta lub inny dozownik) porcji substancji powlekającej, rozcieńzonej szybko parującym rozpuszczalnikiem, na środek powlekaanej powierzchni, szybki ruch obrótowej tarczy wraz z powlekaną próbką, co powoduje pokrycie całej powierzchni substancją powlekającą, usunięcie mechaniczne lub rozpuszczenie kroplami rozpuszczalnika podawanymi na obwód obracającej się próbki nadmiaru substancji powlekającej, kontynuowanie wirowania do całkowitego odparowania rozpuszczalnika lub do momentu, gdy za sprawą wzrostu lepkości warstwa powlekająca przestaje płynąć, przeniesienie próbki do miejsca dalszego suszenia.</p>																										
	Technologie nanostrukturalnych warstw wierzchnich																									
	Obszar tematyczny																									
<p>Ogólne fizykochemiczne warunki realizacji procesu technologicznego</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Standardowy zakres parametru procesu</th> <th>jednostka</th> <th>od</th> <th>do</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Temperatura</td> <td>°C</td> <td>20</td> <td>1400</td> </tr> <tr> <td>Ciśnienie</td> <td></td> <td colspan="2">atmosferyczne</td> </tr> <tr> <td>Warunki prądowo-napięciowe</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Czas</td> <td>s</td> <td>60</td> <td>6·10<sup>4</sup></td> </tr> <tr> <td>Środowisko/atmosfera</td> <td></td> <td colspan="2">brak lub kąpiele zanurzeniowe</td> </tr> </tbody> </table>	Standardowy zakres parametru procesu	jednostka	od	do	Temperatura	°C	20	1400	Ciśnienie		atmosferyczne		Warunki prądowo-napięciowe				Czas	s	60	6·10 <sup>4</sup>	Środowisko/atmosfera		brak lub kąpiele zanurzeniowe		
Standardowy zakres parametru procesu	jednostka	od	do																							
Temperatura	°C	20	1400																							
Ciśnienie		atmosferyczne																								
Warunki prądowo-napięciowe																										
Czas	s	60	6·10 <sup>4</sup>																							
Środowisko/atmosfera		brak lub kąpiele zanurzeniowe																								
<p>Specyficzne warunki realizacji procesu</p>	<p>wypalanie należy przeprowadzać w temperaturze do 600°C</p>																									
<p>Metod(a)y wstępnego przygotowania materiału podłoża</p>	<p>W zależności od materiału podłoża – bez przygotowania; oczyszczenie powierzchni; wstępna modyfikacja własności chemicznych.</p>																									
<p>Typ/rodzaj urządzenia</p>	<p>Spin coater, zabezpieczenie przed osiadaniami zanieczyszczeń z powietrza; w przypadku stosowania niebezpiecznych rozpuszczalników proces prowadzony w atmosferze azotu.</p>																									
<p>Specyficzne oprzyrządowanie</p>	<p>Urządzenia kontrolujące prędkość i przyspieszenie tarczy; układy kontroli temperatury; elementy ułatwiające usuwanie nadmiaru substancji gromadzącej się na brzegach próbki.</p>																									
	Schemat otrzymywania różnych produktów w technologii zol-żel																									

Rysunek 6.12. Strona 2. Karty Informacyjnej Technologii (KIT) zol-żel otrzymywania nanometrycznych warstw wierzchnich

MAPA DROGOWA TECHNOLOGII		Nazwa technologii	Technologia zol-żel otrzymywania nanometrycznych warstw powierzchniowych   Nr katalogowy
Obszar tematyczny		Technologie nanostrukturalnych warstw wierzchnich	M6-08-2010/12
Kiedy?		DZIS 2010-12	2030
Interwały czasowe		Tworzenie Księgi Technologii Krytycznych	Statystycznie wysoki poziom technologii implementowanych w praktyce przemysłowej
Perspektywy ogólnospoleczne i gospodarcze		Tworzenie scenariuszy przyszłych wydarzeń	Wykorzystywanie sposobności i unikanie trudności
Dlaczego?		Rozwijanie społeczeństwa informacyjnego i kapitału intelektualnego	Gospodarka oparta na wiedzy i innowacji
		Strategia dla technologii	
		Odzyskiwanie odczyna	
		Wartość technologii	Strategia kosodrzewiny jesienią. Czerpać korzyści umacniając atrakcyjność technologii. Czerpać zyski z realizacji produkcji w stabilnym, przewidywalnym otoczeniu z wykorzystaniem solidnej technologii, którą należy unowocześniać i intensywnie promować dla wzmożenia jej atrakcyjności.
Produkt		Układy półprzewodnikowe, lasery, filtry; baterie i akumulatory; inhibitory korozji metali; ogniva fotowoltaiczne; wyroby tekstylne; sensory chemiczne; powłoki katalityczne; implanty i wszczepy medyczne; membrany o kontrolowanej porowatości; produkty o powłokach: antystatycznych, antyrefleksyjnych, luminescencyjnych	
		Jakość produktu na tle zagranicznej konkurencji	Dość wysoka (7)
		Podłoże	Umiarkowana (6)
Co?		Rodzaj powłok/warstw wierzchnich/procesów na powierzchni podłoża	
		Polepszone własności materiału	
		Aparatura naukowo-badawcza	
		Technologia	
		Faza cyklu życia	Dojrzała (5)
		Typ produkcji	Dojrzała (5)
		Forma organizacji produkcji	Mało- i średnioseryjna
		Nowoczesność parku maszynowego	Nieopłokowa w gniazdach i na linii
		Automatyzacja i robotyzacja	Dość niska (4)
		Jakość i niezawodność	Dość niski (4)
		Proekologiczność	Dość niska (4)
		Rodzaj organizacji	Dość niska (4)
		Reprezentowane gałęzie przemysłu	INB; OW; małe i średnie przedsiębiorstwa
		Poziom edukacji personelu	OW; małe i średnie przedsiębiorstwa
		Zaangażowanie kadry naukowo-badawczej	Energetyczny; optoelektroniczny; budowlany, włókienniczy; medyczny; farmakologiczny; chemiczny; elektroniczny; opakowaniowy
		Wymagania kapitałowe	Dość niski (4)
		Wartość produkcji w firmie warunkująca opłacalność	Dość niskie (4)
		Wartość produkcji w kraju	Srednie (5)
			Umiarkowana (6)
			Srednia (5)
			Srednia (5)

Rysunek 6.13. Mapa drogowa technologii zol-żel otrzymywania nanometrycznych warstw powierzchniowych



**Rysunek 6.14** Aktualna faza cyklu życia metody zol-żel otrzymywania nanometrycznych warstw wierzchnich



**Rysunek 6.15.** Perspektywy rozwojowe metody zol-żel otrzymywania nanometrycznych warstw wierzchnich

## 6.2. Opis technologii selektywnego spiekania laserowego mikroporowatych szkieleatów z tytanu i stopu Ti6Al4V oraz nanoszenia warstw metodami ALD i zol-żel

Nanowarstwy atomowe naniesiono metodą ALD na metalowe mikroporowate skafoldy, mające naśladować biologiczne funkcje zastępowanego obiektu, mieć jego strukturę oraz wpływać na wzrost i przyczepność tkanek lub poszczególnych komórek. Porowate struktury są w medycynie bardzo pożądane, szczególnie w przypadku, gdy porowaty element ma zastąpić ubytek kostny. W tej sytuacji wytworzony element ma za zadanie pobudzić sąsiednią tkankę kostną do procesu regeneracji, poprzez działanie osteokondukcyjne i osteoindukcyjne. Osteokondukcja jest procesem regeneracji ubytków kostnych, polegającym na wrastaniu w porowaty implant osteoblastów, czyli komórek kościotwórczych, które pochodzą z sąsiedniego łożyska kostnego. Osteoindukcja polega natomiast na pobudzaniu do różnicowania się komórek mezenchymalnych w otoczeniu osteoblastów. Komórki te stanowią tkankę łączną, występująca tylko w okresie zarodkowym, z której powstają wszystkie rodzaje tkanek łącznych, tkanka kostna, tkanka chrzęstna i tkanka mięśniowa.

Skafoldy wytworzono metodą selektywnego spiekania laserowego (j. ang.: Selective Laser Sintering – SLS) z proszków tytanu i stopu tytanu Ti6Al4V, który zgodnie z międzynarodową normą PN-EN ISO 5832-3:2017-02 [231] jest dedykowany zastosowaniom biomedycznym. Skafoldy te, aby dobrze spełniać swoją rolę w organizmie pacjenta, powinny charakteryzować się wielkością porów, umożliwiającą rozwój procesu wrastania kości w wytworzone rusztowanie, wynoszącą 50-500  $\mu\text{m}$ . Porowatość skafoldu nie powinna natomiast przekraczać 50%. Proszki czystego tytanu i stopu tytanu Ti6Al4V stanowią materiał wejściowy, z którego w procesie selektywnego spiekania laserowego wytwarzane są porowate implanty do zastosowań medycznych lub stomatologicznych. Właściwy proces wytwórczy poprzedzają działania przygotowawcze, w ramach których po przetransferowaniu trójwymiarowego wirtualnego modelu skafoldu do urządzenia SLS ma miejsce umieszczenie wirtualnego obiektu w komorze roboczej w odpowiednim położeniu, tzn. na odpowiedniej krawędzi i pod odpowiednim kątem. Dobór właściwego położenia wirtualnego modelu w komorze roboczej jest istotnym zagadnieniem z uwagi na masę proszku potrzebnego do jednorazowej realizacji procesu wytwórczego, własności mechaniczne wytworzonych skafoldów oraz liczbę podpór potrzebnych do wygenerowania skafoldów. Podpory mają za zadanie wspieranie wytwarzanego rzeczywistego



obiektu i zabezpieczanie go przed uszkodzeniem się pod własnym ciężarem w procesie wytwórczym lub bezpośrednio po nim. Na kolejnym etapie wirtualny model jest dzielony na warstwy równoległe do płaszczyzny platformy roboczej urządzenia, na której ma być wytwarzany. Liczba warstw jest zależna od warunków zadanych przez operatora, którym jest grubość warstwy proszku jaka ma być podana przed każdym topieniem. Rozpoczęcie procesu produkcji obiektu rzeczywistego poprzedza również dobór następujących warunków wytwarzania: mocy lasera, szybkości skanowania, odległości pomiędzy kolejnymi ścieżkami przetopień oraz średnicy wiązki lasera. Uruchomienie procesu selektywnego spiekania laserowego może w razie konieczności poprzedzać wygrzanie proszku tytanu w próżni w otoczeniu gazu ochronnego w temperaturze podwyższonej (160-200°C), co ma celu usunięcie ewentualnej wilgoci z proszku.

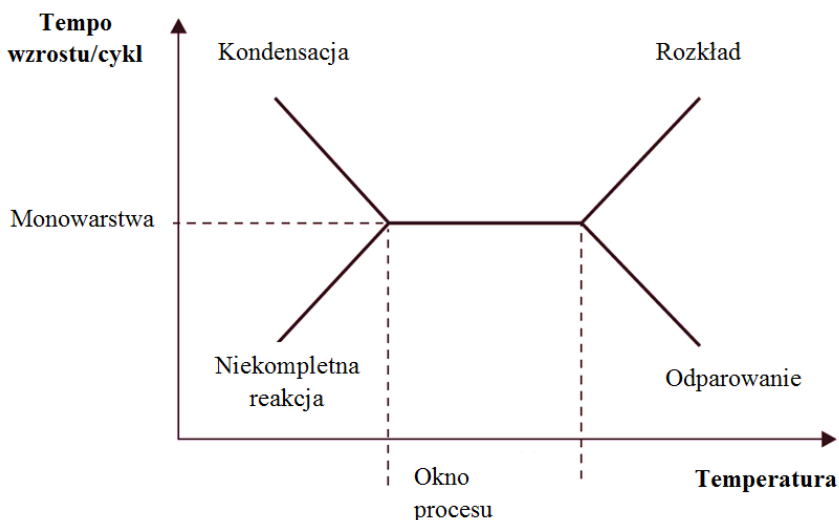
Zasadniczy proces selektywnego spiekania laserowego, służący wytworzeniu metalowych szkieletów, polega na selektywnym spiekaniu proszków punkt po punkcie i warstwa po warstwie z użyciem lasera dużej mocy. Proces ten jest wykonywany po zaprojektowaniu modelu i uwzględnieniu dobranych warunków wytwarzania i po jego przekazaniu do oprogramowania maszyny systemu SLM 250H firmy MTT Technologies Group lub AM 125 firmy RENISHAW, w której następuje selektywne spiekanie laserowe. Proces wytwarzania obiektu metodą SLS jest realizowany od dołu, czyli od strony platformy roboczej. Każda wytworzona warstwa spaja się z poprzednią, aż do momentu zakończenia procesu. Proszek podaje się z zasobnika z materiałem sypkim, a następnie rozprowadza się go w określonym udziale za pomocą wałka przesuwającego się po platformie roboczej, która obniża się o dokładną wysokość spiekanej warstwy, odpowiadającą grubości jednej warstwy przekroju wirtualnego modelu 3D. Nadmiar proszku zsypywany jest za pomocą wałka do drugiego pustego zasobnika. Wiązka lasera sterowana komputerowo topi proszek w ściśle określony sposób i w selektywnie wybranych miejscach. Nanoszenie warstwy proszku i jego selektywne topienie odbywa się naprzemiennie, aż do otrzymania całego trwale scalonego rzeczywistego obiektu. Nadmiar proszku, usunięty z platformy roboczej, poprzez zsypanie go do osobnego zasobnika służącego temu celowi, może zostać użyty ponownie – po jego dokładnym przesianiu – w kolejnych procesach wytwórczych. Maksymalna możliwa redukcja odpadów, powstających w procesie wytwarzania, w porównaniu do odpadowej obróbki skrawaniem, stawia technologie przyrostowe znacznie wyżej niż dotychczas stosowane tradycyjne procesy wytwórcze.

Zarówno czysty Ti, jak i jego stop Ti6Al4V, docelowo mające znaleźć się w organizmie ludzkim w roli implantów twarzoczaszki lub implantów stomatologicznych, należą do materiałów aktualnie szeroko stosowanych w medycynie w roli wszczepów, ze względu na niską gęstość, korzystny stosunek wytrzymałości do granicy plastyczności, dobrą odporność korozyjną oraz biogodność. Dalsza poprawa własności tych materiałów, takich jak biotolerancja i osteokonduktywność, jest możliwa dzięki zastosowaniu obróbki powierzchniowej. Trwałe nanoszenie cienkich warstw na powierzchnię implantów wykonanych z biomateriałów metalowych przeznaczonych do długotrwałego użytkowania w organizmie ludzkim odbywa się najczęściej następującymi metodami: napyłania plazmowego, elektroforezy, fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej, rozpyłania jonowego oraz osadzania elektrochemicznego. W przypadku nanoszenia warstw na powierzchnię porowatych biomateriałów o skomplikowanych kształtach niezmiernie ważna jest jednak dokładna kontrola mechanizmów wzrostu pozwalająca na konstituowanie bardzo cienkiej warstwy o grubości mierzonej w nanoskali, ale przede wszystkim kluczowa jest możliwość równomiernego pokrywania ze wszystkich stron złożonych geometrycznie powierzchni. Zastosowanie metody ALD umożliwia osiągnięcie tak zdefiniowanych efektów końcowych, co uzasadnia wybór tej właśnie metody do pokrywania mikroporowatej powierzchni skafoldów do zastosowań medycznych i stomatologicznych. Z czystego tytanu oraz ze stopu Ti6Al4V wytworzono skafoldy pokrywane w następnej kolejności warstwami  $TiO_2$  oraz  $Al_2O_3$  w procesie osadzania pojedynczych warstw atomowych.

Nanoszenie monowarstw metodą ALD jest poprzedzone starannym przygotowaniem podłoża obejmującym odtłuszczenie w wodzie z detergentem, oczyszczanie kolejno w metanolu i etanolu z użyciem płuczki ultradźwiękowej oraz suszenie w suszarce laboratoryjnej w celu odparowania alkoholu. W roli materiału referencyjnego, umożliwiającego porównanie topografii powierzchni i grubości warstw otrzymanych metodą ALD na powierzchni skafoldów, sprawdza się szkło mikroskopowe BK7 i polerowany krzem monokrystaliczny.

Najistotniejszym warunkiem technologicznym osadzania pojedynczych warstw atomowych metodą ALD jest temperatura, która umożliwia kontrolowanie mechanizmu wzrostu nanoszonej warstwy. Wpływ temperatury na przebieg osadzania warstwy można opisać dzięki wprowadzeniu pojęcia tzw. okna temperaturowego, co przedstawiono na rysunku 6.16. Nieprawidłowy dobór temperatury może skutkować znacznym spowolnieniem wzrostu warstwy oraz jej niską stabilnością. Temperatura w komorze musi być na tyle wysoka, aby

zapobiec kondensacji reagentów. W przypadku zbyt niskiej temperatury energia aktywacji nie zostanie osiągnięta, co może skutkować powstaniem niepełnych wiązań w monowarstwie. W zbyt wysokiej temperaturze może natomiast nastąpić rozkład reagentów na produkty lotne co w efekcie spowalnia wzrost warstwy, jak również utworzona monowarstwa może być niestabilna, w konsekwencji czego może nastąpić jej odparowanie.



**Rysunek 6.16.** Zależność tempa wzrostu warstwy od temperatury komory zachodząca podczas osadzania pojedynczych warstw atomowych

W procesie nanoszenia monowarstw atomowych istotną rolę odgrywa dobór stosownych prekursorów. Historycznie rzecz ujmując w początkowej fazie rozwoju metody ALD stosowano jedynie prekursory dostępne dla metody CVD. Z biegiem czasu specyficzne wymagania, dotyczące ścisłej kontroli reakcji zachodzących tylko i wyłącznie na powierzchni pokrywanego podłoża i związanej z tym silnej reaktywności, wymusiły jednak rozszerzenie gamy związków chemicznych, możliwych do stosowania w roli prekursorów, o silnie reaktywne związki metaloorganiczne, będące znacznie bardziej efektywne. Prekursory poszczególnych materiałów wraz z przypisanymi im reagentami zestawiono w tabelicy 6.1. Dzięki zastosowaniu prekursorów silnie reaktywnych, które natychmiast reagują z podłożem tworząc monowarstwę i nie dopuszczają do dalszej reakcji, realizacja każdego cyklu oznacza wzrost grubości warstwy o ściśle określoną wartość zawierającą się w przedziale 0,01-0,3 nm. Liczba cykli zależy od oczekiwanej grubości warstwy. Podczas jednego impulsu teoretycznie powstaje jedna

monowarstwa osadzanego materiału, a reakcje chemiczne zachodzą do momentu całkowitego nasycenia powierzchni podłoża.

*Tablica 6.1. Stosowane w metodzie ALD prekursory materiałów wraz ze stosownymi reagentami*

Lp.	Material	Prekursor	Reagent
1	TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> , Ti(OMe) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub> , AlMe <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub>

W praktyce otrzymana monowarstwa jest niepełna, co wynika z budowy cząsteczek, które mają kształt molekuł odbiegający od idealnej kuli. W wyniku tego w monowarstwie występują puste wiązania atomowe, które zostają zapełnione dopiero po kilku cyklach ALD. Dobierając nanoszone materiały i prekursory mające służyć osadzeniu monowarstw atomowych TiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na powierzchnię skafoldów, wytworzonych metodą SLS z proszków Ti oraz Ti<sub>6</sub>AlV<sub>4</sub>, kierowano się stabilnością chemiczną w danej temperaturze wzrostu, zdolnością do adsorpcji na podłożu oraz wysoką reaktywnością z pozostałymi prekursorami. Monowarstwy odpowiednio TiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osadzono metodą ALD wykorzystując w tym celu system R-200 firmy Picosun (rys. 6.17), który to system dostosowano do zakresu wykonywanych badań.



*Rysunek 6.17. System R-200 Picosun*

Urządzenie ALD jest złożone z następujących elementów składowych: źródła gazu nośnego, źródła prekursorów, zaworów kontrolujących przepływ i sekwencyjność, komory reakcyjnej, systemu kontrolującego temperaturę źródeł reagentów i komory reakcyjnej, pompy próżniowej oraz dotykowego panelu sterowania. Osadzanie warstw następuje w komorze reakcyjnej, zwanej komorą wzrostu, do której wprowadzane są naprzemiennie prekursory. Reaktor ALD R-200 wyposażony jest w system podwójnych komór, składający się z komory reakcyjnej umieszczonej wewnątrz komory próżniowej. Zaletą tego rozwiązania jest łatwość zamiany komór reakcyjnych bez konieczności zmiany komory próżniowej. Prekursory mogą początkowo znajdować się w fazie stałej, ciekłej lub gazowej. W pierwszych dwóch przypadkach konieczne jest zapewnienie optymalnej temperatury dla powstania fazy gazowej o odpowiedniej prężności pary nasyconej. Linie prekursorów są podgrzewane przed transportem gazów do komory reakcyjnej, co polepsza jakość nanoszonych warstw, dodatkowo system zapobiega poparzeniom operatora z uwagi na brak bezpośredniego dostępu do komory reakcyjnej. Rozwiązanie to zapobiega również kondensacji na ścianach komory próżniowej oraz jej korozji. Zastosowanie podwójnych komór powoduje, że temperatura komory reakcyjnej jest taka sama jak prekursorów, co zapobiega reakcjom pobocznym wewnątrz komory reakcyjnej. Reaktor ALD jest przystosowany do osadzania warstw w atmosferze gazu obojętnego, który jest jednocześnie gazem nośnym.

Na podstawie wstępnych badań własnych dobrano eksperymentalnie istotne warunki technologiczne osadzania pojedynczych warstw atomowych  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obejmujące prędkość przepływu gazu nośnego, czas wprowadzania prekursora, czas wprowadzania reagenta i czas płukania komory po dozowaniu prekursora i reagenta (tabl. 6.2). Zmienne warunki technologiczne to temperatura osadzania zawierająca się w przedziale  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  oraz liczba wykonanych cykli wahająca się od 500 do 1500 (w przypadku  $\text{TiO}_2$ ) lub 2000 (w przypadku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sterowanie temperaturą i liczbą cykli umożliwia kontrolę prędkości osadzania i grubości nanoszonych warstw. W tabelicy 6.3 zestawiono zmienne warunki technologiczne wykonanych eksperymentów.

Cienkie warstwy hydroksyapatytu osadzono metodą zol-żel techniką zanurzeniową (z ang. dip coating). Roztwór przygotowano przy użyciu nanoproszku hydroksyapatytu (HA), glikolu polietylenowego (PEG), gliceryny i alkoholu etylowego (rys. 6.18). Cienkie warstwy hydroksyapatytu wykonano przy użyciu urządzenia PTL-MMB01 do osadzania powłok techniką zanurzeniową (rys. 6.19) wyposażone w uchwyty do mocowania próbek o maksymalnej

**Tablica 6.2.** *Stale warunki technologiczne osadzania pojedynczych warstw atomowych dobrane na podstawie badań wstępnych*

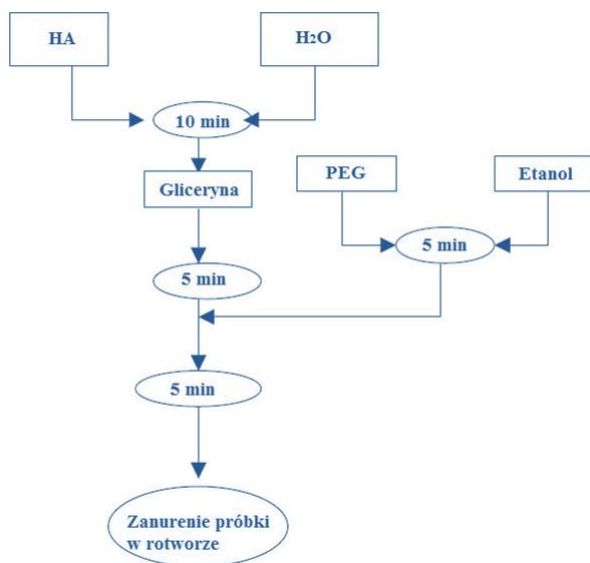
TiO <sub>2</sub>	Prekursor TiCl <sub>4</sub>	Prędkość przepływu gazu nośnego N <sub>2</sub> , SCCM <sup>1</sup>	150
		Czas wprowadzania prekursora, s	0,1
		Czas płukania komory, s	4,0
	Reagent H <sub>2</sub> O	Prędkość przepływu gazu nośnego N <sub>2</sub> , SCCM	200
		Czas wprowadzania reagenta, s	0,1
		Czas płukania komory, s	4,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Prekursor AlCl <sub>3</sub>	Prędkość przepływu gazu nośnego N <sub>2</sub> , SCCM	150
		Czas wprowadzania prekursora, s	0,2
		Czas płukania komory, s	5,0
	Reagent H <sub>2</sub> O	Prędkość przepływu gazu nośnego N <sub>2</sub> , SCCM	200
		Czas wprowadzania reagenta, s	0,2
		Czas płukania komory, s	5,0

**Tablica 6.3.** *Zmienne warunki technologiczne osadzania pojedynczych warstw atomowych*

Osadzany materiał	Temperatura osadzania, °C	Liczba cykli
TiO <sub>2</sub>	200	500
	200	1000
	200	1500
	300	500
	300	1000
	300	1500
	400	500
	400	1000
	400	1500
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	500
	200	1000
	200	1500
	300	500
	300	1000
	300	1500
	300	2000
	400	500
	400	1000
	400	1500

<sup>1</sup> SCCM (j. ang.: standard cubic centimetres per minute) = 0,0016 Pa·m<sup>3</sup>/s; amerykańska jednostka miary stosowana w urządzeniu.

długości 80 mm. Pokrywane podłoża zanurzane są podczas osadzania z maksymalną prędkością 200 mm/s. Maksymalna temperatura wygrzewania wynosi 200°C.



**Rysunek 6.18.** Schemat przygotowania roztworu hydroksyapatytu



**Rysunek 6.19.** Urządzenie do nanoszenia powłok z fazy ciekłej metodą zanurzeniową firmy MTI

W celu potwierdzenia faktu osadzenia na szkieletach wykonanych z czystego Ti oraz stopu tytanu TiAl6V4 pojedynczych warstw atomowych  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz powłok hydroksyapatytu metodą zol-żel, oraz w celu optymalizacji warunków technologicznych wykonano następujące badania:

- badania topograficzne,
- badania morfologii powierzchni,
- badania jakościowe składu chemicznego,
- rentgenowskie badania strukturalne.

Badania topograficzne wykonano przy użyciu mikroskopu stereoskopowego, a badania morfologii powierzchni przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM Supra 35 firmy Zeiss. Szkielety z naniesionymi warstwami poddano także jakościowej analizie składu chemicznego przy użyciu spektrometru EDS. Dodatkowo szkielety z naniesionymi warstwami poddano badaniom mikroskopowym z użyciem mikroskopu sił atomowych (j. ang.: Atomic Force Microscope – AFM) XE-100 Park System oraz zbadano grubość naniesionych warstw z użyciem elipsometru spektroskopowego Sentech, wyposażonego w specjalistyczne oprogramowanie. W celu pozyskania dokładnych informacji o strukturze osadzonych warstw wykonano badania z wykorzystaniem urządzenia inVia Reflex firmy Renishaw, będącego zautomatyzowanym systemem ramanowskim o modułowej konstrukcji wyposażonym w następujące elementy składowe: laser jonowo-argonowy o mocy 50 mW i o długości fali  $\lambda=514,5$  nm, jednowiązkowy spektrometr Ramana (j. ang.: Raman Spectrometer – RS), mikroskop konfokalny Research Grade firmy Leica, wysokoczułą kamerę video, zestaw filtrów do obrazowania ramanowskiego oraz komputer wraz z oprogramowaniem WiRETM 3.1. Dokładniejsze badania struktury mikroporowatych szkieletów bez i z naniesionymi warstwami wewnątrz porów wykonano z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego TITAN 80-300 firmy FEI, wyposażonego w działło elektronowe z emisją polową (j. ang.: Field Emission Gun – XFEG), korektor aberracji sferycznej kondensora Cs, system skanowania (j. ang.: Scanning Transmission Electron Microscopy – STEM, detektory: pola jasnego (j. ang.: Bright Field – BF) i ciemnego (j. ang.: Dark Field – DF) oraz detektor pierścieniowy pola ciemnego (j. ang.: High Angle Annular Dark Field – HAADF), co pozwala na dobranie sposobu badania najbardziej adekwatnego do struktury badanego materiału. Badania mikroskopowe poprzedziło sporządzenie próbek do badań w postaci cienkich folii z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu jonowego (j. ang.: Focused Ion Beam – FIB) umożliwiającego wycięcie



zogniskowaną wiązką jonów materiału o bardzo małych wymiarach. Podczas preparatyki używany jest arsenek galu, a na próbkę w celach ochronnych nanosi się cienką warstwę platyny. Oba te pierwiastki, oprócz tytanu i tlenu, znajdują się na wykresie EDS z obszaru znajdującego się na skraju naniesionej warstwy ulokowanego w bezpośrednim sąsiedztwie ochronnej warstwy platyny. Uzupełniające badania strukturalne wykonano także metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (j. ang.: X-ray Diffraction – XRD) z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro firmy Panalytical (Cu K $\alpha$  promieniowanie,  $\lambda = 1,5405 \cdot 10^{-10}$  m) stosując filtrowane promieniowanie lampy miedzianej przy napięciu 45 kV i prądzie żarzenia 35 mA.

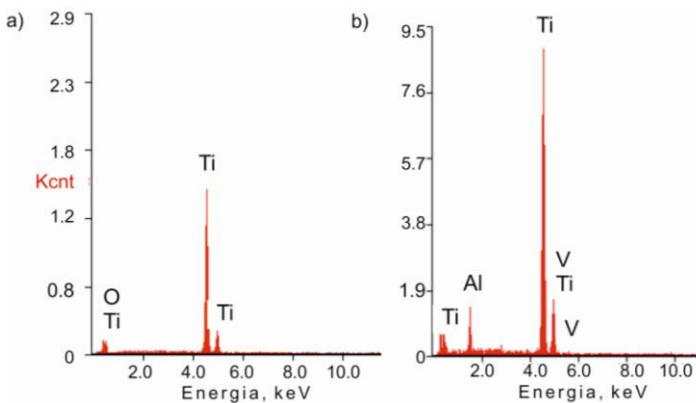
### 6.3. Struktura mikroporowatych szkieletów selektywnie spiekanych laserowo z tytanu i stopu Ti6Al4V

Technologia selektywnego spiekania laserowego wymaga zastosowania materiału wejściowego w postaci proszku o granulacji do 45  $\mu\text{m}$  i składzie chemicznym, przedstawionym w tablicy 6.4 zgodnie ze specyfikacją producenta i potwierdzonym analizą jakościową wykonaną metodą analizy energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego (j. ang.: Energy Dispersive Spectroscopy – EDS), której wyniki zaprezentowano na rysunku 6.20. Ziarna proszku Ti oraz Ti6Al4V mają kształt sferyczny (rys. 6.21).

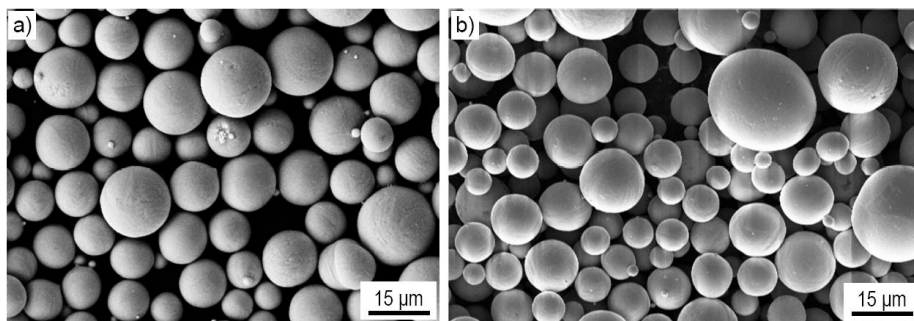
Proszki czystego tytanu i stopu tytanu Ti6Al4V stanowią materiał wejściowy, z którego w procesie selektywnego spiekania laserowego wytwarzane są porowate implanty do zastosowań medycznych lub stomatologicznych. Właściwy proces wytwórczy poprzedzają działania przygotowawcze, w ramach których po przetransferowaniu trójwymiarowego wirtualnego modelu szkieletu do urządzenia SLS ma miejsce umieszczenie wirtualnego obiektu w komorze.

**Tablica 6.4.** Udział poszczególnych pierwiastków chemicznych w składzie proszków poddanych eksperymentom

Proszek	Stężenie masowe pierwiastków, %									
	Al	V	C	Fe	O	N	H	Inne razem	Inne każdy	Ti
Ti	–	–	0,01	0,03	0,14	0,01	0,004	<0,4	<0,01	reszta
Ti6Al4V	6,35	4,0	0,01	0,2	0,15	0,02	0,003	$\leq 0,4$	$\leq 0,1$	

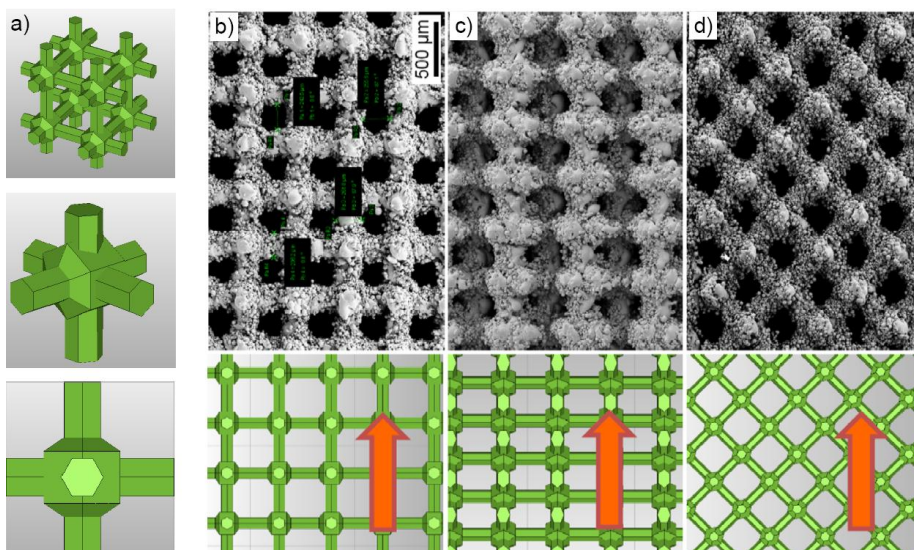


**Rysunek 6.20.** Wyniki jakościowej analizy składu chemicznego: a) czysty tytan, b) TiAl6V4



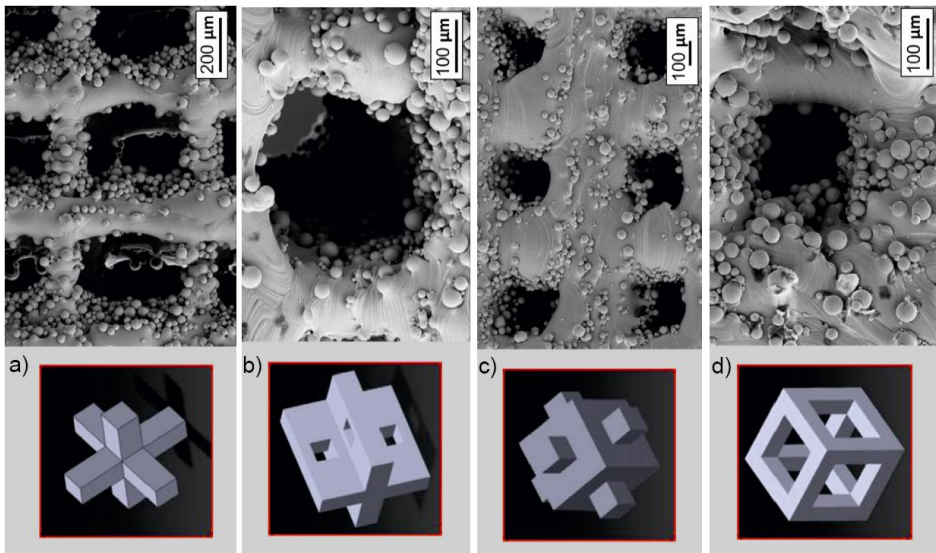
**Rysunek 6.21.** Proszki wykorzystane w procesie spiekania laserowego: a) czysty tytan, b) stop tytanu Ti6Al4V; obraz SEM

Badania topografii powierzchni szkieletów wytworzonych z proszku tytanu lub stopu Ti6Al4V wskazują, że mają one porowatą, regularną strukturę w kształcie przestrzennej kratownicy. Stwierdzono, że pory wytworzonych szkieletów są otwarte, co było jednym z kluczowych założeń projektantów, z uwagi na fakt, że materiał ten pełniąc rolę implantu ma przerastać żywą tkankę pacjenta. Na powierzchni badanego materiału występują także pojedyncze ziarna proszku o kształcie sferycznym, które znalazły się tam w wyniku przywarcia

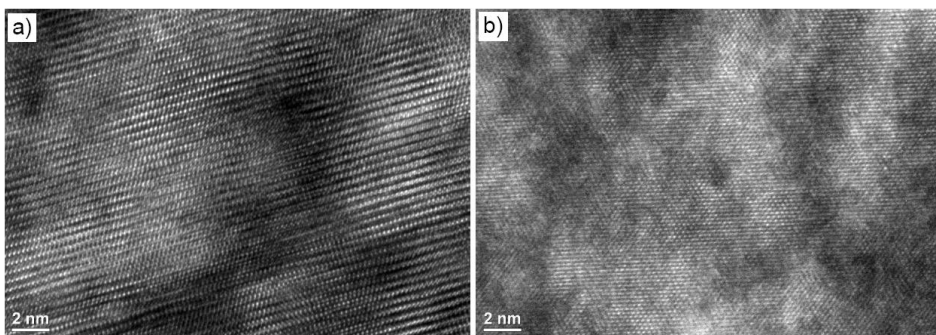


**Rysunek 6.22.** Schemat bazowej komórki jednostkowej o strukturze przestrzennej hexagon cross (a); topografia powierzchni mikroporowatych szkieletów tytanowych o wymiarze porów ~250 µm i ułożeniu komórki jednostkowej: b) 0° względem początku układu współrzędnych, c) 45° względem osi x, d) 45° względem osi y

do powierzchni skafoldu nadtopionej podczas procesu SLS. Na rysunkach 6.22 i 6.23 przedstawiono topografię powierzchni skafoldów, które wytworzono z proszku tytanu oraz stopu Ti6Al4V metodą SLS wykorzystując sporządzone uprzednio wirtualne modele składające się ze zmnożonych komórek jednostkowych odpowiednio o strukturze przestrzennej „hexagon cross” oraz własnego autorstwa, odpowiednio typu A, B, C i D. Tytan posiada strukturę krystaliczną, stąd przy odpowiednio wysokiej rozdzielczości mikroskopu możliwa jest identyfikacja rzędów równoległe ułożonych do siebie atomów, zarówno podczas pracy mikroskopu w trybie skaningowo-transmisyjnym STEM, jak i transmisyjnym TEM (rys. 6.24).



**Rysunek 6.23.** Topografia powierzchni skafoldów wytworzonych jako multiplikacja komórek jednostkowych typu A (a), B (b), C (c) oraz D (d)



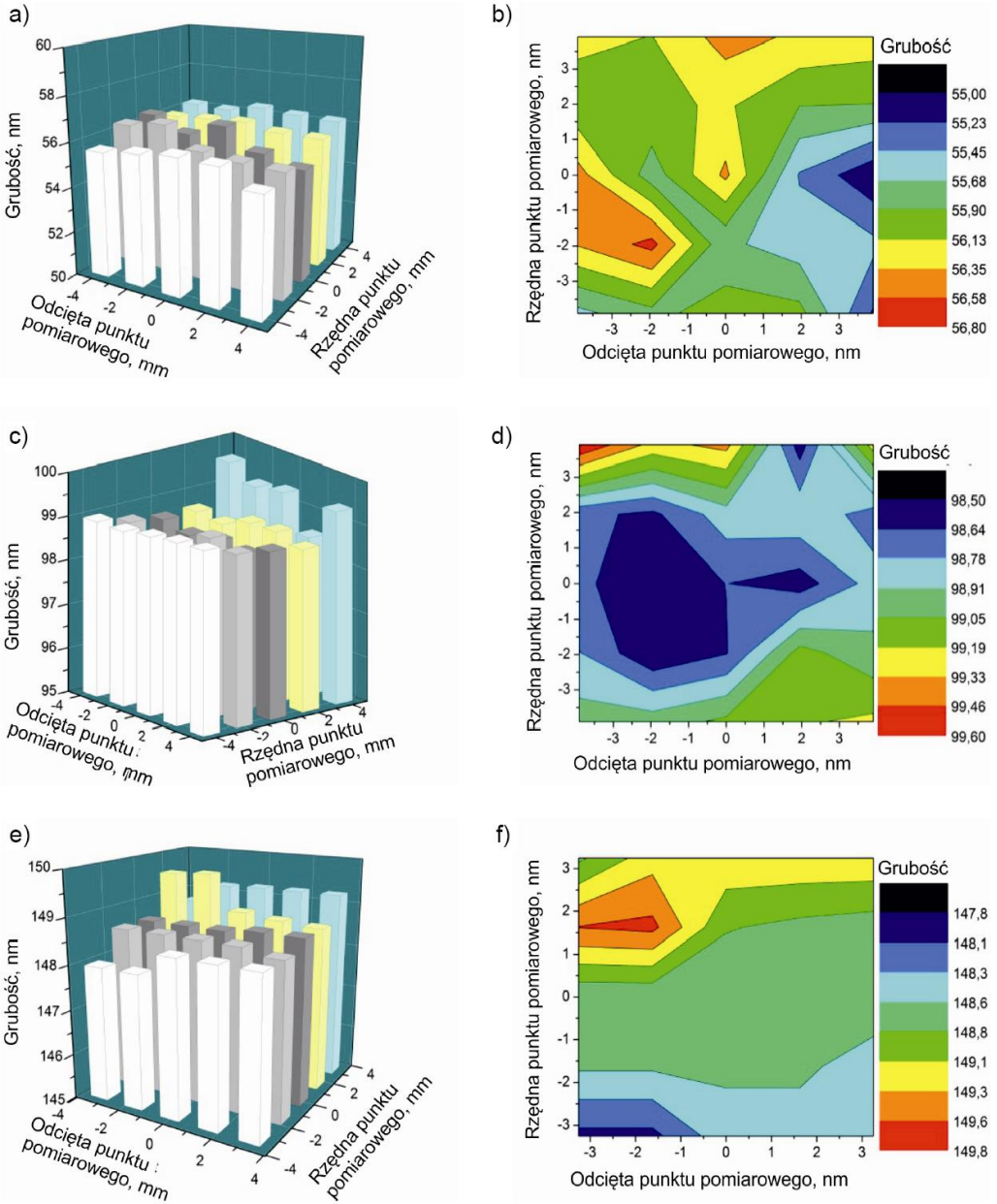
**Rysunek 6.24.** Krystaliczna struktura: a) czystego tytanu, b) stopu Ti6Al4V; obraz HRTEM

#### 6.4. Struktura warstw $\text{TiO}_2$ naniesionych metodą ALD na mikroporowatych szkieletach selektywnie spiekanych laserowo z tytanu i stopu $\text{Ti6Al4V}$

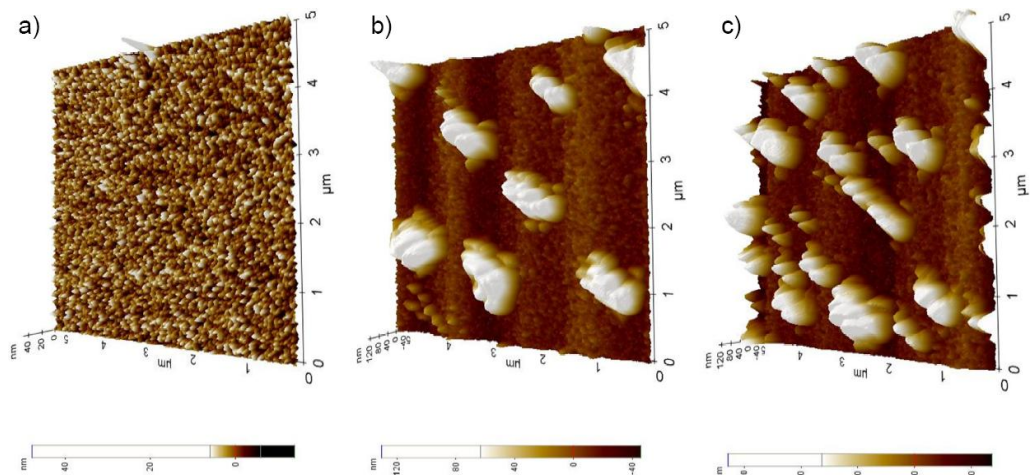
Metoda ALD umożliwia naniesienie wybranej powłoki bardzo równomiernie na całej powierzchni obrabianego elementu, również jeśli ten element ma porowatą strukturę, jak ma to miejsce w przypadku szkieletów. Pomiarów grubości warstw z użyciem elipsometru spektroskopowego dla każdej próbki wykonano w 25 miejscach oraz wykonano obliczenia statystyczne, co pozwoliło na wykonanie serii trójwymiarowych histogramów i dwuwymiarowych map rozkładu grubości osadzonych warstw atomowych. W analizowanych przypadkach dotyczących realizacji 500, 1000 i 1500 cykli, średnia grubość warstw naniesionych metodą ALD wynosi odpowiednio 55,95; 98,90 oraz 148,73 nm. Różnica w grubości osadzonych warstw  $\text{TiO}_2$  na badanym obszarze nie przekracza 2 nm, co można szczegółowo przeanalizować studiując mapy rozkładu grubości warstwy. Najlepsze wyniki uzyskano dla warstwy osadzonej podczas 1000 cykli. W tym przypadku różnica grubości osadzonej warstwy nie przekracza 1,1 nm na całej powierzchni elementu poddanego obróbce powierzchniowej. Wykresy słupkowe dla każdej liczby cykli przedstawiające grubość naniesionej warstwy  $\text{TiO}_2$  w poszczególnych punktach pomiarowych oraz odpowiadające im mapy rozkładu grubości warstwy przedstawiono na rysunku 6.25.

Topografię powierzchni szkieletów pokrytych warstwami naniesionymi metodą ALD badano z użyciem mikroskopu sił atomowych AFM XE-100 Park System w dwóch i trzech wymiarach. Na powierzchni szkieletu znajdują się nierówności mierzone w skali nanometrycznej, których liczba wzrasta wprost proporcjonalnie do liczby naniesionych warstw. W szczególności warstwa osadzona podczas 500 cykli (rys. 6.26) charakteryzuje się raczej równomierną granulárníą strukturą i jedynie sporadycznie pojawiają się na niej większe skupiska atomów. W przypadku warstwy osadzonej podczas 1000 cykli pojawiają się skupiska atomów o średnicy około 1  $\mu\text{m}$  rozmieszczone co kilka mikronów. Największe skupiska atomów tworzące „wyspy” o długości do kilku mikronów pojawiają się w przypadku warstwy osadzonej podczas 1500 cykli, co przedstawiono na rysunku 6.26b,c. Oprogramowanie XEI, będące na wyposażeniu mikroskopu AFM XE-100 Park System, umożliwia dokonanie pomiarów chropowatości materiału z uwzględnieniem najmniejszej i największej nierówności z dokładnością określoną poprzez wartość odchylenia standardowego. Wyniki pomiarów

wykonanych dla szkieletów pokrytych warstwą  $\text{TiO}_2$  w ciągu 500, 1000 i 1500 cykli zaprezentowano w tabelicy 6.5.



**Rysunek 6.25.** Grubość warstwy oraz mapa rozkładu grubości warstwy  $\text{TiO}_2$  osadzonej metodą ALD podczas: a),b) 500 cykli; c),d) 1000 cykli; e),f) 1500 cykli

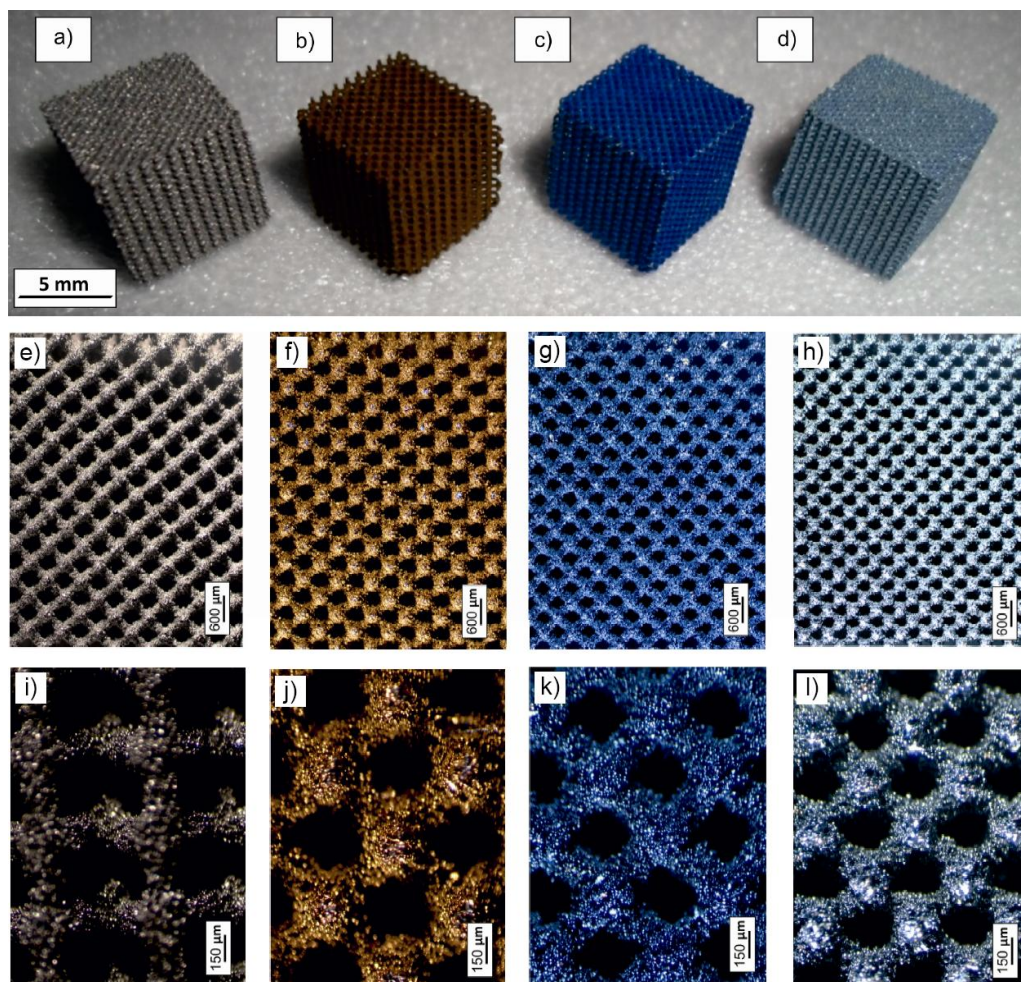


**Rysunek 6.26.** Obraz AFM topografii powierzchni warstwy  $TiO_2$  osadzonej po a), b) 500, c) 1500 cyklach

**Tablica 6.5.** Wyniki pomiarów chropowatości reprezentatywnych warstw  $TiO_2$

Material	Wymiary badanej powierzchni, $\mu\text{m}$	Minimalna nierówność, nm	Maksymalna nierówność, nm	Średnie odchylenie kwadratowe $R_q$
Skafold z warstwą ALD osadzoną podczas 500 cykli	5x5	13,851	47,791	2,997
Skafold z warstwą ALD osadzoną podczas 1000 cykli	5x5	45,592	130,279	32,319
Skafold z warstwą ALD osadzoną podczas 1500 cykli	5x5	54,455	131,529	33,253

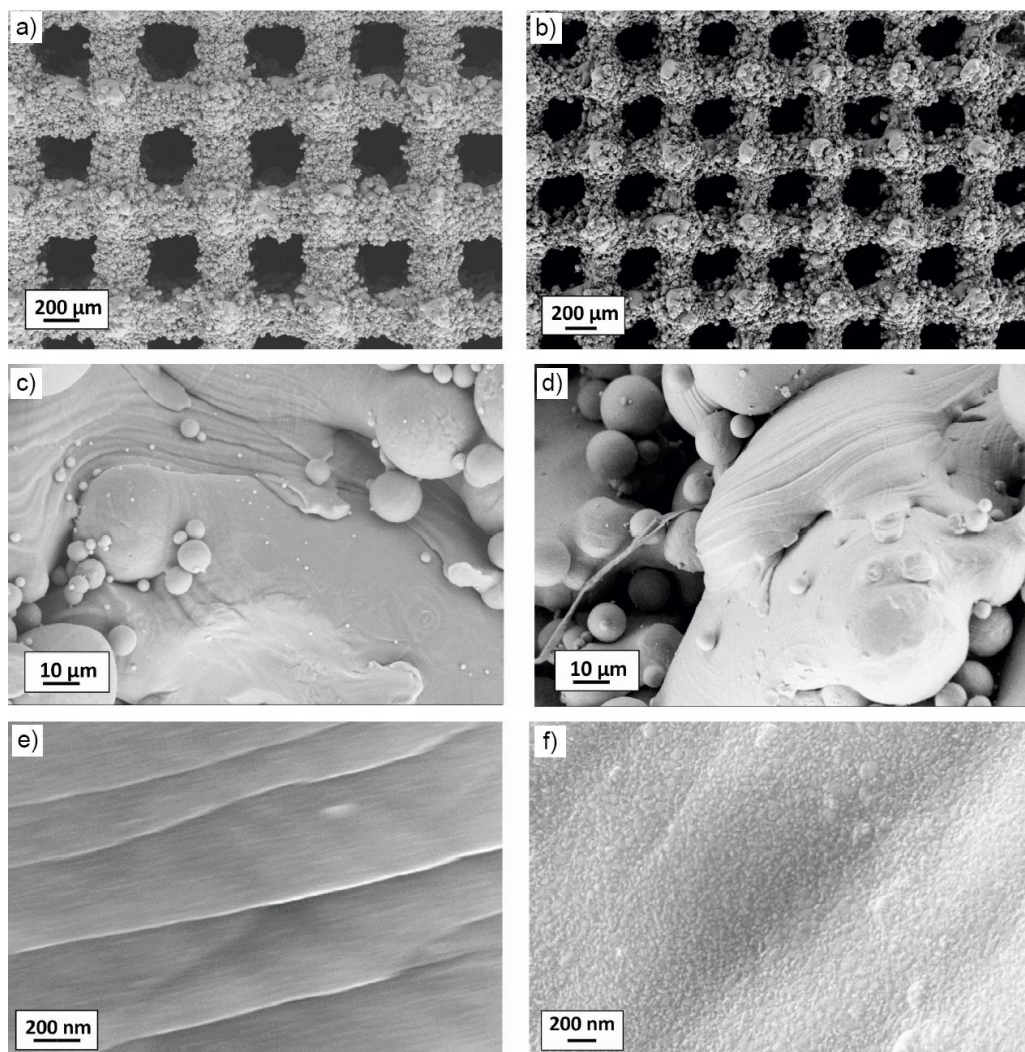
Interesującym zjawiskiem obserwowanym okiem nieuzbrojonym (rys. 6.27) oraz w mikroskopie świetlnym stereoskopowym Discovery V12 Zeiss, umożliwiającym oglądanie barwnych obrazów powiększonych, jest zmiana barwy próbki w zależności od liczby zrealizowanych cykli ALD, a tym samym od grubości naniesionej warstwy  $TiO_2$ . Element niepokryty o barwie srebrzysto-metalicznej, poddany obróbce powierzchniowej metodą ALD staje się kolejno: brązowo-złoty (500 cykli), granatowy (1000 cykli) i błękitny ze srebrzystym odcieniem (1500 cykli) (rys. 6.27).



**Rysunek 6.27.** Skafony niepoddane obróbce powierzchniowej (a, e, i) oraz pokryte warstwą  $TiO_2$  podczas 500 (b, f, j), 1000 (c, g, k) i 1500 (d, h, l) cykli, obserwowane okiem nieuzbrojonym (a-d) i w mikroskopie stereoskopowym (e-l)

Szczegółowe badania morfologii powierzchni wytworzonych warstw  $TiO_2$  wykonano stosując skaningowy mikroskop elektronowy Supra 35 firmy Zeiss z użyciem napięcia przyspieszającego o wartości 10-20 kV (rys. 6.28). Do uzyskania obrazów topografii powierzchni zastosowano detekcję elektronów wtórnych (j. ang.: Secondary Electrons – SE) wykorzystując w tym celu detektor SE oraz In Lens. Nanometryczna grubość naniesionych metodą ALD warstw  $TiO_2$  powoduje, że warstwy te są możliwe do obserwacji w skaningowym mikroskopie elektronowym tylko przy bardzo dużych powiększeniach ok. 150kx (rys. 6.28).



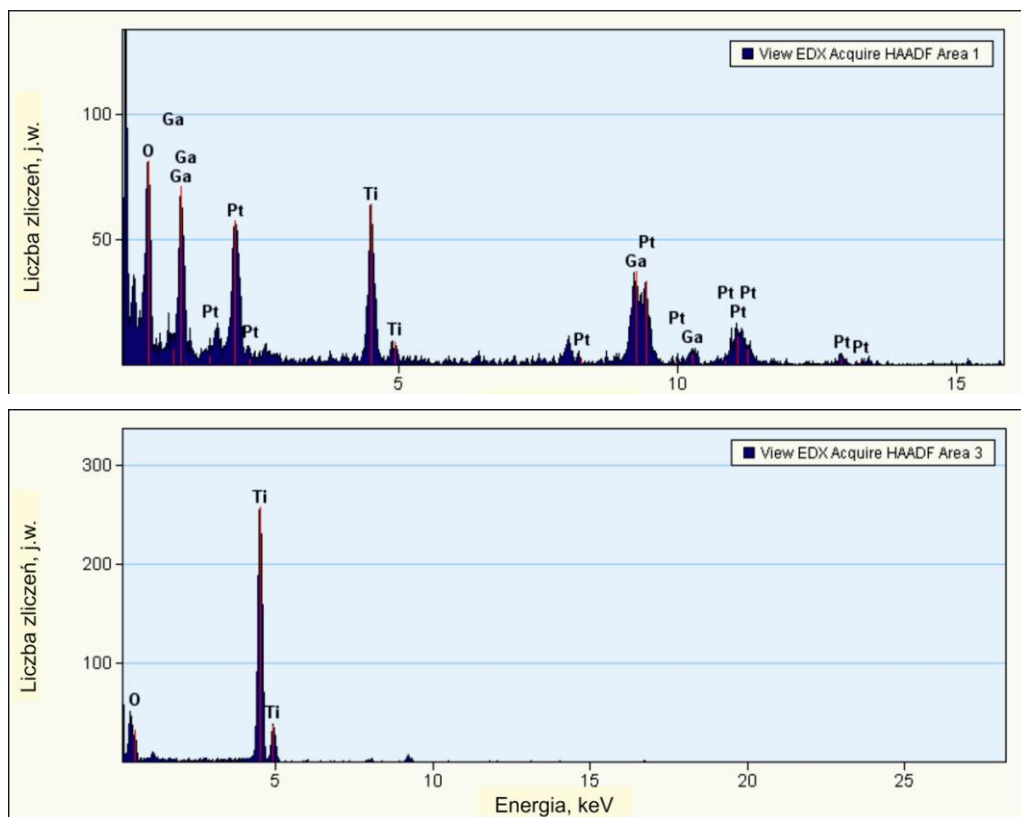


**Rysunek 6.28.** Obrazy SEM powierzchni skafoldu: a),c),e) niepoddanego obróbce powierzchniowej; b),d),f) z warstwą  $\text{TiO}_2$  naniesioną podczas 1500 cykli

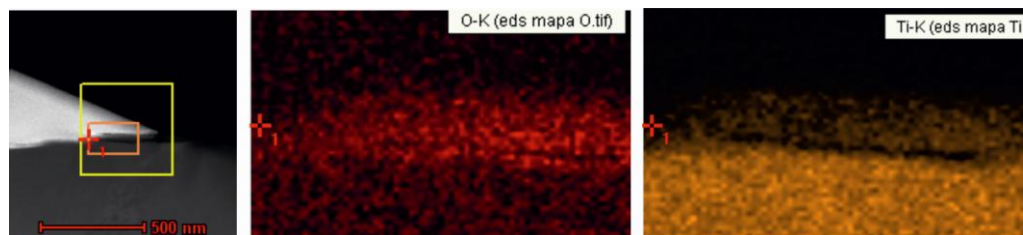
Dopiero uzyskanie tak dużego powiększenia pozwala zaobserwować wyraźną różnicę pomiędzy powierzchnią skafoldu niepoddanego obróbce powierzchniowej, a powierzchnią skafoldu pokrytego warstwą  $\text{TiO}_2$  w procesie ALD. Powierzchnia skafoldu bezpośrednio po wytworzeniu jest gładka z wyraźnymi podłużnymi pręgami rozmieszczonymi co kilkadziesiąt/kilkaset nanometrów (rys. 6.28e), odpowiadającymi kierunkowi działania lasera. Naniesiona warstwa atomowa  $\text{TiO}_2$  jest widoczna, w powiększeniu ok. 150kx, jako „baranek”, czyli zbiór licznych

sąsiadujących ze sobą owalnych granulek, z których tylko nieliczne wyróżniają się większą średnicą (rys. 6.28f).

Badania warstw  $\text{TiO}_2$  naniesionych metodą ALD wykonane w transmisyjnym mikroskopie elektronowym TITAN 80-300 firmy FEI na próbkach w postaci cienkich folii przygotowanych, z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu jonowego (j. ang.: Focused Ion Beam – FIB) z użyciem arsenku galu z naniesieniem cienkiej warstwy platyny, wskazują że oba te pierwiastki, oprócz tytanu i tlenu, znajdują się na wykresie EDS z obszaru znajdującego się na skraju naniesionej warstwy, ulokowanego w bezpośrednim sąsiedztwie ochronnej warstwy platyny (rys. 6.29). Badanie EDS naniesionej warstwy wykonane w obszarze położonym bliżej podłoża wskazuje na obecność jedynie tytanu i tlenu (rys. 6.29b), co potwierdza także wykonana mapa rozkładu pierwiastków (rys. 6.30).

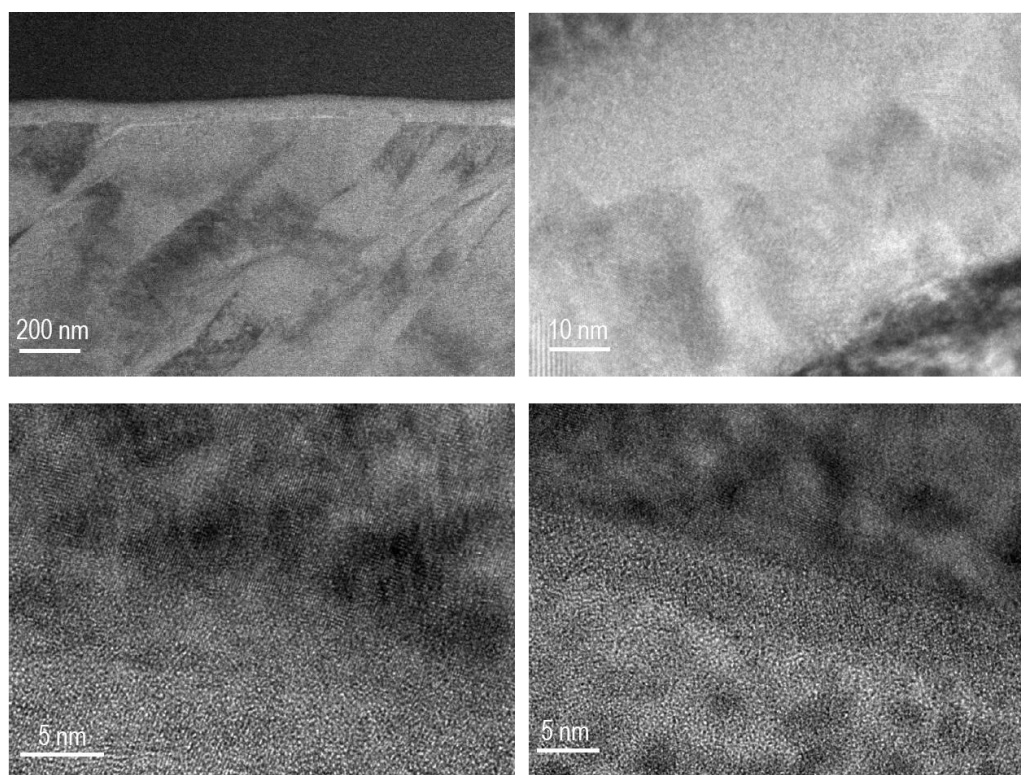


**Rysunek 6.29.** Jakościowa analiza składu chemicznego EDS warstwy  $\text{TiO}_2$ : a) ze skrajnego obszaru graniczącego z ochronną warstwą platyny; b) blisko podłoża tytanowego



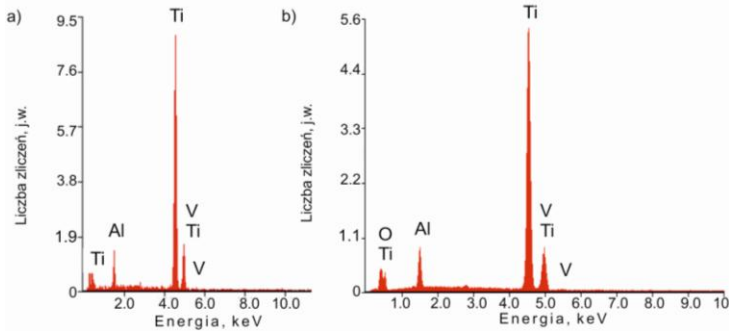
**Rysunek 6.30.** Mapa rozkładu pierwiastków znajdujących się w warstwie warstwy  $\text{TiO}_2$  położonej blisko podłoża tytanowego

Naniesiona na powierzchnię szkafoldu z czystego tytanu warstwa  $\text{TiO}_2$  ma strukturę amorficzną, w przeciwieństwie do wyraźnie widocznej na obrazach TEM krystalicznej struktury tytanu (rys. 6.31). W zależności od liczby cykli grubość warstwy  $\text{TiO}_2$  naniesionej metodą ALD waha się od kilkudziesięciu do stu kilkudziesięciu nanometrów.

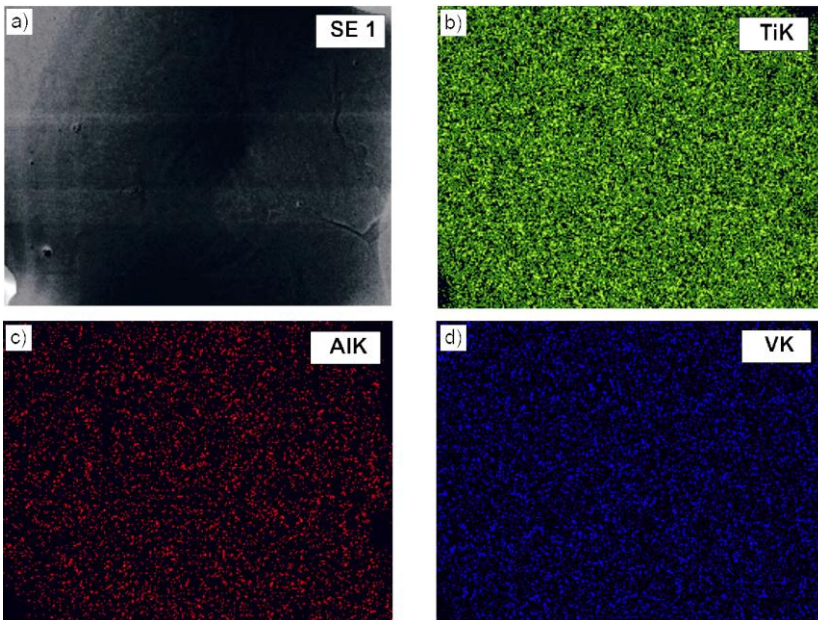


**Rysunek 6.31.** Amorficzna warstwa  $\text{TiO}_2$  naniesiona na czysty tytan o strukturze krystalicznej podczas procesu technologicznego trwającego 1500 cykli

W celu potwierdzenia obecności na powierzchni skafoldu wytworzonego z proszku TiAl6V4, warstw składających się z dwutlenku tytanu wykonano badania jakościowe składu chemicznego metodą spektroskopii energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego przy wykorzystaniu spektrometru EDS (j. ang.: Energy Dispersive Spectrometer), jako materiał referencyjny traktując skafold niezawierający warstwy TiO<sub>2</sub>. Analiza wykresów przedstawionych na rysunku 6.32 wskazuje, że w obu przypadkach zarejestrowano widmo z refleksami

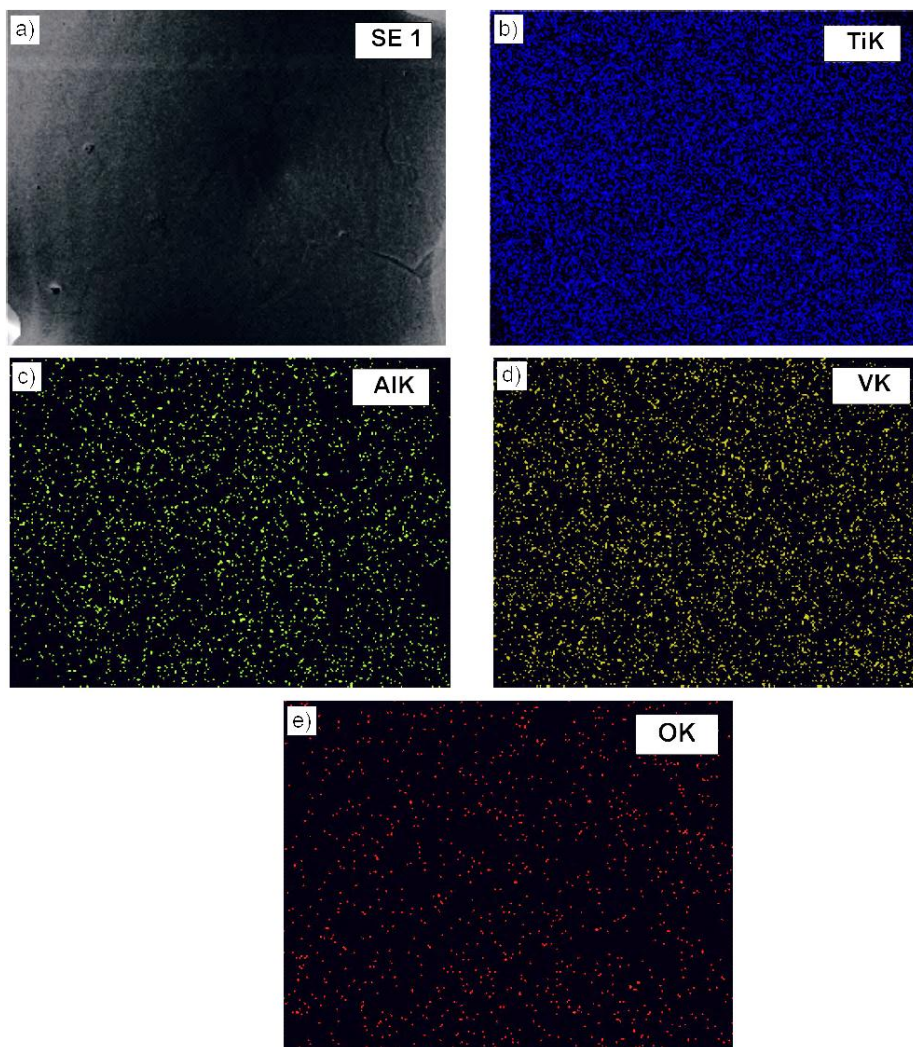


**Rysunek 6.32.** Wyniki jakościowej analizy składu chemicznego: a) TiAl6V4 bez warstwy, b) TiAl6V4 z warstwą TiO<sub>2</sub> naniesioną metodą ALD podczas 1500 cykli



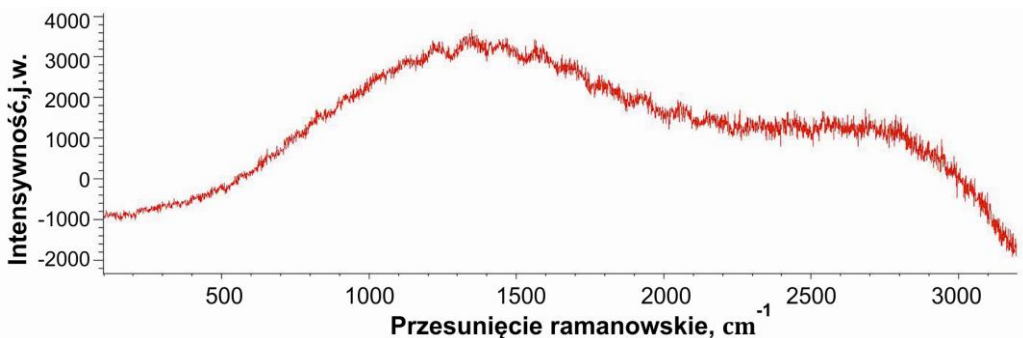
**Rysunek 6.33.** a) Obraz SEM skafoldu Ti6Al4V bez warstwy TiO<sub>2</sub> oraz b)-d) rozkład zidentyfikowanych na badanym obszarze pierwiastków

charakterystycznymi dla tytanu, aluminium i wanadu, natomiast w materiale pokrytym metodą ALD dodatkowo występuje refleks pochodzący od tytanu i tlenu, co odpowiada występowaniu na powierzchni tego materiału warstwy  $\text{TiO}_2$ . Uzupełnieniem badań spektroskopowych są mapy rozkładu pierwiastków, które potwierdzają obecność w materiale referencyjnym tytanu, aluminium i wanadu (rys. 6.33). W materiale pokrytym warstwą  $\text{TiO}_2$  oprócz tych pierwiastków pojawia się także tlen znajdujący się w warstwie wierzchniej (rys. 6.34).

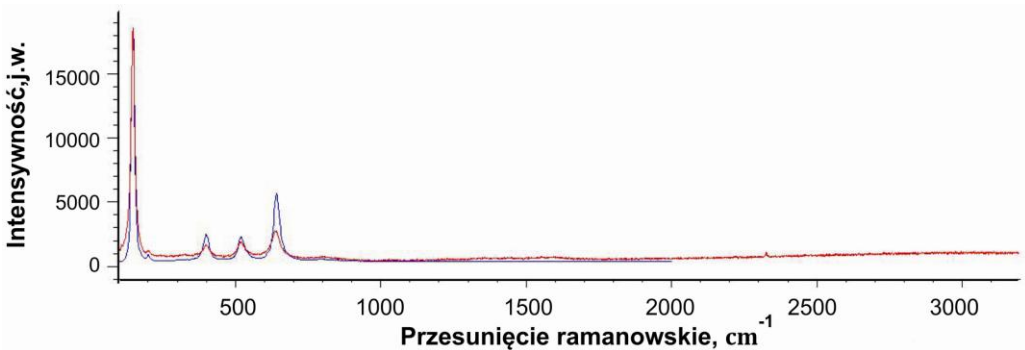


**Rysunek 6.34.** Obraz SEM skafoldu  $\text{Ti6Al4V}$  z warstwą  $\text{TiO}_2$  osadzoną metodą ALD podczas a) 1500 cykli; b)-e) rozkład zidentyfikowanych na badanym obszarze pierwiastków

W celu pozyskania dokładnych informacji o strukturze osadzonych warstw wykonano badania z wykorzystaniem urządzenia inVia Reflex firmy Renishaw, będącego zautomatyzowanym systemem ramanowskim. Dzięki zastosowaniu tego urządzenia możliwe jest pozyskanie informacji o strukturze cząsteczki z uwzględnieniem wzajemnych powiązań atomów w wyniku nieniszczącego badania, o ile nie zastosuje się zbyt dużego natężenia promieniowania wzbudzającego. Otrzymane metodą dyspersji fali widmo ramanowskie, po korekcji linii bazowej, mieszczące się w zakresie spektralnym  $150\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  pochodzące od materiału będącego skafoldem zaprezentowano na rysunku 6.35. Widmo ramanowskie pochodzące do materiału pokrytego cieką warstwą dwutlenku tytanu zaprezentowano na rysunku 6.36. Stosując specjalistyczne oprogramowanie WiRETM 3.1 stwierdzono, że naniesioną metodą ALD warstwą jest anataz, będący polimorficzną odmianą dwutlenku tytanu. Zdjęcia miejsc rejestracji widm pochodzących od skafoldu referencyjnego Ti6Al4V oraz skafoldu



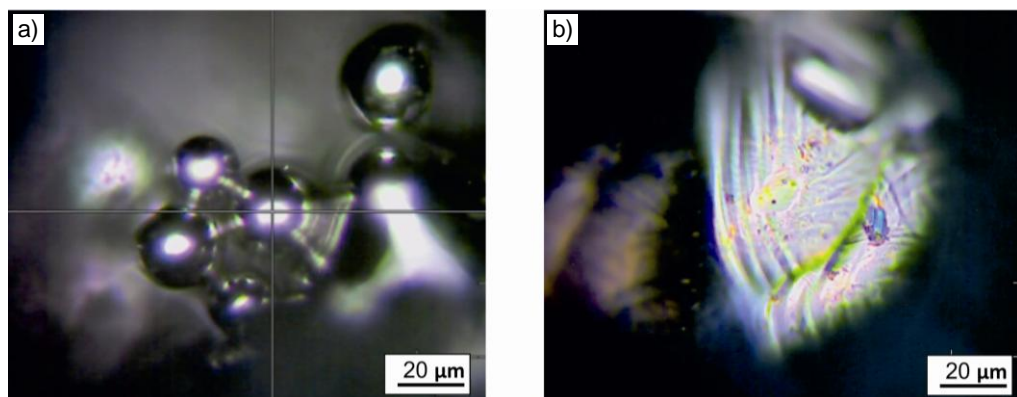
**Rysunek 6.35.** Widmo ramanowskie referencyjnego skafoldu ze stopu Ti6Al4V



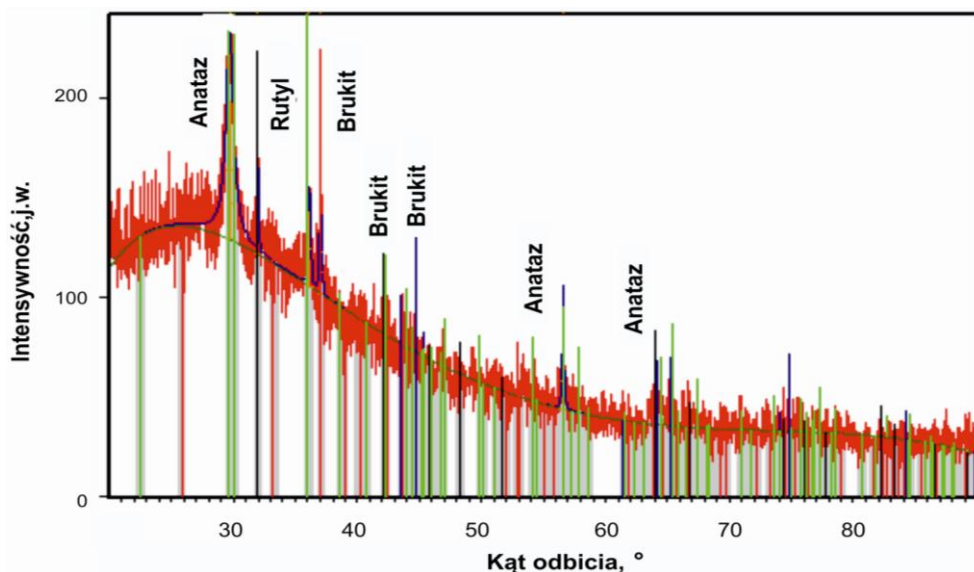
**Rysunek 6.36.** Widmo ramanowskie skafoldu ze stopu Ti6Al4V pokrytego w procesie ALD warstwą TiO<sub>2</sub>

pokrytego warstwą  $\text{TiO}_2$  wykonane z użyciem mikroskopu konfokalnego stanowiącego element składowy urządzenia inVia Reflex zaprezentowano na rysunku 6.37.

Badania strukturalne wykonano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (j. ang.: X-ray Diffraction –XRD) (rys. 6.38) z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert



**Rysunek 6.37.** Miejsca rejestracji widma ramanowskiego pochodzące od: a) referencyjnego skafoldu  $\text{Ti6Al4V}$ , b) skafoldu  $\text{Ti6Al4V}$  pokrytego warstwą  $\text{TiO}_2$ ; obrazy pochodzące z mikroskopu konfokalnego



**Rysunek 6.38.** Dyfraktogram rentgenowski warstwy  $\text{TiO}_2$  naniesionej poprzez osadzenie pojedynczych warstw atomowych wykonany metodą stałego kąta padania (SKP)

Pro firmy Panalytical (Cu K $\alpha$  promieniowanie,  $\lambda = 1,54050 \cdot 10^{-10}$  m) stosując filtrowane promieniowanie lampy miedzianej przy napięciu 45 kV i prądzie żarzenia 35 mA), a osadzone warstwy TiO<sub>2</sub> zbadano metodą stałego kąta padania ze względu na jej niewielką grubość nieprzekraczającą 150 nm, wygaszając tym samym piki pochodzące od podłoża. W toku badań zidentyfikowano refleksy pochodzące od trzech odmian polimorficznych dwutlenku tytanu: anatazu, rutyłu oraz brukitu.

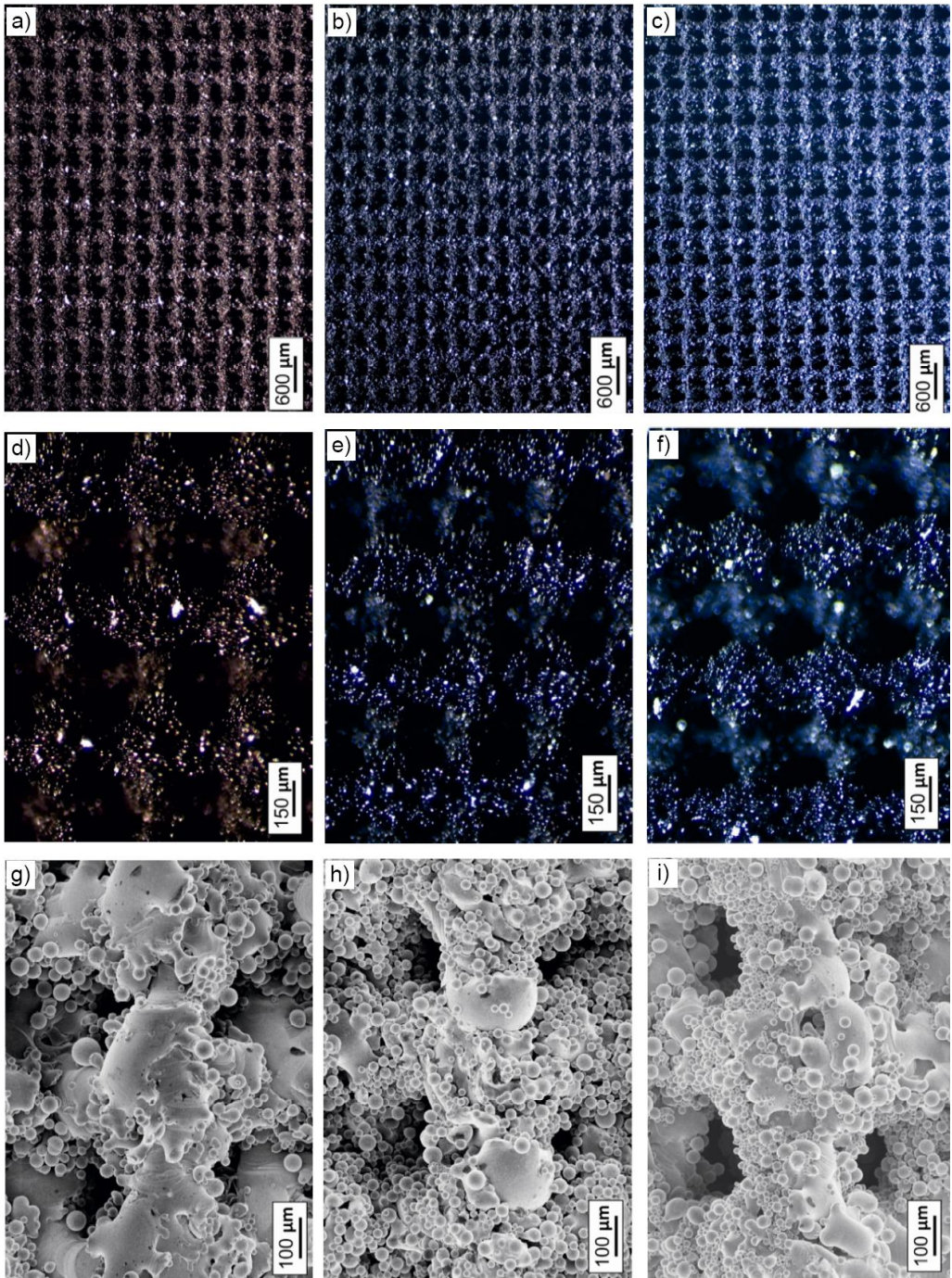


## 6.5. Struktura warstw $\text{Al}_2\text{O}_3$ naniesionych metodami ALD na mikroporowatych szkieletach selektywnie spiekanych laserowo z tytanu i stopu $\text{Ti6Al4V}$

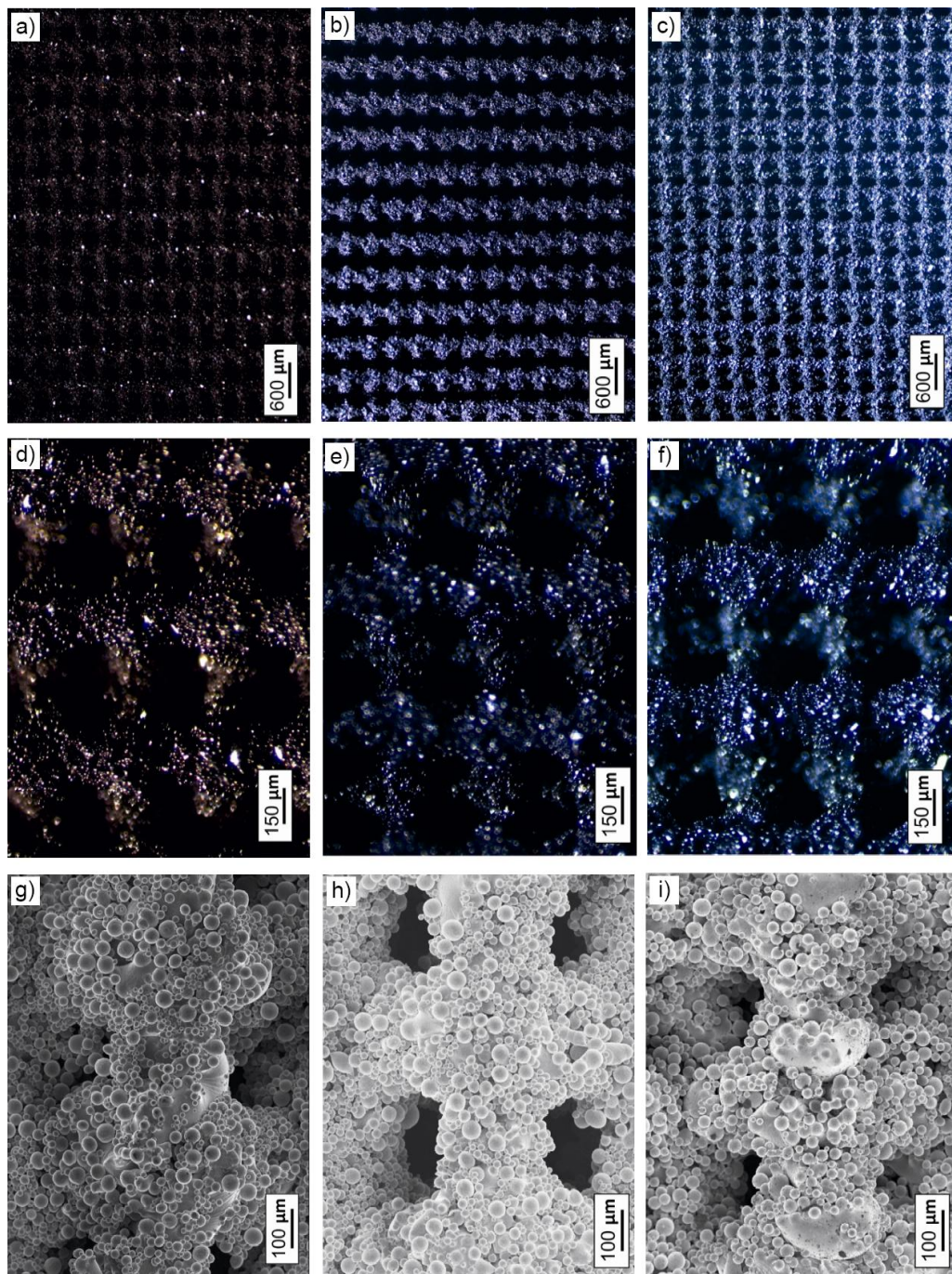
Skafoldy wytworzone metodą selektywnego topienia laserowego z proszków tytanu i z biogodnego stopu tytanu  $\text{Ti6Al4V}$ , pokryte następnie cienką warstwą  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w procesie osadzania pojedynczych warstw atomowych ALD badano przy użyciu mikroskopu stereoskopowego Discovery V12 Zeiss pozwalającego oglądać barwne obrazy, co w tym przypadku jest istotne, ponieważ wraz ze zmianą grubości osadzanej warstwy ALD zmienia się barwa skafoldów. Skafoldy na które naniesiono warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podczas 500 cykli mają barwę ciemnobrązową, te na które naniesiono warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podczas 1000 cykli są granatowe, a te na których osadzono warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w trakcie 1500 cykli są ciemnoniebieskie (rys. 6.39). Różnice w barwach są dostrzegalne także okiem nieuzbrojonym.

Szczegółowe badania morfologii powierzchni wytworzonych warstw wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 firmy Zeiss przy napięciu przyspieszającym równym 2-10 kV (rys. 6.40) z różnym powiększeniem do 100kx włącznie. Badania wykonane z największym powiększeniem pozwalają dostrzec wyraźną różnicę pomiędzy powierzchnią skafoldu niepoddawanego obróbce powierzchniowej, a powierzchnią skafoldu z naniesioną warstwą tlenku aluminium, która jest pokryta wypukłościami o wielkości od ok.10 nm w przypadku zastosowania 500 cykli, do ok.200 nm, gdy warstwy nanoszono w trakcie 1500 cykli (rys. 6.41).

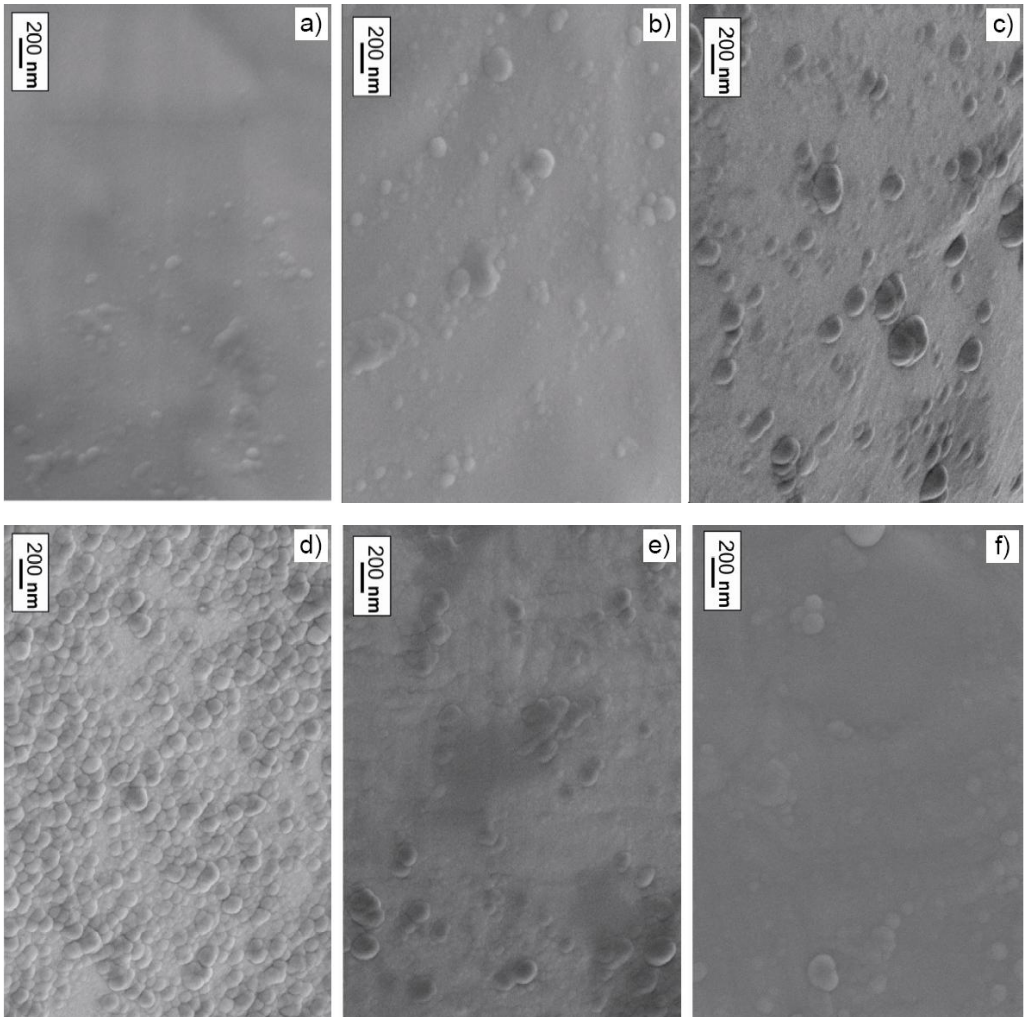
W celu potwierdzenia że obserwowane warstwy ALD są wytworzone z tlenku aluminium wykonano badania jakościowe składu chemicznego metodą spektroskopii energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego EDS i przedstawiono w postaci wykresów na rysunkach 6.42a,b. Dla cienkich warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  osadzonych na skafoldzie wykonanym z tytanu zarejestrowano widma z refleksami charakterystycznymi dla aluminium i tlenu pochodzącymi od warstwy oraz dla tytanu pochodzącego od podłoża (rys. 6.42a). Dla skafoldu  $\text{Ti6Al4V}$  zarejestrowano widmo z refleksami charakterystycznymi dla tytanu i wanadu pochodzące od podłoża oraz tlenu od powłoki. Refleks zarejestrowany od aluminium pochodzi od powłoki i podłoża (rys. 6.42b). Dodatkowo wykonano mapy rozkładu pierwiastków w badanych materiałach. W skafoldzie tytanowym pokrytym tlenkiem aluminium wykryto obecność tytanu, aluminium i tlenu (rys. 6.43), natomiast w skafoldzie wytworzonym z  $\text{Ti6Al4V}$  dodatkowo



**Rysunek 6.39.** Topografia powierzchni skafoldów wytworzonych z czystego tytanu i pokrytych warstwą  $Al_2O_3$  podczas 500 cykli; a)-f) mikroskop stereoskopowy, g)-i) SEM

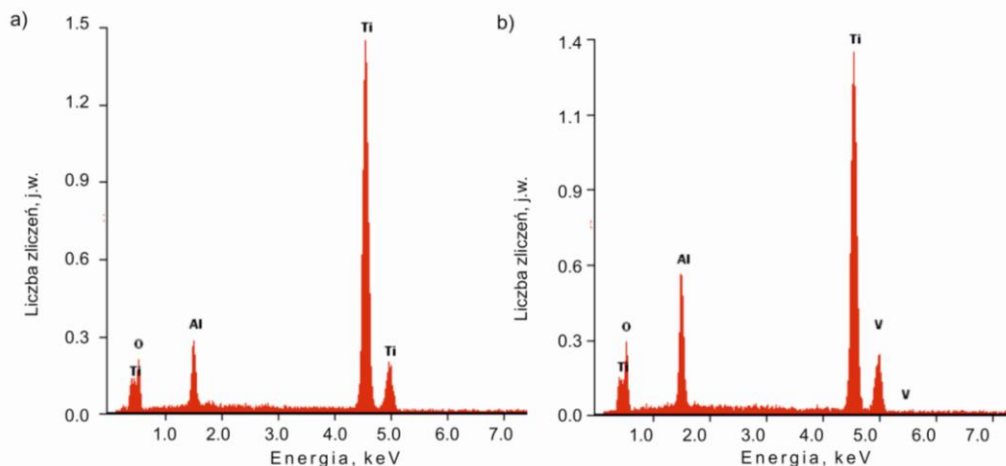


**Rysunek 6.40.** Topografia powierzchni skafoldów wytworzonych ze stopu Ti6Al4V i pokrytych warstwą  $Al_2O_3$  podczas 500 cykli; a)-f) mikroskop stereoskopowy, g)-i) SEM

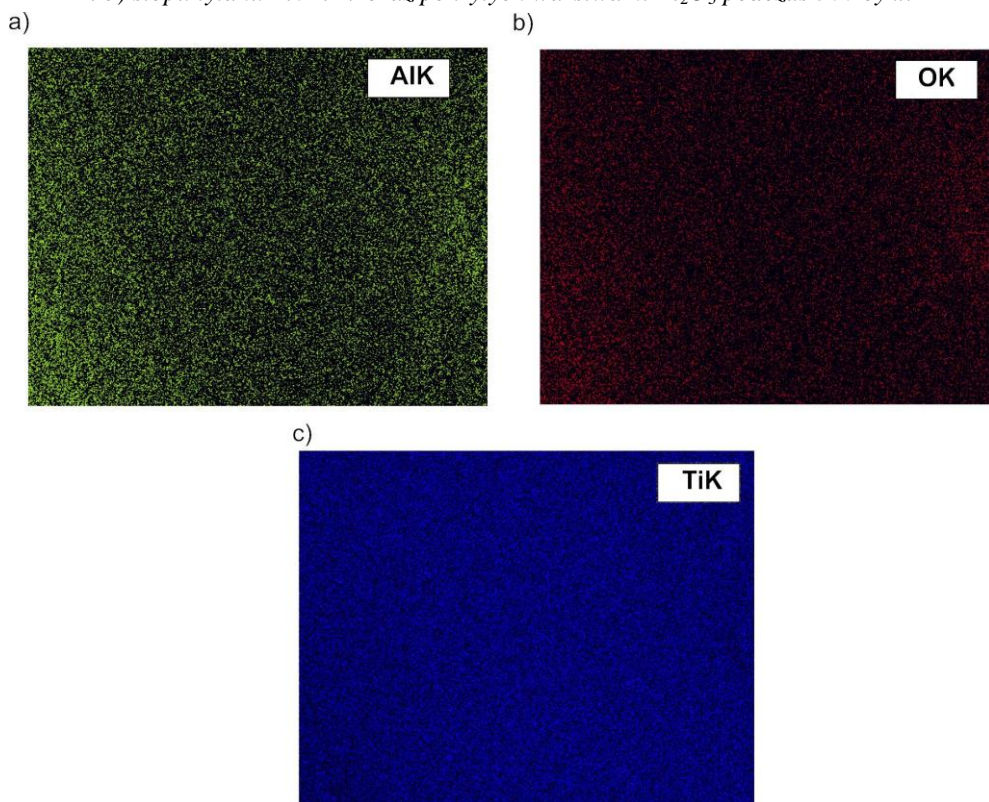


**Rysunek 6.41.** Wysokorozdzielcza topografia powierzchni szkieletów utworzonych z:  
a)-c) czystego tytanu; d)-f) ze stopu Ti6Al4V i pokrytych warstwą  $Al_2O_3$  podczas:  
a),d) 500; b),e) 1000; c),f) 1500 cykli; SEM

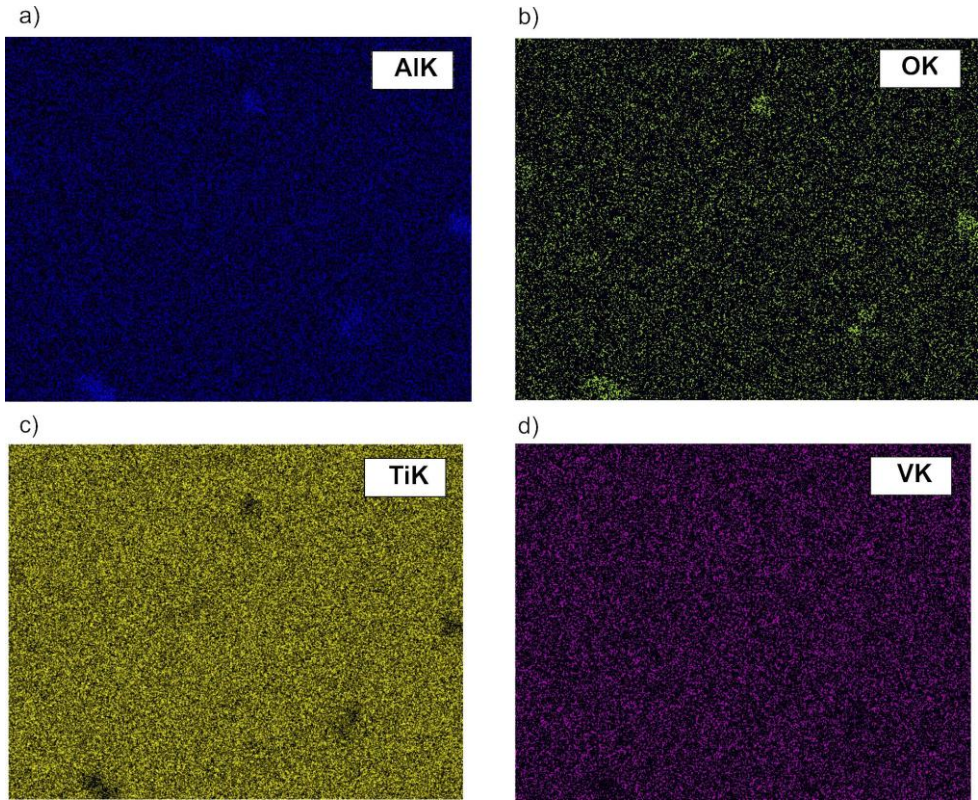
znajduje się także wanad (rys. 6.44). Wykonano także uzupełniające badania rentgenowskie, w wyniku których nie wykryto fazy krystalicznej tlenku aluminium dla warstw ALD, co wskazuje na ich formę amorficzną. Taki wynik jest spodziewany, z uwagi na analogię do warstw  $TiO_2$  naniesionych tą samą metodą, które poddano badaniom w skali nanometrycznej. Na obrazach TEM wyraźnie dostrzega się strukturę amorficzną naniesionych warstw w odróżnieniu od krystalicznego tytanu będącego podłożem.



**Rysunek 6.42.** Widmo EDS wykonane dla skafoldów wytworzonych z: a) czystego tytanu i b) stopu tytanu Ti6Al4V oraz pokrytych warstwami  $Al_2O_3$  podczas 500 cykli



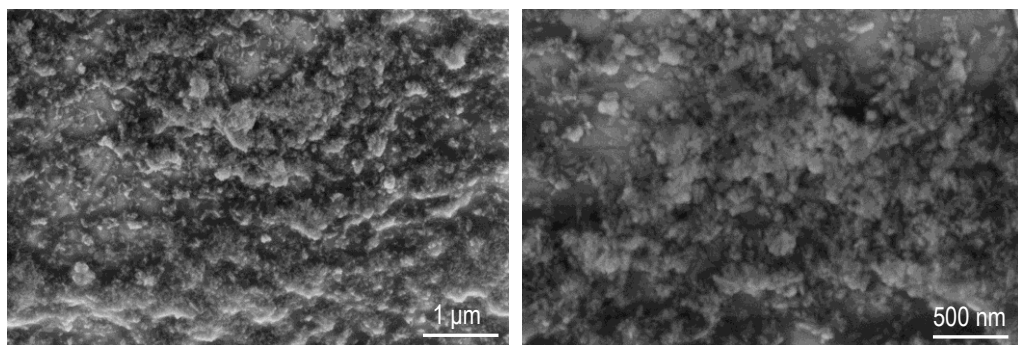
**Rysunek 6.43.** Rozkład pierwiastków zidentyfikowanych podczas badania skafoldu tytanowego pokrytego warstwą  $Al_2O_3$  podczas 1500 cykli



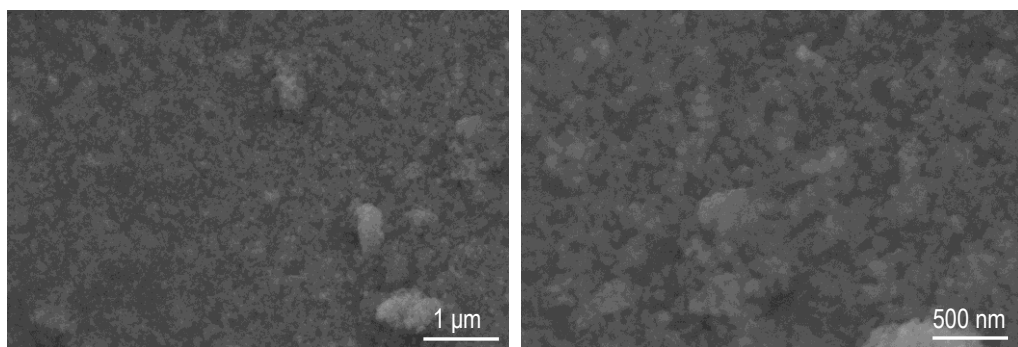
**Rysunek 6.44.** Rozkład pierwiastków zidentyfikowanych podczas badania skafoldu wytworzonego ze stopu tytanu  $Ti6Al4V$  i pokrytego warstwą  $Al_2O_3$  podczas 1500 cykli

## 6.6. Struktura warstw hydroksyapatytu osadzonego metodą zol-żel techniką zanurzeniową na mikroporowatych szkieletach selektywnie spiekanych laserowo z tytanu i stopu Ti6Al4V

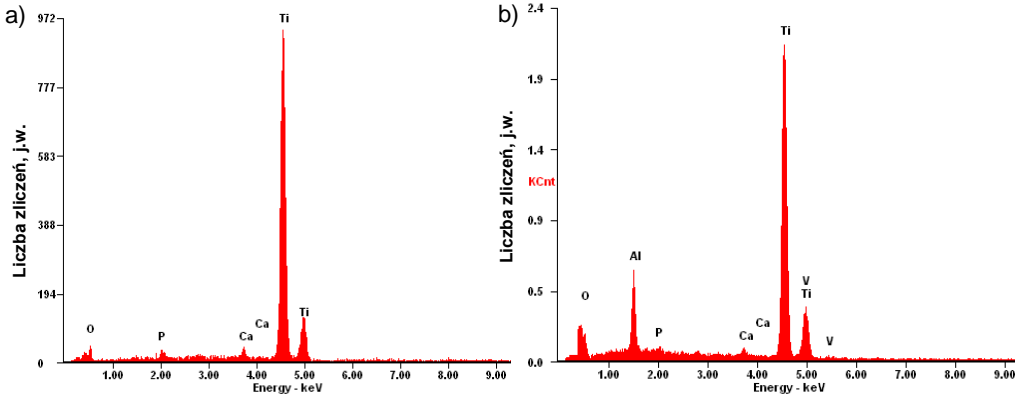
Cienkie warstwy hydroksyapatytu osadzono metodą zol-żel techniką zanurzeniową (j. ang.: dip coating). Roztwór przygotowano przy użyciu nanoproszku hydroksyapatytu (HA), glikolu polietylenowego (PEG), gliceryny i alkoholu etylowego. Skafoldy wykonane z czystego Ti oraz stopu Ti6Al4V pokryte warstwą hydroksyapatytu wytworzoną metodą zol-żel badano przy użyciu mikroskopu stereoskopowego Discovery V12 Zeiss. Szczegółowe badania morfologii powierzchni wytworzonych warstw wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 firmy Zeiss. Przedstawiono obrazy SEM cienkich warstw, na których widoczne są cząstki hydroksyapatytu (rys. 6.45 i 6.46). Kształt większości



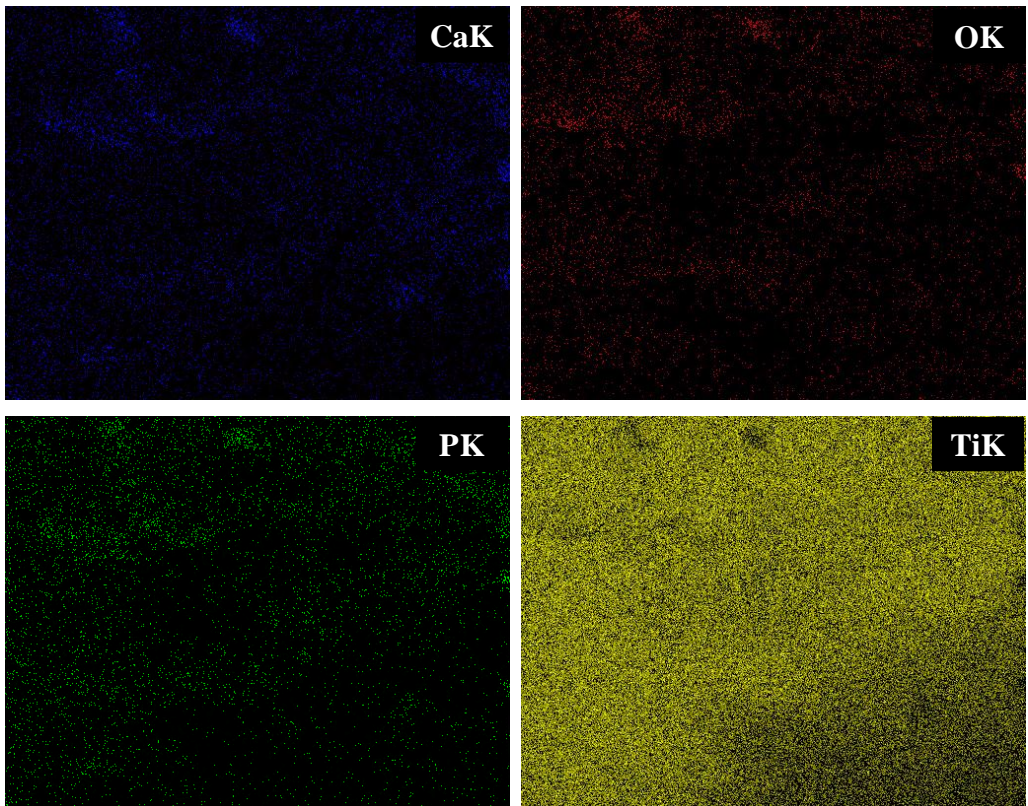
**Rysunek 6.45.** Obraz SEM skafoldu wykonanego z Ti z warstwą zol-żel hydroksyapatytu osadzoną po 10 zanurzeniach



**Rysunek 6.46.** Obraz SEM skafoldu wykonanego ze stopu Ti6Al4V z warstwą zol-żel hydroksyapatytu osadzoną po 10 zanurzeniach

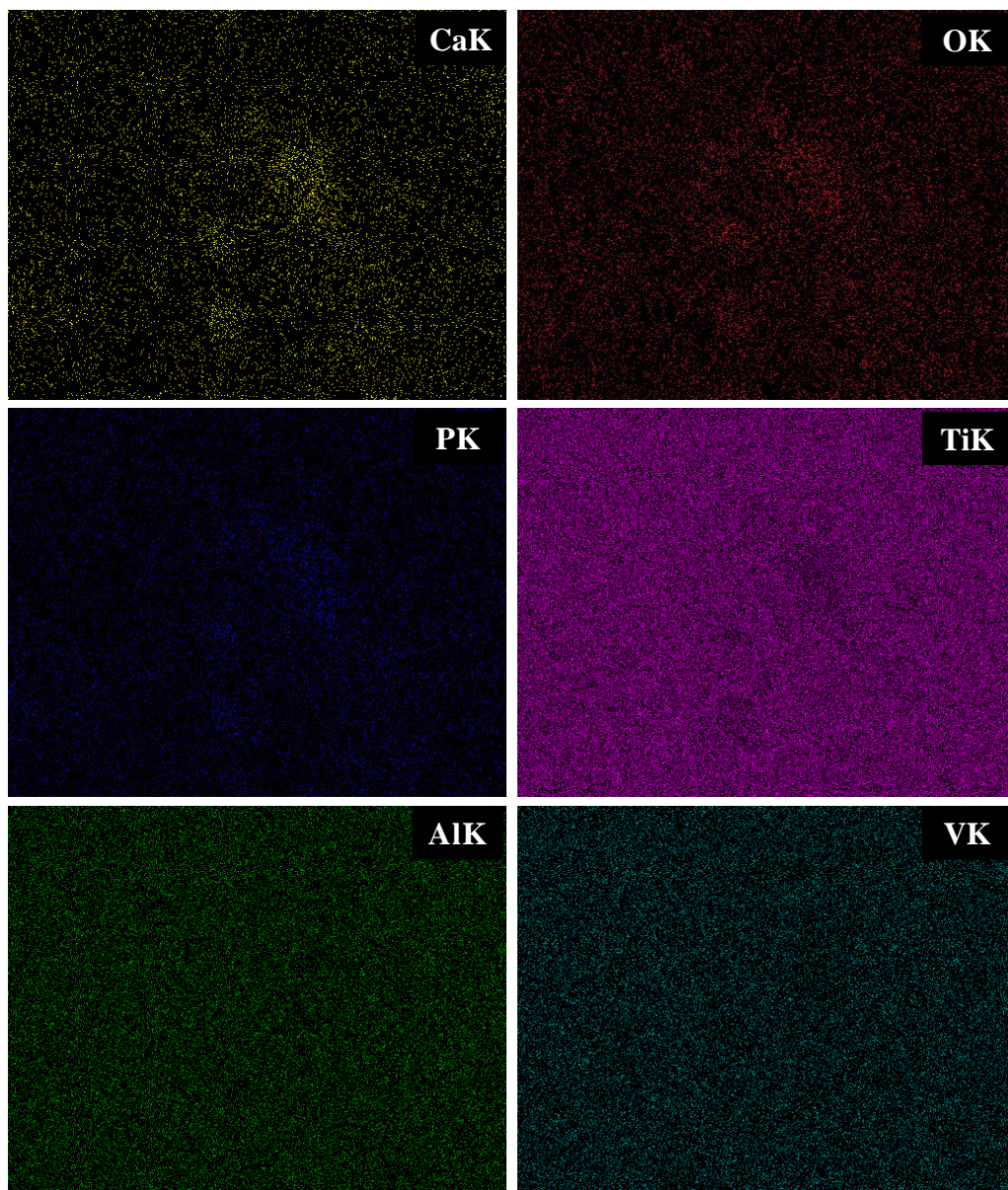


**Rysunek 6.47.** Widmo EDS skafoldu wykonanego z: a) Ti oraz b) stopu Ti6Al4V, z warstwą zol-żel hydroksyapatytu osadzoną po 10 zanurzeniach



**Rysunek 6.48.** Rozkład zidentyfikowanych pierwiastków na badanym obszarze, skafoldu z Ti z warstwą zol-żel hydroksyapatytu osadzoną po 10 zanurzeniach

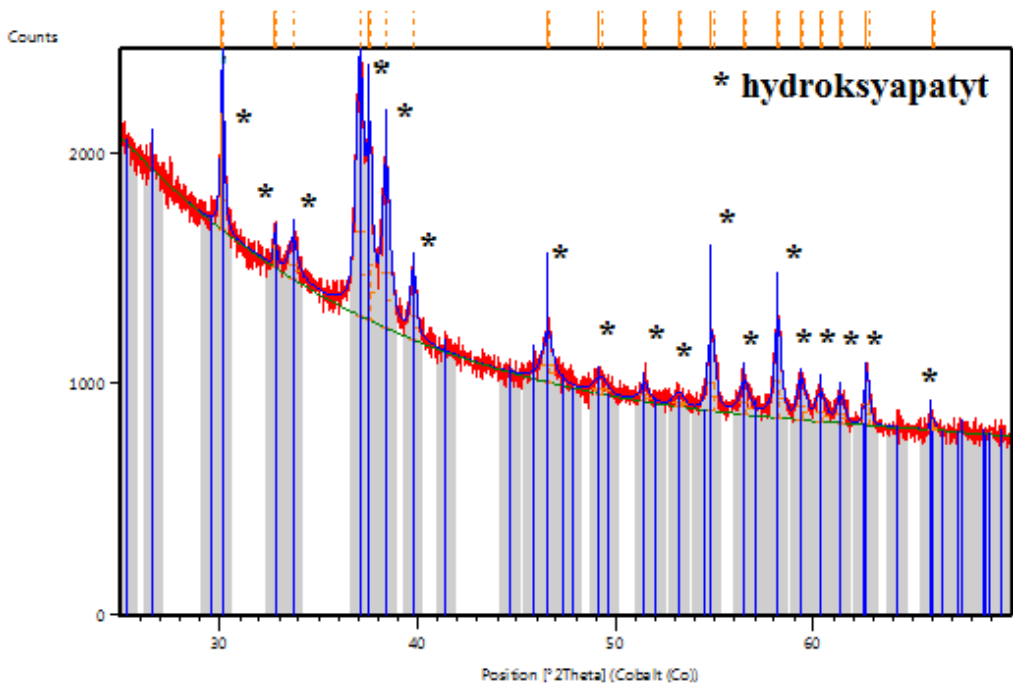




**Rysunek 6.49.** Rozkład zidentyfikowanych pierwiastków na badanym obszarze szkieletu ze stopu  $Ti6Al4V$  z warstwą zol-żel hydroksyapatytu osadzoną po 10 zanurzeniach

cząstek hydroksyapatytu jest owalny, jednakże obserwuje się znaczny udział cząstek o wydłużonym kształcie o zaokrąglonych, a czasami zaostrzonych krawędziach. Wielkość cząstek hydroksyapatytu można oszacować na 20-80 nm. W przypadku warstw zol-żel osadzonych na

skafoldzie wykonanym z tytanu zarejestrowano widmo z refleksami charakterystycznymi dla wapnia, fosforu i tlenu pochodzącymi od powłoki, a będącymi głównymi składnikami hydroksyapatytu oraz refleks dla tytanu pochodzący od podłoża (rys. 6.47a). Podobnie dla skafoldu wytworzonego ze stopu Ti6Al4V zarejestrowano widmo z refleksami charakterystycznymi dla wapnia, fosforu i tlenu pochodzącymi od powłoki oraz tytanu, aluminium i wanadu pochodzącymi od podłoża (rys. 6.47b). Dodatkowo wykonano mapy rozkładu pierwiastków w badanych próbkach (rys. 6.48 i 6.49). W czystym skafoldzie Ti zidentyfikowano tytan, a w przypadku wykorzystania stopu Ti6Al4V ponadto wanad. W próbkach pokrytych warstwą zol-żel oprócz pierwiastków pochodzących od podłoża (np. tytan lub tytan, aluminium i wanad) dodatkowo zidentyfikowano wapń, fosfor i tlen pochodzące od warstwy hydroksyapatytu (rys. 6.48 i 6.49). Badania strukturalne warstw zol-żel wykonano przy użyciu rentgenografii strukturalnej. Zidentyfikowano refleksy pochodzące od hydroksyapatytu (rys. 6.50).



*Rysunek 6.50. Dyfraktogram rentgenowski warstwy hydroksyapatytu wykonanej metodą zol-żel*

## 6.7. Literatura do artykułu 6

1. L.R. Kaiser, The future of multihospital systems, *Topics in Health Care Financing* 18/4 (1992) 32-45.
2. C.R. Cogle, S.M. Guthrie, R.C. Sanders, W.L. Allen, E.W. Scott, B.E. Petersen, An Overview of Stem Cell Research and Regulatory Issues, *Mayo Clinic Proceedings* 78/8 (2003) 993-1003.
3. C.M. Metallo, S.M. Azarin, L. Ji, J.J. De Pablo, S.P. Palecek, Engineering tissue from human embryonic stem cells, *Journal of Cellular and Molecular Medicine* 12/3 (2008) 709-729.
4. A. Atala, R. Lanza, J.A. Thomson, R. Nerem (eds.), *Principles of regenerative medicine*, Second Edition, Academic Press, San Diego, 2011.
5. *Regenerative Medicine 2006*, Report, US National Institutes of Health, 2006, [http://stemcells.nih.gov/staticresources/info/scireport/PDFs/Regenerative\\_Medicine\\_2006.pdf](http://stemcells.nih.gov/staticresources/info/scireport/PDFs/Regenerative_Medicine_2006.pdf), dostęp 14.03.2017.
6. M.R. Placzek, I.-M. Chung, H.M. Macedo, S. Ismail, T. Mortera Blanco, M. Lim, J.M. Cha, I. Fauzi, Y. Kang, D.C.L Yeo, C.Y.J. Ma, J.M. Polak, N. Panoskaltzis, A. Mantalaris, Stem cell bioprocessing: fundamentals and principles, *Journal of The Royal Society Interface* 6/32 (2009) 209-232.
7. Y.C. Fung, A Proposal to the National Science Foundation for An Engineering Research Center at UCSD. Center for the Engineering of Living Tissues, UCSD #865023, 2001.
8. R. Langer, J.P. Vacanti, Tissue engineering, *Science* 260/5110 (1993) 920-926.
9. J. Viola, B. Lal, O. Grad, The Emergence of Tissue Engineering as a Research Field, The National Science Foundation, USA, 2003, <https://www.nsf.gov/pubs/2004/nsf0450/start.htm>, dostęp 17.03.2017.
10. B.D. MacArthur, R.O.C. Oreffo, Bridging the gap, *Nature* 433/7021 (2005) 19.
11. A. Atala, R.P. Lanza (eds.), *Methods of Tissue Engineering*, Academic Press, San Diego, 2002.
12. R.P. Lanza, R. Langer, J. Vacanti (eds.), *Principles of Tissue Engineering*, Academic Press, San Diego, 2000.
13. A. Bandyopadhyay, F. Espana, V.K. Balla, S. Bose, Y. Ohgami, N.M. Davies, Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4 implants, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1640-1648.

14. A. Nouri, P.D. Hodgson, C. Wen, Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications, in: A. Mukherjee (ed.), *Biomimetics Learning from Nature*, InTech, Rijeka, Croatia, 2010, 415-450.
15. K. Yoshida, Y. Saiki, S. Ohkubo, Improvement of drawability and fabrication possibility of dental implant screw made of pure titanium, *Hutnik – Wiadomości Hutnicze* 78/1 (2011) 153-156.
16. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Księga technologii krytycznych kształtowania struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich, *Open Access Library* 8 (2013) 1-823.
17. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Metodologia komputerowo zintegrowanego prognozowania rozwoju inżynierii powierzchni materiałów, *Open Access Library* 1/7 (2012) 1-289.
18. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Foresight of material surface engineering as a tool building a knowledge based economy, *Materials Science Forum* 706-709 (2012) 2511-2516, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.2511.
19. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, Foresight of the Surface Technology in Manufacturing, in: A.Y.C. Nee (ed.), *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*, Springer-Verlag, London, 2015, 2587-2637 (ISBN 978-1-4471-4671-1).
20. A. Achtelek-Franczak, Inżynierskie materiały kompozytowe o wzmocnieniu z mikroporowatego tytanu selektywnie spiekanego laserowo, Praca doktorska, Biblioteka Główna Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2016.
21. N. Guo, M.C. Leu, Additive manufacturing: technology, applications and research needs, *Frontiers of Mechanical Engineering* 8/3 (2013) 215-243, doi: 10.1007/s11465-013-0248-8.
22. F.P.W. Melchels, M.A.N. Domingos, T.J. Klein, J. Malda, P.J. Bartolo, D.W. Huttmacher, Additive manufacturing of tissues and organs, *Progress in Polymer Science* 37 (2012) 1079-1104, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.11.007.
23. G. Wu, B. Zhou, Y. Bi, Y. Zhao, Selective laser sintering technology for customized fabrication of facial prostheses, *Journal of Prosthetic Dentistry* 100/1 (2008) 56-60, doi: 10.1016/S0022-3913(08)60138-9.
24. P. Hue, Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology, *Journal of Imaging Science and Technology* 42/1 (1998) 49-62.
25. K. Arcaute, B.K. Mann, R.B. Wicker, Stereolithography of threedimensional bioactive poly(ethylene glycol) constructs with encapsulated cells, *Annals of Biomedical Engineering* 34/9 (2006) 1429-1441.

26. G.K. Lewis, E. Schlienger, Practical considerations and capabilities for laser assisted direct metal deposition, *Materials & Design* 21/4 (2000) 417-423.
27. V.K. Balla, P.D. DeVasConCellos, W. Xue, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Fabrication of compositionally and structurally graded Ti-TiO<sub>2</sub> structures using laser engineered net shaping (LENS), *Acta Biomaterialia* 5/5 (2009) 1831-1837, doi: 10.1016/j.actbio.2009.01.011.
28. R.C. Thomson, M.C. Wake, M.J. Yaszemski, A.G. Mikos, Biodegradable polymer scaffolds to regenerate organs, *Advances in Polymer Science* 122 (1995) 245-274, doi: 10.1007/3540587888\_18.
29. A. Fumie, O. Kozo, et al., Manufacturing of titanium parts for medical purposes by selective laser melting, *Proceedings of the Eighth International Conference on Rapid Prototyping*, Tokyo, Japan, 2000.
30. G.N. Levy, R. Schindel, J.P. Kruth, Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives, *CIRP Annals-Manufacturing Technology* 52/2 (2003) 589-609.
31. K. Zhang, W. Liu, X. Shang, Research on the processing experiments of laser metal deposition shaping, *Optics & Laser Technology* 39/3 (2007) 549-557.
32. P. Heinl, A. Rottmair, C. Korner, R.F. Singer, Cellular titanium by selective electron beam melting, *Advanced Engineering Materials* 9/5 (2007) 360-364.
33. D. Dimitrov, K. Schreve, N. Beer, Advances in three dimensional printing – state of the art and future perspectives, *Rapid Prototyping Journal* 12/3 (2006) 136-147, doi: 10.1108/13552540610670717.
34. J. Street, D. Winter, J.H. Wang, A. Wakai, A. McGuinness H.P. Redmond, Is human fracture hematoma inherently angiogenic?, *Clinical Orthopaedics and Related Research* 378 (2000) 224-237.
35. C.K. Chua, K.F. Leong, C.S. Lim, *Rapid Prototyping: Principles and Applications*, 3<sup>rd</sup> ed., World Scientific Publishing Company, Singapore, 2010, 165-171.
36. R. Mendricky, Accuracy analysis of additive technique for parts manufacturing, *MM Science Journal* 2016/11 (2016) 1502-1508, doi: 10.17973/MMSJ.2016\_11\_2016169.
37. MTT selective laser melting. MTT Technologies Group, 2009.
38. L. Weisensel, N. Travitzky, H. Sieber, P. Greil, Laminated object manufacturing (LOM) of SiSiC composites, *Advanced Engineering Materials* 6/11 (2004) 899-903.

39. P. Liacouras, J. Garnes, N. Roman, A. Petrich, G.T. Grant, Designing and manufacturing an auricular prosthesis using computed tomography, 3-dimensional photographic imaging, and additive manufacturing: A clinical report, *Journal of Prosthetic Dentistry* 105 (2011) 78-82.
40. M.K. Agarwala, R. Weeren, A. Bandyopadhyay, P.J. Whalen, A. Safari, S.C. Danforth, Fused deposition of ceramics and metals: an overview, *Proceeding of Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, TX, 1996.
41. W. Zhong, F. Li, Z. Zhang, L. Song, Z. Li, Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling, *Materials Science and Engineering A* 301 (2001) 125-130.
42. M. Allahverdi, S.C. Danforth, M. Jafari, A. Safari, Processing of advanced electroceramic components by fused deposition technique, *Journal of the European Ceramic Society* 21/10-11 (2001) 1485-1490.
43. M. Nikzad, S.H. Masood, I. Sbarski, A. Groth, Rheological properties of a particulate-filled polymeric composite through fused deposition process, *Materials Science Forum* 654/656 (2010) 2471-2474.
44. D. Cormier, O. Harrysson, H. West, Characterization of H13 steel produced via electron beam melting, *Rapid Prototyping Journal* 10/1 (2004) 35-41.
45. L.E. Rännar, A. Glad, C.G. Gustafson, Efficient cooling with tool inserts manufactured by electron beam melting, *Rapid Prototyping Journal* 13/3 (2007) 128-135.
46. L.E. Murr, S.M. Gaytan, F. Medina, E. Martinez, J.L. Martinez, D.H. Hernandez, B.I. Machado, D.A. Ramirez, R.B. Wicker, Characterization of Ti6Al4V open cellular foams fabricated by additive manufacturing using electron beam melting, *Materials Science and Engineering A* 527/7-8 (2010) 1861-1868.
47. G.W. Han, D. Feng, M. Yin, W.J. Ye, Ceramic/aluminum co-continuous composite synthesized by reaction accelerated melt infiltration, *Materials Science and Engineering A* 225/1-2 (1997) 204-207.
48. L.E. Murr, S.M. Gaytan, A. Ceylan, E. Martinez, J.L. Martinez, D.H. Hernandez, B.I. Machado, D.A. Ramirez, F. Medina, S. Collins, Characterization of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting, *Acta Materialia* 58/5 (2010) 1887-1894.
49. S. Kumar, Selective Laser Sintering: A Qualitative and Objective Approach, *Modeling and Characterization* 55/10 (2003) 43-47.

50. W. Xue, K.B. Vamsi, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium, *Acta Biomaterialia* 3 (2007) 1007-1018.
51. K. Osakada, M. Shiomi, Flexible manufacturing of metallic products by selective laser melting of powder, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 46 (2006) 1188-1193.
52. J.-P. Kruth, P. Mercelis, J. Van Vaerenbergh, L. Froyen, M. Rombouts, Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting, *Rapid Prototyping Journal* 11/1 (2005) 26-36, doi: 10.1108/13552540510573365.
53. L.S. Bertol, W.K. Júnior, F.P. da Silva, C.A. Kopp, Medical design: Direct metal laser sintering of Ti-6Al-4V, *Materials and Design* 31 (2010) 3982-3988.
54. D.K. Pattanayak, A. Fukuda, T. Matsushita, M. Takemoto, S. Fujibayashi, K. Sasaki, N. Nishida, T. Nakamura, T. Kokubo, Bioactive Ti metal analogous to human cancellous bone: Fabrication by selective laser melting and chemical treatments, *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 1398-1406.
55. F. Abe, K. Osakada, M. Shiomi, K. Uematsu, M. Matsumoto, The manufacturing of hard tools from metallic powders by selective laser melting, *Journal of Materials Processing Technology* 111/1-3 (2001) 210-213, doi: 10.1016/S0924-0136(01)00522-2.
56. P. Darlak, P. Dudek, Materiały wysokoporowate – metody wytwarzania i zastosowanie, *Odlewnictwo: Nauka i praktyka* 1 (2004) 3-17.
57. J.P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, B. Lauwers, Selective laser melting of iron-based powder jet, *Journal of Materials Processing Technology* 149/1-3 (2004) 616-622, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2003.11.051.
58. B. Lethaus, L. Poort, R. Böckmann, R. Smeets, R. Tolba, P. Kessler, Additive manufacturing for microvascular reconstruction of the mandible in 20 patients, *Journal of Cranio-Maxillo-Facial Surgery* 40/1 (2012) 43-46, doi: 10.1016/j.jcms.2011.01.007.
59. Y.S. Liao, H.C. Li, Y.Y. Chiu, Study of laminated object manufacturing with separately applied heating and pressing, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 27/7-8 (2006) 703-707, doi: 10.1007/s00170-004-2201-9.
60. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, A. Achtelik-Franczak, L.B. Dobrzański, M. Szindler, T.G. Gaweł, Porous selective laser melted Ti and Ti6Al4V materials for medical applications, in: L.A. Dobrzański (ed.), *Powder Metallurgy – Fundamentals and Case Studies*, InTech, Rijeka, Croatia, 2017, 161-181, doi: 10.5772/65375.

61. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, T. Gawęł, L.B. Dobrzański, A. Achtełik-Franczak, Fabrication of scaffolds from Ti6Al4V powders using the computer aided laser method, *Archives of Metallurgy and Materials* 60/2 (2015) 1065-1070.
62. L.B. Dobrzański, Struktura i własności materiałów inżynierskich na uzupełnienia protezyczne układu stomatognatycznego wytwarzane metodami przyrostowymi i ubytkowymi, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Kraków, praca doktorska w toku.
63. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, A. Achtełik-Franczak, L.B. Dobrzański, Comparative analysis of mechanical properties of scaffolds sintered from Ti and Ti6Al4V powders, *Archives of Materials Science and Engineering* 73/2 (2015) 69-81.
64. L.A. Dobrzański, Overview and general ideas of the development of constructions, materials, technologies and clinical applications of scaffolds engineering for regenerative medicine, *Archives of Materials Science and Engineering* 69/2 (2014) 53-80.
65. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, T.G. Gawęł, Ti6Al4V porous elements coated by polymeric surface layer for biomedical applications, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 71/2 (2015) 53-59.
66. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, M. Szindler, A. Achtełik-Franczak, W. Pakieła, Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> onto porous biomaterials, *Archives of Materials Science and Engineering* 75/1 (2015) 5-11.
67. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, T.G. Gawęł, A. Achtełik-Franczak, Selective laser sintering and melting of pristine titanium and titanium Ti6Al4V alloy powders and selection of chemical environment for etching of such materials, *Archives of Metallurgy and Materials* 60/3 (2015) 2039-2045, doi: 10.1515/amm-2015-0346.
68. M. Karoluk, A. Pawlak, E. Chlebus, Wykorzystanie technologii przyrostowej SLM w procesie przetwarzania stopu tytanu Ti-6Al-7Nb do zastosowań biomedycznych, XI Konferencja Naukowa im. Prof. Dagmary Tejszerskiej „Majówka Młodych Biomechaników”, Ustroń, 2014, 53-54.
69. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, A. Achtełik-Franczak, M. Szindler, Structure and properties of the skeleton microporous materials with coatings inside the pores for medical and dental applications, *International Conference on Frontiers in Materials Processing, Applications, Research, & Technology, FiMPART'2015*, 12-15.06.2015, Hyderabad, India, Springer, Singapore, 2017 (in press).



70. T.G. Gawęł, Opracowanie technologii wytwarzania oraz badanie struktury i własności innowacyjnych porowatych materiałów biomimetycznych, Politechnika Śląska, Gliwice, praca doktorska w toku.
71. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, A. Achteлик-Franczak, L.B. Dobrzański, E. Hajduczek, G. Matula, Fabrication technologies of the sintered materials including materials for medical and dental application, in: L.A. Dobrzański (ed.), Powder Metallurgy – Fundamentals and Case Studies, InTech, Rijeka, Croatia, 2017, 17-52, doi: 10.5772 /65376.
72. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, L.B. Dobrzański, A. Achteлик-Franczak, Kompozyty biologiczno-inżynierskie dla medycyny regeneracyjnej, Zgłoszenie Patentowe P 414723 z 9.11.2015.
73. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, T.G. Gawęł, L.B. Dobrzański, A. Achteлик-Franczak, Implanto-skafold kostny, Zgłoszenie Patentowe P 414424 z 19.10.2015.
74. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, T.G. Gawęł, L.B. Dobrzański, A. Achteлик-Franczak, Implanto-skafold lub proteza elementów anatomicznych układu stomatognatycznego oraz twarzoczaszki, Zgłoszenie Patentowe P 414423 z 19.10.2015.
75. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, T.G. Gawęł, L.B. Dobrzański, A. Achteлик, Kompozyt wykonany z użyciem komputerowo wspomaganym metod laserowych na implanty twarzoczaszki oraz sposób jego wytwarzania, Zgłoszenie Patentowe P 411689 z 23.03.2015, Biuletyn Urzędu Patentowego 44/20 (2016) 6.
76. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, A. Achteлик-Franczak, L.B. Dobrzański, M. Kremzer, Sposób wytwarzania materiałów kompozytowych o mikroporowatej szkieletowej strukturze wzmocnienia, Zgłoszenie Patentowe P 417552 z dn. 13.06.2016.
77. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, L.B. Dobrzański, A. Achteлик-Franczak, T.G. Gawęł, Implant-scaffold or Prosthesis Anatomical Structures of the Stomatognathic System and the Craniofacial, Gold Medal on International Exhibition of Technical Innovations, Patents and Inventions, INVENT ARENA 2016, Trinec, Czech Republic, 16-18.06.2016.
78. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, L.B. Dobrzański, A. Achteлик-Franczak, T.G. Gawęł, Implant-scaffold or Prosthesis Anatomical Structures of the

- Stomatognathic System and the Craniofacial, Gold Medal and International Intellectual Property Network Forum (IIPNF) Leading Innovation Award on International Intellectual Property, Invention, Innovation and Technology Exposition, IPITEX 2016, Bangkok, Thailand, 2-6.02.2016.
79. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, T.G. Gawęł, L.B. Dobrzański, A. Achtełik-Franczak, The novel composite consisting of a metallic scaffold, manufactured using a computer aided laser method, coated with thin polymeric surface layer for medical applications, Gold Medal on 9th International Warsaw Invention Show IWIS 2015, Warsaw, Poland, 12-14.10.2015.
80. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, P. Malara, T.G. Gawęł, L.B. Dobrzański, A. Achtełik-Franczak, The novel composite consisting of a metallic scaffold, manufactured using a computer aided laser method, coated with thin polymeric surface layer for medical applications, Semi Grand Prize on Global Inventions and Innovations Exhibitions Innova Cities Latino-America, ICLA 2015, Foz do Iguaçu, Brazil, 10-12.12.2015.
81. J. Klimas, A. Łukaszewicz, M. Szota, K. Laskowski, Work on the modification of the structure and properties of Ti6Al4V titanium alloy for biomedical applications, Archives of Materials Science and Engineering 78/1 (2016) 10-16, doi: 10.5604/18972764.1226308.
82. Y. Kirmanidou, M. Sidira, M.-E. Drosou, V. Bennani, A. Bakopoulou, A. Tsouknidas, N. Michailidis, K. Michalakis, New Ti-Alloys and Surface Modifications to Improve the Mechanical Properties and the Biological Response to Orthopedic and Dental Implants: A Review, BioMed Research International (2016) art. no. 2908570, doi: 10.1155/2016/2908570.
83. C. Elias, J. Lima, R. Valiev, M. Meyers, Biomedical applications of titanium and its alloys, JOM 60/3 (2008) 46-49.
84. M. Parchalska-Kowalik, L. Klimek, Wpływ obróbki chemicznej na stan powierzchni tytanu, Inżynieria Materiałowa 34/5 (2013) 526-529.
85. L.A. Dobrzański, Applications of newly developed nanostructural and microporous materials in biomedical, tissue and mechanical engineering, Archives of Materials Science and Engineering 76/2 (2015) 53-114.
86. A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, T.G. Gawęł, W. Wolany, Ti6Al4V titanium alloy used as a modern biomimetic material, Archives of Materials Science and Engineering 76/2 (2015) 150-156.

87. B. Burnat, M. Parchańska-Kowalik, L. Klimek, The influence of chemical surface treatment on the corrosion resistance of titanium castings used in dental prosthetics, *Archives of Foundry Engineering* 14/3 (2014) 11-16, doi: 10.2478/afe-2014-0052.
88. B. Majkowska, M. Jądzewska, E. Wołowiec, W. Piekoszewski, L. Klimek, A. Zieliński, The possibility of use of laser-modified Ti6Al4V alloy in friction pairs in endoprostheses, *Archives of Metallurgy and Materials* 60/2 (2015) 755-758, doi: 10.1515/amm-2015-0202.
89. J. Klimas, A. Łukaszewicz, M. Szota, K. Szota, Characteristics of titanium Grade 2 and evaluation of corrosion resistance, *Archives of Materials Science and Engineering* 77/2 (2016) 65-71, doi: 10.5604/18972764.1225596.
90. K. Anselme, H. Bigerelle, Topography effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion, *Acta Biomaterialia* 1/2 (2005) 211-222, doi: 10.1016/j.actbio.2004.11.009.
91. B. Jedynek, E. Mierzwińska-Nastalska, Tytan – właściwości i zastosowanie w protetyce stomatologicznej, *Dental Forum* 41/1 (2013) 75-78.
92. H.-H. Huang, C.-T. Ho, T.H. Lee, T.-L. Lee, K.K. Liao, F.L. Chen, Effect of surface roughness of ground titanium on initial cell adhesion, *Biomolecular Engineering* 21/3-5 (2004) 93-97, doi: 10.1016/j.bioeng.2004.05.001.
93. J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
94. J. Hong, J. Andersson, K.N. Ekdahl, G. Elgue, N. Axen, R. Larsson, B. Nilsson, Titanium is a highly thrombogenic biomaterial: Possible implications for osteogenesis, *Thrombosis and Haemostasis* 82/1 (1999) 58-64.
95. PN-EN ISO 10993-4:2009. Biological evaluation of medical devices. Part 4: Selection of tests for interaction with blood (Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Część 4: Wybór badań dla interakcji z krwią).
96. M.S. Khan, S. Rehman, M.A. Ali, B. Sultan, S. Sultan, Infection in orthopedic implant surgery, its risk factors and outcome, *Journal of Ayub Medical College, Abbottabad* 20/1 (2008) 23-25.
97. J.M. Schierholz, J. Beuth, Implant infections: A haven for opportunistic bacteria, *Journal of Hospital Infection* 49/2 (2001) 87-93, doi: 10.1053/jhin.2001.1052.
98. M. Łukomska-Szymańska, M. Cajdler, L. Klimek, J. Sokołowski, Evaluation of bacterial adhesion to nanocrystalline diamond coated cobalt-chromium dental alloy, *Dental and Medical Problems* 46/4 (2009) 424-430.

99. V.K. Balla, S. Bodhak, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Porous tantalum structures for bone implants: Fabrication, mechanical and in vitro biological properties, *Acta Biomaterialia* 6/8 (2010) 3349-3359.
100. F. Witte, H. Ulrich, C. Palm, E. Willbold, Biodegradable magnesium scaffolds: Part II: Periimplant bone remodelling, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 81/3 (2007) 757-765.
101. R. Nowosielski, A. Gawlas-Mucha, A. Borowski, A. Guwer, Fabrication and properties of magnesium based alloys Mg-Ca, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 61/2 (2013) 367-374.
102. S. Bose, M. Roy, A. Bandyopadhyay, Recent advances in bone tissue engineering scaffolds, *Trends in Biotechnology* 30/10 (2012) 546-554.
103. Y. Yun, Z. Dong, N. Lee, Y. Liu, D. Xue, X. Guo, J. Kuhlmann, A. Doepke, H.B. Halsall, W. Heineman, S. Sundaramurthy, M.J. Schulz, Z. Yin, V. Shanov, D. Hurd, P. Nagy, W. Li, C. Fox, Revolutionizing biodegradable metals, *Materials Today* 12/10 (2009) 22-32, doi: 10.1016/S1369-7021(09)70273-1.
104. J.M. Karp, F. Sarraf, M.S. Shoichet, J.E. Davies, Fibrin-filled scaffolds for bone-tissue engineering: An in vivo study, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 71/1 (2004) 162-171.
105. F. Yang, W.L. Neeley, M.J. Moore, J.M. Karp, A. Shukla, R. Langer, *Tissue Engineering: The Therapeutic Strategy of the Twenty-First Century*, in: C.T. Laurencin, L.S. Nair, eds., *Nanotechnology and Tissue Engineering: The Scaffold*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2008, 3-32.
106. K.F. Leong, C.M. Cheah, C.K. Chua, Solid freeform fabrication of three-dimensional scaffolds for engineering replacement tissues and organs, *Biomaterials* 24/13 (2003) 2363-2378.
107. L.S. Nair, C.T. Laurencin, Polymers as biomaterials for tissue engineering and controlled drug delivery, *Advances in Biochemical Engineering, Biotechnology* 102 (2006) 47-90.
108. J. Velema, D. Kaplan, Biopolymer-based biomaterials as scaffolds for tissue engineering, *Advances in Biochemical Engineering, Biotechnology* 102 (2006) 187-238.
109. R.Y. Kannan, H.J. Salacinski, K.M. Sales, P.E. Butler, A.M. Seifalian, The endothelialization of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites: an in vitro study, *Cell Biochemistry and Biophysics* 45/2 (2006) 129-136.

110. Z. Florjańczyk, S. Penczka (red.), *Chemia polimerów. Polimery naturalne i polimery o specjalnych właściwościach*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1999, tom 3, 159-178.
111. M. Nowacka, *Biomateriały stosowane w inżynierii komórkowej i medycynie regeneracyjnej*, *Wiadomości Chemiczne* 66/9-10 (2012) 909-933.
112. B.D. Ulery, L.S. Nair, C.T. Laurencin, *Biomedical Applications of Biodegradable Polymers*, *Journal of Polymer Science. Part B, Polymer Physics* 49/12 (2011) 832-864, doi: 10.1002/polb.22259.
113. H. Ghanbari, A.G. Kidane, G. Buriesci, B. Ramesh, A. Darbyshire, A.M. Seifalian, *The anti-calcification potential of a silsesquioxane nanocomposite polymer under in vitro conditions: potential material for synthetic leaflet heart valve*, *Acta Biomaterialia* 6/11 (2010) 4249-4260, doi: 10.1016/j.actbio.2010.06.015.
114. M.S. Motwani, Y. Rafiei, A. Tzifa, A.M. Seifalian, *In situ endothelialization of intravascular stents from progenitor stem cells coated with nanocomposite and functionalized biomolecules*, *Biotechnology and Applied Biochemistry* 58/1 (2011) 2-13, doi: 10.1002/bab.10.
115. E. Olędzka, M. Sobczak, W.L. Kołodziejski, *Polimery w medycynie – przegląd dotychczasowych osiągnięć*, *Polimery* 52/11-12 (2007) 793-803.
116. S. Słomkowski, *Hybrid polymeric materials for medical applications*, *Polimery* 51/2 (2006) 87-94.
117. A.G. Kidane, G. Burriesci, M. Edirisinghe, H. Ghanbari, P. Bonhoeffer, A.M. Seifalian, *A novel nanocomposite polymer for development of synthetic heart valve leaflets*, *Acta Biomaterialia* 5/7 (2009) 2409-2417, doi: 10.1016/j.actbio.2009.02.025.
118. K. Sakakibara, J.P. Hill, K. Ariga, *Thin-film-based nanoarchitectures for soft matter: controlled assemblies into two-dimensional worlds*, *Small* 7/10 (2011) 1288-1308, doi: 10.1002/smll.201002350.
119. A.G. Kidane, G. Burriesci, P. Cornejo, A. Dooley, S. Sarkar, P. Bonhoeffer, M. Edirisinghe, A.M. Seifalian, *Current developments and future prospects for heart valve replacement therapy*, *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials* 88/1 (2008) 290-303, doi: 10.1002/jbm.b.31151.
120. J.C. Middleton, A.J. Tipton, *Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices*, *Biomaterials* 21/23 (2000) 2335-2346.

121. Y.H. An, S.K. Woolf, R.J. Friedman, Pre-clinical *in vivo* evaluation of orthopaedic bioabsorbable devices, *Biomaterials* 21/24 (2000) 2635-2652.
122. L.G. Griffith, Polymeric biomaterials, *Acta Materialia* 48/1 (2000) 263-277, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00299-2.
123. W. Fabianowski, B. Polak, M. Lewandowska-Szumieł, Polimery wykorzystywane do rekonstrukcji kości – ocena wybranych podłoży polimerowych w hodowli *in vitro* osteoblastów, *Polimery* 49/7-8 (2004) 522-529.
124. B.P. Robinson, J.O. Hollinger, E.H. Szachowicz, J. Brekke, Calvarial bone repair with porous D,L-polylactide, *Otolaryngology - Head and Neck Surgery* 112/6 (1995) 707-713, doi: 10.1016/S0194-59989570180-X.
125. M. Vert, Not any new functional polymer can be for medicine: what about artificial biopolymers? *Macromolecular Bioscience* 11/12 (2011) 1653-1661, doi: 10.1002/mabi.201100224.
126. B. Li, Y. Ma, S. Wang, P.M. Moran, Influence of carboxyl group density on neuron cell attachment and differentiation behavior: Gradient-guided neurite outgrowth, *Biomaterials* 26/24 (2005) 4956-4963, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.01.018.
127. K. Das, V.K. Balla, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Surface modification of laser-processed porous titanium for load-bearing implants, *Scripta Materialia* 59/8 (2008) 822-825, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.06.018.
128. M. Mrksich, A surface chemistry approach to studying cell adhesion, *Chemical Society Reviews* 29 (2000) 267-273, doi: 10.1039/a705397e.
129. K.C. Dee, T.T. Andersen, R. Bizios, Osteoblast population migration characteristics on substrates modified with immobilized adhesive peptides, *Biomaterials* 20/3 (1999) 221-227.
130. R.O. Hynes, Cell adhesion: old and new questions, *Trends in Cell Biology* 9/12 (1999) M33-M37.
131. D.S.W. Benoit, K.S. Anseth, The effect on osteoblast function of colocalized RGD and PHSRN epitopes on PEG surfaces, *Biomaterials* 26/25 (2005) 5209-5220, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.01.045.
132. A.J. Garcia, M.D. Vega, D. Boettiger, Modulation of cell proliferation and differentiation through substrate-dependent changes in fibronectin conformation, *Molecular Biology of the Cell* 10/3 (1999) 785-793.

133. B.J. Spargo, M.A. Testoff, T.B. Nielsen, D.A. Stenger, J.J. Hickman, A.S. Rudolph, Spatially controlled adhesion, spreading, and differentiation of endothelial cells on self-assembled molecular monolayers, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 91/23 (1994) 11070-11074.
134. G. Fuller, D. Shields, *Podstawy molekularne biologii komórki*, Rozdział 8, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2005.
135. S. Petersen, M. Gattermayer, M. Biesalski, Hold on at the Right Spot: Bioactive Surfaces for the Design of Live-Cell Micropatterns, *Advances in Polymer Science* 240 (2011) 35-73, doi: 10.1007/12\_2010\_77.
136. M.H. Lee, P. Ducheyne, L. Lynch, D. Boettiger, R.J. Composto, Effect of biomaterial surface properties on fibronectin- $\alpha_5\beta_1$  integrin interaction and cellular attachment, *Biomaterials* 27/9 (2006) 1907-1916, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.11.003.
137. P. Roach, D. Eglin, K. Ronde, C.C. Perry, Modern biomaterials: a review - bulk properties and implications of surface modifications, *Journal of Materials Science. Materials in Medicine* 18/7 (2007) 1263-1277, doi: 10.1007/s10856-006-0064-3.
138. K.B. McClary, T. Ugarova, D.W. Grainger, Modulating fibroblast adhesion, spreading, and proliferation using self-assembled monolayer films of alkylthiolates on gold, *Journal of Biomedical Materials Research* 50/3 (2000) 428-439.
139. C.A. Scotchford, C.P. Gilmore, E. Cooper, G.J. Leggett, S. Downes, Protein adsorption and human osteoblast-like cell attachment and growth on alkylthiol on gold self-assembled monolayers, *Journal of Biomedical Materials Research* 59/1 (2002) 84-99.
140. A.M. Ross, Z. Jiang, M. Bastmeyer, J. Lahann, Physical aspects of cell culture substrates: topography, roughness, and elasticity, *Small* 8/3 (2012) 336-355, doi: 10.1002/smll.201100934.
141. Y. Xu, Y. Shi, S. Ding, A chemical approach to stem-cell biology and regenerative medicine, *Nature* 453/7193 (2008) 338-344, doi: 10.1038/nature07042.
142. R.G. Wells, The role of matrix stiffness in regulating cell behavior, *Hepatology* 47/4 (2008) 1394-1400, doi: 10.1002/hep.22193.
143. F. Rehfeldt, A.J. Engler, A. Eckhardt, F. Ahmed, D.E. Discher, Cell responses to the mechanochemical microenvironment – implications for regenerative medicine and drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews* 59/13 (2007) 1329-1339, doi: 10.1016/j.addr.2007.08.007.

144. R.A. Marklein, J.A. Burdick, Controlling Stem Cell Fate with Material Design, *Advanced Materials* 22/2 (2010) 175-189, doi: 10.1002/adma.200901055.
145. H.D. Kim, S.R. Peyton, Bio-inspired materials for parsing matrix physicochemical control of cell migration: A Review, *Integrative Biology* 4/1 (2012) 37-52, doi: 10.1039/c1ib00069a.
146. M. Ehrbar, A. Sala, P. Lienemann, A. Ranga, K. Mosiewicz, A. Bittermann, C.S. Rizzi, F.E. Weber, M.P. Lutolf, Elucidating the role of matrix stiffness in 3D cell migration and remodeling, *Biophysical Journal* 100/2 (2011) 284-293, doi: 10.1016/j.bpj.2010.11.082.
147. A.J. Engler, S. Sen, H.L. Sweeney, D.E. Discher, Matrix elasticity directs stem cell lineage specification, *Cell* 126/4 (2006) 677-689, doi: 10.1016/j.cell.2006.06.044.
148. S.W. Moore, M.P. Sheetz, Biophysics of substrate interaction: influence on neural motility, differentiation, and repair, *Developmental Neurobiology* 71/11 (2011) 1090-1101, doi: 10.1002/dneu.20947.
149. M.P. Lutolf, P.M. Gilbert, H.M. Blau, Designing materials to direct stem-cell fate, *Nature* 462/7272 (2009) 433-441, doi: 10.1038/nature08602.
150. C.M. Lo, H.B. Wang, M. Dembo, Y.-L. Wang, Cell movement is guided by the rigidity of the substrate, *Biophysical Journal* 79/1 (2000) 144-152, doi: 10.1016/S0006-3495(00)76279-5.
151. P. Kollmannsberger, C.M. Bidan, J.W.C. Dunlop, P. Fratzl, The physics of tissue patterning and extracellular matrix organisation: how cells join forces, *Soft Matter* 7/20 (2011) 9549-9560, doi: 10.1039/C1SM05588G.
152. R.G.M. Breuls, T.U. Jiya, T.H. Smit, Scaffold Stiffness Influences Cell Behavior: Opportunities for Skeletal Tissue Engineering, *The Open Orthopaedics Journal* 2 (2008) 103-109, doi: 10.2174/1874325000802010103.
153. S. Nemir, J.L. West, Synthetic materials in the study of cell response to substrate rigidity, *Annals of Biomedical Engineering* 38/1 (2010) 2-20, doi: 10.1007/s10439-009-9811-1.
154. S.K. Bhatia, *Engineering Biomaterials for Regenerative Medicine: Novel Technologies for Clinical Applications*, Springer Science+Business Media, 2012.
155. A.J. Engler, M.A. Griffin, S. Sen, C.G. Bönnemann, H.I. Sweeney, D.E. Discher, Myotubes differentiate optimally on substrates with tissue-like stiffness: pathological



- implications for soft or stiff microenvironments, *The Journal of Cell Biology* 166/6 (2004) 877-887, doi: 10.1083/jcb.200405004.
156. Y.A. Miroshnikova, D.M. Jorgens, L. Spirio, M. Auer, A.L. Sarang-Sieminski, V.M. Weaver, Engineering strategies to recapitulate epithelial morphogenesis within synthetic 3 dimensional extracellular matrix with tunable mechanical properties, *Physical Biology* 8/2 (2011) 026013, doi: 10.1088/1478-3975/8/2/026013.
157. M.H. Zaman, L.M. Trapani, A.L. Sieminski, D. MacKellar, H. Gong, R.D. Kamm, A. Wells, D.A. Lauffenburger, P. Matsudaira, Migration of tumor cells in 3D matrices is governed by matrix stiffness along with cell-matrix adhesion and proteolysis, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 103/29 (2006) 10889-10894, doi: 10.1073/pnas.0604460103.
158. W.-H. Guo, M.T. Frey, N.A. Burnham, Y.-L. Wang, Substrate rigidity regulates the formation and maintenance of tissues, *Biophysical Journal* 90/6 (2006) 6, 2113-2130, doi: 10.1529/biophysj.105.070144.
159. L. D'Andrea Markert, J. Lovmand, M. Duch, and F.S. Pedersen, Topographically and Chemically Modified Surfaces for Expansion or Differentiation of Embryonic Stem Cells, in: C. Atwood (ed.), *Methodological Advances in the Culture, Manipulation and Utilization of Embryonic Stem Cells for Basic and Practical Applications*, InTech, Rijeka, Croatia, 139-158, 2011, doi: 10.5772/15346.
160. P.C. Georges, P.A. Janmey, Cell type-specific response to growth on soft materials, *Journal of Applied Physiology* 98/4 (2005) 1547-1553, doi: 10.1152/jappphysiol.01121.2004.
161. R.D. Sochol, A.T. Higa, R.R.R. Janairo, S. Lib, L. Lin, Unidirectional mechanical cellular stimuli *via* micropost array gradients, *Soft Matter* 7 (2011) 4606-4609.
162. Y. Xu, M. Takai, K. Ishihara, Protein adsorption and cell adhesion on cationic, neutral, and anionic 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine copolymer surfaces, *Biomaterials* 30/28 (2009) 4930-4938, doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.06.005.
163. M. Tanaka, Design of novel 2D and 3D biointerfaces using self-organization to control cell behavior, *Biochimica et Biophysica Acta* 1810/3 (2011) 251-258, doi: 10.1016/j.bbagen.2010.10.002.
164. A. Diener, B. Nebe, P. Becker, U. Bech, F. Lüthen, H.G. Neumann, J. Rychly, Control of focal adhesion dynamics by material surface characteristics, *Biomaterials* 26/4 (2005) 383-392, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.038.

165. D. Zahor, A. Radko, R. Vago, L.A. Gheber, Organization of mesenchymal stem cells is controlled by micropatterned silicon substrates, *Materials Science and Engineering: C* 27/1 (2007) 117-121, doi: 10.1016/j.msec.2006.03.005.
166. Y.W. Fan, F.Z. Cui, S.P. Hou, Q.Y. Xu, L.N. Chen, I.S. Lee, Culture of neural cells on silicon wafers with nano-scale surface topograph, *Journal of Neuroscience Methods* 120/1 (2002) 17-23, doi: 10.1016/S0165-0270(02)00181-4.
167. M.J. Poellmann, P.A. Harrell, W.P. King, A.J. Wagoner Johnson, Geometric micro-environment directs cell morphology on topographically patterned hydrogel substrates, *Acta Biomaterialia* 6/9 (2010) 3514-3523, doi: 10.1016/j.actbio.2010.03.041.
168. Y. Yang, K.W. Leong, Nanoscale surfacing for regenerative medicine, *WIREs Nano-medicine and Nanobiotechnology* 2/5 (2010) 478-495, doi: 10.1002/wnan.74.
169. M.J.P. Biggs, R.G. Richards, M.J. Dalby, Nanotopographical modification: a regulator of cellular function through focal adhesions, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 6/5 (2010) 619-633, doi: 10.1016/j.nano.2010.01.009.
170. W.A. Loesberg, Mechanosensitivity of Fibroblasts Interaction between altered gravity conditions and surface topography, PhD thesis, Chapter 1, Radboud University Nijmegen, The Netherlands, 2008.
171. J.L. Ricci, J.C. Grew, H. Alexander, Connective-tissue responses to defined biomaterial surfaces. I. Growth of rat fibroblast and bone marrow cell colonies on microgrooved substrates, *Journal of Biomedical Materials Research. Part A* 85/2 (2007) 313-325, doi: 10.1002/jbm.a.31379.
172. K. Kieswetter, Z. Schwartz, T.W. Hummert, D.L. Cochran, J. Simpson, S.D.D. Dean, B.D. Boyan, Surface roughness modulates the local production of growth factors and cytokines by osteoblast-like MG-63 cells, *Journal of Biomedical Materials Research* 32/1 (1996) 55-63, doi: 10.1002/(sici)1097-4636(199609)32:1<55::aid-JBM7>3.0.co;2-o.
173. N.R. Washburn, K.M. Yamada, C.G. Simon Jr., S.B. Kennedy, E.J. Amis, High-throughput investigation of osteoblast response to polymer crystallinity: influence of nanometer-scale roughness on proliferation, *Biomaterials* 25/7-8 (2004) 1215-1224, doi: 10.1016/j.biomaterials.2003.08.043.
174. T.P. Kunzler, T. Drobek, M. Schuler, N.D. Spencer, Systematic study of osteoblast and fibroblast response to roughness by means of surface-morphology gradients, *Biomaterials* 28/13 (2007) 2175-2182, doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.01.019.

175. T.-W. Chung, S.-S. Wang, Y.-Z. Wang, C.-H. Hsieh, E. Fu, Enhancing growth and proliferation of human gingival fibroblasts on chitosan grafted poly ( $\epsilon$ -caprolactone) films is influenced by nano-roughness chitosan surfaces, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 20/1 (2009) 397-404, doi: 10.1007/s10856-008-3586-z.
176. C. Xu, F. Yang, S. Wang, S. Ramakrishna, In vitro study of human vascular endothelial cell function on materials with various surface roughness, *Journal of Biomedical Materials Research. Part A* 71/1 (2004) 154-161, doi: 10.1002/jbm.a.30143.
177. E.R. Takamori, R. Cruz, F. Gonçalves, R.V. Zanetti, A. Zanetti, J.M. Granjeiro, Effect of roughness of zirconia and titanium on fibroblast adhesion, *Artificial Organs* 32/4 (2008) 305-309, doi: 10.1111/j.1525-1594.2008.00547.x.
178. J.M. Łopacińska, C. Gradinaru, R. Wierzbicki, C. Købler, M.S. Schmidt, M.T. Madsen, M. Skolimowski, M. Dufva, H. Flyvbjerg, K. Møllhvae, Cell motility, morphology, viability and proliferation in response to nanotopography on silicon black, *Nanoscale* 4/12 (2012) 3739-3745, doi: 10.1039/c2nr11455k.
179. A. Folch, M. Toner, Microengineering of cellular interactions, *Annual Review of Biomedical Engineering* 2 (2000) 227-256, doi: 10.1146/annurev.bioeng.2.1.227.
180. K. Faid, R. Voicu, M. Bani-Yaghoub, R. Tremblay, G. Mealing, C. Py, R. Barjovanu, Rapid fabrication and chemical patterning of polymer microstructures and their applications as a platform for cell cultures, *Biomedical Microdevices* 7/3 (2005) 179-184, doi: 10.1007/s10544-005-3023-8.
181. G.R. Owen, J. Jackson, B. Chehroudi, H. Burt, D.M. Brunette, A PLGA membrane controlling cell behaviour for promoting tissue regeneration, *Biomaterials* 26/35 (2005) 7447-7756, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.05.055.
182. T. Eklblad, B. Liedberg, Protein adsorption and surface patterning, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 15/6 (2010) 499-509, doi: 10.1016/j.cocis.2010.07.008.
183. P. Roach, T. Parker, N. Gadegaard, M.R. Alexander, Surface strategies for control of neuronal cell adhesion: A review, *Surface Science Reports* 65/6 (2010) 145-173, doi: 10.1016/j.surfrep.2010.07.001.
184. L.E. McNamara, R.J. McMurray, M.J.P. Biggs, F. Kantawong, R.O.C. Oreffo, M.J. Dalby, Nanotopographical control of stem cell differentiation, *Journal of Tissue Engineering* (2010) Article ID 120623, doi: 10.4061/2010/120623.

185. J. Comelles, M. Estévez, E. Martínez, J. Samitier, The role of surface energy of technical polymers in serum protein adsorption and MG-63 cells adhesion, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 6/1 (2010) 44-51, doi: 10.1016/j.nano.2009.05.006.
186. L. Yang, Y. Li, B.W. Sheldon, T.J. Webster, Altering surface energy of nanocrystalline diamond to control osteoblast responses, *Journal of Materials Chemistry* 22/1 (2012) 205-214, doi: 10.1039/C1JM13593G.
187. H.-C. Lai, L.-F. Zhuang, X. Liu, M. Wieland, Z.-Y. Zhang, Z.-Y. Zhang, The influence of surface energy on early adherent events of osteoblast on titanium substrates, *Journal of Biomedical Materials Research, Part A* 93/1 (2009) 289-296, doi: 10.1002/jbm.a.32542.
188. F.L. Yap, Y. Zhang, Protein and cell micropatterning and its integration with micro/nanoparticles assembly, *Biosensors and Bioelectronics* 22/6 (2007) 775-788, doi: 10.1016/j.bios.2006.03.016.
189. B.J. Papenburg, E.D. Rodrigues, M. Wessling, D. Stamatialis, Insights into the role of material surface topography and wettability on cell-material interactions, *Soft Matter* 6/18 (2010) 4377-4388, doi: 10.1039/B927207K.
190. J.M. Curran, R. Chen, J.A. Hurt, Controlling the phenotype and function of mesenchymal stem cells in vitro by adhesion to silane-modified clean glass surfaces, *Biomaterials* 26/34 (2005) 7057-7067, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.05.008.
191. B.G. Keselowsky, D.M. Collard, A.J. Garcia, Integrin binding specificity regulates biomaterial surface chemistry effects on cell differentiation, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 102/17 (2005) 5953-5957, doi: 10.1073/pnas.0407356102.
192. M.A. Lan, C.A. Gersbach, K.E. Michael, B.G. Keselowsky, A.J. García, Myoblast proliferation and differentiation on fibronectin-coated self assembled monolayers presenting different surface chemistries, *Biomaterials* 26/22 (2005) 4523-4531, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.11.028.
193. Z.Z. Liu, M.L. Wong, L.G. Griffiths, Effect of bovine pericardial extracellular matrix scaffold niche on seeded human mesenchymal stem cell function, *Scientific Reports* 6/37089 (2016) 1-12, doi: 10.1038/srep37089.
194. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Kształowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.

195. T.H. Kim, K.M. Lee, J. Hwang, W.S. Hong, Nanocrystalline silicon films deposited with a modulated hydrogen dilution ratio by catalytic CVD at 200°C, *Current Applied Physics* 9 (2009) e108-e110, doi: 10.1016/j.cap.2008.12.041.
196. Publikacja IC Knowledge LLC, *Technology Backgrounder: Atomic Layer Deposition*, Georgetown, MA, 2004.
197. L.A. Dobrzański, M. Szindler, M.M. Szindler, Surface morphology and optical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by ALD method, *Archives of Materials Science and Engineering* 73/1 (2015) 18-24.
198. T. Suntola, J. Antson, Method for producing compound thin films, US Pat. 4,058,430, 1974-11-29/1977-11-15.
199. E. Ahvenniemi, A.R. Akbashev, S. Ali, M. Bechelany, M. Berdova, S. Boyadjiev, D.C. Cameron, R. Chen, M. Chubarov, Review Article: Recommended reading list of early publications on atomic layer deposition – Outcome of the "Virtual Project on the History of ALD", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 35/1 (2016) Article 010801, doi:10.1116/1.4971389.
200. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz i zespół, Foresight wiodących technologii kształtowania własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych, FORSURF, Projekt UDA-POIG.01.01.01-00.23/08-00, Politechnika Śląska, Gliwice, 2009-2012.
201. I. Piwoński, K. Soliwoda, The effect of ceramic nanoparticles on tribological properties of alumina sol-gel thin coatings, *Ceramics International* 36 (2010) 47-54.
202. S.D. Zilio, G.D. Giustina, G. Brustain, M. Tormen, Microlens arrays on large area UV transparent hybrid sol-gel materials for optical tools, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 1143-1146.
203. M. Krissanasaeranee, P. Supaphol, S. Wongkasemjit, Preparation of poly(vinyl alcohol)/tin glycolate composite fibers by combined sol-gel/electrospinning techniques and their conversion to ultrafine tin oxide fibers, *Materials Chemistry and Physics* 119 (2010) 175-181.
204. J.J. Livage, Sol-gel process, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2 (1997) 132-138.
205. J.F. Pollock, K.E. Healy, Mechanical and swelling characterization of poly(N-isopropyl acrylamide-co-methoxy poly(ethylen glycol) methacrylate) sol-gels, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1307-1318.

206. A. Biedunkiewicz, Charakterystyka powłok TiC wytworzonych techniką zol-żel na ceramice tlenkowej, *Inżynieria Materiałowa* 23/5 (2002) 364-367.
207. Sol-Gel Technology and Products, CHEMAT GROUP, USA – China – Europe, [www.chemat.com](http://www.chemat.com), 2011, dostęp 19.03.2017.
208. H. Bala, Wstęp do chemii materiałów, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2003.
209. L. Pajdowski, Chemia ogólna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
210. B. Jasińska, Chemia ogólna, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 1998.
211. J. Głuszek, Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1998.
212. J.D. Wrighth, N.A.J.M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials, Chemistry and Applications, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 2001.
213. K. Hwang, J. Song, B. Kang, Y. Park, Sol-gel derived hydroxyapatite films on alumina substrates, *Surface and Coatings Technology* 123/2-3 (2000) 252-255.
214. Y. Dong, Q. Zhao, S. Wu, X. Lu, Ultraviolet-shielding and conductive double functional films coated on glass substrates by sol-gel process, *Journal of Rare Earths* 28/Suppl. 1 (2010) 446-450.
215. M. Langlet, A Kim, M Audier, C Guillard, J.M Herrmann, Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols, *Thin Solid Films* 429/1-2 (2003) 13-21, doi: 10.1016/S0040-6090(02)01290-7.
216. M. Seo, Y. Akutsu, H. Kagemoto, Preparation and properties of Sb-doped SnO<sub>2</sub>/metal substrates by sol-gel and dip coating, *Ceramics International* 33/4 (2007) 625-629, doi: 10.1016/j.ceramint.2005.11.013.
217. M. Łączka, A. Terczyńska, K. Cholewa-Kowalska, Powłoki żelowe na szkłe, Część 1, *Świat Szkła* 9 (2008) 52-55.
218. E. Szałkowska, J. Masalski, J. Głuszek, Elektrochemiczna ocena właściwości ochronnych powłok dwuskładnikowych SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> otrzymywanych metodą zol-żel, *Inżynieria Materiałowa* 23/5 (2002) 503-507.
219. M. Walczak, J. Bienias, Struktura powłok SiO<sub>2</sub> oraz SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> wytwarzanych metodą zol-żel, *Eksploatacja i niezawodność* 2 (2004) 64-68.
220. K. Yao, W. Zhu, Barium titane glass-ceramic thin films integrated high-dielectric media, *Thin Solid Films* 408 (2002) 11-14.

221. B. Pietrzyk, Powłoki wapniowo-fosforanowe wytwarzane metodą zol-żel, *Inżynieria Materiałowa* 29/6 (2008) 664-666.
222. M. Wysiecki, P. Noworol, A. Biedunkiewicz, Otrzymywanie proszków TiC/VC metodą zol-żel, *Inżynieria Materiałowa* 24/6 (2003) 424-426.
223. M. Wysiecki, A. Biedunkiewicz, Wytwarzanie nanometrycznych węglików i azotków tytanu metodą zol-żel, *Inżynieria Materiałowa* 24/6 (2003) 421-423.
224. D. Chen, Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 68 (2001) 313-336.
225. J. Livage, D. Ganguli, Sol gel electrochromic coatings and devices: A review, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 68 (2001) 365-381.
226. S. Bednarek, Jak plastiki przewodzą prąd, *Delta* 4 (1999) 6-7.
227. A. Proń, Syntetyczne metale, *Wiedza i Życie* 2 (2001) 50-53.
228. J.G. Chęćmanowski, J. Głuszek J. Masalski, A. Krysztalkiewicz, Rola nanokrzemionki w preparatyce powłok SiO<sub>2</sub> otrzymywanych metodą zol-żel, *Inżynieria Materiałowa* 23/5 (2002) 359-363.
229. M. Łączka, A. Terczyńska, K. Cholewa-Kowalska, Powłoki żelowe na szkłe, Część 2, *Świat Szkła* 11 (2008) 40-43.
230. C. Mai, H. Militz, Modification of wood with silicon compounds. Inorganic silicon compounds and sol-gel systems: a review, *Wood Science and Technology* 37 (2004) 339-348.
231. PN-EN ISO 5832-3:2012 Implanty dla chirurgii. Materiały metalowe. Część 3: Stop tytanu 6-aluminium 4-wanad do przeróbki plastycznej.