

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

BARIÉROVÉ VRSTVY NA BÁZI POLYPARAXYLYLENU PRO APLIKACE V KOSMICKÉM VÝZKUMU

BARIER COATINGS BASED ON POLYPARAXYLYLENE FOR THE SPACE RESEARCH APPLICATIONS

AUTOREFERÁT DIZERTAČNÍ PRÁCE

ABRIDGEMENT OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE Ing. Jakub Horák

ŠKOLITEL SUPERVISOR prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2022

KLÍČOVÁ SLOVA

Tenká vrstva, konformní vrstva, parylen, CVD, Titan, AFM, SEM, PTR-MS, nanočástice

KEY WORDS

Thin layer, conformal coating, parylene, CVD, Titan, AFM, SEM, PTR-MS, nanoparticles

ULOŽENÍ DIZERTAČNÍ PRÁCE

Ústav fyzikální a spotřební chemie Fakulta chemická VUT v Brně Purkyňova 464/118 612 00 Brno

OBSAH

1 TEORETICKÝ ÚVOD			ΩΎ ÚVOD	4
	1.1	Tenká v	vrstva	4
	1.2	Technol	logie přípravy parylenu	4
	1.3	Nanoko	mpozitní materiály	5
	1.4	Vrstvy j	pro vesmírné aplikace	5
	1.5	Metody	charakterizace vrstev a nanočástic	6
	1.6	Titan a	tholiny	6
	1.7	Simulac	e chemických procesů v atmosféře Titanu	6
2	EXP	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST7		
	2.1	2.1 Aparatury pro simulaci atmosféry Titanu		
	2.2	Syntéza	nanočástic	9
3	VYE	BRANÉ V	VÝSLEDKY	10
	3.1	Hmotno	ostní spektroskopie s ionizací přenosem protonu	10
	3.2	2 Profilometrie		
	3.3	3 UV stárnutí a FTIR analýza		10
	3.4	Mikrosl	copie atomárních sil	12
		3.4.1	Čistý křemík a parylenové vrstvy před a po vystavení UV	12
		3.4.2	Vliv výboje na vrstvu za laboratorní a snížené teploty	13
		3.4.3	Vliv UV záření na vrstvy za laboratorní a snížené teploty	14
	3.5 Nanoindentace		14	
	3.6	3.6 Skenovací elektronová mikroskopie1		16
	3.7 Charakterizace stříbrných nanočástic 1		16	
	3.8 Charakterizace měděných nanočástic 17			
4	ZÁV	VĚR19		
5	LITI	LITERATURA		
6	ŽIV	ŽIVOTOPIS		
7	ABSTRAKT			28
8	ABSTRACT			29
9	PŘEHLED TVŮRČÍCH AKTIVIT			30

1 TEORETICKÝ ÚVOD

Titan je zajímavý pro svoji hustou atmosféru, která je stejně jako jeho povrch složena převážně z dusíku a metanu, se zastoupením různých uhlovodíků, a také protože díky podmínkám, které na Titanu panují, je považován za model Země v době před vznikem života. Aby bylo možné sledovat procesy, které probíhají na různých vesmírných tělesech, je třeba k nim úspěšně dopravit výzkumnou sondu a důkladně ochraňovat elektroniku, na kterou po dobu vzletu, letu a přistání působí mnohé nepříznivé vlivy jako tepelné výkyvy, různé záření či atmosféra vesmírného tělesa, jíž může být elektronika vystavena, dojde-li k narušení integrity pláště sondy (například u přistávacích modulů). Parylenové vrstvy se již ve vesmírném výzkumu využívají a cílem této práce je hlubší pochopení změn jejich mechanických, chemických a fyzikálních vlastností po jejich vystavení simulované atmosféře Titanu a UV záření.

1.1 Tenká vrstva

V současné době se staly tenké vrstvy (dále TV) běžnou součástí našich životů a denně je využíváme, aniž si to mnozí uvědomují. U TV se tloušťka deponované vrstvy pohybuje zpravidla v rozmezí nanometrů až několika mikrometrů a další dva rozměry vrstvy jsou pak výrazně větší. Je těžké říct, od jaké tloušťky se můžeme bavit o TV, protože toto se může podle materiálu lišit. Obecně mluvíme o TV tehdy, kdy se jinak konstantní veličiny platící pro objemové materiály mění právě s klesající tloušťkou systému [1]

1.2 Technologie přípravy parylenu

Pod pojmem Parylen rozumíme komerční název skupiny polymerů na bázi poly-para-xylylenu. Prvotní vznik těchto vrstev byl pozorován M. M. Szwarcem už v roce 1947 jako jeden z vedlejších produktů při vakuové pyrolýze para-xylenu. [2] Gorham [3][4][5] později přišel s mnohem efektivnějším způsobem přípravy parylenových vrstev, který se stal standardní metodou pro jejich přípravu. Jde o CVD pyrolýzu, pro kterou použil jako prekurzor di-paraxylylen (Obr. 1). Zjistil, že při teplotách vyšších jak 550 °C a tlacích nižších jak 133 Pa se molekula dimeru pyrolyticky štěpí na dva identické radikály paraxylylenu a následně formuje na povrchu substrátu konformní, homogenní vrstvu, a to při pokojové teplotě substrátu.

Parylen C se vyznačuje dobrými bariérovými vlastnostmi, nízkou propustností par a plynů (dusík, kyslík, oxid uhličitý a další), dobrými dielektrickými vlastnostmi a vysokou chemickou i korozní odolností. Parylen C je vhodný pro konformní ochranu elektroniky a materiálů v drsných podmínkách či zapouzdřování elektroniky pro poskytnutí dielektrické ochrany [6]. Vrstvy parylenu C navíc plně odpovídají standardům MIL-I-46058C [7] a IPC-CC-830 [8], které jsou standardem pro vrstvy používané pro vesmírné účely.



Obr. 1: Schéma CVD depozice parylenu (podmínky pro parylen C)

1.3 Nanokompozitní materiály

Nanokompozitní vrstvy [9][10] jsou kompozitní materiály s alespoň jednou fází, která vykazuje rozměry v nanoměřítku. Oproti konvenčním kompozitům dochází k unikátní změně některých vlastností (např. elektrické či mechanické vlastnosti. Podle použité matrice rozlišujeme keramické nanokompozity, kovové nanokompozity a pro tuto práci zajímavé polymerní nanokompozity.

Polymerní nanokompozity [10] využívají polymerní matrici, ve které je zabudována nanosložka (často uhlíkové či kovové nanomateriály) a vykazují vysokou pevnost, tuhost a nízkou hmotnost. Mají dobrou korozní odolnost a odolnost vůči únavě materiálů. Vzhledem k velmi nízké hmotnosti jsou tyto materiály často využívány pro vesmírné aplikace [11]. Parylenové nanokompozity jsou připravovány s prakticky jakoukoliv nanosložkou a pro tuto práci jsou zajímavé kovové nanočástice. Například stříbrné nanočástice jsou zkoumány pro svůj vliv na dielektrickou konstantu nanokompozitu [12].

Jako nanočástice označujeme částice o průměru mezi 10⁻⁹ až 10⁻⁷ metru (1 až 100 nm) a se snižujícím se rozměrem materiálu dochází i u nanočástic ke změně jinak konstantních vlastností, což otevírá celou řadu nových potenciálních aplikací [13][14], mimo jiné i možnost detekovat pomocí nanočástic život na jiných vesmírných tělesech [15].

1.4 Vrstvy pro vesmírné aplikace

Mezi významné aplikace parylenu patří jejich využití pro vojenské, letecké a vesmírné účely, což je i zaměřením této práce [16][17][18]. Pro vesmírné aplikace se paryleny používají uvnitř satelitů, sond či raketoplánů pro ochranu jejich elektroniky.

Podmínky testování vlastností připravených vrstev parylenu pro toto odvětví jsou ošetřeny v několika normách. Starší vojenská norma MIL-I-46058C [7] byla roku 1998 nahrazena novým, pro průmysl upraveným standardem ICP-CC-830B [8]. V některých firmách jsou však obě tyto normy používány souběžně.

Na vrstvy pro vesmírné aplikace musí být kladeny vysoké nároky [16][17][18]. Mezi kritické vlastnosti užitých vrstev patří například homogenita vrstvy a konformní pokrytí substrátu, stabilita proti ultrafialovému (UV), vakuovému ultrafialovému záření (vacuum ultraviolet = VUV) a tepelná stabilita vůči extrémním výkyvům teplot. Dielektrická konstanta a disipační faktor pro použitý materiál by měly být co nejmenší, za účelem zvýšeného používání RF signálů a jiných bezdrátových systémů. Čím je jejich hodnota menší, tím méně je přijímaný/odesílaný signál pro přístroje zkreslován. Důležitým požadavkem je, že by vrstvy neměly obsahovat jakékoliv množství zbytkového plynu (bublinek) – tenké vrstvy se používají mimo jiné také pro imobilizaci prachových a jiných částic na povrchu elektronických součástek. Pokud by došlo k prasknutí těchto bublin, mohlo by vlivem opět se pohybujících částic, či kondenzace dojít ke zkratu. Díky tomu, že u parylenů se jedná o depozice ve vakuu, je toto riziko minimalizováno.

V neposlední řadě je důležitým faktorem, na který je kladen důraz, samotná hmotnost vrstev. Tu je třeba co nejvíce snižovat, například kvůli šetření paliva a s tím spojenému šetření nákladů [19].

1.5 Metody charakterizace vrstev a nanočástic

Vlastnosti vrstev a nanočástic lze stanovovat pomocí celé řady analytických metod. Pomocí profilometrie a rastrovací elektronové mikroskopie získáváme informace o morfologii povrchu a tloušťce vrstev. Mikroskopie atomárních sil a nanoindentace poskytují informace o topografii a mechanických vlastnostech zkoumaných vrstev. Chemické změny, kterým vrstvy při své degradaci podléhají, jsou pak kvantifikovatelné pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací.

Pro charakterizaci nanočástic se pak úspěšně používají metody jako UV-VIS spektroskopie pro detekci vzniklých nanočástic, dynamický rozptyl světla pro stanovení jejich velikostí, rastrovací elektronová mikroskopie pro sledování morfologie vzniklých nanočástic a také rentgenová fotoelektronová spektroskopie pro stanovení, v jakém chemickém stavu se sledované částice nachází.

1.6 Titan a tholiny

Titan [20] je největším měsícem planety Saturn a jeho atmosféra je velmi podobná té, jakou měla naše Země před tím, než se na ní začal formovat život, jak jej známe dnes. Co se týče složení, skládá se atmosféra z dusíku (přibližně 95 %) a metanu (přibližně 5 %). Ve stopovém množství je v ní také obsažen vodík a jiné, na uhlík a dusík bohaté, látky. Možná je i přítomnost stopových množství vody a kyslíku.

Atmosféra Titanu obsahuje i složitější uhlovodíky známé jako tholiny. [21] Jejich původ začíná již v nejsvrchnějších vrstvách atmosféry Titanu, kde jsou dusík a jednoduché uhlovodíky bombardovány slunečním zářením a vysokoenergetickými částicemi ze Saturnovy magnetosféry (Titan sám magnetosféru nemá). Tholiny jako takové pak vznikají prostou koagulací polymerních polyaromatických uhlovodíků až k již zmiňovaným tholinům.

1.7 Simulace chemických procesů v atmosféře Titanu

Dnes se simulací atmosféry Titanu, respektive reakcemi ve směsích dusíku a metanu, zabývá mnoho publikací. Ty jsou zaměřeny nejen na přímou laboratorní simulaci a detekci vznikajících sloučenin, ale také na simulace prováděné pomocí modelových výpočtů. V případě laboratorních simulací se využívá různých elektrických výbojů, které simulují přísun částic ze Saturnovy magnetosféry, slunečního větru a blesků v nižších vrstvách atmosféry Titanu. [22][23]. Mezi další zkoumané přístupy patří výzkum reakcí indukovaných elektrony [24], nebo reakce iniciované zářením [25][26].

Nejčastěji jsou využívány výboje doutnavé, korónové, radiofrekvenční, mikrovlnné či dielektrický bariérový výboj. Obvykle se pro tyto experimenty používá plynná směs N₂-CH₄, kdy jsou pomocí různých analytických metod studovány produkty proběhlých chemických procesů provázejících interakci plynné směsi s výbojem. V daném systému může probíhat nespočet reakcí, neboť dochází k disociaci molekul za vzniku nejrůznějších radikálů a atomů, které mohou dále reagovat a tvořit komplexnější sloučeniny. Navíc jsou tvořeny různými mechanismy zahrnujícími reakce mezi neutrály, radikály, metastabily, ionty a v neposlední řadě i stěnami použitého reaktoru.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální práce byla převážně věnována přípravě a charakterizaci tenkých parylenových vrstev pomocí CVD. Byly připraveny parylenové vrstvy různých tlouštěk na zkušební substráty. Jedna část vzorků byla vystavena působení simulované atmosféry Titanu, tedy směsi plynů, které reagovaly s elektrickým výbojem za vzniku radikálů a záření. Druhá část sloužila jako reference pro porovnání možné změny vlastností připravených vrstev. Vzorky byly následně charakterizovány pomocí dostupných analytických metod.

Ve druhé části experimentální práce byla prováděna syntéza kovových NPs z roztoků anorganických solí pro pozdější přípravu nanokompozitních parylenových vrstev.

Jako substráty byly používány křemíkové wafery o maximální velikosti 10x10x0,6 mm (SUMCO corporation C126-001). Jako prekurzor pro depozici parylenové vrstvy byl použit komerčně dostupný dimer a vrstvy Parylenu C, jež byly připraveny pro experimenty, byly deponovány na komerční aparatuře Labcoater 2 (PDS 2010) od firmy Specialty Coating Systems, dostupné na Středoevropském technologickém institutu v Brně (CEITEC VUT). Tato aparatura pracuje na principu standardního Gorhamova procesu (Obr. 1)

2.1 Aparatury pro simulaci atmosféry Titanu

Pro tuto práci byly použity dvě aparatury, kdy jedna je určena pro simulace atmosféry za pokojové teploty a druhá je konstruována pro experimenty za snížené teploty, prostřednictvím ponoření do nádoby s kapalným dusíkem. Základem aparatur jsou nerezové vysoko vakuové reaktory, které umožňují práci v bezkyslíkové atmosféře a lze je přizpůsobit i na jiné typy výbojů než jen dosud používaný doutnavý výboj (záleží na rozmístění a tvaru použitých elektrod). U aparatury pro práci za laboratorní teploty je díky přírubě s průzorem z křemenného skla možné provádět charakterizaci vlastností plazmatu pomocí OES. Vývody na horní straně aparatury pak slouží k připojení dalších metod jako PRT-TOF-MS a kryopasti.

Elektrody v sestavě pro simulaci atmosféry Titanu za laboratorní teploty (viz Obr. 2) jsou umístěny ve spodní části reaktoru a odtud je mezi ně přiváděna směs dusíku a metanu (a případně dalších příměsí). Pro tuto práci byly používány plyny o čistotě dusík 6.0 a metan 4.5. Vzorek je uchycen na speciálně pro tento případ zkonstruovaném držáku ve vzdálenosti 70 mm od výboje. Víko reaktoru je opatřeno sadou 4 průchodek, z nichž dvě jsou fixní a dvě jsou osazovány dle potřeby (například kryopastí). Jedna průchodka je trvale osazena manometrem a druhá odtahem (přes ventil), který může být případně veden přes hmotnostní spektrometr.

Sestava pro experimenty za snížené teploty (viz Obr. 3) je instrumentálně prakticky totožná se sestavou popsanou výše. Hlavní rozdíl je v odlišně řešeném reaktoru, který je pomořen do nádoby s kapalným dusíkem a to, že vzorky byly při těchto experimentech umístěny ve spodní části reaktoru a elektrody byly umístěny nad vzorkem. Hlavním důvodem je nutnost přívodu pracovních plynů shora, vzhledem k přítomnosti kapalného dusíku. Byly používány stejné pracovní plyny jako při simulačních testech za laboratorní teploty a vzdálenost vzorků od výboje byla 15 mm.



Obr. 2: Schéma reaktoru pro simulaci atmosférických podmínek na Titanu za laboratorní teploty: 1 – Horní příruba; 2 – Vzorek; 3 – Elektrodový systém; 4 – Výboj mezi elektrodami; 5 – Přívod pracovních plynů; 6 – Reaktor; 7 – Spodní příruba;8 – Naznačení průzorového okénka.



Obr. 3: Schéma reaktoru pro simulaci atmosférických podmínek na Titanu za snížené teploty: 1 – Horní příruba; 2 – Teplotní čidlo; 3 – Přívod pracovních plynů; 4 – Elektrodový systém; 5 – Držák vzorků; 6 – Spodní příruba; 7 – Odvod produktů; 8 – Vzorek

2.2 Syntéza nanočástic

Pro generaci nanočástic byly používány roztoky dusičnanu stříbrného, resp. síranu měďnatého a vodivost těchto roztoků byla upravována pomocí dusičnanu sodného, resp. síranu sodného na hodnotu přibližně 1000 μ S·cm⁻¹.

Nanočástice byly generovány ve vodou chlazeném dvoukomorovém skleněném reaktoru (Obr. 4). Komory reaktoru jsou od sebe odděleny teflonovou diafragmou s otvorem o průměru 4 mm a po nalití roztoku prekurzoru se do aparatury zakládají elektrody. Jako anody byly používány univerzální platinové elektrody. Jako zemněné katody byly používány elektrody, jejichž tělo tvoří Macorová keramika o průměru 10 mm, která zajišťuje fokusaci proudu na hrot trysky. Byly používány dvě konfigurace elektrod.

V první konfiguraci se využívá wolframového vlákna o průměru 1 mm, které končí 1 mm před ústím trysky. To umožňuje generaci plazmatu bez podpory dalšího dodávaného plynu, pouze v bublině, která u trysky vznikne díky intenzivnímu Joulovu teplu. Výboj se šíří ve vodní páře uvnitř bubliny.

Ve druhé konfiguraci je wolframové vlákno nahrazeno kapilárou z nerezové oceli (S316) o vnějším průměru 1 mm (vnitřní průměr 0,7 mm), která také končí 1 mm před koncem Macorové trysky. Ke generaci plazmatu je v této konfiguraci využíváno kombinace dvou vlivů – již zmíněného Joulova ohřevu a přivádění aditivního plynu (argonu). Plazma je zde generováno v argonové bublině v kombinaci s nasycenou vodní parou z použitého roztoku.



Obr. 4: Schéma dvoukomorového generátoru NPs: 1 – Zdroj vysokého napětí; 2 – Zemněná katoda; 3 – Anoda; 4 – Těsnění; 5 – Diafragma s otvorem; 6 – Přívod chladící vody; 7 – Odvod chladící vody; 8 – Anodová část; 9 – Katodová část.

3 VYBRANÉ VÝSLEDKY

3.1 Hmotnostní spektroskopie s ionizací přenosem protonu

V rámci kontroly vlivu cizích těles na složení produktů vznikajících v simulované atmosféře Titanu, byla změřena data pro vzorové vrstvy (6µm; 2 µm a čistý Si wafer), vložené v aparatuře během simulace. Při námi prováděném experimentu nedochází k významným změnám ve tvorbě reakčních produktů. Nezdá se tedy, že by u experimentů prováděných v rámci této práce mělo cizí těleso vliv na složení reakčních produktů. Je ale možné, že při dlouhodobém měření a případně agresivnějších podmínkách, by mohla nastat pozorovatelná reakce.

3.2 Profilometrie

Po proměření výšky schodku vrstvy pro dvě připravené sady (vždy na pěti různých místech) se ukázalo, že vrstva, která měla mít tloušťku přibližně 5 µm je v průměru přibližně o 1 µm tlustší. Vrstva s předpokládanou tloušťkou 2 µm odpovídala původnímu odhadu založenému na použité navážce. Na profilometrických měřeních lze názorně demonstrovat schopnost parylenu deponovat se i na nepřístupná místa. Přesto, že byly křemíky určené pro kontrolní profilometrická měření zpola stíněny hliníkovou fólií, Parylen C se deponoval i pod tuto fólii. Toto šlo potvrdit vizuálně. Po sejmutí krycí fólie pod ní byl pozorován interferenční gradient, který je jasně patrný i při měření na profilometru.

3.3 UV stárnutí a FTIR analýza

Pro první sadu vzorků, jejichž FTIR spektrum bylo změřeno bez vlivu expozice záření v UV komoře, je změna jejich složení způsobena podmínkami v aparatuře při simulaci (záření a radikály). Vzorky druhé sady zachycují kumulovaný efekt vlivu radikálů a záření při simulaci atmosféry i záření v UV komoře. Vystavení simulované atmosféře probíhalo vždy 1 hodinu a výboj byl udržován při 20 mA.

Používané označení vzorků je graficky znázorněno na Obr. 5, který obsahuje i příklady. Příklad 1 je vzorek o tloušťce 6 µm, vystavený působení atmosféry Titanu za laboratorní teploty s průtokem 5 sccm metanu (respektive 95 sccm dusíku) ve směsi. Pokud obsahuje označení i zkratku UV jde o vzorek po expozici vzorku v UV komoře. Symbol H pak značí vzorek, který byl při simulaci atmosférických podmínek mimo vliv generovaného výboje a působily na něj pouze generované reakční produkty. Příklad 2 je vzorek o tloušťce 2 µm, vystavený působení atmosféry Titanu za snížené teploty (přibližně 133,15 K) s průtokem 3 sccm metanu (respektive 97 sccm dusíku) ve směsi.



Obr. 5: Legenda označení zkoumaných vzorků

Získaná data pro čisté parylenové vrstvy bez vystavení degradujícím podmínkám (Obr. 6) velmi dobře korelují s literaturou i dříve získanými výsledky. [12][27][28] Nepřítomnost absorpčního píku kolem 1700 cm⁻¹ indikuje, že v originální vrstvě nejsou přítomny žádné karbonylové či karboxylové skupiny. Vrstva tedy není kontaminována kyslíkem a velký rozdíl pak lze v tomto regionu pozorovat po vystavení vrstev experimentálním podmínkám.

V typickém FTIR spektru Parylenu C jsou standardně dvě oblasti. První oblast leží v rozmezí kolem 3100–2800 cm⁻¹ a odpovídá valenčním vibracím C-H v benzenovém jádře (3018 cm⁻¹) a valenčním vibracím C-H v alifatických metylových skupinách (2925 cm⁻¹ a 2860 cm⁻¹). Druhá oblast, pak leží mezi 1800–800 cm⁻¹. Pík na vlnočtu 1050 cm⁻¹ odpovídá vibraci C-Cl vazby (chlor na benzenu), pík při 875 cm⁻¹ odpovídající přítomnosti jedné sousedící C-H vibraci na benzenovém jádře (a tím tedy naznačuje přítomnost C-Cl substituované vazby vedle C-H vazby), zatímco pík při 823 cm⁻¹ odpovídá dvěma sousedícím C-H vibracím na benzenovém jádře.



Obr. 6: Porovnání spekter originálních vrstev Parylenu C

Pro vrstvy, které byly vystaveny pouze působení simulovaných atmosférických podmínek bez vlivu sekundárního UV záření pozorujeme u vzorků s nejvyšším zastoupením metanu vznik OH (za regionem 3100 cm⁻¹ dále) a C=O (kolem 1700 cm⁻¹) vazeb. Vyjímkou je vzorek 2µm vrstvy vystavené podmínkám za snížené teploty. U tohoto vzorku nepozorujeme vznikající fotooxidační píky, ale výsledky opět naznačují vyšší míru ovlivnění při vystavení směsi s nejvyšším zastoupením metanu. Toto primární ovlivnění zkoumaných vrstev je důsledkem jejich zvýšené odolnosti vůči použitému UV záření. Obecně lze říci, že ovlivnění vrstev parylenu je tím větší, čím vyšší je zastoupení metanu v použité směsi a že za snížené teploty dochází k vyšší degradaci zkoumaných vrstev (především pro vrstvy vystavené vysokým obsahům metanu ve směsi).

Získaná data pro čisté parylenové vrstvy před a po expozici UV záření, ukazují patrnou změnu způsobenou vlivem působení UV záření, především zvýšení absorbancí vibrací odpovídajících oxidickým skupinám. Primárně lze pozorovat nárůst absorbancí v rozmezí přibližně 3600–2300 cm⁻¹, který souvisí s vibrací OH v alkoholech a karboxylových kyselinách a vznik výrazného píku na vlnočtu 1697 cm⁻¹, který odpovídá C=O valenční vibraci.



Obr. 7: Čisté parylenové vrstvy před a po vystavení působení UV záření

Z Obr. 7 je patrné, že obdobně jako u čistých vrstev, i zde se od sebe vrstvy po vystavení UV, co do spektrálního obrazu, příliš neliší. U silnější vrstvy Parylenu C dochází k vyšší absorbanci, což značí vyšší stupeň degradace. Námi získané výsledky degradace (fotooxidace) parylenových vrstev dobře korelují s výsledky popsanými v odborné literatuře. [29][30][31][32]

Zkoumané vrstvy vystavené kumulovanému vlivu simulované atmosféry Titanu a následné sekundární degradaci vykazují stejné změny, které byly pozorovány pro čisté vrstvy, které těmto vlivům vystaveny nebyly. Vrstvy o tloušťce 6 µm vystavené při simulaci vrstvou směrem k výboji (6LAB5UV, 6LAB3UV a 6LAB1UV) podléhají výraznější degradaci než vrstvy, které byly naopak v zákrytu (6LAB5UVH, 6LAB3UVH a 6LAB1UVH), tím vzorky vybočují z jinak pozorovaných dat. Pro další vrstvy, u kterých byla dříve zjištěna počínající fotooxidace byl pozorován nižší degradační vliv sekundárního UV záření. Jde o efekt předoxidace vrstev, respektive jejich zesíťování působením použitých podmínek při simulaci atmosférických podmínek Titanu.

3.4 Mikroskopie atomárních sil

3.4.1 Čistý křemík a parylenové vrstvy před a po vystavení UV

Měření prokázala, že po depozici Parylenu C se drsnost liší v závislosti na tloušť v rstvy (viz Tab. 1). Potvrzuje se tak i dříve publikované obecné pravidlo, že se zvětšující se tloušťkou vrstvy se drsnost Parylenu C zvětšuje [33][34]. Tedy pro 2µm vrstvu před UV je drsnost logicky vyšší než u čistého leštěného křemíkového waferu a zároveň nižší než u 6µm vrstvy, u které pozorujeme vyšší drsnost.

Vzorek	Drsnost – Rq
Čistý Si wafer	<0,50 nm
2 μm před UV	2,71 nm
2 μm po UV	24,60 nm
6 μm před UV	3,83 nm
6 μm po UV	11,60 nm

Tab. 1: Porovnání drsnosti pro čistý křemíkový wafer a připravenou 2µm a 6µm vrstvu

Zkoumané vrstvy vystavené vlivu UV záření nebyly dříve vystaveny působení vlivu simulovaných atmosférických podmínek na Titanu. Změna jejich drsnosti je tedy způsobena čistě působením vlivu UV záření, kterému byly vystaveny v UV komoře. Vlivem UV záření dochází u parylenových vrstev ke zvýšení parametru drsnosti. Je to způsobeno přítomností částic na povrchu vrstvy – jedná se zřejmě o produkty degradace parylenové vrstvy.

3.4.2 Vliv výboje na vrstvu za laboratorní a snížené teploty

Pro zhodnocení, jak ovlivňuje vlastnosti připravené vrstvy už samo primární záření generované plazmovým výbojem v komoře simulační aparatury (před expozicí v UV komoře), byly proměřeny vzorky, které byly vystaveny působení atmosféry Titanu s reakční směsí obsahující nejvíce metanu, protože jen tyto vrstvy vykazovaly při FTIR analýze možnou primární degradaci fotooxidací. Opět byl sledován i parametr drsnosti vrstev (viz Tab. 2).

Vzorek	Drsnost – Rq
6LAB5H	5,65 nm
6LAB5	8,65 nm
6LN5	3,97 nm
2LAB5	4,35 nm
2LN5	2,91 nm

Tab. 2: Porovnání drsností vrstev před expozicí UV záření

I zde je pozorovatelný trend nižších drsností pro tenčí vrstvy, přestože k nárůstu drsnosti evidentně došlo. U vzorků 6LAB5H a 6LAB5 pozorujeme, že i vrstva, která byla při simulaci podmínek v zákrytu, nedegradovala tolik jako vrstva, která byla vystavena přímému vlivu výboje. Navíc pozorujeme vliv použité teploty, protože změna drsnosti je v případě laboratorní teploty vyšší než při chlazení kapalným dusíkem. Toto může ukazovat na změnu složení reakčních produktů při simulacích s nižší teplotou a jen to podtrhuje důležitost napodobování reálných podmínek zkoumaných atmosfér.

Při měření vzorku 6LN5 byla na adhezním modulu AFM pozorována slabě viditelná pravidelná struktura, která se vyskytuje i na vzorcích, které byly podrobeny SEM analýze. Na Obr. 8 je vidět porovnání výškového a adhezního kanálu pro dané místo. Z těchto obrázků a z porovnání provedených softwarových řezů je patrné, že tato struktura nevystupuje nad povrch vrstvy. Na adhezním kanálu je vidět, že struktura se co do mechanických vlastností odlišuje od zbytku vrstvy a tvoří stejnou pravidelnou strukturu, která je pozorována i pomocí SEM.



Obr. 8: Detail na vzorek 6LN5 – porovnání výškového (vlevo) a adhezního (vpravo) kanálu (barevné úsečky = označení, kde byl proveden softwarový průřez změřenými daty)

3.4.3 Vliv UV záření na vrstvy za laboratorní a snížené teploty

U vrstev, které byly vystaveny UV záření, pozorujeme, především pro tlustější vrstvy, velký nárůst drsnosti (viz Tab. 3). Tyto hodnoty jsou způsobeny částicemi, které velmi pravděpodobně vznikly degradací vrstvy pří fotooxidačních procesech. U vrstev vystavených UV záření, není jednoduché pozorovat jasné trendy viditelné u vrstev, které vlivu přímého UV záření vystaveny nebyly. UV záření má na vrstvy silný degradační vliv – jak bude vidět i v kapitole 3.4.3.

Vzorek	Drsnost – Rq
6LAB5UVH	38,90 nm
6LAB5UV	34,80 nm
6LN5UV	11,20 nm
2LAB5UV	6,34 nm
2LN5UV	8,52 nm

Tab. 3: Porovnání drsností vrstev po expozicí UV záření

3.5 Nanoindentace

Při simulačních experimentech dochází vlivem UV záření k následné fotooxidaci. Během experimentu vznikají volné radikály, které dále reagují s přítomnými plyny (a samotnou vrstvou), dochází k řetězovým reakcím, a ty vedou k zesíťování polymerní vrstvy [30]. Tímto si lze vysvětlit zvýšení drsnosti u vrstev, které jsou při simulaci v zákrytu a nejsou přímo vystaveny použitému výboji.

Jak bude vidět na SEM obrázcích, vrstvy vystavené působení UV záření vykazují vysokou míru lomů ve vrstvě. Pokud toto vše konfrontujeme se získanými výsledky, můžeme říci, že vlivem UV záření dochází u Parylenu C k vytvrzení vrstvy vlivem jejího zesíťování a hodnoty modulu pružnosti a tvrdosti pro vzorky po UV expozici tím logicky rostou. Vlivem těchto procesů se však velmi pravděpodobně zvyšuje i vnitřní pnutí ve vrstvě, které vede k následným prasklinám v povrchu.

Hodnoty redukovaného modulu pružnosti a tvrdosti vrstev charakterizovaných před i po UV expozici (Obr. 9) vykazují již dříve pozorované trendy. Pozorujeme zvýšení parametrů E_r a H pro vzorky po UV expozici a také vyšší hodnoty nejistot pro tyto vzorky. 2µm vrstvy vykazují vyšší hodnoty deformací a nejistot, než je tomu u 6µm vrstev.



Obr. 9: Porovnání E_r a H zkoumaných vrstev před a po expozici UV

Přesto, že výsledky nanoindentace kopírují diskutované trendy, najdou se anomálie. Jde konkrétně o vzorky 6LAB1, kde vývoj modulu pružnosti (před i po UV), odpovídá pozorovanému trendu, ale pro hodnotu tvrdosti stejného vzorku vidíme že hodnota H je nižší, než by se čekalo, přesto že nejistota je stále velmi vysoká. Také u vzorků 2LAB5 a 2LAB5UV pozorujeme zvýšené hodnoty tvrdosti. U vzorku 2LAB5 byl při měření FTIR spektra pozorován počátek vzniku fotooxidace, je tedy možné, že právě tento efekt zapříčinil vysoké hodnoty tvrdosti pro tyto vzorky. U ostatních vzorků, u kterých byla pozorována počáteční fotooxidace vlivem použitého výboje (6LAB5, 6LN5), sice žádné takto významné odchylky pozorovány nebyly. Ale je zajímavé sledovat vývoj série 6LN.

U série 6LN byla ve FTIR spektru u vrstev před expozicí UV zářením patrná počínající fotooxidace u vzorku 6LN5. Z toho, co už zde bylo zmíněno, by se tak dal očekávat nárůst (byť nepatrný) hodnot E_r a H. Tento trend je skutečně vidět a lze tak říci, že vzorky 6LN jsou působením výboje ovlivněny a vzorek, který vykazoval ve FTIR spektru patrnou fotooxidaci, vykazuje nejvyšší hodnoty E_r a H z této série. Díky porovnání s hodnotami získanými z měření vzorků po vystavení UV záření, navíc vidíme i jasné potvrzení předchozích závěrů, že díky primární fotooxidaci způsobené výbojem v aparatuře za snížené teploty dojde k prvotnímu vytvrzení vrstvy a následná degradace UV zářením je menší než u vzorků, které takto primárně degradovány nebyly.

3.6 Skenovací elektronová mikroskopie

Vrstvy, které nebyly vystaveny sekundárnímu UV záření, byly dobře měřitelné a pokovení těchto vrstev umožnilo bezproblémovou analýzu parylenových povlaků (oproti vrstvám po UV expozici). Povrch obsahuje pravidelné kruhové částice, které byly pozorovány i při předchozích experimentech. Jedná se o vliv nehomogenní depozice Parylenu C – pomocí EDS analýzy bylo prokázáno, že se jedná o částice ze stejného materiálu jako vrstva.

Vzorky, které byly vystaveny UV záření, jsou evidentně vysoce fragilní, protože i při urychlovacím napětí 4kV se většina těchto vzorků viditelně deformovala všude tam, kde byl zacílen elektronový svazek. Přestože zisk kvalitního obrazu byl, až na některé výjimky, nemožný, tak bylo pozorováno, že tyto vrstvy vykazovaly poměrně rozsáhlé lomy (viz Obr. 10) Ty nebyly u vzorků bez expozice UV záření pozorovány a mohly vzniknout nanesením zlaté vrstvy a pnutím, které tato vodivá vrstva do soustavy zanesla, spolu s tím, že vrstva po expozici UV je sama o sobě více náchylná na mechanické poškození v tahu. Mohlo jít o vliv použitého urychlovacího napětí (i když nízkého), které jak už bylo zmíněno negativně působí na UV exponovanou parylenovou vrstvu. Případně mohlo jít o vliv nanoindentačního měření, kdy po UV expozici oslabené vrstvy při tomto měření praskaly, či kombinaci výše zmíněných efektů.



Obr. 10: Vzorek 6LAB3UV s jasně patrnými zlomy a inkorporovanými částicemi

3.7 Charakterizace stříbrných nanočástic

Absorpční spektra připravených nanočástic (viz Obr. 11) vykazují píky, které leží na vlnové délce mezi 413–450 nm, což je způsobeno efektem povrchové plasmonové rezonance. DLS analýza ukázala, že se podařilo připravit částice o průměrných velikostech v řádech několika desítek nanometrů. Průměrná velikost připravených Ag nanočástic je konzistentní s výjimkou nejnižší (bez Ar) a nejvyšší (s Ar) koncentrace AgNO₃, kde byly hodnoty průměrných velikostí i více než trojnásobné. Pozorujeme vliv koncentrace prekurzoru na velikost nanočástic – čím vyšší je koncentrace, tím větší jsou průměrné velikosti částice. Tyto výsledky byly potvrzeny SEM analýzou, jak je znázorněno na Obr. 12. Ag nanočástice byly kulovitého tvaru a jejich velikost se pohybovala přibližně od 10–80 nm a na základě snímku SEM vytvořily tyto nanočástice aglomeráty. To by mohl být vliv procesu vysoušení při přípravě vzorku pro SEM a také to vysvětluje vyšší hodnoty pro některá DLS měření.



Obr. 11: Porovnání absorpčních spekter stříbrných nanočástic



Obr. 12: Stříbrné nanočástice připravené z roztoku o koncentraci 100 mg/l (s argonem)

3.8 Charakterizace měděných nanočástic

Oproti stříbrným nanočásticím vykazovala naměřená absorpční spektra obecně širší absorpční píky s maximem blízkým 300 nm (viz Obr. 13). To by mohlo znamenat, že rozmezí velikostí připravených měděných nanočástic jsou širší než v předchozím případě, což potvrdila i DLS analýza – připravené roztoky s nanočásticemi se musely filtrovat (filtr 0,45 μm) a průměrné velikosti nanočástic se pohybovaly v rozmezí 200–300 nm. U měděných roztoků byla pouhým okem velmi rychle pozorovatelná rychlá agregace připravených měděných nanočástic. Podle výsledků DLS by se dalo předpokládat, že měděné nanočástice jsou větší než v systémech generovaných pomocí argonu jsou tyto nanočástice větší, než v systému bez argonu. Analýza pomocí SEM však ukázala, že měděné nanočástice mají tvar jehliček, což může způsobit nejednoznačné výsledky při DLS analýze. Při SEM analýze byly pozorovány nanočástice vykazují délku 100–150 nm a stejně jako v předchozím případě i u nich pozorujeme aglomeraci těchto jehliček, což může být opět efekt vysychání při přípravě vzorků (viz Obr. 14). Obdobný tvar Cu nanočástic byl už pozorován v dřívějších studiích [35][36].



Obr. 13: Porovnání absorpčních spekter měděných nanočástic



Obr. 14: Měděné nanočástice připravené z roztoku o koncentraci 75 mg/l (s argonem)

Výsledky EDS a XPS ukazují, že nanočástice mědi nejsou čistě kovové a předpokládá se vznik oxidů nebo hydroxidů mědi. Proto byly připraveny Taucovy diagramy tak, abychom pro Cu nanočástice získali hodnotu energie zakázaného pásu. Pro zisk Taucova diagramu, musíme vynést $(\alpha hv)^2$ jako funkci energie fotonů, kde α je absorpční koeficient (cm⁻¹) a hv je energie fotonu (eV). [37][38][39] Získané energie zakázaného pásu jsou uvedeny v Tab. 4. Hodnota získaná při nejvyšší koncentraci prekurzoru s přidáním argonu je vyšší než u ostatních částic. Předpokládáme, že je výrazně ovlivněna větší velikostí vzniklých nanočástic a rychlou tvorbou jejich aglomerátů. Hodnota energie zakázaného pásu se zmenšuje s koncentrací prekurzoru a je podobná pro oba způsoby přípravy nanočástic. To ukazuje na stejné chemické složení povrchu nanočástic. Publikované šířky zakázaného pásu energií nanočástic na bázi mědi jsou v rozmezí 2,0–2,85 eV, takže jsme v dobré shodě s předchozími zjištěními. [40][41]

Koncentrace	$(\alpha hv)^2 (eV^2/cm^2)$	
(mg/l)	Ar	NoAr
50	2,77	2,68
75	2,64	2,58
100	3,77	2,42

Tab. 4: Energie zakázaného pásu pro připravené měděné nanočástice

4 ZÁVĚR

Tématem této disertační práce byla příprava a charakterizace tenkých polymerních vrstev Parylenu C s ohledem na jejich použití pro vesmírné účely. Parylenové vrstvy se již ve vesmírném výzkumu využívají, a proto bylo úkolem této práce hlubší pochopení procesů probíhajících po expozici těchto vrstev simulované atmosféře Titanu. Byly připraveny vrstvy Parylenu C o tloušťce 2 a 6 µm a změny jejich fyzikálních a chemických vlastností byly charakterizovány před a po jejich vystavení podmínkám simulované atmosféry Titanu, měsíce planety Saturn, tedy reaktivním částicím a záření. Záření, které má simulovat bleskovou aktivitu v atmosféře Titanu, bylo indukováno pomocí stacionárního doutnavého výboje v aparatuře, do které byla vháněna reakční směs dusíku a metanu. Složení simulované atmosféry bylo voleno tak, že obsah metanu odpovídal 1, 3 a 5 % CH4 v N2. Reaktivní částice, které na exponované vrstvy působily, vznikaly reakcí použité směsi s doutnavým výbojem. Vzniklé volné radikály reagovaly nejen mezi sebou, ale i se samotnou vrstvou a při charakterizaci exponovaných vrstev byl pozorován kumulovaný vliv obou výše zmíněných jevů. Následně byl zkoumán vliv sekundární expozice připravených vrstev UV záření. Vrstvy byly po dobu 96 hodin vystaveny UV záření (0,47 W·m⁻² při 340 nm) a následně byly charakterizovány obdobně jako vrstvy, které byly vystaveny pouze vlivu podmínek v simulační aparatuře. Nejprve se v závěru zaměřím na poznatky zjištěné pro první část experimentu – zkoumání vlivu atmosféry Titanu na připravené vrstvy hodnocené pomocí FTIR spektroskopie.

Produkty vznikající při simulaci podmínek atmosféry Titanu byly pro laboratorní teplotu částečně charakterizovány pomocí PTR-TOF. Přestože vznikající radikály a záření vrstvy prokazatelně ovlivňují, tak opačný vliv nebyl během měření pozorován. Aby ovšem bylo možné pozorovat, zda a jak by mohl lidský výtvor (sonda a její součásti) zasahovat do chemických procesů probíhajících na Titanu, bude třeba provést důkladnější výzkum zaměřený na cílenou degradaci vrstev v simulované atmosféře a kombinovat více analytických metod (například využít kryopastí pro ex-situ FTIR analýzu) a delší časy expozice.

Významným kontrolovaným parametrem provedených experimentů bylo testování za laboratorní i snížené teploty a sledování vlivu teplotního parametru na degradaci sledovaných parylenových vrstev. Teplota na povrchu Titanu dosahuje -180°C, a proto bylo zvoleno chlazení kapalným dusíkem, kdy dosažená chladící teplota v aparatuře byla -140 °C. Zásadním zjištěním bylo, že významnou měrou se na degradaci vrstev podílí míra koncentrace metanu ve směsi, protože vrstvy, které byly vystaveny směsi s nejvyšším (5 %) obsahem metanu vykazovaly ve FTIR spektrech píky značící počáteční oxidaci (OH pík za regionem 3100 cm⁻¹ dále a C=O pík, kolem vlnočtu 1700 cm⁻¹), která se na vzorcích projeví po jejich vystavení vzdušnému kyslíku. Výjimkou byly 2µm vrstvy vystavené směsi za snížené teploty. Ty sice vykazovaly snížení absorbance, vznikající oxidační píky však pozorovány nebyly. Ukázalo se, že vliv teploty je nezanedbatelný a vrstvy vystavené atmosféře Titanu za snížené teploty vykazují vyšší stabilitu, přestože u 6µm vrstev byl pozorován menší vliv na degradaci vrstvy pro vrstvy vystavené směsi za snížené teploty.

Bylo také provedeno porovnání vrstev, které byly při simulaci atmosféry Titanu za laboratorní teploty mimo vliv použitého výboje (a působily tak na ně jen v aparatuře vznikající volné radikály nikoliv UV záření) a vrstev umístěných čelem k výboji. Je zajímavé pozorovat, že vliv působení samotných volných radikálů je velmi výrazný, pokud bychom měli usuzovat z porovnání absorbancí pozorovaných vrstev. Zároveň je zde pozorován vliv koncentrace metanu ve směsi.

Vrstva vystavená 5 % metanu ve směsi vykazovala nejvyšší ovlivnění, zatímco vrstva, která byla vystavena jen 1 % metanu ve směsi, vykazovala nejnižší stupeň ovlivnění.

Vliv sekundární expozice (přímého vystavení) UV záření, byl zjevný na všech FTIR spektrech. U všech vzorků, s výjimkou vzorku 2LAB5UV, byly změřeny výrazné píky značící silnou oxidaci. Jednalo se především o pík na vlnočtu 3600–2300 cm⁻¹, který souvisí s vibrací OH v alkoholech a karboxylových kyselinách, výrazný pík na vlnočtu 1697 cm⁻¹, který odpovídá C=O valenční vibraci a pík v rozmezí 1300–1100 cm⁻¹, který odpovídá valenční vibraci C-O a deformační vibraci C-O-H. U vzorku 2LAB5UV byl pozorován jen velmi malý vliv silné UV degradace. To je zřejmě způsobeno primární degradací vrstvy už při jejím vystavení vlivu simulované atmosféry. Vzorek 2LAB5 byl jeden z těch, u kterých se projevila počínající fotooxidace (píky ve spektru). Díky tomu mohlo u této vrstvy dojít k částečnému zesíťování, které vytvrdilo povrch natolik, že se už při sekundární expozici UV záření vrstva tolik nedegradovala. Toto se potvrdilo i pro vrstvy 2LN5UV a 6LN5UV, které dříve také vykazovaly ve FTIR spektru píky fotooxidačního vlivu a po vystavení UV nebyly degradovány tolik jako ostatní vrstvy ve své sérii. Jedinou vrstvou, která dříve vykazovala primární fotooxidaci, ale po ozáření UV došlo ke zvýšení její degradace, byla vrstva 6LAB5UV.

Drsnost povrchů vrstev byla zjišťována pomocí mikroskopie atomárních sil. Při porovnání originálních 2 a 6µm vrstev (vrstvy bez vlivu vystavení simulované atmosféře či sekundárnímu UV záření) a těchto vrstev po expozici v UV komoře lze říci, že tenčí vrstva je UV zářením více degradována, než je tomu u vyšší tloušťky. Naproti tomu, ale výsledky měření potvrzují, že primární ozáření výbojem při simulaci atmosféry Titanu má sice na zkoumané vrstvy vliv – drsnost se zvyšuje. Ovšem zvýšení drsnosti není tak znatelné, jako je tomu u přímého ozáření Parylenové vrstvy v UV komoře, a tenčí vrstva je degradována méně než vrstva o velikosti 6 µm. Po následném vystavení vzorků sekundárnímu UV záření vidíme opět zvýšení drsnosti, ale pro 2µm vrstvu jde o 3x nižší hodnotu, než tomu bylo při přímém UV ozáření. Oproti tomu u vrstvy 6LAB5UV pozorujeme hodnotu drsnosti 9x vyšší. Tento výsledek dobře koreluje s FTIR měřením, kdy tato vrstva jako jediná z těch, co dříve vykazovaly počáteční fotooxidaci po vystavení UV záření, nesnížila svou degradaci, ale naopak ji zvýšila.

Výsledky degradace povrchu se potvrdily i při následné analýze pomocí nanoindentace, kde vrstvy bez vlivu sekundárního UV záření nevykazovaly významné zvýšení tvrdosti či pružnosti, zatímco po ozáření UV byly hodnoty téměř dvojnásobné a také jejich nejistoty se významně zvýšily. Lze pozorovat, že vlivem UV záření dojde u Parylenu C k vytvrzení vrstvy (vlivem zesíťování) a hodnoty modulu pružnosti a tvrdosti tím logicky rostou. Vlivem vytvrzení se však zvyšuje i vnitřní pnutí ve vrstvě, které vede k následným prasklinám v povrchu, které je patrné na SEM obrázcích. Vyšší nejistota u hodnot modulu pružnosti a tvrdosti vrstev po vystavení UV záření je pak způsobena tím, že jde o místo zlomu – podle naměřených dat indentační hloubky to velmi často odpovídá. Druhým důvodem je to, že je indent proveden v místě, které obsahuje inkorporovanou částici. Tyto částice byly pozorovány pomocí AFM a SEM analýzy a tuto hypotézu potvrzuje měření AFM, kde u skenovaných částic inkorporovaných ve vrstvě byl změřen nižší modul pružnosti než pro samotnou vrstvu, která částici obklopuje.

Optické změny na povrchu zkoumaných vrstev byly hodnoceny pomocí skenovací elektronové mikroskopie a stejně jako při předchozím výzkumu, byly pozorovány pravidelné částice (o velikosti přibližně od 1–10 μ m), které vznikají v objemu depoziční komory a jsou při přípravě vrstvy inkorporovány do povrchu vrstvy (ty, které se nestihnou zcela překrýt další

vrstvou parylenu, mohou lehce vyčnívat nad povrch). Tyto částice byly potvrzeny i pomocí AFM a nanoindentace. I při měření pomocí SEM byl pozorován silný vliv použitého UV záření, protože vzorky vstavené UV záření se silně nabíjely a přímo při měření byla pozorovatelná deformace vrstev použitým elektronovým svazkem. Na těchto vzorcích byly pozorovány lomy způsobené zvýšeným pnutím ve vrstvě.

Z výše uvedených závěrů se ukazuje jako nejslibnější cesta dalšího výzkumu parylenových vrstev použitelných pro aplikace ve vesmírném výzkumu sledování těchto vrstev za snížené teploty ve směsi s vyššími koncentracemi metanu. Jako vylepšení bude sloužit nová aparatura pro simulaci atmosférických podmínek, umístěná na Fakultě chemické, VUT, která je pro efektivnější chlazení dvouplášťová. Dalším parametrem, který bude dobré do budoucna brát v potaz, je samotný tlak v komoře při simulaci dějů na Titanu. V současnosti jsme schopni provádět experimenty pouze za atmosférického tlaku (10⁵ Pa), bylo by proto dobré se přiblížit na tlak na Titanu, který je 1,6 atm. Tím pádem bychom se ještě více přiblížili skutečným podmínkám na Titanu, což je pro validní testování vrstev pro tyto aplikace zásadní – což je vidět na prezentovaných datech. Tloušťka vrstvy bude nicméně parametrem, který bude třeba dále zkoumat, protože čím tenčí vrstvu budeme schopni pro vesmírné aplikace použít (za předpokladu zachování požadovaných ochranných parametrů), tím nižší bude hmotnost touto ochrannou vrstvou opatřených částí kosmické sondy.

V rámci výzkumu generace kovových nanočástic pro jejich pozdější použití pro přípravu nanokompozitních parylenových vrstev byly pomocí výboje generovaného v objemu svých anorganických solí syntetizovány a následně charakterizovány stříbrné a měděné nanočástice. V případě experimentů s roztoky stříbrných solí byly připraveny sférické nanočástice stříbra, z nichž některé vykazovaly vyšší odolnost vůči aglomeraci, nicméně stále ne takovou, jakou bychom očekávali. Pomocí SEM analýzy bylo zjištěno, že stříbrné částice vykazují víceméně odpovídající velikosti jako byly zjištěny pomocí DLS a byla pozorována aglomerace nanočástic do větších celků. To je ale pravděpodobně způsobeno jako důsledek při vysoušení preparátu. Z roztoků měděných solí byly připraveny jehličkovité nanočástice oxidu (hydroxidu) mědi, což bylo potvrzeno pomocí EDS analýzy. Měděné nanočástice aglomerovaly viditelně již po pár minutách a šlo o možný vliv jejich oxidace. Pomocí SEM analýzy bylo zjištěno, že velikost těchto částic se pohybuje v jejich podélném směru kolem 100–150 nm, a toto ve spojení s jejich vyšší tendencí aglomerovat způsobuje vyšší hodnoty distribuce částic zjištěné pomocí DLS. Zvýšená aglomerace může být opět z části důsledkem vysoušení preparátu. Pro budoucí výzkum, který se bude zabývat integrací kovových nanočástic do struktury parylenových vrstev, bude nutné zaintegrovat do experimentální depoziční aparatury na Fakultě chemické, VUT vhodnou metodu pro kodepozici připravených nanočástic. Zároveň bude nutné provést další experimenty, které rozvinou danou problematiku o jasně definované parametry syntézy nanočástic tak, aby bylo možné připravovat nanočástice o požadovaných parametrech a tím i definovaných vlastnostech.

Během výzkumu jsme narazili na zajímavé téma – jak si vysvětlit odlišné hodnoty Youngova modulu pružnosti pro Parylen C. Oproti tabulkovým hodnotám (2,8 GPa) byly u námi připravených vrstev zjištěny hodnoty modulu pružnosti pohybující se kolem 4,2 GPa. Toto bylo diskutováno i s firmami SCS coatings a VSI Parylene a ukazuje se, že hodnoty modulu pružnosti (uváděné i těmito výrobci jako 2,8 GPa) byly původně přebrány z jednoho zdroje a samotné firmy připustily nutnost provést validní základní výzkum k potvrzení dosud publikovaných dat.

5 LITERATURA

- [1] MARTIN, edited by Peter M. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology.* 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009, 936 s. ISBN 978-081-5520-313.
- SZWARC, M. Some remarks on the CH2[graphic omitted]CH2 molecule. *Discussions of the Faraday Society* [online]. 1947, 2, 46-49 [cit. 2022-04-17]. ISSN 0366-9033. Dostupné z: doi:10.1039/df9470200046
- [3] FORTIN, Jeffrey B. a T.-M. LU. *Chemical vapor deposition polymerization: the growth and properties of parylene thin films*. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2004. ISBN 1402076886.
- [4] GORHAM, William F. A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* [online]. 1966, 4(12), 3027-3039 [cit. 2022-05-17]. ISSN 0449296X. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1966.150041209
- YEH, Ying Lieh a William F. GORHAM. Preparation and reactions of some [2.2] paracyclophane derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* [online]. 1969, 34(8), 2366-2370 [cit. 2022-05-17]. ISSN 0022-3263. Dostupné z: doi:10.1021/jo01260a025
- [6] About Parylene. *VSI Parylene* [online]. c2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: https://vsiparylene.com/about-parylene/
- [7] MIL-I-46058 REV. C. MILITARY SPECIFICATION: INSULATING COMPOUND, ELECTRICAL (FOR COATING PRINTED CIRCUIT ASSEMBLIES). Military Specifications and Standards, 07 JUL 1972n. 1.
- [8] About IPC-CC-830 and MIL-I-46058C. Advanced Coating Parylene Conformal Coating [online]. Rancho Cucamonga: Advanced Deposition & Coating Technologies, c2021 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: https://www.advancedcoating.com/ipc-cc-830-andmil-i-46058c
- [9] CAMARGO, Pedro Henrique Cury, Kestur Gundappa SATYANARAYANA a Fernando WYPYCH. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research* [online]. 2009, **12**(1), 1-39 [cit. 2022-04-22]. ISSN 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/S1516-14392009000100002
- [10] TOOZANDEHJANI, Meysam. Conventional and Advanced Composites in Aerospace Industry: Technologies Revisited. *American Journal of Aerospace Engineering* [online].
 2018, 5(1), 9-15 [cit. 2022-04-15]. ISSN 2376-4813. Dostupné z: doi:10.11648/j.ajae.20180501.12
- [11] NJUGUNA, J. a K. PIELICHOWSKI. Polymer Nanocomposites for Aerospace Applications: Properties. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2003, 5(11), 769-778
 [cit. 2022-07-17]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200310101
- [12] MOKNI, Marwa, Gianluigi MAGGIONI, Abdelkader KAHOULI, Sara M CARTURAN, Walter RANIERO a Alain SYLVESTRE. Nanocomposite–parylene C thin films with

high dielectric constant and low losses for future organic electronic devices. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2019, **10**, 428-441 [cit. 2022-04-22]. ISSN 2190-4286. Dostupné z: doi:10.3762/bjnano.10.42

- BURDUŞEL, Alexandra-Cristina, Oana GHERASIM, Alexandru Mihai GRUMEZESCU, Laurențiu MOGOANTĂ, Anton FICAI a Ecaterina ANDRONESCU. Biomedical Applications of Silver Nanoparticles: An Up-to-Date Overview. Nanomaterials [online]. 2018, 8(9) [cit. 2022-04-22]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano8090681
- [14] OJHA, Nisha Kant, Grigory V. ZYRYANOV, Adinath MAJEE, Valery N. CHARUSHIN, Oleg N. CHUPAKHIN a Sougata SANTRA. Copper nanoparticles as inexpensive and efficient catalyst: A valuable contribution in organic synthesis. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2017, 353, 1-57 [cit. 2022-04-22]. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2017.10.004
- [15] SIMÕES, Marta Filipa, Cristiane Angélica OTTONI a André ANTUNES. Biogenic Metal Nanoparticles: A New Approach to Detect Life on Mars?. *Life* [online]. 2020, 10(3) [cit. 2022-04-22]. ISSN 2075-1729. Dostupné z: doi:10.3390/life10030028
- [16] NASA Workmanship Standards: Pictorial Reference [online]. National Aeronautics and Space Administration, Houston (USA): 07. 31. 2000, 06. 28. 2002 [cit. 2021-12-02]. Dostupné z: https://workmanship.nasa.gov/lib/insp/2%20books/frameset.html
- [17] SPECIALTY COATING SYSTEMS, INC. SCS ELECTRONICS COATINGS: Reliable protection for advanced electronics. Indianapolis (US), c2018. Dostupné také z: https://scscoatings.com/technical-library/en/download/2258/
- [18] HARDY, Alan. Parylene coating can protect COTS electronics in aerospace and defense applications. *Military & aerospace electronics*. 2011, 22(3). ISSN 1046-9079.
- [19] SPECIALTY COATING SYSTEMS, INC. SCS AEROSPACE & DEFENSE COATINGS: Reliable protection for critical applications. Indianapolis (US), c2018. Dostupné také z: https://scscoatings.com/technical-library/en/download/2266/
- [20] Titan: In depth. NASA Science: Solar System Exploration [online]. NASA [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: https://solarsystem.nasa.gov/moons/saturn-moons/titan/in-depth/
- [21] CABLE, Morgan L., Sarah M. HÖRST, Robert HODYSS, Patricia M. BEAUCHAMP, Mark A. SMITH a Peter A. WILLIS. Titan Tholins: Simulating Titan Organic Chemistry in the Cassini-Huygens Era. *Chemical Reviews* [online]. 2012, **112**(3), 1882-1909 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr200221x
- [22] BORUCKI, William J., Christopher P. MCKAY a Robert C. WHITTEN. Possible production by lightning of aerosols and trace gases in Titan's atmosphere. *Icarus* [online]. 1984, 60(2), 260-273 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/0019-1035(84)90188-X
- [23] FERUS, Martin, Petr KUBELÍK, Antonín KNÍŽEK, Adam PASTOREK, John SUTHERLAND a Svatopluk CIVIŠ. High Energy Radical Chemistry Formation of HCN-

rich Atmospheres on early Earth. *Scientific Reports* [online]. 2017, **7**(1) [cit. 2022-04-18]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-017-06489-1

- [24] PIRIM, C., R.D. GANN, J.L. MCLAIN a T.M. ORLANDO. Electron-molecule chemistry and charging processes on organic ices and Titan's icy aerosol surrogates. *Icarus* [online]. 2015, 258, 109-119 [cit. 2022-07-19]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2015.06.006
- [25] KIM, Y. S., C. J. BENNETT, Li-Hsieh CHEN, K. O'BRIEN a R. I. KAISER. LABORATORY STUDIES ON THE IRRADIATION OF SOLID ETHANE ANALOG ICES AND IMPLICATIONS TO TITAN'S CHEMISTRY. *The Astrophysical Journal* [online]. 2010, **711**(2), 744-756 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0004-637X. Dostupné z: doi:10.1088/0004-637X/711/2/744
- [26] CARRASCO, Nathalie, Sarah TIGRINE, Lisseth GAVILAN, Laurent NAHON a Murthy S. GUDIPATI. The evolution of Titan's high-altitude aerosols under ultraviolet irradiation. *Nature Astronomy* [online]. 2018, 2(6), 489-494 [cit. 2022-07-19]. ISSN 2397-3366. Dostupné z: doi:10.1038/s41550-018-0439-7
- [27] BLAHOVÁ, Lucie, Jakub HORÁK, Radek PŘIKRYL, Jan PEKÁREK, Jakub TKACZ, Přemysl MENČÍK a František KRČMA. A novel technology for the corrosion protection of iron archaeological artefacts using parylene base removable bilayer. *Journal of Cultural Heritage* [online]. 2020, 42, 28-35 [cit. 2022-05-17]. ISSN 12962074. Dostupné z: doi:10.1016/j.culher.2019.09.001
- [28] HERMAN, Matthew J. a Michael W. BLAIR. Determination of chemical decay mechanisms of Parylene-C during X-ray irradiation using two-dimensional correlation FTIR. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2020, **171** [cit. 2022-06-24]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.109024
- [29] KO, Hyuk, Yong-Hwan CHOI, Seo-Yoon CHANG, Ga-Yeon LEE, Hyun-Woo SONG, Young Wook CHANG, Min-Jung KANG a Jae-Chul PYUN. Surface modification of parylene-N with UV-treatment to enhance the protein immobilization. *European Polymer Journal* [online]. 2015, 68, 36-46 [cit. 2022-06-24]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.04.016
- [30] FORTIN, J.B. a T.-M. LU. Ultraviolet radiation induced degradation of poly-paraxylylene (parylene) thin films. *Thin Solid Films* [online]. 2001, **397**(1-2), 223-228 [cit. 2022-07-19]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-6090(01)01355-4
- [31] BERA, M, A RIVATON, C GANDON a J.L GARDETTE. Comparison of the photodegradation of parylene C and parylene N. *European Polymer Journal* [online]. 2000, 36(9), 1765-1777 [cit. 2022-06-24]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/S0014-3057(99)00259-1
- [32] BERA, M., A. RIVATON, C. GANDON a J.L. GARDETTE. Photooxidation of poly(para-xylylene). *European Polymer Journal* [online]. 2000, **36**(9), 1753-1764 [cit. 2022-06-24]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/S0014-3057(99)00258-X

- [33] JAKABOVIČ, J., J. KOVÁČ, M. WEIS, D. HAŠKO, R. SRNÁNEK, P. VALENT a R. RESEL. Preparation and properties of thin parylene layers as the gate dielectrics for organic field effect transistors. *Microelectronics Journal* [online]. 2009, 40(3), 595-597 [cit. 2022-06-24]. ISSN 00262692. Dostupné z: doi:10.1016/j.mejo.2008.06.029
- [34] HSU, Jui-Mei, Loren RIETH, Sascha KAMMER, Mike ORTHNER a Florian SOLZBACHER. Effect of Thermal and Deposition Processes on Surface Morphology, Crystallinity, and Adhesion of Parylene-C. *Sensors and Materials* [online]. 2008, 20(2), 87-102 [cit. 2022-06-24]. ISSN 0914-4935. Dostupné z: doi:10.18494/SAM.2008.515
- [35] ANANDAN, Sambandam a Shihe YANG. Emergent methods to synthesize and characterize semiconductor CuO nanoparticles with various morphologies – an overview. *Journal of Experimental Nanoscience* [online]. 2007, 2(1-2), 23-56 [cit. 2022-08-16]. ISSN 1745-8080. Dostupné z: doi:10.1080/17458080601094421
- [36] WANG, Wenzhong, Yongjie ZHAN, Xiaoshu WANG, Yingkai LIU, Changlin ZHENG a Guanghou WANG. Synthesis and characterization of CuO nanowhiskers by a novel one-step, solid-state reaction in the presence of a nonionic surfactant. *Materials Research Bulletin* [online]. 2002, **37**(6), 1093-1100 [cit. 2022-08-16]. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/S0025-5408(02)00745-6
- [37] MAKUŁA, Patrycja, Michał PACIA a Wojciech MACYK. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2018, 9(23), 6814-6817 [cit. 2022-08-11]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpclett.8b02892
- [38] DHINESHBABU, N. R., V. RAJENDRAN, N. NITHYAVATHY a R. VETUMPERUMAL. Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles. *Applied Nanoscience* [online]. 2016, 6(6), 933-939 [cit. 2022-08-11]. ISSN 2190-5509. Dostupné z: doi:10.1007/s13204-015-0499-2
- [39] RACITI, R., R. BAHARIQUSHCHI, C. SUMMONTE, A. AYDINLI, A. TERRASI a S. MIRABELLA. Optical bandgap of semiconductor nanostructures: Methods for experimental data analysis. *Journal of Applied Physics* [online]. 2017, **121**(23) [cit. 2022-07-10]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4986436
- [40] MURALI, Dhanya S., Shailendra KUMAR, R. J. CHOUDHARY, Avinash D. WADIKAR, Mahaveer K. JAIN a A. SUBRAHMANYAM. Synthesis of Cu 2 O from CuO thin films: Optical and electrical properties. *AIP Advances* [online]. 2015, 5(4) [cit. 2022-08-16]. ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.4919323
- [41] SAGADEVAN, Suresh, Kaushik PAL a Zaira Zaman CHOWDHURY. Fabrication of CuO nanoparticles for structural, optical and dielectric analysis using chemical precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2017, 28(17), 12591-12597 [cit. 2022-08-17]. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-017-7083-3

6 ŽIVOTOPIS

Ing. Jakub Horák

Osobní údaje

Datum narození Trvalé bydliště Telefon E-mail	5. leden 1990 Kuršova 980/5, 635 00 Brno +420 774 094 234 jakub.horak@gmail.com xchorakj@fch.vut.cz
Vzdělání	
2014–doposud	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická Doktorský obor: Fyzikální chemie Současný stav studia: úspěšně složena státní doktorská zkouška, dopsaná dizertační práce: Bariérové vrstvy na bázi polyparaxylylenu pro aplikace v kosmickém výzkumu
2012–2014	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická Magisterský obor: Spotřební chemie Téma diplomové práce: Bariérové vrstvy na bázi polyparaxylylenu a jejich vlastnosti
2009–2012	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická Bakalářský obor: Spotřební chemie Téma bakalářské práce: Diagnostika bariérových vlastností tenkých vrstev
2005–2009	Střední průmyslová škola chemická Brno obor: aplikovaná chemie – analytická chemie

Pracovní zkušenosti

06/2017–doposud	Měřicí technika Morava s. r. o. Pozice: Obchodní zástupce Zastoupení v ČR a SR pro portfolio firmy Bruker (AFM, nanoindentace, mXRF, tXRF, EDS a další) a dalších firem (stolní SEM, depoziční zařízení)
03/2017-03/2017	Vysoké učení technické v Brně , Fakulta chemická Příprava nanočástic ve výboji ve vodných roztocích
09/2016–12/2016	ERASMUS+ Univerzita v Gentu (Belgie) Studium problematiky generace kovových nanočástic
11/2015-12/2017	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická Projekt LD15010 (Studium chemických reakcí astrofyzikálně relevantních atomů, iontů a molekul) Technický pracovník pro chemické analýzy PTR-TOF
05/2015-10/2015	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická

	Projekt DF11P01OVV004 (Plazmochemické procesy a technologie pro
	konzervaci kovových archeologických předmětů)
	Příprava a charakterizace tenkých bariérových vrstev
08/2014-09/2014	Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
	Projekt DF11P01OVV004 (Plazmochemické procesy a technologie pro
	konzervaci kovových archeologických předmětů)
	Příprava a charakterizace tenkých bariérových vrstev
06/2011	Odborná praxe v Polymer Institute Brno
	Projekt: Morfologie polymeračních katalyzátorů a PP prášků
	připravených na různých katalyzátorech.

Kvalifikace a ocenění

2017	Účast na odborném semináři: "Vakuové vývěvy a čerpací systémy."
2017	Konference Chemistry is life 2017: Cena za nejlépe hodnocený příspěvek
	v sekci studentů doktorských studijních programů (materiálová chemie),
	Téma: Synthesis of metallic nanoparticles by electrical discharge in the
	liquid
2016	Účast na odborném semináři: "Materiály a konstrukční díly pro vakuovou
	techniku."
2015	Cena děkana za vynikající studijní výsledky v doktorském studijním
	programu Fyzikální chemie

Znalosti a dovednosti

Jazyky	český – rodilý mluvčí
	anglický – aktivně (maturitní zkouška, zkouška STANAG – úroveň 2)
	německý – pasivně
Práce na PC	Microsoft Office (Word, Excel, Power Point, Outlook),
	Chemsketch, Origin
Odborné dovednosti	Mikroskopie atomárních sil (AFM)
	Mechanická profilometrie
	Skenovací elektronová mikroskopie s EDS
Řidičský průkaz	skupina B (aktivní řidič)

Zájmy Kolektivní hry, turistika, historie, četba, skauting.

7 ABSTRAKT

Titan, měsíc planety Saturn, je pro mnoho výzkumníků zajímavý pro svou hustou atmosféru, která je stejně jako jeho povrch složena převážně z dusíku (95 %) a metanu (5 %) se zastoupením různých uhlovodíků, a také protože díky podmínkám, které na Titanu panují, je považován za model Země v době před vznikem života. Aby bylo možné sledovat procesy, které probíhají na různých vesmírných tělesech, je třeba k nim úspěšně dopravit výzkumnou sondu a důkladně ochraňovat elektroniku, na kterou po dobu vzletu, letu a přistání působí mnohé nepříznivé vlivy jako tepelné výkyvy, různé záření či atmosféra vesmírného tělesa, jíž může být elektronika vystavena, dojde-li k narušení integrity pláště sondy (například u přistávacích modulů). Parylenové vrstvy se již ve vesmírném výzkumu využívají a cílem této práce je hlubší pochopení změn jejich mechanických, chemických a fyzikálních vlastností po jejich vystavení simulované atmosféře Titanu a UV záření.

Byly připraveny dvě tloušťkové sady parylenových vrstev (2 a 6µm), které byly následně vystaveny působení vlivu simulované atmosféry se zastoupením metanu v plynné směsi 1, 3 a 5 % – za laboratorní a snížené teploty (chlazení pomocí kapalného dusíku). V každé sadě byly vždy vzorky duplikovány díky čemuž jsme získali dvě sady vzorků – na první působily pouze podmínky použité při simulaci atmosférických dějů na Titanu (reakční produkty a použitý výboj) a druhou sadu, která byla navíc následně degradována pomocí UV záření (možný vliv fotonů z okolí Titanu). Změny, které na vrstvách proběhly, byly charakterizovány pomocí FTIR a dalších analytických metod. Ukazuje se, že už při vystavení podmínkám simulované atmosféry dochází pro většinu vzorků vystaveným směsi s největším zastoupením metanu k fotooxidaci. Ta u některých vzorků vedla ke snížení pozdějšího vlivu použitého UV záření a jde patrně o důsledek zesíťování dané vrstvy parylenu. Pomocí AFM bylo potvrzeno, že reakce probíhající na vrstvách při simulaci atmosféry zvyšují jejich drsnost, a že po vystavení UV záření dochází u vrstev vystavených atmosféře Titanu za laboratorní i snížené teploty k silné degradaci povrchu. To se potvrdilo i při nanoindentaci, kde vrstvy bez vlivu sekundárního UV záření nevykazovaly zvýšení tvrdosti či pružnosti, zatímco po ozáření UV byly hodnoty téměř dvojnásobné a také jejich nejistoty se významně zvýšily. Silný degradační vliv použitého UV záření byl pozorován i pomocí SEM – tyto vzorky bylo téměř nemožné dobře změřit kvůli silnému nabíjení a in-situ viditelné deformaci použitým elektronovým svazkem.

Součástí práce byla i příprava nanočástic stříbra a mědi pro jejich pozdější cílené zabudování do parylenových vrstev. K přípravě nanočástic bylo využito výboje v kapalinách. Zatímco nanočástice stříbra byly kovové a sférického tvaru, u částic na bázi mědi byla pozorována jehlicovitá struktura a výrazná aglomerace. Povrch měděných částic nebyl kovový, ale byl tvořen oxidy a hydroxidy. Přímou aplikaci nanočástic do vrstev se nepodařilo realizovat.

8 ABSTRACT

Titan, a moon of the planet Saturn, is interesting to many researchers for its thick atmosphere, which, like its surface, is composed mainly of nitrogen (95%) and methane (5%) with various hydrocarbons, and thanks to the conditions that prevail on Titan, it is considered to be a model of Earth in the time before the origin of life. In order to be able to monitor the processes that take place on various space bodies, it is necessary to successfully transfer a space probe to them and thoroughly protect the electronics, which is affected by many adverse effects during takeoff, flight and landing, like thermal fluctuations, various radiation or the atmosphere of the space body to which the electronics may be exposed if the integrity of the probe shell is compromised (for example, in the case of landing modules).

Parylene layers are already used in space research, and the aim of this work is a deeper understanding of the changes of their mechanical, chemical and physical properties after their exposure to the simulated atmosphere of Titan and UV radiation.

Two thickness sets of parylene layers (2 and 6 μ m) were prepared, which were subsequently exposed to the influence of a simulated atmosphere with a methane content of 1, 3 and 5% – at laboratory and reduced temperatures (cooling with liquid nitrogen). In each set, the samples were always duplicated, thanks to which we obtained two sets of samples – the first was affected only by the conditions used in the simulation of atmospheric events on Titan (reaction products and the used discharge) and the second set, which was additionally degraded using UV radiation (possible influence of photons). The effect of such treatments was characterized using FTIR and other analytical methods. It turns out that even when exposed to the conditions of the simulated atmosphere, photooxidation occurs for most of the samples exposed to the mixture with the highest methane content. For some samples, this led to a reduction of a subsequent effect of applied UV radiation, which is probably the result of the parylene layer cross-linking. AFM confirmed that the reactions taking place on the layers during the simulation of the atmosphere increase their roughness, and that after exposure to UV radiation, the layers exposed to Titan's atmosphere at laboratory and reduced temperatures exhibit strong surface degradation. This was also confirmed during nanoindentation, where the layers without the influence of secondary UV radiation did not show an increase in hardness or elastic modulus, while after UV irradiation the values were almost doubled, and their uncertainties also increased significantly. The strong degradation effect of the applied UV radiation was observed by SEM as well - these samples were almost impossible to measure due to the strong charging and visible in-situ deformation by the used electron beam.

The work also included the synthesis of silver and copper nanoparticles for their later targeted incorporation into parylene layers. Nanoparticles were prepared by using electrical discharge in liquids. While the silver nanoparticles were metallic and spherical in shape, a nanowhiskers structure and significant agglomeration were observed for the copper-based particles; their surface was not metallic but formed of oxides/hydroxides. The direct application of nanoparticles into the parylene layers could not be implemented, yet.

9 PŘEHLED TVŮRČÍCH AKTIVIT

- HORÁK, J.; NIKIFOROV, A.; KRČMA, F.; BŘEZINA, M.; KOZÁKOVÁ, Z.; DOSTÁL, L.; KALINA, M. Synthesis of Ag and Cu nanoparticles by plasma discharge in inorganic salt solutions. *Nanotechnology Reviews* – odesláno
- BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; PEKÁREK, J.; TKACZ, J.; MENČÍK, P.; KRČMA, F. A novel technology for the corrosion protection of iron archaeological artefacts using parylene base removable bilayer. *JOURNAL OF CULTURAL HERITAGE*, 2020, roč. 42, č. 1, s. 28-35. ISSN: 1296-2074.
- KRČMA, F.; KOZÁKOVÁ, Z.; MAZÁNKOVÁ, V.; HORÁK, J.; DOSTÁL, L.; OBRADOVIC, B; NIKIFOROV, A; BELMONTE, T. Characterization of novel pin-hole based plasma source for generation of discharge in liquids supplied by DC non-pulsing voltage. *PLASMA SOURCES SCIENCE & TECHNOLOGY*, 2018, roč. 27, č. 6, s. 065001-1 (065001-15 s.). ISSN: 0963-0252.
- PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Vrstvy na bázi parylenu C a Laksilu pro konzervování archeologických nálezů. *Fórum pro konzervátory a restaurátory*, 2015, roč. 2015, č. 1, s. 66-68. ISSN: 1805-0050.
- KRČMA, F.; BLAHOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; GRAHAM, W.; GROSSMANNOVÁ, H.; HLOCHOVÁ, L.; HORÁK, J.; JANOVÁ, D.; KELSEY, C.; KOZÁKOVÁ, Z.; MAZÁNKOVÁ, V.; PROCHÁZKA, M.; PŘIKRYL, R.; ŘÁDKOVÁ, L.; SÁZAVSKÁ, V.; VAŠÍČEK, M.; VEVERKOVÁ, R.; ZMRZLÝ, M. Application of low temperature plasmas for restoration/conservation of archaeological objects. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, roč. 565, č. 1, s. 012012-1 (012012-10 s.). ISSN: 1742-6596.
- HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. Parylene C and SiOx bilayers for archaeological artefacts preservation. In *Potential Application of Plasma and Nanomaterials 2015, Book of Contributed Papers.* Brno: Masarykova univerzita, 2015. s. 33-36. ISBN: 978-80-210-8053-9.
- BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Corrosion Protection of Metallic Archaeological Artefacts Using Parylene Based Removable Barrier Coating. Proceedings of EUROCORR 2016. Montpelier: European Corrosion Society, 2016. s. 1-9.
- HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Hardcoating* of parylene protective layers. 6th Central European Symposium on Plasma Chemistry: Full Texts. Padova: Padova University, 2015. s. P-28-1 (P-28-7 s.) ISBN: neuvedeno.
- BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; KRČMA, F. Thin Barrier Films for Protection of Metallic Archaeological Artefacts. In *Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2014. s. 187-192. ISBN: 978-80-214-5078-3.
- HORÁK, J.; KRČMA, F.; PEKÁREK, J. Parylene C Thin Films as Anticorrosion Layers. In Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník příspěvků. Brno: FCH VUT, 2014. s. 236-241. ISBN: 978-80-214-5078-3.

- BALAŠTÍKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Protection by Deposition of Parylene and SiOx Thin Layers. In *Studentská* odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků. Brno: FCH VUT, 2012. s. 267-270. ISBN: 978-80-214-4644-1.
- KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; MENČÍK, P.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVÁ, D. Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects. In SPIG26 - Contributed Papers & Abstracts of Invited Lectures and Progress Reports. Beograd: 2012. s. 1-4. ISBN: 978-86-7031-242-5.
- KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; MENČÍK, P.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVÁ, D. Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects. In VII Conference Plasma Physics and Plasma Technology - Contributed papers. Minsk: 2012. s. 561-564. ISBN: 978-985-7055-01-2.
- BALAŠTÍKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Protection of Archaeological Artefacts by Deposition of Parylene and SiOx Thin Films. EUROCORR 2012 - Proceedings. Istanbul: 2012. s. 1331-1340.
- HORÁK, J.; MENČÍK, P.; PROCHÁZKA, M. Ochrana kovových artefaktů pomocí tenkých vrstev. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2012. s. 94-99. ISBN: 978-80-214-4644-1.
- KRČMA, F.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J. Parylene-Laksil removable bilayers for the metallic culture heritage objects conservation. 17th Joint Vacuum Conference Book of Abstracts. 2018. s. 149-150.
- HORÁK, J.; NIKIFOROV, A.; LEYS, CH.; CHAN, K.V.; KRČMA, F. Synthesis of metallic nanoparticles by electrical discharge in the liquid medium. EUROMAT 2017 Book of Abstracts. Thesaloniki: 2017. s. 1 (1 s.).
- HORÁK, J.; TÖRÖKOVÁ, L.; MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; MASON, N.J.; MATEJČÍK, Š. Optical Emission Spectroscopy of Atmospheric Glow Discharge Generated in Nitrogen-Methane Gaseous Mixtures. From star and planet formation to early Life. Book of Abstracts. Vilnius: 2016. s. 1 (1 s.). ISBN: neuvedeno
- HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Hardcoating* of parylene protective layers. 6th Central European Symposium on Plasma Chemistry: Scientific Program & Book of Abstracts. Padova: Padova University, 2015. s. 93-93. ISBN: 978-88-6938-045-7.