



1949

Vékonyrétegek pára- és gázáteresztésének vizsgálata

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Kovács Réka Lilla

Témavezető:

Prof. Dr. Erdélyi Zoltán

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2022

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskola Szilárdtestfizika és Anyagtudomány programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából. Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2022.

Kovács Réka Lilla

Doktorjelölt

Tanúsítom, hogy Kovács Réka Lilla doktorjelölt 2017-2022 között a fent megnevezett Doktori Iskola Szilárdtestfizika és Anyagtudomány programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2022.

Prof. Dr. Erdélyi Zoltán

Témavezető

Vékonyrétegek pára- és gázáteresztésének vizsgálata

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a Fizika tudományágban

Írta: Kovács Réka Lilla okleveles anyagkutató

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Szilárdtestfizika és Anyagtudomány programja keretében

Témavezető: Prof. Dr. Erdélyi Zoltán

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2022.

Tartalomjegyzék

Jelölésjegyzék.....	1
1. Bevezetés és célkitűzések	4
2. Irodalmi előzmények	6
2.1. <i>Diffúzió, Fick törvényei</i>	6
2.2. <i>Műkincsvédelemben használt bevonatok</i>	7
2.3. <i>Diffúziós pára- és gázzáró rétegek</i>	9
2.3.1. <i>Vékonyrétegek mechanikai stabilitása</i>	11
2.4. <i>Transzportparaméterek mérési módszerei</i>	16
3. Anyagok és módszerek	21
3.1. <i>Akril alapú vékonyréteg-bevonatok előállítása</i>	21
3.2. <i>Oxid vékonyrétegek építése – Atomi rétegleválasztás</i>	23
3.3. <i>Polimer felszínének változása plazmakezelés hatására</i>	27
3.4. <i>Páraáteresztő képesség meghatározása</i>	28
3.5. <i>Oldékonyság meghatározása</i>	30
3.6. <i>Korróziós vizsgálat</i>	30
3.7. <i>Gázáteresztő képesség meghatározása</i>	31
3.8. <i>Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)</i>	34
3.9. <i>Számítógépes szimuláció az oxidrétegben jelen lévő hibák áteresztést módosító hatásának becslésére</i>	37
3.10. <i>Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)</i> .	40
4. Akril alapú szerves vékonyréteg-bevonatok páraáteresztő kéességének vizsgálata – Eredmények.....	45
4.1. <i>Permeáció membránon keresztül</i>	45
4.1.1. <i>Permeabilitás, áteresztő képesség</i>	46
4.1.2. <i>Oldékonyság</i>	49
4.1.3. <i>Diffúziós együttható</i>	50
4.2. <i>Eredmények</i>	51

5. Oxid vékonyrétegek gázáteresztő képességének vizsgálata– Eredmények.....	60
5.1. <i>Plazmakezelés hatása a polimer hordozóra</i>	60
5.2. <i>Flexibilis polimer hordozókra előállított oxid vékonyrétegek repedéseinek hatása a gázáteresztésre</i>	70
5.2.1. <i>Módszerfejlesztés</i>	70
5.2.2. <i>Eredmények</i>	73
6. Összefoglalás	93
7. Summary	97
Köszönetnyilvánítás	101
Publikációs jegyzék.....	103
Irodalomjegyzék.....	105

Jelölésjegyzék

Rövidítések:

AFM	Atomerő mikroszkópia
ALD	Atomi rétegleválasztás
ATR	Csillapított teljes visszaverődés
ATR-FTIR	Csillapított teljes visszaverődéses-Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
BTA	Benzotriazol
CO ₂ TR arány	CO ₂ gázáteresztő képesség arány
CVD	Kémiai gőzfázisú leválasztás
EDS	Energiadiszperzív röntgenspektrometria
EIS	Elektrokémiai impedancia spektroszkópia
FIB/SEM	Fókuszált ionnyalábbal felszerelt pásztázó elektronmikroszkóp
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
GTR	Gázáteresztő képesség
HPP	Nagynyomású kezelés
HSPEN	Hőstabilizált polietilén-naftalát
HTO	Tríciált víz
INCRA	Nemzetközi Rézkutató Szövetség
LDPE	Alacsony sűrűségű polietilén
MAP	Módosított atmoszférájú csomagolás
MSC	Multiplikatív szóródási korrekció
OLED	Szerves fénykibocsátó dióda
OTR	Oxigénáteresztő képesség
PEALD	Plazma segített atomi rétegleválasztás
PET	Polietilén-tereftalát
PC	Főkomponens
PCA	Főkomponens-elemzés
PDMS	Poli-dimetil-sziloxán
PVD	Fizikai gőzfázisú leválasztás
RH	Relatív páratartalom
SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia
TFE	Vékonyfilm tokozás
TMA	Trimetil-alumínium
TR arány	Áteresztő képesség arány

WVTR Vízpáraáteresztő képesség

Jelölések:

a	A hordozó vastagságával és a hibák geometriájával összefüggő tényező
A	Membrán felülete
A_d	Vékonyrétegben jelen lévő egyetlen hiba területe
d	Membrán teljes vastagsága
D	Diffúziós együttható
d_i	i -edik almembrán vastagsága
d_l	Vékonyréteg vastagsága
d_s	Hordozó vastagsága
D_i	i -edik almembrán diffúziós együtthatója
D_s	Hordozóban mérhető diffúziós együttható
D_0	Preexponenciális tényező
E	Effúziós (arányossági) tényező
E_q	Diffúzió aktiválási energia
η	Tűhibák sűrűsége
η_0	Preexponenciális faktor a tűhibák sűrűségét megadó összefüggésben
j	Időegység alatt felületegységen áthaladó részecskék száma, atomi áramsűrűség
j_d	Hibán keresztül áthaladó részecskék száma, atomi áramsűrűség
j_i	i -edik almembrán keresztüli atomi áramsűrűség
j_s	Réteg nélküli hordozón keresztül áthaladó részecskék száma, atomi áramsűrűség
k	A hibaeloszlás véletlenszerűségével összefüggő tényező
L	Hibák átlagos távolsága
m	Permeálódó részek molekulatömege
M_∞	Membrán tömegváltozása a gáz/gőzmolekulák abszorpciója miatt
n	Kompozit membránban almembránok száma
N_d	A vékonyrétegben jelen lévő összes hibák száma
p	Parciális nyomás
Δp	Teljes (kompozit) membrán két fala közti parciális nyomások különbsége
Δp_i	i -edik almembrán két fala közti parciális nyomások különbsége
p_e	Adott hőmérséklethez tartozó telítési vízgőznyomás

p_1	Permeálódó anyag parciális nyomása a membrán magas koncentrációjú oldalán
p_2	Permeálódó anyag parciális nyomása a membrán alacsony koncentrációjú oldalán
p_3	A hordozó/oxid vékonyréteg esetén a hordozó oxiddal ellentétes oldalán mérhető tesztgáz parciális nyomás
P	Permeabilitás
P_i	i -edik almembrán permeabilitása
P_l	Vékonyréteg permeabilitása
P_s	Hordozó permeabilitása
P_0	η_0 -al arányos tényező
Q	Gázmennyiség áram
Q_l	Vékonyrétegen keresztüli gázmennyiség áram
Q_{1D}	Réteg nélküli hordozón, A_d területen keresztüli gázmennyiség áram
r_0	Tűhiba sugara
R	Moláris gázállandó
RH_1	Relatív páratartalom a membrán magas koncentrációjú oldalán
RH_2	Relatív páratartalom a membrán alacsony koncentrációjú oldalán
q	Térfogategységben lévő részecske szám (koncentráció)
q_l	Vékonyrétegben oldódott molekulák térfogati koncentrációja
q_s	Hordozóban oldódott molekulák térfogati koncentrációja
q_1	Permeálódó anyag felületi koncentrációja a membrán magas koncentrációjú oldalán
q_2	Permeálódó anyag felületi koncentrációja a membrán alacsony koncentrációjú oldalán
Δq_i	i -edik almembrán két fala közti koncentráció különbség
S	Oldékonyság
S_i	i -edik almembrán oldékonysága
S_l	Vékonyréteg oldékonysága
S_s	Hordozó oldékonysága
T	Abszolút hőmérséklet
θ	Vékonyrétegben jelen lévő hibák területhányada
v	Membrán osztérfogata
w	Repedés szélessége
ΔW	A membránon átjutott molekulák tömege

1. Bevezetés és célkitűzések

A vékonyrétegek vízpára- és gázdifúziós paramétereinek meghatározására irányuló kutatásoknak kiemelkedő jelentősége van a csomagolástechnikában, állagmegőrzésben, flexibilis elektronikai eszközök tokozásában, új generációs áramforrások, tüzelőanyag-cellák fejlesztésében [1-3]. A csomagolóanyagok felszínére épített vékonyrétegek javíthatják azok áteresztési jellemzőit, melynek nyomán nagyobb hatásfokú lesz a csomagolt termék degradáció elleni védelem. Segítségükkel növelhető a nagy hozzáadott értékű termékek polcállósága, kitolható a gyógyszerek, egészségügyi termékek, élelmiszerek lejáratí ideje, alkatrészek, berendezések élettartama [4]. A bevonatok jelentős szerephez jutnak a különleges értéket képviselő kulturális örökségek, műkincsek megóvásának tárgykörében is [5]. A vékonyrétegek és azokkal bevont hordozók vízpáraáteresztő képességének (WVTR), illetve gázáteresztő képességének (GTR) ismerete nélkülözhetetlen a funkcionális bevonatok, rendszerek tervezésénél [6].

A fém-oxid, fém-nitrid, karbid filmek alkalmasak hőmérsékletre érzékeny polimer hordozók bevonására [7-9]. Ezen anyagok közül jelentős potenciállal rendelkezik az atomi rétegleválasztással (ALD) előállított vékony oxidok csoportja, köszönhetően széles spektrumú felhasználásuknak, valamint az alacsony beruházási és előállítási költségeknek az egyéb rétegleválasztási technológiákhoz viszonyítva [10-13]. Ezek nyomán kutatómunkám egyik alapját ALD berendezéssel flexibilis polimer hordozóra épített alumínium-oxid (Al_2O_3) rétegszerkezetek vizsgálata képezi. Bizonyos polimerek (pl.: poliolefinek) esetén azok alacsony felületi energiája kedvezőtlen a rétegépülés szempontjából, a rétegleválasztás előtt aktiválásra, módosításra szorulnak annak érdekében, hogy megfelelő adhézióval rendelkező filmet állíthassunk elő azok felületén, javítva ezzel a bevonat mechanikai stabilitását. Az aktiválás megvalósításának egyik lehetősége a felület plazmakezelése. Az így kialakult felület karakterizálása kiegészítve a bevonat mechanikai analízisével lehetőséget nyújt az adott alkalmazásban a legoptimálisabb rétegleválasztási eljárás kidolgozására, kiemelkedő minőségű hordozó/vékonyréteg rendszerek előállítására [4].

A levegő páratartalma nem csupán a csomagolással védett termékek esetében vezethet gyors állagromláshoz, hanem befolyásolja a fémek korrózióját, sók, szerves anyagok hidrolizációját, mely kárt okozhat a műkincsek (fém, fa, kő, szövet stb.) esetében is [14-16]. A restaurációs

gyakorlatban a Paraloid B44, Paraloid B72 és Incralac akril alapú műgyanta bevonatokat rendszeresen alkalmazzák az utóbbi folyamatok kiküszöbölésére, a korrózió lassítására [17]. Noha ezen anyagok, „referenciaként” szolgálnak újabb műgyanták alkalmazásba történő bevezetése során, átfogó, részletekre kiterjedő adatok nem elérhetőek vízpára diffúziós sajátosságaikról [18]. Ennél fogva kutatásaim másik kiindulópontját a Paraloid B44, Paraloid B72 és Incralac bevonatok áteresztési paramétereinek meghatározása jelenti.

A vizsgálatok során a következő célokat tűztem ki:

- Akril alapú bevonatok páraáteresztésének, diffúziós paramétereinek meghatározása.
- Plazma segített atomi rétegleválasztó berendezést (PEALD) közvetett (remote) plazma módban működtetve flexibilis polimer hordozó felületének különböző idejű, eltérő gázokkal végzett plazma aktiválása, felszíni változások vizsgálata.
- Atomi rétegleválasztó berendezéssel flexibilis polimer hordozóra felvitt, különböző vastagságú Al_2O_3 rétegek gázáteresztési tulajdonságainak vizsgálata.
- Eszköz és mérési módszer fejlesztése ezen oxidrétegek kontrollált módon, gázáteresztés méréssel összekötött in-situ repesztésére irányulóan.
- Az oxidokban repesztés hatására kialakult hibák gázáteresztésre gyakorolt hatásának feltárása.

Dolgozatom első részében egy szakirodalmi áttekintést adok az értekezés témáját érintő korábbi elméleti és kísérleti eredményekről. Ezek után bemutatom az alkalmazott kísérleti és számítási módszereket, majd pedig ismertetem és értelmezem az eredményeimet. Végül a dolgot egy magyar és egy angol nyelvű összefoglalóval zárom.

2. Irodalmi előzmények

A fejezetben röviden áttekintem a doktori munkám alapját adó szakirodalmat. A szakaszt a diffúzió általános leírásával vezetem be, majd írok a műkincsvédelemben használt vékonyfilmek típusairól, jellemzőiről. Ezek után szót ejtek polimerek felületére felvitt, diffúziós pára-és gázzáró rétegek jelentőségéről, előállításuk módjairól, különös tekintettel az általam is használt atomi rétegleválasztással előállított filmekre. A rétegek flexibilitása számos gyakorlati megközelítésben kap szerepet, így bemutatom a vékonyrétegek mechanikai stabilitásának meghatározására irányuló technikákat, végül a fejezet végén a filmekben keresztül zajló anyagtranszport mérés technikai alapjait, lehetőségeit veszem sorra.

2.1. Diffúzió, Fick törvényei

A diffúzió matematikai leírásának alapjait Dr. Adolf Fick fektette le 1855-ben [19, 20]. Fick I. törvénye, mely analóg Fourier hővezetési egyenletével, valamint az elektromos vezetésre vonatkozó Ohm törvénnyel, a következő alakban írható fel egy izotróp anyagra (a koncentráció csak x irányban változik):

$$j = -D \frac{\partial \varrho}{\partial x} \quad (2.1)$$

ahol j az időegység alatt felületegységen áthaladó részecskék száma, D a diffúziós együttható, ϱ a térfogategységben lévő részecskék száma (koncentrációja), x pedig a helykoordináta. A negatív előjel azt fejezi ki, hogy a részecskeáram mindig a nagyobb koncentrációjú hely felől a kisebb koncentrációjú hely felé irányul. Az összefüggés tehát az atomi áramsűrűség helyfüggéséről ad információt, időfüggéséről nem. Felhasználva az első, valamint az anyagmegmaradás törvényét, mely

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} - \operatorname{div} j = 0 \quad (2.2)$$

megkapjuk Fick II. törvényét, mely hely- és koncentráció-független diffúziós együttható esetében az alábbi alakban írható:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

Matematikai szempontból a (2.3) egyenlet egy másodrendű, lineáris parciális differenciálegyenlet. Utóbbihoz meghatározott kezdő és

határfeltételek esetén létezik analitikus megoldás, azonban bizonyos esetekben csak numerikus módszerekkel oldható meg [21, 22].

2.2. Műkincsvédelemben használt bevonatok

Hazánk kulturális örökségének védelme fontos feladat, melyre az anyagvizsgálati módszerek, felületkezelési technológiák fejlődésével egyre szélesebb körű lehetőségek adódnak. A restaurálás egy olyan összetett tevékenység, mely művészettörténeti és természettudományi ismereteket egy közös cél, a műtárgy szerkezetének, összetételének feltárása, állagának helyreállítása, megóvása érdekében alkalmazza [5, 15-18].

A földfelszínen található műkincsek közvetlen környezetét (általában) levegő alkotja, ezért lassú tönkremenetelük okát a hőmérséklet, páratartalom, szennyezőanyag tartalom ingadozásában, a levegő és műtárgy anyagainak kölcsönhatásában kell keresnünk. Az eltérő anyagok más-más sebességgel és módon reagálnak a változásokra. A tartósan magas relatív páratartalom (60-65% és e fölött) kedvez a fémek korróziójának, a kerámiák, kövek, festékek vízdoldható sóit mobilizálhatja. A vízfelvétel által okozott térfogat növekedés káros lehet a kialakuló belső feszültségek miatt, valamint hozzájárulhat a műtárgy biodegradációjához, melyet az elszaporodó gombák, baktériumok okozhatnak. Ugyanakkor a tartósan alacsony páratartalom (30-35% és ez alatt) segíti a sók felületen történő kiválását, továbbá az anyag kiszáradása zsugorodást, töredeződést, szerkezeti tönkremenetelt eredményezhet [23, 24].

A műkincsvédelemben használt vékonyfilm bevonatok feladata a fenti káros hatások megakadályozása, mérséklése [17, 25-27]. A műtárgy összetétele (fa, fém, üveg, kerámia, papír, vászon, kő stb.), fizikai elhelyezkedése (kültéri, beltéri) valamint megjelenésére vonatkozó kritériumok pl.: színváltozás, kifényesedés elkerülése, korlátozzák a lehetséges bevonatok anyagi minőségét, a felvitt réteg vastagságát [28, 29]. Az alkalmazott védőrétegeket leggyakrabban valamilyen polimert vagy polimerek keverékét tartalmazó oldatból – mely lehet vízbázisú is – vagy oldószermentes technikákkal alakíthatják ki a műkincs felületén [30, 31]. Ezekhez keverhetnek egyéb pigmenteket, melyekkel színezhető a bevonat, valamint bizonyos esetekben korrózióvédelmi funkciókat is betöltenek, nanorészecskéket, töltőanyagokat pl. mészipor, agyag, adalékanyagokat, melyek a film fizikai-kémiai jellemzőit módosítják (tixotróp, felületaktív, biocid, UV-abszorbens, korróziógátló anyagok) [29-34]. A tárgy mérete, alakjának bonyolultsága befolyásolja az alkalmazott bevonási technikát,

mely a restaurációs gyakorlatban ecsettel történő felvitelt, bemártást vagy szórást jelent. Ezek mellett a réteg tartósságát, sugárzáselnyelő képességét, rugalmasságát, reverzibilitását, a bevonás költségeit, a műgyanta fizikai-kémiai stabilitását figyelembe véve választják ki az adott célnak leginkább megfelelőt [35-37].

A restaurációban, konzerválásban gyakran alkalmazott szintetikus anyagok a poliolefinok, polivinilek, poliakrilátok, poliészterek, poliamidok, polimetakrilátok, poliuretánok csoportjaiba sorolhatók [38]. Az akrilátok családjába tartozó Paraloid B44, Paraloid B72 műgyantákat bevonatként, szilárdítószerként vagy ragasztóként is alkalmazzák a restaurációs gyakorlatban. Relatív stabilitásuk, átlátszóságuk, mechanikai ellenállásuk és reverzibilitásuk alkalmassá teszi őket fém, kő, fa, üveg vagy kerámia műkincsek kezelésére egyaránt. Az új lakkok, műgyanták alkalmazásba történő bevezetése során ezek, mint „referencia” szolgálnak, ugyanakkor a restaurátorok körében népszerűségük manapság is töretlen [38, 39].

Az Incralac elnevezésű vegyület az 1960-as években került kifejlesztésre a Nemzetközi Rézkutató Szövetség (INCRA) által indított kutatások nyomán. Összetételének alapját a Paraloid B44 képezi, kiegészítve a benzotriazol (BTA) nitrogéntartalmú heterociklusos aromás vegyülettel, mely hatékony korróziógátló szernek bizonyult számos fém és ötvözetek esetén a nemkívánatos felületi elváltozások megakadályozására [40].

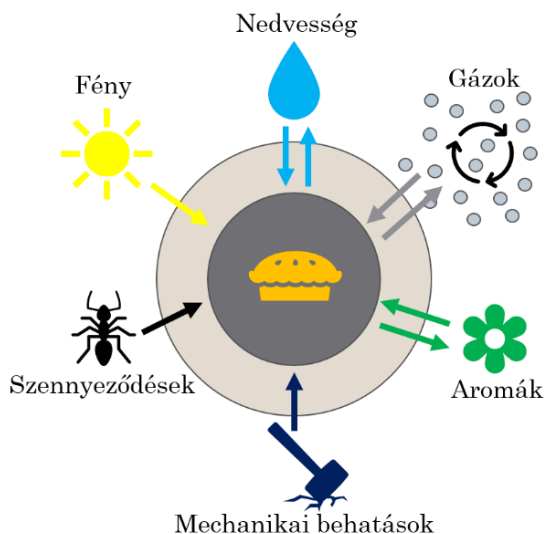
Bevonatok minősítésére az irodalomban gyakran szabványokra alapozott korróziós vizsgálatokat alkalmaznak. A korrózív környezetben végrehajtott elektrokémiai impedancia spektroszkópiás (EIS) kísérletek segítségével megfigyelhető a fém/bevonat rendszerben fellépő kémiai és elektrokémiai folyamatok mechanizmusa. A korróziós termékek összetételének elemzése, a korrózió következtében kialakult felületi morfológia mikroszkópiás vizsgálata nagymértékben hozzájárul a változások kvantitatív jellemzéséhez [16, 17, 26-35].

A rétegek hatékonyságának elemzésére olyan jelenségek vizsgálata is alkalmas, amelyek közvetlenül kapcsolódnak a védelemi funkciókhoz. Ebben a megközelítésben kiemelkedő jelentőséggel bír a réteg permeabilitása, páraáteresztő képessége. Ezen mennyiségek vizsgálata lehetővé teszi, hogy tudományos szempontból is összehasonlíthassuk, értékelhessük a bevonó anyagok adott környezeti feltételek mellett fellépő hatékonyságát [16, 17, 35, 36].

2.3. Diffúziós pára- és gázzáró rétegek

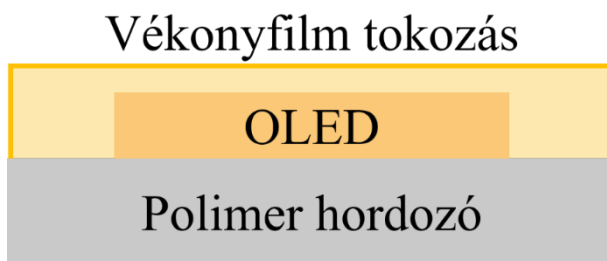
A csomagolás célja a termékek mennyiségének és minőségének megóvása kémiai, fizikai, biológiai károkkal szemben a gyártástól, termeléstől kezdve az elosztáson, szállításon keresztül a rendeltetésszerű felhasználásig [41]. A fogyasztók igényeinek megfelelően számos nanotechnológiai újítás került bevezetésre a csomagolástechnikába, így megteremtve az aktív és intelligens csomagolás fogalomrendszerét. Ezen új anyagok segítségével szabályozható az oxigén (O_2), szén-dioxid (CO_2) és vízgőz jelenléte a becsomagolt termék közvetlen környezetében (2.1. ábra), valamint gátolható a mikroorganizmusok megjelenése és szaporodása a csomagoláson belül [2, 42, 43].

A polimer alapú rendszerek térhódításának kedvez azok alacsony előállítási költsége, jó alakíthatósága, sokoldalú használhatósága, az előállított csomagolás kis tömege. Hátrányuk azonban, hogy bizonyos alkalmazásokhoz túl magas a pára- és gázáteresztésük, továbbá fosszilis nyersanyagokra épülő előállításuk fenntarthatósági kérdéseket is felvet. Előbbi probléma kiküszöbölésére vezették be a flexibilis anyagok felületére leválasztott diffúziós pára és gázzáró rétegeket, melyek azon túl, hogy lassítják a termék degradációját, akár a csomagolás mechanikai jellemzőit is javíthatják, antiszeptikus hatásokat is kifejezhetnek [44-48].



2.1. ábra: A csomagolás főbb funkciói: gázok, vízpára, élelmiszerek esetén aromák áramlásának szabályozása, szennyeződések, elektromágneses sugárzások, mechanikai behatások elleni védelem [41].

A minket körülvevő világ utóbbi évtizedekben megfigyelhető fejlődésének egyik kulcsát a tranzisztorok miniaturizálása jelentette, melyhez nélkülözhetetlen volt a vékonyrétegek integrálása a technológiába. Napjaink elektronikájának központi célkitűzése a flexibilitás, hajlíthatóság. A szerves fénykibocsátó diódák (OLED) műanyag hordozófelületbe integrálva feltekerhető kijelzők gyártására is alkalmasak [49, 50]. Előnyük az egyéb fényforrásokkal szemben a gyorsabb válaszidő, az alacsonyabb tömeg, a hosszabb élettartam, a jobb energiahatékonyság és fényerő, valamint az alacsonyabb gyártási költség. Hátrányuk, hogy a szerves anyag vízpára és oxigéngáz hatására oxidációra, kristályosodásra hajlamos, mely degradációhoz vezet [51]. Ennek kiküszöbölésére alacsony áteresztésű vékonyfilm tokozást (TFE) alkalmaznak, mint záróréteg (2.2. ábra). Ezen bevonatok képesek biztosítani a dióda megfelelő működéshez szükséges 10^{-6} g m⁻² nap⁻¹ határnál kisebb WVTR, valamint 10^{-3} cm³ m⁻² nap⁻¹ értéknél kisebb oxigénáteresztő képesség (OTR) értéket [52-54].



2.2. ábra: *Flexibilis polimer hordozóra épített OLED vékonyfilm tokozással [50].*

A leggyakrabban használt diffúziós zárórégeket kémiai vagy fizikai gőzfázisú módszerekkel állítják elő a hordozó felületére. Kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD) esetén a vékonyréteg anyagát gáz, vagy gőzfázisba viszik, ebbe merítik a bevonandó anyagot. A reakció aktiválása termikusan, plazma segített módon, vagy fénnel is történhet. A reagens gáz adagolásával szabályozható a leválasztott rétegek sztöchiometriai aránya, valamint a prekursorok változtatásával egyidejűleg több vegyület, akár multiréteg szerkezetek előállítás is lehetséges. A leválasztott rétegek nagy tisztaságúak, jól kötődnek a hordozóhoz, bonyolult geometriájú (pl. porózus, szálas) munkadarabokon is viszonylag homogén réteg képződik [55]. CVD alkalmazásával bevonatok széles skálája létrehozható, fémeken, félvezetőkön, szupravezetőkön, szigetelőkön át egészen a szerves polimer alapú anyagokig [56-59].

A fizikai gőzfázisú rétegleválasztás (PVD) körébe tartozik a vákuum párologtatás, a katód és magnetronos porlasztás. Előbbi esetében a párologtatandó tömbanyagot atomjaira bontjuk direkt fűtéssel, elektronbombázással vagy lézerrel. A párolgott részek a vákuumban (legalább 10^{-4} mbar) a hordozóig áramlik, majd annak felületén kondenzálódnak. Porlasztás során a vékonyréteg forrása egy ionbombázásnak kitett céltárgy (target). Az ionokat az ionbombázáshoz rendszerint egyenáramú gázkisülésből nyerik. A gáz ionok pozitív töltésük révén a negatív elektromos potenciálra kapcsolt céltárgy irányában gyorsulnak és onnan semleges részecskéket löknek ki, amelyek lecsapódnak a hordozón. A módszer alkalmas vegyületek, szigetelő filmek előállítására is [60, 61].

Az atomi rétegleválasztás (ALD) kémiai rétegelőállítási módszer, melynek segítségével a diffúziós zárórég vastagságát és összetételét akár atomi szinten lehet szabályozni. Terjedése a félvezetőiparban az 1990-2000 közötti években indult, majd sokoldalúságának köszönhetően napjainkig az egyik vezető vékonyfilm előállítási technika; szerepet kap a szenzorok, tüzelőanyag cellák, napelemek, katalízis, nanobevonatok, kijelzők, fényforrások, nanokompozitok, különféle nanoeszközök területén egyaránt [62-66].

Számos, gyakorlati szempontjából fontos polimer hordozó vízpára- és gázdifúziós paramétereit módosították, javították ALD zárórétegek leválasztásával [67-71]. A leggyakrabban alkalmazott, széles körben kutatott filmek közé tartozik az Al_2O_3 és a titán-oxid (TiO_2) melyeket önmagukban különböző vastagságokban, vagy azokat egymásra rétegezve, laminátumként is előállítanak a nagyobb hatásfokú vízpára- és gázzárás érdekében [72-77]. Multiréteg szerkezet létrehozható egyéb oxid pl.: cink-oxid (ZnO), cirkónium-oxid (ZrO_2), szilícium-oxid (SiO_2); nitrid pl.: titán-nitrid (TiN), szilícium-nitrid (SiN) akár szerves polimer rétegek közbeiktatásával (Vitex technológia) is [78-88].

2.3.1. Vékonyrétegek mechanikai stabilitása

A rétegekben leválasztásuk során, elsősorban a hordozó felületén lévő apró szennyeződések miatt kialakulnak bizonyos folytonossági hibák, melyeket alakjuk, pontszerű kiterjedésük miatt tűhibáknak (pinhole-oknak) nevezünk [71]. Az előállítás, felhasználás során a létrehozott szerkezetek külső mechanikai igénybevételnek (hajlítás, megnyúlás stb.) vannak kitéve, melynek hatására a flexibilis hordozóra leválasztott rideg

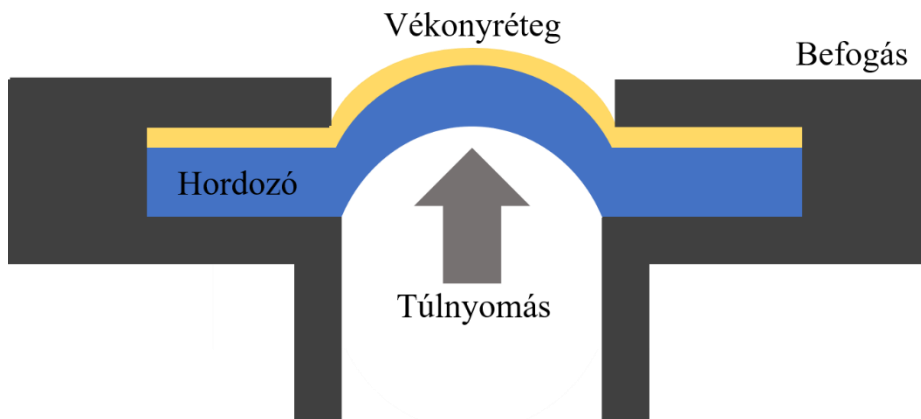
bevonatokban repedéshálózat alakul ki, delamináció léphet fel. Ezek a hibák diffúziós rövidzárként működnek, rajtuk keresztül az anyagtranszport nagyságrendekkel gyorsabb, nagyobb lehet, mint repedésmentes állapotban [79]. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy a záróréteggént alkalmazott vékonyrétegek szobahőmérsékleten gázmolekulák számára csupán a folytonossági hiányosságokon, hibákon keresztül átjárhatóak. Groner és munkatársai az elsők között mutattak rá, hogy az oxidok mechanikai stabilitása központi szerepű, ha megfelelő védelmi funkcióval rendelkező bevonatot szeretnénk előállítani. Munkájuk során ALD berendezés segítségével egy polietilén-tereftalát (PET) palackot 36 nm Al_2O_3 filmmel fedtek be, majd a bevont palackot CO_2 gázzal töltötték meg. Tömegspektrométer segítségével vizsgálták a CO_2 veszteséget az eltelt idő függvényében, vagyis a rendszer CO_2 áteresztését. Kísérletei eredményeik alapján úgy vélték, hogy az oxidrétegen megjelenő repedéshálózat növeli meg a gázvesztiséget, negatív hatást gyakorolva ezzel a diffúziós záróréteg hatékonyságára [89].

A flexibilis kijelzőkben használatos OLED-k esetén a védelmi funkciókat betöltő vékonyréteg mechanikai károsodásának megelőzése kulcsfontosságú az eszköz élettartamnak optimalizálása érdekében. Az irodalomban számtalan megközelítést alkalmaznak a záróréteg ellenállásának növelésére, például szerves és szervetlen rétegek kombinálása, a működés során termelődő, káros hő elvezetésére szolgáló fém rétegek közbeiktatása, hajlító igénybevételek esetén a neutrális réteg diffúziós zárórétegbe pozicionálása [90-94]. A kialakított szerkezetek megbízhatóságának feltárása érdekében szükséges, hogy a végrehajtott vizsgálatok a végső felhasználás során fellépő terhelések hatását imitálják [79].

A mechanikai igénybevételek nem csupán a flexibilis elektronikában jelentenek anyagtervezési kihívást. A kíméletes élelmiszer-feldolgozási lehetőségek közé tartozik a nagy hidrosztatikus nyomású technológia (HPP). A nagy hidrosztatikus nyomású (100-900 MPa) kezelés alatt a flexibilis csomagolóanyag jelentős deformációt szenved el, mely módosíthatja pára- és gázáteresztését [95-99]. Galotto és kutatócsoportja számos kísérletben bizonyította, hogy rideg fém, illetve oxid réteget tartalmazó csomagolóanyagok HPP hatására veszítenek mechanikai ellenállásukból, a diffúziós zárórétegek hatékonyságukból, melynek kiváltó okaként a filmekben kialakult repedéshálózatot, a réteg delaminációját jelölik meg [100-102]. Módosított atmoszférájú csomagolást (MAP) alkalmaznak romlandó áruk (húsok, tejtermékek,

zöldségek, gyümölcsök, feldogozott élelmiszerek) eredeti frissességének, összetételének megőrzése céljából. MAP tartósítás esetén a levegő eltávolítása után a csomagba meghatározott összetételű gázkeveréket juttatnak, mely általában CO_2 , O_2 mellett nitrogén (N_2), argon (Ar) és szén-monoxid (CO) gázokat tartalmaz. A gázkeverék segítségével gátolható bizonyos mikrobiológiai organizmusok szaporodása, kivédhetőek kedvezőtlen biokémiai hatások, például vitaminok bomlása, zsírok és pigmentek oxidációja. A gázok eltávolítása, cseréje a csomagolóanyag alakváltozásával jár, melynek szintén hatása lehet annak áteresztési paramétereire, befolyásolva ezzel a termék eltarthatóságát [103-106].

A vékony, diffúziós záróréteggént alkalmazott filmek mechanikai tulajdonságainak meghatározására, a repedések vizualizálása, jellemzése, a hibák áteresztésre gyakorolt hatásának feltárása összetett folyamat. A réteg tönkremenetelének módja, a delamináció, repedések, gyűrődések megjelenése nagyban függ a hordozó anyagától, fizikai jellemzőitől (Young-modulus, Poisson-szám, hőtágulási együttható), a réteg adhéziójától, kohéziójától [107]. Utóbbiak feltárására gyakran egy- és kéttengelyű húzóvizsgálatokat használnak [108-114]. Egytengelyű húzóvizsgálat során elsőként a terhelés irányára merőleges, egymással párhuzamos repedések jelennek meg és terjednek a rétegben. Az alakváltozás előrehaladtával a Poisson összehúzódás miatt felboltozódások, a húzás irányával párhuzamos repedések is kialakulnak. Adott megnyúlás értéknél a repedések sűrűsége elér egy telítési értéket, mely a határfelületi nyírószilárdságáról, vagyis a réteg adhéziójáról nyújt információt [115, 116]. Vékonyfilmekkel bevont flexibilis polimerek kéttengelyű húzóvizsgálata megvalósítható egy megfelelő befogóba való rögzítéssel, majd kontrollált túlnyomás alkalmazásával (2.3. ábra). A deformálódott membrán félgömb alakot vesz fel, mérve a kihajlást a túlnyomás értékének függvényében a meghatározható az anyag törési szilárdsága, mérhető a rétegben jelenlévő maradófeszültség [111, 117-119]. A rendszerben kialakult feszültség állapot hűen tükrözi a technikai folyamatokban, felhasználások során fellépő igénybevételek hatását a záróréteg stabilitására.



2.3. ábra: Kéttengelyű húzóvizsgálat a bevont hordozó kontrollált túlnyomásával [119].

Hajlítóvizsgálatok esetén a vékonyfilmmel bevont hordozót bizonyos sugárban meghajlítják, majd megszüntetik a deformációt. A folyamatot többször, akár százas, ezres ciklusszámban megismételve a réteg megreped. Az alkalmazott hajlítási paraméterek és a tönkremenetelhez szükséges ciklusszám segítségével fontos technikai jellemzők adhatók meg [112].

Egy másik, mechanikai jellemzők meghatározására alkalmas technika a nanokeménység mérés. A számítógép által vezérelt mérőműszerek két egységből épülnek fel, a terhelést szabályozó és a benyomódást mérő elektromechanikus részből. Mérés során a számítógép folyamatosan rögzíti az aktuális terhelőerőt és a hozzá tartozó benyomódási mélységet az idő függvényében, amiből az anyag keménysége, Young-modulusa is meghatározható, illetve a képlékeny deformáció folyamata is nyomon követhető az erő-mélység görbe alapján [113].

A deformációk hatására a rétegben kialakult repedéshálózat megfigyelésére, jellemzőinek vizsgálatára pásztázó elektronmikroszkópiát (SEM), atomerő mikroszkópiát (AFM), optikai megoldásokat pl. fluoreszcens jelölő festékeket – melyek szelektíven kapcsolódnak a repedések alatt lévő polimerhez – és akusztikus emissziós méréseket egyaránt alkalmaznak [120-123]. Jen és munkatársai hőstabilizált polietilén-naftalát (HSPEN) hordozóra ALD-vel épített Al_2O_3 rétegek kritikus húzó és nyomószilárdságát vizsgálták, amely értékek mellett a rétegben megindul a repedések kialakulása, terjedése. A kialakult repedésszerkezetekben a maximális (telítési) repedés sűrűséget

mikroszkópiás módszerekkel tárták fel. Eredményeik rámutattak, hogy a rétegvastagság csökkenésével a kritikus húzószilárdság értéke és töréssűrűség $(1/d_l)^{1/2}$ szerint alakul, ahol d_l az oxidréteg vastagsága, a kritikus nyomószilárdság is nagyobb a vékonyabb Al_2O_3 esetében. Ezek alapján a kisebb vastagsággal rendelkező filmek preferáltak azokon a területeken, ahol a réteg mechanikai igénybevételnek van kitéve, ugyanakkor a rétegvastagság csökkentésének határt szab az gázáteresztés növekedése mely bizonyos esetekben szintén kulcsfontosságú mennyiség [120].

Bizonyos polimerek (pl.: poliolefinok) esetén azok alacsony felületi energiája kedvezőtlen a rétegépülés szempontjából, a rétegleválasztás előtt funkcionálisra szorulnak annak érdekében, hogy megfelelő adhézióval rendelkező filmet állíthassunk elő azok felületén, javítva ezzel a bevonat mechanikai stabilitását. A felület aktiválása megvalósítható UV sugárzás, lézer, ion, elektron besugárzás segítségével, kémiai kezeléssel pl.: fluorgáz eljárással, korona- és lángkísülés alkalmazásával. A módszerek hátrányai közé sorolható a polimer felszínének maródása, veszélyes melléktermékek és hulladékok keletkezése a folyamatok során. Az apoláris műanyagok felületén a nedvesedést elősegítő poláris funkciós csoportok létrehozhatók alacsony nyomású plazmakezelés segítségével is, mely sokoldalú, reprodukálható és környezetvédelmi szempontból is kedvező, széles körben használt eljárás [124-128]. Plazmakezelés hatására az anyag felszínének közelében elhelyezkedő, néhány molekuláris réteg vastagságban változhat meg a polimer összetétele (szerves szennyeződések eltávolítása, plazmában képződő reaktív gyökök beépülése), mikroszerkezete (lazán kötött részek leválása, keresztkötések, elágazások létrejötte). Ezen átalakulások mibenléte nagymértékben függ a kezelt darab anyagi minőségétől, az alkalmazott plazma paramétereitől [129]. A megváltozott felület karakterizálása kiegészítve a bevonat mechanikai analízisével lehetőséget nyújt az adott alkalmazásban a legoptimálisabb rétegleválasztási eljárás kidolgozására, kiemelkedő minőségű hordozó/vékonyréteg rendszerek előállítására [130, 131].

A plazmakezelés hatására a műanyagokban jelentkező módosulások nyomon követhetők kontaktszög mérésekkel, elektronspektroszkópia módszerekkel, tömegspektrometria alkalmazásával, ionnyalábos analízissel. A felületanalízisre a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) rövid, pontos és roncsolásmentes méréseket tesz lehetővé [129].

2.4. Transzportparaméterek mérési módszerei

Transzportparaméterek mérésére három alapvető kísérleti megközelítés lelhető fel az irodalomban, ezek az integrális és differenciális permeáció, valamint szorpciós módszerek:

-Integrális permeáció: A permeálódó anyag áthalad a vizsgálni kívánt (előzetesen kigázosított) membránon, s az átjutott gáz egy zárt térfogatban halmozódik fel, melyben annak koncentrációja a mérés kezdetén közel nulla. A mérendő gáz koncentrációjának változását, állandó térfogaton annak nyomásváltozását, vagy állandó nyomáson térfogatának változását az idő függvényében regisztráljuk.

-Differenciális permeáció: A membránon átdiffundált részeket egy áramló közeg (vivőgáz) szállítja a detektor felé. Jelen esetben a membrán két oldalán a parciális nyomások különbsége állandó.

-Szorpciós módszer: A vákuumban kigázosított membránt kontrollált összetételű atmoszférába helyezve annak időben követhető tömegváltozásából meghatározható, hogy adott körülmények között, az egyensúly beálltával mennyi gázt képes elnyelni az anyag, vagyis mekkora az oldékonysága [132, 133].

A vízpára- és gázdifúziós paraméterek mérésére a fenti alapokra építve számos különféle lehetőség adódik. Ezen technikák kémiai vagy fizikai folyamatok, jelenségek detektálásán alapszanak.

Szabványos eljárás magas páraáteresztéssel rendelkező anyagok minősítésére a gravimetriai csésze módszer. Az át nem eresztő edényt higroszkópos anyaggal, vagy fordított esetben vízzel töltünk meg, majd a csésze tetejére rögzítjük a membránt, melynek áteresztését vizsgálni kívánjuk. Ismert hőmérséklet és páratartalom értékek mellett a higroszkópos anyag vízpára megkötéséből származó tömegnövekedésből, vagy a kipárolgó vízmolekulák okozta tömegcsökkenésből a film $WVTR$ értéke számolható. Az eljárás alsó kimutatási határa $1 \times 10^{-1} \text{ g m}^{-2} \text{ nap}^{-1}$, mely alkalmassá teszi többek között élelmiszer csomagolásban használt anyagok (fóliák), papírok, textilek mérésére [134].

A mérni kívánt membránt egy „száraz” és egy ismert hőmérséklet és relatív páratartalom értékekkel jellemezhető „nedves” kamra közé rögzítve a rendszer egy diffúziós cellát alkot. A mintán átdiffundáló vízmolekulákat a száraz oldalon áramló inert vivőgáz juttatja nyomásmodulált infravörös

érzékelőhez. A vízmolekulák infravörös sugárzás elnyelése arányos a koncentrációjukkal, a kapott jelet egy kalibrációs értékkel összehasonlítva a membrán páraáteresztése megadható $5 \times 10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ nap}^{-1}$ értékig. A technika coulometrikus szenzor alkalmazásával, mely Faraday II. törvényét felhasználva a meghatározandó komponens mennyiségét az elektródreakcióban felvett, vagy leadott elektromos töltés mérésére vezeti vissza, akár $5 \times 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ nap}^{-1}$ WVTR meghatározására is alkalmas [135]. Megfelelő coulometriás érzékelővel ellátott mérőberendezéssel O_2 gázáteresztés (OTR) vizsgálat is megvalósítható [136].

A kalcium korróziós teszt (Ca teszt) széles körben alkalmazott, egyszerű módszer alacsony WVTR értékek ($5 \times 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ nap}^{-1}$) kimutatására. A mérés során üveg hordozóra felvitt fémes Ca réteget beborítják, lezárják a tanulmányozandó rendszerrel. Adott hőmérséklet és páratartalom esetén a filmen átjutott vízpára hatására Ca réteg oxidálódik, optikai tulajdonságai és elektromos vezetőképessége megváltozik, utóbbi átalakulások egyértelmű kapcsolatba hozhatók a bevonó anyag páraáteresztésével [49, 50, 137].

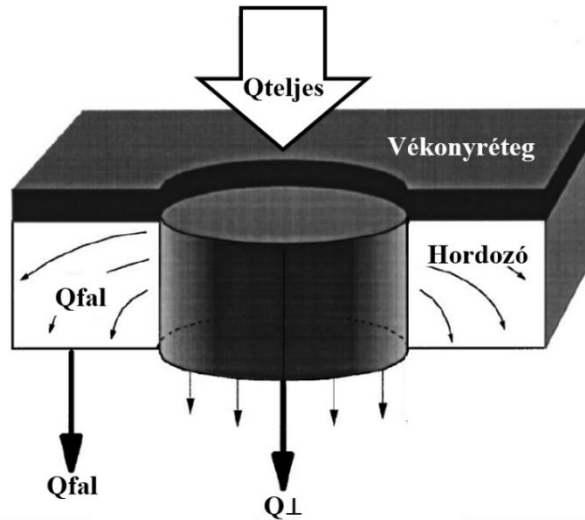
A tríciumot (^3H) tartalmazó vízmolekulák (HTO) negatív béta-bomlását kihasználva rendkívül alacsony WVTR ($< 10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ nap}^{-1}$) értékek is meghatározhatók. A mérni kívánt anyag ebben az összeállításban is két kamrát választ el, a permeálódott molekulákat vivőgáz juttatja a „száraz” oldali detektorhoz [132, 138].

A kétcellás megoldáshoz hasonló elrendezésben nagy érzékenységgel mérhetünk pára- és gázáteresztést tömegspektrometria segítségével is. Napjainkban ezen technika alkalmazásával sikerült elérni a $1,9 \times 10^{-7} \text{ g m}^{-2} \text{ nap}^{-1}$ alsó WVTR kimutatási határt, mely alkalmassá teszi ultraalacsony áteresztéssel rendelkező filmek paramétereinek tanulmányozására [139, 140]. A tömegspektrométerek alkalmazásának további előnye, hogy gázkeverékek esetén az összetevőkre vonatkoztatott áteresztés szimultán, azonos időben mérhető, mely segítséget nyújt a membránok szelektivitásának kutatásában [141].

Amennyiben a permeálódó anyag infravörös aktivitással rendelkezik, úgy infravörös spektroszkópia segítségével követhetjük a molekulák membránon belüli mozgását. A membránt egyik felével szoros kontaktusba hozzuk a mérőegységgel, másik oldalát pedig a mérni kívánt gázzal, folyadékkal. A fellépő koncentrációkülönbség hatására diffúzió indul, s az idő függvényében vizsgálva a kapott infravörös jel intenzitását a diffúziós együttható meghatározható [142].

Egyes kutatócsoportok igyekeztek összefüggést találni a réteg fenti módszerekkel meghatározható transzportparaméterei és mechanikai tulajdonságai között annak érdekében, hogy minél pontosabb előrejelzéseket adhassanak az adott technológiában a film teljesítőképességére, megbízhatóságára. Ezen vizsgálatok többsége külön lépésekben valósította meg a vékonyréteg terhelését, húzását, hajlítását és az áteresztés elemzését. Ez azonban együtt járhat a réteg további, kontrollálhatatlan változásával, mely az ilyesfajta módszerek jelentős hátrányaként említhető. Az azonban egyértelmű, hogy a folytonossági hibák jelentős befolyást gyakorolnak a rendszeren keresztüli vízpára- és gáztranszportra [143, 144]. A hordozó/vékonyréteg szerkezet anyagi jellemzőit, valamint a rétegben jelen lévő hibahálózat sajátosságait felhasználva modellszámítások végezhetők, előrejelzések adhatóak, hogy bizonyos technikai lépések közben, vagy a felhasználás során keletkező hibák miként módosítják a rendszer pára- és gázáteresztését.

Da Silva Sobrinho és munkatársai polimer hordozóra leválasztott vékonyfilmekben jelen lévő kör alakú hibákon keresztül zajló gázpermeációs folyamatok elméleti és kísérleti leírásával foglalkoztak [145]. Tanulmányuk alapfeltevése, hogy a folytonos film gázmolekulák számára átjárhatatlan, át nem eresztő anyag, permeáció csupán a hibákon keresztül valósulhat meg. Egy egyszerű, geometriai megközelítést (2.4. ábra) alkalmaznak, miszerint egy hibán keresztül fellépő teljes permeációs fluxus (Q_{teljes}) a polimer hordozó (mely a hibák területén a felszínre kerül) felületére merőlegesen diffundáló molekulák ($Q_{\perp}$), valamint a hiba hengeres falán áthaladó, majd a hordozóban diffundáló molekulák (Q_{fal}) összege.



2.4. ábra: Da Silva Sobrinho et al. geometriai megközelítése az egy darab, kör alakú hibán át zajló permeáció leírására [145].

Amennyiben nagyszámú, de független hiba van jelen a rétegben, vagyis az egyikben keresztül lezajló permeáció nem gyakorol befolyást a többin át zajló folyamatra, úgy az egyes hibák permeációs fluxusai összeadódnak [145].

A hibasűrűség növekedésével a hibák diffúziós terei átlapolnak, s a fenti összegzés hibás eredményre vezet.

Mueller és társai tűhibaák áteresztésre gyakorolt hatását vizsgálták rétegzett polimer/alumínium/polimer szerkezetek esetében [146]. Kísérleteiket számítógépes szimulációkkal egészítették ki. Modellük figyelembe veszi a hibák között fellépő kölcsönhatásokat, illetve tetszőleges tűhiba átmérő esetén alkalmazható. Az áteresztő képesség arány (TR arány) a hibákat tartalmazó rendszeren mérhető áteresztés és a bevonat nélküli rendszer (hordozó) áteresztésének hányadosa. Rendezett tűhiba eloszlás esetén az alábbi összefüggés szerint számolható [146]:

$$TR_{arány} = \frac{\theta}{1 - \exp\left(-0,432 \frac{2r_0}{d_s}\right) + \theta} \quad (2.4)$$

ahol θ a rétegben megjelenő hibák területhányada a teljes mintafelületre vonatkoztatva, r_0 a tűhiba sugara, d_s pedig a hordozó vastagsága.

Grüniger et al. tanulmányában rámutatott, hogy a hibák távolságának növekedésével az egyetlen hibán keresztüli permeációs fluxus növekszik, mivel a koncentrációprofilok oldalirányú kiszélesedését kevésbé gátolják a szomszédos hibák. Amennyiben ezen távolságok elegendően nagyok, a koncentrációprofilok egymástól függetlennek tekinthetők, s a TR arány egy aszimptotikus értéket közelít, amely azonban különbözik a kör alakú hibák, valamint a repedések esetén [147].

Hanika és munkatársai háromdimenziós numerikus szimulációt hajtottak végre a permeációs gázáram, valamint a hibatávolságok és a hiba területek (A_d) közti kapcsolatok megismerésére. A korábbiakhoz hasonlóan megállapították, hogy kicsi hibatávolságok esetén kölcsönhatás lép fel a hibák között, ami a teljes átmenő fluxust csökkentheti. Ezen jelenségek erős hibaméret-függéssel rendelkeznek, a hiba területének növekedésével az interakció fokozódik, nagyobb hibatávolságok mellett is érzékelhető hatással bírnak [144].

A hibák véletlenszerű eloszlásának és gázáteresztés kapcsolatának elemzését Toni és csoportja végezte el. A rendezett szerkezeteket jól definiált hibatávolság jellemzi. A hibaeloszlás véletlenszerűsége lehetővé teszi a hibák csoportosulását, koncentrálódását, amely a koncentrációgradiensek kölcsönhatása eredményeként hatékonyan csökkenti az átmenő fluxust. A hibák összterületének növekedésével a véletlenszerű rendszerek viselkedése közelíti a rendezett rendszerek jellemzőit [148].

3. Anyagok és módszerek

A doktori disszertációm keretében három, akril alapú műgyanta bevonat, a Paraloid B44, Paraloid B72 és Incralac diffúziós jellemzőit, páraáteresztő képességét vizsgáltam. A bevonó anyagok Magyar Nemzeti Múzeum vezető restaurátorának segítségével kerültek kiválasztásra a gyakorlatban alkalmazott spektrumból.

Kutatómunkám másik irányvonala plazma segített atomi rétegleválasztással (PEALD) előállított oxidrétegekben kontrollált módon kialakított repedéshálózat gázáteresztésre gyakorolt hatásának feltárása, az ehhez szükséges módszertani fejlesztések elvégzése volt. A témakörhöz kapcsolódik a kísérletekben alkalmazott polimer hordozó felszínének plazmakezelése különböző gázokkal és eltérő aktiválási időkkal, utóbbiak függvényében fellépő felületi átalakulások jellemzése.

3.1. Akril alapú vékonyréteg-bevonatok előállítása

A Paraloid B44 és Paraloid B72 átlátszó, szilárd granulátum, az Incralac sűrűn folyó, viszkózus folyadék formájában kerül kereskedelmi forgalomba. Pontos összetételüket a 3.1. táblázat tartalmazza [39].

Minta megnevezése	Összetétel
Paraloid B44	metil-metakrilát (~70 mol%), etil-akrilát (~28 mol%), butil-metil-akrilát (~1 mol%)
Paraloid B72	metil-akrilát (~32 mol%), etil-metakrilát (~65,8 mol%), butil-metil-akrilát (~2,2 mol%)
Incralac	Paraloid B44 (30 wt%) toluolban és butil-acetátban oldva, benzotriazol (BTA), epoxidált szójababolaj

3.1. táblázat: Restaurációs gyakorlatban széles körben használt Paraloid B44 és B72, valamint Incralac műgyanta összetétele [39].

A restaurátorok a műgyantákat különböző oldószerekben (xilol, toluol, aceton stb.), különféle töménységben oldják fel annak érdekében, hogy belőlük vékony filmet állíthassanak elő a műkincsek felületére. A szakemberek ezeket a bevonatokat kézi ecsettel, szórással, bemártással

viszik fel a műtárgyakra. A műgyanták összehasonlító teljesítményteszteléséhez, áteresztésének vizsgálatához szükséges volt egy jól reprodukálható és szabályozható, ugyanakkor gyors és egyszerű mintafelviteli módszer kidolgozására. A forgótárcsás mintafelvétel (spin-coating) bizonyult a megfelelő választásnak.

Forgótárcsás eszközzel történő mintafelvétel esetében az emberi kézügyesség által okozott bizonytalanság elhanyagolhatóbb tényező, a műgyanta egyenletes szétoszlatása a hordozó felületén könnyebben biztosítható. Az akril alapú vékonyfilm bevonatok páraáteresztő képességének vizsgálatához szükséges egy alkalmas hordozó kiválasztása. A hordozónak mechanikailag stabilnak, kémiai ellenállónak kell lennie a műgyanta oldószerével szemben. Felszínén összefüggő, homogén vastagságú, jó közelítéssel hibamentes régeknek kell kialakulnia (ha csak a kísérlet célja máshogy nem kívánja), s mérés technikai szempontból fontos, hogy nagy áteresztéssel rendelkezzen, hogy ne ez az anyag dominálja a rendszerben zajló anyagtranszportot. Munkám során sokféle, többek között textil, szövet, papír, polimer típusú anyagokat tanulmányoztam, mint potenciális hordozót. Ezek közül a legmegfelelőbbnek a laminált papír (40 g m^{-2} papír + 20 g m^{-2} melegen társított kis sűrűségű polietilén (LDPE), vastagság $60 \mu\text{m} \pm 5\%$), valamint impregnált papír (vastagság $60 \mu\text{m} \pm 10\%$) bizonyult. A hordozó felhelyezése a forgó asztalkára kétoldalú ragasztó segítségével történt. A minta diffúzió irányára merőleges keresztmetszetének nagysága ($25 \text{ cm}^2 \pm 0,5\%$), az oldat töménysége, a hordozó nedvesíthetősége meghatározza a szükséges fordulatszámot.

Munkám során törekedtem a valós alkalmazásnak legjobban megfelelő rétegminőségek előállítására, így az egészségre kevésbé káros, optimális párolgási sebességgel rendelkező, kémiai nem túl agresszív acetonnal oldottam fel adott mennyiségű polimert. Az oldatok optimális töménységének meghatározására előkísérleteket végeztem a forgótárcsás mintafelvétellel. Az eredmények alapján további kísérleteimhez 15 g Paraloid B44 és B72 kristályt, 40 g Incralac-t oldottam fel 100 ml acetonnal, amivel 15 és 40 tömeg/térfogat százalékos (w/v %) töménységű oldatokat kaptam. Ilyen koncentrációk esetén az egyenletes rétegvastagság, homogén bevonat létrehozásához 2500 fordulat perc^{-1} szükséges. Mivel a hordozók rögzített nagyságú felülettel rendelkeznek, egy automata pipetta segítségével meghatározott mennyiségű oldatot cseppentettem azok felületére, hogy azonos mennyiségű anyag, tehát azonos vastagságú réteg alakuljon ki. Ez a Paraloid B44 és B72 esetében 0,6 ml oldatot, míg az Incralac esetében háromszor 0,6 ml oldatot jelent.

A kiválasztott hordozók felszínére előállított rétegek folytonosságát, vastagságát, a leválasztás reprodukálhatóságát analitikai mérlegen (KERN ADB 200-4) végzett tömegméréssel, optikai (Zeiss Axio Scope.A1) és pásztázó elektronmikroszkópos (Hitachi S4300-CFE) vizsgálatokkal erősítettem meg. A felvételek alapján elmondható, hogy a kidolgozott módszer egyenletes felületi morfológiájú, homogén, folytonos vékony filmek előállítására alkalmas, delamináció nem fordul elő, megfelelő a hordozó és réteg közötti adhézió (lásd. 4.6. (a) ábra). A vastagságot a bevont és a réteg nélküli hordozó tömegkülönbsége, a bevont felület nagysága, a műgyanták sűrűsége (Paraloid B44: 1174 kg m^{-3} , Paraloid B72: 1150 kg m^{-3} , Incralac: 899 kg m^{-3}) alapján határoztam meg. A rétegvastagság laminált papíron $3 \mu\text{m} \pm 5\%$, impregnált papíron $3 \mu\text{m} \pm 10\%$ adódott annak nagyobb felületi érdessége miatt. A páraáteresztés mérésre irányuló kísérletek megkezdése előtt minden esetben elvégeztem a fenti minőségellenőrzést, rétegvastagság meghatározást, ezzel is biztosítva a kutatás hosszú távú stabilitását.

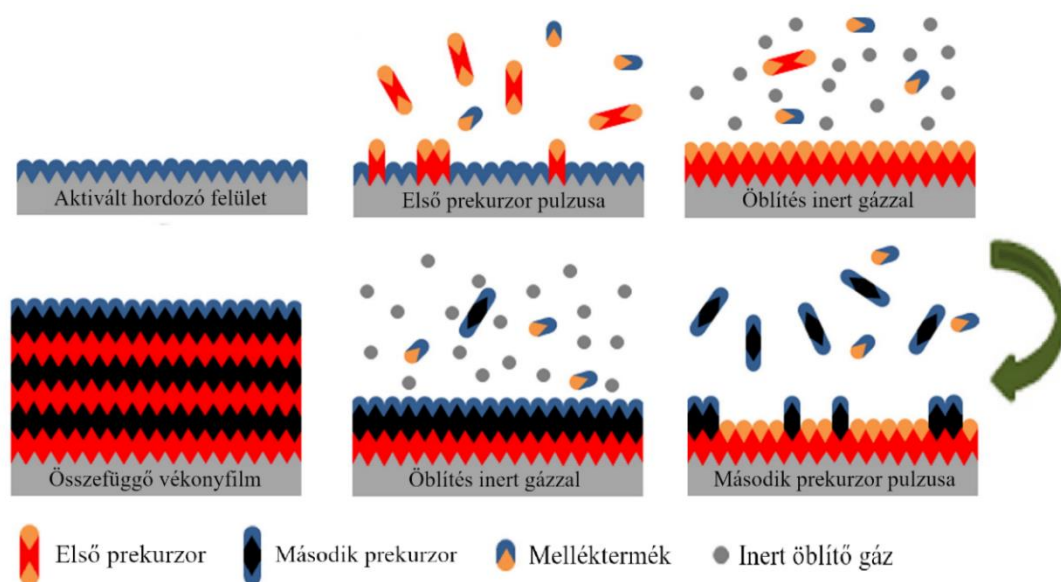
3.2. Oxid vékonyrétegek építése – Atomi rétegleválasztás

Egy ALD reakció során a hordozó felületére váltakozva, szabályos időközönként juttatjuk a reagens vegyületeket, vagy más néven prekursor gázokat, gőzöket melyek egymás utáni kemisorpciója, felületi reakciója megy végbe. Egy ALD-reakció (ciklus) négy egymást követő lépésből áll (3.1. ábra):

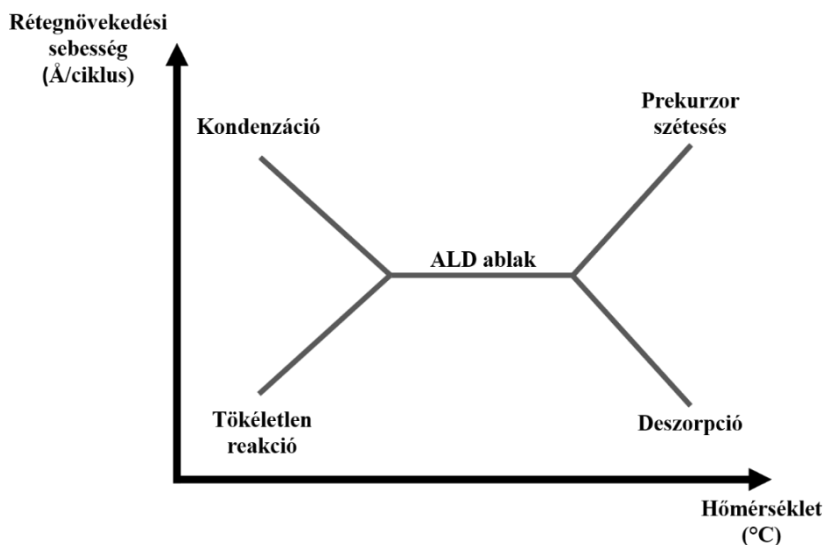
1. Az első prekursor pulzus szerűen bejuttatjuk egy (általában) vákuum alatt álló reaktortérbe, ahol a hordozó felületén az kemisorbeálódik,
2. a prekursor feleslegét, valamint a felületi reakció melléktermékeit eltávolítjuk inert gázzal való öblítéssel,
3. a második prekursor beinjektálását követően az elreagál a felületen korábban megkötődött részekkel, a folyamat csak a hordozó felszínén játszódik le,
4. a második prekursor feleslegét és a reakció melléktermékeket újabb öblítéssel eltávolítjuk a gáztérből [7, 150-154].

ALD-ben a reaktánsok adszorpciója a felületen lévő funkciók csoportok véges száma miatt önkorlátozott, a különböző prekursorok csak a hordozó felületén találkoznak és reagálnak el egymással, a gáztérben nem, melynek köszönhetően a filmvastagság nagy pontossággal szabályozható. Termikus ALD esetén a reakció aktiválásához szükséges

energiát a reaktortér (hordozó) fűtésével viszik be, a hőmérsékletnek jelentős szerepe van az épített rétegek fizikai, kémiai tulajdonságainak alakításában. Bizonyos hőmérsékleti tartományon belül a rétegépítési folyamatok konstans sebességgel (Å/ciklus) zajlanak, ezt a tartományt ALD ablaknak (3.2. ábra) nevezzük. Alacsonyabb hőmérsékleteken a prekursorok kondenzációja, valamint a tökéletlen felületi reakciók, magasabb hőmérsékleteken a reaktánsok szétesése, deszorpciók folyamatok okozhatnak problémát [150].



3.1. ábra: Egy ALD ciklus sematikus ábrája [7].

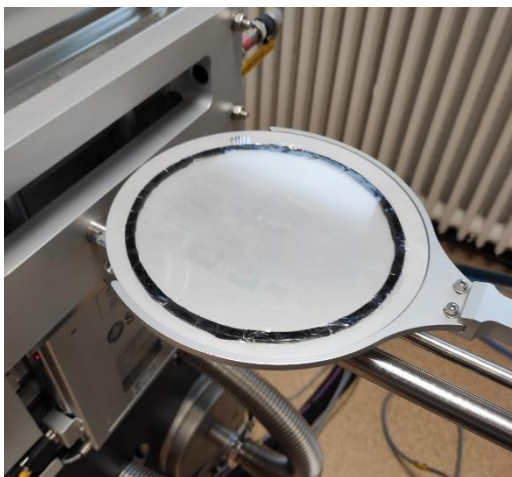


3.2. ábra: Termikus ALD közben a hőmérséklet függvényében végbemenő folyamatok. Az ALD ablakban rétegepülési folyamatok konstans sebességgel (Å/ciklus) zajlanak [150].

Nagyobb aktiválási energiát igénylő reakciók, elemi fémrétegek, nitridek leválasztására, valamint hőérzékeny polimerek, biológiai minták bevonására plazma segített (PE) ALD alkalmazható. A plazmában létrejövő töltött részek, gyökök hatékonyan hasítják fel a kémiai kötéseket, rendkívül reakcióképesek, így alacsonyabb hőmérsékleteken történhet a rétegleválasztás. Plazma létrehozható rádiófrekvenciás gerjesztéssel két párhuzamos, kapacitív csatolású elektróda között. A plazma forrás és a hordozó egymáshoz viszonyított elhelyezkedése alapján megkülönböztetünk direkt és közvetett (remote) plazma módokat. Direkt módban a hordozónk a táplált és földelt elektródák között, a plazma térben helyezkedik el, a plazmában kialakult részek fluxusa a hordozó felé igen nagy lehet, mely rövid expozíciós időket, egyenletes rétegepülést biztosít. Közvetett módban egy fémháló (grid) választja el a plazmát a hordozótól, így annak felszíne kevésbé kitett a nagy energiás ionok és a keletkező UV sugárzás káros hatásának. Plazma segített ALD esetén a rétegsztöchiometriája, összetétele az alkalmazott plazma gáz típusával, nyomásával, a plazma teljesítmény és expozíciós idők változtatásával hangolható [152-154].

Az atomi rétegleválasztással előállított nanorétegeken végrehajtott gázáteresztési kísérletekhez is szükséges egy megfelelő hordozó

kiválasztása. Szükségszerűen viselje el a réteg létrehozásával járó, olykor agresszív fizikai-kémiai körülményeket, nagy áteresztés, flexibilitás, alakíthatóság jellemezze, felszínén reprodukálható, egyenletes, jó minőségű oxidréteg alakuljon ki. Az eredmények relevanciáját tekintve előnyös, ha az adott anyag felhasználása széleskörű. Ezen kritériumok figyelembevételével kutatómunkám során kereskedelmi forgalomban kapható, 10 μm vastagságú, kis sűrűségű polietilén fóliát választottam hordozóként. A rétegleválasztás során szükséges a fólia feszességének, sima felületének fenntartása, melyet fém mintatartó gyűrűre történő rögzítéssel biztosítottam. Ennek mérete (16 cm belső átmérő) igazodik a gázáteresztés, vékonyréteg repesztés céljából fejlesztett rendszer paramétereire [3.3. ábra].



3.3. ábra: LDPE fólia hordozó fém gyűrűre rögzítve az oxidok plazma segített atomi rétegleválasztáshoz.

Az Al_2O_3 vékonyrétegek plazma segített atomi rétegleválasztása Beneq TFS 200-186 berendezés segítségével történt. Az eszköz reaktorterében kapacitív csatolású rádiófrekvenciás (13,56 MHz) plazma forrás található. A plazma és a polimer felületének közvetlen érintkezésének megakadályozása, a töltött részek által okozott károsodás csökkentése érdekében egy fémháló került a táplált elektróda és a hordozó közé, azaz közvetett plazma üzemmódban történt a rétegleválasztás. A fémhálóban található lyukak átmérője 1 mm, távolságuk 0,8 mm, a háló és elektróda távolsága kb. 33 mm, a hordozó és a háló távolsága 5 mm volt.

A rétegek előállításához használt prekursor a trimetil-alumínium (TMA) (TMA, 97%), az oxidáló ágens nagy tisztaságú (99,999%) O_2

voltak. A vivő- és öblítőgáz szerepét N_2 (99,99%) töltötte be. A leválasztás alatt a reaktor nyomása körülbelül 1,2 mbar, a leválasztási hőmérséklet a rétegépítés során 38 °C volt.

A plazma előállításához O_2 és N_2 gázokat kerültek bevezetésre a reaktorba 100-100 standard cm^3 $perc^{-1}$ (sccm) áramlási sebességgel, valamint 50 W rádiófrekvenciás teljesítmény alkalmazásával. Az LDPE hordozó felszínének tisztítása, a réteg adhéziójának növelése érdekében 10 s plazma felületaktiválást alkalmaztam a leválasztások előtt.

Az Al_2O_3 film leválasztása során egy ciklus az alábbi részfolyamatokból épült fel: 1) TMA injektálás 0,15 s, 2) N_2 gázos öblítés 2 s, 3) O_2 bejuttatás, rádiófrekvenciás plazma létrehozása 2 s, és 4) N_2 gázos öblítés 2 s.

Az oxidrétegeket azonos körülmények között üveg hordozóra is létrehoztam a pontos rétegvastagság meghatározásának céljából. Ehhez az üveglapokat ultrahangos eszköz segítségével tisztítottam, alkoholos filctollal jelöltem, majd a rétegépítés után ismét ultrahangos tisztítás következett etanolban, mely a filctoll nyomvonalán a réteg leválást okozza. Ezután profilométer segítségével (AMBIOS XP-1) meghatározhattam a lehullott réteg által hagyott árok mélységét, vagyis a réteg vastagságát. Az Al_2O_3 rétegek vastagsága 25, 50, 75 és 100 nm, a rétegvastagság szórása minden vastagság esetében $\pm 5\%$ volt.

3.3. Polimer felszínének változása plazmakezelés hatására

Az irodalomból ismert, hogy plazmakezelés alkalmazásával módosíthatóak az anyagok felületi kémiai-fizikai jellemzői. Az oxid vékonyfilmek hordozójaként funkcionáló LDPE fólia felszíni módosítása megvalósítható az ALD berendezés reaktorkamrájában.

A plazmával érintkezésbe kerülő polimer felületén számos fizikai és kémiai folyamat játszódhat le. Plazmakezeléssel növelhetjük a felület tisztaságát, a légkörből adszorbeálódott szennyeződések, oxidrétegek eltávolíthatók, a felszín mikroérdessége változtatható. A plazmakezelés során gyökök alakulhatnak ki, melyek ezután reagálhatnak a plazmában jelenlévő reaktív részecskével, és így új funkciós csoportok képződhetnek a felületen (illetve ahhoz közeli rétegekben) növelve ezzel annak aktivitását, funkcionalitását. A plazmakezelés idejének emelésével ezen csoportok száma növekszik, azonban ilyen esetekben szükséges

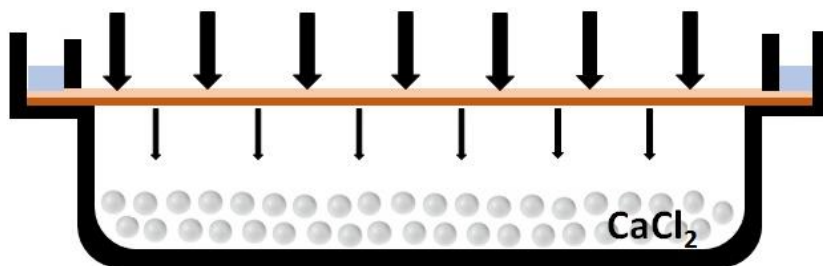
figyelembe venni az esetleges maródási folyamatokat, a felület durvulását [125, 126].

A kísérlethez a kereskedelmi minőségű 70 μm vastag LDPE fóliákat a MOL Petrolkémia (Tiszaújváros, Magyarország) biztosította. A 3x3 cm területű LDPE lapokat egy erre a célra tervezett mintatartóra rögzítettem, amely kompatibilis az FTIR készülék mintatartójával, majd az előző fejezetben bemutatott PEALD eszköz reakciótérbe helyeztem. A készüléket közvetett plazma módban működtettem, vagyis egy fémháló a plazma teret maga és a táplált elektróda közé korlátozza, megakadályozva ezzel a plazma és a polimer felületének közvetlen érintkezést. Az irodalom szerint az LDPE alacsony nyomású O_2 plazmával történő aktiválása során a felület elhanyagolhatóan csekély mértékű durvulása mellett érhető el karbonil ($\text{C}=\text{O}$), hidroxil ($\text{O}-\text{H}$), karboxil ($-\text{COOH}$), esetleg éter ($-\text{O}-$), peroxi ($-\text{O}-\text{O}-$) csoportok képződése, melyek poláris jellegükből adódóan hozzájárulnak a nedvesíthetőségi tulajdonságok javításához [126]. Ezek miatt a plazmakezeléseket a rétegleválasztások során alkalmazott beállításokkal végeztem: a reaktor nyomása 1,2 mbar, hőmérséklete 38 $^{\circ}\text{C}$ volt, a plazma gerjesztése rádiófrekvenciás generátor segítségével, 50 W teljesítmény alkalmazásával történt.

A polimer aktiválásra három különböző plazmagáz összetételt: 100 sccm N_2 , 100 sccm O_2 és az utóbbiakból 50-50% gázkeveréket használtam. Az egyes plazma-reagens gázok expozíciós ideje 5, 300, 600, 1800 másodperc voltak. A változások elemzése csillapított teljes visszaverődéses (ATR) FTIR berendezéssel, a felvett spektrumokból kinyerhető adatok tanulmányozása többváltozós adatelemző (kemometriai) szoftver alkalmazásával történt.

3.4. Páraáteresztő képesség meghatározása

A páraáteresztő képesség meghatározásához a szabványos (EN ISO 7783-1) gravimetriai vagy csésze módszert alkalmaztam [155]. A mérési összeállítást a 3.4. ábra szemlélteti.



3.4. ábra: A páraáteresztő képesség meghatározásához használt csésze módszer mérési összeállításának sematikus rajza.

A módszer tömegmérésen alapszik. A mérés kivitelezése során 15 g higroszkópos anyagot, kalcium-kloridot (CaCl_2) töltünk a csészébe, majd az edény peremére helyezük a membránt, aminek páraáteresztését vizsgálni kívánjuk. A higroszkópos anyag és vizsgált minta közötti távolság (légrés) 10 mm. A membrán tetején 5,64 cm belső átmérőjű gyűrű határozza meg a pontos vizsgálati felületet, mely $25 \text{ cm}^2 \pm 0,5\%$.

A mintát olvasztott viasszal szorosan, résmentesen rögzíthetjük a csésze peremére. A viasznak megfelelő adhézióval kell rendelkezni mind az edényhez, mind a membránhoz, kémiaiag agresszíven velük szemben nem viselkedhet. Nem lehet nedvszívó, vízmegkötő és oxidációra hajlamos, a kihűlés, száradás után nem szabad ridegen törnie az adott vizsgálati hőmérsékleten. Másik lehetőség a légmentes illesztésre, hogy a bevont hordozót jó hő és kémiai ellenállással, alacsony áteresztéssel rendelkező Viton tömítőgyűrűk közé fogjuk, s így rakjuk azt a csésze peremére. A felső gumitömítésre fémgűrűt helyezünk, és mechanikus kapcsok segítségével rögzítjük a rendszert az edényhez. A mechanikus és viaszos lezárásokkal megakadályozzuk az effektív mérési felületen kívül lezajló, mérési hibát okozó diffúziót. Ezek után az elkészült mintákat egy klímakamrába (Xi'an LIB Environmental Simulation Industry TH-50A) helyezük, amelyben konstans hőmérséklet és páratartalom értékeket tudunk biztosítani. Ezek az értékek a kísérletek során az alábbiak szerint alakultak: 5, 20, 35 °C, valamint 60% relatív páratartalom (RH). A membránon keresztül a csészébe áramló, a higroszkópos anyag által megkötött vízpára mennyiségét az idő függvényében rendszeres időközönként analitikai mérlegen végzett tömegméréssel követhetjük nyomon. A mérések pontosságának, reprodukálhatóságának növelése érdekében minden kísérletben legalább öt párhuzamos mintát vizsgáltam minden bevonattípus esetén.

A páraáteresztő képesség tehát a mintával fedett csésze tömegének változásából határozható meg, a szabvány szerint akkor, amikor a tömegváltozás egyenesen arányos az idővel. Ismerve a minta felületének nagyságát, a fellépő tömegváltozást (ΔW) az eltelt idő (Δt) függvényében a páraáteresztő képesség a következő képlet segítségével számolható [155]:

$$WVTR = \frac{\Delta W}{A \Delta t} [\text{g m}^{-2} \text{nap}^{-1}]. \quad (3.1)$$

3.5. Oldékonyság meghatározása

Gázok, gőzök a membrán felületével való érintkezés során oldódnak (abszorbeálódnak) abban parciális nyomásukkal arányosan. Az oldékonyság, S , megadja a membrán egységnyi térfogatában egységnyi parciális nyomáskülönbség hatására abszorbeálódott molekulák számát [22]. Kísérleti úton adott hőmérséklet és parciális nyomás mellett, a réteg nélküli hordozóban, valamint a 3.3. fejezetben bemutatott módon előállított hordozó/vékonyréteg rendszerben történő gázoldódás nyomán bekövetkező tömegváltozás egy érzékeny analitikai mérleg segítségével mérhető [134, 156-158]:

$$S = \frac{M_{\infty}}{v \cdot p \cdot m}, \quad (3.2)$$

ahol M_{∞} a minta tömegváltozása (tömegnövekménye) az egyensúly beálltakor, v a minta térfogata, m az oldódó molekula tömege, p a hajtóerő. Az előkészített mintákat szárítószekrényben (50 °C) szárítottam 24 órán át, majd klímakamrába helyeztem őket, ahol a hőmérséklet és páratartalom értékek megegyeztek a páraáteresztés mérésnél használt paraméterekkel. 72 óra elteltével a mintákban a vízpára abszorpció révén a tömegnevekedés elérte maximális értékét, egyensúlyi koncentrációját.

3.6. Korróziós vizsgálat

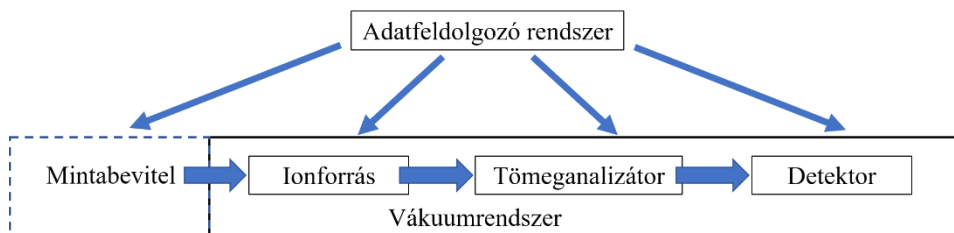
Az akril bázisú műgyanták korrózióállóságának vizsgálatára ASTM G31-72 szabvány alapján korróziós tesztet hajtottam végre [159, 160]. Az irodalomban általában vagy áteresztés vizsgálatot, vagy korróziós tesztet hajtanak végre, ugyanakkor megjelenik az igény a kettő párhuzamos kivitelezésére, az eredmények korreláltatására. Minél szélesebb a tesztelési módszerek skálája, annál jobban megérthetjük azokat a folyamatokat, melyek szerepet játszanak a műgyanták állagmegőrzési képességének kialakításában, hiszen a gyakorlatban is sokféle felületre (fa, kő, fém stb.) alkalmazzák azokat.

A kísérlethez 14 mm szélességű, 26 mm magasságú, 1 mm vastag homogén 30% cink (Zn) és 70% réz (Cu) összetételű sárgarézt mintákat desztillált vízzel megtisztítottam, majd automata pipetta segítségével 0,2 ml 15 w/v% töménységű Paraloid B44, B72, illetve 0,2 ml 40 w/v% Incralac oldatokat vittem fel a minták felületére, majd ecsettel egyenletesen eloszlatam azokat. A rétegeket üveglapokra is előállítottam, majd a bevonat egy részét acetonnal eltávolítottam annak érdekében, hogy meghatározhasam a rétegvastagságot. A profilométeres elemzések alapján ez $20 (\pm 3) \mu\text{m}$ volt minden minta esetén.

A teszt során bevonatonként 3-3 darab, valamint 3 darab réteg nélküli sárgarézt mintákat egy légmentesen zárható üvegedénybe helyeztem egy megfelelő tartószerkezet segítségével, mely biztosította a darabok 5 tömegszázalékos (w/w%) nátrium-klorid (NaCl) (99,5%) oldatban való teljes elmerülését. Az edényeket ezután 35°C hőmérsékletű klímakamrába helyeztem, vizsgálati időszak hosszát a korróziós termékek megjelenése határozta meg, mely esetben a szabvány által előírt 7 nap volt. A mintákat ezután desztillált vízzel és acetonnal tisztítottam, majd pásztázó elektronmikroszkópiás felületelemzés, energiadiszperzív röntgenspektrométeres (EDS) összetételelemzés következett.

3.7. Gázáteresztő képesség meghatározása

A tömegspektrométer olyan berendezés, melyben semleges részecskékből (molekulákból, atomokból) különféle eljárásokkal ionokat állítunk elő, majd ezeket az ionokat elektromos, mágneses és elektromágneses terek segítségével tömeg/töltés (m/z) arányuk szerint szétválasztjuk, s nagy érzékenységgel és szelektivitással detektáljuk. A tömegspektrométer felépítését a 3.5. ábra szemlélteti [161].



3.5. ábra: A tömegspektrométer felépítése [161].

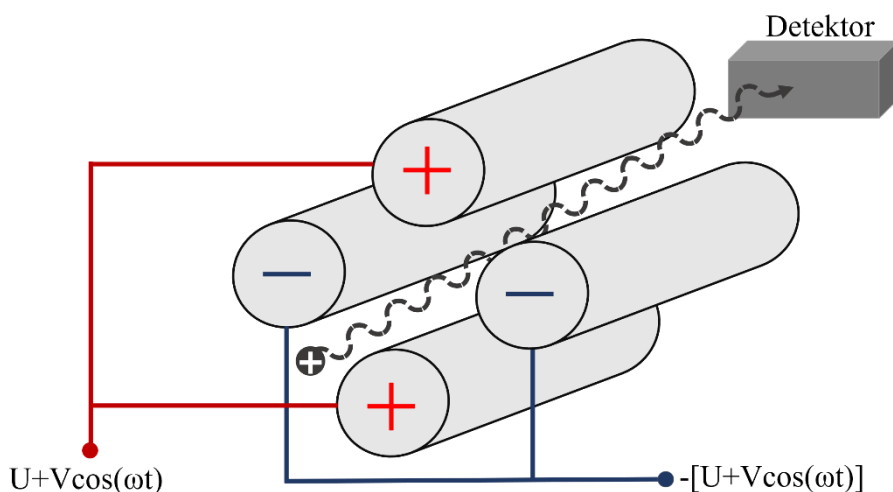
A rendszer első egysége a mintabeviteli, mintavevő rendszer, melynek feladata, hogy a vizsgált mintát a berendezés vákuum terébe

(maximálisan 10^{-4} mbar) juttassa. A tömegspektrométer gáz és gőzfázisú rendszerek vizsgálatára alkalmas, szilárd vagy folyadék mintákat ennek érdekében gáz, gőz állapotba szükséges hozni. Atmoszférikus nyomású minta esetén gondoskodnunk kell a nyomás csökkentéséről. A fém-oxidokkal bevont polimerek, és rétegekben kontrollált módon kialakított repedéshálózat gázáteresztésre gyakorolt hatásának megfigyelésére speciális mintabefogó rendszer fejlesztésére volt szükség, melynek részletes leírását az 5.2.1. fejezet tartalmazza.

Az ionforrásban a vizsgálandó molekulákból/atomokból különféle ionizációs technikák segítségével ionokat hozunk létre. Az ionizálás módszere függ a vizsgálni kívánt anyag tulajdonságaitól, szerkezetétől, a jó tömegfelbontáshoz (tömegek megkülönböztethetőségéhez) kis átmérőjű, energiaszórású és divergenciájú, míg a jó érzékenységhoz megfelelően nagy ionáram szükséges. Jelen esetben a külső forrásból érkező gázmolekulák ionizációja zárt keresztteres ionforrással, elektronütközéses ionizációval valósult meg. A volfrámszálas termoemissziós elektronforrás árama és a rendszerbe bejutó gázok egymásra merőleges irányban ütköznek. Az elektronok rugalmatlan ütközés során energiájuk egy részét átadják a molekuláknak, azok ionizálódnak, akár gerjesztődnek. Utóbbi folyamat hatására fragmentáció, azaz a nagymolekulák szétesése, kötések átrendeződése is végbe mehet [162].

Az ionizáció során képződött ionok tömeg/töltés szerinti szeparálása a tömeganalizátorban történik. A leggyakrabban használt analizátorok a kvadrupól, mágneses, repülési idő és a Fourier-transzformációs ion ciklotron rezonancia tömegspektrométerek. Jelen analitikai feladatban a kvadrupól analizátor rendelkezik a legkedvezőbb tulajdonságokkal: abban a tömegtartományban képes mérni, amelybe a vizsgálni kívánt gázok tömegei is esnek, megfelelően érzékeny, stabil működésű, gyors pásztázási sebességgel rendelkezik és kis méretének köszönhetően könnyen kezelhető, akár szállítható. Egy kvadrupól tömeganalizátor négy párhuzamosan elhelyezkedő, ideálisan hiperbola keresztmetszetű elektromosan vezető fémrúdból (elektróda) áll, melyek közül a szemköztiiek elektromosan rövidre zártak. A rudakra egyenfeszültséget, és arra szuperponált, azzal arányos váltófeszültséget kapcsolunk (3.6. ábra). Az ionforrásból kilépő ionok egy kivonó feszültség hatására hosszanti irányból belépnek az analizátorba, ahol folyamatosan változó kvadrupólus elektromos tér hatására fajlagos tömegüktől függő, az analizátor tengelyre merőleges irányban rezgést, oszcillációs mozgást végeznek a tengelyszimmetrikus nagyfrekvenciás térben. A rendszert tömegszűrőnek

is nevezik, mivel adott geometriánál, rudakra kapcsolt váltó- és egyenfeszültség beállításánál a rezgés amplitúdója csak egy bizonyos fajlagos tömegnél (m/z) nem éri el a rúdtávolság felét, ezek az ionok szabadon átjutnak az analizátoron, s őket detektálhatjuk. Az ettől eltérő tömegszámú ionok mind felfutnak valamelyik rúdra, töltésük semlegesítődik, így detektálásuk nem lehetséges. A mérés történhet folytonos pásztázással, vagyis a teljes tömegspektrum rögzítésével, továbbá egyedi ion detektálás módszerrel, amikor kizárólag egy kiválasztott fajlagos tömeggel rendelkező ionok áramát detektáljuk [161].



3.6. ábra: Kvadrupól tömeganalizátor sematikus ábrája. A rudakra kapcsolt feszültség egyenáramú és rádiófrekvenciás váltóáramú komponenst is tartalmaz. Az elektródák hossztengeyének irányában belépő töltéshordozó részecskék változó irányú és nagyságú kitérítő erőt érzékelnek, melynek hatására kialakult röppálya csak bizonyos fajlagos tömegnél (m/z) stabil. Ezek a részek átjutnak az analizátoron, s őket detektáljuk [161].

Az analizátor által elválasztott ionok intenzitását (10^{-10} A vagy kisebb ionáramok) egy Faraday-lemez(-kalitka) detektor méri, és egy elektrométer erősítőn áthaladva a szelektált ionok árama felerősíthető, jól megjeleníthető feszültség jellé alakítható. A kapott ionáram intenzitás a fajlagos tömeg függvényében az úgynevezett tömegspektrum [161].

A tömegspektrométer megfelelő működéséhez légritkított tér, vákuum szükséges. Az ionforrásban keletkező ionok detektálásának feltétele, hogy azok gáztomokkal való ütközés nélkül jussanak át a

tömegspektrométeren. Ehhez a nyomást annyira le kell csökkenteni, hogy a részecskék szabad úthossza hosszabb legyen, mint a berendezés karakterisztikus méretei. A vákuumkamrában található maradékgáz, melynek legnagyobb része víz, olajgőzök, a falakról deszorbeálódott szennyeződés szintén ionizálódhat, s a tömegspektrumban is megjelenhetnek, nehezítve ezzel a kiértékelését [161]. A gázáteresztési kísérletek végrehajtásához használt kvadrupól tömegspektrométer működéséhez szükséges vákuumot ($\sim 10^{-7}$ mbar) olajdiffúziós szivattyú biztosítja, a kialakult vákuum értékének meghatározása izzókatódos ionizációs vákuumérő segítségével történik.

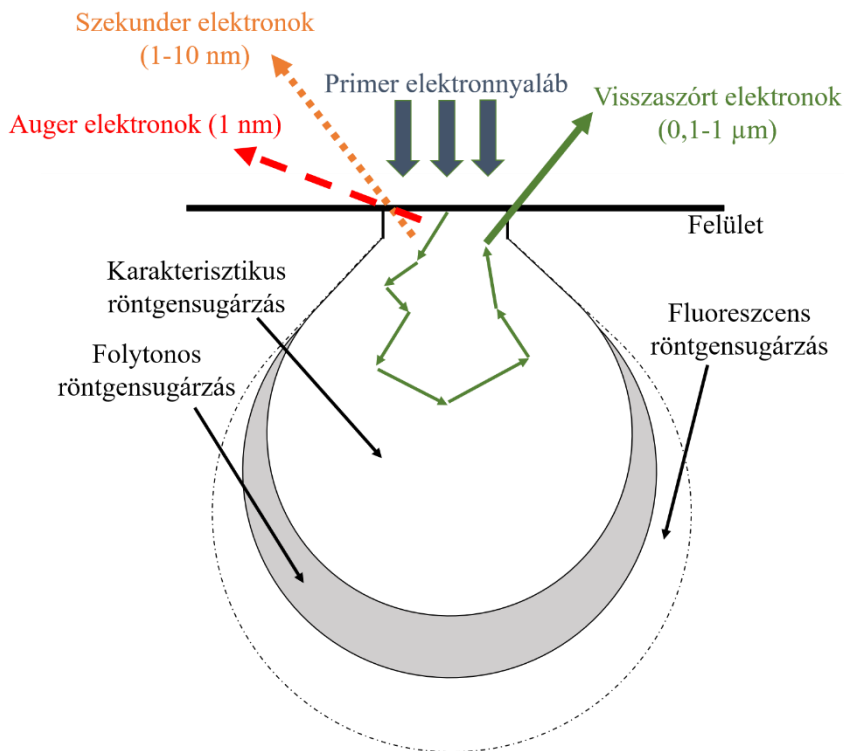
3.8. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A hagyományos optikai mikroszkóp diffrakciós korlátok miatt nem rendelkezik a nanotechnológia számára szükséges felbontóképességgel. A pásztázó elektronmikroszkóp azonban megfelelő felbontóképességgel bír, mivel a berendezésben látható fény helyett fókuszált elektronsugarat alkalmazunk a kép megalkotásához. Az elektronnaláb a minta felületét pásztázza, s közben különböző jelenségek, kölcsönhatások játszódnak le, melyek termékei sokféle információt hordoznak az adott minta tulajdonságairól [163-166].

A bejövő nyaláb, valamint a mintában keletkezett visszaszórt elektronok által a mintát alkotó atomok külső héjairól kilökött, gyengén kötött szekunder elektronok (50 eV-nál kisebb energiájúak) detektálásával topografikus (felületi domborzat) információ nyerhető a minta felső rétegének 1-10 nm vastag tartományából. A rugalmas, nagyszögű szóródást szenvedett, 50 eV-nál nagyobb energiájú elektronok segítségével megalkotott kép kémiai információt hordoz ($\sim 1 \mu\text{m}$ információs mélység). A visszaszórási együttható, vagyis a visszaszórt elektronoknak a bejövő elektronokhoz viszonyított hányada, az atom rendszámának függvényében monoton nő. A létrejött kép rendszámkontrasztos, a különböző elemeket tartalmazó mintarészletek jól megkülönböztethetők [164].

Ha a bejövő nyaláb rendelkezik akkora energiával, hogy a minta belső elektronhéjairól is elektront távolítson el (ionizálja az adott héjat), akkor a keletkező elektronhiány egy magasabb energiaállapotban lévő héjról betöltődik, a legerjesztődés közben a két héj energiakülönbségének megfelelő energiájú röntgenfoton keletkezik. Ezek a röntgenfotonok az öt kibocsájtó atomra jellemzőek, karakterisztikusak, aminek segítségével a minta kémiai összetételéről nyerhetünk információt ($\sim 5 \mu\text{m}$ információs

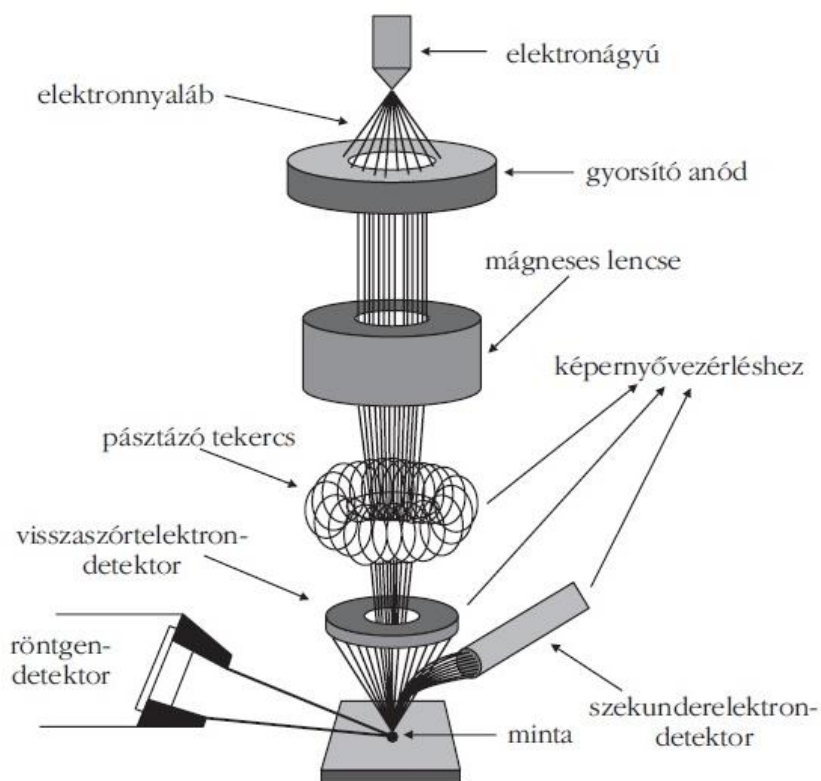
mélység). Nagy energiájú pásztázó nyaláb esetében megtörténhet, hogy a belső héjról kilökött elektron pótlásakor az energia egy magasabb energiaszinten elhelyezkedő elektronnak adódik át (sugárzás nélküli átmenet), amely távozik az atomból, ezek az ún. Auger-elektronok szintén a kémiai összetétel meghatározásában relevánsak, a minta felső 1-2 nm mélységű tartományáról adnak információt. Az elektronok a nehéz atommagok árnyékolt Coulomb-erőterében fékeződnek, a lassuló elektronok folytonos energiaeloszlású elektromágneses sugárzást keltenek, melynek egy jó része a röntgentartományba esik. A keltett röntgenfotonok fluoreszcenciát okozva szintén ionizálhatják a környező atomok belső elektronhéjait. A minta és a nyaláb kölcsönhatásának termékeit a 3.7. ábra szemlélteti [163-166].



3.7. ábra: Pásztázó elektronnyaláb és a minta kölcsönhatásának termékei [163].

A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése a 3.8. ábrán látható, a legfontosabb egységek az elektronágyú (elektronforrás), a lencsetekercsek és pásztázó tekercsek, valamint a különböző detektorok [163, 164]. A mikroszkóp működtetéséhez vákuumrendszer szükséges, a forrásból (pl.:

téremissziós katód) kilépő elektronoknak a lehető legkevesebb gázmolekulával szabad ütköznie. Az elektronok fókuszálására mágneses lencsét használnak, az elektronágyúhoz közelebb eső a kondenzor, míg a mintához közelebbi az objektív lencse. A lencsékhez állítható méretű apertúrák tartoznak, ezzel az átengedett elektronsugár mérete szabályozható. A lencserendszer asztigmatizmusát egy stigmátor (korrektor) beépítésével csökkentik [163, 164].



3.8. ábra: A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) felépítése [163].

A gázáteresztés mérések után a vékony oxidrétegeken kialakított repedéshálózat karakterisztikájának, szerkezetének vizsgálatára, az akril bázisú vékonyfilm bevonatok homogenitásának, vastagságának ellenőrzésére, valamint a korróziós vizsgálat után a sárgaréz minták felületének, a korróziós termékek összetételének elemzésére Hitachi S4300-CFE típusú berendezést alkalmaztam.

A SEM vizsgálatok során a megfelelő minőségű felvételek készítéséhez szükséges, hogy a tanulmányozandó minta elektromosan vezető legyen, a vizsgálat során ne töltődjön fel. Az általam elemezni kívánt polimer alapú műgyanta bevonatok s azok hordozói, a flexibilis LDPE, és az arra előállított fém-oxidok elektromosan szigetelők, ezért a mikroszkópos megfigyelések előtt egy vékony aranyréteget porlasztottam a minták felületére, továbbá vezető szén ragasztóval rögzítettem azt a mintatartóra, ügyelve arra, hogy a többlet töltés a mintáról a föld felé távozhasson.

A szekunder elektronok begyűjtésével előállított képek esetén a gyorsító feszültség 15 kV, a nyalábáram 11 μA , a munkatávolság a legjobb felbontás elérése érdekében 14 és 22 mm között változott. A repedéshálózat kvantitatív jellemzése érdekében képelemzést végeztem a pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken a Miskolci Egyetem Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetben fejlesztett szoftver alkalmazásával, s meghatároztam az átlagos repedésterületet, repedések távolságát, illetve szélességét a különféle rétegvastagságok esetén.

Az analizálandó mintában a bejövő elektronnyaláb által gerjesztett karakterisztikus röntgenfotonok energiájának (vagy hullámhosszának) meghatározásán alapszik az elektronsugaras mikroanalízis. A röntgensugárzás energiája a kibocsájtó elem anyagi minőségéről, intenzitása az elem koncentrációjáról szolgáltat információt [164]. A korrodált sárgaréz minták összetételének elemzése energia-diszperzív röntgen spektroszkópiával valósult meg (szilícium drift dióda (Bruker)).

3.9. Számítógépes szimuláció az oxidrétegben jelen lévő hibák áteresztést módosító hatásának becslésére

A gáz membránban mérhető koncentrációjának, vagy térfogatsűrűségének (ρ) időbeni változását Fick II. törvényét felhasználva számolhatjuk. Amennyiben a diffúziós együttható független ρ -tól, illetve a helykoordinátától az összefüggés az alábbi alakban írható [100]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right). \quad (3.3)$$

Az egyenletet a koncentráció-eloszlás meghatározásához három dimenzióban szükséges megoldani, majd Fick I. törvényének felhasználásával kiszámítható a membránon keresztüli gázáram:

$$\vec{j} = -D \text{grad} p. \quad (3.4)$$

Jelen esetben a membránt egy hordozó/vékonyréteg összetett rendszer alkotja. A 3.3 egyenletet megoldásához szükséges figyelembe venni:

- A folytonos oxidréteg gázmolekulák számára szobahőmérsékleten átjárhatatlan, át nem eresztő anyag, a polimer hordozó felszínét gáz csupán a hibákon (tűhibák, repedések) keresztül érheti el.
- A gázmolekulák koncentrációja a polimer két oldalán elhelyezkedő felszíni rétegekben konstans és a gyakorlati szempontból releváns esetekben nem egyenlő.

Állandósult állapotban 3.3 összefüggés Laplace-egyenletre redukálódik és függetlenné válik a D diffúziós együtthatótól:

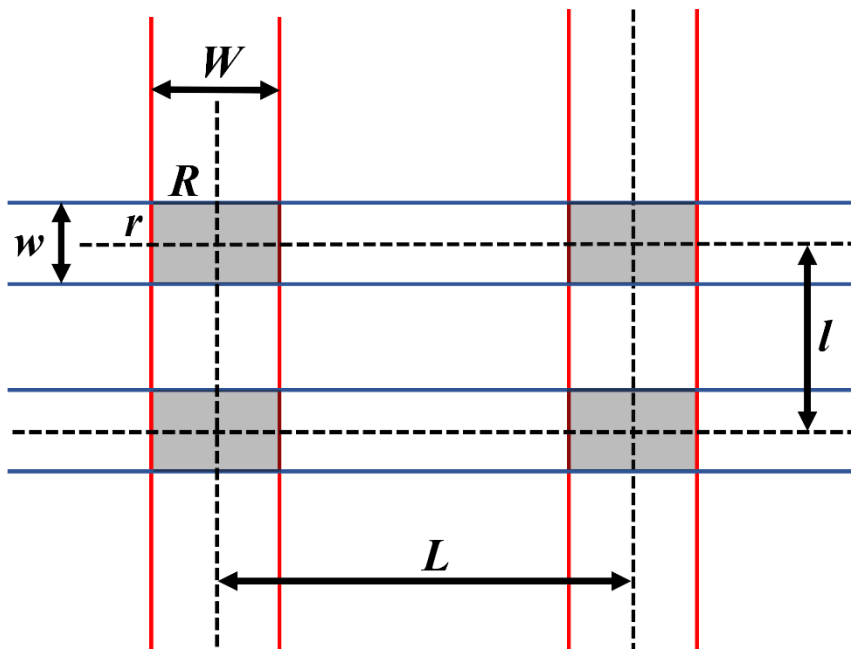
$$0 = \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right). \quad (3.5)$$

ami leegyszerűsíti a számításokat.

A dolgozat keretein belül numerikus számítások készültek a tűhibák és különféle repedéshálózatok áteresztést módosító hatásának tanulmányozására. A 3.9. ábra azokat az alapvető paramétereket mutatja be, amelyek meghatározzák a hibák jellegzetes méreteit és eloszlását.

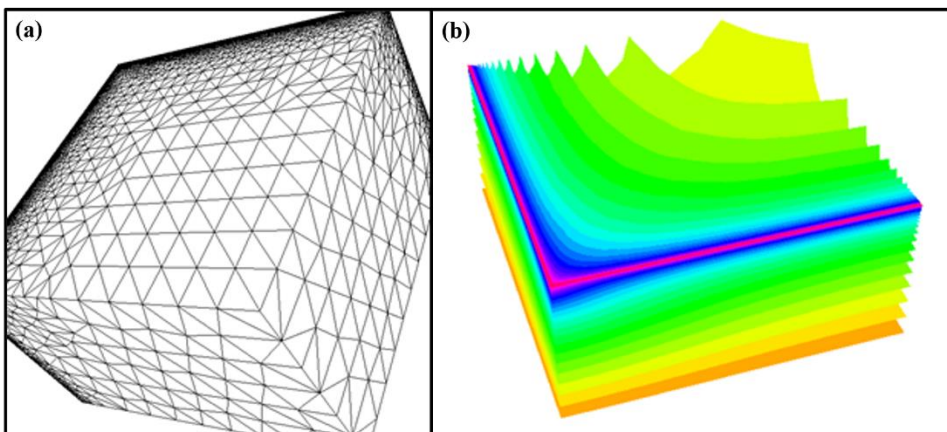
A polimer hordozó vastagsága (z irányban) d_s , r és R a téglalap alakú lyuk oldalainak hossza, l és L a hibák középvonalainak távolsága a minta síkjában, az x és y irányokban. Ezzel a paraméterezéssel nem csupán az $A_d = r \times R$ területű tűhibák, hanem repedések is szimulálhatóak, ugyanis, ha $R = L$, a tűhibák y irányban összeérnek, $w = r$ szélességű, x irányban futó, egymástól l távolságra elhelyezkedő repedéseket alkotva.

Amennyiben $R = L$ és $r = l$ feltételek igazak, úgy egymást keresztező repedések rendszere, egy téglalap alakú rács geometriájú repedéshálózat képződik, amelyben a $w = r$ szélességű repedések x irányban, $W = R$ szélesek pedig az y irányban futnak, s középvonalaik távolsága l és L . A rendszer szimmetriáját kihasználva elegendő csak egy $l/2 \times L/2 \times d$ méretű cellára elvégezni a számításokat.



3.9. ábra: Az oxidrétegek hibáinak jellegzetes méreteit és eloszlását meghatározó alapvető paraméterek. A téglalap alakú hibákat (tűhibáknak tekinthetőek) a sötétszürke területek mutatják. A piros vonalak a párhuzamos, a kék vonalak pedig a keresztrepedéseket jelölik. A téglalap alakú lyuk oldalainak hossza r és R , amelyek repedések megjelenésekor w és W méretűvé szélesednek. L és l a hibák középvonalainak távolsága a minta síkjában, x és y irányokban.

A (3.5) egyenletet FreeFEM-ben oldottuk meg végeselem módszerrel (FEM) [167]. Izotróp hálóból kiindulva, a háló finomításához a szimuláció során in situ alkalmazkodó háló adaptációs algoritmust használtunk (3.10. ábra). A háló a TetGen segítségével készült, amely kiegészítő modulként elérhető a FreeFEM-ben [168].

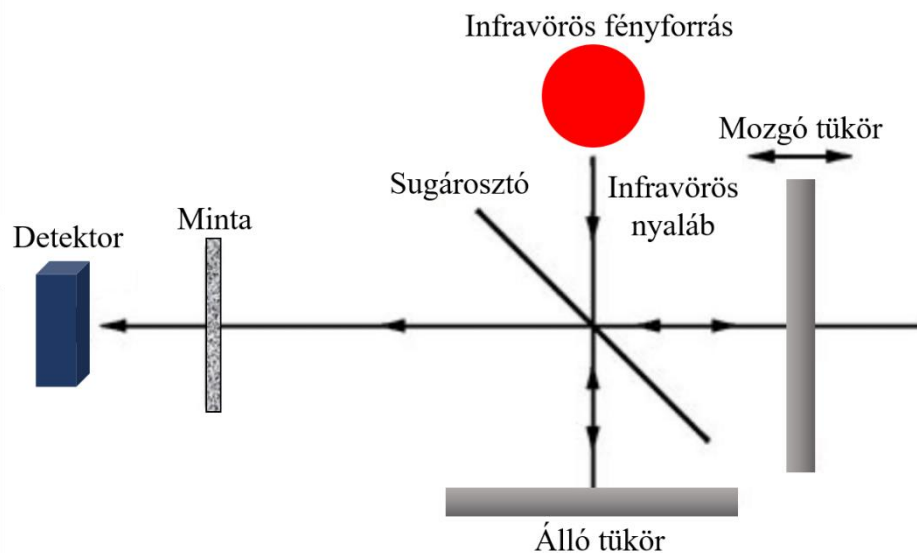


3.10. ábra: Példa (a) a geometria véges kis elemekre való osztására (hálózás), (b) és a szimuláció eredményeként keresztrepedések esetén megfigyelhető izokoncentrációs síkokra.

3.10. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)

Az infravörös spektroszkópia a rezgési spektroszkópia egyik formája. Az analitikában leggyakrabban használt közép infravörös ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) fényrel a polimer molekulában található kötések, az atomcsoportok rezgési, forgási átmenetei gerjeszthetők. Ezen átmenetek frekvenciája kvantált érték, az anyag a saját rezgéseinek megfelelő hullámszámú fényt nyeli el. Az infravörös tartományban bekövetkező energia abszorpció feltételei közé tartozik a frekvenciák egyezése mellett, hogy a molekula rezgési és forgási állapotának megváltozása során dipólusmomentum-változás is lépjen fel, váltakozó elektromos mező alakuljon ki, amivel a sugárzás kölcsönhathat. Az elnyelési sávok és sávrendszerek helyzetéből a vegyületet alkotó atomok tömegét, azok között kialakuló kötéstípusokat lehet azonosítani, az abszorpciós sávok intenzitásából a Lambert-Beer törvény alapján megadható a fényútba eső molekulák koncentrációja [169, 170].

Fourier-transzformációs infravörös spektrométerek Michelson-féle interferométert alkalmaznak, mely a beeső infravörös fényt két sugárra bontja, melyek közül az egyik egy álló, a másik sugár egy mozgó tükörről verődik vissza (3.11. ábra).

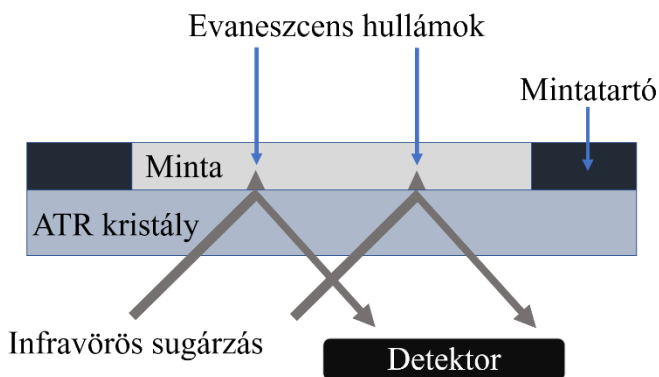


3.11. ábra: A Michelson-féle interferométer sématis ábrája [169].

A sugárforrásból érkező infravörös nyaláb 45° -os beesési szöggel a sugárosztóra esik, amely egy féligáteresztő tükör, a ráeső sugárzás felét átengedi a mozgó, változó optikai úthosszal jellemezhető tükör felé, másik felét visszaveri az állandó optikai úthosszal rendelkező álló tükör felé. A két tükörről visszaverődő sugarak a fényosztón újra találkoznak, megoszlanak, az azonos irányba haladó sugarak az úthosszkülönbségeknek megfelelően interferálnak, s a fénysugarak egy része a detektorba jut. A detektorba jutó fény intenzitása a második tükör folytonos mozgása, vagyis a fényútkülönbségek változása miatt az idő függvénye.

Fourier-transzformációs berendezésekben a fényforrás fényét bontatlanul, polikromatikus formában bocsátjuk a vizsgált anyagra. Az interferométer optikai úthosszát folyamatosan változtatva végigpásztázzuk az adott hullámhossztartományt, a nyalábot a mintán át a detektorba juttatjuk. A művelet során interferogramot veszünk fel, amely hullámhossz-kombinációk függvényében adja az elnyelést. Az FTIR berendezések egyfényutas készülékek, vagyis a minta és a háttér színeke egyszerre nem rögzíthető, ezért előbb a háttérhez, majd a mintához tartozó interferogramot vesszük fel, a kapott spektrumokat Fourier-transzformáljuk. A minta spektrumának és háttér spektrumának hányadosa szolgáltatja a transzmittancia spektrumot, utóbbi reciprokának logaritmus a pedig az abszorbanancia spektrumot [169].

A polimerek felszínén végbemenő változásainak precíz megfigyelésére alkalmas a csillapított teljes visszaverődéses ATR-FTIR technika. Az elektromágneses sugárzás egy kis hányada teljes optikai visszaverődés esetén is behatol a kisebb törésmutatójú közegbe, amelyben az elektromos térerősség exponenciális csökken. A vizsgálatok során egy kristály felületére visszük a mintát úgy, hogy azok között az érintkezés a lehető legszorosabb legyen. A vizsgálat során az infravörös sugárzást az ATR kristályba juttatjuk, ahol a belépő sugár – a kristály anyagától, nagyságától függően akár különböző szögekben – többször teljesen visszaverődik a kristály felszínéről, miközben a mintában evanescens hullámteret kelt, mely energiát veszít a minta abszorpciájával megegyező frekvenciákon (3.12. ábra). Ezek alapján a visszavert nyaláb felhasználható a minta elnyelési spektrumának előállítására. Az ATR-FTIR spektrumok információt nyújtanak a kezelt minta felszínének közelében ($\sim 0,5\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$) található funkciós csoportok minőségéről. A Lambert-Beer törvény alapján nagyobb intenzitású csúcsok nagyobb koncentrációra utalnak a felületen, mely mennyiségi meghatározást is lehetővé tesz [169, 170]. A vizsgálatok célkitűzése azonban nem a felületi koncentrációk meghatározása, hanem egy új módszertani eljárás bevezetése, ismertetése, mellyel a közvetett plazmakezelés hatására fellépő kémiai változások is felismerhetővé válnak.



3.12. ábra: Az ATR optikai elem sematikus rajza [169].

A kezeletlen és plazma kezelt LDPE minták ATR-FTIR analízise a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékével, valamint a Science Port Kft. munkatársaival együttműködve Perkin Elmer Spectrum Two FTIR spektrométer segítségével, $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban történt. A háttér minden esetben levegő, az ATR kristály anyaga gyémánt volt. A három félé plazmagáz összetétel (tisztá O_2 , tisztá N_2 és $\text{O}_2\text{+N}_2$

vegyes) mindegyikéhez négyféle kezelési idő (5, 300, 600, 1800 s) tartozott. Minden állapothoz 3 darab kezelt LDPE minta készült, s az egyes mintáiról 3 párhuzamos spektrum felvétele történt meg. Ezek mellett 3 kezeletlen fólia jellemzőit is rögzítettük, melyek így összesen 111 spektrum elemzését jelentette. A spektrumok feldolgozása, az egyszerű spektrumábrázolással nem észrevehető változások, a felvett spektrumok közötti hasonlóságok és különbségek felderítése, az információ kinyerése többváltozós adatelemző (kemometriai) szoftver (CAMO Unscrambler X) alkalmazásával történt.

A minta és az ATR kristály illeszkedése a spektrumok felvétele során minden esetben egy kicsit eltérő, mely fényszórást, intenzitásingadozást okoz. Az ebből származó alapvonal eltolódás multiplikatív szóródási korrekcióval (MSC) – mely lényegében minden spektrum átlagspektrummal való lineáris regressziója – kompenzálható. A kutatómunkám célja a spektrumokból származtatható információk vizualizálása, kiemelése, illetve az esetleges hasonlóságon, eltéréseken alapuló mintaképződés feltárása. Utóbbi célok elérése érdekében főkomponens-elemzést (PCA) hajtottunk végre a spektrumokon. A főkomponens-elemzés az egyik legszélesebb körben alkalmazott, nem felügyelt (nem irányított) tanítású adatelemzési módszer, mely azt jelenti, hogy a mintákat az elemzés előtt nem soroljuk csoportokba. Célunk az adatmátrix dimenziójának csökkentése, rejtett mintázatainak, spontán csoportosulásainak feltárása.

Főkomponens-analízis (PCA) során az eredeti változótér elemeinek (jelen esetben a hullámszámokhoz tartozó intenzitás értékek) lineáris kombinációjával olyan új változókat hozunk létre, melyek a lehető legjobban leírják az adathalmazban jelen lévő varianciát. Ezek az új változók, vagy főkomponensek (PC) korrelálatlanok (ortogonálisak), segítségükkel könnyebb megtalálni az adatokat legjobban jellemző mintázatokat. Az első néhány új változó (főkomponens) tartalmazza az adathalmazban jelen lévő információ (minták között fellépő varianca) túlnyomó részét, így ezek elkülöníthetővé válnak a zajért és egyéb zavaró tényezőkért felelős effektusoktól. Az adathalmaz teljes varianciájának legnagyobb részét az első főkomponens (PC1) magyarázza, a második főkomponens (PC2) annak a varianciának a legnagyobb részét írja le, melyet az első nem magyaráz, és így tovább [171-173].

A legfontosabb két kimeneti adatunk a főkomponens-érték (score) és főkomponens-együttható (loading). A főkomponens-értékek a mintákhoz

rendelhetők hozzá (adott adatpontnak megfelelő, transzformált változó értéknek adott főkomponens-tengelyen felvett koordinátája), az együtthatók pedig információt szolgáltatnak, hogy az adott főkomponens megalkotásában melyik eredeti változó milyen súllyal vett részt, jelen esetben melyik hullámszám(ok)hoz tartozó intenzitás-érték(ek)ben jelentkezik a legnagyobb variancia. A főkomponensek által kifeszített térbe a minták spektrumait a PC-értékeknek megfelelően pontként vetítjük bele. A projektált pontokat tetszőleges tulajdonságok alapján színezhethetjük, mely jelen esetben plazmagáz típusa, illetve a kezelés időtartama is lehet.

4. Akril alapú szerves vékonyréteg-bevonatok páraáteresztő képességének vizsgálata – Eredmények

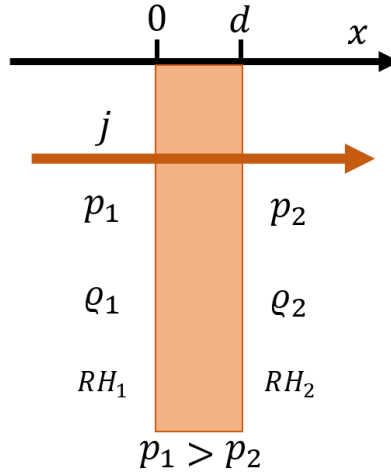
Ebben a fejezetben kutatómunkám egy részét képező, akril alapú bevonatok páraáteresztésének, diffúziós paramétereinek meghatározásával kapcsolatos eredményeimet fogom bemutatni a dolgozat alapjául szolgáló közleményekre építve. Elsőként a megalkotott matematikai modellt ismertetem, majd rátérek az ennek segítségével meghatározott jellemzőkre, a műgyanták diffúziós együtthatójának hőmérséklet függésére, valamint az ezekhez kapcsolódó, szabványosan végrehajtott korróziós vizsgálat eredményeire.

A restaurációs bevonó anyagok páraáteresztésének méréséhez szükséges volt egy módszertani fejlesztés, melynek részleteit TDK, OTDK dolgozatom, illetve az mesterképzés alatt elkészített diplomamunkám tartalmazza. A fejlesztés a páraáteresztés vizsgálatokhoz szükséges mérőedények tervezését, a vizsgálandó membrán edényre történő rögzítésének, a műgyanták megfelelő oldószerének, az előállított oldatok optimális töménységének meghatározását, valamint a mintafelviteli módszer kidolgozását fedte le.

4.1. Permeáció membránon keresztül

Gázok membránon való átjutásakor három fizikai folyamat játszódik le. Elsőként a membrán külső felületével érintkező gázmolekulák adszorbeálódnak annak felületén, majd oldódás (abszorpció) révén behatolnak a felszíni rétegbe, koncentráció különbséget létrehozva a mélyebben található anyagrészhez képest. Az így kialakult különbség a gázmolekulákat a membrán belseje felé irányuló diffúziós mozgásra készíti. Miután membránban nagyobb a gáz nyomása, mint a környezetében, a koncentráció gradiens a membrán túloldalán kifelé irányuló diffúziót indít, deszorpció következik be, gázmolekulák válnak le a membrán belső felületéről. A három részfolyamatot együttesét permeációnak nevezzük [22, 174].

4.1.1. Permeabilitás, áteresztő képesség



4.1. ábra: Homogén membránon keresztül zajló anyagtranszport. A membrán két oldalán a parciális gőznyomás p_1 és p_2 , ahol p_1 nagyobb mint p_2 , Q_1 és Q_2 membrán felszínében mérhető koncentrációk. A parciális gőznyomások egyértelmű kapcsolatban állnak a relatív páratartalom, RH_1 és RH_2 értékeivel.

Állandósult állapotban Fick II. törvényében (2.3. összefüggés) $\frac{\partial g}{\partial t} = 0$ bármely x helyen és bármely t időpillanatban

$$0 = D \frac{\partial^2 g}{\partial x^2}, \quad (4.1)$$

tehát,

$$\text{konstans} = D \frac{\partial g}{\partial x} \quad (4.2)$$

Összehasonlítva az utóbbi, illetve a (2.1) egyenletet láthatjuk, hogy j konstans, így integrálva j atomi áramsűrűséget a $[0, d]$ intervallumon az x tengely mentén a következő kifejezést kapjuk:

$$jd = -D(g_2 - g_1), \quad (4.3)$$

melyet átrendezve az alábbivá alakíthatjuk

$$j = -D \frac{Q_2 - Q_1}{d}, \quad (4.4)$$

ahol q_1 és q_2 az áthaladó részek koncentrációja a membrán felületein ($q_1 > q_2$). Vízpára és gázok membránon keresztül zajló diffúziója esetén koncentrációk helyett célszerűbb nyomás értékekkel számolnunk (4.1. ábra). Ha konstans diffúziós együtthatót, illetve lineáris szorpciós izotermát feltételezünk, Henry törvénye szerint a membránt körülvevő gáztérrel egyensúlyban lévő anyagban a q oldott koncentráció a gáztér p parciális nyomásával egyenesen arányos, az arányossági tényező pedig az S oldékonyság:

$$q = S p. \quad (4.5)$$

Figyelembe véve a (4.5) összefüggést, és a membrán két oldalán fellépő p_1 és p_2 parciális nyomásokat ($p_1 > p_2$) a (4.4) felírható:

$$j = -DS \frac{p_2 - p_1}{d}, \quad (4.6)$$

melyben a DS mennyiséget P permeabilitásnak nevezzük [22]:

$$P = DS. \quad (4.7)$$

A vízpáraáteresztő képesség a membrán felületén (A) időegység (Δt) alatt áthaladt részek tömegét (ΔW) adja az alábbiak szerint [22, 155]:

$$WVTR = \frac{\Delta W}{A \Delta t}, \quad (4.8)$$

a diffúziós fluxussal (j) a molekulatömegben (m) keresztül hozható összefüggésbe:

$$WVTR = -mP \frac{p_2 - p_1}{d}. \quad (4.9)$$

Bizonyos esetekben p_1 és p_2 nyomások helyett a relatív páratartalom (RH) értékek állnak rendelkezésre. A relatív páratartalom definíció szerint a parciális vízgőznyomás és az adott hőmérséklethez tartozó telítési nyomás, p_e hányadosa. A páraáteresztő képesség így kifejezhető a membrán két oldalán mérhető relatív páratartalmak, RH_1 és RH_2 ($RH_1 > RH_2$) felhasználásával:

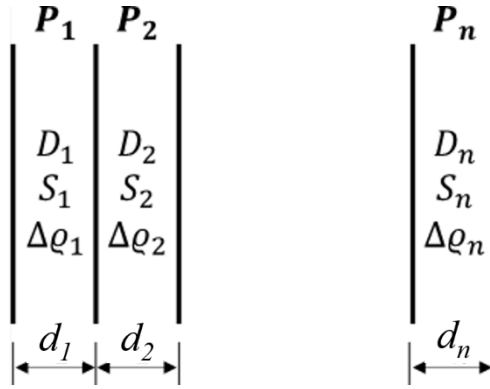
$$WVTR = -mP p_e \frac{RH_2 - RH_1}{d}. \quad (4.10)$$

Ha a mérési összeállítást úgy választjuk meg, hogy a membrán kis koncentrációjú oldalán a relatív páratartalom, RH_2 jó közelítéssel zérus, a fenti összefüggés egyszerűsödik:

$$P = \frac{WVTR d}{m p_e RH_1}. \quad (4.11)$$

Kompozit membránról beszélhetünk, ha egy vékony, nem öntartó réteget vizsgálunk egy alkalmas hordozón. A (4.11) felhasználásával meghatározhatjuk a hordozó és a hordozó/vékonyréteg kompozit membrán permeabilitását. A két adat összehasonlításából következtetéseket vonhatunk le a vizsgálni kívánt vékonyréteg áteresztési tulajdonságait illetően.

Általánosan egy kompozit membrán n darab, d_i vastagságú réteg (almembrán) együttese. A permeabilitás, a diffúziós együttható és az oldékonyság az egyes rétegekben P_i , D_i és S_i , továbbá az almembránok két oldala közti koncentráció különbség Δq_i , ahogyan a 4.2. ábra szemlélteti.



4.2. ábra: Kompozit membrán n darab rétegből.

A diffúziós fluxust az egyes almembránokban (4.4) szerint számolhatjuk:

$$j_i = -D_i \frac{\Delta q_i}{d_i}. \quad (4.12)$$

A (4.5) és (4.7) egyenleteket felhasználva:

$$j_i = -P_i \frac{\Delta p_i}{d_i} \quad (4.13)$$

ahol $i = 1, \dots, n$, valamint Δp_i a membrán két oldala közti parciális (gőz)nyomáskülönbség. Mivel az áramsűrűség az egyes rétegen keresztül egyforma, azaz $j_i = j$, az egy almembránon bekövetkezett nyomáscsökkenés:

$$\Delta p_i = -j \frac{d_i}{p_i}. \quad (4.14)$$

A teljes nyomásváltozás a teljes kompozit membránra vonatkoztatva:

$$\Delta p = \sum_{i=1}^n \Delta p_i = -j \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{p_i}. \quad (4.15)$$

A teljes membránra vonatkozóan felírhatjuk, hogy:

$$\Delta p = -j \frac{d}{p}, \quad (4.16)$$

ahol $d = \sum_{i=1}^n d_i$ a kompozit membrán teljes vastagsága. A (4.15) és (4.16) összehasonlításával az alábbi kifejezést kapjuk:

$$\frac{d}{p} = \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{p_i}. \quad (4.17)$$

Tehát egy hordozó/vékonyréteg szerkezetben a két almembránra vonatkoztatva a következőt írhatjuk:

$$\frac{d_l}{p_l} = \frac{d}{p} - \frac{d_s}{p_s}, \quad (4.18)$$

ahol az 'l' alsó indexek a vékonyréteget, az 's' indexek pedig a hordozót jelölik. A (4.18) egyenlet segítségével a réteg permeabilitása a mért adatokból számolható.

4.1.2. Oldékonyság

Gázok, gőzök a membrán felületével való érintkezés során oldódnak (abszorbeálódnak) abban parciális nyomásukkal arányosan. A 3.5 fejezetben leírtak szerint, az oldékonyság, S , megadja a membrán egységnyi térfogatában egységnyi parciális nyomáskülönbség hatására abszorbeálódott molekulák számát [22], és kísérleti úton a 3.2. összefüggésünket ($S = \frac{M_\infty}{v \cdot p \cdot m}$, ahol M_∞ a minta tömegváltozása az egyensúly beálltakor, v a minta térfogata, m az oldódó molekula tömege, p a hajtóerő) felhasználva meghatározható a mintában megkötött vízpára mennyisége.

Hordozó/vékonyréteg kompozit membrán esetében a rendszer teljes és a réteg nélküli hordozó oldékonysága közvetlenül mérhető mennyiség. A kettő felhasználásával lehetőségünk nyílik a vékonyrétegre vonatkozó jellemző paraméter meghatározására. A (4.5) összefüggés szerint az

oldékonyság kifejezhető a beoldódott molekulák térfogati koncentrációjának és a permeálódó anyag nyomásának (hajtóerő) hányadosaként: $S = \rho/p$. Ez a térfogati sűrűség hordozó/vékonyréteg szerkezetben az alábbi módon írható fel:

$$\varrho = \frac{M_\infty}{v \cdot m} = \frac{\varrho_s m A d_s + \varrho_l m A d_l}{A(d_s + d_l)m}, \quad (4.19)$$

ahol ϱ_s és ϱ_l a molekulák térfogati sűrűsége a hordozóban és a rétegben, A a hordozó (tehát a réteg) felülete. A teljes kompozit rendszer S oldékonysága az előbbi kifejezés p -vel való osztása után:

$$S = \frac{S_s d_s + S_l d_l}{d_s + d_l}. \quad (4.20)$$

Mivel az S , S_s , d_s , és l_l méréseink nyomán ismert, S_l (4.20) szerint megadható.

4.1.3. Diffúziós együttható

Fick I. törvénye (2.1) definiálja a diffúziós együtthatót, mely megadja az egységnyi koncentrációesés hatására, egységnyi felületen egységnyi idő alatt átáramlott anyag mennyiségét. Továbbá egy nem porózus membránon keresztüli diffúzió esetén a $P = DS$ összefüggés definiálja a permeabilitás, oldékonyság és diffúziós együtthatók kapcsolatát, mely alapján két jellemző ismeretében a harmadik számítható. Ahhoz, hogy hordozó/vékonyréteg kompozit rendszer esetén megadhassuk a bevonat diffúziós együtthatóját ismernünk kell a réteg nélküli hordozó, és a kompozit $WVTR$, P és S adatait, majd (4.18) és (4.20) felhasználásával a vékonyrétegre jellemző tényezők is kalkulálhatók.

A diffúziós együttható értéke számos változótól függ, mint hőmérséklet, nyomás, az anyag összetétele; polimer membránok esetén azok szabadtérfogata, szegmens-mobilitása mely az üvegesedési hőmérséklettel áll kapcsolatban, továbbá a diffundáló részek mérete, molekulasúlya, polaritása stb. [174-179].

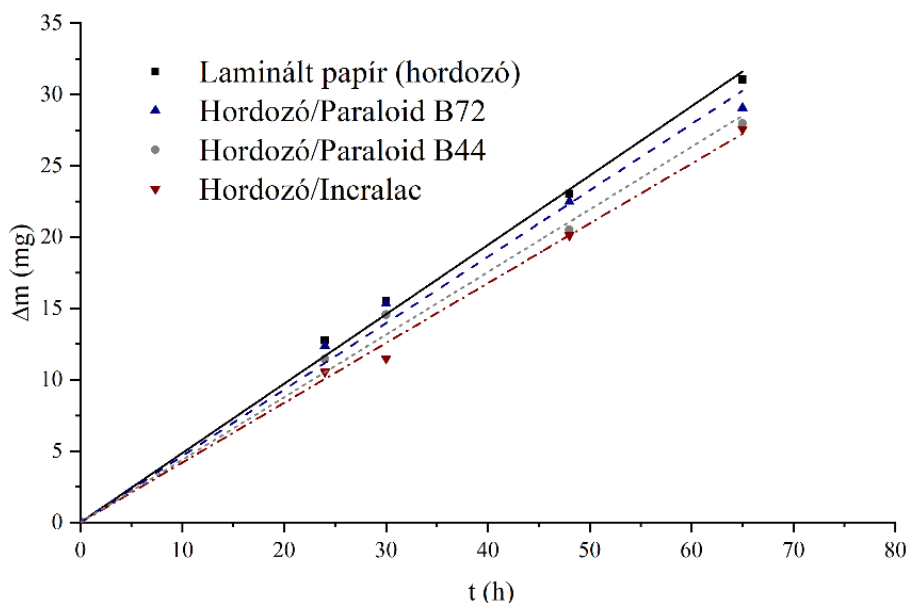
Szilárd testek esetében a diffúzió termikusan aktivált folyamat. A diffúziós együttható hőmérsékletfüggését az Arrhenius-összefüggés adja meg, amelyet a következő alakban írhatunk fel [22, 177]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_q}{RT}\right) \quad (4.21)$$

ahol D_0 a preexponenciális tényező, E_q a diffúzió aktiválási energiája, R a moláris gázállandó és T az abszolút hőmérséklet. A diffúziós együttható különböző hőmérsékleteken történő mérésével tehát D_0 és E_q is számítható.

4.2. Eredmények

A 3.4. fejezetben leírtak alapján az akril alapú szerves vékonyréteg bevonatok páraáteresztő képessége a vizsgálni kívánt mintával lefedett csésze időbeni tömegváltozásából számítható. A 4.3. ábra példaként mutatja be a hordozó, azaz laminált papír, valamint a különféle bevonatokkal fedett papír 20 °C, 60% relatív páratartalom mellett megfigyelhető tömegnövekedését. Ismerve a minta diffúzió irányára merőleges keresztmetszetének nagyságát, valamint az eltelt időt, a 4.8 összefüggés szerint a WVTR könnyedén meghatározható (4.1. táblázat). Megjegyzem, hogy az ábrán szereplő mérési pontok 5-5 azonos módon előkészített mintára vonatkoztatott átlagértékek, a hibásávok (szórás értékek, $\pm 5\%$) mérete egyezik a szimbólumok méretével.



4.3. ábra: A vizsgálni kívánt mintákkal fedett csészék tömegnövekedése az eltelt idő függvényében 20°C, 60% relatív páratartalom értékek esetén.

A bevonó anyagok diffúziós együtthatójának, permeabilitásának és oldékonyságának kalkulálásához a WVTR mellett szükséges volt azokban adott körülmények (T és RH) között, egyensúlyban megkötött vízpára tömegének (M_{∞}) meghatározására. A kapott értékeket a 4.1. táblázatban ismertetem.

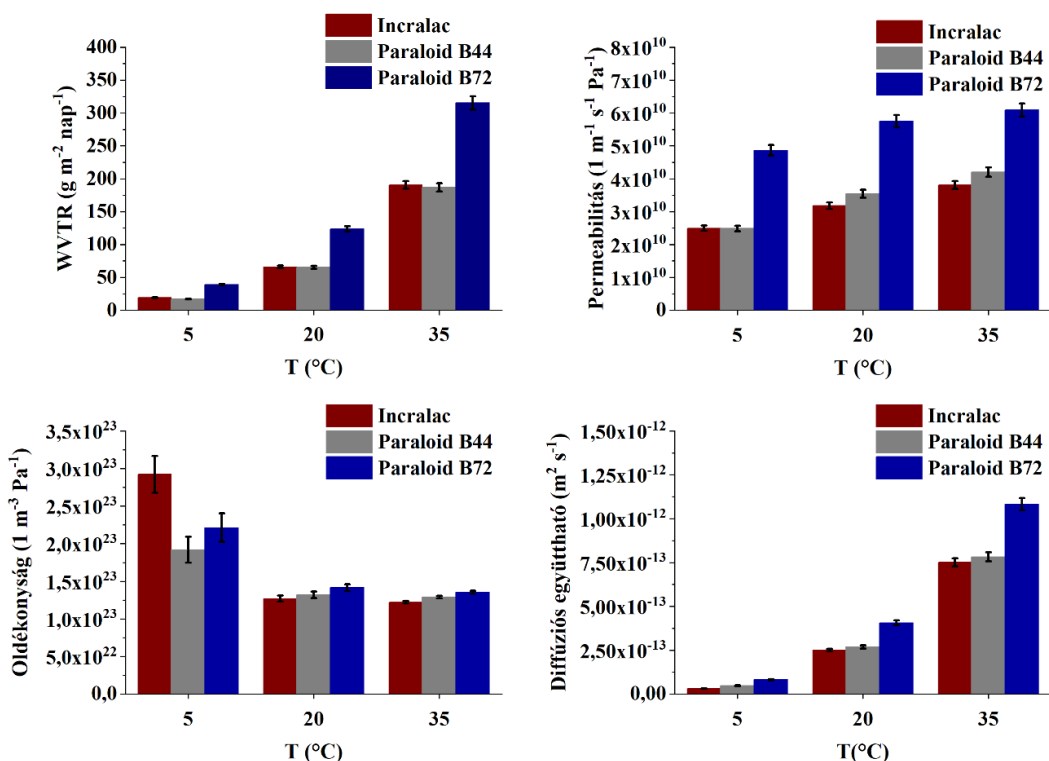
	T (°C)	WVTR [g m ⁻² nap ⁻¹]	M _∞ [mg]
Laminált papír (Hordozó)	5	2,10 ± 0,13	4,87 ± 0,31
Hordozó/Paraloid B44	5	1,74 ± 0,05	5,17 ± 0,30
Hordozó /Paraloid B72	5	1,93 ± 0,06	5,40 ± 0,25
Hordozó /Incralac	5	1,78 ± 0,06	5,10 ± 0,10
Laminált papír (Hordozó)	20	4,52 ± 0,14	3,27 ± 0,17
Hordozó /Paraloid B44	20	4,06 ± 0,13	3,47 ± 0,30
Hordozó /Paraloid B72	20	4,26 ± 0,14	3,67 ± 0,31
Hordozó /Incralac	20	4,06 ± 0,13	2,82 ± 0,25
Laminált papír (Hordozó)	35	12,98 ± 0,65	2,50 ± 0,26
Hordozó /Paraloid B44	35	11,63 ± 0,38	3,50 ± 0,29
Hordozó /Paraloid B72	35	12,15 ± 0,39	3,07 ± 0,15
Hordozó /Incralac	35	11,66 ± 0,36	2,70 ± 0,10

4.1. táblázat: A hordozóra (laminált papír), valamint a hordozó/vékonyréteg rendszerekre 5, 20 és 35°C esetén meghatározott páraáteresztő képesség (WVTR), illetve ezen minták az egyensúly beálltakor merhető tömegnövekedése (abszorbeált víz tömege), M_{∞} .

A 4.1. fejezetben bemutatott matematikai modell segítségével a hordozó, illetve a hordozó/réteg szerkezet, mint kompozit membrán jellemzőit felhasználva megadhatjuk a bevonatok saját diffúziós paramétereit. A számításhoz szükséges A, WVTR és M_{∞} értékek mellett a

hordozó ($60\ \mu\text{m}$) és a bevonat ($3\ \mu\text{m} \pm 5\%$) vastagságának, a vízmolekulák tömegnek, (m) ami a víz moláris tömegének és az Avogadro-számnak a hányadosa, továbbá a vízpára adott hőmérséklethez tartozó egyensúlyi gőznyomásnak (p_e) ismerete. Utóbbi számértékek az irodalomban hozzáférhetők [178].

A bevonatokat jellemző páraáteresztő képesség (WVTR), permeabilitás (P), oldékonyság (S) és diffúziós együttható (D) értékeket a 4.4. ábra szemlélteti, valamint a 4.2. táblázat tartalmazza. Az ábrán, illetve a táblázatban megjelölt bizonytalanság értékeket a rétegvastagság mérések standard hibájából (mely az egyes bevonattípusokhoz tartozó minták közti különbség legnagyobb részéért felelős) és az egyenes illesztés paramétereinek standard hibájából származtattam.



4.4. ábra: Az akril alapú szerves vékonyréteg-bevonatok páraáteresztő képessége (WVTR), permeabilitása (P), oldékonysága (S) és diffúziós együtthatója (D) különböző hőmérsékleteken.

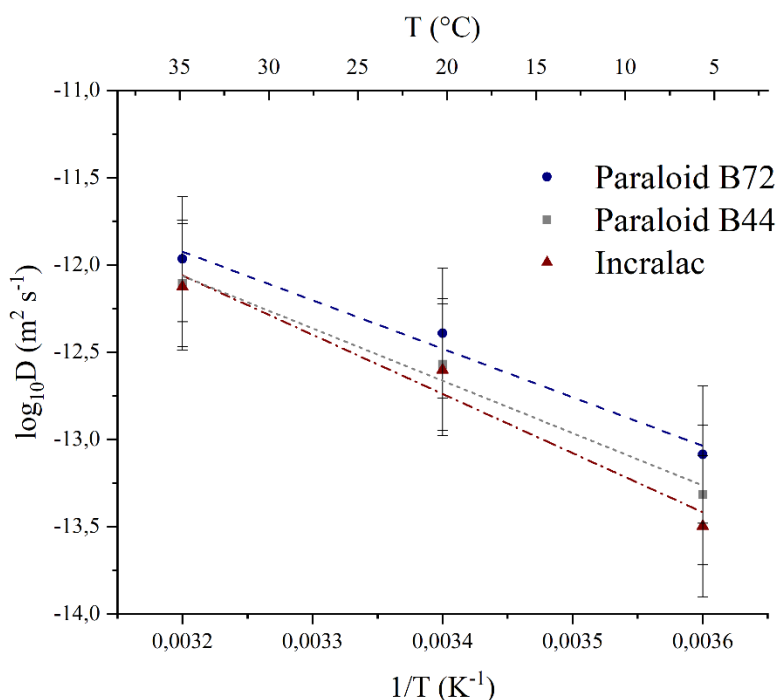
	T (°C)	WVTR [g m ⁻² nap ⁻¹]	P [m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹] ×10 ⁹	S [m ³ Pa ⁻¹] ×10 ²³	D [m ² s ⁻¹] ×10 ⁻¹⁴
Paraloid B44	5	17,14 ± 0,57	24,89 ± 0,83	5,16 ± 0,17	4,82 ± 0,16
Paraloid B44	20	65,48 ± 2,18	35,45 ± 1,18	1,32 ± 0,04	26,91 ± 0,90
Paraloid B44	35	186,94 ± 6,23	42,04 ± 1,40	0,54 ± 0,02	78,24 ± 2,61
Paraloid B72	5	39,03 ± 1,25	48,66 ± 1,56	5,94 ± 0,19	8,19 ± 0,26
Paraloid B72	20	123,67 ± 3,96	57,49 ± 1,84	1,42 ± 0,05	40,61 ± 1,30
Paraloid B72	35	315,30 ± 10,10	60,89 ± 1,95	0,56 ± 0,02	108,22 ± 3,47
Incralac	5	19,37 ± 0,60	24,98 ± 0,78	7,84 ± 0,24	3,19 ± 0,10
Incralac	20	66,15 ± 2,05	31,80 ± 0,99	1,27 ± 0,04	25,06 ± 0,78
Incralac	35	190,63 ± 5,92	38,08 ± 1,18	0,51 ± 0,02	75,07 ± 2,33

4.2. táblázat: Az akril alapú szerves vékonyréteg-bevonatok páraáteresztő képességének (WVTR), permeabilitásának (P), oldékonyságának (S) és diffúziós együtthatójának (D) értékei különböző hőmérsékleteken.

Az adatok alapján megállapíthatjuk, hogy a Paraloid B44 és Incralac bevonatok WVTR, P és D értékeiben csekély eltérés mutatkozik, melynek oka az Incralac magas Paraloid B44 tartalma (3.1. táblázat). A legmagasabb páraáteresztéssel, permeabilitással minden hőmérsékleten a Paraloid B72 rendelkezik. Az oldékonyság értékek a hőmérséklet növekedésével mindhárom anyagtípus esetén csökkennek, legjelentősebb változás az Incralac esetén figyelhető meg. Utóbbi két paraméter segítségével kalkulált diffúziós együtthatók Arrhenius-egyenlet szerinti hőmérsékletfüggést mutatnak (4.5. ábra).

A kísérletek során gyűjtött adatokat Arrhenius féle ábrázolásban megjelenítve – ahol a diffúziós együtthatók logaritmusát az inverz hőmérsékletek (1/T) függvényében mutatjuk be – egyeneseket kapunk,

melyek meredeksége a rétegekben a vízpáradiffúziós aktiválási energiákat, tengelymetszetük pedig a preexponenciális tényezőket adják (4.3. táblázat). Az értékek bizonytalanságát ebben az esetben is a paraméterillesztések standard hibájából és a rétegvastagságok szórásából származtattam. A táblázat adataiból leolvasható, hogy a vízpáradiffúzió aktiválási energiája az Incralac esetében a legmagasabb, míg a Paraloid B72 esetén a legalacsonyabb. A Paraloid B44-re jellemző érték utóbbi kettő közé esik. Az irodalomból ismert, hogy a polimerekben a diffúzió aktiválási energiája lineárisan kapcsolatban áll a preexponenciális tényező logaritmusával, mely a vizsgált anyagokra is igaz. D_0 értéke összetett kapcsolatban áll a mind diffundáló molekulák, mind a polimer jellemzőivel, ezek függvényében több nagyságrendi eltérést mutathat [36].



4.5. ábra: Az akril bázisú vékonyfilm bevonatokban mérhető vízpára diffúziós együtthatók logaritmusa az inverz hőmérsékletek függvényében (Arrhenius féle ábrázolás).

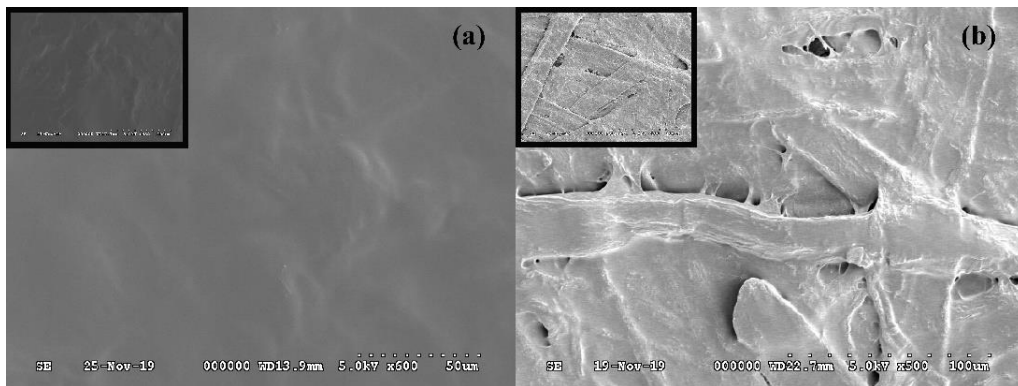
Réteg	Vízpáradiffúziós aktiválási energiák (kJ mol ⁻¹)	Vízpáradiffúzió preexponenciális tényezők (cm ² s ⁻¹)
Paraloid B44	25 ± 0,7	35,2 ± 1,2
Paraloid B72	23 ± 0,7	9,5 ± 0,3
Incralac	28 ± 0,8	622,8 ± 19,3

4.3. táblázat: A háromféle bevonó anyagra az Arrhenius-összefüggés segítségével meghatározott vízpáradiffúziós aktiválási energiák és preexponenciális tényezők.

A levezetett kvantitatív jellemzők értékelésére az irodalmi adatok tükrében csupán korlátozott lehetőségek állnak rendelkezésre. A legtöbb kutatócsoport kísérleteiben hordozó anyagok kerülnek bevonásra különféle műgyantával, majd a kompozit rendszer páraáteresztő képességét határozzák meg, értékelik a változásokat az adott felhasználási céloknak megfelelően. A bevonó anyagok saját diffúziós paramétereit nem szeparálják az összetett rendszerétől, mely azonban jelentősen megnehezíti a műgyanták hatékonyságának, teljesítményének összehasonlító tesztelését. Mégis célszerű megjegyezni, hogy polimetil-metakrilátban (PMMA), amely a Paraloid B44 fő alkotóeleme, a vízpáradiffúzió aktiválási energiájának irodalmi értékei 23,9-63,2 kJ/mol közötti tartományban találhatók [179]. Ez azt mutatja, hogy a meghatározott aktivációs energia értékek helytállóak.

Zhang et al. [149] valamint Carretti et al. [180] munkájuk során fali festmények védelmére, konzerválására szolgáló polimerekkel folytattak méréseket. Az eredeti felületek modellezése érdekében porózus habarcs és gipsz alapú vakolat mintákat vontak be Paraloid B72 anyaggal, s elemezték a bevonat páraáteresztésre gyakorolt hatását. Nem határozták meg tehát a Paraloid B72 saját páraáteresztő képességét, permeabilitását, diffúziós együtthatóját, ismertették azonban a hordozó és az összetett rendszer WVTR értékét, a felvitt réteg vastagságát, melyből 4.1.1. fejezetben bemutatott összefüggések alapján sikerült meghatározni az általuk létrehozott film permeabilitását, mely $6,68 \times 10^{12} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ adódott (25 °C, 52% RH). Ez az érték az általunk 20 °C, 60% RH mellett mért $5,75 \times 10^{10} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ adatnál két nagyságrenddel magasabb. Ennek magyarázatát a hordozó porózus szerkezetében kereshetjük. A laminált papír felszínén egyenletes, folytonos, vastagságában is homogén, hibáktól jó közelítéssel mentes réteg kialakítására nyílik lehetőség (4.6. (a) ábra), míg a fenti két hordozóanyag porozitása nyomán a réteg is folytonossági hiányokkal terhelt, mely a WVTR-t nagymértékben módosíthatja.

Annak érdekében, hogy a fenti megállapítást alátámasszam, az előbbinél porózusabb szerkezetű, nagyobb felületi érdességű, impregnált papír hordozóval is megismételtem a Paraloid B72 permeabilitásának meghatározását. Amint az 4.6. (b) ábra mutatja, az impregnált papír megfelelő választás a porózus hordozó szerkezetből öröklődő jellemzőkkel bíró réteg tanulmányozására. Az áteresztés mérések (20 °C, 60% RH) valóban azt mutatták, hogy a permeabilitás értéke egy nagyságrenddel növekedett ($6,57 \times 10^{11} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) a hordozóváltás hatására.



4.6. ábra: Akril alapú Paraloid B72 műgyantával, forgótárcsás mintafelviteli módszerrel bevont laminált papír és impregnált papír hordozók pásztázó elektronmikroszkópos felvétele. A laminált papír (a) felületén egyenletes és folytonos réteg képződik. Az impregnált papír (b) porózusabb, ami a rétegre is öröklődik, az így létrejött rétegszerkezet magasabb WVTR-t és permeabilitását okoz. A felvételek bal felső sarkában a réteg nélküli hordozókról készült képek láthatók.

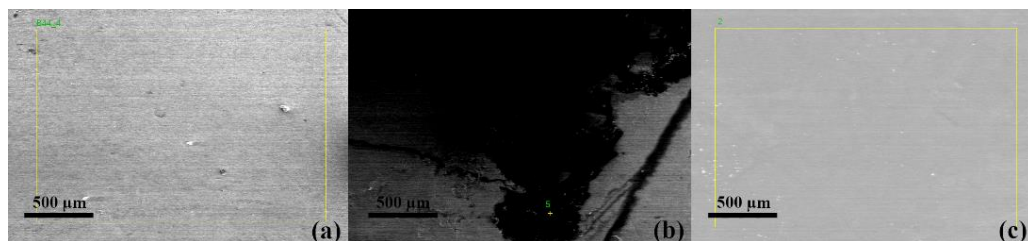
A kutatómunka célja a műgyanták áteresztési jellemzőinek meghatározása, azok összehasonlító teljesítményelemzése, egy „standardizált” minősítési módszer kidolgozása volt. Ennek megvalósításához a lehető legmegfelelőbb rétegminőségek kialakítása szükséges. A hordozóanyag helyes megválasztása kulcsfontosságú ezen kérdéskörben, hiszen annak morfológiája, szerkezete „öröklődhet” a vékonyrétegre. Az így kialakult folytonossági hibák nagymértékben módosítják az áteresztést, és így már nem a „saját” jellemzőket mérjük. A laminált papír esetén ilyen hibák, hiányok nem detektálhatók, míg az impregnált papír szerkezetéből adódóan igen. A kétféle hordozóra leválasztott rétegek összehasonlításának célja felhívni a figyelmet mindezekre, támpontot nyújtani a következő kísérletek végrehajtóinak, milyen szempontokat szükséges figyelembe venni a tesztek tervezésekor.

A páraáteresztő képesség mérések kiegészítéseként szabványos sóoldatos korrózió vizsgálatokat hajtottam végre homogén sárgaréz lemezeken. A 4.7. ábra a 7 napos tesztidőszak után megfigyelhető korróziós elváltozásokat mutatja be a különféle gyantákkal kezelt darabok felszínén.

A sárgaréz homogén összetétele a szövetszerkezeti korróziót, a mintaelőkészítés során felületének gondos csiszolása, polírozása a pontkorróziós jelenségeket hivatott megakadályozni. A mikroszkópos felvételek tanulsága szerint a korrózió a mintákban homogénnek tekinthető. Az energiadiszipatív röntgenspektrométeres (EDS) összetételvizsgálat alapján elmondható, hogy a korróziós folyamatok következtében a nominális (eredeti, kiindulási) Zn tartalom (30 tömegszázalék (wt%)) a Paraloid B72 bevonattal kezelt mintákban csökkent a legerőteljesebben, 26,8 wt%-ra, míg a Paraloid B44 és Incralac rétegekkel védett darabok esetén a változás csekély mértékű (28,3, valamint 28,7 wt%). Ezzel párhuzamosan a felületen mérhető O_2 koncentrációja B72-vel kezelt mintán jelentősen megemelkedett (25,1 wt%), körülbelül a nominális érték tízszeresére, a B44 esetében a változás kisebb (17,1 wt%), az Incralac esetében pedig gyakorlatilag elhanyagolható (2,1 wt%).

A korrózió által érintett területek nagysága (4.7. ábra), valamint az átlagos Zn tartalom csökkenése a B72 műgyanta esetén nagyobb, mint a B44-gyel kezelt minták esetén, mely összhangban van a páraáteresztő képesség mérések eredményeivel. Az Incralac bevonattal ellátott minták felszínén szinte semmilyen változás nem mutatható ki. Bár a B44 és az Incralac áteresztés adatai nagyon hasonlóak, az Incralac jelen esetben jobb védelmet nyújtott a korrózió ellen. Az irodalom szerint ez összefügg az Incralac benzotriazol (BTA) tartalmával, amely a rézötvözetek hatékony korróziógátlója. A BTA-származékok adszorbeálódnak a sárgaréz felületén, egyfajta védőréteget képeznek, felületpasszíváló hatással rendelkeznek [40, 180-183].

A vízgőzáteresztési és diffúziós paraméterek az anyagra jellemző „saját” értékek, a bemutatott módszer alkalmas ezen adatok meghatározására, értékelésére a hordozó/vékonyréteg rendszerek esetén. Ugyanakkor a különféle alkalmazási körökben figyelembe szükséges venni az esetleges hordozó/film kölcsönhatásokat, melyek a bevonatok hatékonyságát módosíthatják.



4.7. ábra: A sárgaréz mintákról készült SEM felvételek a sóoldatos korróziós vizsgálat után. A Paraloid B44 (a) és Incralac (c) bevonattal ellátott minták mérsékelt, homogén korróziót mutatnak. A B72-vel kezelt (b) felületen azonban kiterjedt korrózió lépett fel. A fekete területeken rendkívül alacsony cink- és magas oxigén koncentráció mérhető.

Összegzésként tehát a fejezetben bemutatott matematikai modell segítségével az akril alapú szerves vékonyréteg bevonatok, a Paraloid B44, Paraloid B72 és Incralac páraáteresztő képességén túl meghatároztam azok permeabilitását, a vízpára bennük mérhető oldékonyságát, a kettő felhasználásával pedig a diffúziós együtthatókat. A kísérletek három különféle hőmérsékleten (5, 20 és 35 °C) való ismétlésével a diffúziós együtthatók hőmérsékletfüggését is vizsgáltam, majd az Arrhenius-összefüggés alapján megadtam a műgyantákban zajló vízpáradiffúziós aktiválási energiákat, és preexponenciális tényezőket. A Paraloid B44 és Incralac bevonatok páraáteresztő képességében, permeabilitásában és diffúziós együtthatójában csekély eltérés mutatkozik, melynek oka az Incralac magas Paraloid B44 tartalma. A legmagasabb páraáteresztéssel, permeabilitással és diffúziós együtthatóval minden hőmérsékleten a Paraloid B72 rendelkezik. Az oldékonyság értékek a hőmérséklet növekedésével mindhárom anyagtípus esetén csökkennek, legjelentősebb változás az Incralac esetén figyelhető meg. A vízpáradiffúzió aktiválási energiája az Incralac esetében a legmagasabb, míg a Paraloid B72 esetén a legalacsonyabb. A Paraloid B44-re jellemző érték utóbbi kettő közé esik. Végül a szabványos korróziós teszt eredményeit ismerttettem, melyek a Paraloid B44 és B72 esetén jó egyezést mutatnak az áteresztési vizsgálatok eredményeivel, az Incralac bevonat BTA tartalma magyarázza a vele kapcsolatban felmerült jelenségeket.

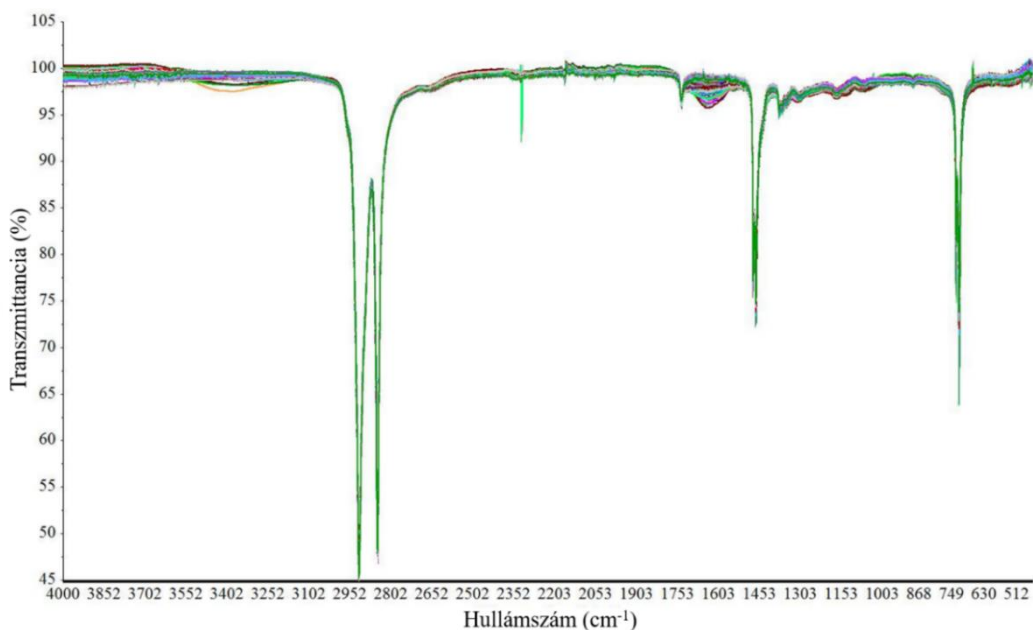
A fejezetben bemutatott eredmények a [A1], [C1] és [P1] közleményeken alapulnak.

5. Oxid vékonyrétegek gázáteresztő képességének vizsgálata– Eredmények

A fejezetben elsőként az oxidok hordozójaként funkcionáló anyag, az alacsony sűrűségű polietilén fólia különböző plazmagázokkal, és kezelési időkkel aktivált felületének ATR-FTIR eszközzel mért adatainak kemometriaival történő elemzéséből kinyert információkat részletezem. Ezek után összefoglalom az oxid vékonyrétegeken végzett gázáteresztési kísérletek eredményeit. A flexibilis hordozóra leválasztott, mechanikailag instabil filmekben megjelenő repedéshálózat hatást gyakorol a gázáteresztésre. Annak érdekében, hogy a jelenséget in-situ vizsgálhassuk, egy mérőkamra fejlesztésére volt szükség, melynek bemutatására szintén ebben a fejezetben kerül sor.

5.1. Plazmakezelés hatása a polimer hordozóra

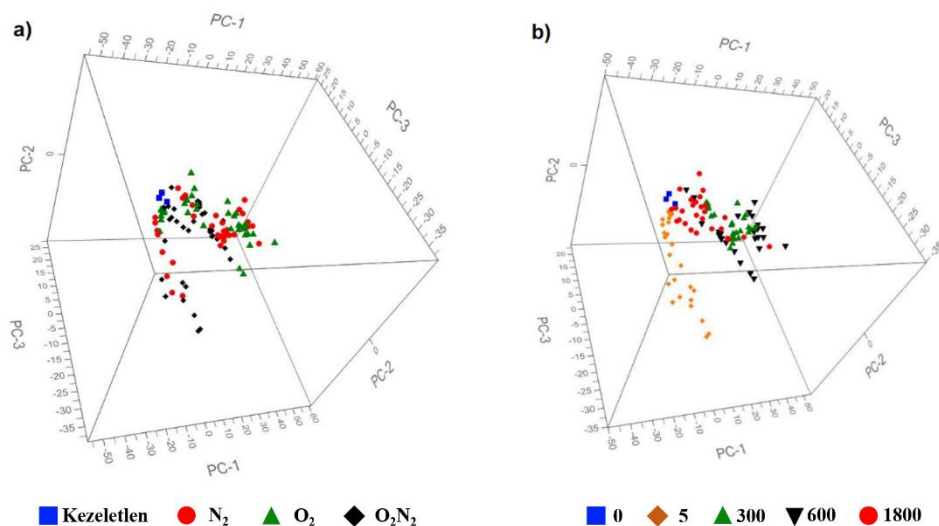
Az 5.1. ábra szemlélteti a multiplikatív szóródási korrekció végrehajtása után kapott ATR-FTIR spektrumokat az összes vizsgált minta esetében (111 spektrum).



5.1. ábra: MSC adatelőkezelés után kapott spektrumok.

Ahogy az 5.1. ábrán megfigyelhető, az ATR-FTIR spektrumok jelentős átfedésben vannak egymással. A megjelenő transzmittancia minimumok (elnyelési maximumok) megfelelnek a polietilén jellegzetes rezgéseinek, nevezetesen a 2919 cm^{-1} és 2851 cm^{-1} sávok a CH_2 aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgéseknek tulajdoníthatók, míg az 1463 és 720 cm^{-1} hullámszámoknál megjelenő sávok a C–H és C–C deformációs rezgéseikhez köthetők [184].

A főkomponens-analízis (PCA) célja az adatkészletben a spontán csoportképzés feltérképezése, a spektrumokban az általános adatelemzési módokkal nem megjeleníthető információk kinyerése. Jelen kísérletsorozatban a minták elkülönítése az első három főkomponens alapján valósult meg. A 5.2. ábra a PCA-értékek háromdimenziós (3D) diagramját mutatja be a felvett valamennyi spektrumra. Az adatállományban megjelenő lehetséges csoportosulások bemutatása érdekében a pontokat (mindegyikük 1-1 ATR-FTIR spektrumot képvisel) az előkezelésre használt plazma gáz összetételének (5.2.a) és az expozíciós (kezelési) időnek megfelelően (5.2.b) színezzük.

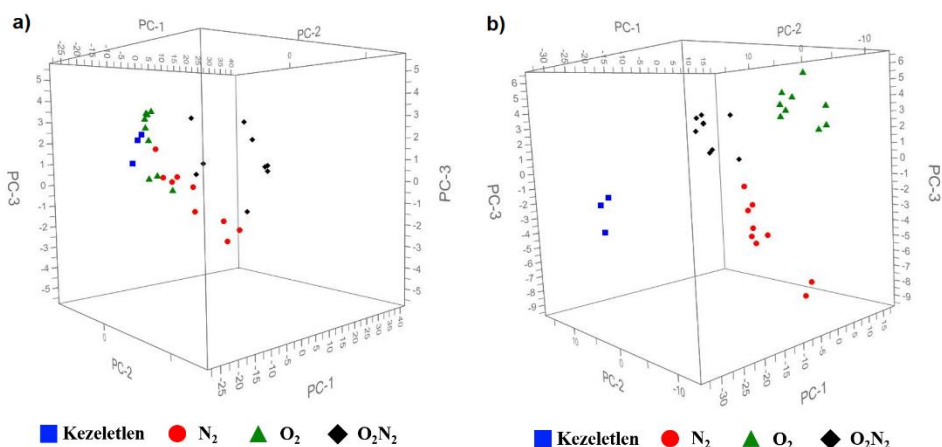


5.2. ábra: A rögzített ATR-FTIR spektrumok 3D főkomponens-érték ábrája a (a) plazmagáz összetétele szerint, illetve a (b) kezelés időtartama szerint színezve.

Az 5.2.a ábra szerint az alkalmazott plazmagáz típusa szerint egyértelmű csoportképződés nem figyelhető meg. A kezelési idő alapján színezve a pontokat (5.2.b ábra) azonban a kezeletlen (0) és 5 másodpercig

kezelt minták spektrumait reprezentáló pontok az első főkomponens (mely a teljes variancia 54%-át magyarázza) tengelye mentén a hosszabb kezelési időkhöz tartozó pontoktól távol helyezkednek el, továbbá a legkevésbé diffúz ponthalmaz a 300 másodperc kezelési időhöz köthető.

Az 5.3. ábra az 5 (a) illetve 300 másodpercig (b), különböző plazma gázokkal kezelt minták ATR-FTIR spektrumainak főkomponens-értékeit szemlélteti. A kettő összehasonlításából kiderül, hogy a 300 másodpercig aktivált minták a gáz típusától függő klasztereződést mutatnak, míg az 5 másodpercesek esetén ez a jelenség nem szignifikáns, a pontok a főkomponensek terében diffúzan szóródnak.

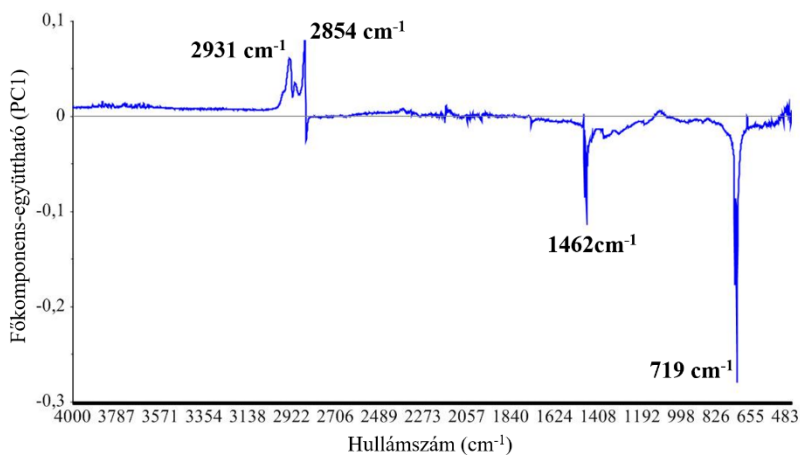


5.3. ábra: Az (a) 5 másodpercig, (b) 300 másodpercig, különböző plazma gázokkal kezelt minták ATR-FTIR spektrumainak 3D főkomponens-érték ábrája.

A csoportok kialakulására a magyarázatot a főkomponensek megalkotásában legfontosabb, legnagyobb főkomponens-együtthatókkal rendelkező hullámszámokban kereshetjük. A polietilén fent említett kémiai kötéseirez rendelhető hullámszámok magas főkomponens-együtthatókkal rendelkeznek. A főkomponens-együttható ábrákon az utóbbiakon felül megjelenő hullámszámok a fólia felszínén a plazmakezelések hatására kialakuló új funkciós csoportokhoz, azok kötéseirez kapcsolhatók.

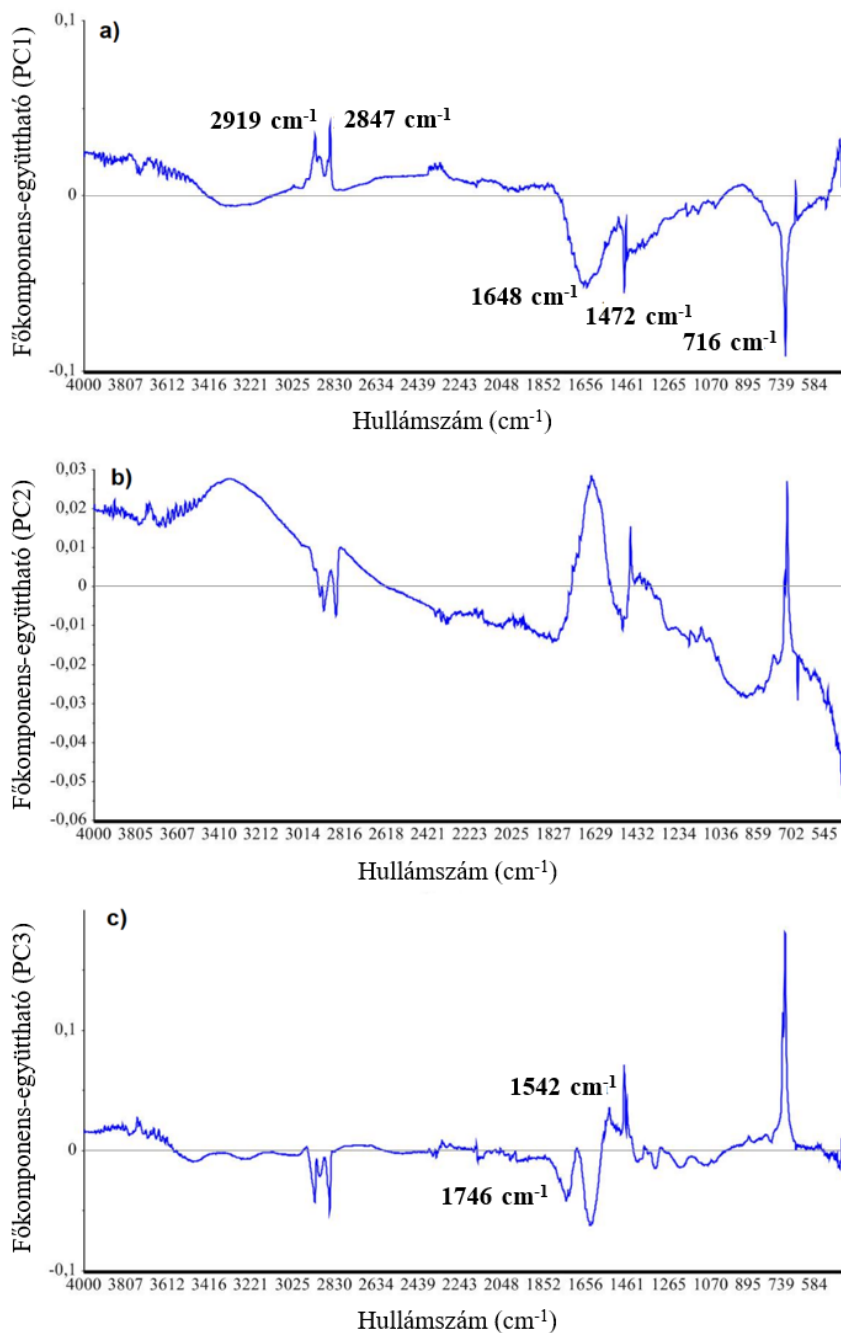
Az 5 másodpercig, különféle plazmagázokkal kezelt minták spektrumai közti különbségeket legjobban leíró első főkomponenshez (PC1) tartozó főkomponens-együtthatók a polietilén jellegzetes rezgéseit

leíró hullámszámokhoz rendelhetők (5.4. ábra). Ez a megállapítás összhangban áll az 5.2.b ábrán megfigyelhető, a kezeletlen, és 5 másodperces aktivációs idejű minták, valamint a hosszabb kezelési idők PC1 tengely menti elkülönülésével.



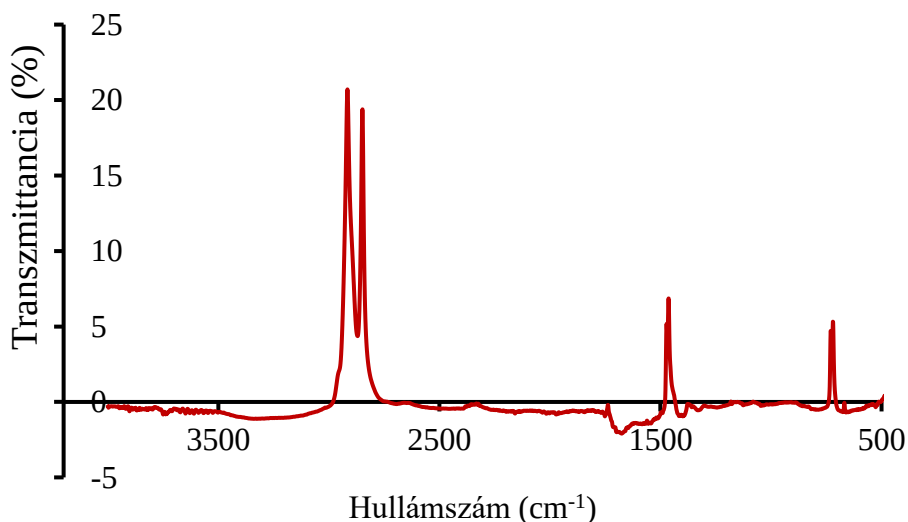
5.4. ábra: Háromféle plazmagázzal 5 másodpercig kezelt mintákhoz meghatározott első főkomponens (a minták közötti variancia 53%-át írja le) főkomponens-együttható diagramja, és a varianciáért felelős hullámszámok.

A 300, 600 és 1800 másodperces kezelési időkhöz tartozó főkomponens-együtthatók a karakterisztikus LDPE rezgések mellett új elnyelési sávokat is felfednek. Reprezentatív példaként a 300 másodperc kezelési idővel aktivált LDPE minták főkomponens-együttható diagramjait az 5.5. ábra mutatja be.



5.5. ábra: 300 másodperc kezelési idejű mintához tartozó főkomponens-együttható (a) PC1, (b) PC2), és (c) PC3 diagramok, és a varianciát leginkább meghatározó hullámszámok.

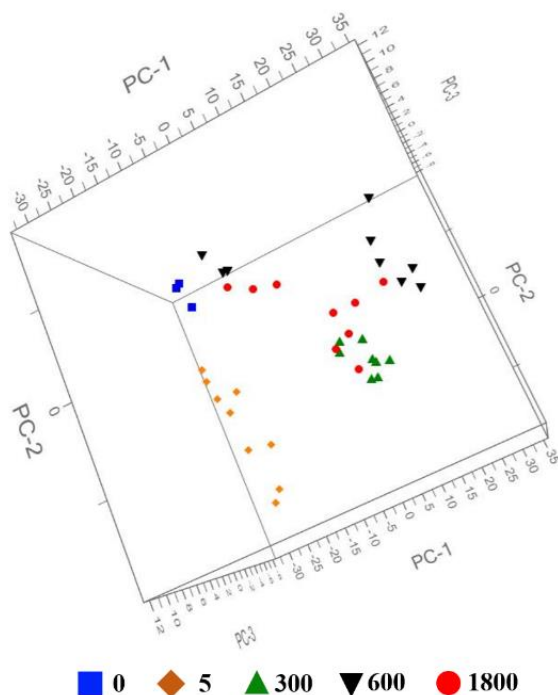
A főkomponens-együttható diagramokon megjelenő új hullámszámok a plazmakezelés felületmódosító hatásaihoz rendelhetők. A 3600-3200 cm^{-1} hullámszám tartományban látható széles csúcs a hidroxilcsoportok (O–H) jelenlétére utal, azok vegyértékrezgésére jellemző [184-187]. A szintén újonnan előbukkanó 1648 cm^{-1} hullámszám körüli sáv szén-szén kettős kötés (C=C) és/ vagy karbonilcsoportok (C=O) vegyértékrezgéséhez köthető [188-190]. A harmadik főkomponens-együttható ábra további két hullámszám jelentőségét hangsúlyozza. Az 1746 cm^{-1} érték ketonok, aldehidek és karbonsavak karbonil funkciós csoportjainak vegyértékrezgését, az 1542 cm^{-1} hullámszám pedig amidcsoportokban (ONH_2) jelen lévő NH_2 és NH deformációs rezgéseit reprezentálja [185-190]. Utóbbi funkciós csoportok jelenlétének felismerését a főkomponens-elemzés tette lehetővé. Ennek bizonyítéka az 5.6. ábra, melyet a kezeletlen minta spektrumának a 300 másodpercig N_2 plazmával kezelt minta spektrumából történő kivonásával kapunk. Amint az az ábrán megfigyelhető, a különbségspektrumot a polietilén jellegzetes rezgéseinek megfelelő négy nagy csúcs uralja (2919 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 1463 és 720 cm^{-1}). Az 1746 cm^{-1} és 1542 cm^{-1} sávok (5.5.c ábra) nem jelennek meg ebben a diagramban, így ezek főkomponens-elemzés nélkül rejtve maradtak volna.



5.6. ábra: A 300 másodpercig N_2 plazmával kezelt és a kezeletlen minta differencia ATR-FTIR spektruma.

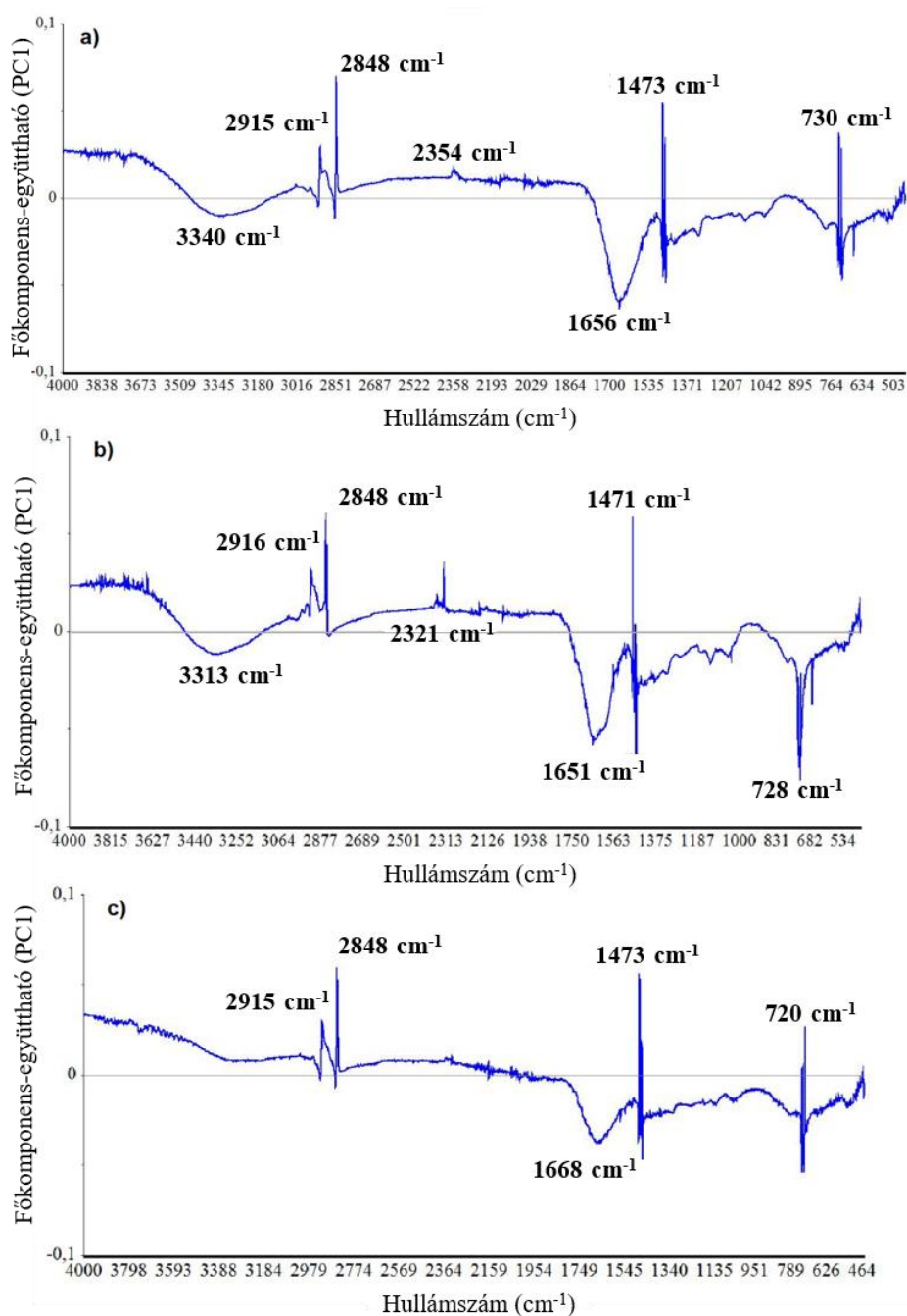
Az 5.7. ábra a N_2 plazmával különböző időtartamokig (különböző színekkel jelölve) kezelt minták főkomponens-értékeit szemlélteti. Az

ábrán az eltérő időtartamokhoz tartozó pontok az 5.2. ábrához hasonló csoportosulást mutatnak, azaz az első főkomponens tengely mentén (mely ebben az esetben a variancia 64%-t magyarázza) a 0 és 5 másodperc aktiválási idejű mintákat reprezentáló pontok a térben elkülönülnek a többi kezelési időhöz tartozó csoportoktól. A legegyszerűsebb ATR-FTIR spektrumokat, vagyis felületi átalakulásokat a 300 másodperces kezelés eredményezte.



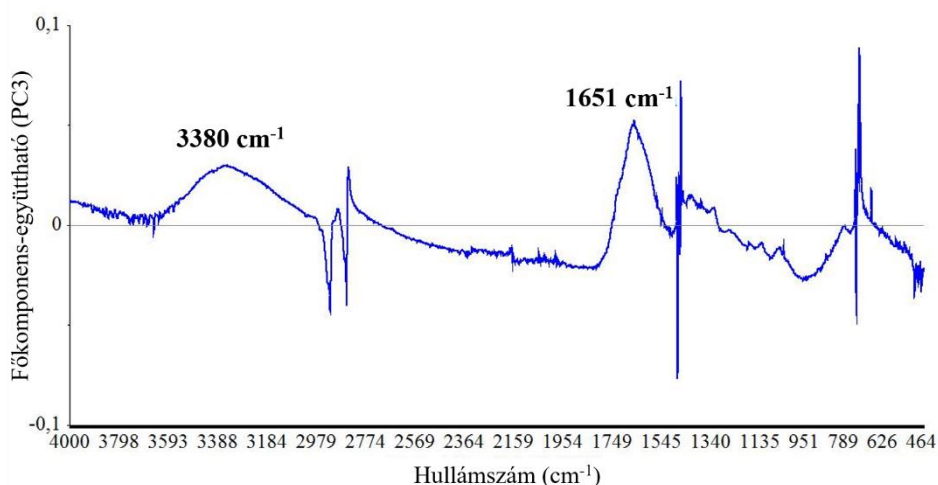
5.7. ábra: N_2 gázzal különböző időtartamokig plazmakezelt minták 3D főkomponens-érték ábrája.

Az 5.8. ábra a három különféle összetételű, O_2 (a), N_2 (b), és O_2+N_2 vegyes (c) gázzal plazmakezelt mintacsoportok spektrumainak főkomponens elemzéséből meghatározott első főkomponensek – melyek a gázok fenti sorrendjében a variancia 64, 61 és 45%-t írják le – főkomponens-együtthatóit, és a hozzájuk rendelhető hullámszámokat szemlélteti.



5.8. ábra: Tiszta O_2 (a), tiszta N_2 (b) és vegyes ($O_2 + N_2$) plazmával (c) kezelt minták spektrumaiból meghatározott főkomponens-együtthatók (PC1), és a variancia legnagyobb részéért felelős hullámszámok.

A három plazmagáz típussal kezelt LDPE minták főkomponens-együtthatóit bemutató diagramokon, melyek a spektrumok közti legnagyobb variancia fizikai-kémiai okairól adnak információt, a polietilén jellegzetes rezgéseéhez rendelhető hullámszámok mellett szintén megjelennek a 3350 cm^{-1} és 1650 cm^{-1} hullámszámok körüli tartományok. A O_2+N_2 vegyes plazmával kezelt minták PC1-együttható ábráján (5.8.c) 3350 cm^{-1} érték kevésbé szignifikáns, ám a harmadik főkomponens (PC3) megalkotásához igen jelentősen hozzájárul (5.9. ábra).



5.9. ábra: Vegyes (O_2+N_2) plazmával kezelt minták spektrumaiból meghatározott harmadik főkomponenshez tartozó együtthatók, és a varianciáért felelős hullámszámok.

Az 5.8. és 5.9. ábrákon $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ és 1648 cm^{-1} hullámszámok környezetében fellépő elnyelési sávok nem csupán a gázok típusa szerinti főkomponens-analízisben, hanem a plazmakezelés időtartama szerinti, 5.5. ábrán is felfedezhetők.

Az 5.1. összefoglaló táblázat tartalmazza az ATR-FTIR spektrumokon megjelenő, valamint az adathalmazon végzett főkomponens-elemzés, vagyis a főkomponens-együtthatók által feltárt, ám a spektrumokban csak gyengén, vagy egyáltalán nem megfigyelhető elnyelési sávokat, s az azokhoz legvalószínűbben rendelhető funkciók csoportok rezgéseit.

Módszer	Elnyelési sáv (cm ⁻¹)	Hozzárendelt rezgés
ATR-FTIR	2919	CH ₂ aszimmetrikus vegyértékrezgés
ATR-FTIR	2851	CH ₂ szimmetrikus vegyértékrezgés
ATR-FTIR	1463	C–H deformációs rezgés
ATR-FTIR	720	C–C deformációs rezgés
PCA	3600–3200	O–H vegyértékrezgés
PCA	1746	C=O vegyértékrezgés (ketonok, aldehidek, karbonsavak)
PCA	1648	C=C vegyértékrezgés, C=O vegyértékrezgés
PCA	1542	NH ₂ és NH deformációs rezgés

5.1. táblázat: Az ATR-FTIR spektrumokon megfigyelhető, és adathalmazon végzett főkomponens-elemzés által feltárt infravörös elnyelési sávok, és az azokhoz rendelhető funkciós csoportok rezgései.

Összefoglalva tehát az ATR-FTIR spektrumok közvetlen elemzése a polietilén molekula jellegzetes rezgéseit tárta fel, de a plazmakezelés hatásai, a fólia felszíni rétegeiben a különböző gázokkal, eltérő időig végzett plazma aktiváció által okozott különbségek alapvetően rejtve maradtak. Azonban a főkomponens-elemzés, mely egy többváltozós adatelemzési technika, lehetővé tette az LDPE felszíni régiójában a kezelés hatására fellépő kémiai változások felismerését annak ellenére, hogy a plazmakezelés közvetett plazma módban történt, vagyis egy fém háló a plazma teret maga és a táplált elektróda közé korlátozza, megakadályozva ezzel a plazma és a polimer felületének közvetlen érintkezést. Az első három főkomponenshez tartozó főkomponens-érték ábrákon a kezeletlen és 5 másodperc kezelési idejű minták térben egyértelműen elkülönülnek a 300 másodperces és hosszabb kezelési időket reprezentáló pontoktól. Utóbbi pontcsoportokat megfigyelve, azok a plazmagáz típusának (O₂, N₂, vagy vegyes (O₂+N₂)) megfelelően csoportosulnak a főkomponensek által kifeszített térben. A főkomponens-együtthatók és a hozzájuk rendelhető hullámszám értékek a spektrumok közti legnagyobb variancia fizikai-kémiai okairól adnak információt. Ezek alapján a bevezetett módszertan

alkalmazásával az infravörös spektrumokban közvetlenül egyáltalán nem, vagy csak gyengén megfigyelhető abszorpciós sávokat is biztonságosan azonosíthatjuk, az adathalmazban meglévő „rejtett” információkat is kinyerhetjük. A plazmakezelés hatására az LDPE fólia felszínén új, poláris funkciók csoportok jelentek meg, hidroxil (O–H) és karbonilcsoportok (C=O) vegyértékrezgései, amidcsoportokban (CONH₂) jelen lévő NH₂ és NH deformációs rezgései azonosíthatóak.

Az alfejezetben bemutatott eredményeket [A2] és [C3] publikációk tartalmazzák.

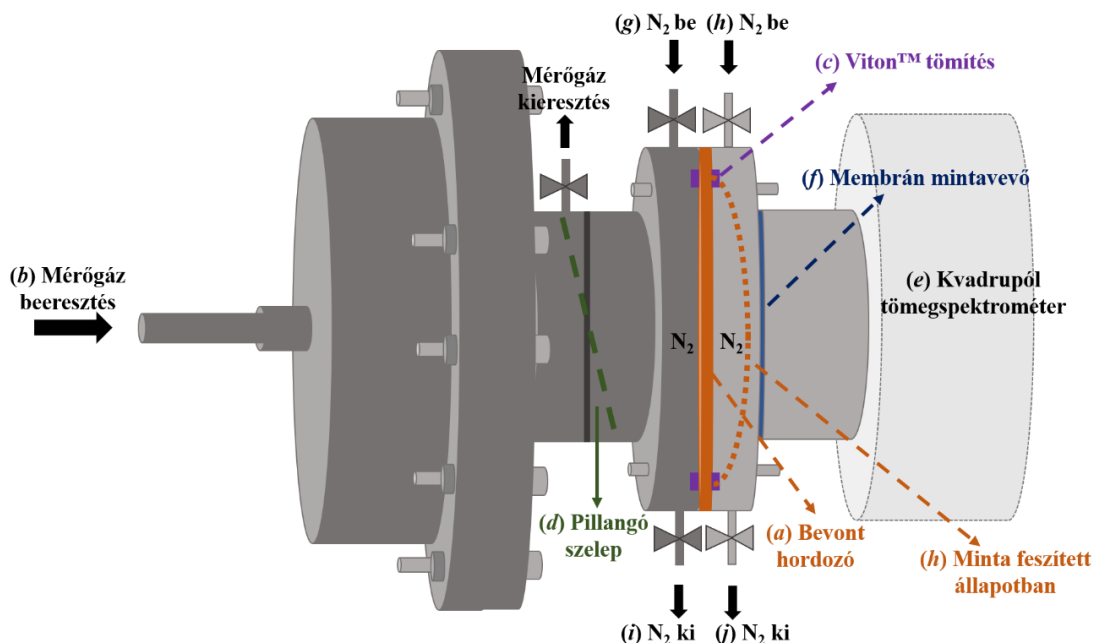
5.2. Flexibilis polimer hordozókra előállított oxid vékonyrétegek repedéseinek hatása a gázáteresztésre

Ahogy az 1.2.1. fejezetben kifejtettem, a flexibilis hordozókon védelmi funkciókat betöltő, pára- és gázzáró vékonyréteg mechanikai károsodása negatívan befolyásolja a rétegeken keresztüli anyagtranszportot. A létrehozott szerkezetek megbízhatóságának, stabilitásának elemzésekor szükséges, hogy a végrehajtott vizsgálatok a végső felhasználás során fellépő terhelések hatását imitálják [79]. Mindez megvalósítható a nanofilmekkel bevont flexibilis anyagok túlnyomásos technikával végrehajtott repesztésével.

Ebben a fejezetben bemutatom az oxidok gázáteresztés mérések közben végrehajtott, in-situ repesztésére, továbbá a repedések áteresztésre gyakorolt hatásának vizsgálatára fejlesztett, kvadrupól tömegspektrometrián és a hordozó/vékonyréteg szerkezet túlnyomásos deformációján alapuló módszertani fejlesztést, és az azzal elért eredményeket. Az új módszer kiküszöböli a minták kontrollálhatatlan mechanikai változásait, például a minták mozgását vagy újbóli rögzítését az egyes lépések között, mely lehetővé teszi a kísérletek nagy érzékenységgel, megbízhatósággal és reprodukálhatósággal történő végrehajtását. Mindez kiemelkedő jelentőséggel bír a gyakorlati alkalmazásokban, továbbá megalapozott adatokat szolgáltat az elméleti számításokhoz.

5.2.1. *Módszerfejlesztés*

A flexibilis hordozóra leválasztott oxidrétegek repesztésére, valamint a kialakult hibahálózat áteresztésre gyakorolt hatásának vizsgálatára fejlesztett mérőkamra legfontosabb részeit az 5.10. ábra szemlélteti.



5.10. ábra: Az oxidrétegek repesztésére, és a kialakult hibahálózat áteresztésre gyakorolt hatásának vizsgálatára fejlesztett mérőkamra legfontosabb egységei.

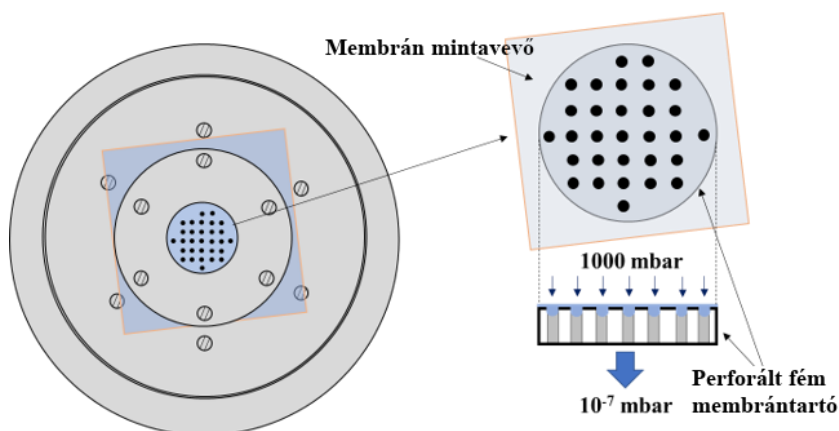
A réteg nélküli vagy bevont hordozót (5.10.a) az oxidréteggel borított oldalával a mérőgáz (vagy tesztgáz) beeresztés (5.10.b) felé nézve (vagy fordítva, ha szükséges) az ábrán sötétebb és világosabb szürkével jelölt két egység (kamra) közé rögzítjük. A kamrán kívülről érkező gázmolekulák bejutását Viton™ tömítőgyűrűk (5.10.c) gátolják, melyek egyben meghatározzák a mintavételezési felületet, amely $0,0085 \text{ m}^2$.

A két kamra térfogatarányainak köszönhetően a gázdifúzió gyorsan mehet végbe, a mérőgáz hígulása jó közelítéssel elhanyagolható. A mérés elindítását megelőzően egy zárt pillangószelep (5.10.d) választja el a tesztgázt, jelen esetben a nagy tisztaságú ($\geq 99,5\%$), a kísérlet teljes ideje alatt atmoszférikus nyomású CO_2 -t¹ a mintától. A minta és a pillangószelep közötti térfogat a mérőgázt tartalmazó tartály térfogatához képest elhanyagolható. A minta rögzítését követően annak két oldalán atmoszférikus nyomású N_2 (99,99%) gázos tisztítást alkalmazunk az

¹ Ahogyan korábban említettem, a CO_2 számos készítmény csomagolásakor védőgázként funkcionál, így a hordozó/vékonyréteg rendszerek CO_2 áteresztése fontos technikai jellemző.

öblítőgáz be és kivezetésére (5.10.g, h, i, j) szolgáló szeleprendszereken keresztül. Ennek célja, hogy a mintában megkötött, és a két kamrában jelen lévő maradékgáz szennyeződésekeltávolítsuk, mivel ezek rontanák méréseink pontosságát.

A minta és a kamratérfogatok kiürülési, tisztulási folyamata a gázáramra hitelesített kvadrupól tömegspektrométer (5.10.e) segítségével követhető nyomon, mely a mintatartó egységhez egy membrán mintavevőn (5.10.f) keresztül csatlakozik, amely 20 μm vastagságú, s poli-dimetil-sziloxán (PDMS) anyagból készült (SILPURAN® FILM 2030, Wacker Chemie Hungary Kft.), mögötte egy perforált fém membrántartó, alátámasztás helyezkedik el, melynek ellenállása a gázdifúzió szempontjából zérus (5.11. ábra). A mintavevő alkalmazásának célja, hogy elválassza a vizsgálni kívánt, mintát tartalmazó, atmoszférikus nyomású térrészt a tömegspektrométer nagyvákuum (10^{-7} mbar) terétől. A membrán közbeiktatásával az oxidrétegekkel bevont hordozó nyomáskülönbség okozta deformációja, s ebből adódó teljes átszakadása, a tömegspektrométer tönkremenetele elkerülhető. A mintavevő megfelelő gázáteresztési paraméterekkel (standard hőmérséklet és nyomás értékek mellett $<5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) rendelkezik, válaszideje rövid, egyik oldalán végbemenő koncentráció változás a másik oldalon 0,2 s alatt észlelhető. Utóbbiaknak köszönhetően a fent leírt nitrogénes tisztítási folyamat okozta, a kamrarészekben és a mintában végbemenő parciális nyomásváltozások a tömegspektrométer által rögzített ionáramok változásával közvetlen kapcsolatban állnak. A minta mögötti térfogatban felhalmozódott tesztgáz atmoszférikus nyomásviszonyait a PDMS mintavevőn keresztül lejátszódó diffúzió nem változtatja meg.



5.11. ábra: A PDMS membrán mintavevő sematikus ábrája.

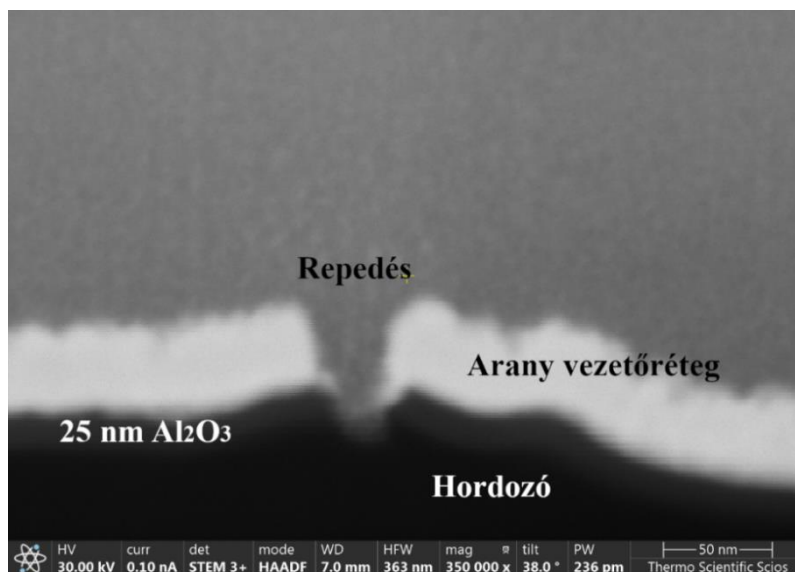
Az öblítési/tisztítási folyamat végeztével a N₂ be és kivezetésére szolgáló szelepeket elzárjuk, rögzítjük a mérőgáz háttérintenzitását. A pillangószelep nyitásával összeköttetésbe hozzuk a mérőgázt, illetve a mintát tartalmazó térrészeket, és mivel a minta túloldalán (tömegspektrométer felől) a tesztgázunk parciális nyomása elhanyagolhatóan kicsinek tekinthető, diffúzió indul be a mintán keresztül, melynek következtében a minta mögött a gáz parciális nyomása növekszik, amit a tömegspektrométer segítségével detektálhatunk. A folyamat a parciális nyomások kiegyenlítődéséig tart. Az így meghatározható gázmenyiség-áram Q (atmoszféra cm⁻³ nap⁻¹) arányos a mintafelületen A (m²) átáramlott (permeálódott) molekulák számával [22].

Annak érdekében, hogy vizsgálhassuk a flexibilis hordozókra leválasztott nanofilmekben kialakult repedéshálózat hatását a gázáteresztésre, a fenti lépéseken keresztül mérjük a Q értékét a repesztetlen réteg esetében. Ezek után elzárjuk a pillangószelepet, egy kompresszor segítségével sűrített levegővel töltünk fel egy puffertartályt, melyet egy érzékeny nyomásmérőn keresztül csatlakoztatunk a zárt állapotban lévő, 5.10. ábrán g jelöléssel ellátott N₂ beeresztő szelephez, mely az LDPE oxiddal bevont oldalán található. A puffertartályban a mintánk túlnyomásra adott mechanikai válaszára függően +2 és +2000 mbar tartományban változtathatjuk a nyomásértéket. Miután ezt a kívánt, előzetesen meghatározott értéket beállítottuk, a g szelep kinyitásával a pillangószelep és a bevont minta közötti térrészben fellép a túlnyomás, a hordozó deformálódik (5.10.h), aminek következtében az oxidréteg megreped. A minta feszített állapotát 10 másodpercig tartjuk fent, majd a g szelep elzárásával, és az i szelep kinyitásával megszüntetjük. A következő lépésben az összes, N₂ be és kieresztő szelepet megnyitjuk, csatlakoztatjuk az öblítőgáz palackot, az öblítési/tisztítási lépéseket megismételjük, majd elvégezzük a megrepedt oxidrétegen a tesztgázra vett áteresztés mérést. A fejlesztett mérőrendszer további előnyös tulajdonsága, hogy hőmérséklete 150 ° C-ig emelhető fűtőköpenyek segítségével, ennek megfelelően a permeációs, diffúziós jellemzők hőmérséklet-függése is elemezhető.

5.2.2. Eredmények

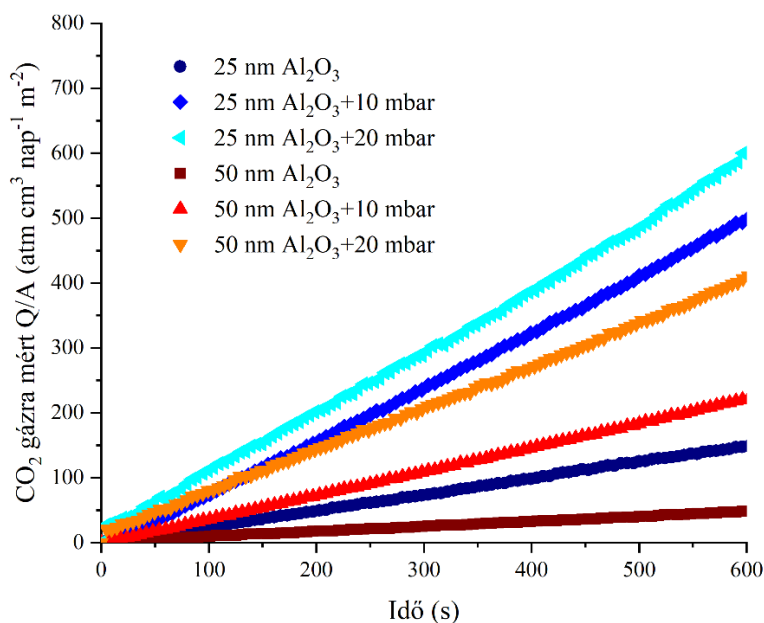
A fent bemutatott mérőrendszer segítségével a réteg nélküli LDPE hordozó, valamint a különféle vastagságú Al₂O₃ rétegekkel bevont minták repesztés-áteresztés vizsgálatát minimum 3-3 mintán ismételt meg. A hordozó gázáteresztő képessége a túlnyomásos deformáció után nem változik jelentősen, a két állapot között körülbelül 10% eltérés mutatható

ki. A fókuszált ionnyalábbal felszerelt pásztázó elektronmikroszkóp (FIB/SEM) segítségével készült felvétel (5.12. ábra) megerősítette, hogy hordozó a deformáció hatására nem szenved mechanikai sérülést, az 25 nm vastag oxidrétegben megjelenő repedés terjedése abban nem folytatódik.



5.12. ábra: Fókuszált ionnyalábbal felszerelt pásztázó elektronmikroszkópos (FIB/SEM) felvétel a 10 μm LDPE + 25 nm Al_2O_3 rendszerről +10 mbar túlnyomásos repesztés után. A vékonyrétegben megjelenő repedés a hordozóban nem terjed tovább, az mechanikailag sértetlen marad.

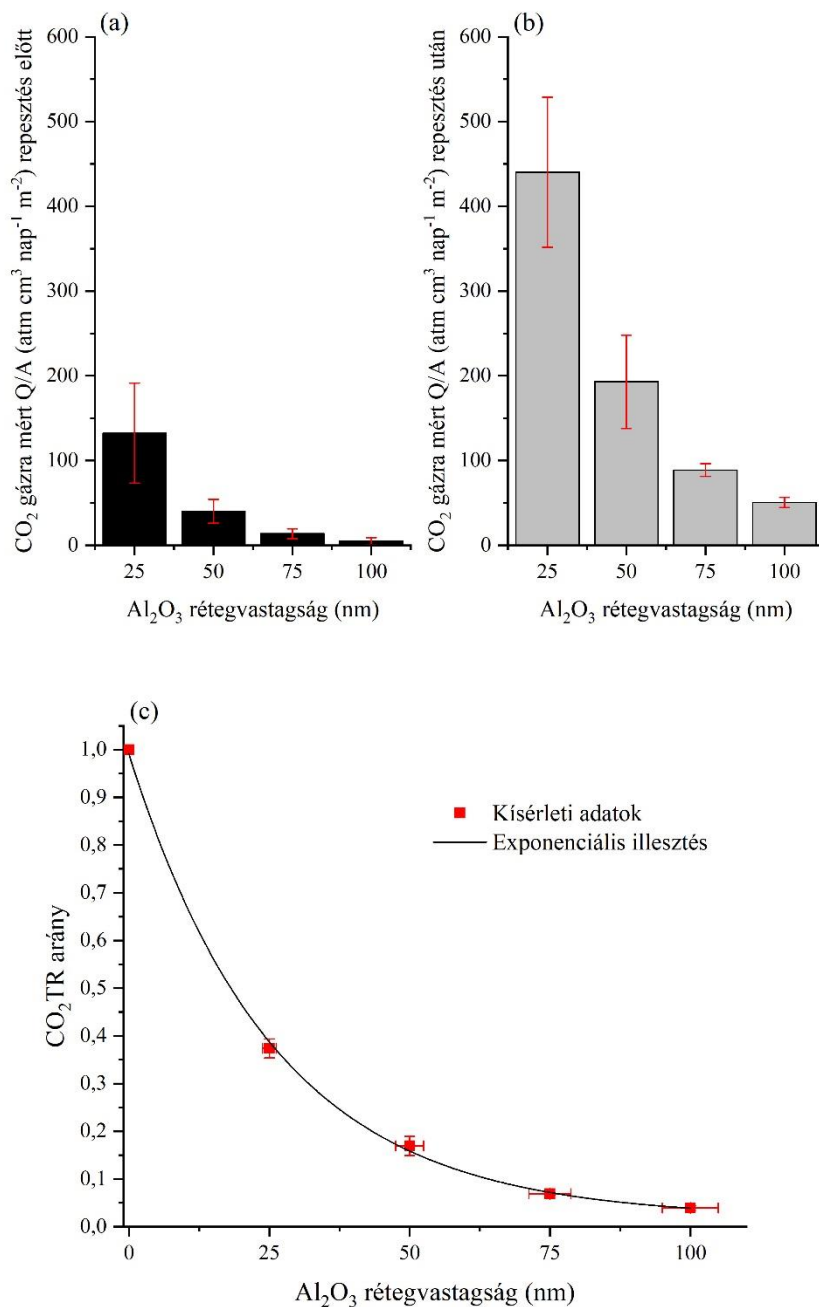
Az 5.13. ábra 25 és 50 nm vastag Al_2O_3 vékonyréteggel bevont LDPE membránszerkezeten mért CO_2 ($m/z=44$) gáz fluxusát szemlélteti. Repesztés előtt a réteg vastagságának növekedésével az egyenesek meredeksége (időegység alatt, felületegységen keresztül permeálódott részek mennyisége) csökken; a vastagabb rétegben a CO_2 molekuláknak hosszabb diffúziós utat kell megtenniük. Az oxidok +10 és +20 mbar túlnyomások hatására megrepednek, az átjutott gáz mennyisége növekszik. A fluxus növekedése nem áll egyenes arányban a repesztéshez használt nyomások emelkedésével, ennek oka a repedéshálózat szerkezetében keresendő. Amennyiben a túlnyomás értékét +20 mbar-ra emeljük, a rétegen növekszik a repedések által elfoglalt területhányad, a repedések egymáshoz közelebb helyezkednek el, közöttük kölcsönhatás lép fel: diffúziós terek átlapolnak, mely a teljes koncentráció gradienst, így a permeációs fluxust csökkenti.



5.13. ábra: A 25, illetve 50 nm Al_2O_3 vékonyréteggel bevont LDPE membránszerkezeten keresztül mérhető CO_2 gáz fluxusa repesztés előtt, illetve +10 és +20 mbar túlnyomások után. A túlnyomás hatására a hordozó deformálódik, az oxidréteg megreped, melynek hatására az átmenő anyagáram növekszik.

Gyakorlati szempontból a diffúziós zárórétegek átteresztésének, mechanikai stabilitásának és ráfordítási költségeinek optimalizálása fontos feladat. Így dolgozatomban részletesen négyféle vastagságú, 25, 50, 75 és 100 nm, azonos túlnyomás értékekkel terhelt (+10 mbar) Al_2O_3 vékonyréteg repesztésével kapcsolatos eredményeket mutatom be.

Az oxidrétegek minden esetben csökkentették a CO_2 gáz ($m/z=44$) permeációs fluxusát a réteg nélküli hordozóhoz (átlagosan $1350\text{--}1400 \text{ atm cm}^3 \text{ nap}^{-1} \text{ m}^{-2}$) képest (5.14 (a)). A rétegvastagság növekedésével exponenciális csökkenés figyelhető meg az átteresztésben, mely a rétegben jelen lévő tűhibák sűrűségének csökkenésével magyarázható [191]. A repesztési folyamat után az átmenő gázáramok növekszenek (5.14 (b)).



5.14. ábra: CO₂ gáz permeációs fluxusa (a) a repesztési folyamat előtt (b) és után. A (c) repesztés után mérhető CO₂TR arány exponenciális csökken a rétegvastagság növekedésének függvényében.

A repesztés utáni, hibás hordozó/vékonyréteg rendszeren átjutó gázmolekulák fluxusa azonban még mindig lényegesen alacsonyabb, mint a réteg nélküli LDPE-n mérhető áram. Utóbbiak aránya (CO₂TR arány) fontos információt nyújt arról, hogy a hibák hogyan változtatják meg az áteresztési tulajdonságokat. Amint az az 5.14. (c) ábrán látható, ugyanazon mechanikai terhelés mellett a CO₂TR arány a film vastagságával exponenciálisan csökken: a film vastagságának négyszerezése tizedére csökkenti azt. Azonos igénybevétel mellett van egy küszöbérték a bevonat vastagságában, ahol a záróréteg hatékonysága és a ráfordítási költségek a legideálisabbak.

Az ALD-vel előállított vékonyfilmek nem hibamentesek, pontszerű hibákat, tűhibákat tartalmaznak. Azonos rétegelőállítási körülmények és hordozóanyag esetén a tűhibák sűrűsége (η) elsősorban a réteg vastagságától (d_l) függ. Klumbies és munkatársai megállapították, hogy 15-100 nm vastagságú Al₂O₃ bevonatok hibasűrűsége 1-100 cm⁻² tartományba esik, és exponenciálisan függ az a rétegvastagságtól [191]:

$$\eta = \eta_0 \exp(-\lambda d_l). \quad (5.1)$$

Kísérleti adataik alapján az ismeretlen paraméterek értékei $\eta_0 = 136 \text{ cm}^{-2}$ and $\lambda = 0,03 \text{ nm}^{-1}$ adódnak.

Habár az általam alkalmazott polimer hordozó anyagában eltér a fent említett tanulmányban szereplőtől, azonban az oxidrétegek előállítási körülményei, és a tanulmányozott vastagságtartomány (25-100 nm) megegyeznek. Ezek nyomán arra számíthatunk, hogy a tűhibák sűrűsége hasonlóképp alakul a filmvastagság függvényében. Feltételezve, hogy a réteg gázáteresztő képességét elsősorban a lyukak sűrűsége határozza meg, becslés adható arra vonatkozóan, hogy a CO₂TR arány milyen összefüggés szerint változik a rétegvastagsággal.

A hordozó/vékonyréteg rendszeren keresztül zajló permeációs gázfluxus felírható (lásd. 4.15 egyenlet):

$$j = -\frac{\Delta p}{\frac{d_s}{P_s} + \frac{d_l}{P_l}}, \quad (5.2)$$

ahol Δp a membrán két oldala között mérhető nyomáskülönbség, d_s , d_l és P_s , P_l a hordozó (jelen esetben LDPE fólia), továbbá a vékonyréteg (Al₂O₃) vastagsága, permeabilitása. Utóbbiak felhasználásával 5.2 kifejezés az alábbiak szerint alakul [A1]:

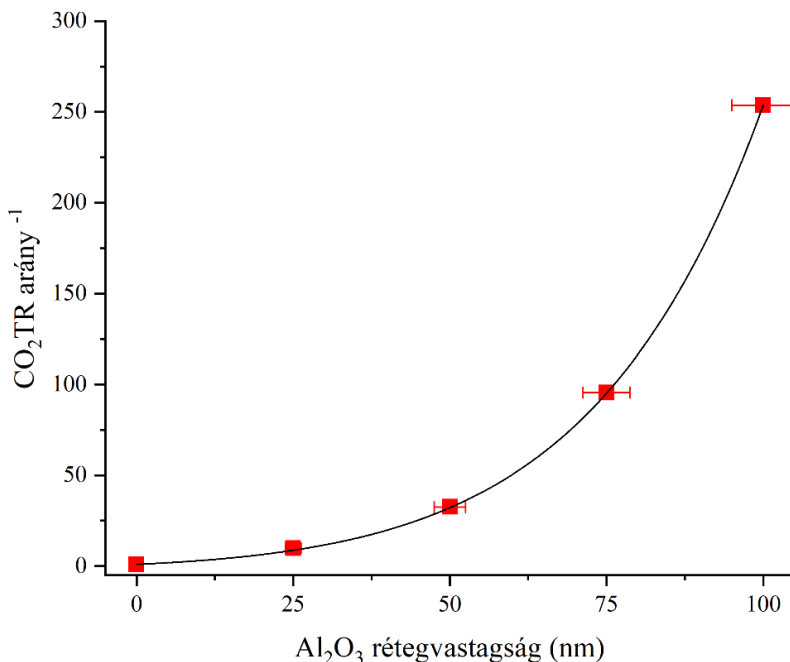
$$j = \frac{j_s}{1 + \frac{P_s d_l}{P_l d_s}}, \quad (5.3)$$

ahol $j_s = -P_s \Delta p / d_s$, a réteg nélküli hordozón mérhető fluxus. Az 5.3 összefüggésben szereplő j és j_s hányadosa az áteresztő képesség arány (TR arány). Amennyiben a réteg permeabilitása függ a tűhibák sűrűségétől, azaz $P_l = P_0 \exp(-\lambda d_l)$, ahol P_0 preexponenciális tényező, mely arányos η_0 -al, úgy:

$$\frac{j_s}{j} = \frac{1}{TR_{arany}} = \frac{P_s}{P_0 d_s} d_l \exp(\lambda d_l) + 1. \quad (5.4)$$

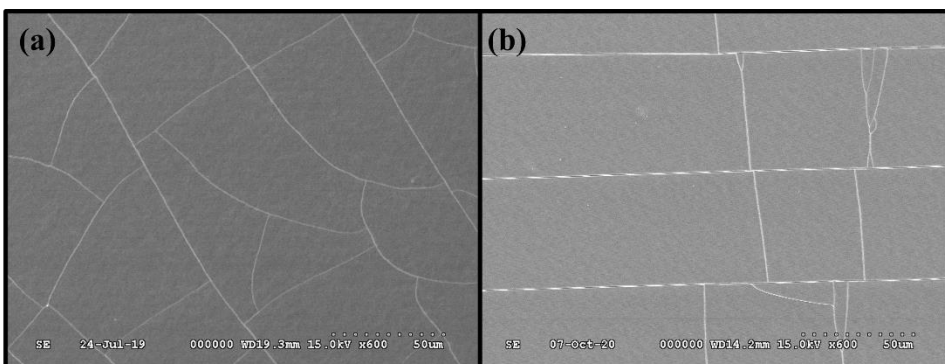
Az 5.15. ábra a mért CO₂ áteresztő képesség arány (CO₂TR arány) reciprokát mutatja be a repesztési folyamat előtt, az Al₂O₃ rétegvastagság függvényében. A kísérleti adatsorra az 5.4 összefüggést illesztve λ értéke 0,028 nm⁻¹ adódik, mely nagyon jó egyezést mutat a Klumbies et al. által mért hibasűrűség–Al₂O₃ rétegvastagság függvény adatokból nyert értékkel.

Ismerve az LDPE hordozó vastagságát (10 μ m) a P_s/P_0 mennyiség 10^{10} nagyságrendbe esik. Ezek alapján a hordozó permeabilitása $10^9 - 10^{10}$ nagyságrenddel magasabb, mint a hibamentes Al₂O₃ rétegé, mely összhangban áll azzal a feltételezéssel, hogy a hordozó felszínét csak a rétegben jelen lévő hibákon keresztül érheti el tesztgáz.

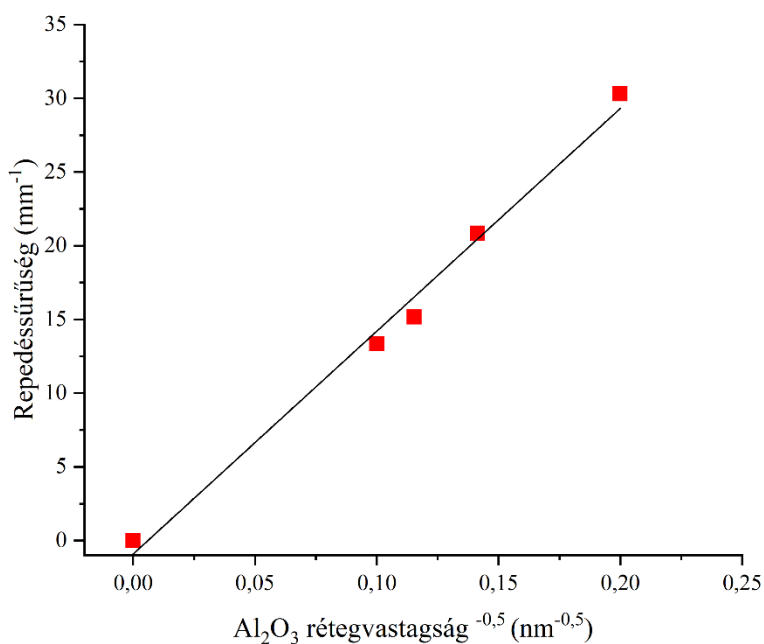


5.15. ábra: Mért CO₂ áteresztő képesség arány (CO₂TR arány) reciproka a repesztési folyamat előtt, az Al₂O₃ rétegvastagság függvényében. A 5.4 függvény (folytonos vonal) jól illeszkedik a kísérleti adatsorra. Az adatpontok bizonytalansága összemérhető a szimbólumok méretével.

A rétegekben a túlnyomásos repesztés után kialakult repedéshálózat feltérképezése pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével valósult meg. A felvételek alapján a repedésszerkezet kvantitatív jellemzőinek kinyerésére képelemző szoftvert használtam. Az irodalomból ismert, hogy a repedések sűrűsége rétegvastagság függést mutat. Jen et al. ALD-vel Teflon hordozókra előállított 5-80 nm vastag Al₂O₃ rétegek húzó és nyomó terhelésekre adott válaszát elemezte, s megállapították, hogy a repedéssűrűség fordítottnan arányos az Al₂O₃ rétegvastagság négyzetgyökével [120]. A végrehajtott túlnyomásos repesztés után készített SEM képek (5.16. ábra) analízise nyomán kijelenthető, hogy a Jen és munkatársai által megállapított összefüggés az általam vizsgált Al₂O₃ filmek esetén is teljesül (5.17. ábra, 5.2. táblázat).



5.16. ábra: Pásztató elektronmikroszkópos felvételek egy túlnyomásos technikával repesztett (a) 50 nm vastag Al_2O_3 (x600), (b) 75 nm vastag Al_2O_3 rétegről (x600).



5.17. ábra: Repedéssűrűség az Al_2O_3 rétegvastagság inverz négyzetgyökének függvényében. A vonal a kísérleti pontokra illesztett egyenes. Az adatpontok bizonytalansága összemérhető a szimbólumok méretével.

d_l (nm)	L (μ m)	w (nm)	Hiba területhányad (%)	
			repedések	tűhibák
25 ± 1.25	33 ± 2	167 ± 25	2,46	0,049
50 ± 2.50	48 ± 4	202 ± 23	1,66	0,014
75 ± 3.75	66 ± 8	196 ± 19	1,39	0,005
100 ± 5.00	75 ± 10	230 ± 41	1,23	0,002

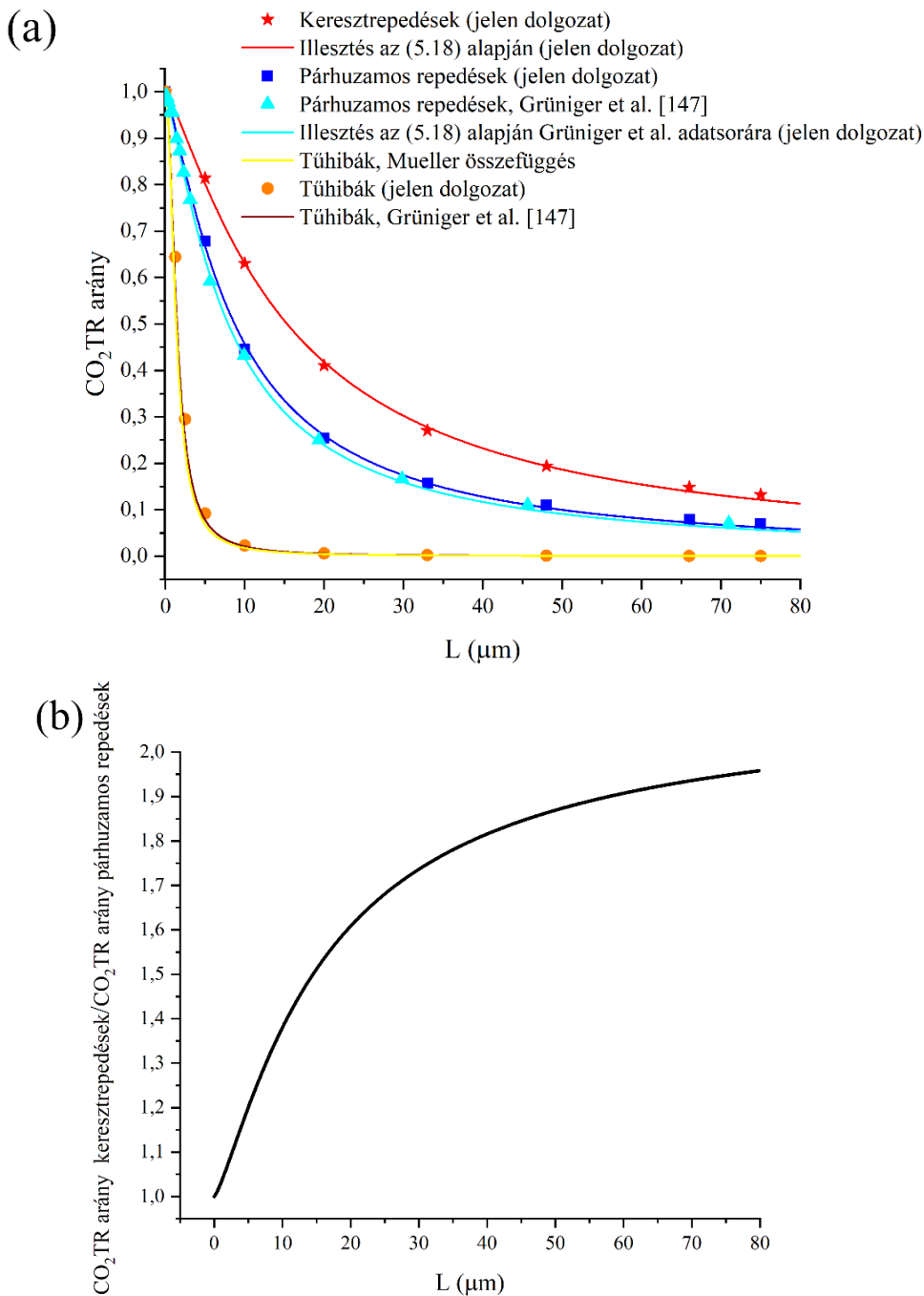
5.2. táblázat: Vékonyrétegek vastagsága (d_l), a képelemző szoftver segítségével meghatározott átlagos repedés távolság (L), átlagos repedések szélesség (w), a repedések mért, és tűhibák származtatott területhányada. A bizonytalanságok az átlagos abszolút eltérésekből származnak.

Az 5.2. táblázat tartalmazza a rétegben jelen lévő hibák területhányadait. A repedések esetén ez az érték a képelemzés nyomán számolt adat. A repedések V betűt formálva jelennek meg a fókuszált ionnyalábbal felszerelt pásztázó elektronmikroszkópos keresztmetszeti (FIB/SEM) felvételeken (5.12. ábra). Utóbbiak ismeretében feltételezhető, hogy a felülnézeti SEM képeken megfigyelhető repedésszélesség (így területhányad) körülbelül a duplája annak, mint ami a polimer hordozó felszínén mérhető az oxidrétegben. Utóbbi jelenséget a számítógépes szimulációk során az 5.2. táblázatban szereplő területhányadok felére csökkentésével szükséges figyelembe venni.

A tűhibák tekintetében azok területhányada a 2.4 egyenlet segítségével becsülhető, amennyiben az egyedi hibák mérete ismert. Az oxidrétegek pásztázó elektronmikroszkópos tanulmányozása során tűhibák nem voltak megfigyelhetők. Mivel a detektált repedések szélessége 100-200 nm körüli, a hasonló átmérővel rendelkező tűhibák azonosítása bizonyára lehetséges volna. Lee et al. vizsgálataik során ALD alkalmazásával nagy sűrűségű polietilén (HDPE) hordozóra választottak le Al_2O_3 bevonatokat, melyeken 25 nm átmérőjű, pontszerű, körkörös hibákat azonosítottak [192]. Megfigyeléseik alapján, a HDPE rétegpítést megelőző oxigén plazmával végzett aktiválása a tűhibák megjelenését akadályozza. Kutatómunkám során az Al_2O_3 rétegek leválasztása előtt az LDPE hordozót O_2+N_2 vegyes plazmával kezeltem. Feltehető, hogy ennek köszönhetően a rétegben jelen lévő tűhibák olyan kicsik, hogy azokat pásztázó elektronmikroszkóppal nem lehetséges megfigyelni. Mindezeket figyelembe véve kijelenthető, hogy a leválasztott oxidokban jelen lévő tűhibák sugara nem nagyobb, mint 50 nm. Utóbbi értéket a 2.4

összefüggésbe helyettesítve egy felső határértéket adhatunk az Al_2O_3 filmek felületén jelen lévő tűhibák területhányadára (5.2. táblázat).

Az irodalomban jellemző, hogy a gázáteresztő képesség arányt az átlagos hibatávolság (L) függvényében ábrázolják. Ha meg szeretnénk érteni a CO_2 TR arány és a kialakuló repedésszerkezet kapcsolatát, akkor talán Grüniger és társai által publikált számítógépes szimulációk eredményeiből érdemes kiindulunk [147]. Tanulmányukban A_d területű hibán átjutó Q gázmennyiség áramot a j időegység alatt felületegységen áthaladó részecskék számának összegeként adják meg. Q -t összehasonlítják Q_{1D} gázmennyiség árammal, mely A_d területű, réteg nélküli hordozón keresztül lép fel. A Q/Q_{1D} hányadost egyenletesen elosztott, egymástól azonos távolságokra lévő tűhibák, illetve párhuzamos repedések esetére számolták ki [147]. Annak érdekében, hogy munkájuk más irodalmi adatokkal, és kísérleti eredményekkel is összehasonlítható legyen, a Q/Q_{1D} mennyiséget gázáteresztő képesség aránnyá szükséges konvertálni. Ehhez utóbbit a hibák területhányadával (Θ) szükséges megszorozni. Az 5.18. ábra Grüniger et al. adataiból számolt gázáteresztő képesség arányt mutatja be a tűhibák és párhuzamos repedések távolságának függvényében abban az esetben, amikor polimer hordozó vastagsága 100-szor nagyobb, mint a tűhibák átmérője vagy a repedések szélessége. A Mueller et al. által tűhibákra bevezetett összefüggés, a 2.4 egyenlet alapján felrajzolt görbe jó egyezést mutat Grüniger et al. munkája alapján meghatározott adatsorral.



5.18. ábra: A (a) CO_2TR arány tűhibák, párhuzamos repedések és keresztrepedések távolságának függvényében. Az adatpontok a numerikus szimulációk eredményeit mutatják be (irodalom és jelen dolgozat). A

görbék az irodalomból származtatott, illetve ebben a munkában meghatározott 5.18 egyenlet alapján kerültek meghatározásra (lásd később a szövegben). A (b) CO₂TR arányok hányadosa kereszteződő és párhuzamos repedések esetén.

A saját szimulációnk teszteléséhez az irodalomban fellelhető paraméterekkel szükséges azt futtatni. A kapott adatpontok tökéletesen illeszkednek Grüniger pontjaira mind a tűhibák, mind a párhuzamos repedések esetében, valamint a tűhibákra vonatkozó Mueller összefüggés (2.4. egyenlet) által leírt görbére [146, 147].

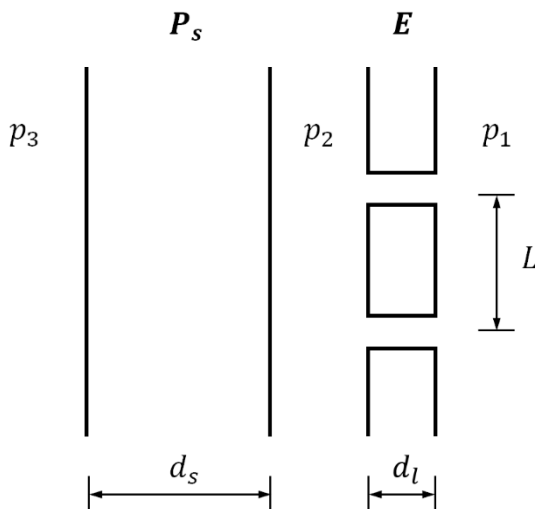
Annak megértésére, hogy a kereszteződő repedések milyen módon befolyásolják a TR arányt szimuláció készült téglalap alakú rácsgometriára. A repedések közti távolságok x és y irányokban egyenlőek voltak ($l = L$). A várakozásoknak megfelelően a gázáteresztő képesség arány ebben az esetben magasabb, mint a párhuzamos repedések jelenlétekor (5.18. (a) ábra).

Figyelembe véve, hogy bár a repedések területe (Θ) kétszer nagyobb a keresztező repedések esetén ($\Theta = 2w/L$), mint a párhuzamos repedések jelenlétekor ($\Theta = w/L$), a CO₂TR arányok hányadosa más tendenciát követ. Kicsi hibatávolságok (L) esetén a hányados közel egy, majd L növekedésével emelkedik, kétszeres faktorhoz közelít (5.18. (b) ábra). Ez összhangban áll azzal a képpel, hogy a diffúziós terek átlapolásának növekedésével (azaz hibatávolságok csökkenésével) a koncentrációgradiensek kölcsönhatása miatt csökken a hibákon keresztüli permeációs gázfluxus.

Mueller 2.4 szerinti összefüggését numerikus szimulációk eredményeinek illesztésével alkotta meg. A következőkben egy egyszerű modell alapján igyekszem bemutatni, hogyan függhet az áteresztő képesség arány a hibák átlagos távolságtól (L), azaz a Mueller féle összefüggés miatt 2.4 egyenlet által adott alakú.

Tekintsünk két membránt, az egyik folytonos, gázmolekulák számára átjárható, áteresztő, mely a kísérletekben a polimer hordozó, a másik a gázmolekulák számára átjárhatatlan, át nem eresztő anyag, vagyis a kísérletekben a fém-oxid réteg. Az ezekből előállított hordozó/vékonyréteg rendszer csak akkor engedi át a gázmolekulákat, ha a záróréteg folytonossági hibákat tartalmaz. Tegyük fel, hogy az oxid filmben található hibákon áthaladó gázmolekulák egyenletesen oszlanak el a két membrán határfelületén, majd diffundálhatnak a polimer hordozón keresztül. Az

egyszerűség és a jelölések könnyebb értelmezése kedvéért az 5.19. sematikus ábra azt mutatja, mintha a két almembrán nem érintkezne egymással.



5.19. ábra: Sematikus rajz egy hordozóról (d_s vastagsággal), és annak felületére leválasztott réteg (d_l) rendszerről és köztük megjelenő határfelületről. A membránszerkezeten keresztüli permeációs folyamat effúziós és diffúziós fázisokkal (alfolyamatokkal) írható le.

A folyamat első fázisa effúzióként jellemezhető. A hibán áthaladó gázmolekulák fluxusa (j_d) arányos a membrán mindkét oldala között fellépő nyomáskülönbséggel ($p_2 - p_1$):

$$j_d = E(p_2 - p_1), \quad (5.5)$$

ahol E egy arányossági, vagy hívhatjuk effúziós tényezőnek. Az összesen N_d darab, egyesével A_d felületű hibát tartalmazó vékonyrétegen, időegység alatt áthaladó gázmolekulák száma:

$$\frac{Q_l}{t} = j_d N_d A_d. \quad (5.6)$$

A hibákat tartalmazó bevonaton keresztüli gázfluxust megkapjuk, ha a fenti kifejezést elosztjuk a minta teljes A területével:

$$j_l = E \eta A_d (p_2 - p_1), \quad (5.7)$$

ahol $\eta = N_d/A$.

A folyamat második fázisa a polimer hordozón keresztül zajló diffúzió, s a diffundáló gázmolekulák fluxusa:

$$j = P_s \frac{p_3 - p_2}{d_s}, \quad (5.8)$$

ahol P_s a hordozó permeabilitása. Állandósult állapotban a hordozó és a réteg közötti határfelületen a gázmolekulák száma (vagy koncentrációja) konstans, azaz $j_l = j$. Feltéve, hogy a hordozó túloldalán a gáz koncentrációja nulla, $p_3 = 0$, az alábbi összefüggést kapjuk:

$$p_2 = \frac{1}{1 + \frac{P_s}{d_s E \eta A_d}} p_1. \quad (5.9)$$

Utóbbit (5.8) egyenletbe illesztve, kihasználva, hogy $p_3 = 0$:

$$j = -\frac{P_s}{d_s} \frac{1}{1 + \frac{P_s}{d_s E \eta A_d}} p_1. \quad (5.10)$$

Továbbá a réteg nélküli hordozón keresztüli részecskeáram megadható:

$$j_s = -\frac{P_s}{d_s} p_1. \quad (5.11)$$

A gázáteresztő képesség arány ezek alapján:

$$TR_{arány} = \frac{j}{j_s} = \frac{1}{1 + \frac{P_s}{d_s E \eta A_d}}. \quad (5.12)$$

Figyelembe véve, hogy a tűhibák sűrűség egymástól azonos L távolságra lévő hibák esetében $\eta = 1/L^2$, láthatjuk hogyan függ a TR arány a tűhibák átlagos távolságától:

$$TR_{arány} = \frac{1}{1 + \frac{P_s L^2}{d_s E A_d}}. \quad (5.13)$$

Ezek után vizsgálhatjuk, hogyan függ E a hibák karakterisztikus jellemzőitől, elsősorban azok távolságától.

A pórusokat tartalmazó membrán egyik oldaláról a pórusokon keresztül a másik oldalon található nagy térfogatba (rezervoár) zajló diffúziós folyamat egyensúlyi állapotának vizsgálatával Gray et al., később Kelman, Brunn et al. és Fabrikant foglalkozott [193-197]. Arra a következtetésre jutottak, hogy az oldott anyag árama egy folyadékban, egy

végtelenül vékony póruson keresztül, amelynek sugara r_0 felírható $4Dr_0\Delta\rho$ összefüggés szerint, és kihasználva, hogy $A_d = (2r_0)^2$:

$$j_d = \frac{D}{r_0} \Delta\rho, \quad (5.14)$$

alakban írható, ahol D az oldott anyag diffúziós együtthatója a folyadékban, $\Delta\rho$ a pórus két oldalán fellépő koncentráció különbség. Egy gáz membránon keresztül történő diffúziója esetén a felületi koncentrációk nem ismertek, csak a gőznyomások. Amennyiben a diffúziós együttható konstans, és a szorpciós izoterma lineáris, azaz 4.5 összefüggés (Henry-törvény) teljesül, úgy

$$j_d = \frac{D_s S}{r_0} \Delta p, \quad (5.15)$$

ahol D_s jelöli a gázmolekulák diffúziós együtthatóját a polimer hordozóban. A $D_s S$ szorzat pedig a hordozó permeabilitása (P_s) [22]. Az (5.15) és az (5.5) egyenletek összehasonlításából azt kapjuk, hogy $E = P_s/r_0$. Mindezt (5.13) összefüggésbe helyettesítve kapjuk:

$$TR_{arány} = \frac{1}{1 + \frac{r_0 L^2}{d_s A_d}}. \quad (5.16)$$

Első ránézésre 5.16 nagyon különbözőnek tűnik a Mueller összefüggéstől (2.4). Azonban a $\Theta = A_d/L^2$ felhasználásával 5.16 felírható az alábbi módon:

$$TR_{arány} = \frac{\Theta}{\frac{r_0}{d_s} + \Theta} \quad (5.17)$$

ami arra utal, hogy a két összefüggés azonos, ha $1 - \exp\left(-0,432 \frac{2r_0}{d_s}\right) = \frac{r_0}{d_s}$. Figyelembe véve, hogy $r_0 \ll d_s$, $1 - \exp\left(-0,432 \frac{2r_0}{d_s}\right) \approx 0,432 \frac{2r_0}{d_s} \approx \frac{r_0}{d_s}$, azaz Muller numerikus szimulációkból származó empirikus egyenlete és 5.17 ekvivalens.

Fabrikant tanulmányaiban megmutatta, hogy az egymáshoz közel elhelyezkedő két pórus esetén az átmenő áram 25%-kal csökken [196, 197]. Ez azt jelenti, hogy E függ a hibák távolságától (L), s ez az effektus kisebb L -k esetén egyre hangsúlyosabb. Számolásai szerint, ha $L > 10r_0$ az átmenő áram csökkenése 6%. Ezek alapján az (5.16) és (5.17) jó becslést kell szolgáltatnia L gyakorlati szempontokból fontos tartományában.

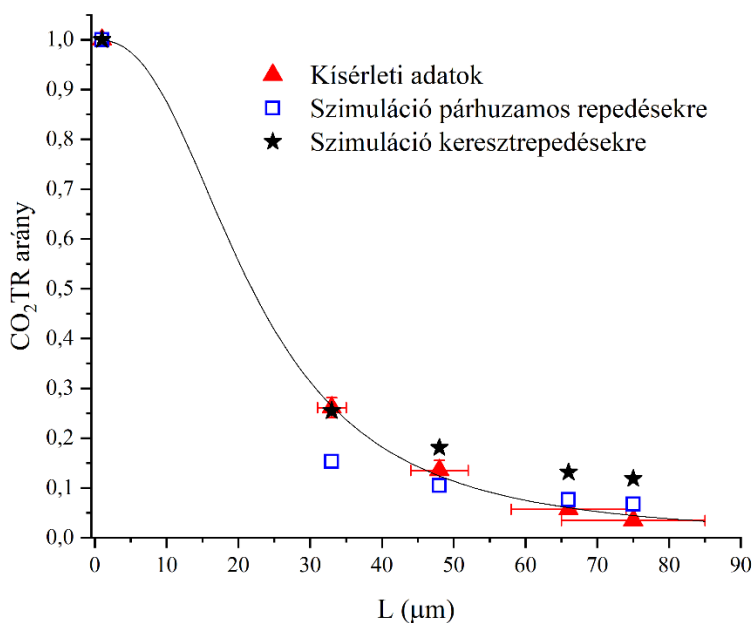
Hasonló kalkuláció végezhető különféle repedéshálózatokra, ha a kísérleti adatokat 5.16-hoz hasonló függvénnyel közelítjük:

$$TR_{arány} = \frac{1}{1+\frac{a}{\Theta^k}} \quad \text{vagy} \quad TR_{arány} = \frac{\Theta^k}{a+\Theta^k}, \quad (5.18)$$

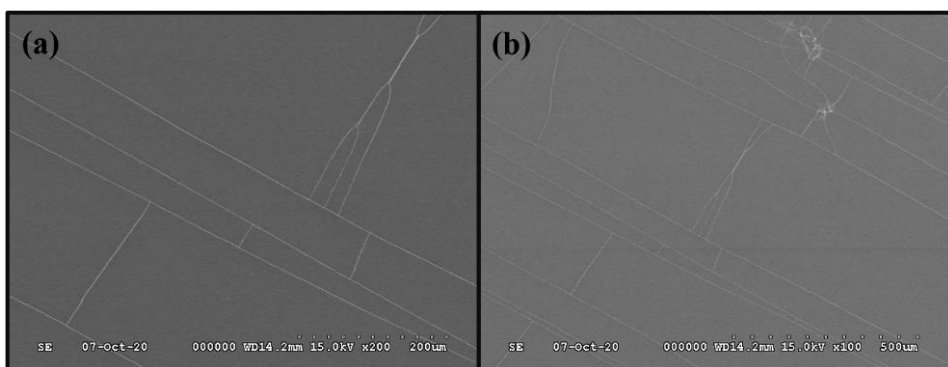
ahol $\Theta = w/L$ párhuzamos repedések, valamint $\Theta = A_d/L^2$ tűhibák esetén. Ez a függvény tökéletesen illeszkedik az 5.18. ábrán feltüntetett pontokra. A k paraméter értéke 1,25 párhuzamos és keresztrepedésekre, a értéke 0,033 és 0,076 a kétféle esetre. Az 5.18 általánosan érvényes különféle hordozó/vékonyréteg rendszerekben jelen lévő hibaszerkezeteken keresztül lezajló gázpermeációra, a k és a paraméterek értékei jellemzik az eltérő struktúrákat.

A repesztett mintákon végzett mérések eredményei természetesen tartalmazzák a tűhibák járulékát a gázáteresztéshez. Ennek korrigálása érdekében a mért CO_2TR értékekből célszerű kivonni a repedés nélküli rétegek segítségével meghatározott tűhiba áteresztést. Habár ezen értékek a diffúziós terek átlapolása, a hibák kölcsönhatása miatt nem egyszerű additív mennyiségek, a szimulációs eredmények ezzel a korrekcióval jobban illeszkednek a kísérleti pontokhoz, és a CO_2TR arány L függése jól leírható 5.18 segítségével, ahogy azt az 5.20. ábra is szemlélteti. Az ábra a párhuzamos és keresztrepedések jelenlétére vonatkozó szimuláció eredményeit is reprezentálja. Mint látható, a szimuláció némileg túlbecsüli az alacsonyabb repedéssűrűségnél (magasabb L értékeknél) mért értékeket.

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek tanulsága szerint a repedések rendezetlen formában, véletlenszerű, random módon helyezkednek el, ellentétben a szimuláció rendezett geometriájával (5.21. ábra).



5.20. ábra: CO_2TR arány kísérletileg meghatározott értékei különféle átlagos hibatávolságok (L) esetén, s a rá 5.18 összefüggés alapján illesztett függvény, továbbá párhuzamos és keresztvező repedések hatását vizsgáló számítógépes szimuláció eredményei. A kísérleti értékekből a tűhibák járuléka levonásra került.



5.21. ábra: 100 nm vastag Al_2O_3 rétegben kialakult repedéshálózat SEM képe (a) 200x nagyításban és (b) 100x nagyításban. A repedések véletlenszerű, random elhelyezkedésűek, távolságuk nem egyenlő.

Toni és kutatócsoportja kimutatta, hogy a hibaeloszlás véletlenszerűsége miatt a rajtuk keresztül fellépő gázáram értéke nem

rögzített, hanem jelentős eltéréseket mutathat a rendezetlenség függvényében [148]. Megállapították, hogy véletlenszerű hibaeloszlás esetén a gázáteresztő képesség arány-hibatávolság függvény lényegesen meredekebb, mint a rendezett hibák esetén. Az 5.20. ábrán látható illesztett görbe esetén a k értéke 2,5, ami magasabb, mint a szimuláció által jósolt adat. Ezek alapján a k értéke összefügg a hibaeloszlás véletlenszerűségével, amely összhangban áll Toni és társai eredményeivel [148].

Észre kell vennünk, hogy nem csupán a hibatávolságok rendelkeznek véletlenszerű eloszlással, hanem az oxidréteg vastagságától függően változik a repedések szélessége is. Mindezek megnehezítik a kísérleti eredmények reprodukálását a számítógépes szimulációkkal. Mindazonáltal a szimulációk jó előrejelzést adtak arról a gyakorlati szempontból fontos tartományról, amelyben a különböző rétegvastagságú mintáknál a gázáteresztés értékek várhatók. Fontos megjegyezni, hogy az egyes mérések között megfigyelt különbségek minden bizonnyal a hibák kölcsönhatásának köszönhetők, nem csak a mérésből származó bizonytalanságok.

A leírtakat összefoglalva kijelenthető, hogy sikeresen megvalósult az eszköz és mérési módszer fejlesztés ALD berendezéssel létrehozott Al_2O_3 vékonyrétegek kontrollált módon, gázáteresztés méréssel összekötött in-situ repesztésére irányulóan. A módszer kvadrupól tömegspektrometrián és a hordozó/vékonyréteg szerkezet túlnyomósos deformációján alapul. Az új metódus kiküszöböli a minták kontrollálhatatlan mechanikai változásait, például a minták mozgását vagy újbóli rögzítését az egyes lépések között, mely lehetővé teszi a kísérletek nagy érzékenységgel, megbízhatósággal és reprodukálhatósággal történő végrehajtását. Mindez fontos szerephez jut a technológiai alkalmazásokban, továbbá megalapozott adatokat szolgáltat az elméleti számításokhoz.

Munkám során PEALD alkalmazásával LDPE hordozókra építettem különböző vastagságú Al_2O_3 vékonyfilmeket. A rétegek repesztés előtti, és repesztés után mérhető CO_2 áteresztést tanulmányoztam. Számítógépes szimulációk készültek a rétegépítés során a rétegben kialakuló pontszerű hibák, azaz tűhibák, továbbá a repesztés nyomán megjelenő repedések gázáteresztő képességre gyakorolt hatásának megértése érdekében.

Az elkészült, tűhibákat tartalmazó minták esetében a rétegvastagság növekedésével a gázáteresztés exponenciális csökken, melyet a rétegben jelen lévő tűhibák sűrűségének csökkenésével magyarázható. A repedésmentes filmekre vonatkozó kísérleti eredmények nagyon jó

egyezeit mutatnak Klumbies et al. által mért adatokból nyert értékkel [191].

Továbbá, az in-situ repesztési eljárás után végzett elektronmikroszkópos elemzéséből kiderült, hogy ezen módszer alkalmazása esetén is igaz, hogy a repedéssűrűség fordítottan arányos az Al_2O_3 rétegvastagság négyzetgyökével, így a Jen kutatócsoportja által megállapított összefüggés esetünkben is fennáll [120]. Ugyanazon mechanikai terhelés mellett a CO_2TR arány a film vastagságával exponenciálisan csökken: a film vastagságának négyszerezése tizedére csökkenti azt. Azonos igénybevétel mellett van egy küszöbérték a bevonat vastagságában, ahol a záróréteg hatékonysága és a ráfordítási költségek a legideálisabbak.

Téglalap alakú rács geometriájú repedéshálózatok szimulációja hozzásegített annak megfejtéséhez, hogy a keresztrepedések hogyan befolyásolják a CO_2TR arányt. A várakozásoknak megfelelően a gázáteresztő képesség aránya ebben az esetben lényegesen magasabb, mint csak a párhuzamos repedések esetén. Figyelembe véve, hogy bár a repedések területe kétszer nagyobb a keresztelő repedések esetén, mint a párhuzamos repedések jelenlétekor, a CO_2TR arányok hányadosa más tendenciát követ. Kicsi hibatávolságok (L) esetén a hányados közel egy, majd L növekedésével emelkedik, kétszeres faktorhoz közelít. Ez összhangban áll a képpel, hogy a diffúziós terek átlapolásának növekedésével (azaz hibatávolságok csökkenésével) a koncentrációgradiensek kölcsönhatása miatt csökken a hibákon keresztüli permeációs gázfluxus.

A bevezetett analitikai modell az effúziós és diffúziós folyamatok figyelembevételével jól magyarázza a CO_2TR arány hibák (tűhibák vagy repedések) távolságától való függését. A levezetett összefüggésben (5.18) az a és k paraméterek jellemzik a hibás diffúziós záróréteg/polimer hordozó rendszerek gázáteresztő képességét. Az a paraméter a hordozó vastagságához és a bevonat hibáinak geometriájához kapcsolódik, míg k értéke összefügg a hibaeloszlás véletlenszerűségével, amely szintén fontos szerepet játszik a valóságos megközelítésekben. A tűhibák és repedések kialakulása mintánként véletlenszerűen változik, a hibatávolságok, repedések szélessége, az oxidréteg vastagságától függően is módosulhat, s ezek mindegyike véletlenszerű eloszlású, mely a számítógépes szimulációk során megnehezíti a kísérleti eredmények egy az egyben történő reprodukálását. Mindazonáltal a szimulációk jó előrejelzést szolgáltatnak

L gyakorlati szempontokból fontos tartományában, támpontot szolgáltatnak, hogy az ideálisan rendezett hibaeloszlástól való eltérések hogyan változtatják meg az vékonyréteg/hordozó rendszer gázáteresztő képességét.

Az fejezetben bemutatott eredményeket [A3], [A4], [C4], [C5], [C6] publikációk tartalmazzák.

6. Összefoglalás

Dolgozatom első részében akril alapú bevonatok, a Paraloid B44, Paraloid B72 és Incralac műgyanták páraáteresztésének, diffúziós paramétereinek meghatározásával foglalkoztam.

A restaurátorok a műgyantákat különböző oldószerekben, különféle töménységben oldják fel annak érdekében, hogy belőlük vékony filmet állíthassanak elő a műkincsek felületére. Kidolgoztam egy módszert a műgyanták összehasonlító teljesítményteszteléséhez, áteresztésének vizsgálatához. Az előállított oldatokat forgótárcsás mintafelvitel (spin-coating) segítségével vittem fel laminált papír, valamint impregnált papír hordozókra. A kiválasztott hordozó felszínére előállított rétegek folytonosságát, vastagságát, a leválasztás reprodukálhatóságát analitikai mérlegen végzett tömegméréssel, optikai és pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal erősítettem meg.

A laminált papír/vékonyréteg szerkezet, mint kompozit membrán jellemzőit felhasználva, egy matematikai modell alapján meghatároztam a bevonatok saját páraáteresztő képességét ($WVTR$), permeabilitását (P), oldékonyságát (S), utóbbiakat felhasználva a rétegek diffúziós együtthatóját (D). A kísérletek három különféle hőmérsékleten való ismételéssel a diffúziós együtthatók hőmérsékletfüggését is vizsgáltam, majd az Arrhenius-összefüggés alapján megadtam a műgyantákban zajló vízpáradiffúzió aktiválási energiáját, preexponenciális tényezőket a három különböző anyagra. Az adatok alapján megállapítottam, hogy a Paraloid B44 és Incralac bevonatok $WVTR$, P és D értékeiben csekély eltérés mutatkozik, melynek oka az Incralac magas Paraloid B44 tartalma. A legmagasabb páraáteresztéssel, permeabilitással és diffúziós együtthatóval minden hőmérsékleten a Paraloid B72 rendelkezik. Az oldékonyság értékek a hőmérséklet növekedésével mindhárom anyagtípus esetén csökkennek, legjelentősebb változás az Incralac esetén figyelhető meg. Az aktiválási energia és preexponenciális tényező paraméterek Paraloid B72 esetében a legalacsonyabbak, majd a sorrendben ezt követik a Paraloid B44, majd Incralac bevonatok.

A páraáteresztő képesség mérések kiegészítéseként szabványos sóoldatos korróziós vizsgálatokat hajtottam végre homogén sárgaréz lemezeken. A korrózió által érintett területeken energiadisziperzív röntgenspektrométeres (EDS) összetételelemzést végeztem. Ennek eredményei a Paraloid B44 és B72 esetén jó egyezést mutatnak az áteresztési vizsgálatok eredményeivel. A korrózió által érintett területek

nagysága, valamint az átlagos Zn tartalom csökkenése a B72 műgyanta esetén nagyobb, mint a B44-gyel kezelt minták esetén, mely összhangban van a páraáteresztő képesség mérések eredményeivel. Az Inralac bevonattal ellátott minták felszínén szinte semmilyen változás nem mutatható ki. Bár a B44 és az Inralac áteresztés adatai nagyon hasonlóak, az Inralac jelen esetben jobb védelmet nyújtott a korrózió ellen, amit annak benzotriazol (BTA) tartalmával magyaráztam.

Dolgozatom második részében alacsony sűrűségű polietilén (LDPE) hordozó felületének plazma segített atomi rétegleválasztó berendezésben, közvetett (remote) plazma módban végrehajtott, tiszta O_2 , tiszta N_2 és O_2+N_2 (50-50%) vegyes gázösszetételű plazmával, különféle kezelési időkkal, azaz 5-1800 másodperc időig végzett plazma aktiválásának hatásait elemeztem. A felszíni rétegekben bekövetkezett változások elemzése a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszék munkatársaival együttműködve, csillapított teljes visszaverődéses (ATR) Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) alkalmazásával zajlott. A felvett spektrumokból kinyerhető adatok feltárása többváltozós adatelemző (kemometriai) szoftver, s egy többváltozós adatelemzési technika, a főkomponens-elemzés (PCA) segítségével valósult meg.

Az ATR-FTIR spektrumok közvetlen elemzése a polietilén molekula jellegzetes rezgéseit tárta fel, de a plazmakezelés hatásai, a fólia felszíni rétegeiben a különböző gázokkal, eltérő időig végzett aktiváció által okozott különbségek alapvetően rejtve maradtak. Azonban a főkomponens-elemzés lehetővé tette az LDPE felszíni régiójában a kezelés hatására fellépő kémiai változások felismerését annak ellenére, hogy a plazmakezelésre használt készüléket közvetett plazma módban működtettem. Az első három főkomponenshez tartozó főkomponens-érték ábrákon a kezeletlen és 5 másodperc kezelési idejű minták térben egyértelműen elkülönülnek a 300 másodperces és hosszabb kezelési időket reprezentáló pontoktól. Utóbbi pontcsoportokat megfigyelve, azok a plazmagáz típusának (O_2 , N_2 , vagy vegyes (O_2+N_2)) megfelelően csoportosulnak a főkomponensek által kifeszített térben. A bevezetett módszertan alkalmazásával az infravörös spektrumokban közvetlenül egyáltalán nem, vagy csak gyengén megfigyelhető abszorpciós sávokat is biztonságosan azonosítottam, az adathalmazban fellelhető rejtett információkat is sikeresen kinyertem. A plazmakezelés hatására az LDPE fólia felszínén új, poláris funkciós csoportok jelentek meg, hidroxil (O–H) és karbonilcsoportok (C=O) vegyértékrezgéseit, amidcsoportokban (CONH₂) jelen lévő NH₂ és NH deformációs rezgéseit azonosítottam.

Munkám harmadik részében atomi rétegleválasztó berendezéssel flexibilis polimer hordozóra, plazma-segített módon leválasztott 25-100 nm vastagságú Al_2O_3 rétegek CO_2 gázra vett áteresztési tulajdonságait vizsgáltam. A diffúziós záróréteg mechanikai igénybevétel hatására megreped, s a repedések hatását a gázáteresztésre egy kvadрупól tömegspektrometrián és a hordozó/vékonyréteg szerkezet in-situ túlnyomásos deformációján alapuló, jelen dolgozatban bevezetett módszerrel tanulmányoztam. Dolgozatomban bemutatom a rétegleválasztás során a rétegben kialakuló pontszerű hibák, azaz tűhibák, továbbá a repesztés nyomán megjelenő repedések gázáteresztő képességre gyakorolt hatásának megértése érdekében készített számítógépes szimulációk eredményeit, azokat más irodalmi és saját kísérleti eredményekkel hasonlítom össze.

Az oxidok repesztés előtti állapota esetén a rétegvastagság növekedésével exponenciális csökkenés figyelhető meg a gázáteresztésben, mely a rétegben jelen lévő tűhibák sűrűségének csökkenésével magyarázom.

A rétegekben a túlnyomásos repesztés után kialakult repedéshálózat feltérképezése pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével valósult meg. A felvételek alapján a repedésszerkezet kvantitatív jellemzőinek kinyerésére képelemző szoftvert használtam. Ezek alapján a repedéssűrűség fordítottan arányos az Al_2O_3 rétegvastagság négyzetgyökével. Ugyanazon mechanikai terhelés mellett a CO_2TR arány a film vastagságával exponenciálisan csökken: a film vastagságának négyszerezése tizedére csökkenti azt.

Téglalap alakú rács geometriájú repedéshálózatok szimulációja hozzásegített annak megfejtéséhez, hogy a keresztrepedések hogyan befolyásolják a CO_2TR arányt. A várakozásoknak megfelelően a gázáteresztő képesség aránya ebben az esetben magasabb, mint csak a párhuzamos repedések esetén. Habár keresztvező repedések felülete kétszer nagyobb, mint a párhuzamos repedések felülete, a CO_2TR arányok hányadosa más tendenciát követ. Kicsi hibatávolságok (L) esetén a hányados közel egy, majd L növekedésével emelkedik, kétszeres faktorhoz közelít. Ez összhangban áll azzal a feltételezéssel, ami szerint a repesések diffúziós terei átlapolnak, s ez a folyamat a teljes koncentráció gradienst, így a permeációs fluxust csökkenti.

A bevezetett analitikai modell jól magyarázza a CO_2TR arány hibák (tűhibák vagy repedések) távolságától való függését. A levezetett

összefüggésben a hordozó vastagságához és a bevonat hibáinak geometriájához, illetve a hibaeloszlás véletlenszerűségével kapcsolatos paraméterek szerepelnek. A tűhibák és repedések kialakulása mintánként véletlenszerűen változik, a hibatávolságok, repedések szélessége, az oxidréteg vastagságától függően is módosulhat, s ezek mindegyike véletlenszerű eloszlású, mely a számítógépes szimulációk során megnehezíti a kísérleti eredmények egy az egyben történő reprodukálását. Mindazonáltal a szimulációk jó előrejelzést szolgáltatnak a gyakorlati szempontokból fontos esetekben, támpontot szolgáltatnak, hogy az ideálisan rendezett hibaeloszlástól való eltérések hogyan változtatják meg a hordozó/vékonyréteg rendszer gázáteresztő képességét.

7. Summary

In the first part of my PhD thesis, I dealt with the determination of the water vapor permeability and diffusion parameters of acrylic based coatings, Paraloid B44, Paraloid B72 and Incralac resins.

Restorers dissolve synthetic resins in different solvents at different concentrations to produce a thin film from them on the surface of the artifacts. I developed a method for the comparative performance testing and permeation testing of synthetic resins. The prepared solutions were applied to laminated paper and impregnated paper substrates by spin-coating. The continuity and thickness of the coating layers on the surface of the selected substrates, as well as the reproducibility of the deposition were confirmed by mass measurement on an analytical balance and by optical and scanning electron microscopy.

Using the characteristics of the laminated paper/thin layer composite membrane structure based on a mathematical model I determined the water vapor permeability ($WVTR$) and diffusion parameters, including the permeability (P), solubility (S) and diffusion coefficient (D) of the coating itself. By repeating the experiments at three different temperatures I also examined the temperature dependence of the diffusion coefficients, and then I gave the values of water vapor diffusion activation energies and preexponential factors in the three different resins based on the Arrhenius relation. Based on the data, I concluded that there is a slight difference in the $WVTR$, P and D values of Paraloid B44 and Incralac coatings due to the high Paraloid B44 content of Incralac. Paraloid B72 has the highest water vapor transmission rate, permeability, and diffusion coefficient at all temperatures. Solubility values decrease with increasing temperature for all material types, with the most significant change observed for Incralac. The water vapor diffusion activation energy values, and preexponential factors are the lowest for Paraloid B72, followed by Paraloid B44 and then Incralac coatings.

In addition to the vapor transmission rate measurements, I performed standard saline corrosion tests on homogeneous brass plates. Energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) composition analysis was performed in the areas affected by corrosion. The results for Paraloid B44 and B72 are in good agreement with the outcomes of the permeation studies. The size of the areas affected by the corrosion as well as the decrease in the average Zn content were higher for the B72 resin than for the samples treated with B44. Almost no changes were detected on the surface of Incralac-coated

samples. Although the permeation data for B44 and Inccralac are very similar, Inccralac provided better protection against corrosion in the test which I explained by its benzotriazole (BTA) content.

In the second part of my thesis, results on attenuated total reflectance Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopic analysis of the surface region of plasma activated low-density polyethylene (LDPE) substrates are shown. The plasma treatments were carried out in a plasma-enhanced atomic layer deposition chamber in remote plasma mode. Three different plasma gas composition, pure O₂, pure N₂ and O₂-N₂ (50-50%) mixed, and different treatment times, 5-1800 seconds were examined. The analysis of the changes in the surface region was carried out in cooperation with the Department of Applied Chemistry of the University of Debrecen, using attenuated total reflectance (ATR) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The data that can be extracted from the recorded spectra were explored using multivariate data analysis (chemometric) software and a multivariate data analysis technique, principal component analysis (PCA).

Direct analysis of the ATR-FTIR spectra revealed the characteristic vibrations of polyethylene, but the effects of the plasma treatment and their differences basically remained hidden. However, by using a multivariate data analysis technique, PCA, the chemical changes in the surface region of LDPE films were successfully detected despite the mild, non-contact plasma pre-treatment (remote plasma mode) performed in the ALD reactor. The first three PC score scatter plots for the subset of 300 s or longer exposure times clearly discriminated the blank (non-treated) and 5 s treated samples and clustered the spectra based on the used plasma gases (N₂, O₂, and N₂+O₂ mixture).

By using the introduced methodology, I securely identified the directly not observable, or only weakly visible absorption bands in the infrared spectra, and I also successfully extracted the hidden information in the dataset. As a result of the plasma treatment, I identified new polar functional groups appeared on the surface of the LDPE film, the valence vibrations of hydroxyl (O-H) and carbonyl groups (C=O) and the deformation vibrations of NH₂ and NH in amide groups (CONH₂).

In the third part of my thesis, I investigated the CO₂ permeation properties of thin Al₂O₃ layers with 25-100 nm thicknesses deposited on flexible polymeric substrates with plasma-enhanced atomic layer deposition. The diffusion barrier layer cracks under mechanical load. I

introduced a measurement method based on a quadrupole mass spectrometry (QMS) for in situ investigation of the effect of thin film cracking on the gas permeation of coated flexible polymeric substrates. In my thesis I present the results of computer simulations carried out to understand the effect of circular, point-like defects, i.e., pinholes, and cracks on gas permeability, and compare them with other literature and my own experimental results.

In the crack-free state of the oxide layers with increasing layer thickness an exponential decrease in CO₂ gas permeability is observed, which I explained by a decrease of the pinhole density in the layer.

The inspection of the crack network formed in the layers after cracking procedure was accomplished by a scanning electron microscope (SEM). I used an image analyzing software to extract the quantitative data of the crack structure from the SEM micrographs. Based on the outcomes, the crack density is inversely proportional to the square root of the Al₂O₃ layer thickness. Under the same mechanical load, the CO₂TR ratio decreases exponentially with the thickness of the film: quadrupling the thickness of the film reduces it by a tenth.

Simulations of crack networks with a rectangular lattice geometry helped to understand how crossing cracks affect the CO₂TR ratio. As expected, the rate of gas permeability in this case is significantly higher than only in the case of parallel cracks. Although the surface area of crossing cracks is two times larger than in the case of parallel cracks, the ratio of the gas transmission rates follows a different trend. When the crack distance (L) is small, the quotient of the two cases i.e. two CO₂TR ratios is close to one. With increasing defect distances this proportion also increases and approaches a two-fold growth. This is consistent with the assumption that the overlap of diffusion zones of the cracks reduces the overall concentration gradient, and thus the total permeating flux.

The introduced analytical model well explains the dependence of the CO₂TR ratio on the distance of defects (pinholes or cracks). The derived relation includes parameters related to the thickness of the substrate and the geometry of the coating defects, as well as the randomness of the defect distribution. The formation of pinholes and cracks varies randomly for each sample, the defect distances, the width of the cracks can also change depending on the thickness of the oxide layer, and all of them are randomly distributed, which makes it difficult to reproduce the experimental results one by one. Nevertheless, the simulations provide a good prediction in the

practically important cases and provide guidance on how deviations from the ideally ordered defect distribution change the gas permeability of the substrate/coating systems.

Köszönetnyilvánítás

Elsőként szeretnék köszönetet mondani Témavezetőmnek, Prof. Dr. Erdélyi Zoltánnak az átadott tudásért, szakmai vezetésért, emberi támogatásért. Az évek során tanúsított nagyfokú felkészültsége, türelme, bizalma számomra is kiemelkedő motivációt, segítséget jelentett a közös munka során.

Hálás köszönettel tartozom Dr. Langer Gábornak, Dr. Barkóczy Dr. Gyöngyösi Szilviának és Dr. Párditka Bencének kik nagymértékben támogatták fejlődésem, szakmai, technikai tanácsaikkal, segítségükkel hozzájárultak kutatómunkám sikerességéhez, a publikációk elkészüléséhez.

Köszönöm Dr. Daróczi Lajosnak, hogy önzetlen segítséget nyújtott a munkám során felmerülő technikai problémák megoldásában, ötleteivel előbbre vitte a tervezési, kivitelezési munkálatokat, javította azok minőségét.

Köszönettel tartozom Dr. Erdélyiné Dr. Baradács Eszternek a mikroszkópos vizsgálatokban nyújtott segítségért, baráti támogatásáért.

Nem felejtettem el megköszönni Társszerzőimnek, közülük is kiemelve Prof. Dr. Kéki Sándort, Dr. Elek Jánost, valamint Csontos Máté doktoranduszt, akik a Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék munkatársai, valamint Dr. Barkóczy Pétert, aki a Miskolci Egyetem Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet docense, hogy támogatásukkal, lelkesedésükkel, szakmai tanácsaikkal növelték a publikációk színvonalát.

Köszönettel tartozom dr. Csikós Juditnak, Bakóné Kósa Katalinnak és Gargya Józsefnének munkámat könnyítő segítségükért, barátságukért, támogatásukért.

Köszönöm továbbá a Szilárdtest Fizikai Tanszék, a Fizika Intézet és az Atommagkutató Intézet Anyagtudományi Laboratórium valamennyi dolgozójának a kellemes légkört, segítséget, tanácsokat.

Végül, de nem utolsó sorban hálával tartozom családomnak, barátaimnak, kik a munkám során türelemmel és megértéssel támogattak, minden helyzetben mellettem álltak.

A disszertáció elkészültét a GINOP-2.3.2-15-2016-00041 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Publikációs jegyzék

Referált folyóiratcikkek:

[A1] **Kovács, R. L.**, Daróczi, L., Barkóczy, P., Baradács, E., Bakonyi, E., Kovács, S., Erdélyi, Z., Water vapor transmission properties of acrylic organic coatings, *Journal of Coatings Technology and Research*, 18, 2021, 523–534.

[A2] **Kovács, R. L.**, Csontos, M., Gyöngyösi, S., Elek, J., Párditka, B., Deák, G., Kuki, Á., Kéki, S., Erdélyi, Z., Surface characterization of plasma-modified low density polyethylene by attenuated total reflectance Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy combined with chemometrics, *Polymer Testing*, 2021, 96, 107080.

[A3] **Kovács, R. L.**, Langer, G., Gyöngyösi, S., Erdélyi, Z., A versatile technique for in situ investigation of the effect of thin film cracking on gas permeation of coated flexible polymers, *Review of Scientific Instruments*, 92, 2021, 015120.

[A4] **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Langer, G., Baradács, E., Daróczi, L., Barkóczy, P., Erdélyi, Z.: Effect of nanoscopic defects on barrier performance of thin films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition on flexible polymers, *Thin Solid Films*, 738, 2021, 138960.

Konferencia-előadások:

[C1] **Kovács, R. L.**, Restaurációban használt bevonatok páraáteresztő képességének vizsgálata, *Fémten és Fémvizsgálat Határterületei Konferencia*, Miskolc, Magyarország, 2018. 01. 20.

[C2] **Kovács, R. L.**, Vékonyrétegek pára- és gázáteresztő képességének vizsgálata, *Anyagtudományi Nap 2018*, Debrecen, Magyarország, 2018. 09. 06.

[C3] **Kovács, R. L.**, Vékonyrétegek pára- és gázáteresztő képességének vizsgálata, *Fizikus Doktoranduszok Hetedik Országos Konferenciája*, Balatonfenyves, Magyarország, 2018. 06. 14-17.

[C4] **Kovács, R. L.**, Al_2O_3 vékonyréteg mechanikai stabilitásának hatása a gázáteresztési tulajdonságokra, *ADA 2020 Konferencia*, Debrecen, Magyarország, 2020. 12. 15-16.

[C5] **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Langer, G., Baradács, E., Daróczi, L., Barkóczy, P., Erdélyi, Z.: Effect of nanoscopic defects on barrier performance of thin films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition on flexible polymers, 11th International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT), Debrecen, Magyarország, 2021. 07. 04-09.

[C6] Gyöngyösi, S., **Kovács, R. L.**, Langer G., Daróczi L., Bakonyi E., Erdélyi Z., Fémoxid vékonyrétegek és restaurátori gyakorlatban alkalmazott műgyanták áteresztésvizsgálata, Magyar Fizikus Vándorgyűlés, Sopron, Magyarország, 2019. 08. 21-24.

Poszterek:

[P1] **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Barkóczy, P., Bakonyi, E., Kovács, S., Daróczi, L., Erdélyi Z., Permeability measurement of polymeric coatings used in restoration practice, European PLACE Conference, Porto, Portugália, 2019. 05. 20-22.

[P2] **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Langer, G., Erdélyi, Z., Al_2O_3 vékonyréteg mechanikai stabilitásának hatása az áteresztési tulajdonságokra, Magyar Fizikus Vándorgyűlés, Sopron, Magyarország, 2019. 08. 21-24.

Irodalomjegyzék

- [1] S. J. Fonash, M. Van de Voorde, Engineering, Medicine and Science at the Nano-Scale, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2018
- [2] S. D. F. Mihindukulasuriya, L.-T. Lim, Nanotechnology development in food packaging: A review, Trends in Food Science & Technology, 40, 2014, 149-167.
- [3] H. Chatham, Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates, Surface and Coatings Technology, 78, 1996, 1-9.
- [4] A.S.H. Makhoul, A. Tiginyanu, Nanocoatings and Ultrathin Films. Technologies and Applications, Woodhead Publishing Ltd., Oxford/Cambridge/Philadelphia/New Delhi, 2011, 1-488.
- [5] A. Werner, Synthetic materials in art conservation, Journal of Chemical Education, 58, 1981, 321–324.
- [6] F. Kittur, K. Kumar, R. Tharanathan, Functional packaging properties of chitosan films. Z Lebensm Unters Forsch, 206, 1998, 44–47
- [7] R. W. Johnson, A. Hultqvist, S. F. Bent, A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications, Materials Today, 17, 2014, 236-246.
- [8] B. Navinsek, S. Seal, Transition metal nitride functional coatings, JOM 53, 2001, 51-54.
- [9] S. Pourhashem, F. Saba, J. Duan, A. Rashidi, F. Guan, E. Garmroudi Nezhad, B. Hou, Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 88, 2020, 29-57,
- [10] P. Oviroh, R. Akbarzadeh, D. Pan, R. Alfred, M. Coetzee, T-C. Jen, R. Coetzee, New Development of Atomic Layer Deposition: Processes, Methods, and Applications. Science and Technology of Advanced Materials, 20, 2019, 465–496.
- [11] S. Zhuiykov, T. Kawaguchi, Z. Hai, M. K. Akbari, P. M. Heynderickx, Interfacial engineering of two-dimensional nano-structured materials by atomic layer deposition, Applied Surface Science, 392, 2017, 231-243.
- [12] R. Li, N. Li, J. Hou, Y. Yu, L. Liang, B. Yan, G. Chen, Aquatic environment remediation by atomic layer deposition-based multi-functional materials: A review, Journal of Hazardous Materials, 402, 2021, 123513.
- [13] H. G. Kim, H.-B.-R. Lee, Atomic Layer Deposition on 2D Materials. Chemistry of Materials, 29, 2017, 3809–3826.
- [14] G. Pia, C. Corcione, R. Striani, L. Casnedi, U. Sanna, Coating's influence on water vapour permeability of porous stones typically used in cultural heritage of Mediterranean area: Experimental tests and model controlling procedure, Progress in Organic Coatings, 102, 2016, 239-246.
- [15] M. E. David, R.-M. Ion, R. Grigorescu, L. Iancu, E. Andrei, Nanomaterials Used in Conservation and Restoration of Cultural Heritage: An Up-to-Date Overview. Materials, 13, 2020, 2064.

- [16] H. M. Szczepanowska, *Conservation of cultural heritage: Key principles and approaches* 1st Edition, Taylor & Francis Group, London, 2013
- [17] Horie, C, V, *Materials for Conservation—Organic Consolidants: Adhesives and Coatings*. Architectural Press, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1987
- [18] A. Vinçotte, E. Beauvoit, N. Boyard, E. Guilminot, Effect of solvent on PARALOID® B72 and B44 acrylic resins used as adhesives in conservation, *Heritage Science*, 7, 2019, 1-9.
- [19] A. E. Fick. Ueber Diffusion (On Diffusion), *Annalen der Physik und Chemie* von J. C. Pogendorff, 94, 1855, 59-86.
- [20] D.M. Eigler and E.K. Schweizer, Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope, *Nature*, 344, 1990, 524-526.
- [21] J. R. Manning, *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*, D. Van Nostrand Company, Inc., first edition, London, 1968.
- [22] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, New York, 1979.
- [23] J. Ranogajec, S. Paçalı, H. Hirquenberger, S. Vujović, Protection of Cultural Heritage Objects with Multifunctional Advanced Materials, *International Journal of Heritage in the Digital Er*, 1, 2012, 255-258.
- [24] D. Camuffo, V. Fassina, J. Havermans, V. Fernicola, C. Bertolin, M. Bacci, C. Cucci, L. Bratasz, D. Thickett, M. Odlya, C. Bergsten, E. Rosenberg, F. De Santis, V. Kontozova-Deutsch, R. Van Grieken, F. Vichi, P. Brimblecombe, *Basic Environmental Mechanisms Affecting Cultural Heritage*, Nardini Editore, Firenze, 2010, 1-176.
- [25] J. Švadlena, J. Stoulil, Evaluation of protective properties of acrylate varnishes used for conservation of historical metal artefacts, *Koroze a ochrana material*, 61, 2017, 25 - 31.
- [26] J. Kapolos, N. Bakaoukas, A. Koliadima, G. Karaiskakis, Evaluation of acrylic polymeric resin and small siloxane molecule for protecting cultural heritage monuments against sulfur dioxide corrosion, *Progress in Organic Coatings*, 59, 2007, 152-159.
- [27] W. Funke, Problems and progress in organic coatings science and technology, *Progress in Organic Coatings*, 31, 1997, 5-9.
- [28] M. Sadat-Shojai, A. Ershad-Langroudi, Polymer Coatings for Protection of Historic Monuments: Opportunities and Challenges, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 2009, 2535–2551.
- [29] A. Artesani, F. Di Turo, M. Zucchelli, A. Traviglia, Recent Advances in Protective Coatings for Cultural Heritage-An Overview, *Coatings*, 10, 2020, 217.
- [30] R. Giorgi, M. Baglioni, D. Berti, P. Baglioni, New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles, *Accounts of Chemical Research*, 43, 2010, 695-704.
- [31] C. Esposito Corcione, R. Striani, M. Frigione, Novel hydrophobic free-solvent UV-cured hybrid organic–inorganic methacrylic-based coatings for porous stones, *Progress in Organic Coatings*, 77, 2014, 803-812.
- [32] D. Chelazzi, G. Poggi, Y. Jaidar, N. Toccafondi, R. Giorgi, P. Baglioni, Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of

wall paintings and carbonate materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, 2013, 42-49.

[33] M. Lanzón, J. A. Madrid, A. Martínez-Arredondo, S. Mónaco, Use of diluted $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspensions and their transformation into nanostructured CaCO_3 coatings: A case study in strengthening heritage materials (stucco, adobe and stone), *Applied Surface Science*, 424, 2017, 20-27.

[34] A.-A. Istaru, I. Sandu, M. Timar, L. Dumitrescu, I. Sandu, SEM-EDX, water absorption, and wetting capability studies on evaluation of the influence of nano-zinc oxide as additive to Paraloid B72 solutions used for wooden artifacts consolidation, *Microscopy research and technique*, 76, 2013, 209-218.

[35] N. Sangaj, V. Malshe, Permeability of polymers in protective organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 50, 2004, 28-39.

[36] J.M. Zheng, J. Qiu, L.M. Madeira, A. Mendes, Polymer structure and the compensation effect of the diffusion pre-exponential factor and activation energy of a permeating solute. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111, 2007, 2828-2835.

[37] T. Sjökvist, Å. Blom, The influence of coating color, heartwood and sapwood, on moisture content and growth of microorganisms on the surface during outdoor exposure of Norway spruce boards, *Journal of Coatings Technology and Research*, 16, 2019, 819–826.

[38] R. Asensio, M. Moya, J. Roja, M. Gómez, Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395, 2009, 2081-2096.

[39] J. Betz, The Influence Of Glass Transition Temperature On The Performance Of Acrylic Thermoplastic Adhesives, GSAPP Master's Thesis, Columbia University, Graduate School of Architecture, Planning, and Preservation, 2017, 1-203.

[40] M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corrosion Science*, 52, 2010, 2737-2749.

[41] K. Marsh, B. Bugusu, Food Packaging-Roles, Materials, and Environmental Issues, *Journal of Food Science*, 72, 2007, 39-55.

[42] M. Rossi, F. Cubadda, L. Dini, M.L. Terranova, F. Aureli, A. Sorbo, D. Passeri, Scientific basis of nanotechnology, implications for the food sector and future trends, *Trends in Food Science & Technology*, 40, 2014, 127-148.

[43] L.-T. Lim, Active and Intelligent Packaging Materials, *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, Academic Press, Amsterdam, 629-644, 2011

[44] D. N. Bikiaris, K. S. Triantafyllidis, HDPE/Cu-nanofiber nanocomposites with enhanced antibacterial and oxygen barrier properties appropriate for food packaging applications, *Materials Letters*, 93, 2013, 1-4.

[45] X. H. Li, Y. G. Xing, W. L. Li, Y. H. Jiang, Y. L. Ding, Antibacterial and physical properties of poly (vinyl chloride)-based film coated with ZnO nanoparticles, *Food Science and Technology International*, 16, 2010, 225-232.

[46] R. P. Singh, S. Mondal, Utility of Nanomaterials in Food Safety, *Food Safety and Human Health (First Edition)*, Academic Press, 285–318, 2019.

- [47] Y. Huang, L. Mei, X. Chen, Q. Wang, Recent Developments in Food Packaging Based on Nanomaterials, *Nanomaterials*, 8, 2018, 830.
- [48] M. Rai, A. Ingle, I. Gupta, R. Pandit, P. Paralikar, A. Gade, M. Chaud, C. Santos, Smart nanopackaging for the enhancement of food shelf life, *Environmental Chemistry Letters*, 17, 2019, 277–290.
- [49] J.-S. Park, H. Chae, H. Chung, S. I. Lee, Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: A review, *Semiconductor Science and Technology*, 26, 2011, 1-8.
- [50] E. G. Jeong, J. H. Kwon, K. Kang, S. Jeong, K. Choi, A review of highly reliable flexible encapsulation technologies towards rollable and foldable OLEDs, *Journal of Information Display*, 21, 2020, 1-14.
- [51] S. Gardonio, L. Gregoratti, P. Melpignano, L. Aballe, V. Biondo, R. Zamboni, M. Murgia, S. Caria, M. Kiskinova, Degradation of organic light-emitting diodes under different environment at high drive conditions, *Organic Electronics*, 8, 2007, 37-43.
- [52] S.-H. Park, J. Oh, C.-S. Hwang, J.-I. Lee, Y. S. Yang, H. Chu, K.-Y. Kang, Ultra Thin Film Encapsulation of OLED on Plastic Substrate, *Etri Journal*, 27, 2005, 545-550.
- [53] J. Meyer, D. Schneidenbach, T. Winkler, S. Hamwi, T. Weimann, P. Hinze, S. Ammermann, H. Johannes, Reliable thin film encapsulation for organic emitting diodes by low-temperature atomic layer deposition, *Applied Physics Letters*, 94, 2009, 233305.
- [54] S. Lee, J.-H. Han, S.-H. Lee, G.-H. Baek, J.-S. Park, Review of Organic/Inorganic Thin Film Encapsulation by Atomic Layer Deposition for a Flexible OLED Display, *JOM*, 71, 2019, 197–211.
- [55] J. Crowell, Chemical Methods of Thin Film Deposition: Chemical Vapor Deposition, Atomic Layer Deposition, and Related Technologies, *Journal of Vacuum Science Technology*, 21, 2003, 88-95.
- [56] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology, and Applications, Second Edition, Noyes/William Andrew Publishing LLC., Norwich, 1999
- [57] S. Sivaram, Chemical vapor deposition: Thermal and plasma deposition of electronic materials, Springer US, New York, 1995
- [58] P. Moni, A. Al-Obeidi, K. Gleason, Vapor deposition routes to conformal polymer thin films, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8, 2017, 723–735.
- [59] K. K. Gleason, CVD Polymers: Fabrication of Organic Surfaces and Devices, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim, 2015
- [60] J.L. Plawsky, A. Fedorov, S. Garimella, H. Ma, S. Maroo, C. Li, Y. Nam, Nano- and Microstructures for Thin-Film Evaporation—A Review. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 18, 2014, 251-269.
- [61] M. Ohring, Materials Science of Thin Films, Second Edition, Academic Press, San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 2001
- [62] S. M. George, Atomic Layer Deposition: An Overview, *Chemical Reviews*, 110, 2010, 111-131.

- [63] M. Leskelä, M. Ritala, Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures, *Thin Solid Films*, 409, 2002, 138-146.
- [64] N. Pinna, M. Knez, Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim, 2011
- [65] C. S. Hwang, Atomic Layer Deposition for Semiconductor, Springer, New York, Heidelberg, Dordrecht, London, 2014
- [66] S. Shin, G. Ham, H. Jeon, J. Park, W. Jang, H. Jeon, Atomic Layer Deposition: Overview and Applications, *Korean Journal of Materials Research*, 23, 2013, 405-422.
- [67] H. G. Kim, J. G. Lee, S. S. Kim, Surface modification of polymeric substrates to enhance the barrier properties of an Al₂O₃ layer formed by PEALD process, *Organic Electronics*, 50, 2017, 239-246.
- [68] K. L. Jarvis, P. J. Evans, G. Triani, Influence of the polymeric substrate on the water permeation of alumina barrier films deposited by atomic layer deposition, *Surface and Coatings Technology*, 337, 2018, 44-52.
- [69] K. L. Jarvis, P. J. Evans, Growth of thin barrier films on flexible polymer substrates by atomic layer deposition, *Thin Solid Films*, 624, 2017, 111-135.
- [70] H. C. Guo, E. Ye, Z. Li, M.-Y. Han, X. J. Loh, Recent progress of atomic layer deposition on polymeric materials, *Materials Science and Engineering: C*, 70, 2017, 1182-1191.
- [71] T.-O. Kääriäinen, P. Maydannik, D. C. Cameron, K. Lahtinen, P. Johansson, J. Kuusipalo, Atomic layer deposition on polymer based flexible packaging materials: Growth characteristics and diffusion barrier properties, *Thin Solid Films*, 519, 2011, 3146-3154.
- [72] H. G. Kim, S. S. Kim, Aluminum oxide barrier coating on polyethersulfone substrate by atomic layer deposition for barrier property enhancement, *Thin Solid Films*, 520, 2011, 481-485.
- [73] T. Hirvikorpi, M. Vähä-Nissi, J. Nikkola, A. Harlin, M. Karppinen, Thin Al₂O₃ barrier coatings onto temperature-sensitive packaging materials by atomic layer deposition, *Surface and Coatings Technology*, 205, 2011, 5088-5092.
- [74] S.-W. Seo, E. Jung, C. Lim, H. Chae, S. M. Cho, Moisture Permeation through Ultrathin TiO₂ Films Grown by Atomic Layer Deposition, *Applied Physics Express*, 5, 2012, 5701.
- [75] D.-S. Han, D.-K. Choi, J.-W. Park, Al₂O₃/TiO₂ multilayer thin films grown by plasma enhanced atomic layer deposition for organic light-emitting diode passivation, *Thin Solid Films*, 552, 2014, 155-158.
- [76] T. Ahmadzade, D. R. McKenzie, N. L. James, Yo. Yin, Qi. Li, Atomic layer deposition of Al₂O₃ and Al₂O₃/TiO₂ barrier coatings to reduce the water vapour permeability of polyetheretherketone, *Thin Solid Films*, 591, 2015, 131-136.
- [77] L. Kim, K. Kim, S. Park, Y. Jeong, H. Kim, D. Chung, S. Kim, C. Park, Al₂O₃/TiO₂ Nano-Laminate Thin Film Encapsulation for Organic Thin Film Transistors via Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition, *ACS applied materials & interfaces*, 6, 2014, 6731-6738.

- [78] D. -J. Hoogeland, K. B. Jinesh, F. Roozeboom, W. Besling, Y. Lamy, M.C.M. Sanden, W.M.M. Kessels, Plasma-assisted ALD of TiN/Al₂O₃ stacks for MIMIM trench capacitor applications. *ECS Transactions*, 25, 2009, 389 – 397.
- [79] M. Gebhard, L. Mai, L. Banko, F. Mitschker, C. Hoppe, M. Jaritz, D. Kirchheim, C. Zekorn, T. de los Arcos, D. Grochla, R. Dahlmann, G. Grundmeier, P. Awakowicz, A. Ludwig, A. Devi, PEALD of SiO₂ and Al₂O₃ Thin Films on Polypropylene: Investigations of the Film Growth at the Interface, Stress, and Gas Barrier Properties of Dyads. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 2018, 4722-7434.
- [80] D.-W. Choi, S.-J. Kim, J. H. Lee, K.-B. Chung, J.-S. Park, A study of thin film encapsulation on polymer substrate using low temperature hybrid ZnO/Al₂O₃ layers atomic layer deposition, *Current Applied Physics*, 12, 2012, S19-S23.
- [81] S. Lee, H. Choi, S. Shin, J. Park, G. Ham, H. Jung, H. Jeon, Permeation barrier properties of an Al₂O₃/ZrO₂ multilayer deposited by remote plasma atomic layer deposition, *Current Applied Physics*, 14, 2014, 552–557.
- [82] F. Roozeboom, J.H. Klootwijk, J.F.C. Verhoeven, F.C. Heuvel W. Dekkers, S.B.S. Heil, J.L. Hemmen M.C.M. Sanden, W.M.M. Kessels, F. Lecornec, L. Guiraud, D. Chevie, ALD Options for Si-integrated Ultrahigh-density Decoupling Capacitors in Pore and Trench Designs. *ECS Transactions*, 3, 2007, 173-181.
- [83] P. Carcia, R. McLean, M. D. Groner, A. Dameron, S.M. George, Gas Diffusion ultrabarrriers on polymer substrates using Al₂O₃ atomic layer deposition and SiN plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 106, 2009, 023533 - 023533.
- [84] M. Park, S. Oh, H. Kim, D. Jung, D. Choi, J.-S. Park, Gas diffusion barrier characteristics of Al₂O₃/alucone films formed using trimethylaluminum, water and ethylene glycol for organic light emitting diode encapsulation, *Thin Solid Films*, 546, 2013, 153-156.
- [85] X. Xie, L. Rieth, S. Merugu, P. Tathireddy, F. Solzbacher, Plasma-assisted atomic layer deposition of Al₂O₃ and parylene C bi-layer encapsulation for chronic implantable electronics, *Applied Physics Letters*, 101, 2012, 093702.
- [86] J.D. Affinito, M.E. Gross, C.A. Coronado, G.L. Graff, I.N. Greenwell, P.M. Martin, A new method for fabricating transparent barrier layers, *Thin Solid Films*, 290–291, 1996, 63-67.
- [87] J. Greener, K. C. Ng, K. Vaeth, T. Smith, Moisture permeability through multilayered barrier films as applied to flexible OLED display, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 2007, 3534 - 3542.
- [88] M. Mutee ur Rehman, K. T. Kim, K. H. Na, K. H. Choi, Atmospheric deposition process for enhanced hybrid organic–inorganic multilayer barrier thin films for surface protection, *Applied Surface Science*, 422, 2017, 273-282.
- [89] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, S. M. George, Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition, *Chemistry of Materials*, 16, 2004, 639-645.

- [90] J. Wu, F. Fei, C. Wei, X. Chen, S. Nie, D.-Y. Zhang, W. Su, Z. Cui, Efficient multi-barrier thin film encapsulation of OLED using alternating Al_2O_3 and polymer layers, *RSC Advances*, 8, 2018, 5721-5727.
- [91] E. G. Jeong, S. Kwon, J. Han, H.-G. Im, B.-S. Bae, K. Choi, Mechanically enhanced hybrid nano-stratified barrier with defect suppression mechanism for highly reliable flexible OLEDs, *Nanoscale*, 9, 2017, 6370-6379.
- [92] Y. Han, E. G. Jeong, H. Kim, S. Kwon, H.-G. Im, B.-S. Bae, K. Choi, Reliable thin-film encapsulation of flexible OLEDs and enhancing their bending characteristics through mechanical analysis, *RSC Advances*, 6, 2016, 40835-40843.
- [93] J.H.Kwon, S. Choi, Y. Jeon, H. Kim, K.S. Chang, K.C. Choi, Functional design of dielectric-metal-dielectric-based thin-film encapsulation with heat transfer and flexibility for flexible displays, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 2017, 27062–27072.
- [94] C. Guillen, J. Herrero, TCO/metal/TCO Structures for Energy' and Flexible Electronics, *Thin Solid Films*, 520, 2011, 1–17.
- [95] C. Caner, R. Hernandez, B. Harte, High-pressure processing effects on the mechanical, barrier and mass transfer properties of food packaging flexible structures: A critical review, *Packaging Technology and Science*, 17, 2004, 23 - 29.
- [96] L. M. Júnior, M. Cristianini, M. Padula, C. A. R. Anjos, Effect of high-pressure processing on characteristics of flexible packaging for foods and beverages, *Food Research International*, 119, 2019, 920-930.
- [97] M.K. Bull, R.J. Steele, M. Kelly, S.A. Olivier, B. Chapman, Packaging under pressure: Effects of high pressure, high temperature processing on the barrier properties of commonly available packaging materials, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11, 2010, 533-537.
- [98] B. Fleckenstein, J. Sterr, H.-C. Langowski, The Effect of High Pressure Processing on the Integrity of Polymeric Packaging – Analysis and Categorization of Occurring Defects, *Packaging Technology and Science*, 27, 2014, 83-103.
- [99] J. Dobiáš, M. Voldřich, M. Marek, K. Chudáčková, Changes of properties of polymer packaging films during high pressure treatment, *Journal of Food Engineering*, 61, 2004, 545-549.
- [100] M. J. Galotto, P. A. Ulloa, R. Escobar, A. Guarda, R. Gavara, J. Miltz, Effect of high-pressure food processing on the mass transfer properties of selected packaging materials, *Packaging Technology and Science*, 23, 2010, 253–266.
- [101] M. J. Galotto, P. A. Ulloa, A. Guarda, R. Gavara, J. Miltz, Effect of high-pressure food processing on the physical properties of synthetic and biopolymer films, *Journal of Food Science*, 74, 2009, 304–311.
- [102] M. J. Galotto, P. A. Ulloa, D. Hernández, F. Fernández-Martín, R. Gavara, A. Guarda, Mechanical and thermal behaviour of flexible food packaging polymeric films materials under high pressure/temperature treatments, *Packaging Technology and Science*, 21, 2008, 297–308.

- [103] A. Wójtowicz, Selected Properties of Multilayer Films Applied for Vacuum and Modified Atmosphere Packaging Systems, *Agricultural Engineering*, 22, 2018, 89-98.
- [104] I. Satoru, K. Takuya, S. Shou, Y. Satoshi, K. Kazuhisa, O. Satoshi, S. Kazutomi, Adhesion and vacuum forming properties of tin–zinc thin films deposited on polyester film substrate, *Vacuum*, 84, 2009, 581-586.
- [105] V. Siracusa, Food Packaging Permeability Behaviour: A Report, *International Journal of Polymer Science*, 2012, 2012, 302029.
- [106] A. Exama, J. Arul, R. W. Lencki, L. Z. Lee, C. Toupin, Suitability of Plastic Films for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables, *Journal of Food Science*, 58, 1993, 1365-1370.
- [107] J. Lewis, Material challenge for flexible organic devices, *Materials Today*, Volume 9, 2006, 38-45.
- [108] J. Sheng, K.-L. Han, T. H. Hong, W.-H. Choi, J.-S. Park, Review of recent progresses on flexible oxide semiconductor thin film transistors based on atomic layer deposition processes, *Journal of Semiconductors*, 39, 2018, 011008.
- [109] M. V. T. da Costa, J. Bolinsson, R. C. Neagu, P. Fayet, E. K. Gamstedt, Experimental assessment of micromechanical models for fragmentation analysis of thin metal oxide coatings on polymer films under uniaxial tensile deformation, *Surface and Coatings Technology*, 370, 2019, 374-383.
- [110] J. Andersons, Y. Leterrier, I. Fescenko, Analysis of the initial fragmentation stage of oxide coatings on polymer substrates under biaxial tension, *Thin Solid Films*, 434, 2003, 203-215.
- [111] Z.-X. Tang, L. Ye, Characterisation of mechanical properties of thin polymer films using a bi-axial tension based on blow-up test, *Plastics, Rubber and Composites*, 32, 2003, 459-465.
- [112] Y. Jimbo, Y. Tamatsukuri, M. Ito, K. Yokoyama, Y. Hirakata, S. Yamazaki, Reliability and mechanical durability tests of flexible OLED with ALD coating, *Journal of the Society for Information Display*, 23, 2015, 313-318.
- [113] X. Chen, J. Vlassak, Numerical study on the measurement of thin film mechanical properties by means of nanoindentation, *Journal of Materials Research*, 16, 2001, 2974-2982.
- [114] W. D. Nix, Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques, *Materials Science and Engineering: A*, 234–236, 1997, 37-44.
- [115] L. Marras, O. Sbaizero, The Fragmentation Test Applied to Adhesion Measurements and Microstructural Characterization in Plasma Pre-treated Metallized Plastic Webs, *Packaging Technology and Science*, 22, 2009, 293-302.
- [116] M. V. T. da Costa, J. Bolinsson, P. Fayet, E. K. Gamstedt, Transverse ridge cracking in tensile fragmentation tests of thin brittle coatings on polymer substrates, *Surface and Coatings Technology*, 382, 2020, 125025.
- [117] Y. Leterrier, D. Pellaton, D. Mendels, R. Glauser, J. Andersons, J.-A. Manson, Biaxial fragmentation of thin silicon oxide coatings on poly(ethylene terephthalate), *Journal of Materials Science*, 36, 2001, 2213-2225.

- [118] M. Berdova, O. Ylivaara, V. Rontu, P. Torma, R. Puurunen, S. Franssila, Fracture properties of atomic layer deposited aluminum oxide free-standing membranes, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 33, 2015, 01A106-01A106.
- [119] M. Berdova, T. Ylitalo, I. Kassamakov, J. Heino, P. T. Törmä, L. Kilpi, H. Ronkainen, J. Koskinen, E. Hæggström, S. Franssila, Mechanical assessment of suspended ALD thin films by bulge and shaft-loading techniques, *Acta Materialia*, 66, 2014, 370-377.
- [120] S.-H. Jen, J. Bertrand, S.M. George, Critical tensile and compressive strains for cracking of Al_2O_3 films grown by atomic layer deposition, *Journal of Applied Physics*, 109, 2011, 084305-084305-11.
- [121] C.P. Barker, K.-H. Kochem, K.M. Revell, R.S.A. Kelly, J.P.S. Badyal, Atomic force microscopy and permeability study of stretching-induced gas barrier loss of AlOx layers, *Thin Solid Films*, Volume 259, 1995, 46-52.
- [122] Y. Zhang, Y.-Z. Zhang, D. Miller, J. Bertrand, S.-H. Jen, R. Yang, M. Dunn, S.M. George, Y.C. Lee, Fluorescent tags to visualize defects in Al_2O_3 thin films grown using atomic layer deposition, *Thin Solid Films*, 517, 2009, 6794-6797.
- [123] T. Futatsugi, S. Ogawa, M. Takemoto, M.-A. Yanaka, Y. Tsukahara, Integrity evaluation of SiOx film on polyethylene terephthalate by AE characterization and laser microscopy, *NDT & E International*, Volume 29, 1996, 307-316.
- [124] S.-Y. Kook, J. M. Snodgrass, A. Kirtikar, R. H. Dauskardt, Adhesion and Reliability of Polymer/Inorganic Interfaces, *Journal of Electronic Packaging*, 120, 1998, 328-335.
- [125] U. Moosheimer, Ch. Bichler, Plasma pretreatment of polymer films as a key issue for high barrier food packagings, *Surface and Coatings Technology*, 116–119, 1999, 812–819.
- [126] M.R. Sanchis, V. Blanes, M. Blanes, D. Garcia, R. Balart, Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O_2 plasma treatment, *European Polymer Journal*, 42, 2006, 1558-1568.
- [127] T.O. Kääriäinen, S. Lehti, M.-L. Kääriäinen, D.C. Cameron, Surface modification of polymers by plasma-assisted atomic layer deposition, *Surface & Coatings Technology*, 205, 2011, S475–S479.
- [128] N. V. Bhat, D. J. Upadhyay, Plasma-induced surface modification and adhesion enhancement of polypropylene surface, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2002, 925 – 936.
- [129] E.M. Liston, L. Martinu, M.R. Wertheimer, Plasma surface modification of polymers for improved adhesion—a critical review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 7, 1993, 1091-1127.
- [130] A. Ringenbach, Y. Jugnet, T.M. Duc, Interfacial chemistry in Al and Cu metallization of untreated and plasma treated polyethylene and polyethyleneterephthalate, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 9, 1995, 1209-1228.

- [131] Y. Leterrier, P. Sutter, J.A.E. Manson, Thermodynamic and micromechanical approaches to the adhesion between poly(ethylene terephthalate) and silicon oxide, *The Journal of Adhesion*, 69, 1999, 13-30.
- [132] R.M. Felder, Estimation of gas transport coefficients from differential permeation, integral permeation, and sorption rate data, *Journal of Membrane Science*, 3, 1978, 15-27.
- [133] C. Dury-Brun, P. Chali  r, S. Desobry, A. Voilley, Multiple Mass Transfers of Small Volatile Molecules Through Flexible Food Packaging, *Food Reviews International*, 23, 2007, 199-255.
- [134] D. M. Brasher, A. H. Kingsbury, Electrical Measurements in the Study of Immersed Paint Coatings on Metal. I. Comparison between Capacitance and Gravimetric Methods of Estimating Water-Uptake, *Journal of Applied Chemistry*, 4, 1954, 62-72.
- [135] A. A. Dameron, M. O. Reese, T. J. Moriconie, M. D. Kempe, Understanding Moisture Ingress and Packaging Requirements for Photovoltaic Modules, *Photovoltaics International*, 9, 2010, 121.
- [136] A. Abdellatief, B. Welt, Comparison of New Dynamic Accumulation Method for Measuring Oxygen Transmission Rate of Packaging against the Steady-State Method Described by ASTM D3985, *Journal of Packaging Science and Technology*, 26, 2013, 281-288.
- [137] R. Dunkel, R. Bujas, A. Klein and V. Horndt, Method of Measuring Ultralow Water Vapor Permeation for OLED Displays, *Proceedings of the IEEE*, 93, 2005, 1478-1482.
- [138] B. I. Choi, H. S. Nham, S. B. Woo, J. C. Kim, Ultralow Water Vapor Permeation Measurement Using Tritium for OLED Displays, *Journal of the Korean Physical Society*, 53, 2008, 2179-2184.
- [139] H. Yoshida, T. Ebina, K. Arai, T. Kobata, R. Ishii, T. Aizawa, A. Suzuki, Development of water vapor transmission rate measuring device using a quadrupole mass spectrometer and standard gas barrier films down to the $10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ level, *Review of Scientific Instruments*, 88, 2017, 043301.
- [140] X.-D. Zhang, J. S. Lewis, C. B. Parker, J. T. Glass, S. D. Wolter, Measurement of reactive and condensable gas permeation using a mass spectrometer, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 26, 2008, 1128-1137.
- [141] J.-P. Grote, A. R. Zeradjanin, S. Cherevko, K. J. J. Mayrhofer, Coupling of a scanning flow cell with online electrochemical mass spectrometry for screening of reaction selectivity, *Review of Scientific Instruments*, 85, 2014, 104101.
- [142] C.M. Balik, W.H. Simendinger, An attenuated total reflectance cell for analysis of small molecule diffusion in polymer thin films with Fourier-transform infrared spectroscopy, *Polymer*, 39, 1998, 4723-4728.
- [143] Y. Leterrier, Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers, *Progress in Materials Science*, 48, 2003, 1-55.

- [144] M. Hanika, H.-C. Langowski, U. Moosheimer, W. Peukert, Inorganic Layers on Polymeric Films – Influence of Defects and Morphology on Barrier Properties, *Chemical Engineering & Technology*, 26, 2003, 605 - 614.
- [145] A. Sobrinho, G. Czeremuszkin, M. Latrèche, Defect-Permeation Correlation for Ultrathin Transparent Barrier Coatings on Polymers, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 18, 2000, 149-157.
- [146] K. Mueller, H. Weisser, Numerical simulation of permeation through vacuum-coated laminate films, *Packaging Technology and Science*, 15, 2002, 29-36.
- [147] A. Grüniger, Ph. Rudolf von Rohr, Influence of defects in SiO_x thin films on their barrier properties, *Thin Solid Films*, 459, 2004, 308-312.
- [148] E. Toni, M. G. Baschetti, C. Lorenzetti, P. Fayet, G. C. Sarti, Effects of random defect distributions in the barrier coating on the gas permeability of multilayer films, *Surface and Coatings Technology*, 302, 2016, 65-74.
- [149] Y. Zhang, X. Li, B. Wei, Environment-Friendly Poly(2-ethyl-2-oxazoline) as an Innovative Consolidant for Ancient Wall Paintings, *Nanomaterials*, 8, 2018, 649-662.
- [150] T. Suntola, Surface chemistry of materials deposition at atomic layer level, *Applied Surface Science*, 100–101, 1996, 391-398.
- [151] P. Riikka, Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: A Case Study for the Trimethylaluminum/Water Process, *Journal of Applied Physics*, 97, 2005, 1-52.
- [152] H. Kim, Atomic Layer Deposition of Metal and Nitride Thin Films: Current Research Efforts and Applications for Semiconductor Device Processing. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 21, 2003, 2231-2260
- [153] H. Kim, Characteristics and applications of plasma enhanced-atomic layer deposition, *Thin Solid Films*, 519, 2011, 6639-6644.
- [154] H. Profijt, S.E. Potts, M.C.M. Sanden, W.M.M. Kessels, Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 29, 2011, 050801-050801.
- [155] EN ISO 7783-1, Determination of water-vapor transmission rate Part 1: Dish method for free films, 1996
- [156] A. Cao-Paz, A. Covelo, J. Farina, X. R. Nóvoa, C. Pérez, L. Rodriguez-Pardo, Ingress of water into organic coatings: Real-time monitoring of the capacitance and increase in mass, *Progress in Organic Coatings*, 69, 2010, 150-157.
- [157] Z. Kolek, Water absorption by lacquer coatings, *Packaging Technology and Science*, 9, 1996, 99-110.
- [158] J. Podany, K. Garland, W. Freeman, J. Rogers, Paraloid B-72 as a Structural Adhesive and as a Barrier within Structural Adhesive Bonds: Evaluations of Strength and Reversibility, *Journal of the American Institute for Conservation*, 40, 2001, 14-33.

- [159] ASTM G31-72, Standard Practice For Laboratory Immersion Corrosion Testing Of Metals, 2004
- [160] X. Zhang, G. Chen, Immersion and electrochemical tests study on corrosion resistance of chrome-free chemical conversion film on AZ91D Mg alloy in 5wt% NaCl solution, *Surface Review and Letters*, 12, 2005, 417-424.
- [161] E. Hoffman, V. Stroobant, *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, 3rd Edition, John Wiley and Sons, 2007, 1-502.
- [162] M. Dampc, E. Szymańska, B. Mielewska, M. Zubek, Ionization and ionic fragmentation of tetrahydrofuran molecules by electron collisions, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44, 2011, 055206.
- [163] K. Havancsák, J. Lendvai, Nagyfelbontású pásztázó elektronmikroszkóp az Eötvös Egyetemen. *Fizikai Szemle*, 10, 2011, 339-343.
- [164] I. Pozsgai, A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai, ELTE Eötvös Kiadó Kft., Budapest, 1995, 1-153.
- [165] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer, Berlin, 1998, 1-253.
- [166] D.E. Newbury, D.C. Joy, P. Echlin, C. E. Fiori, and J. I. Goldstein, *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1986, 1-61.
- [167] F. Hecht, New development in FreeFem++, *Journal of Numerical Mathematics*, 20, 2012, 251-266.
- [168] H. Si, TetGen, a Delaunay-Based Quality Tetrahedral Mesh Generator, *ACM Transactions on Mathematical Software*, 41, 2015, 1-36.
- [169] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996, 1-202.
- [170] R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces, *Surface and Interface Analysis*, 40, 2008, 597 - 600.
- [171] S. Wold, K. Esbensen, P. Geladi, Principal component analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2, 1987, 37-52.
- [172] M. Ringnér, What is principal component analysis?, *Nature Biotechnology*, 26, 2008, 303–304.
- [173] S. Karamizadeh, S. M. Abdullah, A. A. Manaf, M. Zamani, A. Hooman, An Overview of Principal Component Analysis, *Journal of Signal and Information Processing*, 4, 2013, 173-175.
- [174] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science*, 107, 1995, 1-21.
- [175] D.R. Paul, *Polymeric Gas Separation Membranes*, Taylor & Francis Group, first edition, Boca Raton, 2018
- [176] S. C. George, S. Thomas, Transport phenomena through polymeric systems, *Progress in Polymer Science*, 26, 2001, 985-1017.
- [177] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007
- [178] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (85th ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida (2005)

- [179] V. V. Krongauz, S. E. Bennett, M. T. K Ling, Kinetics of water vapor diffusion in resins, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125, 2016, 231–243.
- [180] E. Carretti, L. Dei, Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest, *Progress in Organic Coatings*, 49, 2004, 282-289.
- [181] R. Ravichandran, S. Nanjundan, N. Rajendran, Corrosion inhibition of brass by benzotriazole derivatives in NaCl solution, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 52, 2005, 226-232.
- [182] T. Hashemi, C. A. Hogarth, The mechanism of corrosion inhibition of copper in NaCl solution by benzotriazole studied by electron spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 33, 1988, 1123-1127.
- [183] J.-O. Nilsson, C. Törnkvist, B. Liedberg, Photoelectron and infrared reflection absorption spectroscopy of benzotriazole adsorbed on copper and cuprous oxide surfaces, *Applied Surface Science*, 37, 1989, 306-326.
- [184] J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, L. Akcelrud, Polyethylene characterization by FTIR, *Polymer Testing*, 21, 2002, 557–563.
- [185] N. De Geyter, R. Morent, C. Leys, Surface characterization of plasma-modified polyethylene by contact angle experiments and ATR-FTIR spectroscopy, *Surface and Interface Analysis*, 40, 2008, 608–611.
- [186] R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces, *Surface and Interface Analysis*, 40, 2008, 597–600.
- [187] N. Patra, J. Hladik, M. Pavlatov´a, J. Militký, L. Martinov´a, Investigation of plasmainduced thermal, structural and wettability changes on low density polyethylene powder, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2013, 1489–1494.
- [188] K. Wang, W. Wang, D. Yang, Y. Huo, D. Wang, Surface modification of polypropylene non-woven fabric using atmospheric nitrogen dielectric barrier discharge plasma, *Applied Surface Science*, 256, 2010, 6859–6864.
- [189] E. Altuncu, F. Üstel, S.G. Esen, E. Karayel, Infuence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polypropyleme (PP) bumper surface, *ournal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 77, 2016, 18–34.
- [190] S. Guimond, I. Radu, G. Czeremuszkina, D.J. Carlsson, M.R. Wertheimer, Biaxially oriented polypropylene (BOPP) surface modification by nitrogen atmospheric pressure glow discharge (APGD) and by air corona, *Plasma Processes and Polymers*, 7, 2002, 71–88.
- [191] H. Klumbies, P. Schmidt, M. Hähnel, A. Singh, U. Schroeder, C. Richter, T. Mikolajick, C. Hoßbach, M. Albert, J. W. Bartha, K. Leo, L. Müller-Meskamp, Thickness dependent barrier performance of permeation barriers made from

atomic layer deposited alumina for organic devices, *Organic Electronics*, 17, 2015, 138-143.

[192] G. B. Lee, K. S. Son, S. W. Park, J. H. Shim, B.-H. Choi, Low-temperature atomic layer deposition of Al_2O_3 on blown polyethylene films with plasma-treated surfaces, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 31, 2013, 01A129.

[193] A. Gray, B. B. Mathews, T. M. MacRobert. *A Treatise on Bessel Functions and Their Applications to Physics*, Macmillan and Co., Ltd, London, 1931, 1-306.

[194] R. B. Kelman, Steady-state diffusion through a finite pore into an infinite reservoir: An exact solution, *The Bulletin of Mathematical Biophysics*, 27, 1965, 57-65.

[195] P. O. Brunn, V. I. Fabrikant, T. S. Sankar, Diffusion through membranes: effect of a non-zero membrane thickness, *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, 37, 1984, 311-324.

[196] V. I. Fabrikant, On the potential flow through membranes, *Journal of Applied Mathematics and Physics (ZAMP)*, 36, 1985,) 616-623.

[197] V. I. Fabrikant, Diffusion through perforated membranes, *Journal of Applied Physics*, 61, 1987, 813.