

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Vékonyrétegek pára- és
gázáteresztésének vizsgálata**

Kovács Réka Lilla

Témavezető: Prof. Dr. Erdélyi Zoltán



DEBRECENI EGYETEM
Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2022

1. Bevezetés

Napjaink világának egyik leggyorsabban fejlődő ágazata a nanotechnológia. Az újítások célja az orvostudományi, mezőgazdasági, energiaellátási, élelmiszeripari, textilipari, autóipari eljárások, berendezések határfokának javítása, a kommunikációs és elektronikai eszközök méretének csökkentése párhuzamosan a hatékonyságuk növelésével.

A nanoanyagok csoportjába sorolhatóak a vékonyrétegek, melyek vastagsága 1-2 atomsortól akár mikrométerig is terjedhet, s ígéretes tulajdonságokkal rendelkeznek ipari alkalmazásokban, tudományos fejlesztésekben. A nanorétegek pára- és gázáteresztő képességének vizsgálata kiemelkedő jelentőséggel bír a csomagolástechnikában, állagmegőrzésben. Ezeket az anyagokat felhasználják a nagy hozzáadott értékű termékek, gyógyszerek polcállóságának javítására, nanoelektronikai eszközök, szerves fénykibocsátó diódák (OLED), különleges értéket képviselő műkincsek vízpárával és oxigéngázzal szembeni védelmére.

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. Hazánk kulturális örökségének védelme fontos célkitűzés, melyre az

anyagvizsgálati módszerek, felületkezelési technológiák fejlődésével egyre szélesebb körű lehetőségek adódnak. A restaurációs gyakorlatban széles körben alkalmaznak korrózióvédelmi célokra polimer bázisú bevonatokat. Ezek elsődleges feladata a műkincsek hosszú távú védelme, így azok vízpára-áteresztési, diffúziós jellemzőinek ismerete nélkülözhetetlen.

A flexibilis csomagolóanyagok felszínére épített vékonyrétegek javíthatják azok áteresztési paramétereit, melynek nyomán nagyobb hatásfokú lesz a csomagolt termék degradációja elleni védelem. Az atomi rétegleválasztással (ALD) előállított vékony oxidrétegek ultraalacsony gázáteresztésüknek köszönhetően jelentős potenciállal rendelkeznek az erre irányuló fejlesztésekben. A filmekben jelen lévő tűhibák, illetve mechanikai igénybevételek hatására megjelenő hibahálózatok, repedések diffúziós rövidzárként működnek, rajtuk keresztül az anyagtranszport nagyságrendekkel nagyobb, gyorsabb lehet, mint hibamentes állapotban. Utóbbi folyamatok analízise kulcsfontosságú az eszközök élettartamának optimalizálása érdekében. 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. A plazmakezelt felület karakterizálása kiegészítve a bevonat mechanikai, gázáterestési tulajdonságainak analízisével lehetőséget nyújt az adott alkalmazásban a leoptimálisabb rétegleválasztási eljárás kidolgozására, kiemelkedő minőségű hordozó/vékonyréteg rendszerek előállítására.

2. Célkitűzések

A szakirodalomban található, a kutatás témájához kapcsolódó publikációk alapján doktori munkám 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 fejlesztés ezen oxidrétegek kontrollált módon, gázáteresztés méréssel összekötött in-situ repesztésére irányulóan.

- Az oxidokban repesztés hatására kialakult hibák gázáteresztésre gyakorolt hatásának feltárása.

3. Módszerek

A kutatás során a Paraloid B44, Paraloid B72 és Incralac páraáteresztő képességének (WVTR) meghatározásához egy szabványos eljárást (EN ISO 7783-1), a gravimetriai vagy csésze módszert alkalmaztam. A műgyanták összehasonlító teljesítmény elemzéséhez, áteresztésének vizsgálatához szükséges volt egy megfelelő hordozóanyag kiválasztása, valamint egy jól reprodukálható és szabályozható, ugyanakkor gyors és egyszerű mintafelviteli módszer kidolgozása. A számos tesztelt hordozóanyag közül a legalkalmasabbnak a papír alapú hordozók bizonyultak, a kidolgozott forgótárcsás mintafelvitel (spin-coating) megfelelő minőségű, vastagságú, homogén rétegek előállítását tette lehetővé. A hordozó, továbbá a hordozó/vékonyréteg szerkezetben a vízpára oldékonyságának (S) elemzéséhez szintén gravimetriai, tömegmérésen alapuló módszert használtam. A bevezetett matematikai modell segítségével meghatároztam a vékonyréteg permeabilitását (P), ezek után a P és S adatok felhasználásával a rétegben mérhető vízpáradiffúziós-együtthatót (D) is megállapítottam. A mérések 5, 20, 35 °C hőmérsékleteken történő ismétlésével, az Arrhenius-összefüggés alkalmazásával megadtam a vízpáradiffúzió aktiválási energia értékeket és

preexponenciális tényezőket a háromféle műgyantára vonatkozóan.

Az akril bázisú műgyanták korrózióállóságának vizsgálatára ASTM G31-72 szabvány alapján korróziós tesztet hajtottam végre. A kísérlethez 30/70 sárgaréz mintákat vontam be a vizsgált anyagokkal, majd a tesztidőszak letelte után pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) felületelemzésnek, energiadisziperzív röntgenspektrométeres (EDS) összetételelemzésnek vettem alá a korróziós nyomokat, termékeket.

Az Al_2O_3 vékonyréteg szerkezetek előállításához atomi rétegleválasztó (ALD) berendezést használtam. A filmek vastagságának meghatározására üveg hordozón végrehajtott profilométeres elemzések alapján került sor. Mivel az áteresztési kísérletek során az oxid filmek hordozójaként funkcionáló, flexibilis, alacsony sűrűségű polietilén (LDPE) hőérzékeny anyag, ezért az eszközt plazma segített (PE) üzemmódban működtettem. Az LDPE felszínének különböző idejű, eltérő gázokkal végzett plazma aktiválását szintén PEALD segítségével, közvetett (remote) plazma módban hajtottam végre. A polimer felszíni változásainak elemzése csillapított teljes visszaverődéses (ATR) egységgel felszerelt Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) segítségével, a felvett spektrumokból kinyerhető adatok tanulmányozása többváltozós adatelemző (kemometriai) szoftver alkalmazásával történt.

Az ALD berendezéssel előállított, különböző vastagságú Al_2O_3 rétegek gázáteresztési tulajdonságainak vizsgálatára kvadрупól tömegspektrométert (QMS) használtam. Az oxidok gázáteresztés mérések közben végrehajtott, in-situ repesztésére, s a repedések áteresztésre gyakorolt hatásának vizsgálatára a hordozó/vékonyréteg szerkezet túlnyomásos deformációján alapuló módszertani fejlesztést végeztem. A repedéshálózat karakterisztikájának, szerkezetének feltárása SEM, a felvételek feldolgozása képelemző szoftver segítségével történt. A CO_2 gázra vett áteresztési értékeket, és a képelemzés nyomán meghatározott jellemzőket felhasználva végesem módszerrel (FEM) felépített számítógépes szimulációk készültek annak megértése céljából, hogy az oxidokban jelen lévő hibák (tűhibák, párhuzamos és keresztrepedések) hogyan módosítják a CO_2 áteresztő képesség arányt, azaz a hibákkal terhelt vékonyrétegen keresztüli és a réteg nélküli hordozón át mérhető gázáramok arányát.

4. Új tudományos eredmények

[T1] Akril alapú vékonyréteg bevonatok vízpára diffúziós jellemzőinek vizsgálata

[T1.1.] Matematikai modellt vezettem be vékonyréteggel bevont hordozó kompozit membrán páraáteresztő képességének (WVTR), permeabilitásának (P),

oldékonyságának (S), és diffúziós együtthatójának (D) számítására. Mindezekből meghatároztam a bevonat, azaz a Paraloid B44, Paraloid B72 és Inralac műgyanták saját páraáteresztő képességét, permeabilitását, oldékonyságát és diffúziós együtthatóját.

[T1.2.] A kísérletek 5, 20 és 35 °C hőmérsékleten való ismétlésével, az Arrhenius-összefüggés alapján megadtam a bevonóanyagokban a vízpáradiffúzió aktiválási energiáját, preexponenciális tényezőket. 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 Inralac esetén figyelhető meg. A vízpáradiffúzió aktiválási energiája az Inralac esetében a legmagasabb, míg a Paraloid B72 esetén a legalacsonyabb. A Paraloid B44-re jellemző érték utóbbi kettő közé esik. A vizsgálatokhoz szükséges teljes kísérleti eljárást kidolgoztam, megvalósítottam.

[T1.3.] Az irodalomban megjelenő igények szerint a páraáteresztő képesség mérések kiegészítéseként szabványos sóoldatos korróziós vizsgálatokat hajtottam végre homogén sárgaréz lemezeken. A korróziós folyamatok következtében a kiindulási Zn tartalom a Paraloid B72 bevonattal kezelt mintákban csökkent a legerőteljesebben, míg a Paraloid B44 esetén a változás csekély mértékű. Ezzel párhuzamosan a felületen mérhető

O₂ koncentrációja B72-vel kezelt mintán jelentősen megemelkedett, körülbelül a kiindulási érték tízszeresére, a B44 esetében a változás kisebb. Az Inrcalac bevonattal ellátott minták felszínén szinte semmilyen változás nem mutatható ki, ami az Inrcalac benzotriazol (BTA) tartalmával magyarázható. 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.

A tézispont [A1], [C1], [C2], [C3] és [P1] közleményeken alapszik.

[T2] Plazmakezelés hatása a polimer hordozóra

[T2.1.] Megvalósítottam alacsony sűrűségű polietilén (LDPE) fóliák tiszta O₂, tiszta N₂ és O₂+N₂ 50-50% vegyes plazmával, közvetett plazma módban történő kezelését. Ehhez megterveztem és elkészítettem az alkalmazott PEALD és ATR-FTIR berendezésekkel kompatibilis mintarögzítési rendszert. Az 5-1800 másodpercig kezelt minták ATR-FTIR spektrumainak 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. A többváltozós adatelemzési (kemometriai) módszer, főkomponens-elemzés (PCA)

lehetővé tette az LDPE felszíni régiójában a kezelés hatására fellépő kémiai változások felismerését annak ellenére, hogy a kezelés közvetett plazma módban történt.

[T2.2.] A bevezetett módszertan segítségével, a főkomponens-együtthatók alapján az infravörös spektrumokban közvetlenül nem, vagy csak gyengén megfigyelhető abszorpciós sávokat is azonosítottam. 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 kifestített térben. A plazmakezelés hatására az LDPE fólia felszínén új, poláris funkciós csoportok jelentek meg, hidroxil (O–H) és karbonilcsoportok (C=O) vegyértékrezgéseit, amidcsoportokban ($CONH_2$) jelen lévő NH_2 és NH deformációs rezgéseit azonosítottam.

A tézisponthoz kapcsolódó publikáció: [A2], [C3].

[T3.]: Oxid vékonyrétegekben megjelenő hibák hatása a gázáteresztésre

[T3.1.] Atomi rétegleválasztó berendezéssel flexibilis LDPE hordozóra, plazma-segített módon választottam le 25-100 nm vastagságú Al_2O_3 rétegeket. A diffúziós záróréteg mechanikai igénybevétel hatására megreped.

Kvadrupól tömegspektrometrián és a hordozó/vékonyréteg szerkezet in-situ túlnyomásos deformációján alapuló módszertani fejlesztést végeztem annak érdekében, hogy meghatározhassam az így kialakult repedések hatását a gázáteresztésre. 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.

[T3.2.] Megvizsgáltam a hordozó/vékonyréteg szerkezetek CO_2 gázra vett áteresztési tulajdonságait. Megállapítottam, hogy az elkészült minták esetében a rétegvastagság növekedésével a gázáteresztés exponenciális csökken, melyet a rétegben jelen lévő tűhibák sűrűségének csökkenésével magyaráztam. Az in-situ repesztési eljárás után végzett elemzéséből megállapítottam, hogy ezen módszer alkalmazása esetén is igaz, hogy a repedéssűrűség fordítottan arányos az Al_2O_3 rétegvastagság négyzetgyökével. Ugyanazon mechanikai terhelés mellett a CO_2TR arány a film vastagságával exponenciálisan csökken.

[T3.3.] Megmutattam, hogy téglalap alakú rács geometriájú repedéshálózatok, azaz keresztrepedések esetén a CO_2TR arány magasabb, mint csak a párhuzamos repedések esetén. A repedések felülete kétszer nagyobb keresztrepedések jelenlétekor, mint csak párhuzamos

repedések esetén. Azonban utóbbiakra vonatkoztatva a CO_2/TR arányok hányadosa kicsi hibatávolságok (L) esetén közel egy, majd L növekedésével emelkedik, kétszeres faktorhoz közelít. Ez összhangban áll azzal a feltételezéssel, ami szerint a közeli repedések diffúziós terei átlapolnak, és ez a folyamat a teljes koncentráció gradienst, így a permeációs fluxust csökkenti. A bevezetett analitikai modell jól magyarázza a CO_2/TR arány hibák távolságától való függését. A levezetett összefüggésben az a paraméter a hordozó vastagságához és a bevonat hibáinak geometriájához kapcsolódik, míg k értéke a hibaeloszlás véletlenszerűségével függ össze. A túhibák és repedések kialakulása mintánként véletlenszerűen változik, a hibatávolságok, repedések szélessége, az oxidréteg vastagságától függően is módosul, 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 nyújtanak, hogy az ideálisan rendezett hibaeloszlástól való eltérések hogyan változtatják meg a hordozó/vékonyréteg rendszer gázáteresztő képességét.

A tézisponthoz kapcsolódó közlemények: [A3], [A4], [C4], [C5], [C6] és [P2].

Közlemények a disszertáció tárgyköréből

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., Parditka, 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., Daróczy L., Bakonyi E., Erdélyi Z., Fémoxid vékonyrétegek és restaurátori gyakorlatban alkalmazott műgyanták áteresztésvizsgálata, Magyar Fizikus Vándorgyűlés, Sopron, Magyarország, 2019. 08. 21-24.

Poszter-előadások:

[P1] **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Barkóczy, P., Bakonyi, E., Kovács, S., Daróczy, 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.



Nyilvántartási szám: DEENK/498/2021.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Kovács Réka Lilla

Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola

MTMT azonosító: 10068212

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4)

1. **Kovács, R. L.**, Langer, G. A., 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. *Rev. Sci. Instrum.* 92 (1), 1-4, 2021. ISSN: 0034-6748.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0028783>
IF: 1.523 (2020)
2. **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Langer, G. A., 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, 1-13, 2021. ISSN: 0040-6090.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138960>
IF: 2.183 (2020)
3. **Kovács, R. L.**, Csontos, M., Gyöngyösi, S., Elek, J., Parditka, 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. *Polym. Test.* 96, 1-20, 2021. ISSN: 0142-9418.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107080>
IF: 4.282 (2020)
4. **Kovács, R. L.**, Daróczi, L., Barkóczy, P., Baradács, E., Szatmáriné Bakonyi, E., Kovács, S., Erdélyi, Z.: Water vapor transmission properties of acrylic organic coatings. *J. Coat. Technol. Res.* 18 (2), 523-534, 2021. ISSN: 1547-0091.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-020-00421-5>
IF: 2.382 (2020)





További közlemények

Idegen nyelvű. hazai könyvrészletek (1)

5. Bódi, E., Buday, T., **Kovács, R. L.**, McIntosh, R. W., Kozák, M.: Thermal Water Utilization and its Possible Development in the Early 21st Century in Hajdúság, East Hungary.
In: Perspectives of Renewable Energy in the Danube Region. Ed.: Willington Ortiz, Márta Somogyvári, Viktor Varjú, István Fodor, Stefan Lechtenböhrer, Institute for Regional Studies Centre for Economic and Regional Studies Hungarian Academy of Sciences, Pécs, 227-238, 2015. ISBN: 9789639899919

Magyar nyelvű konferencia közlemények (4)

6. **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Barkóczy, P., Juhász, L., Szabó, G., Kiss, V.: Technológiai megfigyelések kora és középső bronzkori fém tárgyról.
In: MOMOSZ X.: Őskoros Kutatók X. Összeövetelének konferenciakötete : Őskori technikák, őskori technológiák. Szerk.: Vicze Magdolna, Kovács Gabriella, "Matrica" Múzeum, Százhalombatta, 184-197, 2019. ISBN: 9789638919724
7. Buday, T., **Kovács, R. L.**: Hidrogeológiai szempontok a zárt primeroldali kiépítésű geotermikus hőszivattyús rendszerek telepítésében.
In: Műszaki tudomány az észak-kelet magyarországi régióban 2016 konferencia előadásai. Szerk.: Bodzás Sándor, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen, 750-757, 2016. ISBN: 9789637064333
8. Bódi, E., Buday, T., Kubik, L., **Kovács, R. L.**: Kelet-magyarországi pannóniai hévízrezervoárok megjelenése szeizmikus és mélyfúrási geofizikai adatok alapján és ennek hidrogeológiai-víztermelési vonatkozásai.
In: Műszaki tudomány az észak-kelet magyarországi régióban 2016 konferencia előadásai. Szerk.: Bodzás Sándor, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen, 758-765, 2016. ISBN: 9789637064333
9. **Kovács, R. L.**: A Pannon-hát hatása az Észak-Hortobágy, Hajdúhát és Nyugati-Nyírséggeotermikus potenciáljára.
In: Energia a mindennapokban : verseny és konferencia. Szerk.: Lázár István, Megújuló Energiapark Kutatóközpont Kft., Debrecen, 109-115, 2015. ISBN: 9786155212338

Idegen nyelvű konferencia közlemények (2)

10. **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Langer, G. A., Baradács, E., Daróczy, 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.
In: Abstract book for the 11th International Conference on Diffusion in Materials DIMAT-2021, Debreceni Egyetem Természettudományi Kar, Debrecen, 10-11, 2021.





11. Bódi, E., Buday, T., **Kovács, R. L.**, McIntosh, R. W.: Sequence stratigraphic based modeling and geothermal potential estimation in the case of Neogene thermal water reservoirs, central Trans Tisza Region, Hungary.
In: 6th European Geothermal PhD Day Delft, The Netherlands 25th-27th February 2015: Proceedings. Ed.: J. Limberger, C. Willems, A. Daniilidis, [s.n.], Delft, 19-20, 2015.

Magyar nyelvű absztrakt kiadványok (2)

12. **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Langer, G. A., Erdélyi, Z.: Al₂O₃ vékonyréteg mechanikai stabilitásának hatása az áteresztési tulajdonságokra.
In: Magyar Fizikus Vándorgyűlés 2019 Sopron, Eötvös Loránd Fizikai Társulat, Sopron], 117-117, 2019.
13. Gyöngyösi, S., **Kovács, R. L.**, Langer, G. A., Daróczy, L., Szatmáriné Bakonyi, E., Erdélyi, Z.: Fémoxid vékonyrétegek és restaurátori gyakorlatban alkalmazott mugyanták áteresztésvizsgálata.
In: Magyar Fizikus Vándorgyűlés 2019 Sopron, Eötvös Loránd Fizikai Társulat, Sopron, 23, 2019.

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 10,37

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 10,37

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudománymetriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2021.11.23.



**Short thesis for the degree of Doctor of
Philosophy (PhD)**

**Investigation of water vapor
and gas permeability of thin
films**

Réka Lilla Kovács

Supervisor: Prof. Dr. Zoltán Erdélyi



UNIVERSITY OF DEBRECEN
Doctoral School of Physics
Debrecen, 2022

1. Introduction

Nowadays nanotechnology is one of the fastest growing sectors in the world. The aim of the innovations is to improve the performance of energy supply systems, medical, agricultural, food, textile, automotive processes, appliances, and to reduce the size of communication and electronic devices while increasing their efficiency.

The group of nanomaterials includes thin films. The thickness of these films is in the range of 1-2 atomic layers to micrometres, they have promising properties in industrial applications and scientific developments. The investigation of the water vapor and gas permeability of nanolayers have great importance in packaging technology and preservation methods. These materials are applied to improve the shelf life of high value-added products and medicines, to protect nanoelectronics, organic light-emitting diodes (OLEDs), and our cultural heritage against water vapor and oxygen gas.

The air humidity can cause not only a rapid deterioration of commercial products, but also affect the corrosion of metals. The hydrolysis of salts, organics is harmful to art treasures (metal, wood, stone, fabric, etc.). The protection of Hungary's cultural heritage is an important objective. With the development of material testing methods and surface treatment technologies there are more and more opportunities for this purpose.

Polymer-based coatings are widely used in restoration practice for corrosion protection. Their primary task is the long-term preservation of art treasures, and their water vapor transmission rate and diffusion characteristics have essential role in that.

Thin film coatings on the surface of flexible packaging materials can improve their permeation characteristics, resulting in greater protection against degradation of the packaged product. Thin oxide layers deposited by atomic layer deposition (ALD) have ultra-low permeabilities, they have significant potential for these kinds of technical developments. Nanoscopic defects in the films, such as pinholes, and stress-induced cracks in the brittle layers act as penetration paths, through which the material transport can be orders of magnitude higher and faster than in the defect-free state. Analysis of these processes is crucial for optimizing device life. Certain polymers (e.g., polyolefins) have low surface energies which is unbeneficial to layer formation, so they need to be activated, modified prior to layer deposition to generate adequate films/substrate adhesion, and as a result, enhance the mechanical stability of the coating. One way to achieve this activation is to treat the surface with plasma. The characterization of the plasma-treated substrate surfaces, supplemented by the mechanical and gas transmission analysis of the coating layers provides an opportunity to develop the most optimal layer deposition technique to produce high quality substrate/thin film systems.

2. Aims

In my work, I set the following goals considering the results of the literature:

- Determination of water vapor transmission rate and diffusion parameters of acrylic-based polymeric coatings.
- Plasma activation of the surface of the flexible polymer substrate with different plasma gases and different treatment times with the help of a remote plasma-enhanced atomic layer deposition (PEALD) device, characterization of the changes in the surface region.
- Investigation of the gas permeability properties of atomic layer deposited Al_2O_3 layers with different thicknesses deposited on flexible polymer substrates.
- Measurement method development for in-situ cracking of these oxide layers in a controlled manner, combined with gas permeability measurements.
- Analysis of the effect of cracks in the oxides on gas permeability.

3. Methods

In my work, I used a standard procedure (EN ISO 7783-1), the gravimetric or cup method, to determine the water vapor transmission rate (*WVTR*) of Paraloid B44, Paraloid B72 and Incralac. For the comparative

performance testing and permeation testing of the resins, it was necessary to select a suitable substrate, and to develop a well-reproducible and controllable, at the same time fast and simple sample coating method. Of the many materials I tested, paper-based materials proved to be the most suitable substrates. The developed spin-coating method made it possible to produce homogeneous layers of appropriate quality and thickness. I also used a gravimetric method to analyse the solubility (S) of water vapor in the substrate and in the substrate/coating structure. By using the introduced mathematical model, I determined the permeability (P) of the resin layers. I also determined the water vapor diffusion coefficient (D) of the coatings with the help of the P and S data. By repeating the measurements at 5, 20, 35 °C, according to the Arrhenius relation, I gave the water vapor diffusion activation energy values and preexponential factors for the three types of resins.

To test the corrosion resistance of acrylic-based synthetic resins, I performed a corrosion test according to ASTM G31-72. For the experiment I coated 30/70 brass samples with the examined materials, then after the test I subjected the samples and corrosion products to scanning electron microscopic (SEM) surface analysis and energy dispersive X-ray spectrometric (EDS) composition analysis.

I used an atomic layer deposition (ALD) device to fabricate Al_2O_3 thin film structures. The thickness of the films was determined based on profilometric analyses of the films on a glass support. As the substrate used in gas permeation experiments, the flexible low-density polyethylene (LDPE) is a heat-sensitive material, I operated the device in plasma-enhanced (PE) mode. Plasma activation of the LDPE surface with different treatment times and different plasma gases was also performed using PEALD in remote plasma mode. The surface changes of the polymer were analysed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) equipped with an attenuated total reflection (ATR) unit, and the data obtained from the recorded spectra were studied using multivariate data analysing (chemometric) software.

A quadrupole mass spectrometer (QMS) was used to study the gas permeability properties of ALD Al_2O_3 layers with different thicknesses. I performed a methodological development based on the bulge deformation of the substrate/thin film structure for the in-situ cracking of the oxides during the gas permeability measurements and for the investigation of the effect of the cracks on the permeability. The characteristics and structure of the crack network were explored with SEM, and the images were processed with the help of image analysing software. Using the CO_2 gas permeability values and the characteristics determined from the image analysis, computer simulations were carried out by the finite

element method (FEM) to understand how the defects in the oxides (pinholes, parallel and crossing cracks) modify the CO₂ transmission rate ratio, that is the ratio of gas flows measured through the defective thin film and through the uncoated substrate.

4. New scientific results

[T1] Investigation of water vapor diffusion characteristics of acrylic-based thin film coatings

[T1.1.] I introduced a mathematical model to determine the water vapor transmission rate (*WVTR*), permeability (*P*), solubility (*S*), and diffusion coefficient (*D*) of a thin film coated composite membrane. From this, I determined the Paraloid B44, Paraloid B72 and Incralac resins own water vapor transmission rate, permeability, solubility, and diffusion coefficient.

[T1.2.] By repeating the experiments at 5, 20 and 35 ° C, I gave the water vapor diffusion activation energy values and preexponential factors in the coatings based on the Arrhenius relation. Paraloid B72 has the highest water vapor transmission rate, permeability, and diffusion coefficient at all temperatures. Solubility values decrease with increasing temperature for all three material types, with the most significant change observed for Incralac. Water vapor diffusion activation energy is the highest for Incralac and the lowest for Paraloid B72. The characteristic value of Paraloid B44 falls between the

latter two. I developed and implemented the complete experimental procedure required for these examinations.

[T1.3.] According to the needs in the literature, in addition to the water vapor transmission rate measurements, I performed standard immersion corrosion tests on homogeneous brass plates. Due to the corrosion processes, the initial Zn content decreased the most strongly in the Paraloid B72 coated samples, while in the case of Paraloid B44 the change was small. In parallel, the concentration of O₂ measured at the surface in the sample treated with B72 increased significantly, about ten times the initial value. In the case of B44 the change is smaller. Almost no change in the surface of Incralac-coated samples was detected, which is related to the benzotriazole (BTA) content of Incralac. 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 treated samples than for the ones coated with B44, which agrees with the results of the water vapor permeability measurements.

Publications related to the thesis point: [A1], [C1], [C2], [C3] and [P1].

[T2] Effect of plasma treatment on the polymer substrate

[T2.1.] I implemented the treatment of low density polyethylene (LDPE) films with pure O₂, pure N₂ and O₂+N₂ with 50-50% mixed plasma in indirect (remote)

plasma mode. For this, I designed and made a sample holding system compatible with the applied PE-ALD and ATR-FTIR equipment. Direct analysis of the ATR-FTIR spectra of the samples treated for 5-1800 seconds revealed characteristic vibrations of the polyethylene molecule, but the effects of plasma treatment, differences caused by different plasma gases, and different plasma activation times remained essentially hidden. The multivariate data analysis (chemometric) method, principal component analysis (PCA) made it possible to detect chemical changes in the surface region of the LDPE because of the treatment, even though the treatment was performed in remote plasma mode.

[T2.2.] By using the introduced methodology, based on the principal component loading values, I identified the directly not, or only weakly observable absorption bands in the infrared spectra. On the principal component score diagrams of the first three principal components, the points corresponding to untreated, and 5 seconds treated samples are spatially clearly separated from the points representing 300 seconds and longer treatment times. Observing the latter datapoints, they are grouped according to the type of plasma gas (O_2 , N_2 , or mixed (O_2+N_2)) in the space stretched by the principal components. As a result of the plasma treatment, 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 NH_2 and NH present in amide groups (CONH_2) were identified.

Publications related to the thesis point: [A2], [C3].

[T3] Effect of defects in the oxide thin films on gas permeability

[T3.1.] Using plasma-enhanced atomic layer deposition, I deposited Al_2O_3 layers with thickness of 25-100 nm on flexible LDPE substrates. The diffusion barrier layer cracks under mechanical loads. I performed a methodological development based on quadrupole mass spectrometry and in-situ bulge deformation of the substrate/thin film structure to determine the effect of the resulting cracks on gas permeability. This new method eliminates the probability of uncontrollable mechanical changes in the sample, and therefore high sensitivity, reliability, and reproducibility of the experimental data become available.

[T3.2.] I investigated the CO_2 gas permeability properties of the substrate/oxide coating structures. I found that in the case of the as-deposited samples, the gas permeability decreases exponentially with the increase of the layer thickness, which was explained by the decrease of the density of pinholes presented in the layer. Mapping of the crack network formed in the layers after pressurized (bulge) cracking procedure was performed by scanning electron microscope (SEM), the quantitative

characteristics of the crack structure was extracted with an image analysing software. From the analysis performed after the in-situ cracking process, I concluded that with the application of this cracking method, it is true that the crack density is inversely proportional to the square root of the Al_2O_3 layer thickness. Under the same mechanical load, the CO_2TR ratio decreases exponentially with the film thickness.

[T3.3.] I have shown that in the case of crack networks with a rectangular lattice geometry, i.e. crossing-cracks, the CO_2TR ratio is higher than in the case of parallel cracks. The surface area of the crossing cracks is two times larger than in the case of parallel cracks. However, for the latter the quotient of CO_2TR ratios is nearly one at small defect distances (L), and as L increases it approaches approximately a two-fold growth. This is consistent with the assumption that the overlap of diffusion zones of the nearby cracks reduces the overall concentration gradient, and thus the total permeating flux. The introduced analytical model well explains the dependence of the CO_2TR ratio on the distance of defects (L). In the derived equation the parameter a is related to the thickness of the substrate and the geometry of the defects in the coating, while the value of k is related to the randomness of the defect distribution. The formation of pinholes and cracks varies randomly from sample to sample, the defect distances, the width of cracks vary randomly with the oxide layer thickness, making it difficult to reproduce

experimental results one by one with computer simulations. Nevertheless, the simulations provide a good prediction in the practically important range of L , providing a guidance on how deviations from the ideally ordered defect distribution change the gas permeability of the substrate/thin film coating system.

Publications related to the thesis point: [A3], [A4], [C4], [C5], [C6] and [P2].

Publications related to the dissertation

Scientific papers in refereed journals:

[A1] **Kovács, R.L.**, Daróczy, 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., Parditka, 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.

Oral presentations:

[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., Daróczy, 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., Daróczy L., Bakonyi E., Erdélyi Z., Fémoxid vékonyrétegek és restaurátori gyakorlatban alkalmazott műgyanták áteresztésvizsgálata, Magyar Fizikus Vándorgyűlés, Sopron, Magyarország, 2019. 08. 21-24.

Poster presentations:

[P1] **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Barkóczy, P., Bakonyi, E., Kovács, S., Daróczy, 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.



Registry number:
Subject:

DEENK/498/2021.PL
PhD Publication List

Candidate: Réka Lilla Kovács

Doctoral School: Doctoral School of Physics

MTMT ID: 10068212

List of publications related to the dissertation

Foreign language scientific articles in international journals (4)

1. **Kovács, R. L.**, Langer, G. A., 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. *Rev. Sci. Instrum.* 92 (1), 1-4, 2021. ISSN: 0034-6748.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0028783>
IF: 1.523 (2020)
2. **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Langer, G. A., 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, 1-13, 2021. ISSN: 0040-6090.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138960>
IF: 2.183 (2020)
3. **Kovács, R. L.**, Csontos, M., Gyöngyösi, S., Elek, J., Parditka, 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. *Polym. Test.* 96, 1-20, 2021. ISSN: 0142-9418.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107080>
IF: 4.282 (2020)
4. **Kovács, R. L.**, Daróczi, L., Barkóczy, P., Baradács, E., Szatmáriné Bakonyi, E., Kovács, S., Erdélyi, Z.: Water vapor transmission properties of acrylic organic coatings. *J. Coat. Technol. Res.* 18 (2), 523-534, 2021. ISSN: 1547-0091.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-020-00421-5>
IF: 2.382 (2020)





List of other publications

Foreign language Hungarian book chapters (1)

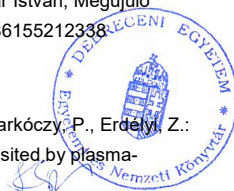
5. Bódi, E., Buday, T., **Kovács, R. L.**, McIntosh, R. W., Kozák, M.: Thermal Water Utilization and its Possible Development in the Early 21st Century in Hajdúság, East Hungary.
In: Perspectives of Renewable Energy in the Danube Region. Ed.: Willington Ortiz, Márta Somogyvári, Viktor Varjú, István Fodor, Stefan Lechtenböhrer, Institute for Regional Studies Centre for Economic and Regional Studies Hungarian Academy of Sciences, Pécs, 227-238, 2015. ISBN: 9789639899919

Hungarian conference proceedings (4)

6. **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Barkóczy, P., Juhász, L., Szabó, G., Kiss, V.: Technológiai megfigyelések kora és középső bronzkori fém tárgyról.
In: MOMOSZ X.: Őskoros Kutatók X. Összejövetelének konferenciakötete : Őskori technikák, őskori technológiák. Szerk.: Vicze Magdolna, Kovács Gabriella, "Matrica" Múzeum, Százhalombatta, 184-197, 2019. ISBN: 9789638919724
7. Buday, T., **Kovács, R. L.**: Hidrogeológiai szempontok a zárt primeroldali kiépítésű geotermikus hőszivattyús rendszerek telepítésében.
In: Műszaki tudomány az észak-kelet magyarországi régióban 2016 konferencia előadásai. Szerk.: Bodzás Sándor, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen, 750-757, 2016. ISBN: 9789637064333
8. Bódi, E., Buday, T., Kubik, L., **Kovács, R. L.**: Kelet-magyarországi pannóniai hévízrezervoárok megjelenése szeizmikus és mélyfúrás geofizikai adatok alapján és ennek hidrogeológiai-víztermelési vonatkozásai.
In: Műszaki tudomány az észak-kelet magyarországi régióban 2016 konferencia előadásai. Szerk.: Bodzás Sándor, Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottsága, Debrecen, 758-765, 2016. ISBN: 9789637064333
9. **Kovács, R. L.**: A Pannon-hát hatása az Észak-Hortobágy, Hajdúhát és Nyugati-Nyírséggeotermikus potenciáljára.
In: Energia a mindennapokban : verseny és konferencia. Szerk.: Lázár István, Megújuló Energiapark Kutatóközpont Kft., Debrecen, 109-115, 2015. ISBN: 9786155212338

Foreign language conference proceedings (2)

10. **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Langer, G. A., Baradács, E., Daróczy, 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.
In: Abstract book for the 11th International Conference on Diffusion in Materials DIMAT-2021, Debreceni Egyetem Természettudományi Kar, Debrecen, 10-11, 2021.





11. Bódi, E., Buday, T., **Kovács, R. L.**, McIntosh, R. W.: Sequence stratigraphic based modeling and geothermal potential estimation in the case of Neogene thermal water reservoirs, central Trans Tisza Region, Hungary.
In: 6th European Geothermal PhD Day Delft, The Netherlands 25th-27th February 2015:
Proceedings. Ed.: J. Limberger, C. Willems, A. Daniilidis, [s.n.], Delft, 19-20, 2015.

Hungarian abstracts (2)

12. **Kovács, R. L.**, Gyöngyösi, S., Langer, G. A., Erdélyi, Z.: Al₂O₃ vékonyréteg mechanikai stabilitásának hatása az áteresztési tulajdonságokra.
In: Magyar Fizikus Vándorgyűlés 2019 Sopron, Eötvös Loránd Fizikai Társulat, Sopron], 117-117, 2019.
13. Gyöngyösi, S., **Kovács, R. L.**, Langer, G. A., Daróczy, L., Szatmáriné Bakonyi, E., Erdélyi, Z.: Fémoxid vékonyrétegek és restaurátori gyakorlatban alkalmazott mugyanták áteresztésvizsgálata.
In: Magyar Fizikus Vándorgyűlés 2019 Sopron, Eötvös Loránd Fizikai Társulat, Sopron, 23, 2019.

Total IF of journals (all publications): 10,37

Total IF of journals (publications related to the dissertation): 10,37

The Candidate's publication data submitted to the iDEa Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of the Journal Citation Report (Impact Factor) database.

23 November, 2021

