

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIZERTAČNÍ PRÁCE

Brno, 2022

Ing. Jakub Horák



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# BARIÉROVÉ VRSTVY NA BÁZI POLYPARAXYLYLENU PRO APLIKACE V KOSMICKÉM VÝZKUMU

BARIER COATINGS BASED ON POLYPARAXYLYLENE FOR THE SPACE RESEARCH APPLICATIONS

## DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Jakub Horák

## ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2022



## Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie Akademický rok: 2021/22  
Student: **Ing. Jakub Horák**  
Studijní program: Fyzikální chemie  
Studijní obor: Fyzikální chemie  
Vedoucí práce: **prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.**

### Název dizertační práce:

Bariérové vrstvy na bázi polyparaxylylenu pro aplikace v kosmickém výzkumu

### Zadání dizertační práce:

Cílem doktorské disertační práce je příprava a detailní charakterizace tenkovrstvých povlaků na bázi parylenu s ohledem na jejich aplikaci v kosmickém výzkumu. Hlavní důraz bude kladen na stabilitu povlaků v přítomnosti UV záření a reaktivních částic generovaných elektrickým výbojem v plynné směsi reflektující složení atmosféry Titanu. Hlavní dílčí úkoly jsou následující:

1. Studium technologie přípravy tenkých parylenových vrstev a metod použitelných pro jejich charakterizaci
2. Studium možností přípravy nanočástic a jejich potenciální využitelnosti v nanokompozitních povlacích
3. Studium základních podmínek atmosféry odpovídající atmosféře Titanu a reaktivních částic v ní vznikajících elektrickým výbojem
4. Příprava parylenových povlaků na modelové substráty a jejich vystavení účinkům UV záření a aktivním částicím generovaným elektrickým výbojem
5. Charakterizace změn ve složení a fyzikálně chemických vlastnostech povlaků v závislosti na vystavení UV záření a reaktivním částicím
6. Syntéza nanočástic, které mohou být zabudovány do parylenových povlaků

## Termín odevzdání dizertační práce: 31.8.2022:

-----

Ing. Jakub Horák  
student

prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.  
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2021

-----

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## ABSTRAKT

Již několik staletí lidstvo zkoumá, co leží daleko za hranicemi atmosféry naší Země, a snaží se pochopit principy a mechanismy, jakými došlo ke vzniku života, jak ho známe. Do doby před několika desítkami let se díky nedostatečné technologii zkoumání toho, co je za hranicemi zemské atmosféry, omezovalo pouze na hvězdářské dalekohledy a experimentální pokusy v laboratořích. Se současnou technikou je lidstvo schopno jít ještě dál a procesy, které na jiných tělesech probíhají, pozorovat doslova, jako by u nich přímo bylo.

Z tohoto hlediska je proto zajímavý měsíc planety Saturn – Titan. Výzkumné sondy jsou k němu vysílány již od poloviny 20. století a zatím nejúplnějšími poznatky přispěla sonda Cassini-Huygens. Titan je zajímavý především proto, že má hustou atmosféru, která je stejně jako jeho povrch složena převážně z dusíku (95 %) a metanu (5 %) se zastoupením různých uhlovodíků, a díky podmínkám, které na Titanu panují, je považován za model Země v době před vznikem života.

Aby bylo možné sledovat procesy, které probíhají na různých vesmírných tělesech, je třeba k nim úspěšně dopravit výzkumnou sondu a pro zdar takového úkolu je nutné dbát zvýšené pozornosti v mnoha aspektech, z nichž velmi důležitým je ochrana elektroniky, na kterou po dobu vzletu, letu a přistání působí mnohé nepříznivé vlivy. Jde například o tepelné výkyvy (vzlet, přistání), různé typy záření a v neposlední řadě o samotnou atmosféru vesmírného tělesa, jíž může být elektronika vystavena, dojde-li k narušení integrity pláště sondy (například u přistávacích modulů).

Cílem této disertační práce je příprava parylenových tenkých vrstev a charakterizace změny jejich mechanických, chemických a fyzikálních vlastností po jejich vystavení simulované atmosféře Saturnova měsíce Titanu a UV záření. Parylenové vrstvy se již ve vesmírném výzkumu využívají, a proto je cílem této práce hlubší pochopení procesů probíhajících po expozici těchto vrstev simulované atmosféře Titanu za laboratorní i snížené teploty.

Simulovaná atmosféra Titanu a produkty vznikající bleskovou (plazmatickou) aktivitou byly částečně charakterizovány pomocí PTR-TOF MS. Nebylo, ale pozorováno nic, co by naznačovalo, že by docházelo k významnému ovlivnění vznikajících produktů vlivem přítomnosti cizího tělesa (tenké vrstvy parylenu) v aparatuře. Připravené vrstvy byly zkoumány pomocí vybraných analytických metod. V první řadě byly připravené parylenové vrstvy hodnoceny pomocí mechanické profilometrie pro stanovení průměrné tloušťky vrstev. Byly připraveny a charakterizovány dvě tloušťkové sady parylenových vrstev (2 a 6 μm).

Takto připravené vrstvy byly následně vystaveny působení vlivu simulované atmosféry měsíce Titanu se zastoupením metanu v plynné směsi 1, 3 a 5 %, a to za laboratorní a snížené teploty (chlazení pomocí kapalného dusíku). Bylo postupováno tak, aby vždy byly připraveny stejně ošetřené duplikáty (vždy v rámci jednoho experimentu), které byly následně exponovány zářením v UV komoře. Takto jsme získali dvě sady vzorků – na první působily pouze podmínky použité při simulaci atmosférických dějů na Titanu (reakční produkty a použitý výboj) a druhou sadu, která byla navíc degradována pomocí UV záření (možný vliv fotonů z okolí Titanu). Změny, které na vrstvách proběhly, byly charakterizovány pomocí FTIR. Ukazuje se, že už při vystavení pouze podmínkám simulované atmosféry dochází pro většinu vzorků vystaveným směsi s největším zastoupením metanu k zaznamatelné fotooxidaci. Ta ale u některých

vzorků vedla ke snížení pozdějšího vlivu použitého UV záření, jde patrně o důsledek zesíťování dané vrstvy parylenu.

Drsnost vrstev byla měřena pomocí AFM a bylo potvrzeno, že už primární ozáření při simulaci atmosféry Titanu má na zkoumané vrstvy patrný vliv – drsnost se zvyšuje. Po vystavení UV záření pak dochází u vrstev vystavených atmosféře Titanu za laboratorní i snížené teploty k silné degradaci povrchu. Tyto výsledky se potvrdily i při následné analýze pomocí nanoindentace, kde vrstvy bez vlivu sekundárního UV záření nevykazovaly významné zvýšení tvrdosti či pružnosti, zatímco po ozáření UV byly hodnoty téměř dvojnásobné a také jejich chybovosti se významně zvýšily.

Opticky byl povrch zkoumaných vrstev hodnocen pomocí elektronové mikroskopie a byly pozorovány pravidelné částice, které vznikají v objemu depoziční komory, které jsou buďto na povrchu, anebo jsou inkorporovány ve vrstvě. Přítomnost těchto částic byla potvrzena i pomocí AFM a nanoindentace. Opět byl také potvrzen silný degradační vliv použitého UV záření, protože tyto vzorky bylo prakticky nemožné dobře změřit kvůli silnému nabíjení a in-situ viditelné deformaci použitým elektronovým svazkem.

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

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

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

## ABSTRACT

For centuries, mankind has been exploring what lies far beyond the boundaries of our Earth's atmosphere and trying to understand the principles and mechanisms of the origins of life as we know. Until a few decades ago, the lack of technology limited the exploration of what lies beyond the Earth's atmosphere to astronomical telescopes and experimental attempts in laboratories. Using the current technology, it is possible to go even further and directly observe the processes taking place on other bodies as if we were right there.

From this point of view, the moon of the planet Saturn – Titan is therefore interesting. Space probes have been sent to it since the middle of the 20th century, and the Cassini-Huygens probe has collected the most complete information so far. Titan is primarily interesting because it has a thick atmosphere, which, like its surface, is composed mainly of nitrogen (95%) and methane (5%) with the presence of various hydrocarbons, and thanks to the conditions that prevail on Titan, it is considered to be a model of Earth in the time before the origin of life. In order to be able to monitor the processes that take place on various space bodies, it is necessary to successfully transfer a space probe to them, and for the success of such a task, it is necessary to pay increased attention to many aspects. One of the most important is the protection of electronics, which during take-off, flight and landing causes many adverse effects. These include, for example, thermal fluctuations (take-off, landing), various types of radiation, and last but not least, the atmosphere of the space body itself, to which the electronics may be exposed if the integrity of the probe's shell is compromised (for example, in the case of landing modules).

The aim of this doctoral thesis is the preparation of parylene thin films and the characterization of changes in their mechanical, chemical and physical properties after their exposure to the simulated atmosphere of Saturn's moon Titan and UV radiation. Parylene layers are already used in space research, and therefore the aim of this work is a deeper understanding of the processes taking place after the exposure of these layers to the simulated atmosphere of Titan at laboratory and low temperatures. Titan's simulated atmosphere and products of lightning (plasma) activity were partially characterized using PTR-TOF MS. However, nothing that would indicate that there would be a significant influence on the resulting products due to the presence of a foreign body (parylene layers) in the apparatus was observed. The prepared layers were examined using selected analytical methods. First of all, the prepared parylene layers were evaluated by mechanical profilometry to determine the average thickness of prepared layers. Two thickness sets of parylene layers (2 and 6  $\mu\text{m}$ ) were prepared and characterized. The layers prepared by this way were subsequently exposed to the influence of the simulated atmosphere of the Titan moon with the presence of methane in the gaseous mixture of 1, 3 and 5%, at laboratory and decreased temperatures (liquid nitrogen cooling). The procedure was such that identically treated duplicates were always prepared (always within one experiment), which were subsequently exposed to the radiation in a UV chamber. In this way, we obtained two sets of samples - the first was affected only by the conditions used in the simulation of atmospheric events on Titan (reaction products and the used discharge) and the second set, which was additionally degraded by UV radiation (possible influence of energetic particles from the surroundings of Titan). The changes that took place on the layers were characterized using FTIR. It turns out that even when exposed only to the conditions of the simulated atmosphere,



noticeable photooxidation occurs for most of the samples exposed to the mixture with the highest methane content. However, for some samples, this led to a reduction in the later effect of the applied UV radiation, which is probably the result of the parylene layer cross-linking. The roughness of the layers was measured using AFM and it was confirmed that the primary irradiation during the simulation of Titan's atmosphere has a noticeable effect on the investigated layers – the roughness increases. After exposure to UV radiation, the layers exposed to Titan's atmosphere at laboratory as well as decreased temperatures show severe surface degradation. These results were also confirmed during the subsequent nanoindentation analysis, where the layers without the secondary UV radiation influence did not show a significant increase in hardness or elasticity, while after UV irradiation the values were almost doubled, and their uncertainties also increased significantly. Visual appearance of the investigated layers surface was evaluated using electron microscopy, and particles were observed. They are formed in the volume of the deposition chamber, which are either on the surface or incorporated in the layer itself. The presence of these particles was also confirmed using AFM and nanoindentation. The strong degradation effect of the applied UV radiation was also confirmed by SEM, thus it was generally impossible to measure these samples due to the strong charging and in-situ visible deformation by the applied electron beam.

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

## **KEY WORDS**

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

HORÁK, Jakub. *Bariérové vrstvy na bázi polyparaxylylenu pro aplikace v kosmickém výzkumu*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/146188>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce František Krčma.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma Bariérové vrstvy na bázi polyparaxylylenu pro aplikace v kosmickém výzkumu vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Disertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího disertační práce a děkana FCH VUT.

.....  
Podpis studenta

## Poděkování

*Touto cestou bych rád poděkoval vedoucímu své disertační práce prof. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. a školitelce-specialistce doc. Mgr. Věře Mazánkové, Ph.D. za neocenitelnou pomoc, trpělivost a čas, který věnovali konzultacím, pomoci u měření a korekcím práce.*

*Dále bych rád poděkoval Ing. Janu Pekárkovi Ph.D. za ochotu a pomoc při přípravě užívaných parylenových vrstev. Rád bych také poděkoval Ing. Ladislavu Pařízkovi za pomoc s měřeními a interpretací výsledků mechanických vlastností parylenových vrstev. Poděkování patří i mým kolegům Ing. Lucii Blahové Ph.D. a Ing. Michalu Procházkovi Ph.D. a dalším za pomoc při experimentech, prohlubování znalostí o parylenu a tvorbu skvělého týmu.*

*Díky patří i mé rodině, která mne na mých studiích podporovala, v hlavní míře mé ženě Markétě, synům Benjamínovi a Davidovi, kteří mě k finalizaci práce nejvíce motivovali.*

# OBSAH

1	ÚVOD.....	15
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	19
2.1	Tenká vrstva .....	19
2.1.1	Příprava tenkých vrstev.....	19
2.1.2	Vakuové napařování .....	20
2.1.3	Vakuové napařování.....	21
2.1.4	CVD technologie přípravy systémů tenkých vrstev .....	23
2.1.5	Kinetika CVD procesů.....	24
2.2	Metody charakterizace vrstev .....	25
2.2.1	Profilometrie .....	26
2.2.2	Mikroskopie atomárních sil .....	26
2.2.3	Nanoindentace.....	28
2.2.4	Skenovací elektronová mikroskopie .....	29
2.2.5	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	32
2.2.6	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie .....	33
2.2.7	Kombinace AFM-IR .....	34
2.3	Technologie přípravy parylenu.....	35
2.3.1	Typy parylenů .....	35
2.3.2	CVD příprava parylenových systémů.....	37
2.3.3	Kinetika depozice Parylenu .....	38
2.3.4	Vlastnosti parylenových vrstev .....	40
2.4	Vrstvy pro vesmírné aplikace .....	42
2.5	Nanokompozitní materiály .....	44
2.5.1	Parylenové nanokompozity.....	45
2.5.2	Stříbrné a měděné nanočástice .....	45
2.5.3	Příprava nanočástic .....	46
2.6	Charakterizace nanočástic .....	46
2.6.1	Dynamický rozptyl světla .....	47
2.6.2	UV-VIS spektroskopie.....	47
2.7	Titan a jeho vlastnosti.....	47
2.7.1	Sondy Voyager I a II.....	50
2.7.2	Sonda Cassini s modulem Huygens a jejich vybavení.....	50

2.7.3	Atmosféra Titanu a tholiny .....	50
2.8	Simulace chemických procesů v atmosféře Titanu .....	52
2.9	Typy používaných výbojů .....	53
2.9.1	Doutnavý výboj za atmosférického tlaku .....	53
2.10	Metody pro charakterizaci simulované atmosféry.....	53
2.10.1	Optická emisní spektroskopie .....	53
2.10.2	Hmotnostní spektroskopie s ionizací přenosem protonu .....	54
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	56
3.1	Používané substráty pro depozici Parylenu C .....	56
3.2	Aparatury pro přípravu parylenových vrstev.....	56
3.2.1	Aparatura Labcoater 2 (PDS 2010).....	56
3.2.2	Experimentální aparatura na Fakultě chemické, VUT .....	57
3.3	Aparatury pro simulaci atmosféry Titanu.....	61
3.3.1	Simulační testy za laboratorní teploty.....	62
3.3.2	Simulační testy za snížené teploty .....	64
3.4	Charakterizace simulované atmosféry .....	65
3.4.1	Hmotnostní spektroskopie s ionizací přenosem protonu .....	65
3.5	Charakterizace vlastností tenkých vrstev .....	66
3.5.1	Profilometrie .....	66
3.5.2	UV stárnutí a FTIR analýza .....	66
3.5.3	Mikroskopie atomárních sil .....	67
3.5.4	Nanoindentace.....	68
3.5.5	Skenovací elektronová mikroskopie .....	68
3.6	Syntéza nanočástic.....	69
3.7	Metody charakterizace nanočástic .....	70
3.7.1	Dynamický rozptyl světla .....	70
3.7.2	UV-VIS spektroskopie .....	71
3.7.3	Skenovací elektronová mikroskopie – nanočástice .....	71
3.7.4	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie .....	71
4	VÝSLEDKY A DISKUSE .....	72
4.1	Hmotnostní spektroskopie s ionizací přenosem protonu.....	72
4.2	Profilometrie .....	74
4.3	UV stárnutí a FTIR analýza.....	75

4.3.1	Čisté parylenové vrstvy bez vystavení degradujícím podmínkám .....	78
4.3.2	6 $\mu$ m vrstvy Parylenu C vystavené simulované atmosféře Titanu za laboratorní teploty .....	80
4.3.3	2 $\mu$ m vrstvy Parylenu C vystavené simulované atmosféře s výbojem za laboratorní teploty .....	83
4.3.4	6 $\mu$ m vrstvy Parylenu C vystavené simulované atmosféře Titanu za snížené teploty .....	84
4.3.5	2 $\mu$ m vrstvy Parylenu C vystavené simulované atmosféře Titanu za snížené teploty .....	86
4.3.6	Porovnání 2 $\mu$ m vrstev vystavených simulované atmosféře Titanu pro laboratorní a sníženou teplotu před expozicí UV .....	88
4.3.7	Porovnání 6 $\mu$ m vrstev vystavených simulované atmosféře Titanu pro laboratorní a sníženou teplotu před expozicí UV .....	89
4.3.8	Čisté parylenové vrstvy před a po vystavení UV záření.....	91
4.3.9	6 $\mu$ m vrstvy vystavené simulované atmosféře Titanu za laboratorní teploty po expozici UV záření .....	93
4.3.10	2 $\mu$ m vrstvy vystavené simulované atmosféře Titanu za laboratorní teploty po expozici UV záření .....	95
4.3.11	6 $\mu$ m vrstvy vystavené simulované atmosféře Titanu za snížené teploty po expozici UV záření .....	97
4.3.12	2 $\mu$ m vrstvy vystavené simulované atmosféře Titanu za snížené teploty po expozici UV záření .....	99
4.3.13	Porovnání 2 $\mu$ m vrstev vystavených simulované atmosféře Titanu za laboratorní a snížené teploty po expozici UV záření.....	101
4.3.14	Porovnání 6 $\mu$ m vrstev vystavených simulované atmosféře Titanu za laboratorní a snížené teploty po expozici UV .....	102
4.4	Mikroskopie atomárních sil .....	103
4.4.1	Čistý křemík a parylenové vrstvy před a po vystavení UV .....	103
4.4.2	Vliv výboje na vrstvu za laboratorní a snížené teploty.....	106
4.4.3	Vrstvy vystavené působení UV záření za laboratorní a snížené teploty .....	109
4.5	Nanoindentace .....	110
4.6	Skenovací elektronová mikroskopie.....	114
4.7	Charakterizace stříbrných nanočástic .....	120
4.8	Charakterizace měděných nanočástic .....	123

5	ZÁVĚR.....	129
6	LITERATURA .....	133
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....	155
8	PŘEHLED TVŮRČÍCH AKTIVIT.....	157



# 1 ÚVOD

Lidská touha dobývat nepoznané je snad nejvíce znát na vesmírném závodu. Dříve soutěžil Západ s Východem o to, kdo jako první dosáhne zemské orbity, Měsíce a dalších těles. Dnes se stále více výzkumné týmy spojují a snaží se prozkoumat co nejvíce z vesmíru a pochopit děje, které mohou na cizích tělesech probíhat. Do popředí se dostává problematika vzniku života na Zemi, možnost napodobit toto laboratorně, být přímo svědky vzniku života na cizím tělese s příhodnými podmínkami či možnost terraformace, tedy „pozemštění“, kde je v současnosti značná pozornost upřena například i na Mars. [1][2][3] Samozřejmě je zde řada problémů, které se současným stavem techniky, rychlou terraformaci neumožňují. Základní požadavky pro terraformaci Marsu definoval například Fogg. [4] Jde o nutnost zdroje kapalné vody, minimalizace UV a kosmického záření dopadajícího na povrch planety, změny složení atmosféry (navýšení obsahu  $O_2$  a  $N_2$ ) a v neposlední řadě jde o nutnost zvýšení atmosférického tlaku a teploty planety. Poslední dva jmenované parametry jsou v současnosti poměrně diskutovaným problémem. Od doby formulace základních požadavků pro terraformaci Marsu se objevilo několik návrhů, jak výše zmíněných podmínek dosáhnout. Jedním z nich je například nukleární bombardování polárních čepiček Marsu. [4][5] Ty jsou zásobárnou zmrzlého  $CO_2$ , který by po svém uvolnění mohl zvýšit atmosférický tlak. Díky tomu, že se jedná o skleníkový plyn, by pak došlo přirozeně i k navýšení teploty povrchu planety. Ke zvýšení teploty je pak uvažováno i použití naváděného asteroidu. Jde o postup, kdy je asteroid (například bohatý na další skleníkový plyn –  $NH_3$ ) pomocí nukleárních raket (pohonným médiem by mohly být látky z asteroidu) naváděn ke srážce s vesmírným tělesem určeným k terraformaci. Srážkou uvolněný plynný  $NH_3$  by přispěl k zesílení skleníkového efektu. Méně drastický způsob s mnohem šetrnějšími dopady na terraformovanou planetu pak popisoval R. Zubrin, kdy navrhuje použití obřích orbitálních zrcadel (průměr 100 km). [5] Studie založená na nejnovějších poznacích [6] však naznačuje, že množství  $CO_2$  vázaného na povrchu Marsu není ani vzdáleně dostačující pro tak ambiciózní plán, jakým je tvorba nutné atmosféry. Navíc je třeba uvažovat vliv UV záření a slunečního větru, ty i v současnosti molekuly plynu v horních vrstvách atmosféry unášejí pryč, a tak by i přes uvolnění většího množství  $CO_2$  docházelo k jeho odtrhávání z atmosféry. Tento efekt je na Zemi minimalizován přítomností magnetosféry. Ta byla kdysi aktivní i na Marsu, a proto se cesty pro terraformaci planety Mars obracejí i tímto směrem – tedy, jak poskytnout planetě Mars magnetosféru uměle, či restartovat magnetosféru přirozenou. [7][8]

Mezi další zkoumaná tělesa patří například ledové satelity planet Jupiter a Saturn. Jupiterův měsíc Europa [9][10] je v centru zájmu už desítky let právě díky své ledové krustě a předpokládanému podpovrchovému oceánu, který by mohl obsahovat stopy života. [11] Na rok 2022 byl plánován start mise zaměřené na zkoumání Galileových měsíců (čtyři nejjasnější měsíce Jupitera pozorované poprvé Galileo Galileem – Io, Europa, Ganymedes a Callisto) nazvané JUICE (JUperiter ICy moons Explorer) [12], kterou vede Evropská vesmírná agentura, a která probíhá i za podpory českých vědců. [13] Vzhledem k situaci ve světě a pandemii koronaviru byl start výzkumné mise posunut podle krizového plánu na rok 2023 [12]. Ledový satelit Saturnu, Enceladus je zajímavý z podobného hlediska jako Europa. [9][10][14] Oproti Galileovým měsícům by však nemusel být ledový povrch Enceladu pod takovým náparem vlivu záření od své domovské planety, a proto by mohl být lepším místem



pro udržení života. Zajímavostí je, že jeho kryovulkanická činnost zásobuje Saturnův E prstenec. [15][16] Tento prstenec obsahuje částice ledu velikostně se pohybující převážně v řádech jednotek mikrometrů [17], a právě tato vrstva zřejmě pomáhá k cestě oxidantu  $H_2O_2$  na povrch měsíce, ten pak může být energetickým motorem pro vznik či udržení života. E prstenec je totiž vystavován UV záření a zároveň bombardu vysokoenergetických částic. Část ledu v prstenci se tak přemění na  $H_2O_2$ , který se následně dostane na povrch planety, při jejím průchodu prstencem. [10]

K měsícům planety Saturn, Enceladu a Titanu (více o Titanu viz kapitoly 2.7 a 2.8), jsou již od poloviny 20. století vysílány sondy k jejich zkoumání – od sond Pioneer, přes Voyager I a II až k sondě Cassini s přistávacím modulem Huygens. Sonda byla pojmenována po G. D. Cassinim, objeviteli čtyř Saturnových měsíců a obsahovala přistávací modul pojmenovaný po Ch. Huygensovi, objeviteli samotného Titanu a na tomto rozsáhlém projektu spolupracují vědecké centrum Jet Propulsion Laboratory (JPL), spadající pod National Aeronautics and Space Administration (NASA), European Space Agency (ESA) a jejich prostřednictvím také jiné vědecké skupiny z celého světa. Sonda byla k Titanu vyslána roku 1997 a úspěšně dosáhla orbity planety Saturn v roce 2004. Dne 25. 12. 2004 se od mateřské sondy odpoutal modul Huygens a 14. 1. 2005 přistál na povrchu měsíce Titanu. Při sestupu skrz atmosféru Titanu provedl důležitá měření pomocí vybavení popsaného v kapitole 2.7.2, což vedlo k bližšímu poznání složení a struktury atmosféry Titanu. Sonda Cassini a modul Huygens podaly zatím nejúplnější a doposud nejzajímavější výsledky, které nám umožňují poznat Titan, jeho atmosféru, povrch a také jeho domovskou planetu Saturn.

Planeta Saturn je složena převážně z vodíku (75 %), helia (25 %) a stopových množství amoniaku, metanu a vody. Saturn a jeho prstence jsou díky svému složení a podmínkám, které na nich panují, prakticky zmenšenými modely plynových a prachových disků, které obklopovaly rané Slunce, a z nichž se později vytvořily planety. Jak už bylo zmíněno, povrch měsíce Enceladu je tvořen ledem a pod jeho povrchem byl, díky datům poskytnutým sondou Cassini, obdobně jako u Titanu potvrzen podpovrchový oceán. [18] Titan je zajímavý především proto, že má hustou atmosféru, která je stejně jako jeho povrch složena převážně z dusíku (95 %) a metanu (5 %) se zastoupením různých uhlovodíků. Díky podmínkám, které na Titanu panují, je tak považován za jakýsi model Země v době před vznikem života. [18][19]

Právě vznik života na Zemi, a zároveň potenciální vznik života mimozemského původu, jsou hlavními důvody zkoumání Saturnova měsíce Titanu, který je největším z 82 dosud popsáných měsíců planety Saturn [20] a zároveň druhým největším měsícem ve sluneční soustavě (největší je měsíc Ganymed, který obíhá kolem planety Jupiter [21]). V současnosti je 53 satelitů Saturnu potvrzených a pojmenovaných a 29 jich na potvrzení a na pojmenování čeká. V naší soustavě je také Titan jediné těleso s mraky a hustou atmosférou podobnou té, která byla na planetě Zemi v době vzniku života. [22][23] Kandidáty na nositele života bychom ovšem našli jak v naší Sluneční soustavě (Titan, Mars, Venuše, Europa, ...), tak samozřejmě i mimo ni. Výskyt života v Mléčné dráze je teoreticky počítán pomocí Drakeovy rovnice, podle níž by jen v naší Mléčné dráze mělo být přibližně 140 civilizací schopných s námi komunikovat. [24]

Atmosféra Titanu se skládá, podobně jako atmosféra Země v době vzniku života na ní, hlavně z dusíku a metanu, přičemž obsahuje i jiné příměsi. Významným zjištěním při průchodu modulu Huygens atmosférou bylo, že obsahuje nejen jednoduché uhlovodíky a dusíkaté látky,

pozorované při předchozích měřeních, ale i složitější látky, jako polyaromatické uhlovodíky a tholiny. Chemické složení těchto látek je závislé na mnoha vstupních parametrech při jejich tvorbě (viz kapitola 2.7.3). Slovo tholin pochází ze starořeckého výrazu „tholós“, což znamená sépiový inkoust, a bylo vybráno zejména proto, že právě tholiny zapříčiňují naoranžovělou barvu Titanu viditelnou z vesmíru a ony byly tím, co znemožňovalo podrobné snímání povrchu měsíce předchůdci modulu Hyugens. V experimentálním zařízení na Fakultě chemické VUT je právě tato atmosféra simulována a probíhající chemické procesy jsou charakterizovány dostupnými analytickými metodami za účelem zkoumání vlivu aplikovaných podmínek na vznik složitějších látek potřebných pro vznik životních forem. Mezi takové látky se řadí především aminokyseliny a nukleové kyseliny, které tvoří základ života na Zemi. Vznik aminokyselin při simulaci primitivní zemské atmosféry pozorovali již v padesátých letech Miler a Urey. [25] Přestože nukleové kyseliny doposud nebyly při experimentu pozorovány, tak mezi látky, které se podařilo izolovat, patří například HCN (potvrzen daty ze sondy Cassini-Huygens [26] i laboratorně [27]), který reakcí s vodou tvoří formamid [28], a mohl tak hrát při vzniku života na Zemi důležitou úlohu. Formamid při správných podmínkách a současné iniciaci teplem či UV zářením tvoří báze nukleových kyselin. [29][30][31] HCN zároveň hraje roli i při tvorbě aminokyselin. [32]

Pro výzkum výše zmiňovaných jevů přímo na povrchu vesmírných těles je tedy třeba dopravit do blízkosti, nebo přímo na povrch tělesa, sondu s analytickým vybavením. Proto jsou na elektroniku vysílanou do meziplanetárního prostoru kladeny náročné požadavky definované ve vnitřních směrnících vesmírných agentur. Jde nejen o jejich expozici různým extrémním podmínkám, ale také o současnou kombinaci výhodných vlastností. Jednou z kontrolovaných vlastností je například dielektricitá. Podmínka nízké dielektricity je požadována zejména proto, že elektronika může být ve vesmírných podmínkách poškozena různými vlivy. Ve volném vesmírném prostoru to mohou být vysokoenergetické částice vysílané z naší centrální hvězdy, Slunce. V případě přiblížení k nějakému vesmírnému tělesu a vstupu do jeho atmosféry, to jsou látky obsažené v této atmosféře a částice v ní vznikající. V našem případě tedy nejčastěji záření ve formě fotonů a různé radikály. Tenkými vrstvami chráněná elektronika je sice uzavřena uvnitř sond, ale vzhledem k drsným podmínkám samotné aplikace a také možnému poničení obalu sondy (například při sestupu k povrchu) je třeba vědět, jak se budou ochranné vrstvy za takové situace chovat.

Vlastností, na které byl u vrstev kladen důraz, jsou probírány v následujících kapitolách. Jedním z důležitých požadavků na ochranné materiály pro vesmírné aplikace je také hmotnost, kterou je snaha neustále snižovat. S klesající hmotností se snižuje spotřeba paliva nutného pro získání potřebné únikové rychlosti, a tím se výrazně snižuje cena, za kterou lze sondu do vesmíru vynést.

Vzhledem k tomu, jaké požadavky jsou na parylenové vrstvy kladeny, je žádoucí zkoušet také modifikovat vlastnosti a charakteristiky těchto vrstev. Proto je součástí této práce také studium generace kovových nanočástic a charakterizace jejich vlastností. Po zabudování těchto nanočástic do připravených parylenových vrstev vznikne nanokompozitní vrstva [33], a dojde ke změně vlastností těchto systémů, což se může pozitivně odrazit na jejich využitelnosti.

Polymerní nanokompozity mohou ve srovnání s typickými tradičními kompozity vyztuženými uhlíkovými vlákny poskytovat významně zvýšený modul pružnosti, odolnost vůči propustnosti

plynů a permeaci malých molekul a lepší ablační odolnost a proto je velký zájem je o jejich využití v letectví a kosmonautice [34]. Mimo to je studium nanočástic zajímavé i z hlediska jejich možného využití pro detekci života na jiných vesmírných tělesech [35].

Tato práce se zabývá využitím parylenů (derivátů [2,2]paracyklofanu) pro ochranu užívaných elektronických struktur. Pro vznik výše zmíněných částic (radikálů, záření) byl v simulované atmosféře zapálen doutnavý elektrický výboj, který má vytvářet radikály vznikající v horních vrstvách atmosféry (vlivem slunečního větru a kosmického záření) a přepokládanou bleskovou aktivitu ve spodních vrstvách atmosféry Titanu. Takto degradované vrstvy a změny jejich vlastností byly následně analyzovány řadou dostupných analytických metod. Pozornost byla věnována především chemickým změnám, kterým tyto vrstvy podléhají a tomu jak se tyto změny projevují v mechanice a morfologii daných vrstev.

Probíraná problematika je značně rozsáhlá a kombinuje v sobě fyzikálně-chemické poznatky z různých oborů. V práci probíraná témata jsou nezbytná pro pochopení celkové problematiky a teoretická část je pojata tak, aby i člověk bez odborných znalostí získal základní vhled do daného tématu. Teorie začíná obecnými formulacemi o tenkých vrstvách, možnostech jejich přípravy a kinetice stěžejních chemických depozic z plynné fáze a na to plynule navazuje část pojednávající o metodách charakterizace tenkých vrstev. Následují části věnované technologii parylenů, jejich použití pro vesmírné účely a pro nanokompozitní materiály spolu s teoretickým základem generace a charakterizace nanočástic používaných pro tyto nanokompozity. Teoretická část je zakončena kapitolami o Titanu, jeho vlastnostech, možnostech simulace podmínek na něm a metodách používaných pro charakterizaci při takových simulacích.

Experimentální část detailně popisuje způsoby, kterými byly používané parylenové vrstvy připravovány, jak byly následně degradovány a jakými metodami byly charakterizovány. Závěr experimentální části je věnován technologii syntézy a charakterizace připravených nanočástic.

V části, která se věnuje výsledkům a diskuzi, jsou probírány analýzy naměřených dat a zdůvodnění z nich učiněných závěrů jak pro parylenové vrstvy, tak pro nanočástice. Pomocí profilometrie byla kontrolována tloušťka připravených vrstev a díky infračervené spektroskopii s Fourierovou transformací bylo možné získat představu o složení vrstev před a po vystavení degradačnímu vlivu simulované atmosféry Titanu a také po následném vystavení UV záření. Mikroskopie atomárních sil a nanoindentace umožnily pozorovat změny drsnosti a mechanických vlastností studovaných vrstev po jejich vystavení degradačním procesům a rastrovací elektronová mikroskopie přináší důležité informace a morfologii povrchů. Výsledková a diskusní část o nanočásticích obsahuje výsledky získané pomocí UV-VIS spektrometrie (jasně detekuje vznikající nanočástice), dynamického rozptylu světla (poskytuje informaci o velikostní distribuci částic v připravených vzorcích), XPS (stanovení v jakém oxidačním stavu jsou připravené nanočástice) a charakterizaci pomocí rastrovací elektronové mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie (morfologie a prvkové složení syntetizovaných nanočástic).

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Tenká vrstva

V současné době se staly tenké vrstvy (dále jen TV) běžnou součástí našich životů a denně je využíváme, aniž si to mnozí uvědomují. Z mnoha aplikací TV lze pro představu uvést ty nejzásadnější. Například čočky brýlí jsou chráněny antireflexními vrstvami. Pracovníci, kteří se dostávají do styku s vrtnými nástroji, používají pro práci vrtáky opatřované tvrdými vrstvami pro zvýšení otěru odolnosti, a tím i praktické výdrže. Každý, kdo používá mobil, televizi, či jakoukoliv jinou elektroniku často ani netuší, že jsou vnitřní elektronické součástky chráněny právě pomocí TV. Dalšími neopominutelnými aplikacemi jsou pak například aplikace protikorozní, bariérové (proti vlhkosti či permeaci plynů), dekorativní nebo magnetické vrstvy pro záznamová média. Výčet všech používaných aplikací by však byl mnohem delší.

U TV se tloušťka deponované vrstvy pohybuje zpravidla v rozmezí nanometrů až několika mikrometrů a další dva rozměry vrstvy jsou pak výrazně větší. Je těžké říct, od jaké tloušťky se můžeme bavit o TV, protože toto se může podle materiálu lišit. Obecně mluvíme o TV tehdy, kdy se jinak konstantní veličiny platící pro objemové materiály mění právě s klesající tloušťkou systému. Změna povrchových vlastností (optické, elektrické, a další) je zapříčiněna přibližováním dvou protilehlých povrchů deponovaného materiálu. Právě změna těchto vlastností je vyžadovaným efektem mnoha aplikací TV systémů a je ovlivňována mnoha faktory. Nejen tloušťkou a složením samotné vrstvy, ale například i vlastnostmi a povrchem substrátu (čistota, drsnost). Možné jsou pak povrchové modifikace jak substrátu před samotnou depozicí TV, tak připravené vrstvy (např. plazmaticky) a často se také využívá více vrstevnatých – tzv. sendvičových systémů. Pokud však mluvíme o změně vlastností, pak vždy myslíme vlastnosti materiálu, který TV tvoří. Vlastnosti samotného materiálu, který má být TV chráněn, zůstávají nedotčeny. [36]

#### 2.1.1 Příprava tenkých vrstev

Existuje mnoho způsobů přípravy TV [36][37][38] a jejich dělení se různí podle pohledu na danou problematiku. Některé metody se provádí za atmosférického či za sníženého tlaku a jiné metody vyžadují ultra vysoké vakuum (až  $10^{-10}$  Pa). Další dělení rozlišujeme podle mechanismu depozice TV, kdy rozlišujeme metody fyzikální a chemické a ty se dále dělí například na metody vodivostní, smáčecí, galvanizaci, oxidaci a další.

Jednou z nejrozšířenějších metod pro přípravu TV jsou pak depozice z plynné fáze. Ty na základě mechanismu rozdělujeme na fyzikální depozici z plynné fáze (dále jen PVD z anglického „Physical Vapor Deposition“) a chemickou depozici z plynné fáze (dále jen CVD z anglického „Chemical Vapor Deposition“). PVD procesy jsou založeny na přenosu prekurzoru na substrát bez chemické reakce či změny fyzikální podstaty prekurzoru. Mezi nejpoužívanější PVD procesy se pak řadí vakuové napařování a napařování. Naproti tomu u CVD procesů dochází k chemické reakci mezi užitým prekurzorem a vhněným pracovním plynem a výsledný produkt takové reakce je pak deponován na povrch substrátu ve formě výsledné vrstvy.

Depozice z plynné fáze mohou probíhat v širokém rozmezí tlaků v závislosti na požadavcích na výslednou vrstvu. Obecně platí, že čím nižší je tlak při depozici vrstvy, tím je vyšší čistota

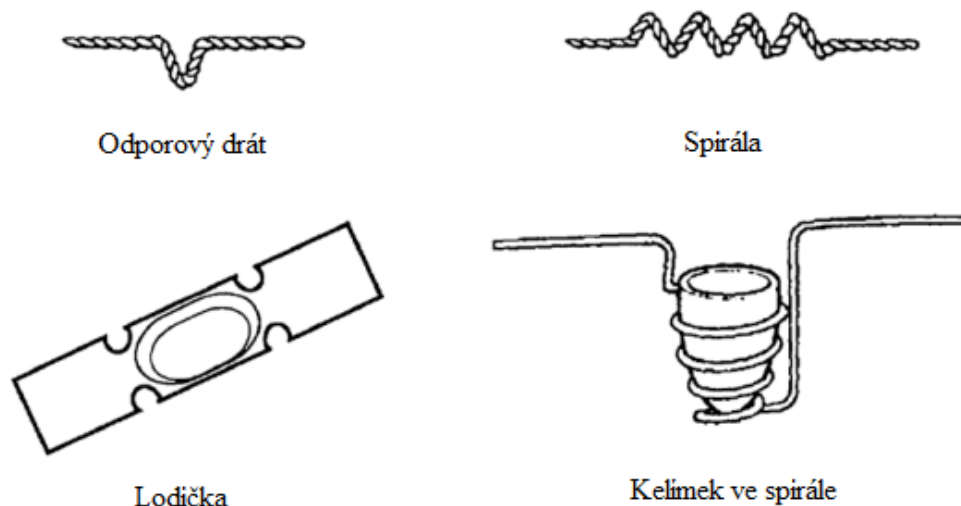
prostředí a zároveň i střední volná dráha částic (dráha kterou částice uletí, aniž by se srazila s jinou částicí, viz Tab. 1). S průměrem molekuly pak střední volná dráha klesá, ale obecně lze říct, že čím nižší bude tlak, tím kvalitnější vrstvu můžeme získat. Zisk takovéto vrstvy je pak kompenzován delší dobou potřebnou k vytvoření monovrstvy na povrchu substrátu.

Tab. 1: Závislost střední volné dráhy dusíku na tlaku [39][40]

Vakuum	Tlak (Pa)	Tlak (mbar)	Střední volná dráha (m)
Nízké (hrubé)	$10^5$ až $10^2$	$10^3$ až $10^0$	$5,9 \cdot 10^{-8}$ až $5,9 \cdot 10^{-5}$
Střední (jemné)	$10^2$ až $10^{-1}$	$10^0$ až $10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$ až $5,9 \cdot 10^{-2}$
Vysoké (HV – high)	$10^{-1}$ až $10^{-5}$	$10^{-3}$ až $10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$ až $5,9 \cdot 10^2$
Velmi vysoké (UHV – ultra-high)	$10^{-5}$ až $10^{-10}$	$10^{-7}$ až $10^{-12}$	$5,9 \cdot 10^2$ až $5,9 \cdot 10^7$
Extrémně vysoké (XHV – extreme high)	$<10^{-10}$	$<10^{-12}$	$>5,9 \cdot 10^7$

### 2.1.2 Vakuové napařování

U vakuového napařování [36][38] dochází k přechodu materiálu, který chceme deponovat, do plynné fáze zpravidla pomocí tepelného odporového ohřevu prekurzoru umístěného ve/na vypařovadle (vypařovadla jsou vyráběna z žáruvzdorných materiálů, jako wolfram či molybden; některé typy vypařovadel viz Obr. 1) a jeho následné kondenzaci na povrchu substrátu. Jako prekurzor slouží převážně kovy, ale lze použít i organické, polymerní prekurzory, kdy dochází převážně k přímému zplynění vakuem. Díky nižším procesním teplotám tak lze použít jako substrát i materiály, které nejsou tepelně stabilní (například polymery). Schématické znázornění procesu vakuového napařování je znázorněno na Obr. 2.



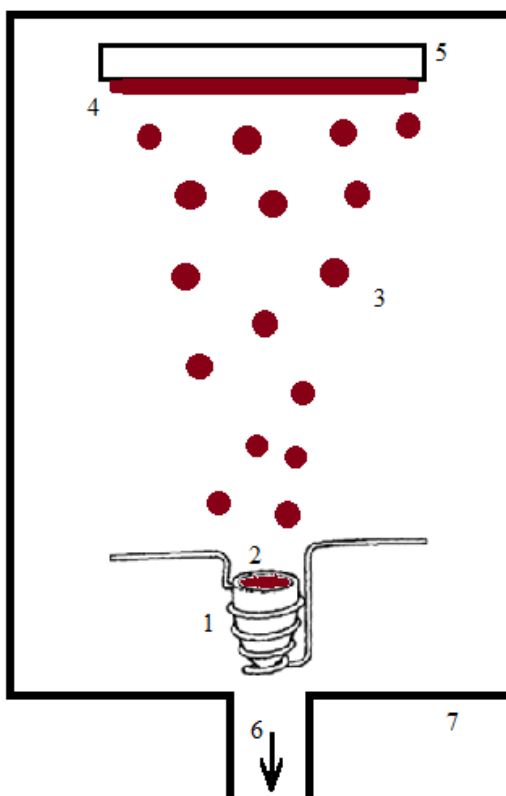
Obr. 1: Užívaná vypařovadla [38]

K depozici materiálu dochází v linii přímé viditelnosti (tzv. „line of sight“) mezi napařovaným materiálem a substrátem, tedy složitější morfologie povrchu a různé hrany mohou způsobit nehomogenitu připravené vrstvy a zpravidla ztenčení vrstev po krajích substrátu. Tento

nedostatek se často eliminuje například použitím většího počtu odpařovacích elementů či rotací substrátu. Na druhou stranu pro procesy přípravy jasně definovaných struktur (například pomocí masek) je to značná výhoda. [38]

Při této metodě jsou od sebe vypařovadlo a substrát vzdáleny (zpravidla pak pozorujeme vyšší komory depozičních aparatur), aby nedocházelo k poškození substrátu vysokou teplotou samotného vypařovadla. Vzdálenost ale není překážkou pro depozici kvalitních vrstev, protože díky používanému vysokému vakuu (malý počet částic a relativně dlouhá střední volná dráha), nehrozí znečištění reziduálními plyny v aparatuře a získáváme tak velmi čisté vrstvy.

Touto metodou lze napařovat i slitiny. Vzhledem k tomu, že složky slitin zpravidla nemají stejný tlak par a neodpařovaly by se rovnoměrně, tak se využívá odpařování z několika zdrojů a díky tomu lze získat požadovanou slitinovou vrstvu. Depozice může být také doprovázena vháněním aditivního pracovního plynu. Jedná se o techniku reaktivního napařování, kdy se zplyněný materiál mísí s přidaným plynem (dusík, kyslík, alkany), čímž se dosáhne slitiny požadované stechiometrie.[41]



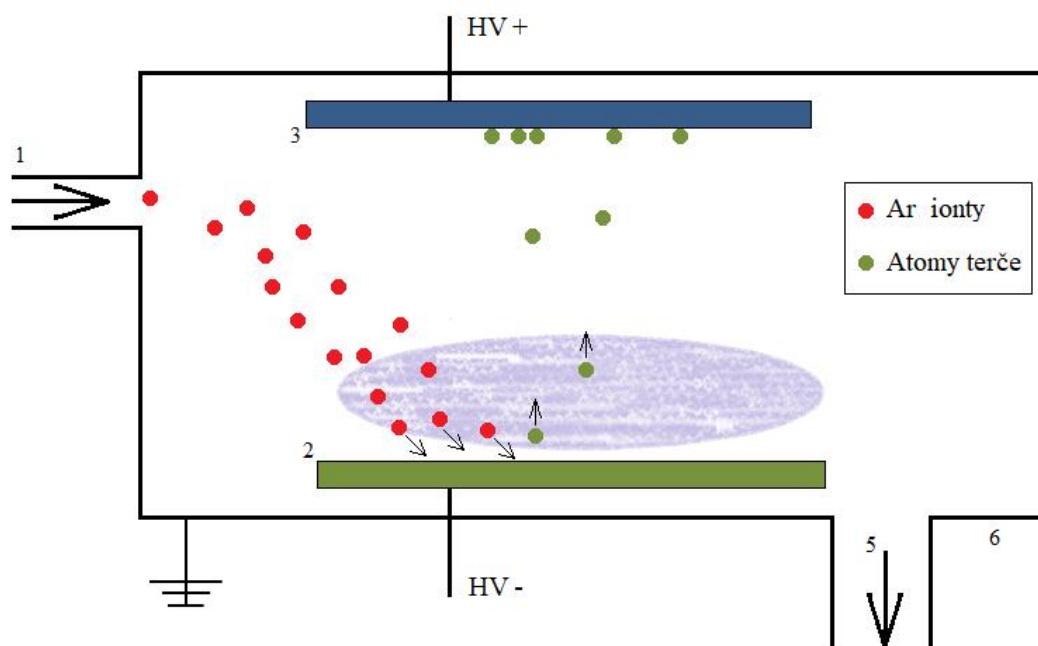
Obr. 2: Schématické znázornění procesu vakuového napařování: 1 – Vypařovadlo (kelímek) v odporové spirále; 2 – Odpařovaný materiál v kelímku; 3 – Páry odpařeného materiálu; 4 – Nanesená tenká vrstva; 5 – Substrát; 6 – Odtah; 7 – Vakuová komora

### 2.1.3 Vakuové napařování

Podstatou napařovací metody [36][38] je depozice materiálu z terče (z angl. target) požadovaného složení, a to pomocí bombardování povrchu terče vysoko energetickými částicemi, například svazkem iontů urychlených iontovým dělem, nebo častěji pomocí iontů generovaných v plazmatu inertního plynu (viz Obr. 3).

Reakční komora obsahuje terč, na který je vložen záporný potenciál, a substrát, který se chová jako katoda. Do reakční komory pak přivádíme inertní plyn (nejčastěji argon) a následně dojde k ionizaci a zažehnutí plazmového výboje. Vzniklé  $\text{Ar}^+$  ionty jsou pak urychlovány k terči (anodě), bombardují jeho povrch a doslova vyřazují atomy prekursoru. Tím se tedy materiál převede do plynné fáze a následně kondenzuje na povrchu substrátu. Vzhledem k vyššímu procesnímu tlaku je zde vzdálenost mezi substrátem a terčem menší než u vakuového napařování. Homogenita u této metody je lepší než u vakuového napařování a jako prekursory lze při použití stejnosměrného zdroje napětí napařovat kovy, slitiny – obecně vodivé materiály. Při depozici nevodivých materiálů (dielektrika, keramika, ...) se na povrchu terče (katody) vytvoří vrstva kladného elektrického náboje a ta brání dalšímu bombardu  $\text{Ar}^+$  ionty. Proto se pro napařování nevodivých materiálů nevyužívá stejnosměrného napětí, ale střídavého vysokofrekvenčního zdroje napětí. Zde se opakovaně střídají cykly, kdy se rozprašuje terč a následně dochází díky otočení polarity k neutralizaci nahromaděného náboje a takto může proces depozice nevodivého materiálu pokračovat. Často se také využívá depozice vícero prekursorů současně (tzv kodepozice), a tím se dá částečně regulovat i stechiometrie vrstev a stejně jako u napařování i zde lze vhánět do komory další plyn (mimo již přítomný inertní pracovní plyn) a připravovat tak pomocí reaktivního napařování rozmanitější vrstvy ( $\text{O}_2$  pro tvorbu oxidických vrstev).

Vylepšenou variantou napařování je metoda magnetronového napařování, kdy se využívá magnetů umístěných pod substrátem, respektive siločar vznikajících nad substrátem. Procesem vzniklé elektrony jsou v důsledku působení Lorentzovy síly unášeny po spirálovité trajektorii – tím se prodlouží jejich dráha, respektive doba, po kterou setrvávají ve výboji a zvyšuje se tak i pravděpodobnost, že dojde k ionizaci většího počtu částic pracovního plynu. To ve výsledku znamená možnost pracovat při nižším procesním tlaku i napětí a současně zlepšení čistoty deponovaných vrstev, vyšší fokus iontů na terč a efektivnější rozprašování.



Obr. 3: Schématické znázornění procesu vakuového napařování: 1 – Přívod inertního plynu; 2 – Terč; 3 – Substrát; 4 – Plazma; 5 – Odtah; 6 – Vakuová komora

#### 2.1.4 CVD technologie přípravy systémů tenkých vrstev

Chemická depozice z plynné fáze [36][37] je proces vhodný pro depozici povlaků používaných velmi často v polovodičovém průmyslu pro tvrdé povlaky (řezné a vrtné nástroje), nebo právě ochranné neboli bariérové povlaky. Pomocí této metody lze připravovat vrstvy kovové i nekovové povahy (uhlík, křemík, polymery, ...) a především sloučeniny (nitridy, karbidy, silikáty, ...). Příprava kovových vrstev ale není tak častá vzhledem k výhodnějším PVD procesům.

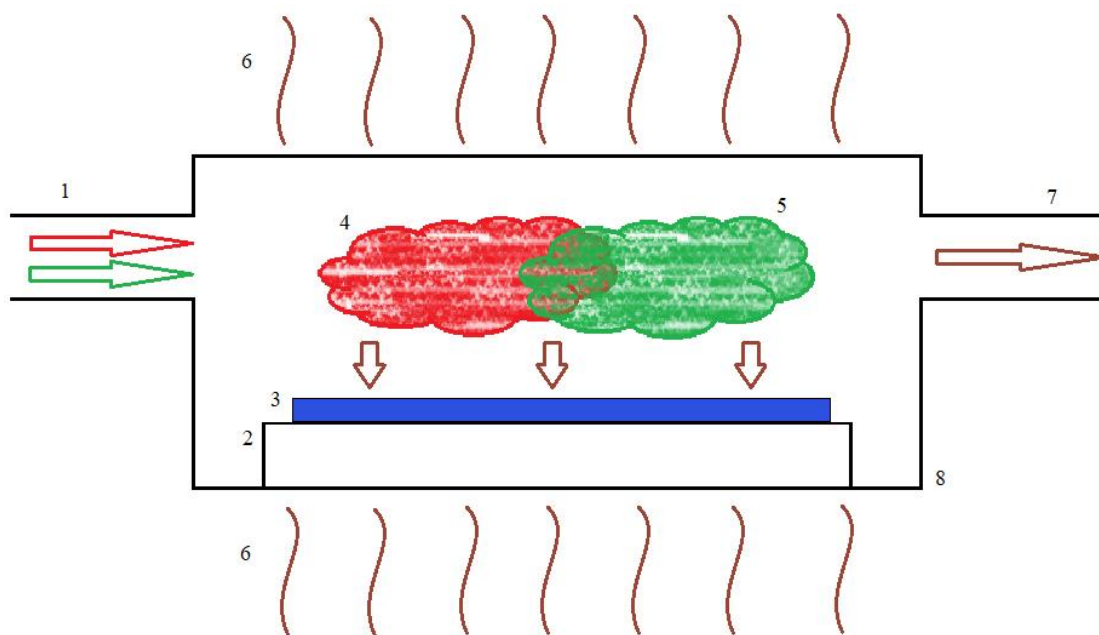
Principem celé technologie CVD je chemická reakce reaktivního plynu nebo směsí plynů, kdy je produkt ve formě pevné látky (vrstvy) deponován na povrchu substrátu (znázorněno na Obr. 4). Pro průběh chemické reakce se využívají procesy jako hydrolýza, redukce, oxidace, či v našem případě pyrolýza. Oproti PVD má CVD několik zásadních výhod. Vrstvy připravené pomocí CVD technik jsou deponovány i na místa mimo „line of sight“, tedy i na místa, která jsou pro jiné techniky víceméně skryta, jako jsou například hluboké otvory s nepravidelnými tvary, praskliny apod. CVD depozice také nevyžadují ultra vysoké vakuuum, jako je tomu u PVD technik, a díky flexibilitě metody je možné složení deponovaných vrstev měnit přímo během depozice (například objemem vhněných pracovních plynů). Díky tomu lze vytvářet i gradientní vrstvy. Nevýhodou této metody je často potřeba použití vysokých procesních teplot, například pro provedení pyrolýzy, kdy teploty mnohdy přesahují 600 °C. Jelikož mnoho substrátů není při takto vysokých teplotách stabilní, jsou hledána východiska, jak pracovní teplotu CVD metody snižovat.

V současnosti existuje velké množství metod odvíjejících se od klasické CVD, jako jsou například:

- MOCVD (Metal-Organic CVD), kdy dochází k pyrolytické depozici z organometalických prekurzorů – typicky pro použití v polovodičovém průmyslu [42],
- LPCVD (Low-Pressure CVD), kdy dochází k pyrolytické depozici za tlaku nižšího, než je tlak okolí [43],
- LACVD (Laser-Assisted CVD), kdy dochází k reakci prekurzorů indukované pomocí laserového svazku [44],
- PECVD (Plasma-Enhanced CVD; někdy označována jako PACVD – Plasma-Assisted CVD), jedna z nejpoužívanějších variant, kde je k reakci prekurzorů využíváno plazmatu, což vede k možnosti užívat nižších procesních teplot než při pyrolytické CVD. Mimo jiné lze takto deponovat i polymery (tzv. plazmová polymerace) [45].

Dalšími možnostmi pak jsou různé kombinace výše zmíněných CVD metod. Jde například o LAPECVD (Laser-Assisted Plasma Enhanced CVD), kdy se spojením vlivu laseru a plazmatu docílí ještě účinnější fragmentace prekurzoru [46][47] či LAMOCVD (Laser-Assisted Metal-Organic CVD), kdy se cílí na razantní snížení depoziční teploty [48].

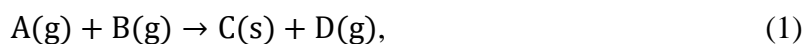




Obr. 4: Zjednodušené schéma tepelně indukované CVD depozice: 1 – Přívod reakčních plynů; 2 – Vyhřívaný stolek; 3 – Substrát; 4 – Plyn A; 5 – Plyn B; 6 – Ohřev; 7 – Odvod reakčního produktu; 8 – Vakuová komora

### 2.1.5 Kinetika CVD procesů

Pro získání vrstvy požadovaného složení a vlastností je nutné znát reakční kinetiku kterou se proces depozice řídí. Jde o nutný předpoklad pro optimalizaci parametrů přípravy TV. [37][49] Pro CVD depozici můžeme zapsat obecnou reakční rovnici ve tvaru:



kde  $A$  a  $B$  jsou plynné reaktanty,  $D$  je plynný produkt a  $C$  je pevný deponovaný materiál.

V principu dochází k následujícím krokům:

1. přívod reaktantů do depoziční komory,
2. difúze reaktantů do oblasti nad substrátem (i přes hypotetickou mezní vrstvu),
3. adsorpce reaktantů na povrch substrátu,
4. povrchová chemická reakce,
5. pohyb po povrchu substrátu a začlenění do mřížky,
6. desorpce reakčních produktů,
7. difúze produktů od substrátu (i přes hypotetickou mezní vrstvu),
8. transport produktů z reakční komory.

Těchto 8 bodů je pro CVD procesy nejběžnějších. Vyjmenované kroky depozice se však nemusí striktně řídit výše popsaným pořadím. Může docházet k pohybu adsorbovaných reaktantů po povrchu substrátu (bod 5) a až následně dojít k reakci na povrchu (bod 4). Stejně tak může docházet k desorpci reakčních produktů (bod 6) a následně k pohybu po povrchu substrátu (bod 5). Podle toho, který z kroků je nejpomalejší (a kterým se tedy rychlost CVD depozice řídí), mluvíme o CVD procesu řízeném transportem hmoty, difúzí nebo kineticky.

Pokud jsou nejpomalejšími krok 1 nebo 8, jde o řízení *transportem hmoty*. Zrychlení procesu by tak mohlo nastat například při zvýšení přívodu reaktantů, nebo při zvýšeném odvodu

plynných produktů z depoziční komory. Depoziční rychlost je při řízení transportem hmoty nejnižší (v porovnání s dalšími typy řízení), ale i díky tomu se dosahuje až 100% konverze reaktantů na pevnou fázi.

Pokud jsou nejpomalejšími krok 2 nebo 7, jedná se o řízení *difúzí*. Může se stát, že i přes nadbytek plynného reaktantu vháněného do reakční komory je rychlost difúze k povrchu substrátu (například přes přítomnou mezní vrstvu) velmi malá. U tohoto typu řízení je stupeň konverze na vrstvu nižší než 100 %, ale rychlost depozice je při stejných podmínkách větší než při řízení transportem hmoty.

Pokud jsou pak nejpomalejšími kroky 3, 4, 5 nebo 6, pak jde o CVD depozice řízené *kineticky*. Jak už název napovídá, o depoziční rychlosti zde rozhoduje kinetika adsorpce/desorpce (reaktantů/produktů) či kinetika samotné chemické reakce. Stupeň konverze reaktantů na TV je u tohoto typu mnohem nižší než 100 %, lze ale dosáhnout nejvyšší rychlosti růstu.

Určení druhu řízení probíhá zpravidla experimentálně, zkoumáním vlivů depozičních parametrů (průtok plynů, teplota substrátu, orientace substrátu, jeho plocha apod.) na rychlost růstu vrstvy. Pro jasné určení principu depozice je třeba měnit jen jeden parametr depozice, všechny ostatní musí zůstat konstantní. Jakákoliv změna jiného než právě zkoumaného parametru, může vést nesprávnému závěru. Pokud například při zvýšení přívodu reaktantů do komory dojde ke zvýšení depoziční rychlosti, pak by toto mohlo být přičítáno jak řízení transportem hmoty, tak difúzí. Proto je třeba zkoumat změnu více parametrů před finálním hodnocením řídicího procesu.

## 2.2 Metody charakterizace vrstev

Se zvyšujícími se technickými požadavky na materiály a vrstvy se zpříšňují také nároky na kvalitu složení a zkoumání vlastností připravených vrstev. Proto se také rozšiřuje počet metod využitelných pro diagnostiku materiálů, a to nejen finálních produktů, ale také vstupních produktů, a v neposlední řadě má svůj význam i diagnostika přímo při procesu přípravy materiálů. V závislosti na konečné aplikaci požadovaných vrstev pak mohou být při charakterizaci důležité různé informace, jako je například *prvkové složení* (distribuce prvků na povrchu/uvnitř materiálu), *(mikro)struktura* (krystalografie, velikost zrn, defekty v matici), *morfologie* (povrch, porozita), *fyzikální vlastnosti* (hustota, tloušťka), *mechanické vlastnosti* (tvrdost, odolnost vůči opotřebení, pevnost), *elektrické vlastnosti* (odpor, dielektrická konstanta, vodivost), *optické vlastnosti* (absorpce, barva, index lomu), *chemické vlastnosti* (korozní odolnost), *bariérové vlastnosti* (difúze, permeace), *mechanismus selhání*, *adheze* a řada dalších.

Pro tuto práci jsou zajímavé například optické vlastnosti parylenových vrstev a jejich možné využití v elipsometrii pro měření tloušťky transparentní vrstvy. Toto lze u některých aparatur provádět i přímo při depozici (tzv. in-situ). Metodu lze použít i následně po ukončení depozice tenké vrstvy a vyjmutí substrátu z depoziční komory (tzv. ex-situ). Tloušťka vrstvy se však dá zjistit i měřením jiných vlastností. Například pomocí mechanického profilometru (viz podkapitola 2.2.1) či elektronového rastrovacího mikroskopu (viz podkapitola 2.2.4), u kterých se využívá zkoumání okraje vrypu udělaného do vrstvy po vyjmutí substrátu z depoziční komory či na lomu materiálu, nebo měření výšky „schodku“ vytvořeného při samotné přípravě vrstvy pomocí stínění. Mezi další vlastnosti, které mají vzhledem k zaměření

této disertační práce význam, patří například tvrdost, adheze či morfologie povrchu. Metody umožňující měření těchto vlastností budou detailněji probrány v následujících podkapitolách 2.2.2, 2.2.3 a 2.2.4. Chemické a prvkové složení připravených vrstev lze pak stanovit metodami jako jsou Fourierova infračervená spektroskopie (podkapitola 2.2.5), rentgenová fotoelektronová spektroskopie či energiově disperzní spektroskopie (podkapitola 2.2.4).

V závěru této kapitoly je zmíněna nová korelativní technika kombinující možnosti a výhody mikroskopie atomárních sil a infračervené mikroskopie – tzv. technika AFM-IR (podkapitola 2.2.7).

### **2.2.1 Profilometrie**

Profilometry jsou přístroje užívané pro měření a vizualizaci drsnosti zkoumaného povrchu a mimo jiné jsou také další možností, jak získat údaj o tloušťce zkoumané vrstvy. Rozlišujeme dvě kategorie profilometrů, a to profilometry kontaktní (mechanické) a bezkontaktní (optické). Bezkontaktní metoda využívá světla, respektive interferencí vznikajících při odražení světla z povrchu vzorku do snímací kamery. Protože se ale pracuje s tenkou transparentní vrstvou, je výhodnější využití profilometru kontaktního. Principem kontaktní profilometrie je pohyb definovaně zatíženého hrotu z odolného materiálu (běžně diamantový hrot) po povrchu vrstvy a sledování vertikálního pohybu hrotu. Lze získat i 3D model zobrazovaného povrchu. Při jednoduchém měření tloušťky vrstvy se využívá měření profilu „schodku“ (z anglického step), který může být připraven jak přímo při přípravě TV (za použití masky na substrátu), následným leptáním nebo pomocí vrypu do již připravené vrstvy. Nevýhoda této metody vychází přímo z podstaty měření. Jelikož je při měření hrot v přímém kontaktu s měřeným materiálem, může při měření měkkých materiálů dojít k jejich poškození, rytí hrotu do vrstvy (misinterpretace dat) či poškození hrotu. [38][50][51]

### **2.2.2 Mikroskopie atomárních sil**

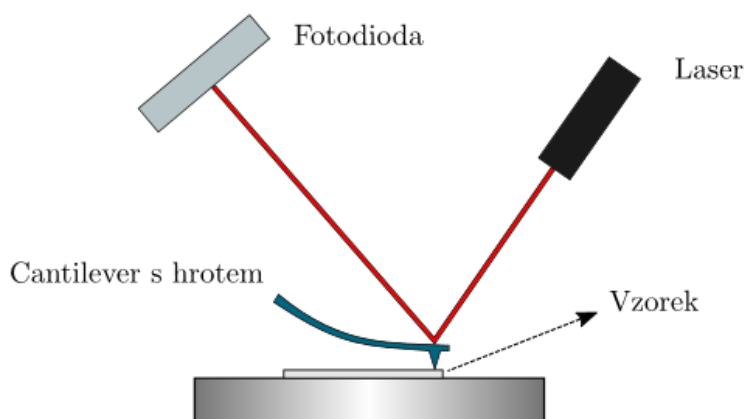
Výzkum nanostrukturovaných materiálů byl dlouhou dobu omezen rozlišovací schopností oka. Hranice tohoto omezení byla sice částečně posunuta v 17. století, kdy byl vynalezen optický mikroskop, ale stále bylo pozorování omezeno fyzikálním problémem – vlnovou délkou viditelného světla. Až teprve díky počátkům elektronové mikroskopie (SEM, TEM) a mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy = AFM) ve 20. století bylo možné pozorovat jemnou strukturu v nano rozměrech. [51][52][53]

Metoda AFM je založena na měření velikosti odpudivých a přitažlivých sil působících mezi ostrým hrotem rastrujícím povrch (až atomárně ostré hroty) a povrchem samotným. Pozorována je změna polohy laserového svazku, který je fokusován na rastrující sondu (seshora v místě hrotu) a který odrazem dopadá na fotodiodu – viz Obr. 5. U čtyř segmentové fotodiody tak lze sledovat nejen změnu plynoucí z rozdílů v ose z, ale také zaznamenávat laterální ohyb. Metoda je využitelná pro širokou škálu materiálů ať už vodivých či nevodivých a získá se díky ní nejen informace o topografii povrchu, ale v současné době je možné pomocí AFM získat i informace o dalších veličinách jako je tuhost, adheze, magnetické či elektrické vlastnosti. V principu se můžeme setkat s mikroskopy, které měří při statickém hrotu a skenují vzorkem (tzv. sample scanning), nebo je statické uchycení vzorku a pohybuje se sonda

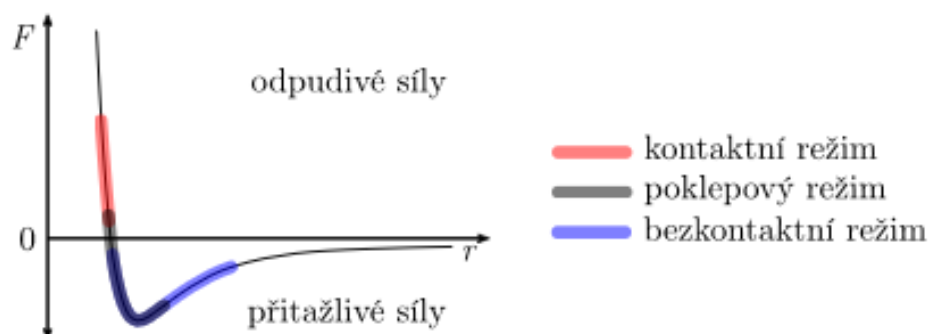
(tzv. tip scanning). Při měření AFM se využívá tři základních operačních módů: kontaktního, bezkontaktního a pokleповého (z anglického tapping mode) – viz Obr. 6.

V případě kontaktního měření je raménko s hrotem při měření v tak blízkém kontaktu s povrchem vzorku, že dochází k uplatnění odpudivých sil mezi hrotem a vzorkem. Na základě působení odpudivých sil je pozorováno vychýlení svazku na detektoru. Tohoto režimu je často využíváno u pokročilých typů měření, kdy se zjišťují například elektrické či magnetické vlastnosti zkoumaného povrchu. Výhodou tohoto módu je rychlost a možnost dosáhnout atomárního rozlišení, nevýhodou ale je možnost poškození vzorku vrypem, opotřebení až zničení skenovacího hrotu, či kompromitace výsledků v důsledku nabalování nečistot na skenovací hrot.

Naopak u bezkontaktního měření je raménko rozkmitáno nad povrchem vzorku a využívá se pozorování změny amplitudy kmitajícího raménka, ke které dojde působením přitažlivých sil (například Van der Waalovy síly) při přiblížení k povrchu, kterého se ale hrot nedotkne. Takto získávaný signál je ovšem mnohem menší než u kontaktního módu, což vede k mnoha omezením jako třeba nízkému laterálnímu rozlišení či nižším skenovacím rychlostem (v porovnání s kontaktním či pokleповým režimem). Tento přístup je také nevhodný pro měření silně hydrofilních vzorků (absorbovaná vrstva kapaliny ztěžuje měření v bezkontaktním režimu).



Obr. 5: Zjednodušené měřicí schéma AFM [54]



Obr. 6: Síly působící na hrot [55]

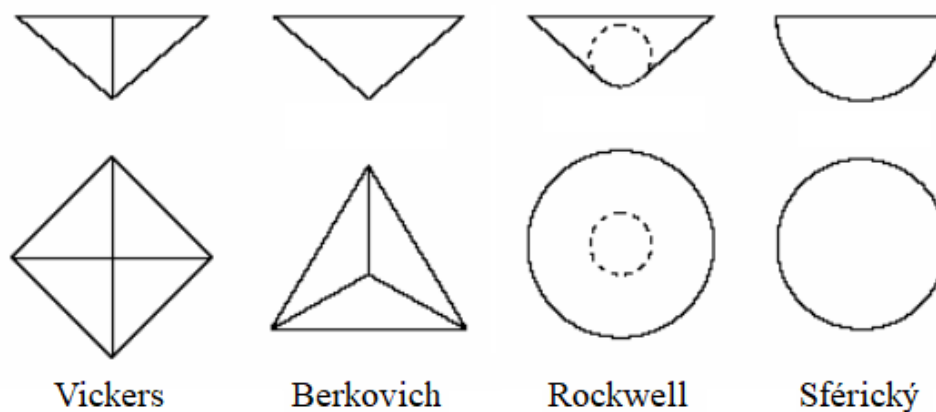
Třetí, pokleповý mód, například patentovaný mód firmy Bruker (Tapping Mode<sup>TM</sup> [56]), principem spadá mezi dříve zmíněné módy. Raménko s hrotem osciluje blízko své rezonanční frekvence a samotného měřeného povrchu se vždy jen lehce dotkne. V závislosti na topografii povrchu se tato frekvence kmitů raménka mění a změna polohy laserového svazku dopadajícího na hrot je detekována pomocí fotodiody. Díky tomuto režimu se povedlo zachovat výhody kontaktního a bezkontaktního módu a zároveň minimalizovat jejich nevýhody. Lze tak dosáhnout vysokého laterálního rozlišení, lze měřit měkké vzorky, které by jinak kontaktní mód měřit nedokázal (nebo by to šlo jen obtížně), a je také sníženo opotřebení samotných sond (ramének s hrotem).

Sondy pro AFM mohou být z různých materiálů. Typicky to bývá křemík či nitrid křemíku, ale mohou být i z materiálů, jako syntetický diamant (například sondy AD-2.8-SS) [57]. Horní strana sond se pro zvýšení jejich odrazivosti (a tím zvýšení získaného signálu) opatřuje tenkou odrazivou vrstvou (často Al, Au, PtIr a další [58]). Pro měření elektrických či magnetických vlastností je pak nutným požadavkem mít vodivou, resp. magnetickou úpravu hrotu. Z toho důvodu se pak využívá nanosení velmi tenké vrstvy vodivého/magnetického materiálu na připravený hrot. Pro vodivostní měření se často využívají povlaky z Pt, PtIr, monokrystalického diamantu a další [59]. Pro magnetická měření pak často slouží vrstvy kobaltových slitin [60]. Co se týče ostroty hrotu, je dnes možné získat i hroty s vrcholovým poloměrem 1 nm [61], což výrazně zvyšuje výsledné rozlišení obrazu. Přesto se v některých aplikacích volí spíše tupé hroty, které nepoškodí v případě přílišné přitlačné síly vzorek tolik jako právě ostré hroty. Mezi takovéto aplikace můžeme zařadit například měření na živých buňkách.

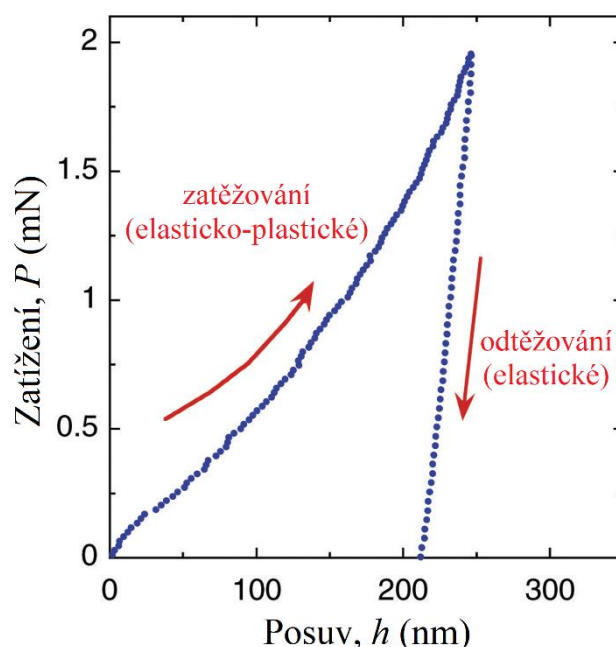
### 2.2.3 Nanoindentace

Nanoindentace [36][38][51] je metoda užívaná pro měření elastických, plastických a viskoelastických parametrů, jako například modul pružnosti (Youngův modul), tvrdost (podle Vickerse, Rockwella a další) či vrypová zkouška (scratch test). Ke všem těmto zkouškám se využívá diamantový hrot jasně dané geometrie (někdy i kovová kulička), který je přesně definovanou silou vtlačován do zkoumaného materiálu. Typy indentačních metod se liší tvarem a geometrií hrotu či tím, jak k měření dochází (například klasický vpich, nebo dynamická indentace). Některé z typů hrotů jsou pro ilustraci uvedeny na Obr. 7. Po provedení vpichu (indentu) se následně místo vpichu hodnotí pozorováním pod optickým mikroskopem, nebo jako u některých výrobců, může být povrch skenován samotným indentačním hrotem.

Pro tlusté vrstvy či objemové materiály (anglicky „bulk“) se užívají vyšší zatížení (až v řádech několika kilogramů), při nanoindentaci se však běžně užívají zatížení nižší než 1  $\mu\text{N}$  ( $10^{-7}$  kg) – například pro skenování povrchu indentačním hrotem, které bylo zmíněno dříve, se užívá přitlačné síly přibližně 0,1  $\mu\text{N}$  ( $10^{-8}$  kg) a nižší. Nízká přitlačná síla je často nutná vzhledem k tomu, že měřeny jsou především materiály jako TV a při indentaci obecně platí, že se vpich provádí do 10 % tloušťky vrstvy. Důvodem je potřeba eliminovat vliv substrátu, na kterém je zkoumaný materiál umístěn. Tedy vpichy se v případě TV mohou pohybovat v hloubce pouhých několika nm. Výsledné mechanické parametry měřeného materiálu se stanovují ze zatěžovací, resp. odtěžovací indentační křivky (viz Obr. 8), která zobrazuje závislost hloubky penetrace hrotu ( $h$ ) na použité síle ( $P$ ).



Obr. 7: Typy indentorů.



Obr. 8: Nanoindentace [62]

## 2.2.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) [52][63][64][65] bývá někdy také zvaná Rastrovací elektronová mikroskopie, pro její typický způsob získávání obrazu, kdy se výsledný obraz získá skenováním jednotlivých řádků = rastrů. Na rozdíl od klasické světelné mikroskopie, kde se obraz získává pomocí fotonů, se u SEM využívají elektrony. Obdobně jako u optické emisní spektroskopie plazmatu (kde je zdrojem plazma) či infračervené spektroskopie, jde o metodu nedestruktivní, která však vyžaduje, aby byl zkoumaný vzorek vodivý. V případě nevodivých vzorků (většinou u biologických materiálů a polymerů) se na vzorek deponuje (napařuje) tenká vodivá vrstva o tloušťce několika nm. Vzhledem k časté kombinaci s prvkovou analýzou (energiově disperzní spektroskopii EDS nebo vlnově disperzní spektroskopii WDS) se pro nevodivé materiály volí vrstva z prvku, který je schopen vytvořit monoatomární, homogenní vrstvy a ve zkoumaném materiálu se pravděpodobně nevyskytuje (zlato, platina, uhlík).

Principem metody SEM je urychlení elektronů z elektronového zdroje, kterým může být termionický zdroj (žhavené W vlákno, LaB<sub>6</sub> či CeB<sub>6</sub> krystal) nebo se využívá emise polem (zkratka FEG z anglického field emission gun). Zde se využívá W jehly, která má velmi ostrý hrot (<100 nm v průměru), a elektrony jsou z ní vytrhávány díky vysokému potenciálu mezi zdrojem (katodou) a urychlovacím prvkem (anodou). Nejpoužívanější jsou metody CFEG (Cold Field Emission Gun) a Schottky FEG. Principem CFEG je vytrhnutí elektronu z W jehly díky předpětí mezi katodou a první anodou. Další, druhá anoda, slouží k urychlení generovaných elektronů. Na druhé straně metoda Schottky FEG je založena na snížení výstupní práce materiálu (minimální termodynamická práce nutná pro vytržení elektronu z pevné látky). Toho se docílí povlakováním dané W jehly materiálem s nízkou výstupní prací (např. ZrO<sub>2</sub>). Po vložení napětí tedy dochází k emisi elektronů, která je usnadněna vrstvou dalšího materiálu a jde tedy o částečně termionický proces. Výhodou FEG zdrojů oproti čistě termionickým je vyšší jas, lepší poměr signálu k šumu, vyšší životnost zdroje či lepší rozlišení. Nevýhodou těchto zdrojů je jejich vyšší cena. [66][67]

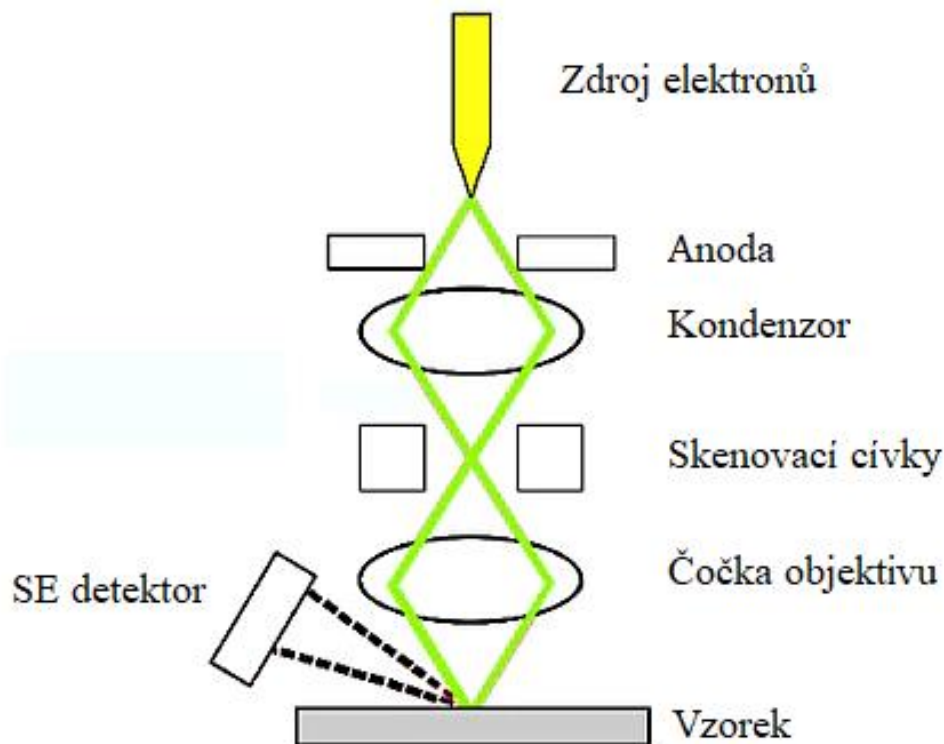
Použijeme-li jakýkoliv zdroj, dojde po vytržení elektronů z katody k jejich urychlení pomocí blízké anody. Následně prochází proud elektronů soustavou kondenzačních čoček a clon (apertur), jimiž se elektronový svazek zaostří, dále pak skrz skenovací cívku a finální čočku, až nakonec svazek elektronů dopadá na povrch vzorku, s nímž reaguje. Právě cívky umožňují rastrovací pohyb paprsku v osách X-Y, který dal této metodě jméno. Na Obr. 9 je znázorněno základní principiální schéma SEM.

Následně lze detekovat několik různých signálů (viz Obr. 10) [68]

- *Sekundární elektrony* (SEI nebo SE z anglického Secondary Electron Imaging)
- *Zpětně odražené elektrony*
  - BSE signál (z anglického Back Scattered Electrons)
  - Difrakce zpětného rozptylu (EBSD z anglického Electron backscatter diffraction)
- *Rentgenovo záření*
  - Energiově disperzní spektroskopie EDS (z anglického Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
  - Vlnově disperzní spektroskopie WDS (z anglického Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy)
- *Augerovy elektrony*

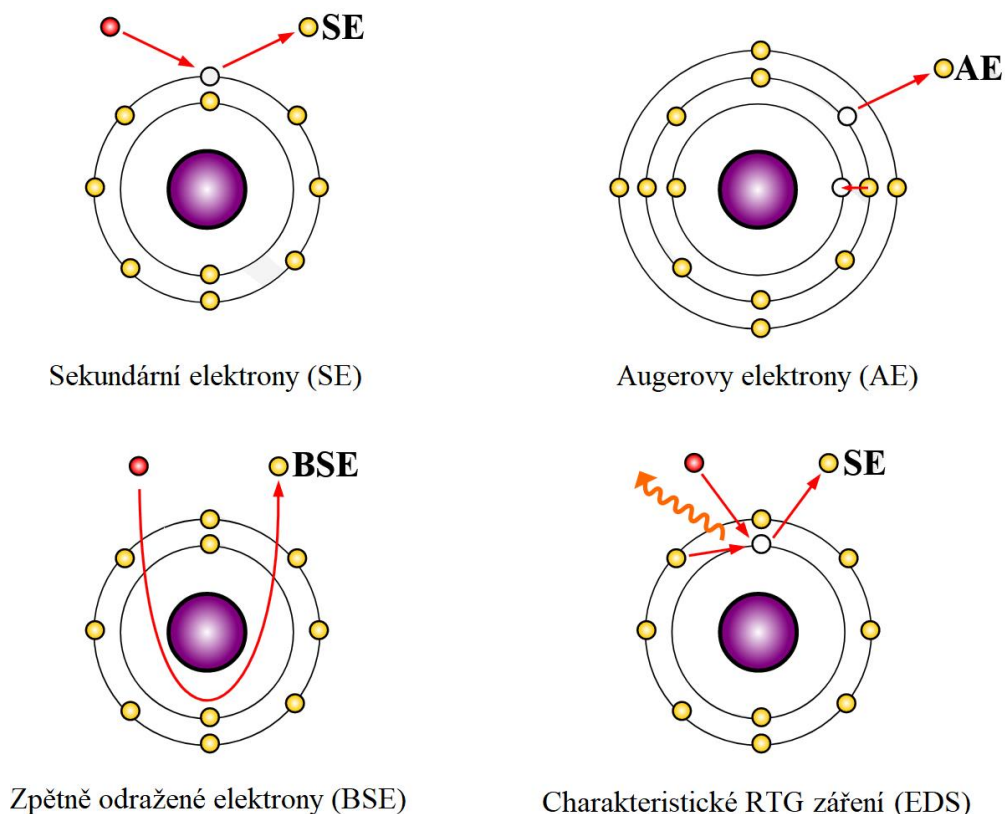
V případě SE dochází k nepružné srážce elektronu ze zdroje s atomem, čímž získáme signál nízko energetických elektronů vyražených z povrchu materiálu. Proto se tento měřicí mód využívá pro topografické zobrazování povrchů. U BSE detekce je signál generován díky pružné srážce elektronu s jádrem atomu. Informace pochází z větší hloubky materiálu a takto získaný signál se využívá pro pozorování kontrastu mezi různými částmi vrstvy s rozdílným chemickým složením. Elektrony ze zdroje interagují s jádrem atomu a lehké prvky se na výsledném obrázku jeví jako tmavší, protože se dopadající elektrony méně odrážejí, zatímco těžší prvky se jeví jako světlejší díky vyšší odrazivosti od těžších jader atomů. Zpětně odražených elektronů se pak dá využít i pro detekci pomocí EBSD detektoru, kdy se získá informace o krystalografii materiálu. Pro záznam charakteristického rentgenového záření (RTG) lze využít EDS nebo WDS analyzátory, pomocí kterých se zaznamenává informace o prvkovém složení materiálů. Zatímco s WDS analyzujeme prvek po prvku na základě charakteristické vlnové délky RTG

záření, pomocí EDS se získává celé vyzářené spektrum na základě energie RTG záření. Z toho vyplývá, že metoda EDS je výrazně rychlejší, ale tato rychlost je vykoupena menší přesností. Metoda WDS je sice poměrně zdlouhavá, ale zato velmi přesná. Jelikož je produkované rentgenovo záření charakteristické pro dané prvky, lze díky němu získat detailní prvkové mapy a identifikovat i kvantifikovat vzorky neznámého složení. Jelikož BSE, EDS a WDS jsou hloubkové metody, může být někdy pro skutečně povrchové měření prvkového složení použito Augerova efektu. Elektron ze zdroje, který interaguje s povrchem vzorku, vyrazí elektron z jeho K-slupky a takto vzniklá vakance je vzápětí zaplněna elektronem z vyšší L-slupky. Při přechodu tohoto elektronu je uvolněno kvantum energie, které následně může být buďto vyzářeno ve formě fotonu jako charakteristické rentgenovo záření využitelné pro EDS/WDS analýzu, nebo může nastat situace, kdy tento foton předá svou kinetickou energii jinému elektronu ve vnější slupce, který pokud je energie dostatečná, může ze slupky uniknout právě jako Augerův elektron. Především díky tomuto principu je tento jev pravděpodobnější spíše na povrchu zkoumaných vzorků a také je mnohem pravděpodobnější u lehkých prvků – z větších hloubek by se uvolněný elektron nedostal až k detektoru.



Obr. 9: Principiální schéma SEM [69]





Obr. 10: Základní druhy detekovaných signálů elektronové mikroskopie [63]

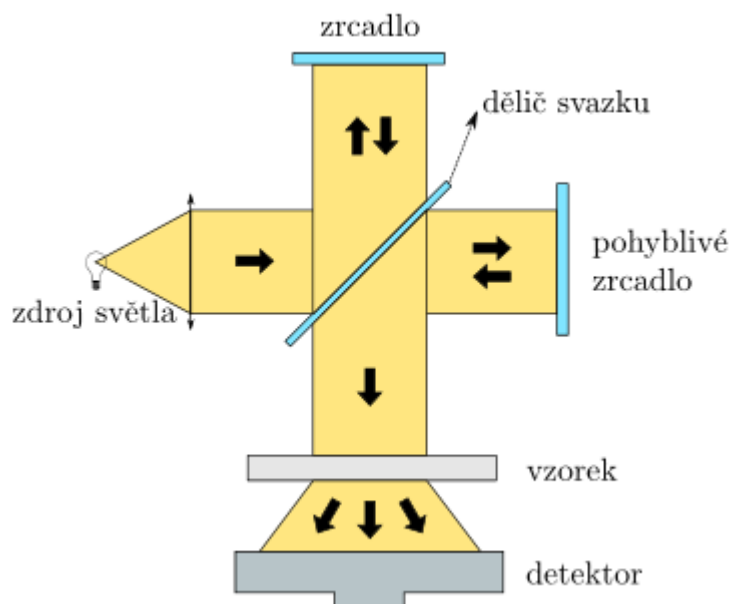
### 2.2.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (zkráceně FTIR z anglického Fourier Transform InfraRed spectroscopy) [70][71] je nedestruktivní metoda využívající buďto absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem nebo několikanásobného odrazu, a tím zeslabení takového záření (pomocí krystalu). Tento princip je označován jako technika ATR (z anglického Attenuated total reflectance, tedy Zeslabený úplný odraz). Princip je společný oběma metodám. Látky detekovatelné infračervenou spektroskopií musí v první řadě vykazovat nenulový dipólový moment. Při měření FTIR spektroskopie jsou tedy aktivní látky s polárními vazbami, molekuly složené z různých atomů, organické a anorganické látky. Neaktivními pak jsou homonukleární molekuly, atomy a látky v krystalickém stavu.

V důsledku absorpce části záření, jehož energie je využita pro změnu rotačně-vibračního stavu molekuly, dojde k detekci snížené energie infračerveného záření oproti původní energii. Pro zlepšení výsledku se může používat různých postupů. Často se jedná o měření ve vakuu či proplach neaktivním plynem, aby se eliminoval vliv pohlcení infračerveného záření vodní parou. Detektory jsou pak často chlazeny (voda, Peltier), protože tím dochází ke snižování šumu (stejně jako to platí i u UV-VIS spektrometrů).

Pokud tedy je vzorek ve FTIR aktivní, pak energie infračerveného záření nestačuje ke změně elektronového stavu molekuly, ale postačuje ke změně rotačně-vibračních stavů molekul, kdy je absorbováno záření odpovídající v molekule přítomným rotačně-vibračním přechodům. Energie daná tímto zářením je specifická pro různé skupiny atomů a výsledkem je infračervené spektrum vyjádřené jako závislost měřené veličiny (absorbance, transmittance) na převrácené hodnotě vlnové délky, tzv. vlnočtu ( $\text{cm}^{-1}$ ).

FTIR spektrometry jsou vybaveny tzv. Michelsonovým interferometrem (Obr. 11). Paprsek ze širokospektrálního zářiče se na děliči rozdělí a jedna část záření se odrazí zpět od fixního zrcadla, zatímco druhá část se odrazí od posuvného zrcadla, které osciluje o známé frekvenci, a tyto dva svazky spolu následně interferují. Absorbované interferenční záření je následně detekováno na detektoru a vzniká tzv. interferogram. Ten je pak pomocí Fourierovy transformace převeden do podoby infračerveného spektra.



Obr. 11: Interferometr [54]

### 2.2.6 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Tato metoda používá rentgenového záření (respektive vysoko energetických fotonů o energii  $h\nu$ ) pro interakci s vnitřními vazebnými elektrony na hladině o energii  $E_B$ . Foton těmto elektronům předá veškerou svoji energii. Díky tomu dochází k uvolnění fotoelektronu, který je svojí kinetickou energií vytržen z vazebné hladiny. Vztah vyjadřující výslednou kinetickou energii fotoelektronu je vyjádřen jako:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - e\phi, \quad (2)$$

kde  $e\phi$  je výstupní práce. Aby tedy mohlo dojít k uvolnění fotoelektronu, musí být energie fotonu vyšší, než je vazebná energie. Následkem je tedy uvolnění fotoelektronu, které zaznamená detektor. Jako důsledek vzniklé vakance na dané energetické hladině bychom mohli pozorovat další jevy. Relaxací elektronu z vyšší hladiny, tedy zaplněním původní vakance, může dojít k uvolnění energie, jejíž velikost je rovná rozdílů energií mezi danými hladinami ve formě fotonu. Mluvíme pak o rentgenové fluorescenční spektroskopii. Vyzářená energie může také vyrazit elektron z vyšší energetické hladiny atomu. Pak se jedná o tzv. Augerovy elektrony, respektive Augerovu spektroskopii. Obecně platí jako u SEM, že nabíjení studovaného vzorku je nežádoucí, proto se opět používá pokovení tenkou homogenní vodivou vrstvou.

Jelikož se u této metody pracuje s vnitřními elektrony (blízko u jádra), je výstupem informace o vazebných energiích ve zkoumaném vzorku. Jelikož žádné dva prvky nemají stejné vazebné energie, lze tak získat informace o prvkovém složení vzorku. Vnitřní energetické hladiny

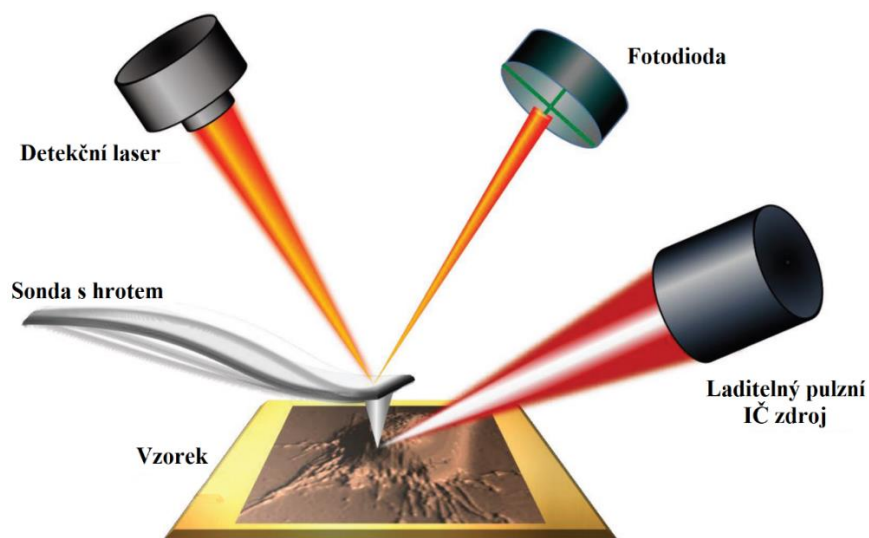
zkoumaných látek jsou navíc v malé míře ovlivněny okolními atomy. Díky dekonvoluci profilu spektrální čáry jsou tak k dispozici informace o mocenství a přítomných vazbách. Během měření dochází k interakci se vzorkem, jedná se tedy o invazivní metodu měření, schopnou měřit složení vzorku do maximální hloubky přibližně 10 nm. Při větší hloubce penetrace záření do hmoty vzorku by docházelo k nežádoucím interakcím vyražených elektronů se vzorkem a tím pádem ke zkreslení výsledků. Proces může být podpořen například argonovým odprašováním, kdy se lze dostat i hlouběji, odstraněním svrchní vrstvy díky dopadu těžkých argonových iontů. [72]

### 2.2.7 Kombinace AFM-IR

Od počátku nového tisíciletí se objevil nový přístup, jak překonat omezení doposud užívaných metod AFM a infračervené spektroskopie. [73][74] Jak již bylo uvedeno výše, díky mikroskopii atomárních sil je v současnosti možné získat kromě topografie také informace o elektrických, magnetických a mechanických vlastnostech materiálů v nano rozměrech. Například díky adhezivnímu modulu od sebe sice lze rozlišit materiály o různých mechanických vlastnostech, avšak souběžně není možné získat informaci o chemickém složení vzorku. Naproti tomu u infračervené mikroskopie lze získat informaci o chemickém složení zkoumaného materiálu, ale pouze v „makroskopickém“ měřítku. U infračervených metod se totiž šířka paprsku pohybuje v desítkách až stovkách mikrometrů.

Spojením obou zmíněných metod vznikne jedinečná možnost získávat souběžně informace o topografii povrchu a jeho vlastnostech a zároveň o jeho chemickém složení. Principem metody je skenování povrchu vzorku hrotem v kontaktním módu, kdy je ohyb raménka klasicky detekován pomocí fotodiody. Hrot pak plní také funkci detektoru pro infračervené záření. Díky osvětlení skenované části vzorku dojde k absorpci záření vzorkem a jeho tepelné expanzi, která je detekována na fotodiodě (viz Obr. 12). Měřit infračervená spektra lze současně při skenování nebo až po skenování hrotem (bodově).

I přes to, že je šířka paprsku stále v řádu desítek až stovek mikrometrů, tak díky spojení těchto odlišných metod a využití hrotu jako detektoru, lze získávat chemickou informaci s prostorovým rozlišením kolem 10 nm.



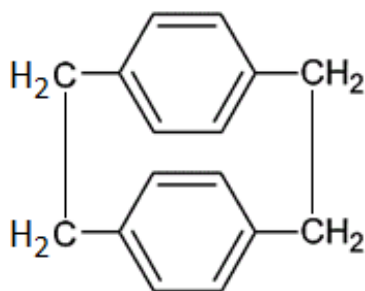
Obr. 12: Princip měření AFM-IR [74]

## 2.3 Technologie přípravy parylenu

Pod pojmem Parylen rozumíme komerční název skupiny polymerů na bázi poly-para-xylylenu. Prvotní vznik těchto vrstev byl pozorován M. M. Szwarcem už v roce 1947 jako jeden z vedlejších produktů při vakuové pyrolýze para-xylylenu. I přes vysokou reakční teplotu (700-900 °C) byla výtěžnost pouze několik procent. Že se jedná o para-xylylen, který je zodpovědný za tvorbu jím pozorované polymerní vrstvy, prokázal Szwarc reakcí s jódovými parami. [75]

Gorham [49][76][77] později přišel s mnohem efektivnějším způsobem přípravy parylenových vrstev, který se stal standardní metodou pro jejich přípravu. Pro pyrolýzu použil jako prekurzor di-paraxylylen (viz Obr. 13), dříve také častěji označovaný jako [2,2]paracyklofan [77]. Zjistil, že při teplotách vyšších jak 550 °C a tlacích nižších jak 133 Pa se molekula dimeru pyrolyticky štěpí na dva identické radikály paraxylylenu a následně formuje na povrchu substrátu konformní, homogenní vrstvu, a to při pokojové teplotě substrátu.

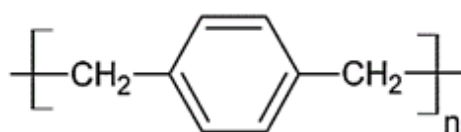
Jedná se tedy o polymerní látky, jejichž základní stavební jednotkou je paraxylylen a jeho různé deriváty [49][77][78] (viz podkapitola 2.3.1). Prekurzory jsou zpravidla dimerní molekuly ve formě prášků bílé barvy, na jejichž čistotě závisí vlastnosti výsledné vrstvy.



Obr. 13 Schéma di-paraxylylenu

### 2.3.1 Typy parylenů

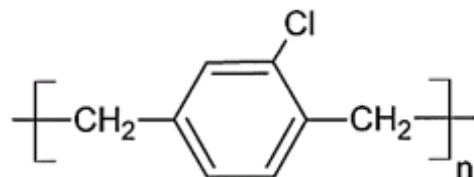
**Parylen N** [49][78] je nejjednodušším typem parylenu (Obr. 14). Substitucí na něm se připravují další deriváty. Jedná se o benzenový kruh se dvěma metylovými skupinami v para polohách. Při depozici má parylen N vysokou schopnost pronikat hluboko do trhlin v povrchu substrátu (nejvyšší ze všech dosud známých typů parylenů). Tyto vrstvy se vyznačují výbornými dielektrickými vlastnostmi (vysokou dielektrickou pevností, nízkým disipačním faktorem s nízkou dielektrickou konstantou). Vrstvy parylenu N jsou nejlepší volbou při aplikaci jako suchá maziva tam, kde je třeba vysoká míra penetrace (povrchy s mnoha štěrbinami/trhlinami), a díky dobrým dielektrickým vlastnostem pro vysokofrekvenční/RF aplikace. [78][79][80]



Obr. 14: Schéma parylenu N

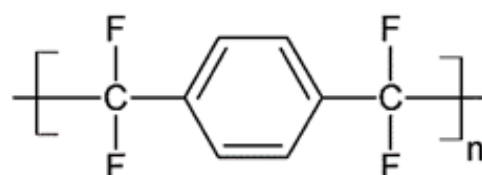
**Parylen C** [49][78] je nejrozšířenějším typem parylenu v praxi. Od Parylenu N se liší přítomností atomu chloru na benzenovém jádru (Obr. 15). Díky tomu se vyznačuje lepšími bariérovými vlastnostmi, má nízkou propustnost par a plynů (dusík, kyslík, oxid uhličitý a další), dobré dielektrické vlastnosti a vyšší chemickou i korozní odolnost. Vybrané vlastnosti parylenu C jsou uvedeny v Tab. 2.

Parylen C je vhodný pro aplikace na implantovatelná medicínská zařízení, konformní ochranu elektroniky a materiálů v drsných podmínkách či zapouzdřování elektroniky pro poskytnutí dielektrické ochrany[80]. Vrstvy parylenu C navíc plně odpovídají standardům MIL-I-46058C [81] a IPC-CC-830 [82], které jsou popsány v kapitole 2.4.



Obr. 15: Schéma parylenu C

**Parylen AF4** [49][78], který je někdy v literatuře označován i jako parylen HT má na každém alifatickém uhlíku místo vodíků navázané atomy fluoru (Obr. 16). Vlastnost par prekurzoru pronikat hluboko do trhlin v substrátu je vyšší než u ostatních parylenů, navíc je schopen krátkodobě vydržet teploty až 450 °C. Největší výhodou je jeho dlouhodobá stabilita po vystavení UV záření.



Obr. 16: Schéma parylenu AF4

Tab. 2: Vlastnosti Parylenu C [78][79]

Vlastnost	Hodnota
Youngův modul (GPa)	2,8
Pevnost v tahu (MPa)	68,9
Mez kluzu (MPa)	55,2
Hustota (g·cm <sup>-3</sup> )	1,289
Propustnost pro plyny (cm <sup>3</sup> ·mm·m <sup>-2</sup> ·den <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup> )	
N <sub>2</sub>	0,4
O <sub>2</sub>	2,8
CO <sub>2</sub>	3,0
H <sub>2</sub>	43,3
Teplota tání (°C)	290
Tepelná vodivost <i>k</i> (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ) (při 25 °C)	0,084
Dielektrická konstanta (1 kHz)	3,1
Index lomu (při 23 °C)	1,639

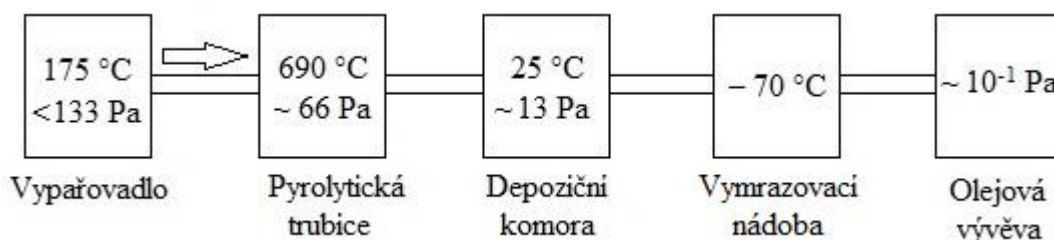
### 2.3.2 CVD příprava parylenových systémů

Parylenové vrstvy jsou připravovány pomocí CVD depozice [49][83][84] za pomoci pyrolytické reakce. I přesto, že pro rozštěpení molekuly dimeru je třeba jej zahřát na relativně vysokou teplotu, je nespornou výhodou této depozice možnost přípravy tenkých parylenových vrstev za pokojové teploty substrátu. Samotná depozice probíhá až v depoziční komoře a vliv teploty pyrolytické pece zde není pro substrát tak destruktivní. Depozice parylenu není typickým příkladem obecného CVD modelu [49], přestože pro pyrolytické CVD procesy je samozřejmě obecně nejjednodušší reakcí tepelný rozklad jednoho prekurzoru, například molekuly  $\text{CH}_4$  či  $\text{SiH}_4$ . [37]

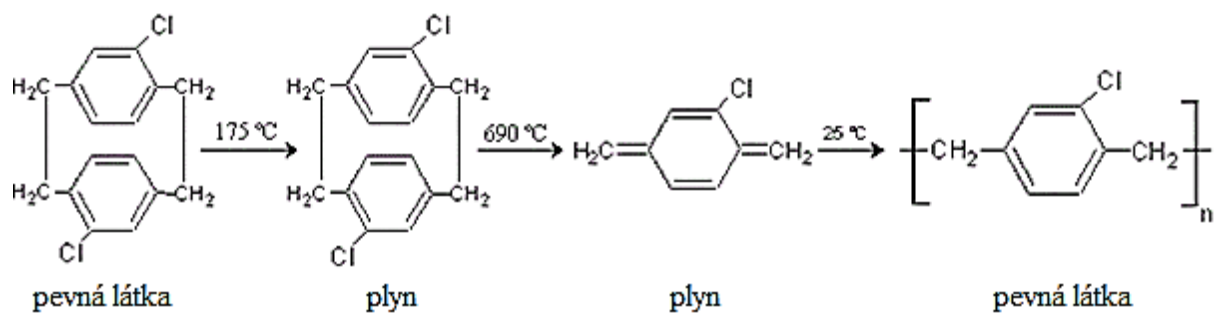


U depozice parylenových vrstev se vychází z pevné látky, která je nejprve zplyněna. U těchto reakcí je tedy také jeden plynný reaktant, ovšem žádný plynný produkt (viz podkapitola 2.1.5). Při depozicích parylenu, ostatně jako i u jiných CVD depozic, platí, že depoziční rychlost je tím vyšší, čím je vyšší tlak monomeru v depoziční komoře. Avšak oproti trendu CVD depozic u přípravy parylenů platí, že čím nižší je teplota substrátu, na nějž se vrstva deponuje, tím je depoziční rychlost vyšší. Navíc existuje při polymeraci mezní tlak, nad kterým depozice vůbec neprobíhá. Hodnota tohoto tlaku je přímo závislá na teplotě substrátu. Vznik parylenové vrstvy je možné popsat procesem iniciace i propagace, jako jiné polymerační reakce, ovšem jedná se o reakce bez terminačního kroku. Díky vysoké propagační rychlosti nabývá molekulová hmotnost parylenů hodnot kolem 200 000 až 400 000  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Na Obr. 17 je vyobrazeno obecné blokové schéma depozice parylenu a používané podmínky a na Obr. 18 je schéma samotné depozice parylenu C s používanými podmínkami.

Nejprve tedy dochází k vypaření práškového dimeru použitého prekurzoru při 175 °C. Následně dojde, v důsledku nerovnováhy chemických potenciálů a rovněž vlivem vakuové vodivosti systému, k přenosu par směrem k pyrolytické trubici. V pyrolytické trubici dojde k tepelnému rozkladu dimeru na monomerní jednotku para-xylylenu. Ta následně vstupuje do prostoru depoziční komory, kde kondenzuje na připraveném substrátu a polymerizuje za tvorby parylenové vrstvy. Vzhledem k výše popisovaným vlastnostem parylenových vrstev, dojde ke vzniku depozitu po celém objemu depoziční komory, kterou je nutno pravidelně čistit, aby nebyla narušena čistota následných depozic (viz Obr. 19).



Obr. 17: Blokové schéma depozice parylenu C [85]



Obr. 18: Schéma CVD depozice parylenu (podmínky pro parylen C)



Obr. 19: Práškový dimer pro přípravu parylenu C (vlevo) a vrstva parylenu C sloupená ze stěny příruby depoziční komory (vpravo; po několika cyklech)

### 2.3.3 Kinetika depozice Parylenu

Depozice parylenu [49] se od klasického kinetického modelu CVD depozic (rovnice 1) lehce odlišuje. V první řadě máme při těchto procesech jediný plynný reaktant, který do reakce vstupuje, a zároveň žádný plynný produkt. Za iniciační krok je považována reakce, kdy se minimálně 3 molekuly monomeru spojí a vytvoří oligomerní biradikál:



kde  $M$  je plynný monomer parylenu,  $P$  je vzniklý polymer (v tomto případě oligomer) a  $m$  je počet monomerních jednotek v řetězci (minimálně 3). Hvězdička zde značí biradikál. Po iniciačním kroku následuje klasický růst řetězce – propagace:



kdy dochází k prodloužení polymerního řetězce o další monomerní jednotku. Množství monomeru spotřebovaného při propagaci je o 2 až 3 řády vyšší než při iniciaci. To v důsledku vede k vysoké molekulové hmotnosti parylenu, která se pohybuje se kolem 200 000 až 400 000 g mol<sup>-1</sup>.

Díky předchozím poznatkům, lze odvodit jaké kroky vedou ke vzniku parylenové vrstvy:

1. transport monomeru do depoziční komory,
2. difúze monomeru do oblasti nad substrátem (i přes hypotetickou mezní vrstvu),
3. adsorpce monomeru na substrát,
4. pohyb po povrchu substrátu a možná difúze monomeru,
5. chemická reakce (iniciace nebo propagace).

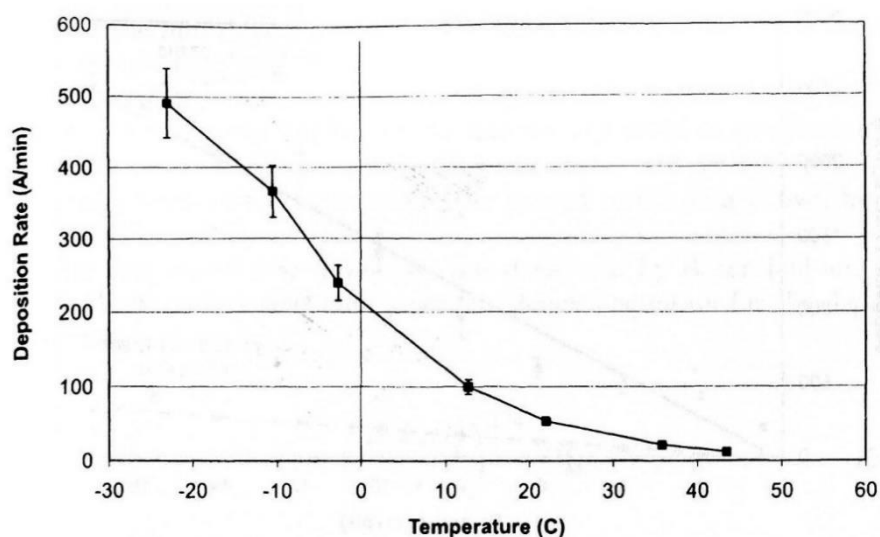
V některých případech dochází i k tomu, že po adsorpci monomeru (krok 3), dojde i k jeho desorpci.

Pro CVD depoziice parylenu bylo experimentálně prokázáno, že jsou řízeny kineticky [86][87]. Výzkumy byly vedeny pro široké rozmezí teploty substrátu (od  $-176\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a při tlacích do několika desítek pascalů. Tlak a teplota jsou dvě proměnné, které nás při depoziici parylenu zajímají nejvíce, právě jejich kontrolou můžeme depoziici parylenu řídit. Při depoziicích parylenu obecně platí, že depoziční rychlost roste:

- se snižující se teplotou substrátu,
- se zvyšujícím se tlakem monomeru v reaktoru.

Tyto dvě proměnné jsou navíc provázány skrze existenci mezního tlaku. Jde o hodnotu tlaku, po jehož překročení už není žádná vrstva deponována. Tento mezní tlak se zvyšuje (snižuje) s tím, jak se zvyšuje (snižuje) teplota substrátu.

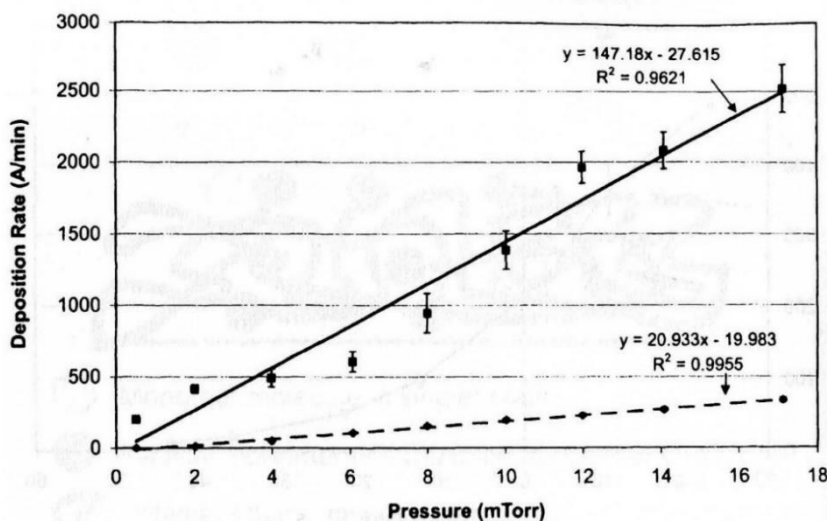
Vlivu změny teploty substrátu na depoziční rychlost se věnovalo několik studií [84][88]. Výzkumy prokázaly, že se snižující se teplotou substrátu se zvyšuje depoziční rychlost (viz Obr. 20). Díky těmto studiím a poznatkům z nich lze jasně vyloučit, že by se v případě depoziice parylenu jednalo o řízení transportem hmoty. V takovém typu řízení reakce, by totiž vliv na rychlost depoziice mělo pouze množství monomeru přiváděného do depoziční komory, ne však teplota substrátu. Zároveň tato data prokazují, že se nejedná ani o proces řízený difúzí. Při takovém řízení by docházelo k difúzi skrze tepelnou bariéru. Protože je difúze tepelně aktivovaný proces (závislý na druhé mocnině teploty), muselo by při řízení difúzí docházet ke zvyšování depoziční rychlosti se zvyšováním teploty substrátu, což se u depoziice parylenu neděje.



Obr. 20: Závislost depoziční rychlosti na teplotě substrátu ( $p = 0,5\text{ Pa}$ ) [49]



Závislost depoziční rychlosti parylenů na tlaku v komoře (viz Obr. 21) a teplotě substrátu byla předmětem mnoha studií [87][88][89]. V provedených experimentech se ukázalo, že míra depoziční rychlosti je proporční k  $P^1$ ,  $P^{3/2}$  a  $P^2$ . I tyto výsledky ukazují na řízení limitované kinetikou, resp. adsorpčním krokem.



Obr. 21: Závislost depoziční rychlosti na tlaku pro  $-23\text{ °C}$  (strmější křivka) a  $20\text{ °C}$  [49]

### 2.3.4 Vlastnosti parylenových vrstev

Zájem o parylenové vrstvy narůstá už od doby objevu parylenu a škála jejich aplikací je velmi pestrá. Níže jsou uvedeny nejdůležitější vlastnosti parylenů. [78][79][80][90]

*Mechanické vlastnosti* – parylenové vrstvy disponují nízkým pnutím ve vrstvě – je to způsobeno tím, že samotná depoziční parylenové vrstvy na substrát probíhá za pokojové teploty, proto nedochází k zanášení aditivního teplotního nebo mechanického pnutí. Vrstvy jsou také tepelně stabilní. Při kontinuálně teplotně namáhané vrstvě (10 let servisního života vrstvy) je pro parylen C uváděna hodnota  $230\text{ °C}$  (měřeno v inertní atmosféře). Dobré mechanické vlastnosti si paryleny zachovávají v teplotním rozmezí od  $-200$  do  $+275\text{ °C}$ . Zajímavými mechanickými vlastnostmi jsou vysoké hodnoty pevnosti v tahu a meze kluzu, které jsou například v elektronice využívány pro zapouzdření mikro obvodů. Parylenová vrstva totiž zvýší pevnost elementů drát-spoj, čelně spojených čipů a dalších, čímž přispívá k lepší mechanické pevnosti parylenem ošetřených obvodů.

Nízký koeficient tření (Tab. 3, strana 43) je využíván při aplikaci parylenových vrstev ve formě suchého lubrikačního filmu. Ve srovnání s fluoropolymery vykazují parylenové vrstvy lepší odolnost proti opotřebení a abrazi. Toho je využíváno především v medicíně pro povlakování operačních nástrojů a také implantátů [91]. Použití v medicíně ulehčuje dobrá tepelná a chemická odolnost, biokompatibilita a také to, že parylenem povlakované nástroje je možné sterilizovat běžnými technologiemi (autokláv, záření, etylen oxid). Další informace k biokompatibilitě viz níže.

*Elektrické, resp. dielektrické vlastnosti* – paryleny přirozeně vykazují vysokou izolační schopnost a jejich dielektrická pevnost je závislá na tloušťce vrstvy. Jejich dielektrická konstanta i disipační faktor jsou nízké. Pokud toto spojíme s možností deponovat tenké, ale

přesto konformní vrstvy, dostaneme ideální ochrannou vrstvu pro součástky jako kondenzátory, elektricky citlivá zařízení, neurální sondy, mikro elektro mechanické systémy (MEMS), obaly feritových jader a další. [92][93]

*Chemická odolnost* – parylenové vrstvy jsou pod svou teplotou tání (pro Parylen C viz Tab. 2) vysoce chemicky odolné proti většině kyselin, zásad a rozpouštědel [94]. Chemickou odolnost parylenových vrstev lze demonstrovat na příkladu jejich odstranění. Pokud nastane situace, kdy je nutné nanesenou parylenovou vrstvu z chráněného předmětu odstranit, jsou k tomu standardně používány velmi drsné podmínky. Mezi používané postupy patří například louhování ve směsi chlornaftalenu a benzoyl benzoátu při 150 °C, případně je možné provádět odstranění pomocí plazmatu [95]. Takové podmínky sice vrstvu odstraní, ale nejde o metody šetrné k substrátu, který může být poničen. Inovativní přístup k nedestruktivnímu odstranění parylenových vrstev pomocí snadno rozložitelné mezivrstvy byl zkoumán na Fakultě chemické, VUT v rámci komplexního studia vrstev parylenů s ohledem na jejich využití v konzervaci předmětů kulturního dědictví [96][97].

*Uniformní tloušťka a skutečně konformní povlak* – díky přesnému řízení depozičního procesu lze dosáhnout precizní kontroly tloušťky vrstvy. Plynný prekurzor paraxylenu se při depozici dostane i do řádově mikronových otvorů a prasklin v materiálu a nedeponuje se pouze v tzv. „line-of-sight“, ale i do jinak nepřístupných míst materiálu. Tato vlastnost je ceněna především pro aplikace v mikroelektronice. Jsou tak eliminovány vzniky různých přemostění a zkratů, které mohou často vzniknout při lokálním ztenčení/prodření ochranné vrstvy. Při aplikacích, kde jsou časté a drastické výkyvy teplot, totiž dochází na chráněné elektronice ke kondenzaci kapaliny, která v kontaktu s takovou lokální neuniformitou může vést ke znehodnocení celého přístroje, který je na elektronice závislý. Mezi takovéto aplikace patří především použití parylenových vrstev na ochranu elektroniky pro letecké a vesmírné účely [98][99].

*Vrstvy bez děr a bublinek (Pin-hole free)* – díky uniformní depozici (a samotnému principu depozice ve vakuu) neobsahují parylenové vrstvy žádné bublinky inkorporovaného vzduchu (výhoda oproti různým nátěrovým, ponorným či sprejovaným vrstvám). Tato vlastnost je úzce spjata s aplikací vrstev v extrémních podmínkách vesmírného vakua, protože právě zde je důležitým požadavkem mít vrstvu bez plynových bublin. Pokud by na elektronice vyslané do vesmíru došlo vlivem přítomného vakua k prasknutí těchto bublin, zvýšila by se šance narušení vrstvy, vzniku lokálního zkratu a tím by došlo ke znehodnocení celého projektu. [98][99]

*Bariérové vlastnosti, odolnost vůči mikroorganismům a biokompatibilita* – díky tomu, že jsou parylenové vrstvy bez děrových defektů, vykazují výborné bariérové vlastnosti a zároveň odolnost vůči růstu hub a bakterií [100]. Parylen C používaný pro medicínské aplikace vykazuje také pro tyto mikroorganismy inhibiční účinky, což je pro tuto aplikaci velmi výhodné (minimalizuje se tak riziko vzniku zánětu u pacienta). Velkou výhodou je u použití v medicíně biokompatibilita parylenových vrstev, jak dokládá i to, že paryleny splňují normy USP Class VI a ISO 10993 [101], které definují striktní požadavky na biokompatibilní materiály používané pro ochranu tělních implantátů.

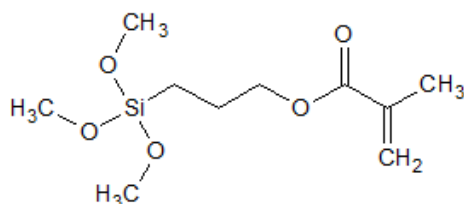
Paryleny pak poskytují výjimečnou ochranu před vlhkostí, korozními plyny či slaným prostředím (salt spray). Propustnost vodní páry je pro paryleny v porovnání s jinými

konvenčními konformními vrstvami velmi nízká viz Tab. 3 (na straně 43): Porovnání vybraných vlastností konformních vrstev.

*Optické vlastnosti a odolnost vůči záření* – parylenové vrstvy vykazují velmi malou absorpci ve viditelném světle, jsou tudíž bezbarvé a transparentní. Záření vlnových délek pod 280 nm bývá silně absorbováno. Na vzduchu není vhodné využívat parylenové vrstvy na přímém slunečním záření (kvůli UV složce), protože pak začínají křehnout. Na vzduchu je naopak vhodné tyto vrstvy používat ve vnitřních prostorech nebo inkorporované uvnitř dalších zařízení. Při použití nejen ve vakuu parylenové vrstvy vykazují vysoký stupeň ochrany proti gama záření [102].

Parylenové vrstvy jsou díky svým výhodným vlastnostem využívány v aplikacích, kde jsou jimi chráněné komponenty vystavovány extrémním podmínkám (biomedicína, tělní implantáty, desky spojů, chemicky odolné vrstvy, letectví a vesmírné aplikace a další).

Nevýhodou parylenových vrstev jejich nízká adheze k některým substrátům. V praxi se proto používá různých postupů pro zvýšení adheze parylenové vrstvy. Metod, jak aktivovat povrch substrátu pro lepší adhezi, je mnoho (například abrazivní tryskání či aktivace v plazmatu), ale pro depozice parylenu je typicky používanou metodou depozice tenké mezivrstvy silanu A-174 (Obr. 22). K vytvoření takovéto vrstvy se používá buďto mokré cesty (máčení, sprej) nebo nanášení par silanu A-174 z plynné fáze (pomocí sníženého tlaku přímo v depoziční komoře) [103]. V této práci bylo pro zvýšení adheze použito právě depozice mezi vrstvy silanu A-174 z plynné fáze.



Obr. 22: Strukturální vzorec Silanu A-174

## 2.4 Vrstvy pro vesmírné aplikace

Mezi významné aplikace parylenu patří jejich využití pro vojenské, letecké a vesmírné účely, což je i zaměřením této práce [104][105][106]. Pro vesmírné aplikace se paryleny používají uvnitř satelitů, sond či raketoplánů pro ochranu jejich elektroniky. Například v NASA se využívají paryleny od různých dodavatelů – příkladem firma Specialty Coating Systems[98], dále také nespočet jiných typů vrstev a multivrstevnatých systémů, které jsou výrobci označovány výhradně pod svými prodejními názvy.

Podmínky testování vlastností připravených vrstev parylenu pro toto odvětví jsou ošetřeny v několika normách. Starší vojenská norma MIL-I-46058C [81] byla roku 1998 nahrazena novým, pro průmysl upraveným standardem ICP-CC-830B [82]. V některých firmách jsou však obě tyto normy používány souběžně. Parylen se v těchto normách spolu s dalšími tenkými vrstvami řadí do kategorie tzv. konformních povlaků, určených k ochraně elektronických obvodů (typicky desek plošných spojů). Jde o akryly (AR), Epoxidy (ER), Silikony (SR), Polyuretany (UR) a Para-xylyleny (XY). Díky svým vlastnostem a technologii přípravy ovšem parylen ostatní materiály pro konformní vrstvy často převyšuje (výběr a porovnání vybraných vlastností parylenů i dalších typů konformních vrstev lze najít v Tab. 3).

Na vrstvy pro vesmírné aplikace musí být kladeny vysoké nároky [104][105][106]. Mezi kritické vlastnosti užitých vrstev patří například homogenita vrstvy a konformní pokrytí substrátu, aby nedocházelo k proražení či prodření ztenčené části vrstvy, zejména na různých hranách. Dále stabilita proti ultrafialovému (UV), vakuovému ultrafialovému záření (vacuum ultraviolet = VUV) a tepelná stabilita vůči extrémním výkyvům teplot pro danou aplikaci. Dielektrická konstanta a disipační faktor pro použitý materiál by měly být co nejmenší, za účelem zvýšeného používání RF signálů a jiných bezdrátových systémů. Čím je jejich hodnota menší, tím méně je přijímaný/odesílaný signál pro přístroje zkreslován. Důležitým požadavkem je, že by vrstvy neměly obsahovat jakékoliv množství zbytkového plynu (bublinek). Kromě jiného je totiž hledaným efektem použití tenké konformní vrstvy také imobilizace prachových a jiných částic na povrchu elektronických součástek. Pokud by po vystavení takové vrstvy vakuu došlo k prasknutí těchto bublin, mohlo by vlivem opět se pohybujících částic, či kondenzace dojít ke zkratu. Díky tomu, že u parylenů se jedná o depozice ve vakuu, je toto riziko minimalizováno (oproti jiným depozičním procesům jako je sprejování, máčení a další, kterými jsou připravovány jiné konformní vrstvy).

Tab. 3: Porovnání vybraných vlastností konformních vrstev [49][78][79][90]

Vlastnost	Parylen C	Parylen N	Epoxidy	Uretany	Silikony
Dielektrická konstanta (1 MHz)	2,95	2,65	3,1–4,2	3,8–4,4	3,1–4,0
Disipační faktor (1 MHz)	0,013	0,0006	0,004–0,006	0,038–0,039	0,003–0,006
Propustnost H <sub>2</sub> při 25 °C (cm <sup>3</sup> ·mm/m <sup>2</sup> ·day·atm)	43,3	212,6	43,3	-	17 717
Propustnost pro vodní páru (g·mm·m <sup>-2</sup> ·den <sup>-1</sup> )*	0,08	0,59	0,94	0,93–3,4	1,7–47,5
Hustota (g·cm <sup>-3</sup> )	1,289	1,11	1,11–1,40	1,1–2,5	1,05–1,23
Poměrné prodloužení (%)	>200	>250	3–6	>14	100–210
Youngův modul (psi**)	400 000	350 000	350 000	1 000 – 100 000	900
Koeficient tření	0,29	0,25	-	-	-
Bod tání (°C)	290	420	NA	~170	NA
Krátkodobá provozní teplota (°C, 1000 hod)***	350	265	-	-	-
Dlouhodobá provozní teplota (°C, 10 let)***	230	220	-	-	-

\* při 37 °C a relativní vlhkosti 90-100%

\*\* 1 GPa ≈ 145 037 psi

\*\*\* měřeno v inertní atmosféře

V neposlední řadě je důležitým faktorem, na který je kladen důraz, samotná hmotnost vrstev. Tu je třeba co nejvíce snižovat, například kvůli šetření paliva a s tím spojenému šetření nákladů [98].

Americká NASA vede údaje o akceptovatelných materiálech v manuálu *Outgassing Data for Selecting Spacecraft Materials*, kde jsou paryleny vedeny jako konformní povlaky. [107]

## 2.5 Nanokompozitní materiály

Nanokompozitní vrstvy [33][108] (dále nanokompozity) jsou kompozitní materiály s alespoň jednou fází, která vykazuje rozměry v nanoměřítku. Podobně jako u tenkých vrstev dochází ke změně objemových vlastností materiálu při překonání určité tloušťky, tak zde hraje významnou roli velikost použitého nanomateriálu a obsah nanosložky. Oproti konvenčním kompozitům dochází k unikátní změně některých vlastností (např. elektrické či mechanické vlastnosti). Mezi používané nanomateriály patří například nanočástice (keramické [109], kovové [110]), nanotrubky [111] či nanosheety [112]. Podle použité matrice rozlišujeme tři druhy nanokompozitů:

- *keramické nanokompozity* (CMNC z anglického Ceramic Matrix Nanocomposites),
- *kovové nanokompozity* (MMNC z anglického Metal Matrix Nanocomposites),
- *polymerní nanokompozity* (PMNC z anglického Polymer Matrix Nanocomposites).

*Keramické nanokompozity* [109][113] vznikají spojením keramické matrice s nanosložkou jako jsou například nanovlákna a nachází uplatnění například tam, kde je třeba zachování mechanických vlastností materiálů při zvýšených teplotách (například brzdové materiály). Část výzkumu se také zabývá možností použití CMNC pro vesmírné účely, například jako tepelný štít vesmírných raketoplánů (nanosložkou jsou uhlíková vlákna). Při sestupu atmosférou je štít raketoplánu krátkodobě vystaven teplotám nad 1500 °C a CMNC tak mimo svou vysokou tepelnou odolnost a schopnost velmi dobře zvládat tepelný šok nabízí pro tyto aplikace i několik dalších výhod. Použitím CMNC se redukuje váha raketoplánu, zvýší se nákladová kapacita a možnost znovu použití raketoplánu pro opakované cesty do vesmíru.

*Kovové nanokompozity* [110][114] vznikají zabudováním nanosložky (nejčastěji kovových či keramických nanočástic) do kovové matrice. Často se kombinují měkké kovové materiály se silným nanomateriálem (grafenové nanodestičky, diamant,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), čímž se modifikují vlastnosti samotného materiálu. U MMNC dochází ke zvýšení pevnosti, odolnosti vůči vysokým teplotám a otěru, a v neposlední řadě pak také ke snížení hmotnosti. Také MMNC jsou využívány ve vesmírném výzkumu – například titanové nanokompozity (nanosložkou je SiC) našly uplatnění v turbínových motorech raketoplánů.

*Polymerní nanokompozity* [108] využívají polymerní matici, ve které je zabudována nanosložka (často uhlíkové či kovové nanomateriály). PMNC vykazují vysokou pevnost a tuhost a stejně jako předchozí typy i nízkou hmotnost. Oproti MMNC mají dobrou korozní odolnost a odolnost vůči únavě materiálů. Na druhou stranu jsou PMNC omezeny pracovní teplotou (pod přibližně 316 °C). Vlastnosti PMNC jsou řízeny nejen interakcí mezi maticí a nanosložkou, ale silnou roli hraje i přítomnost mezifáze. Jde o přechodovou oblast mezi oběma složkami nanokompozitu. Pro tvorbu požadovaného nanokompozitního systému tak musí být vzato mnoho proměnných. Vzhledem k velmi nízké hmotnosti PMNC jsou i tyto materiály často využívány pro vesmírné aplikace [34]. Navíc je předpoklad, že by správné PMNC mohly odolávat drsným podmínkám ve vesmíru a lépe chránit komponenty raketoplánů.

### 2.5.1 Parylenové nanokompozity

V současnosti jsou parylenové PMNC zkoumány pro použití v mnoha zajímavých aplikacích. Paryleny jsou v popředí zájmu vzhledem ke svým dobrým mechanickým a elektrickým vlastnostem, a proto že jde o konformní vrstvy. Parylenové PMNC jsou připravovány s prakticky jakoukoliv nanosložkou. Výzkum se věnuje používání kovových [115] i keramických [116] nanočástic, nanovláken [117] a dalších.

Stříbrné nanočástice, zabudované v parylenové vrstvě pomocí simultánního magnetronového naprašování, jsou zkoumány například pro svůj vliv na dielektrickou konstantu [118] parylenových PMNC. Výsledné vlastnosti takto dopovaných PMNC závisí na mnoha parametrech – parametry depozice parylenu, způsob inkorporace Ag nanočástic, jejich samotná velikost a procentuální zastoupení a také dříve zmíněná mezifáze. V tomto případě [118] došlo totiž k zabudování nanočástic oxidů stříbra místo zamýšlených Ag nanočástic (zřejmě vlivem vyššího tlaku v aparatuře pro přípravu Parylenu). Nicméně dielektrická konstanta připraveného PMNC systému se lehce zvýšila a je tak předpoklad, že by tyto PMNC mohli být vhodné pro použití například jako hradlové dielektrikum. Dalším příkladem použití stříbrných nanočástic v PMNC je možné využití těchto nanokompozitů pro memristory [115][119] (z anglického *memory resistor*). Přestože tato zařízení předpovídal profesor Leon Chua už v roce 1971, trvalo několik desetiletí, než se tuto myšlenku podařilo převést do praxe. Vzhledem k potenciálu těchto elektronických součástek jde o poměrně zajímavý směr výzkumu. Memristory mají zpravidla strukturu kov-izolant-kov a jejich základní funkcí je schopnost *zapamatovat* si svůj stav i po odebrání napájení. Například dnes po vypnutí počítače musí systém při opětovném zapnutí bootovat data z disku, protože operační paměť je po vypnutí vymazána. Jde o proces energeticky a časově náročný. Memristory si díky své funkci pamatují stav před vypnutím, a tím pádem je opětovné spuštění takového systému rychlejší a méně energeticky náročné. Další zajímavou aplikací memristorů je pak jejich využití při simulacích nervových synapsí v mozku.

Přínosnou aplikací pak může být využití nanovláknových PMNC pro autonomní nositelnou elektroniku, respektive jejich využití pro chytré nanogenerátory. V dnešní době jsou v popředí výzkumu tři přístupy k získání autonomního zdroje energie. Jde o napájení pomocí solární, tepelné nebo mechanické energie. Pro elektroniku nositelnou na těle je nejlogičtější čerpání kinetické/mechanické energie přímo z pohybu lidského těla. [117][120]

### 2.5.2 Stříbrné a měděné nanočástice

Jako nanočástice označujeme částice o průměru mezi  $10^{-9}$  až  $10^{-7}$  metru (1 až 100 nm). Jak už bylo zmíněno výše, se snižujícím se rozměrem materiálu dochází i u nanočástic ke změně jinak konstantních vlastností, což otevírá celou řadu nových potenciálních aplikací [121][122], mimo jiné i možnost detekovat pomocí nanočástic život na jiných vesmírných tělesech [35]. Vlastnosti nanočástic jsou závislé na použitém materiálu (čistý kov, slitina, apod), velikosti, tvaru a krystalografii připravených nanočástic. Tyto parametry jsou silně ovlivňovány samotným principem přípravy a díky tomu lze ze stejného výchozího materiálu získat nanočástice o různých parametrech. [123][124]

Stříbrné nanočástice (Ag NPs, z anglického Nano Particles) mají užitečné vlastnosti, jako jsou dobrá vodivost, chemická stabilita, katalytické či anti-mikrobiální vlastnosti.

Díky tomu jsou Ag NPs často využívány v aplikacích, jako fotovoltaika (solární články [125]), vodivostní aplikace (vodivé inkousty [126]), medicína (kloubní náhrady, hojení ran a kostí [122][127], cílená léčba rakoviny [127] a další).

Měděné nanočástice [128][129] (Cu NPs) mají dobrou elektrickou a tepelnou vodivost, vysokou korozní odolnost a další výhodné vlastnosti. Cu NPs mají obdobné aplikační rozpětí jako Ag NPs a velký zájem je o jejich použití v katalýze [121][129] a podobně jako Ag NPs jsou zkoumány pro svůj vysoký potenciál v medicíně (působení proti rakovině, anti bakteriální účinky, ...).

### 2.5.3 Příprava nanočástic

V současnosti rozdělujeme principy syntéz nanočástic [35][127][128][129] na dvě kategorie, podle toho, jak vznikají:

*Top-down princip* – můžeme se setkat i s označením fyzikální syntéza. Nanočástice zde vznikají z větších celků jejich destrukcí. Do této kategorie patří metody jako mletí, laserová ablace, exfoliace grafitu či naprašování (evaporace-kondenzace).

*Bottom-Up princip* – bývá označován i jako chemická syntéza. Nanočástice vznikají z menších stavebních jednotek, zpravidla atomů, molekul nebo iontů. Jde o metody sol-gel, elektrochemické a mnohé další, ale nejčastěji jde o prostou redukci kovových nanočástic z roztoků jejich anorganických solí. K redukci se používají mnohdy i nebezpečná redukční činidla (například borohydrid sodný či polyvinylpyrrolidon) a takto připravené nanočástice mají tendenci rychle agregovat do větších celků, což vede ke ztrátě jejich unikátních vlastností. Proto se používají stabilizační činidla, která mají za úkol zabraňovat, nebo zpomalovat agregaci nanočástic. Mezi taková činidla patří například už zmíněný polyvinylpyrrolidon či polyetylglykol. Vzhledem k nebezpečnosti chemikálií používaných pro redukci i stabilizaci nanočástic, je zejména pro specifické aplikace (medicína), vhodný výzkum alternativních způsobů, jak bránit agregaci nanočástic. Jednou z možností může být tzv. zelená syntéza. Jde principiálně o bottom-up proces přípravy nanočástic, kdy k syntéze dochází vlivem působení živých organismů (bakterie, houby, rostlinné extrakty a další). Právě při použití rostlinných extraktů může redukční extrakt sloužit zároveň jako stabilizační činidlo. [128] Dalším možným přístupem je pak tvorba nanočástic pomocí plazmatického výboje. Jde opět o bottom-up proces, tedy výboj působí na anorganický roztok prvku, který chceme syntetizovat. Plazmatický výboj může působit na povrch kapaliny [130][131] nebo může být generován přímo v kapalině. Syntéza nanočástic pomocí generace plazmatického výboje v objemu kapaliny je součástí této práce.

## 2.6 Charakterizace nanočástic

Mimo již zmíněné metody SEM a XPS, lze pro charakterizaci nanočástic využívat nespočet dalších metod. Mezi často používané metody patří dynamický rozptyl světla (dále DLS) pro stanovení velikosti připravených částic a spektroskopie v ultrafialové a viditelné (dále UV-VIS) oblasti spektra.

### 2.6.1 Dynamický rozptyl světla

Technika DLS umožňuje neinvazivní měření velikostí a distribuci velikosti molekul a částic v roztocích. Typickým příkladem aplikací je charakterizace proteinů, polymerů, koloidů, molekul a částic s rozlišením od 1 nm až do sub-mikronových velikostí.

Principem metody je ozáření vzorku laserem, který je díky přítomnosti v kapalině obsažených částic rozptylován. Měřena je intenzita rozptýleného světla v čase. Částice v roztoku konají Brownův pohyb a podle toho, jak se částice pohybují vůči detektoru, se může frekvence rozptýleného záření snižovat nebo zvyšovat. Obecně platí, že pro rychleji se pohybující částice se rychleji mění i intenzita rozptýleného záření. Ta je tedy na pohybu sledovaných částic přímo závislá a pohyb těchto částic je ovlivněn třemi faktory: *teplotou* (čím vyšší teplota, tím rychlejší je pohyb částic), *viskozitou rozpouštědla* (s rostoucí viskozitou rozpouštědla klesá pohyblivost systému) a *velikostí částic* (čím větší je částice, tím menší je její pohyblivost). Při měření je udržována konstantní teplota a viskozita prostředí a díky tomu je změna intenzity rozptýleného záření přímo úměrná velikosti sledovaných částic. [132][133]

### 2.6.2 UV-VIS spektroskopie

UV-VIS spektroskopie je nedestruktivní technika, založená na interakci elektromagnetického záření s analyzovaným roztokem. Měříme míru zeslabení použitého záření po jeho průchodu sledovaným materiálem (často roztokem) = transmitance, respektive můžeme získat míru absorbance, tedy schopnosti zkoumaného vzorku absorbovat použité záření, které následně indukuje změny energetických stavů zkoumaných látek.

UV-VIS spektrometry pokrývají měření v částech spektra ultrafialové (170 nm až 380 nm) a viditelné (380 nm až 780 nm) oblasti. Pro UV oblast se jako zdroj záření používá například deuteriová výbojka. Pro viditelnou oblast spektra lze použít žárovku se žhaveným wolframovým vláknem. Za zdrojem záření je zařazen monochromátor, díky kterému získáme možnost vyselektovat záření požadované vlnové délky. Následně záření prochází kyvetou s analytem. Pro viditelnou oblast lze použít plastové či skleněné kyvety, ale pro měření v UV oblasti je třeba použít křemenných kyvet. Prošlé záření následně dopadá na detektor, kterým může být fotonásobič, polovodičové diody atd. [133][134]

Zajímavou informací, kterou lze z měření UV-VIS získat, je hodnota energie zakázaného pásu ( $E_g$ ).  $E_g$  u polovodičů popisuje energii potřebnou k vybuzení elektronu z valenčního pásu do pásu vodivého a přesné určení  $E_g$  je zásadní při předpovídání fotofyzikálních a fotochemických vlastností polovodičů.  $E_g$  se mění s velikostí, a proto je jeho hodnota u nanočástic odlišná od objemových materiálů. To umožňuje přizpůsobení absorpčních a emisních charakteristik pro nanomateriály na míru. [135][136]

## 2.7 Titan a jeho vlastnosti

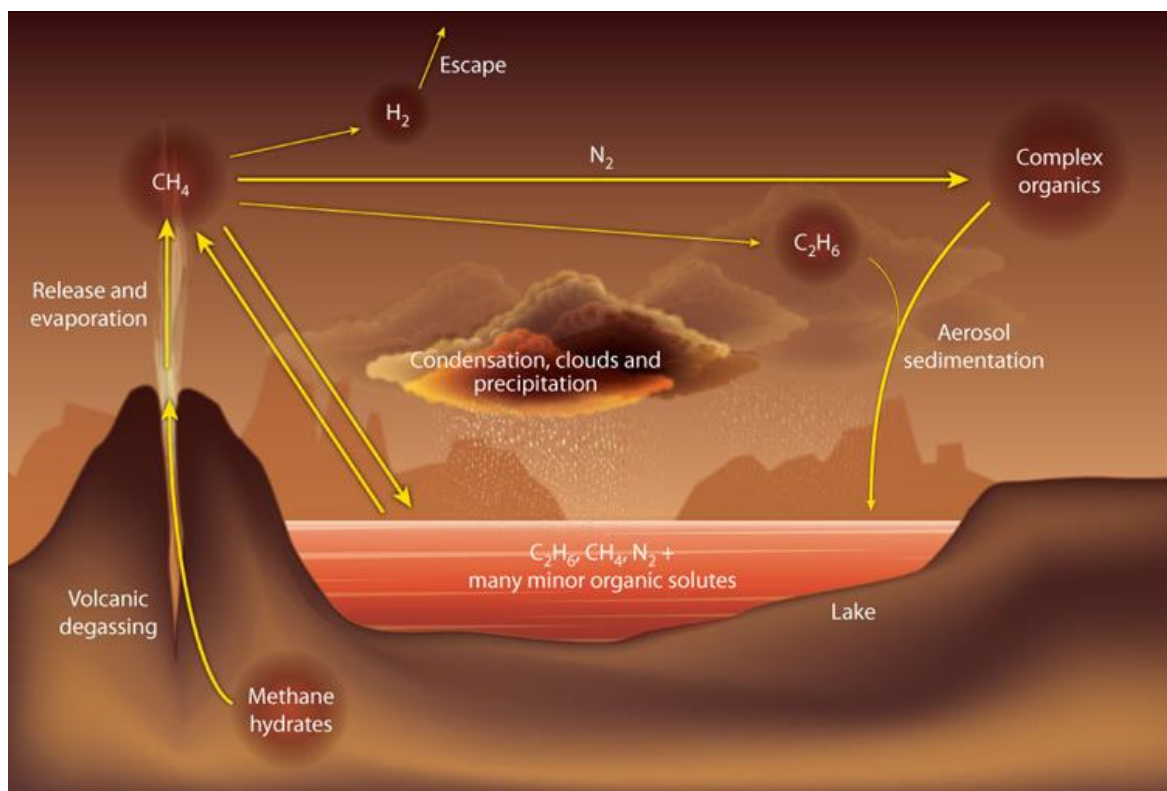
Titan je největším měsícem planety Saturn a jeho atmosféra je velmi podobná té, jakou měla naše Země před tím, než se na ní začal formovat život, jak jej známe dnes. Co se týče složení, skládá se atmosféra z dusíku (přibližně 95 %) a metanu (přibližně 5 %). Ve stopovém množství je v ní také obsažen vodík a jiné, na uhlík a dusík bohaté, látky. Možná je i přítomnost stopových množství vody a kyslíku. Voda je na povrchu Titanu přítomna, jelikož zde však teplota klesá k hodnotám okolo 94 K (-180 °C), vyskytuje se ve svém pevném skupenství a je



velmi pevná. Voda na povrchu Titanu hraje podobnou roli jako kámen a láva na Zemi. Jako láva se přítomná voda chová při vulkanické/kryovulkanické činnosti. [22][23][137] Jednou z teorií, kterou podporují nedávná měření pomocí sondy Cassini a modulu Huygens, je také existence podpovrchového oceánu, kde je voda skutečně v kapalném stavu, a to díky příměsi amoniaku. [138][139] Bližší informace o atmosféře Titanu jsou rozebrány v kapitole 2.7.3

Podobně jako na Zemi je povrch Titanu zbrzděn přítomností řek a jezer, která zde tvoří kapalné uhlovodíky jako metan a etan (tedy hlavní složky zemního plynu). Tyto plyny tvoří také dříve zmíněná oblaka, ze kterých kapalné uhlovodíky občas prší podobně jako voda na Zemi. [140][141] Titan má tedy svůj vlastní oběhový cyklus, který je srovnatelný s vodním cyklem na Zemi [142] (viz Obr. 23). Povrch je dále pokryt rozsáhlými dunami tvořenými tmavými zrny uhlovodíků a struktura těchto útvarů se podobá dunám pozorovaným na pouštích na Zemi. [137][140][143] [144]

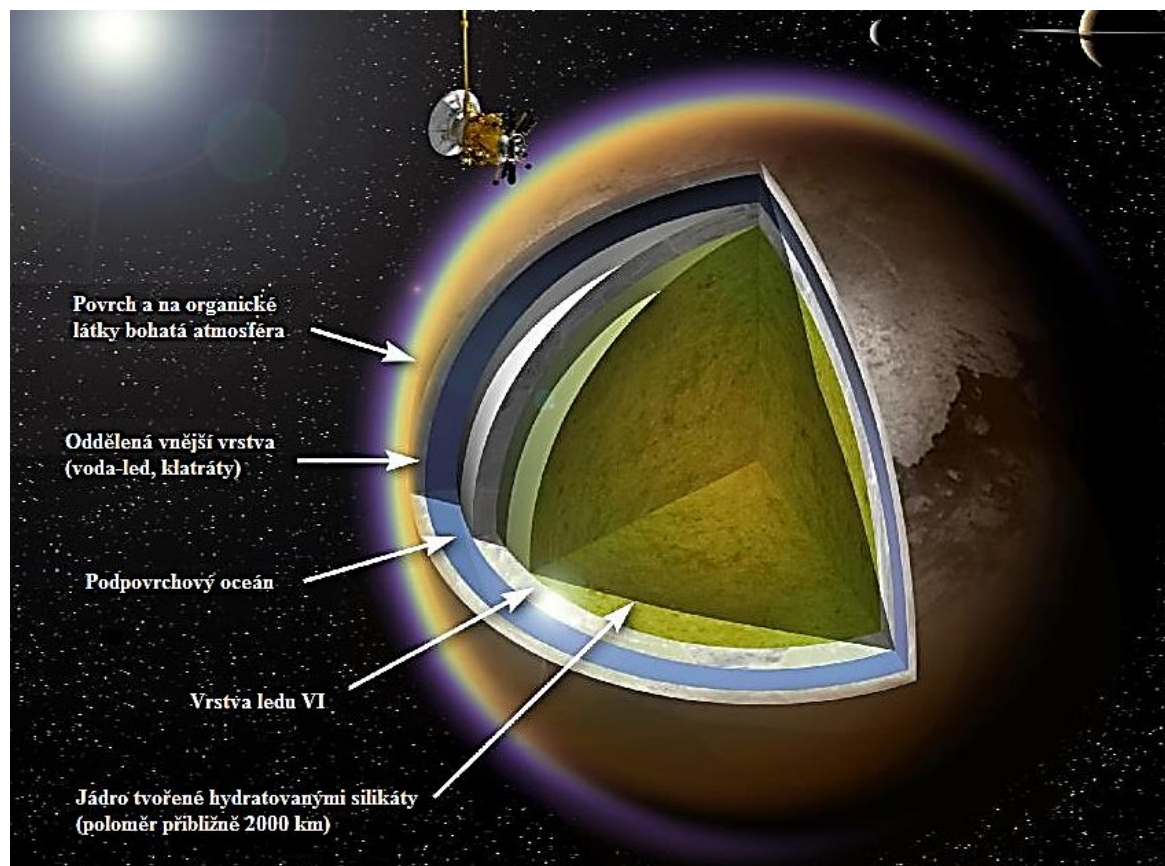
Na základě pozorování a měření pomocí sond byl vypracován pravděpodobný model struktury Titanu. Ta je plně diferencovaná, jak je znázorněno na modelu (Obr. 24), a téměř 78 % hmoty Titanu je tvořeno pevným, hustým jádrem ze směsi hydratovaných silikátů. [145][146][147] Husté jádro je od vnějších slupek odděleno vrstvou tvořenou modifikací ledu označovanou VI, která se tvoří při tlacích přes 1 GPa. [148][149] Další vrstvou je pravděpodobně podpovrchový vodní oceán, nad nímž se rozkládá vnější vrstva ledu v různých modifikacích a samotný povrch. [147][149][150]



Obr. 23: Metanový cyklus na Titanu [142]

Analogicky s Měsícem planety Země, vykazuje Titan vůči Saturnu vázanou rotaci. Tedy za stejnou dobu, za jakou Titan oběhne kolem Saturnu, se otočí i kolem své osy a zůstává k Saturnu přivrácen stále stejnou polokoulí. Zemský Měsíc se kolem své osy otočí přibližně za 29 a půl

dne, zatímco cesta Titanu kolem Saturnu trvá přibližně 15 dní a 22 hodin. Stejně tak dlouho trvá na Titanu jeden jeho den. Podobně jako u Měsíce, můžeme pozorovat u Titanu jev zvaný librace, kdy se v závislosti na orbitě ukazuje větší procento povrchu přivrácené strany satelitu. Toto je způsobeno jeho pomalou oscilací. [151][152]



Obr. 24: Model struktury Titanu [153]

Díky vlastnostem atmosféry Titanu (kapitola 2.5.3) bylo mnoho informací zjištěno či potvrzeno až díky sondám Voyager I, Voyager II a zejména pak sondě Cassini s jejím atmosférickým modulem Huygens. Přehled dalších charakteristických vlastností Titanu a jejich srovnání se Zemí je uveden v Tab. 4.

Tab. 4: Přehled a srovnání vlastností Titanu a porovnání se Zemí [154][155]

Charakteristika	Titan	Země
Vzdálenost od slunce	9,5 a.u.	1 a.u.
Poloměr	2 574,7 km	6 371,0 km
Hmotnost	$1,35 \cdot 10^{23}$ kg	$5,97 \cdot 10^{24}$ kg
Hustota	$1,88 \text{ g/cm}^3$	$5,52 \text{ g/cm}^3$
Tlak na povrchu	$1,5 \cdot 10^5$ Pa	$1 \cdot 10^5$ Pa
Gravitační zrychlení na povrchu	$1,35 \text{ m/s}^2$	$9,81 \text{ m/s}^2$
Průměrná teplota na povrchu	94 K (-180 °C)	287 K (13,85 °C)
Doba oběhu kolem Slunce	30 let	1 rok

### 2.7.1 Sondy Voyager I a II

Sondy Voyager I a II, původně patřící pod program Mariner (Mariner 11 a Mariner 12), byly vypuštěny na podzim roku 1977. Díky závadě byl Voyager II vypuštěn o dva týdny dříve než Voyager I. Přesto se, díky kratší trase, dostal blíže k Jupiteru, první planetě na své dlouhé cestě, jako první. Kolem Saturnu proletěl Voyager I na podzim roku 1980. Jeho sesterská sonda pak v létě 1981. Poté, co Voyager I objevil hustou atmosféru Titanu, byla jeho dráha lehce pozměněna, aby došlo k bližšímu prozkoumání, přestože tím sonda přišla o možnost dosáhnout Pluto. Díky tomu prolétla sonda Voyager I 12. listopadu 1980 kolem Titanu ve vzdálenosti pouhých 6500 km. Po průletu kolem Saturnu se pomyslná společná cesta obou sond rozdělila. Zatímco Voyager I pokračoval od Saturnu pryč ze Sluneční soustavy, sonda Voyager II pokračovala dále k Uranu a Neptunu, čímž se stala jedinou lidmi vyrobenou sondou, která zkoumala tolik planet. V současnosti již obě sondy opustily Sluneční soustavu a předpokládá se, že energie v generátorech dojde do roku 2025. Mezi vybavení na jejich palubě patří například ultrafialový spektrometr, detektor nízkenergetických částic, detektor kosmického záření, kamerový systém a další. [156][157][158]

### 2.7.2 Sonda Cassini s modulem Huygens a jejich vybavení

Sonda Cassini s přistávacím modulem Huygens [150] se na svou dráhu vydala na podzim roku 1997. Cesta jí trvala 7 let a pro urychlení cesty prodělala několik gravitačních zrychlení (kolem Venuše a Země). Cílem sondy Cassini bylo zkoumat Saturn, jeho magnetosféru, prstence a měsíce. Doposud se například díky sondě Cassini podařilo potvrdit existenci jezer, či dokonce moří tekutých uhlovodíků a významným objevem bylo také zkoumání chování Titanu ve chvíli, kdy se dostane mimo vliv magnetosféry Saturnu a jeho atmosféra je vystavena přímému vlivu slunečního větru. Přistávací modul Huygens byl určen výhradně pro studium Titanu. Díky analýze jeho téměř dvou a půl hodinového sestupu atmosférou se podařilo identifikovat nejen složení atmosféry. Modul nesl na palubě šest přístrojů, s jejichž pomocí prováděl analýzy. Fyzikální a elektrické vlastnosti atmosféry byly měřeny pomocí Huygens Atmospheric Structure Instrument (HASI). [159][160] Pomocí Doppler Wind Experiment (DWE) byla měřena rychlost větru. Descent Imager/spectral Radiometer (DISR) byl použit pro spektroskopická měření (ve viditelné i infračervené oblasti) a zkoumání povrchu před přistáním. [161] Aerosol Collector and Pyrolyser (ACP) sbíral vzorky částic aerosolů, pyrolyticky je rozkládal a poté je transportoval do hmotnostního spektrometru s plynovou chromatografií (Gas Chromatograph Mass Spectrometer = GCMS), kde byly tyto částice analyzovány. [162] Posledním systémem modulu Huygens byl Surface-Science Package (SSP). Ten se skládá z řady senzorů, které byly určeny pro studium vlastností povrchu v čase sestupu sondy na povrch Titanu. [163]

### 2.7.3 Atmosféra Titanu a tholiny

Současná znalost složení atmosféry a struktury Titanu vychází převážně z poznatků získaných díky výzkumným sondám. Jak je již zmíněno výše, je atmosféra Titanu složena převážně z dusíku, metanu a může se objevovat velmi malé procento dalších uhlovodíků a vodíku. [22][23] Díky nízké gravitaci se atmosféra Titanu rozpíná až do výšky 600 km [137]. Stejně jako na Zemi, se také lze na Titanu setkat s obdobou skleníkového efektu. Průměrná teplota na

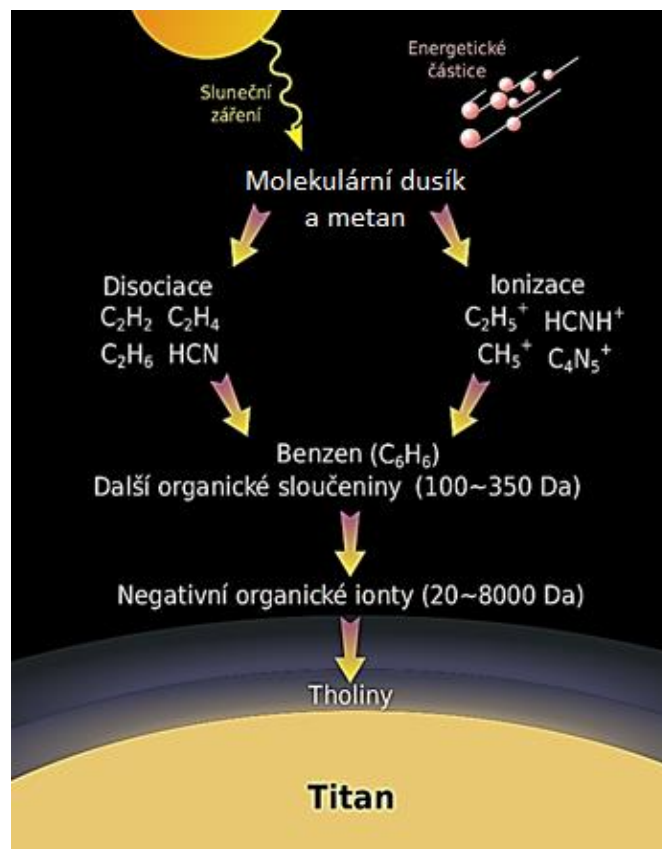
povrchu Titanu je 94 K (viz Tab. 5), ovšem ve stavu tepelné rovnováhy by měla být teplota při povrchu teoreticky nižší. Právě díky skleníkovému efektu způsobovanému především metanem a vodíkem v atmosféře dochází k oteplování povrchu přibližně o 21 K. Protichůdným procesem, tzv. antiskleníkovým efektem, pak dochází k ochlazení o přibližně 9 K. Toto je způsobeno nebývale hustou atmosférou chránící Titan před dopadajícím slunečním zářením a k povrchu tak doputuje přibližně pouze 10 % slunečního záření. Obdobně se na Zemi chová ozonová vrstva. Výsledkem je tedy povrch Titanu s teplotou o přibližně 12 K vyšší, než by byla v případě, že by Titan atmosféru neměl. [164]

Tab. 5: Atmosféra Titanu a porovnání s atmosférou Země [22][23][164][165][166]

Charakteristika	Titan	Země
Složení atmosféry	N <sub>2</sub> 95-98 % CH <sub>4</sub> 1,8-5,0 % H <sub>2</sub> 0,1-0,2 % CO 0,005 % na uhlík bohaté příměsi	N <sub>2</sub> 78 % O <sub>2</sub> 21 % Ar 1 % Další plyny
Mraky a déšť	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O
Skleníkový efekt	N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub>

Jak bylo již uvedeno výše, obsahuje atmosféra Titanu i složitější uhlovodíky známé jako tholiny. [141] Tholiny jsou látky zkoumané již od doby, kdy jejich existenci objevili Sagan a Khare. [167] Jejich původ začíná již v nejsvrchnějších vrstvách atmosféry Titanu, kde jsou dusík a jednoduché uhlovodíky bombardovány slunečním zářením a vysokoenergetickými částicemi ze Saturnovy magnetosféry (Titan sám magnetosféru nemá). Tholiny jako takové pak vznikají prostou koagulací polymerních polyaromatických uhlovodíků (Obr. 25). V zemské atmosféře nebyl přirozený vznik tholinů pozorován, protože vlivem přítomného kyslíku okamžitě oxidují. Vzhledem k oběžné dráze Titanu nastávají také situace, kdy se Titan vyskytuje mimo magnetosféru své domovské planety. Tehdy je atmosféra vystavena přímému dopadu slunečního záření. Pod pojmem tholin si nelze představit jednu, jasně definovatelnou sloučeninu. Složení těchto organických aerosolů, jak by bylo vhodnější je popsat, se různí na základě vstupních parametrů, jakými jsou vstupující látky, energie částic je tvořících a další. Na těchto parametrech je pak z části závislá také barva, která se může různit od žluté po načervenalou, nejčastěji je pak pozorována barva podobná okrové. Dochází tedy k růstu od jednoduchých organických látek (acetylen, HCN a další) a iontů, přes benzen (ten se díky pí vazbám podílí na absorpci UV záření v atmosféře) a jiné složitější aromatické uhlovodíky až k již zmiňovaným tholinům. [167][168][169][170][171][172][173][174][175]

Přítomnost metanu je pro Titan velmi důležitá. Jelikož se ale reakcemi v horních vrstvách atmosféry při tvorbě etanu a následně složitějších molekul (tholinů) spotřebovává, je pro zachování rovnováhy třeba jeho množství nějakým způsobem doplňovat. Existence podpovrchového vodního oceánu doplňování metanu vysvětluje. [137][138][139] Podle měření je podpovrchový oceán obohacen amoniakem a dle jedné z teorií by měla voda vztlakem stoupat k povrchu, přičemž se z ledové krusty uvolňuje právě metan. Další teorií je pak také doplňování metanu v atmosféře pomocí kryovulkanické činnosti [142][176] (viz Obr. 23).



Obr. 25: Vznik tholinů v atmosféře Titanu [177]

## 2.8 Simulace chemických procesů v atmosféře Titanu

Dnes se simulací atmosféry Titanu, respektive reakcemi ve směsích dusíku a metanu, zabývá mnoho publikací. Ty jsou zaměřeny nejen na přímou laboratorní simulaci a detekci vznikajících sloučenin, ale také na simulace prováděné pomocí modelových výpočtů. V případě laboratorních simulací se využívá různých elektrických výbojů, které simulují přísun částic ze Saturnovy magnetosféry, slunečního větru a blesků v nižších vrstvách atmosféry Titanu. [178][179]. Ty ale přesto doposud nebyly spolehlivě prokázány. [180] Jsou i práce zabývající se přípravou modelů uvažujících především fotochemické reakce vedoucí k nepřehlednému množství reakcí probíhajících zejména v horních vrstvách atmosféry Titanu. [181][182] Mezi další zkoumané přístupy patří výzkum reakcí indukovaných elektrony [183], nebo reakce iniciované zářením [184][185].

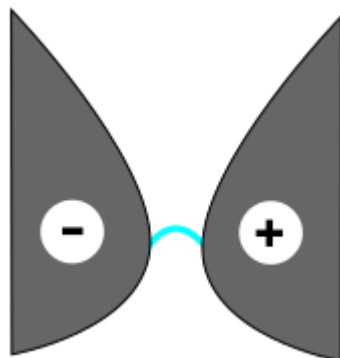
Nejčastěji jsou využívány výboje doutnavé, korónové, radiofrekvenční, mikrovlnné či dielektrický bariérový výboj. Obvykle se pro tyto experimenty používá plynná směs  $N_2-CH_4$ , kdy jsou pomocí různých analytických metod studovány produkty proběhlých chemických procesů provázejících interakci plynné směsi s výbojem. V daném systému může probíhat nespočet reakcí, neboť dochází k disociaci molekul za vzniku nejrůznějších radikálů a atomů, které mohou dále reagovat a tvořit komplexnější sloučeniny. Navíc jsou tvořeny různými mechanismy zahrnujícími reakce mezi neutrály, radikály, metastabily, ionty a v neposlední řadě i stěnami použitého reaktoru.

## 2.9 Typy používaných výbojů

Pro dosavadní výzkumy simulující děje probíhající v atmosféře Titanu je používáno izotermických (obloukový výboj, laserem indukované plazma) [186] i neizotermických výbojů (doutnavý výboj, dielektrický bariérový výboj, korónový výboj, mikrovlnný výboj, radiofrekvenční a další). [187] Já se ve své práci se zaměřuji na doutnavý výboj za atmosférického tlaku, neboť ten je v našich experimentech používán nejčastěji.

### 2.9.1 Doutnavý výboj za atmosférického tlaku

Používaná geometrie elektrod je primárně určena pro generaci klouzavého elektrického obloukového výboje. Vzhledem k podmínkám, ve kterých vzniká výboj generovaný v rámci zde popisovaného výzkumu, zde výboj neklouže, ale hoří jako stacionární doutnavý výboj v nejužším místě mezi elektrodami (viz Obr. 26). Doutnavý výboj je příkladem neizotermického plazmatu. Konstrukce je tvořena dvojicí hyperbolických elektrod, kdy ze spodu je vháněn pracovní plyn. Po přiložení pracovního napětí (řádově stovky až tisíce voltů) dochází k průrazu a zapálení výboje v místě, kde je mezi elektrodami nejmenší vzdálenost. V případě, že by se systém choval jako klouzavý výboj, byl by plazmový kanál hnán ve směru proudícího plynu. Ve chvíli, kdy by došlo k přetržení plazmatického vlákna, se přeruší dočasně vzniklý elektrický obvod a na elektrodách opět začne narůstat napětí, až dojde k dalšímu průrazu a cyklus se neustále opakuje. [188][189]



Obr. 26: Stacionární doutnavý výboj mezi obloukovými elektrodami

## 2.10 Metody pro charakterizaci simulované atmosféry

Experimentálně simulovanou atmosféru Titanu a v ní vznikající produkty je vhodné řádně charakterizovat. Toho lze dosáhnout sledováním vlastností generovaného plazmatu a chemického složení vznikajících produktů.

### 2.10.1 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie (dále OES) [190][191] je základní metodou používanou pro charakterizaci plazmatu. Prvním ze dvou z hlavních důvodů pro její široké využití je univerzalita, neboť s ní lze charakterizovat nízkotlaké i vysokotlaké plazma. Dalším důvodem je, že se jedná o neinvazivní metodu, která zkoumané plazma nijak neovlivňuje.

Tato metoda je založena na registraci fotonů vzniklých přechody valenčních elektronů z vyšších elektronových hladin do nižších stavů. Měříme se tedy zářivá deexcitace atomů, molekul nebo

iontů, ke které dochází právě v důsledku přechodů elektronů. Emisní spektrum atomů vykazuje čárový charakter a klasicky platí, že polohy čar ve spektru udávají složení plazmatu (kvalita) a intenzity čar udávají kvantitativní zastoupení prvků v plazmatu. Mimo atomových emisních spekter lze zaznamenat i spektra pásového charakteru. Vzhledem ke složitosti molekulových spekter se vyhodnocování zpravidla omezuje na dvouatomové molekuly, v jejichž elektronově-vibračně-rotacním spektru (v UV-VIS) lze pozorovat jemnou rotační strukturu. Výsledkem je informace o emitovaném záření, energetických hladinách studovaných látek a teplotě systému (teplota rotační, vibrační, elektronová a neutrálního plynu). Jelikož se jednotlivá molekulární spektra rozkládají v širokém rozmezí vlnových délek a navíc se vzájemně překrývají (mezi sebou i s atomovými spektry), je většinou vhodné použít pro stanovení složení plazmatu i dalších analytických metod. Často užívanou metodou je například hmotností spektroskopie. [192]

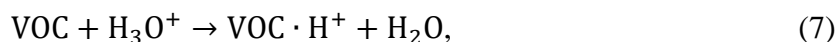
Záření, které je generováno výbojem, je přiváděno do spektrometru křemenným optickým kabelem přes optické filtry (ty zabraňují zobrazování spekter vyšších řádů) a následně na vstupní šterbinu. Intenzitu propouštěného světla je možné regulovat pomocí vertikální masky umístěné před samotnou šterbinou a šířkou samotné šterbiny. Světlo pak prochází skrze soustavu sférických zrcadel a rozkládá se na mřížce (grid). Mřížky jsou různého zpracování a důležitým parametrem, který se u nich sleduje je počet čar na mm (line/mm), který určuje výslednou citlivost a rozlišení spektrometru. Obecně platí, že čím větší je hodnota čar/mm, tím je lepší rozlišení spektrometru. Standardně je používána hustota čar mřížek od 300 čar/mm (přehledová spektra). Ty jsou vyráběny klasicky (rytím). Takto jsou vyráběny mřížky do hodnoty 1200 čar/mm. Holografické mřížky mohou mít hodnoty vyšší. Po rozložení světla na mřížce je signál detekován na detektoru, kterým může být fotonásobič, či CCD (Charge-Coupled Device) detektor, který zaznamenává náraz celé výsledné spektrum.

### 2.10.2 Hmotnostní spektroskopie s ionizací přenosem protonu

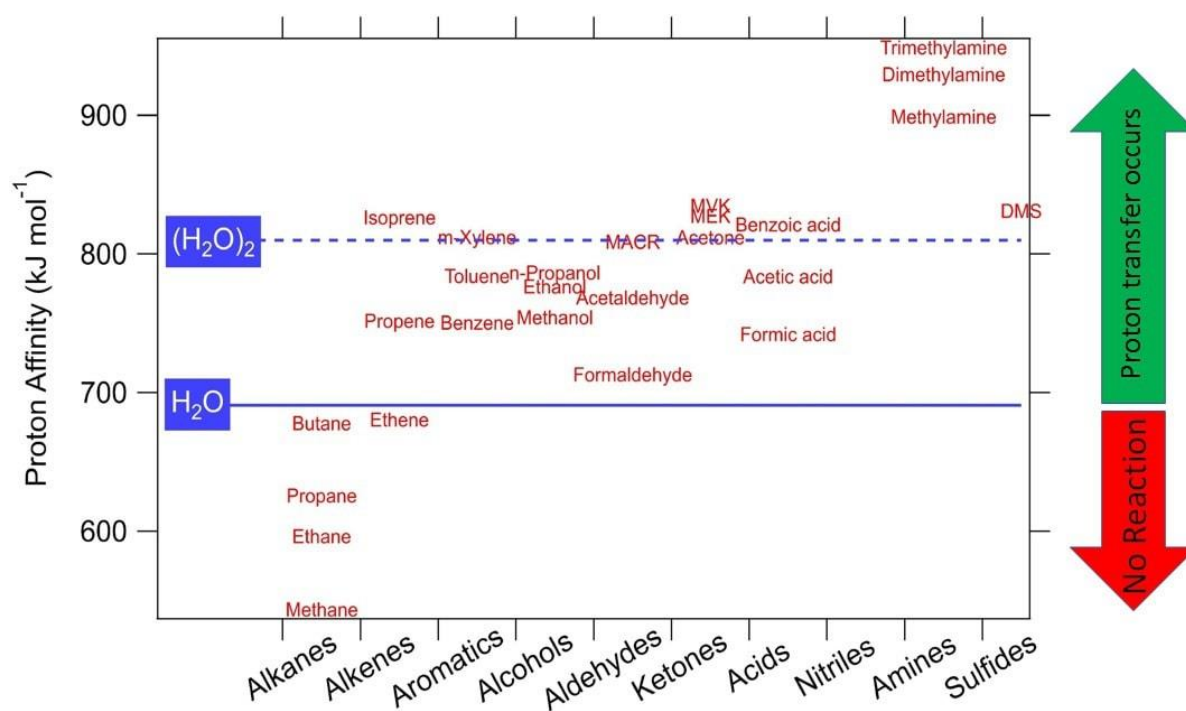
Jedná se o metodu vyvinutou na Univerzitě v Innsbrucku na počátku 90. let. [193][194][195] Ukázala se být velmi užitečnou při kvantitativním i kvalitativním stanovení těžkých organických látek (VOC – volatile organic compound) v reálném čase i ve stopových množstvích (pptv) plynů. Metoda již našla uplatnění v široké škále oborů: při výzkumu životního prostředí, výzkumu živých systémů, medicíně a dalších. Metoda PTR-MS (z anglického *Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry*) umožňuje měření v reálném čase s vysokou citlivostí, rychlou časovou odezvou a nevyžaduje předúpravu či separaci vzorků. Přístroj pracuje na principu chemické ionizace s přenosem náboje na plynný vzorek uvnitř driftové trubice. K přenosu protonu dochází na základě rozdílné protonové afinity, tedy proton přejde při srážce jen na molekulu s vyšší protonovou afinitou. Jako ionizačních částic je zde obvykle užíváno  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů, které iontový zdroj produkuje z vody pomocí doutnavého výboje s dutou katodou. Principiálně lze využívat i jiné lehce ionizovatelné sloučeniny s nízkou protonovou afinitou, ale využití  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů má několik výhod. Za prvé, při analýze vzduchu je nespornou výhodou, že iont  $\text{H}_3\text{O}^+$  nereaguje s žádnou z hlavních složek vzduchu, proto u této metody při analýze ovzduší nedochází k naředění analytu, což vede k výše zmíněné výjimečné citlivosti. Dále jde o měkkou ionizační techniku, tedy nedochází k nadměrné fragmentaci analytu a tím k nezanedbatelnému zjednodušení výsledných spekter. Limitací metody PTR-MS

je především neschopnost detekovat látky s nižší protonovou afinitou, než má voda ( $\text{H}_2\text{O}$  má vyšší protonovou afinitu; viz Obr. 27). Dále tato metoda není schopna rozlišit izomery, v případě látek o stejné hmotnosti pak často k rozlišení nestačí ani analyzátor doby letu (TOF – time of flight).

Hmotnostní spektrometrie je hojně využívanou analytickou metodou, často založenou na působení magnetického a elektrického pole na nabitě částice (například pomocí kvadrupólového analyzátoru). Ty jsou separovány v závislosti na poměru jejich hmotnosti a náboje ( $m/z$  parametr). Analyt v driftové trubici nejprve interaguje s dodávanými  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionty (rovnice XY) a produkty následně vlétají do prostoru analyzátoru.



V této práci je vzorek separován pomocí TOF analyzátoru. Na vstupu do analyzátoru dojde k urychlení iontů pomocí energetického pulzu a následně dojde vlivem hmotnosti iontů k jejich separaci. Přestože je iontům na začátku analyzátoru udělena stejná kinetická energie, bude postupem času docházet k většímu zpomalení u větších, hmotnějších iontů. Tímto tedy dojde k separaci jednotlivých iontů na základě doby přiletu na detektor, kdy těžší ionty cestují k detektoru pomaleji než lehčí ionty.



Obr. 27: Protonové afinity nejběžnějších VOC [195]



### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální práce byla převážně věnována přípravě a charakterizaci tenkých parylenových vrstev pomocí CVD techniky. Byly připraveny parylenové vrstvy různých tloušťek na zkušební substráty. Jedna část vzorků byla vystavena působení simulované atmosféry Titanu, tedy směsi plynů, které reagovaly s elektrickým výbojem za vzniku radikálů a záření. Druhá část sloužila jako reference pro porovnání možné změny vlastností připravených vrstev. Vzorky byly následně charakterizovány pomocí dostupných analytických metod. Topografie, odolnost a vlastnosti samotných vrstev byly zkoumány pomocí metod profilometrie, nanoindentace, SEM, AFM a FTIR ATR. Produkty vznikající v simulované atmosféře Titanu za laboratorní teploty byly zkoumány pomocí PTR-MS.

Ve druhé části experimentální práce byla prováděna syntéza kovových nanočástic z roztoků anorganických solí pro pozdější přípravu nanokompozitních parylenových vrstev. Charakterizace těchto částic proběhla pomocí dostupných analytických metod. Jednalo se o charakterizaci pomocí UV-VIS spektroskopie, dynamického rozptylu světla, rentgenové fotoelektronové spektroskopie a skenovací elektronové mikroskopie.

#### 3.1 Používané substráty pro depozici Parylenu C

V předchozím výzkumu [97] byly často vedle klasického křemíkového waferu, používány i substráty jako sklo, kovové plechy a polypropylenová folie. Sklo se typicky používalo pro kolorimetrická měření a hodnocení barevné změny po vystavení deponovaných vrstev různým podmínkám a záření. Kovové plechy byly používány pro hodnocení odolnosti parylenových vrstev proti korozi (testy v solné komoře) a polypropylenová fólie s vrstvou parylenu byla používána pro měření bariérových vlastností pomocí měření propustnosti kyslíku OTR (Oxygen transmission rate).

Vzhledem k rozměrům komory pro simulaci atmosféry Titanu, byla v této práci omezena volba použitelných substrátů na křemíkové wafery o maximální velikosti 10x10x0,6 mm (SUMCO corporation C126-001). Wafery byly před samotnou depozicí čištěny destilovanou vodou, etanolem a následně sušeny tlakovým vzduchem.

#### 3.2 Aparatury pro přípravu parylenových vrstev

Jako prekurzor byl použit komerčně dostupný dimer a parylenové vrstvy (Parylen C), jež byly připraveny pro experimenty, byly deponovány na komerční aparatuře Labcoater 2 (PDS 2010) od firmy Specialty Coating Systems, dostupné na Středoevropském technologickém institutu v Brně (CEITEC VUT). Část prvotních experimentů, byla provedena na experimentální aparatuře na Fakultě chemické, VUT, která je v současnosti upravována za účelem zvýšení efektivity a opakovatelnosti depozice. Návrhy na zlepšení stávající experimentální aparatury jsou popsány v kapitole 3.3.2.

##### 3.2.1 Aparatura Labcoater 2 (PDS 2010)

Stejně jako ostatní depoziční zařízení pro přípravu parylenových vrstev pracuje i Labcoater 2 (PDS 2010) na klasickém Gorhamově principu a je schopna připravit vrstvy s velmi dobrou opakovatelností a díky rozměrům komory 30,5 x 30,5 cm je schopna pojmout velké množství vzorků. Umožňuje použít navážku dimeru až 172 g, ale standardně se používají navážky menší.

Navážka prekurzoru byla zvolena na základě dlouhodobé zkušenosti operátora a experimentálních testů na aparatuře Labcoater 2. Poměr je takový, že na 1  $\mu\text{m}$  tloušťky vrstvy je třeba přibližně 1 gram prekurzoru. Podmínky depozice Parylenu C pomocí komerční aparatury jsou uvedeny v Tab. 6.

Tab. 6: Podmínky depozice Parylenu C

Požadovaná tloušťka	Navážka prekurzoru	Teplota vypařovačla (°C)	Teplota pyrolytické trubice (°C)	Hodnota tlaku (Pa)
2 $\mu\text{m}$	2 g	175	690	1,6
5 $\mu\text{m}$	5 g	175	690	1,6

Nastavená hodnota tlaku (1,6 Pa) pak udává, jaký tlak byl pro depozici v komoře udržován. U komerční aparatury je toho docíleno pomocí přerušovaného ohřevu prekurzoru, respektive jeho diskontinuálního odpařování pro udržení nastavené hodnoty tlaku v komoře.

### 3.2.2 Experimentální aparatura na Fakultě chemické, VUT

Experimentální aparatura na přípravu parylenových vrstev je na Fakultě chemické, VUT přítomna od roku 2013 a její původní popis je v diplomové práci, na jejímž základě byla aparatura postavena. [196] Model původního návrhu je na Obr. 28. Vzhledem ke špatné opakovatelnosti depozic, snaze o optimalizaci primárního vypařování prekurzoru Parylenu C a aplikacím experimentálně nabytých poznatků, prošla aparatura od svého vzniku řadou úprav, na kterých se neustále pracuje. Navrhovaná úprava aparatury je vidět na Obr. 29 – Obr. 31. Na Obr. 32 je zobrazen současný stav experimentální aparatury.

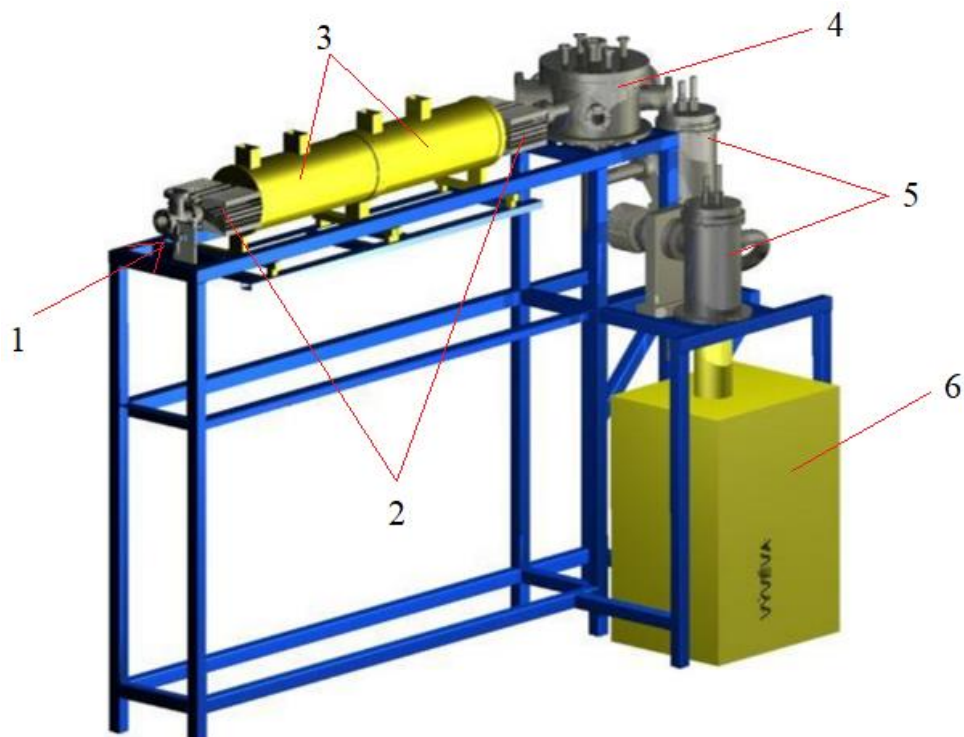
V první řadě bylo upuštěno od čerpání difúzní vývěvou. Vzhledem k tomu, že pro samotný proces je vyžadován tlak v řádu jednotek Pa, bylo nakonec ponecháno jen čerpání pomocí primární rotační olejové vývěvy, která pro dosažení potřebného tlaku a jeho regulaci plně dostačuje. Jelikož je difúzní vývěva stále součástí aparatury, je vyobrazena i na modelech upravené aparatury. Dále byla odstraněna jedna ze dvou pecí na pyrolytické trubici – pro efektivní pyrolýzu prekurzoru se ukázala jedna pec jako plně dostačující. Odstraněny byly také chladicí elementy mezi pyrolytickou komorou a depoziční komorou. Do depoziční komory byl naopak přidán blokující prvek, který je umístěn u vstupu pyrolytické trubice do komory a zabráňuje možnému ohřevu substrátu prostřednictvím radiačního přenosu z pyrolytické části. V neposlední řadě byly dostupné plochy aparatury (kde to bylo principiálně možné) opatřeny ohřevem přes tepelné elementy omotané kolem dostupných armatur. Při prvotních depozicích totiž docházelo k silnému zanášení nevyhřívaných prostor aparatury, což vedlo k častému čištění, a také se tím eliminovala možnost zanesení deskového ventilu mezi komorou a vývěvou.

Vypařování, které je velmi důležitým krokem depozice parylenu, bylo nejdříve řešeno ohřevem přímo v tzv. palci aparatury. Jednalo se o malou přírubu o objemu 9,4  $\text{cm}^3$ . Tato byla omotána topným elementem. Problémem bylo pravidelné spékání deponovaného materiálu. Nejen že se znehodnocoval prekurzor, ale zároveň to mělo negativní vliv na samotnou vrstvu – spečením se nevypařil všechny materiál a tím pádem byla opakovatelnost prakticky nulová. Dalším řešením byla výroba lodičky z vodivého materiálu, v níž byl prekurzor umístěn. Výsledky byly

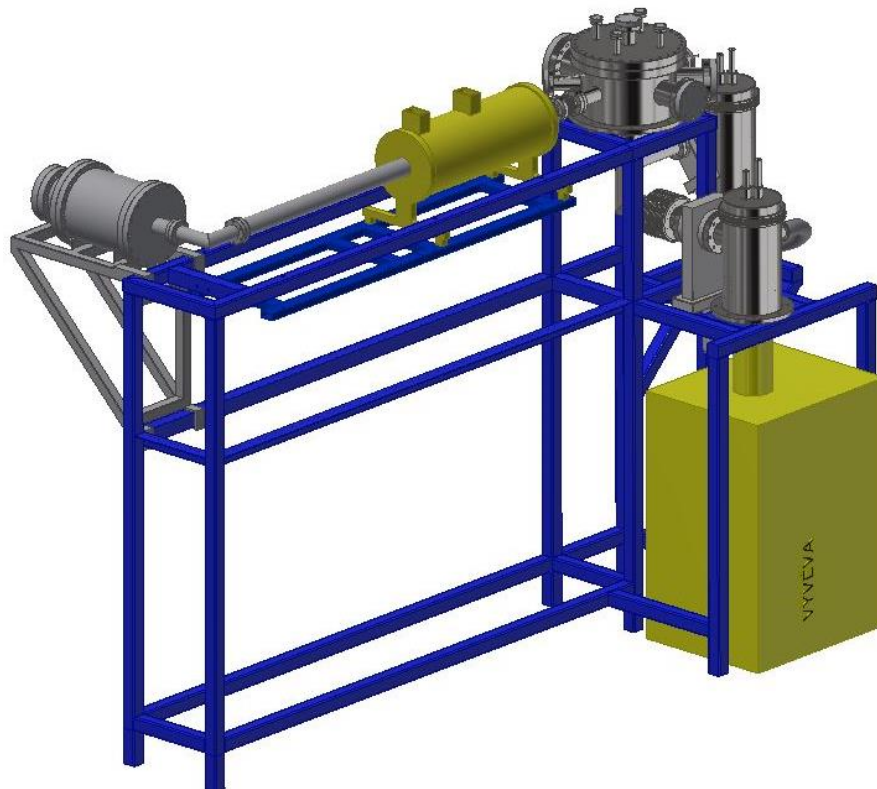
slibnější než u předchozího postupu, problémem však byla otázka zajištění skutečně homogenního a zároveň co nejúčinnějšího ohřevu.

Součástí návrhu na úpravu experimentální aparatury, který je v této práci předložen, je tak i nový přístup k ohřevu prekurzoru. Vzhledem ke křehkosti používaných topných elementů může v případě potřeby dojít ke zkrácení pyrolytické trubice tak, aby její délka adekvátně odpovídala zkrácení o jednu pyrolytickou pec (zatím není uvažováno). Pyrolytická trubice bude přes 90° koleno spojena s novou vypařovací komorou. Vypařovací komora v sobě bude obsahovat vypařovací lodičku, tvarově podobnou té z předchozího řešení. Tato bude vyhřívána odporově přes vakuovou průchodku, což zajistí přesně kontrolovatelný ohřev. V porovnání se stavem, kdy je ohřev uskutečňován pomocí topných kabelů (respektive ohřevu trubice, od kterého se ohřívala lodička s prekurzorem), půjde o nesporné zlepšení v kontrole tohoto klíčového parametru. Díky tomu bude v dalších experimentech možné provést reprodukovatelně depoziční testy porovnávající rozdílné přístupy depozice parylenu:

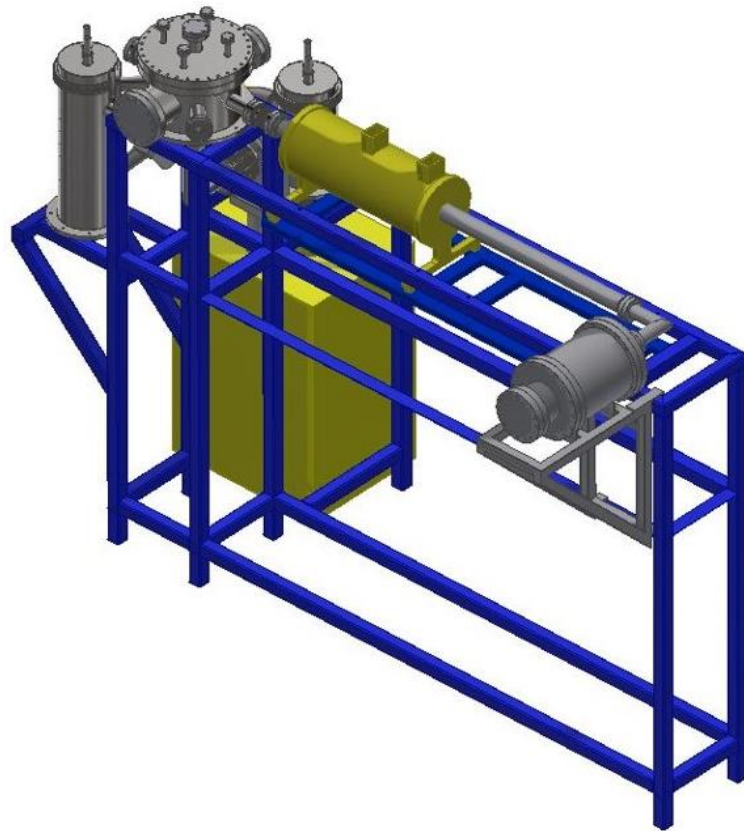
- První (standardnější) přístup zahrnuje řízení pouze ohřevem/odpařováním prekurzoru. Takto pracuje i automatizovaná komerční aparatura, na které byly vrstvy připravovány. Dochází k tomu, že odpařování prekurzoru zvyšuje tlak v komoře a ohřev je následně zastaven před dosažením limitního tlaku (kdy by přestala depozice probíhat). Tlak pak pomalu klesá s tím, jak probíhá konverze plynného prekurzoru na vrstvu parylenu a následně po poklesu tlaku na systémem určenou hodnotu dojde k opětovnému ohřevu prekurzoru.
- Druhý přístup vyžaduje jistou zkušenost s procesem a díky nemožnosti provádět ideálně opakovatelná měření na experimentální aparatuře zatím nebyl hlouběji rozpracován. Jde o vyhřátí lodičky s prekurzorem na vypařovací teplotu s tím, že tato hodnota je následně fixně držena. Po dosažení požadovaného tlaku v aparatuře je následně regulován tlak pomocí ventilů za aparaturou – ty vedou do vymrazovací nádoby tak, aby se žádný prekurzor nedostal k vývěvám a nedošlo tak k jejich poškození. Ventily jsou jemně regulovány a povolovány, pokud tlak v komoře vystoupá příliš vysoko k nastavené hranici, a naopak utahovány ve chvíli, kdy je tlak nízký. Nejde o klasické řešení jako v případě řízení ohřevem prekurzoru, ale právě porovnání takto připravovaných vrstev bude do budoucna zajímavým experimentem.



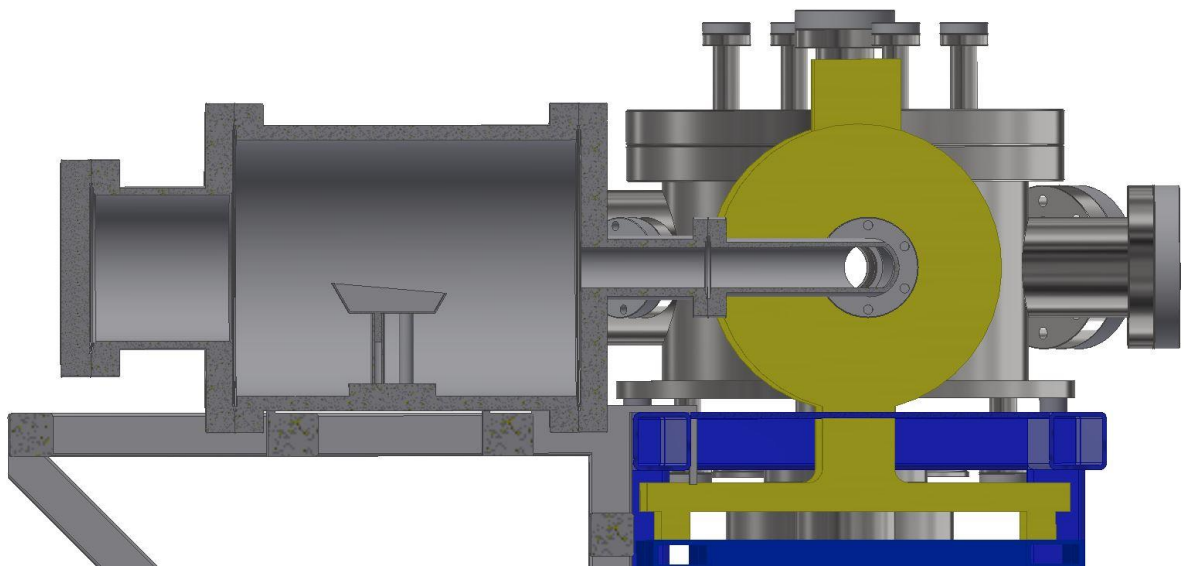
*Obr. 28: Původní návrh a konstrukce aparatury pro depozici Parylenu C, umístěné na Fakultě chemické, VUT: 1 – Vypařovadlo; 2 – Chladicí elementy; 3 – Pyrolytické pece; 4 – Depoziční komora; 5 – Vymrazovací nádoby; 6 – Difúzní vývěva.*



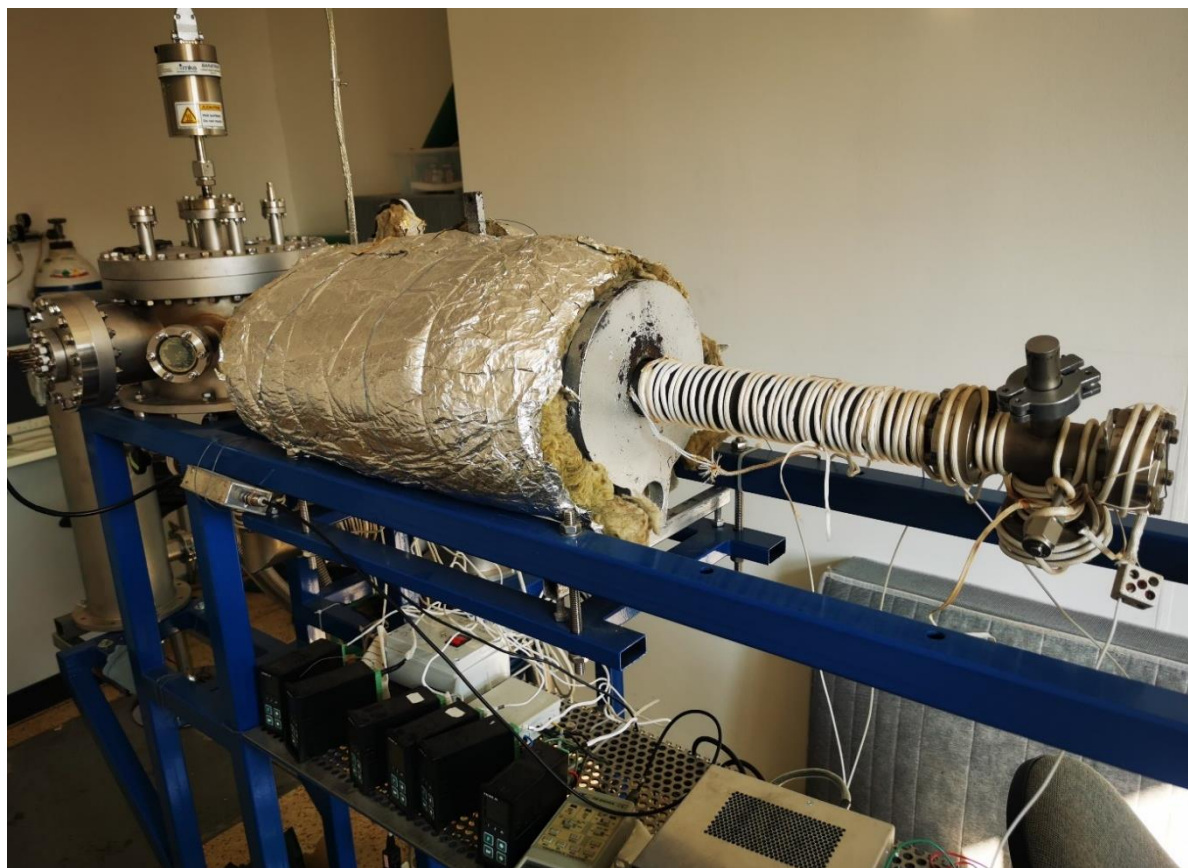
*Obr. 29: Nový návrh aparatury pro depozici Parylenu C*



*Obr. 30: Nový návrh aparatury – pohled z úhlu*



*Obr. 31: Řez novou komorou naznačující umístění odpařovadla*



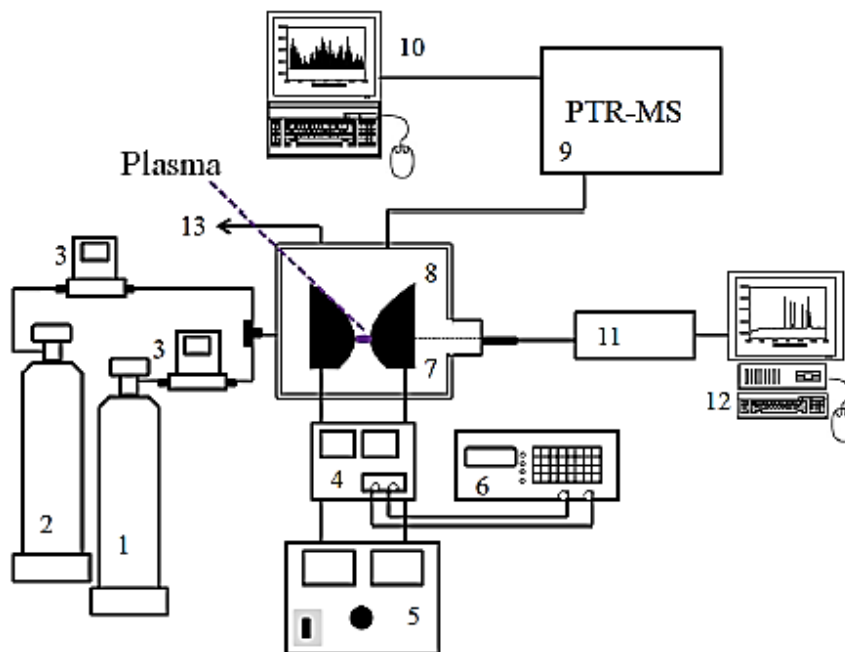
Obr. 32: Současný stav experimentální aparatury

### 3.3 Aparatury pro simulaci atmosféry Titanu

Aparatury používané pro simulace atmosféry Titanu jsou umístěny na Fakultě chemické a jejich schématické zapojení je vyobrazeno na Obr. 33. Pro tuto práci byly použity dvě aparatury, kdy jedna je určena pro simulace atmosféry za pokojové teploty (Obr. 34 a Obr. 35) a druhá je konstruována pro experimenty za snížené teploty, prostřednictvím ponoření do nádoby s kapalným dusíkem (Obr. 36).

Analytické techniky, které jsou dostupné přímo na Fakultě chemické, určené pro charakterizaci elektrického výboje a produktů vzniklých jeho působením na použité směsi, jsou OES a *in-situ* hmotnostní spektrometrie s ionizací přenosem protonu (Proton Transfer Reaction – Time of Flight Mass Spectroscopy – PTR-TOF MS). Díky možnosti připojit na aparaturu kryopastí, a tím zajistit možnost přenesení zachycených produktů simulace atmosféry, je možné provádět i jiná sofistikovaná měření na jiných pracovištích.

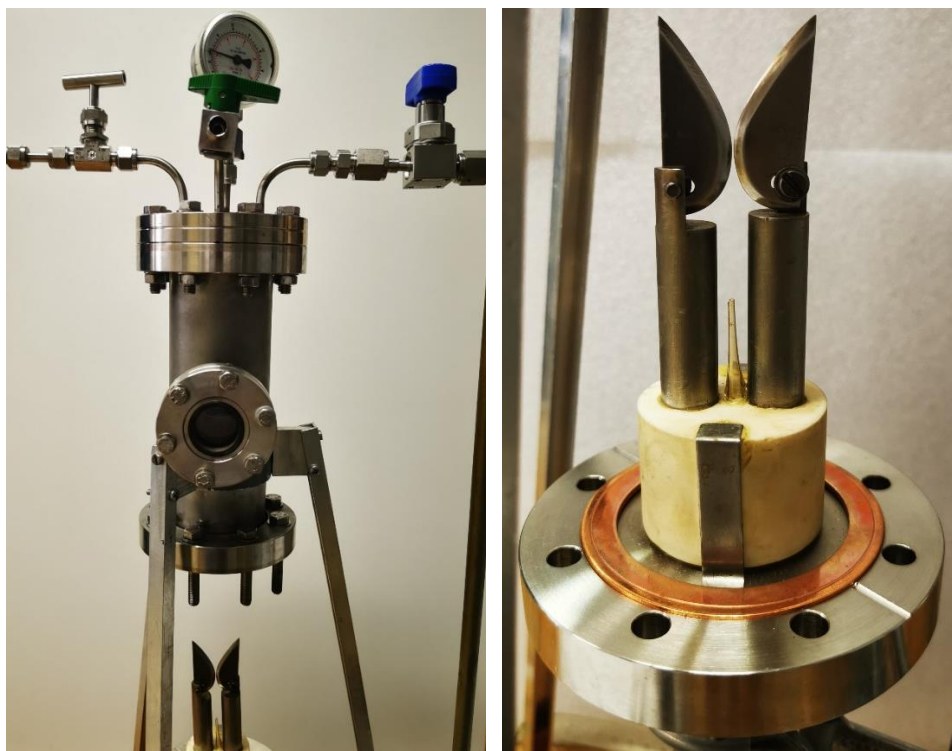
Aparatury se skládají z nerezového vysoko vakuového reaktoru, který umožňuje práci v bezkyslíkové atmosféře a lze je přizpůsobit i na jiné typy výbojů než jen dosud používaný doutnavý výboj (záleží na rozmístění a tvaru použitých elektrod). U aparatury pro práci za laboratorní teploty je díky přírubě s průzorem z KBr skla možné provádět charakterizaci vlastností plazmatu pomocí OES. Vývody na horní straně aparatury pak slouží k připojení dalších metod jako PRT-TOF-MS a kryopast. Simulace atmosféry již na Fakultě chemické probíhají a při experimentech pro disertační práci bylo postupováno v souladu s dříve použitými podmínkami, aby mohlo být vyhodnoceno i možné působení vrstev na děje v simulované atmosféře. [197]



Obr. 33: [198] Schéma aparatury pro simulace za pokojové teploty: 1 – Zásobní láhev dusíku; 2 – Zásobní láhev metanu; 3 – Regulátory průtoku; 4 – Vysokonapěťový zdroj stejnosměrného napětí; 5 – Regulátor střídavého napětí; 6 – digitální osciloskop; 7 – elektrodový systém; 8 – Reaktor (použité typy jsou diskutovány níže); 9 – PTR-MS; 10 – Počítač; 11 – OES; 12 – Počítač; 13 – Odtah.

### 3.3.1 Simulační testy za laboratorní teploty

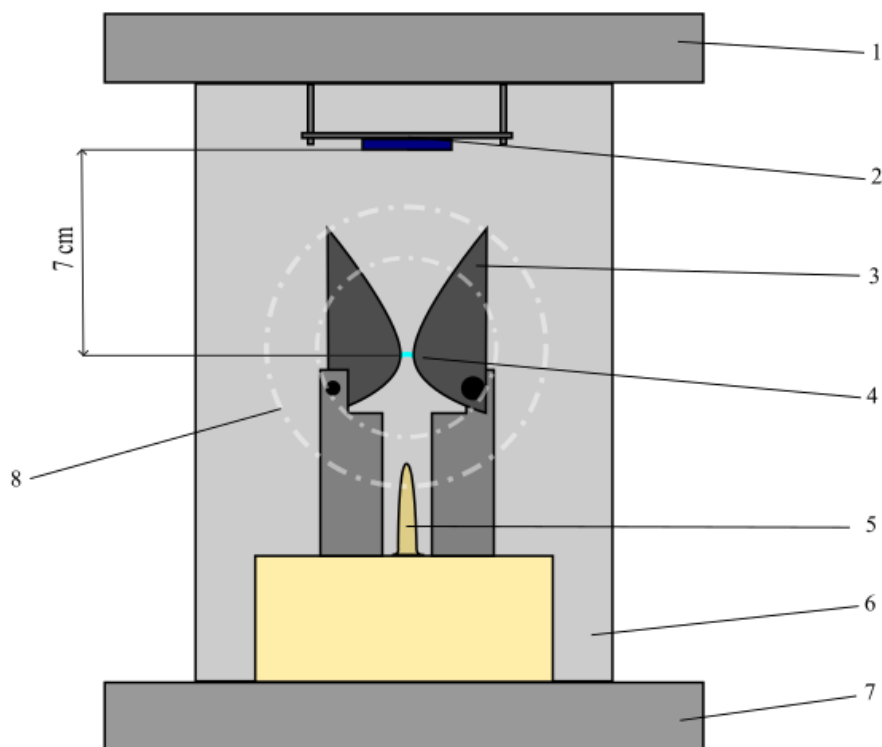
Sestava pro simulaci atmosféry Titanu za laboratorní teploty se skládá z vybavení popisovaného na Obr. 33. Samotný reaktor je na Obr. 34 a schematicky je popsán na Obr. 35. Elektrody (viz Obr. 34 a Obr. 35) jsou umístěny ve spodní části reaktoru a odtud je mezi ně přiváděna směs dusíku a metanu (a případně dalších příměsí). Pro tuto práci byly používány plyny o čistotě dusík 6.0 a metan 4.5. Pro precizní kontrolu průtoku použitých plynů byly používány průtokoměry Bronkhorst EL-FLOW, které byly kalibrovány na dusík (v rozsahu 0–200 sccm) a metan (v rozsahu 0–5 sccm). Vzorek je uchycen na speciálně pro tento případ zkonstruovaném držáku. Ten je pak umístěn na závitové tyče, které jsou trvale uchyceny k víku reaktoru. Vzdálenost vzorků od výboje je 70 mm. Víko reaktoru je opatřeno sadou 4 průchodek, z nichž dvě jsou fixní a dvě jsou osazovány dle potřeby (například kryopastí). Jedna průchodka je trvale osazena manometrem a druhá odtahem (přes ventil), který může být případně veden přes hmotnostní spektrometr. V místě, kde jsou umístěny elektrody, je ze strany reaktoru příruba s průzorem. Díky tomu je možné provádět charakterizaci plazmatu pomocí OES.



*Obr. 34: Reaktor pro simulaci atmosférických podmínek na Titanu za laboratorní teploty (vlevo); zapojení elektrod pro měření za atmosférického tlaku (vpravo)*

Vzhledem k tomu, že se výboj chová jako stacionární doutnavý výboj, tak před samotným začátkem byly vždy elektrody očištěny obrusem. Při hoření plazmatu v nejužším místem mezi elektrodami dochází totiž k jejich opálení a začernání vlivem produktů reakcí v komoře, které se na elektrodách usazují. To může, při snaze použít elektrody opětovně bez očištění, vést k tomu, že se výboj nezapálí, nebo sám zhasne v průběhu experimentu. Při opětovné montáži očištěných elektrod byla pak vzdálenost ověřována pomocí zapálení výboje na vzduchu a za atmosférického tlaku. Vzhledem k tomu, že následně probíhá hodinu a půl evakuace systému a zapouštění plyny, je třeba na očištění elektrod pečlivě dbát. K samovolnému zhašení výboje může dojít ovšem i přes očištění elektrod, a to pokud dojde k nadměrnému zanesení elektrod v průběhu experimentu. Toto se v našich experimentech stávalo při použití vyšších výbojových proudů, kdy vlivem vyšší disociace použitých směsí docházelo k tvorbě většího množství reakčních produktů, které zanášely použité elektrody.





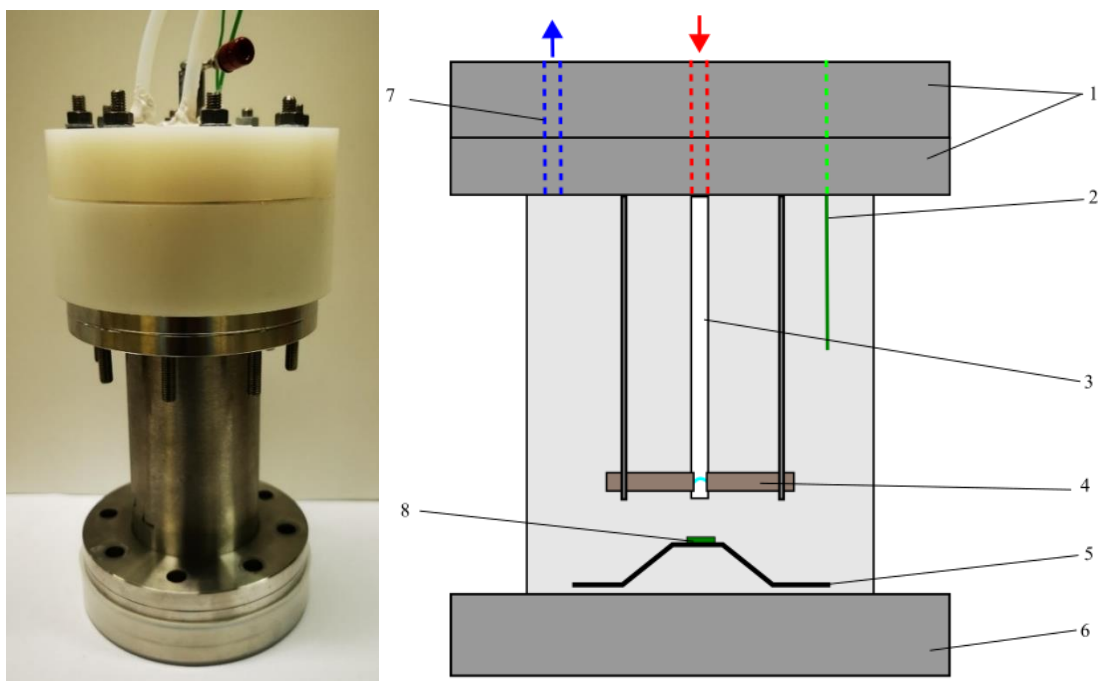
Obr. 35: Schéma reaktoru pro simulaci atmosférických podmínek na Titanu za laboratorní teploty: 1 – Horní příruba; 2 – Vzorek; 3 – Elektrodotový systém; 4 – Výboj mezi elektrodami; 5 – Přívod pracovních plynů; 6 – Reaktor; 7 – Spodní příruba; 8 – Naznačení průzorového okénka.

Po umístění vzorků do reaktoru a jeho opětovném utěsnění byla komora evakuována vývěvou po dobu jedné hodiny. Následně byl reaktor zapuštěn pracovními plyny v požadovaném poměru – při stále zavřeném odtahu z reaktoru. Po dosažení mírného přetlaku v komoře (oproti atmosférickému tlaku) byl opatrně otevírán odtahový ventil. Tento postup byl volen proto, aby nedošlo ke kontaminaci reaktoru vzduchem. Poté se pomocí regulátoru (zvyšováním napětí vkládaného na elektrody přes vakuovou průchodku) zapálil výboj v reaktoru. Zapálení výboje lze sledovat na regulátoru, protože po zapálení výboje dojde k růstu hodnoty proudu a současněmu poklesu hodnoty napětí. V této sestavě je možné tento krok potvrdit také vizuálně přes průzorové okénko, výboj hoří díky nadbytku dusíku fialově (s nádechem do růžova). Za stálé kontroly zapáleného výboje a množství přiváděných plynů byl experiment ponechán jednu hodinu a následně byl regulátor napětí vypnut a výboj zhasl.

### 3.3.2 Simulační testy za snížené teploty

Sestava pro experimenty za snížené teploty je instrumentálně prakticky totožná se sestavou popsanou výše. Hlavní rozdíl je v odlišně řešeném reaktoru, který je ponořen do nádoby s kapalným dusíkem.

Jak je vidět na Obr. 36, byly vzorky při těchto experimentech umístěny ve spodní části reaktoru a elektrody byly umístěny nad vzorkem. Hlavním důvodem je nutnost přivodu pracovních plynů shora, vzhledem k přítomnosti kapalného dusíku. Byly používány stejné pracovní plyny jako při simulačních testech za laboratorní teploty a vzdálenost vzorků od výboje byla 15 mm.



Obr. 36: Reaktor pro simulaci atmosférických podmínek na Titanu za snížené teploty: skutečný pohled (vlevo) a schéma (vpravo): 1 – Horní příruba; 2 – Teplotní čidlo; 3 – Přívod pracovních plynů; 4 – Elektrodotový systém; 5 – Držák vzorků; 6 – Spodní příruba; 7 – Odvod produktů; 8 – Vzorek

Postup měření byl pak zachován obdobný. Po umístění vzorků a řádném utěsnění byl reaktor umístěn do nádoby, do které byl později nalit kapalný dusík. Následně byla komora evakuována vývěvou po dobu jedné hodiny a poté byl reaktor zalit kapalným dusíkem a ponecháno čerpání další půl hodinu. Pak byl reaktor zapuštěn pracovními plyny v požadovaném poměru – při stále zavřeném odtahu z reaktoru. Po dosažení mírného přetlaku v komoře (oproti atmosférickému tlaku) byl opatrně otevírán odtahový ventil. Tento postup byl opět volen proto, aby nedošlo ke kontaminaci reaktoru vzduchem. Poté se pomocí regulátoru (zvyšováním napětí vkládaného na elektrody přes vakuovou průchodku) zapálil výboj v reaktoru. Vzhledem k tomu, že zde nelze sledovat zapálení výboje vizuálně, byla kontrola zapálení hoření výboje monitorována pomocí hodnot napětí a proudu na regulátoru (popsáno výše). Pokud bylo potřeba, byl doléván kapalný dusík pro zachování efektivního chlazení reaktoru. Experiment byl takto ponechán jednu hodinu a následně byl regulátor napětí vypnut a výboj zhasl.

### 3.4 Charakterizace simulované atmosféry

#### 3.4.1 Hmotnostní spektroskopie s ionizací přenosem protonu

Pro měření PTR-TOF MS byl používán přístroj od firmy Ionicon (Fakulta chemická VUT) zapojený na odvodu plyných produktů, které vznikají při reakcích v simulované atmosféře Titanu. Vzhledem k tomu, že v době provádění většiny experimentů byl přístroj servisován, jsou zde uvedeny experimenty, které se udělaly pro potvrzení, resp. vyvrácení možného pozorovatelného vlivu parylenové vrstvy na vznikající reakční produkty.

Příprava na experiment probíhala stejně jako už bylo popsáno v kapitole 3.3.1 – experimenty byly provedeny za laboratorní teploty ve směsi obsahující 95 sccm N<sub>2</sub> a 5 sccm CH<sub>4</sub>.

Pro každý vzorek bylo nejprve po dobu 200 s zaznamenáno pozadí = měření před zapálením výboje v aparatuře. Poté byl zapálen výboj a po stabilizaci vybraného produktu (v našem případě se jednalo o kyanovodík – 27 amu) se po dobu 10 minut měřilo spektrum vznikajících produktů. Jak pozadí, tak měření při zapáleném výboji byla následně průměrována a pozadí se od měření s výbojem odečítalo.

### **3.5 Charakterizace vlastností tenkých vrstev**

Připravené a různým experimentálními podmínkami vystavené vrstvy Parylenu C byly charakterizovány dostupnými analytickými technikami pro odborné posouzení jejich vlastností a vlivu, který na tyto vrstvy má vystavení atmosférickým podmínkám měsíce Titanu.

#### **3.5.1 Profilometrie**

Tloušťky připravovaných vrstev byly charakterizovány pomocí mechanické profilometrie na profilometru Dektak XT od firmy Bruker (Fakulta chemická, VUT).

V sériích depozic byl vždy umístěn křemíkový wafer, který byl z části překryt hliníkovou fólií – tak vznikl měřitelný schodek. Následně byla měřena velikost schodku na několika místech, a tak byla stanovena tloušťka připravené vrstvy pro dané série. Pro měření byl použit hrot o průměru 12,5  $\mu\text{m}$ .

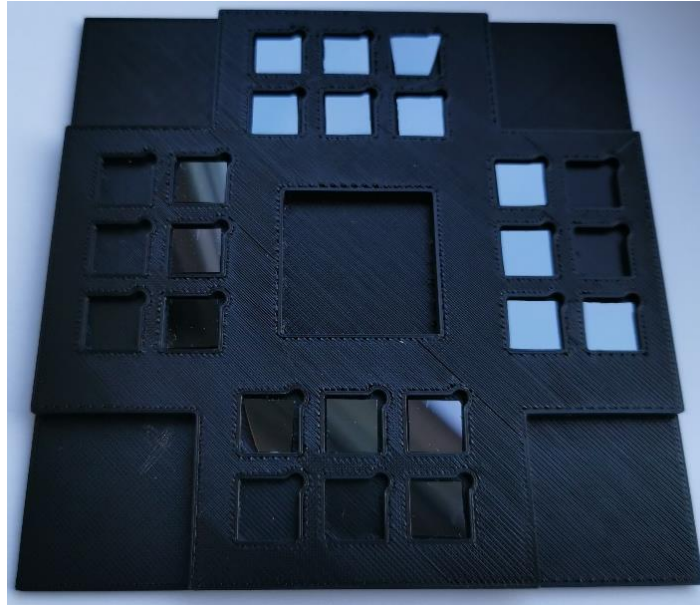
Vzhledem ke schopnosti parylenů deponovat se i na těžko přístupná a skrytá místa, se slabá vrstva Parylenu C deponovala i pod hliníkovou fólií (ukázka takového profilu je uvedena ve výsledkové části – viz Obr. 44). Tato slabá depoziční vrstva byla odstraněna pomocí skalpelu, což je i vidět na výsledném demonstračním profilu (viz Obr. 45).

#### **3.5.2 UV stárnutí a FTIR analýza**

Vrstvy parylenu C na křemíkových waferech byly po dobu 96 hodin plně vystaveny podmínkám záření  $0,47 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  při 340 nm (teplota černého tělesa 65 °C) v přístroji Q-SUN Xenon Test Chamber (CEITEC – Vysoké učení technické v Brně). Jednalo se jak o vrstvy vystavené podmínkám simulované atmosféry, tak o vzorky, které atmosféře Titanu vystaveny nebyly – pro lepší porovnání vlivu atmosféry na připravené vrstvy.

K umístění křemíkových waferů byl vzhledem k jejich malé velikosti a nízké váze použit na míru navržený držák, viz Obr. 37. Držák byl vytištěn na 3D tiskárně z akrylonitrilbutadienstyrenu (ABS). Sofistikovaný držák vzorků byl nutný i kvůli nepříznivým větrným podmínkám v UV komoře – ta je totiž promývána silným proudem plynu, aby nedocházelo k nadměrné tepelné degradaci zkoumaných objektů (namísto UV degradace, která je žádoucí). Silný proud plynu tedy znemožňuje umístění vzorků „na volno“ bez fixace, a proto bylo využito držáku, který obsahuje prohlubně pro křemíkové wafery a čtvercové prohlubně (v rozích a uprostřed), kam byly umístěny magnety, které držák účinně fixovaly v požadované poloze na kovové podložce, na kterou se vzorky v komoře standardně uchycují.

Po UV degradaci byly vrstvy parylenu C analyzovány na přístroji Nicolet iS50 (Fakulta chemická VUT) – FTIR s jednodrazovým ATR diamantovým krystalem, aby bylo možné porovnat rozsah a charakter degradace parylenových vrstev v případě jejich vystavení působení záření nižších vlnových délek. Každé spektrum bylo získáno průměrem ze 64 skenů s rozlišením  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

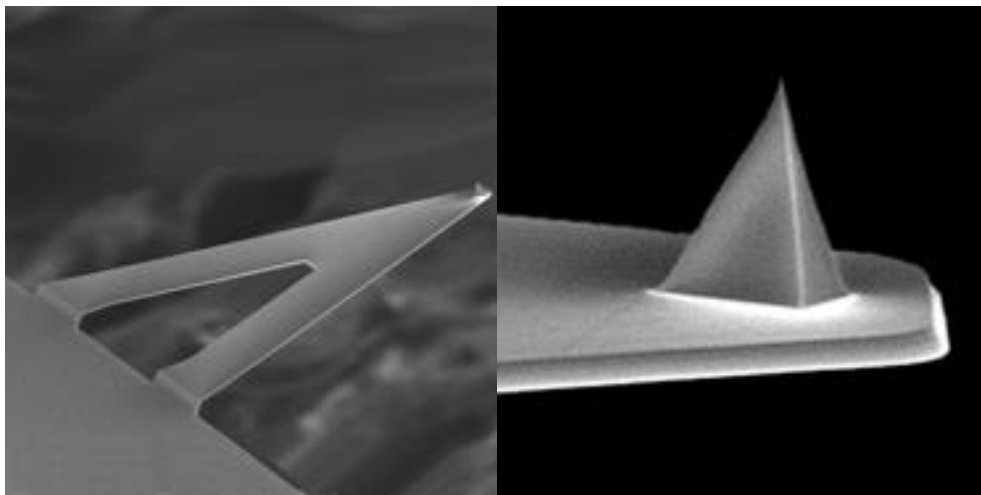


*Obr. 37: Držák na křemíkové substráty*

### **3.5.3 Mikroskopie atomárních sil**

Pomocí mikroskopie atomárních sil byly charakterizovány vzorky před i po UV stárnutí pro porovnání možné změny topografie a drsnosti sledovaných vzorků. K metodě bylo přistoupeno pro získání komplexní informace o struktuře povrchu připravených vrstev.

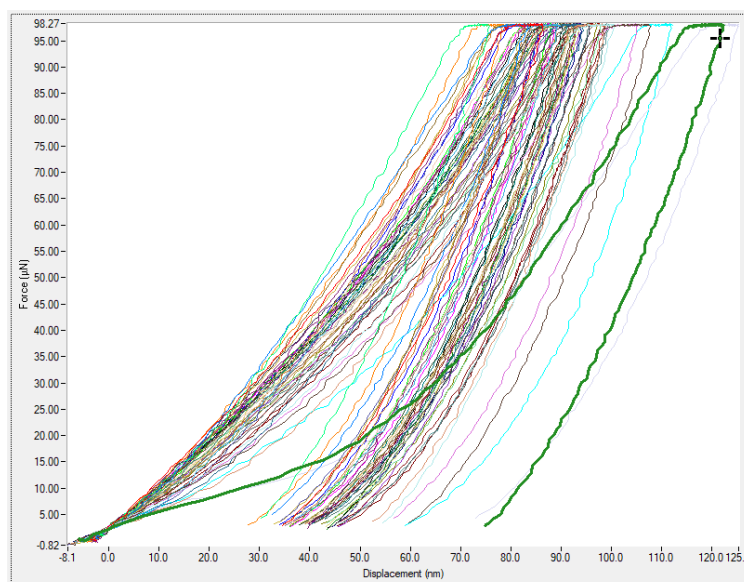
Pro měření byl použit přístroj Bruker Dimension ICON (CEITEC – Vysoké učení technické v Brně). Vzorky byly měřeny pomocí režimu ScanAsyst se sondami SCANASYST-AIR s poloměrem hrotu max 12 nm [199]. Jde o sondy s raménkem trojúhelníkovitého tvaru (viz Obr. 38), díky čemuž lze pomocí těchto sond precizně kontrolovat použitou sílu. Režim ScanAsyst je unikátní mód firmy Bruker, který využívá proprietární metodu získu silových křivek a sofistikovaný algoritmus pro kontinuální sledování kvality obrazu. Umožňuje tak automatické úpravy měřících parametrů a jeho prostřednictvím lze získat rychle kvalitní obrázky bez nutnosti zásahu zkušeného operátora.



*Obr. 38: Raménko sondy SCANASYST-AIR (vlevo) a detail na hrot sondy (vpravo) [199]*

### 3.5.4 Nanoindentace

Mechanické vlastnosti připravených vrstev před i po vystavení UV záření byly charakterizovány pomocí nanoindentoru firmy Bruker Hysitron TI 950 Nanoindenter, umístěném na Českém vysokém učení technickém v Praze, Fakultě strojního inženýrství. Pro změření elastického modulu a tvrdosti vrstev byl použit mód XPM (Accelerated Mechanical Property Mapping) umožňující vysokorychlostní mapování vlastností materiálů s vysokým rozlišením. Nejprve byly změřeny hloubkové profily vrstev pro ověření, do jaké maximální hloubky je možné zkoumané vrstvy indentovat, s tím, že standardně udávaná maximální hloubka indentace by neměla přesáhnout 10 % tloušťky zkoumané vrstvy. Toto pravidlo se dodržuje pro zajištění eliminace vlivu matricového efektu. V tomto případě by se jednalo o zkreslení získaných výsledků vlivem křemíkového substrátu a tento vliv bude podrobněji popsán ve výsledkové části. Jde o měření, kdy hrot měří formou mapy 7x7 indentů (celkem 49), ale v každém bodě se indentuje se zvyšující se zátěžovou silou. Zátěžovací síla byla zvyšována lineárně od 30 do 2000  $\mu\text{N}$ .



Obr. 39: Soubor indentačních křivek (měření na vzorku 6LAB1) – závislost posunu na síle

Vlastní měření na vzorcích probíhalo obdobně. Měřily se dvě indentační mapy na různých místech jednoho vzorku a každá mapa opět obsahovala 49 indentů. Aplikovaná zátěžová síla byla pro všechna měření nastavena na 100  $\mu\text{N}$ . Tato hodnota byla zvolena právě na základě výsledků měření hloubkového profilu pro čistou 2 $\mu\text{m}$  vrstvu (vrstva, která nebyla vystaveně žádným degradačním vlivům). Získané výsledky byly následně průměrovány. Příklad takto získaného záznamu je na Obr. 39. Charakterizovány byly parametry redukovaného modulu pružnosti ( $E_r$ ) a tvrdost ( $H$ ).  $E_r$  vyjadřuje míru odporu materiálu vůči deformaci.  $H$  vyjadřuje odpor materiálu vůči vnikání cizího tělesa.

### 3.5.5 Skenovací elektronová mikroskopie

K charakterizaci povrchů připravených vrstev byl použit mikroskop Zeiss EVO LS10 (Fakulta chemická, VUT). Tento mikroskop je vybaven EDS analyzátozem, který byl použit i pro stanovení prvkového složení vrstev.

Vzorky Parylenu C na křemíkových substrátech je třeba před měřením v SEM opatřit tenkou vodivou vrstvou – v našem případě se jednalo o tenkou vrstvu napařeného zlata. Pokud by k pokovení nedošlo, docházelo by k přílišnému nabíjení vzorků, což by způsobilo rychlé zničení zkoumaných vrstev. Vzhledem k povaze ostatních používaných metod (AFM, nanoindentace, UV stárnutí, atd.) byla SEM analýza prováděna jako poslední, aby vodivá vrstva zlata vrstva neovlivňovala výsledky těchto experimentů.

### 3.6 Syntéza nanočástic

Pro generaci Ag NPs byly používány roztoky dusičnanu stříbrného ( $\text{AgNO}_3$ ) o různé koncentraci. Nejčastěji se pracovalo s koncentracemi 1; 10; 25; 50 a 100 mg/l a vodivost těchto roztoků byla upravována pomocí dusičnanu sodného ( $\text{NaNO}_3$ ) na hodnotu přibližně  $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Pro generaci Cu NPs byly používány roztoky bezvodého síranu měďnatého ( $\text{CuSO}_4$ ) o různé koncentraci. Nejčastěji šlo o koncentrace 25; 50; 75 a 100 mg/l a vodivost byla obdobně jako v předchozím případě upravována pomocí síranu sodného ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) na hodnotu přibližně  $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Nanočástice byly generovány ve vodou chlazeném dvoukomorovém skleněném reaktoru (Obr. 40). Komory reaktoru jsou od sebe odděleny teflonovou diafragmou s otvorem o průměru 4 mm a po nalití roztoku prekursoru se do aparatury zakládají elektrody.

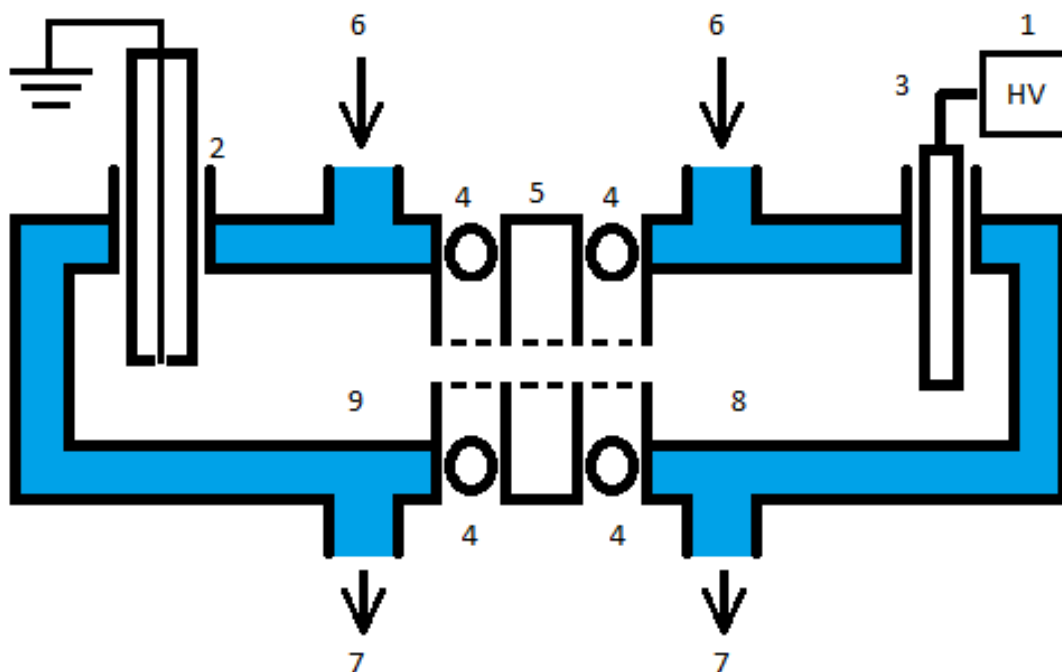
Jako anody byly používány planární elektrody z grafitu (pro generaci Ag NPs), čisté mědi (pro generaci Cu NPs) nebo univerzální elektrody platinové. Anoda byla připojena ke zdroji vysokého napětí. Jako zemněné katody byly používány elektroda, jejíž tělo tvoří Macorová keramika o průměru 10 mm (Obr. 41), která zajišťuje fokusaci proudu na hrot trysky. Byly používány dvě konfigurace elektrod.

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

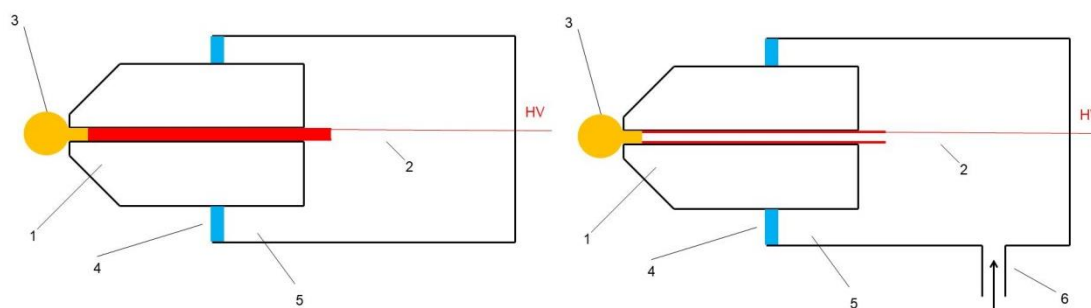
Ve druhé konfiguraci je wolframové vlákno nahrazeno kapilárou z nerezové oceli (S316) o vnějším průměru 1 mm (vnitřní průměr 0,7 mm), která také končí 1 mm před koncem Macorové trysky. Ke generaci plazmatu je v této konfiguraci využíváno kombinace dvou vlivů – již zmíněného Joulova ohřevu a přivádění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

Vzhledem k povaze nanočástic bylo vždy postupováno tak, že po ukončení jejich generace byl odebrán roztok s nanočásticemi z katodové části. Následně byla aparatura vypláchnuta destilovanou vodou a byl krátce znovu zapálen výboj pro očištění elektrody. Po opětovném vylití této destilované vody, byla aparatura dvakrát prolita roztokem soli použitým pro úpravu vodivosti roztoku a následně byla naplněna novým roztokem pro generaci NPs.

Aby nedošlo k nežádoucí kontaminaci při přechodu z generace Cu NPs na generaci Ag NPs, byl tento postup proplachu a zapálení výboje opakován desetkrát.



Obr. 40: Schéma dvoukomorového generátoru NPs: 1 – Zdroj vysokého napětí; 2 – Zemněná katoda; 3 – Anoda; 4 – Těsnění; 5 – Diafragma s otvorem; 6 – Přívod chladicí vody; 7 – Odvod chladicí vody; 8 – Anodová část; 9 – Katodová část.



Obr. 41: Schémata používaných katod: 1 – Tělo z Macorové keramiky; 2 – Wolframové vlákno (vlevo) nebo nerez ocelová kapilára (vpravo); 3 – Plazma v bublině; 4 – Silikonové lepidlo; 5 – Skleněná trubice; 6 – Přívod plynu.

### 3.7 Metody charakterizace nanočástic

#### 3.7.1 Dynamický rozptyl světla

Analýza DLS byla prováděna pomocí přístroje Zetasizer Nano ZS (firma Malvern Pananalytical) umístěného na Fakultě chemické VUT. Měření probíhalo pod úhlem  $173^\circ$  od směru procházejícího laserového paprsku. Pro měření byl použit neonový laser o vlnové délce 633 nm a měření probíhalo v klasických skleněných spektrofotometrických kyvetách (1x1x4,5 cm). Každé měření představuje průměr z 12 dílčích skenů a pro daný vzorek bylo vždy minimálně 3x zopakováno (získané distribuce jsou tedy průměry z 9 dílčích měření).

### 3.7.2 UV-VIS spektroskopie

Analýza pomocí UV-VIS spektrometru Helios Omega firmy Thermofisher Scientific byla provedena neprodleně po generaci připravených částic a jako pozadí byl vždy změřen čistý výchozí vzorek anorganické soli. Měřeno bylo spektrum v rozmezí od 230 do 800 nm se skenovací rychlostí  $3800 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  s krokem 1 nm.

### 3.7.3 Skenovací elektronová mikroskopie – nanočástice

Pro charakterizaci připravených stříbrných a měděných nanočástic pomocí skenovací elektronové mikroskopie a EDS analýzy byl použit elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F (Fakulta chemická, VUT v Brně). Mikroskop je mimo SEI a BSE detektorů vybaven také detektorem EDS a WDS. Pro charakterizaci a potvrzení nanočástic byl používán detektor EDS. Pro prvotní potvrzení tvaru připravených nanočástic a zrychlení jejich hledání pomocí mikroskopu byla provedena filtrace reprezentativních vzorků nanočástic, jejich promývání a následný přenos takto získaných nanočástic na křemíkový substrát. Při pouhém odebrání části ošetřené kapaliny pro SEM analýzu dochází totiž ke kompromitaci výsledků vlivem přítomnosti krystalů použitých anorganických solí – částice se ztratí mezi nánosem krystalů. Proto byly všechny vzorky pro SEM analýzu připraveny pomocí několikanásobné dekantace a opětovného přilítí čisté destilované vody tak, aby došlo k postupnému vymytí přítomných solí, nebo alespoň minimalizaci jejich rušivého vlivu. Poté byly vzorky odebrány pomocí automatické pipety a nakápnuty na připravené křemíkové substráty.

### 3.7.4 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

XPS analýza připravených NPs proběhla na spektrometru firmy Kratos AXIS ULTRA DLD. Tento spektrometr je vybaven monochromatickým zdrojem záření Al  $K\alpha$  ( $h\nu = 1486,7 \text{ eV}$ ) a díky možnosti odprašování materiálu argonovým iontovým dělem umožňuje měření hloubkového profilu. Systém je také vybaven automatickým kompenzátorem náboje.

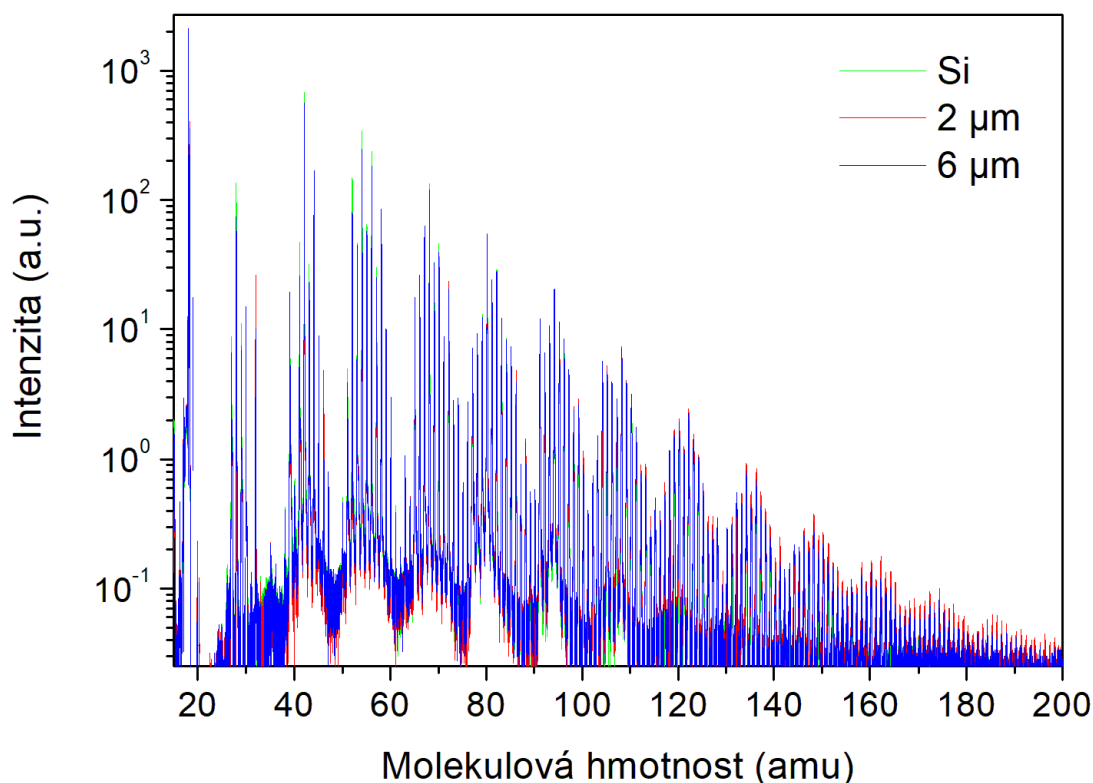


## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Vzhledem k povaze zkoumaných vzorků a jejich případné potřebné úpravě před měřením, byly výzkumné kroky pro parylenové vrstvy podnikány tak jak pokračují následující kapitoly. Nejprve byla charakterizována tloušťka připravených parylenových vrstev. Následně bylo provedeno hodnocení pomocí FTIR spektroskopie na jedné sadě vzorků a současně proběhla expozice UV záření s následnou FTIR analýzou na druhé sadě vzorků. Vzorky byly vždy vystaveny působení simulované atmosféře Titanu spolu (umístěny vedle sebe). K hodnocení dvou paralelních sad bylo přistoupeno na základě zkušenosti s ATR, kde existovala malá, přesto neakceptovatelná možnost, že by došlo vlivem přtlaku k ATR krystalu k rozlomení waferů, čímž by byla následná UV analýza kompromitována (v případě práce jen s jedním vzorkem). Následovalo hodnocení pomocí mikroskopie atomárních sil pro porovnání různých vlivů na drsnost zkoumaných vrstev a nanoindentace pro kvantifikaci destrukčního vlivu UV záření na vrstvy Parylenu C. Jako poslední se přistoupi k analýze pomocí SEM (EDS). Pro dobré výsledky je totiž třeba zvýšit vodivost vzorků (v našem případě pozlacením), a to by kompromitovalo všechna další měření. Nezávisle na těchto experimentech probíhala příprava a charakterizace kovových nanočástic.

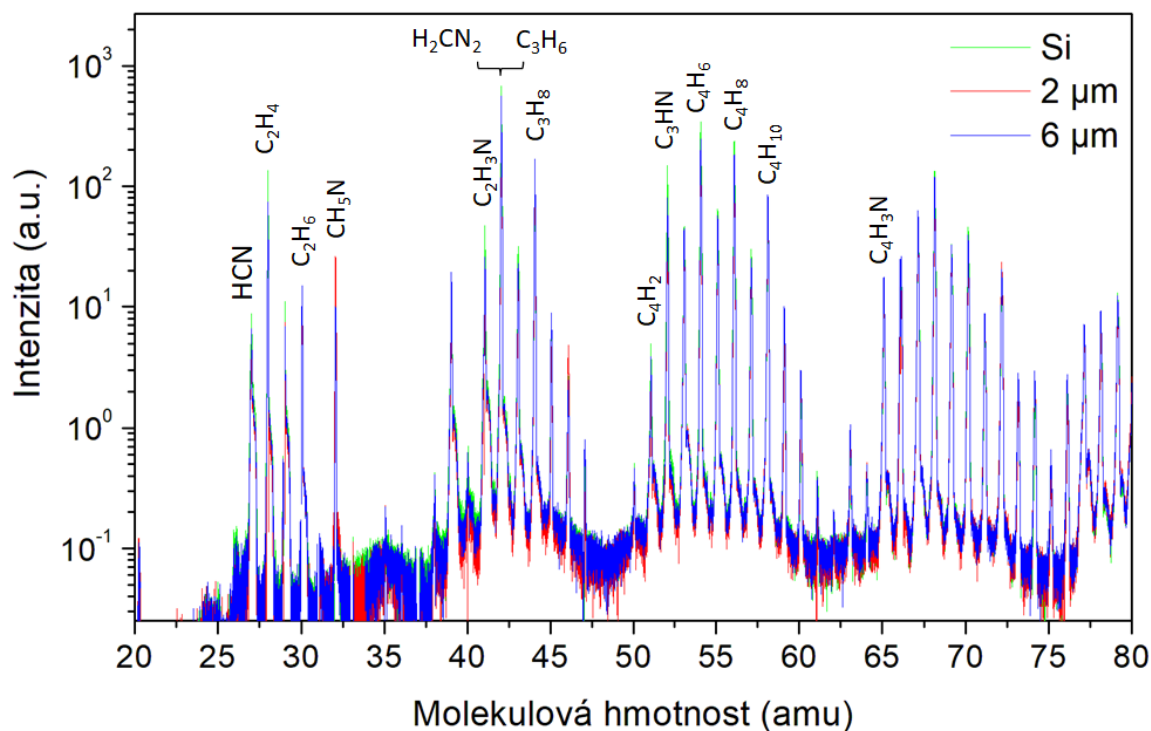
### 4.1 Hmotnostní spektroskopie s ionizací přenosem protonu

Původním záměrem bylo provádět PTR-TOF MS měření při každé simulaci, v rámci kontroly vlivu cizích těles na složení produktů vznikajících v simulované atmosféře Titanu. Bohužel od tohoto záměru muselo být upuštěno, a proto byla změřena data pro vzorové vrstvy (5  $\mu\text{m}$ , respektive 6  $\mu\text{m}$  – viz další kapitola; 2  $\mu\text{m}$  a čistý Si wafer), která jsou níže prezentována.



Obr. 42: Porovnání hmotnostních spekter generovaných produktů

Jak je patrné z Obr. 42 a Obr. 43, tak při námi prováděném experimentu nedochází k významným změnám ve tvorbě reakčních produktů. Nezdá se tedy, že by u experimentů prováděných v rámci této práce mělo cizí těleso blízko u výboje vliv na složení reakčních produktů. Je možné, že pro delší čas měření a případně agresivnější reakční podmínky, by mohla nastat pozorovatelná reakce. Přehled identifikovaných sloučenin je uveden v Tab. 7.



Obr. 43: Detail hmotnostních spekter detekovaných produktů

Tab. 7: Detekované reakční produkty [200][201][202][203][204]

Molekulová hmotnost (amu)	Vzorec	Název
27	HCN	Kyanovodík
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Etylen
30	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etan
31	CH <sub>5</sub> N	Metylamin
41	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Acetonitril
42	H <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	Kyanamid
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propen
44	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propan
50	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Diacetylen
51	C <sub>3</sub> HN	Kyanoacetylen
54	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Butadien
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Cyklobutan
58	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butan
65	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N	Kyanopropyn

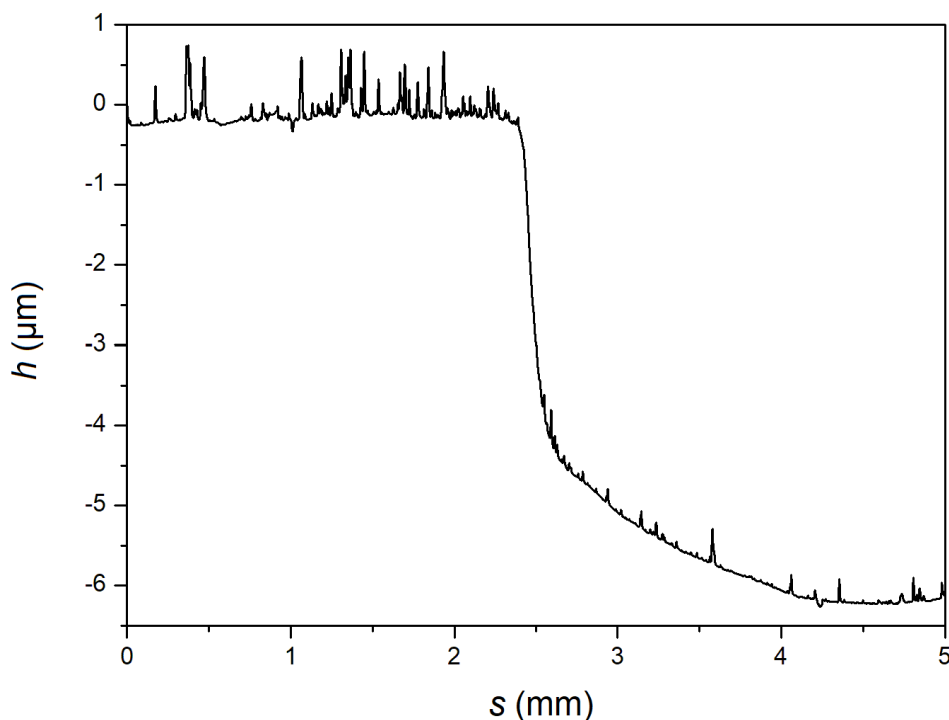
## 4.2 Profilometrie

Podle zvolených podmínek depozice (blíže popsanych v Tab. 6), bylo předpokládáno, že budou získány vrstvy o tloušťce 2  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ . Po proměření výšky schodku vrstvy pro dvě připravené sady (vždy na pěti různých místech) se ukázalo, že vrstva, která měla mít tloušťku přibližně 5  $\mu\text{m}$  je v průměru přibližně o 1  $\mu\text{m}$  tlustší. Vrstva s předpokládanou tloušťkou 2  $\mu\text{m}$  odpovídala původnímu odhadu založenému na použité navážce. Pro další popisy budou vrstvy označeny experimentálně získanou hodnotou tloušťky – 2  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$ .

Tab. 8: Tloušťky připravených vrstev

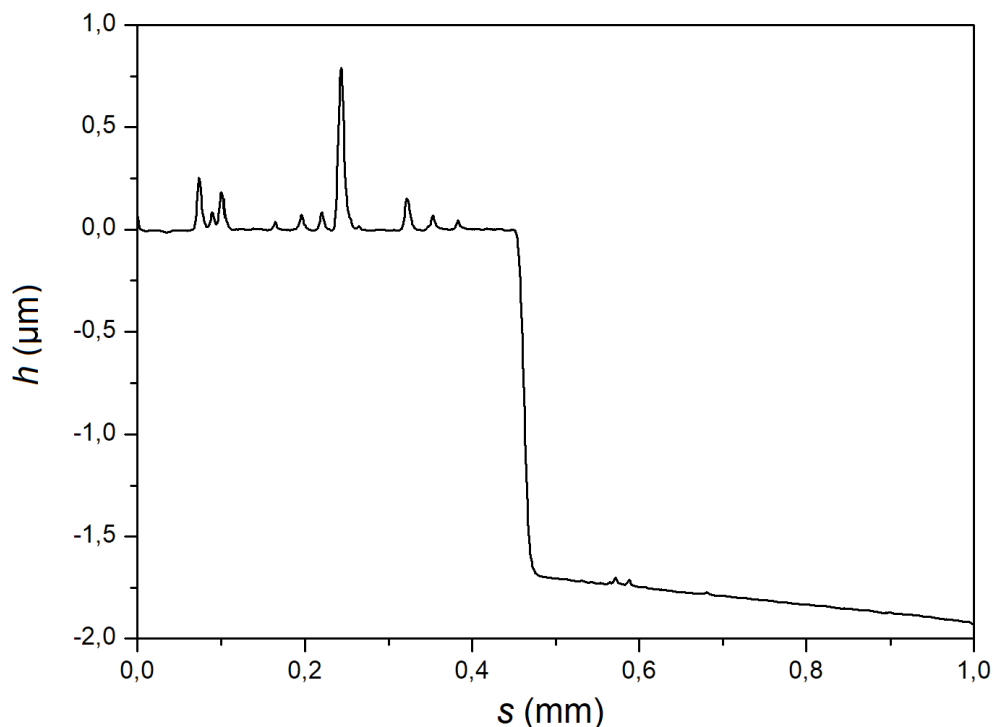
	<b>A</b> ( $\mu\text{m}$ )	<b>B</b> ( $\mu\text{m}$ )
1	2,08	5,5
2	1,85	6,57
3	2,05	6,01
4	1,92	5,53
5	1,97	6,53
<b>průměr</b>	<b>1,97</b>	<b>6,03</b>

Na profilometrických měřeních lze názorně demonstrovat schopnost parylenu deponovat se i na nepřístupná místa. Přesto, že byly křemíky určené pro kontrolní profilometrická měření zpola stíněny hliníkovou fólií, Parylen C se deponoval i pod tuto fólii. Toto šlo potvrdit vizuálně. Po sejmutí krycí fólie pod ní byl pozorován interferenční gradient, který je jasně patrný i při měření na profilometru (viz Obr. 44:).



Obr. 44: Profil 6 $\mu\text{m}$  vrstvy s patrným vlivem poddeponování krycí fólie

Po opatrném odstranění (zpravidla řez) vrstvy za hranicí schodku, lze pak získat měření minimálně ovlivněná poddepozicí (viz Obr. 45).



Obr. 45: Profil 2 $\mu$ m vrstvy po odstranění poddeponované části

### 4.3 UV stárnutí a FTIR analýza

Připravené vrstvy byly v rámci porovnání složení a strukturních změn proměřeny na ATR FTIR spektrometru. Jelikož byly vrstvy přímo vystaveny záření výboje použitého při simulaci podmínek v atmosféře Titanu, je pozornost věnována nejen změně vlastností parylenových vrstev po jejich vystavení záření v UV komoře, ale také předešlému vlivu použitého výboje na vlastnosti zkoumaných vrstev.

Tab. 9 obsahuje shrnutí vzorků a použitých podmínek pro vzorky, jejichž FTIR spektrum bylo změřeno bez vlivu expozice záření v UV komoře. Změna ve FTIR spektrech oproti čistým vrstvám, je způsobena podmínkami v aparatuře při simulaci (záření a radikály).

Tab. 10 obsahuje shrnutí vzorků a použitých podmínek pro vzorky, jejichž FTIR spektra byla změřena po vystavení záření v UV komoře. Výsledky zachycují kumulovaný efekt vlivu radikálů a záření při simulaci atmosféry i záření v UV komoře. Na Obr. 46 je znázorněno rozmístění vzorků pro UV expozici ve speciálně zkonstruovaném držáku (Obr. 37).

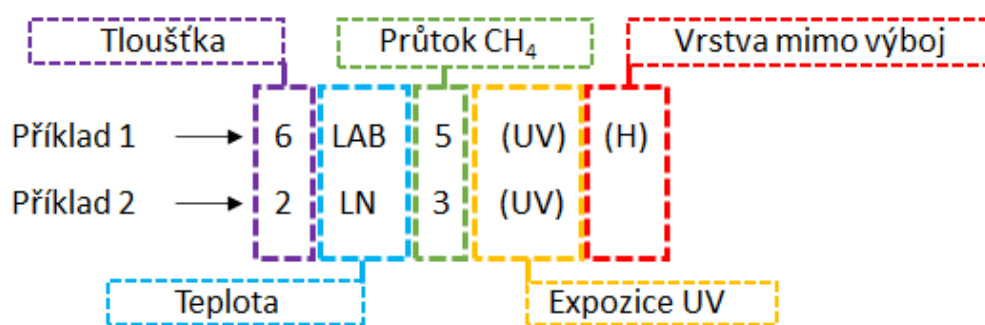
		6LAB5UVH	6LAB3UVH	6LAB1UVH		
		6LAB5UV	6LAB3UV	6LAB1UV		
	2LN5UV				6LN5UV	
	2LN3UV				6LN3UV	
	2LN1UV				6LN1UV	6 μm UV
		2LAB5UV	2LAB3UV	2LAB1UV		
				2 μm UV		

Obr. 46: Rozmístění vzorků pro umístění do UV komory (viz Obr. 37)

Vzhledem k potřebě co nejjednodušeji a zároveň nejnázorněji popsat zkoumané vzorky, bylo zvoleno označení pomocí jednoznačných/unikátních parametrů:

- tloušťka vrstvy Parylenu C (2 μm nebo 6 μm)
- teplota při které byla vrstva vystavena působení simulované atmosféry Titanu (laboratorní teplota = LAB; teplota snižovaná kapalným dusíkem = LN)
- průtok CH<sub>4</sub> (5/3/1 sccm)
- expozice vrstvy v UV komoře (UV)
- umístění vrstvou k výboji, nebo mimo přímý vliv UV záření (vzorky označené písmenem H byly během simulace atmosférických podmínek na Titanu umístěny mimo přímý vliv UV záření)

Označení vzorků je graficky znázorněno pomocí legendy na Obr. 47. Příklad 1 je vzorek o tloušťce 6 μm, vystavený působení atmosféry Titanu za laboratorní teploty s průtokem 5 sccm metanu (respektive 95 sccm dusíku) ve směsi. Pokud obsahuje označení i zkratku UV jde o vzorek po expozici vzorku v UV komoře. Obsahuje-li označení i symbol H pak se jedná o vzorek, který byl při simulaci atmosférických podmínek mimo vliv generovaného výboje a působily na něj pouze generované reakční produkty. Příklad 2 je vzorek o tloušťce 2 μm, vystavený působení atmosféry Titanu za snížené teploty s průtokem 3 sccm metanu (respektive 97 sccm dusíku) ve směsi. Další značky jsou obdobné jako u příkladu 1.



Obr. 47: Legenda označení zkoumaných vzorků

Tab. 9: Vzorky pro FTIR analýzu bez vystavení záření v UV komoře

Označení	Tloušťka vrstvy	Průtok dusíku (sccm)	Průtok metanu (sccm)	Teplota (°C)	Čas (h)	Proud (mA)
2 μm	Vzorky s Parylenovou vrstvou bez dalších úprav					
6 μm						
6LAB5H <sup>1</sup>	6 μm	95	5	lab <sup>3</sup>	1	20
6LAB5 <sup>2</sup>	6 μm	95	5	lab <sup>3</sup>	1	20
6LAB3H <sup>1</sup>	6 μm	97	3	lab <sup>3</sup>	1	20
6LAB3 <sup>2</sup>	6 μm	97	3	lab <sup>3</sup>	1	20
6LAB1H <sup>1</sup>	6 μm	99	1	lab <sup>3</sup>	1	20
6LAB1 <sup>2</sup>	6 μm	99	1	lab <sup>3</sup>	1	20
6LN5 <sup>2</sup>	6 μm	95	5	LN2 <sup>4</sup>	1	20
6LN3 <sup>2</sup>	6 μm	97	3	LN2 <sup>4</sup>	1	20
6LN1 <sup>2</sup>	6 μm	99	1	LN2 <sup>4</sup>	1	20
2LAB5 <sup>2</sup>	2 μm	95	5	lab <sup>3</sup>	1	20
2LAB3 <sup>2</sup>	2 μm	97	3	lab <sup>3</sup>	1	20
2LAB1 <sup>2</sup>	2 μm	99	1	lab <sup>3</sup>	1	20
2LN5 <sup>2</sup>	2 μm	95	5	LN2 <sup>4</sup>	1	20
2LN3 <sup>2</sup>	2 μm	97	3	LN2 <sup>4</sup>	1	20
2LN1 <sup>2</sup>	2 μm	99	1	LN2 <sup>4</sup>	1	20

<sup>1</sup> – vzorky s označením H, byly v aparatuře umístěny mimo přímý vliv záření výboje;

<sup>2</sup> – vzorky bez označení H, byly v aparatuře umístěny vrstvou k výboji;

<sup>3</sup> – LAB = laboratorní teplota odpovídala 23 °C (296,15 K);

<sup>4</sup> – LN2 = snížená teplota odpovídala přibližně -140 °C (133,15 K)

Tab. 10: Vzorky pro FTIR analýzu po vystavení záření v UV komoře

Označení	Tloušťka vrstvy	Průtok dusíku (sccm)	Průtok metanu (sccm)	Teplota (°C)	Čas (h)	Proud (mA)
2 μm UV	Vzorky s Parylenovou vrstvou bez dalších úprav					
6 μm UV						
6LAB5UVH <sup>1</sup>	6 μm	95	5	lab <sup>3</sup>	1	20
6LAB5UV <sup>2</sup>	6 μm	95	5	lab <sup>3</sup>	1	20
6LAB3UVH <sup>1</sup>	6 μm	97	3	lab <sup>3</sup>	1	20
6LAB3UV <sup>2</sup>	6 μm	97	3	lab <sup>3</sup>	1	20
6LAB1UVH <sup>1</sup>	6 μm	99	1	lab <sup>3</sup>	1	20
6LAB1UV <sup>2</sup>	6 μm	99	1	lab <sup>3</sup>	1	20
6LN5UV	6 μm	95	5	LN2 <sup>4</sup>	1	20
6LN3UV	6 μm	97	3	LN2 <sup>4</sup>	1	20
6LN1UV	6 μm	99	1	LN2 <sup>4</sup>	1	20
2LAB5UV	2 μm	95	5	lab <sup>3</sup>	1	20
2LAB3UV	2 μm	97	3	lab <sup>3</sup>	1	20
2LAB1UV	2 μm	99	1	lab <sup>3</sup>	1	20
2LN5UV	2 μm	95	5	LN2 <sup>4</sup>	1	20
2LN3UV	2 μm	97	3	LN2 <sup>4</sup>	1	20
2LN1UV	2 μm	99	1	LN2 <sup>4</sup>	1	20

<sup>1</sup> – vzorky s označením H, byly v aparatuře umístěny mimo přímý vliv záření výboje;

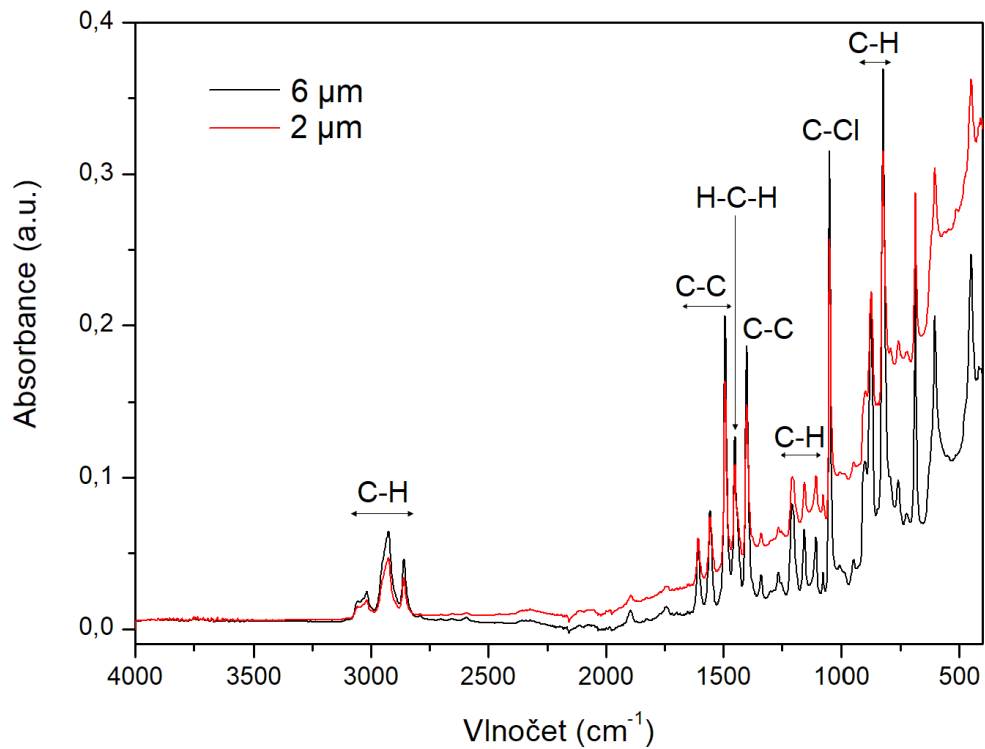
<sup>2</sup> – vzorky bez označení H, byly v aparatuře umístěny vrstvou k výboji;

<sup>3</sup> – LAB = laboratorní teplota odpovídala 23 °C (296,15 K);

<sup>4</sup> – LN2 = snížená teplota odpovídala přibližně -140 °C (133,15 K)

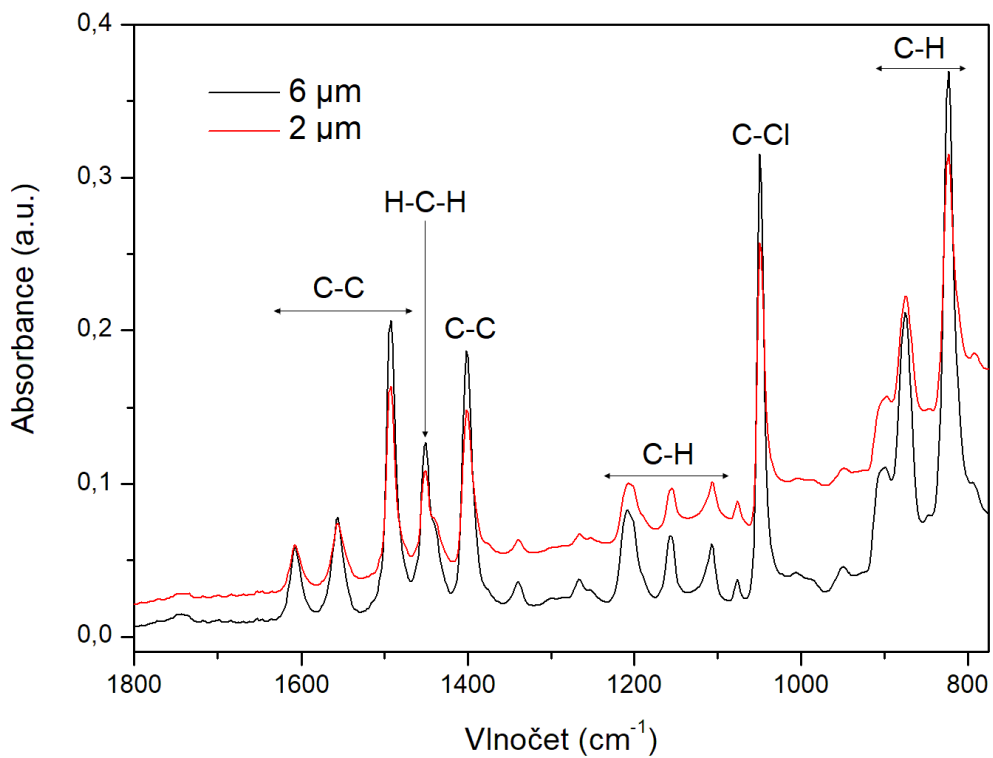
#### 4.3.1 Čisté parylenové vrstvy bez vystavení degradujícím podmínkám

Parylenové vrstvy a jejich spektra nejprve rozebereme na standardních připravených vrstvách o tloušťce 6 μm a 2 μm (viz Obr. 48). Jedná se tedy o originální vrstvy po jejich depozici, není aplikována žádná úprava či vystavení simulované atmosféře (dále v textu jsou tyto vrstvy pro jednoduchost popisovány jako originální či čisté). Podobně jako u ostatních spekter (před i po expozici UV záření), vidíme slabý poměr signál-šum způsobený vnitřní absorpcí použitého diamantového krystalu kolem vlnočtu 2000 cm<sup>-1</sup>. Kolem této vlnové délky není pro tuto techniku možné získat smysluplná spektra. Vzhledem k tomu, že v této oblasti nejsou žádné významné píky, je pro účely charakterizace parylenových vrstev dostačující.



Obr. 48: Porovnání spekter originálních vrstev Parylenu C

Z Obr. 48 a je patrné, že se od sebe vrstvy co do spektrálního obrazu příliš neliší. Za zmínku stojí vyšší pozorovaná absorbance pro tlustší vrstvu Parylenu C. Na Obr. 49 vidíme detail oblasti otisku prstu pro připravené vrstvy Parylenu C. [205]



Obr. 49: Oblast otisku prstu pro Parylen C u originálních vrstev



Získaná data velmi dobře korelují s literaturou i dříve získanými výsledky. [97] [118][205] Nepřítomnost absorpčního píku kolem  $1700\text{ cm}^{-1}$  indikuje, že v originální vrstvě nejsou přítomny žádné karbonylové či karboxylové skupiny. Vrstva tedy není kontaminována kyslíkem a velký rozdíl pak lze v tomto regionu pozorovat po vystavení vrstev experimentálními podmínkami.

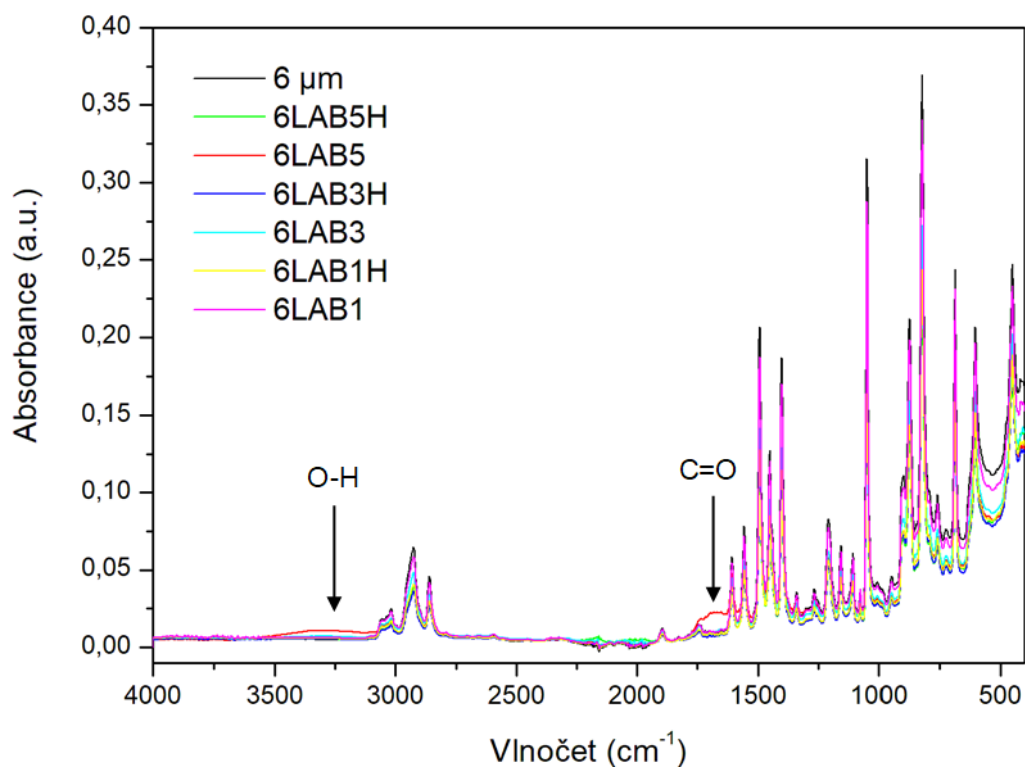
V typickém FTIR spektru Parylenu C jsou standardně dvě oblasti. První oblast leží v rozmezí kolem  $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  a odpovídá valenčním vibracím C-H v benzenovém jádře ( $3018\text{ cm}^{-1}$ ) a valenčním vibracím C-H v alifatických metylových skupinách ( $2925\text{ cm}^{-1}$  a  $2860\text{ cm}^{-1}$ ). Druhá oblast, oblast otisků prstu, pak leží mezi  $1800\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ . Celkový výklad popisovaných spekter je shrnut v Tab. 11. Důležitý je pík při  $1050\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá vibraci C-Cl vazby (chlor na benzenu), pík při  $875\text{ cm}^{-1}$  odpovídající přítomnosti jedné sousedící C-H vibraci na benzenovém jádře (a tím tedy naznačuje přítomnost C-Cl substituované vazby vedle C-H vazby), zatímco pík při  $823\text{ cm}^{-1}$  odpovídá dvěma sousedícím C-H vibracím na benzenovém jádře.

Tab. 11: Přehledová tabulka odečtených vlnočtů pro originální vrstvy Parylenu C [118][205]

Vlnočť ( $\text{cm}^{-1}$ )	Chemická skupina
3018	valenční vibrace C-H v benzenu
2925	valenční vibrace C-H v metylových skupinách
2860	valenční vibrace C-H v metylových skupinách
1608	skeletální vibrační pohyb C-C v benzenu
1556	skeletální vibrační pohyb C-C v benzenu
1493	vibrační pohyb C-C v benzenu
1450	kolébavá vibrace $\text{CH}_2$ na benzenu
1402	C-C deformační vibrace
1205–1105	zóna rovinných C-H vibrací v benzenu
1050	vibrace C-Cl (na benzenu)
875	jedna sousedící C-H vibrace v benzenu
823	dvě sousedící C-H vibrace v benzenu

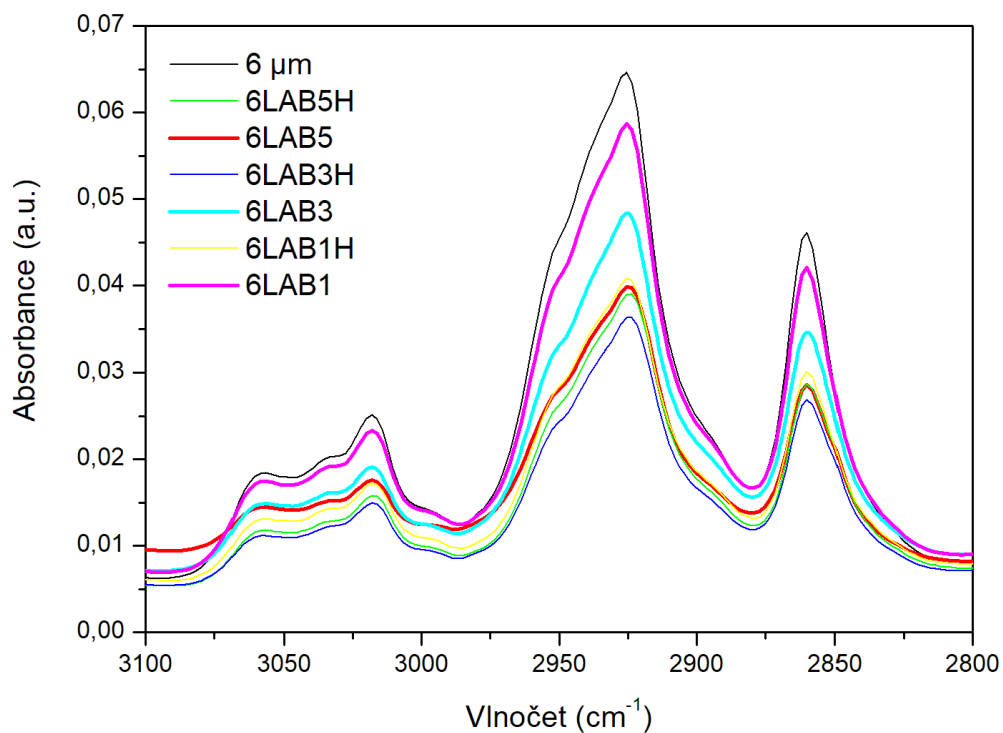
#### 4.3.2 $6\mu\text{m}$ vrstvy Parylenu C vystavené simulované atmosféře Titanu za laboratorní teploty

Pro zhodnocení, jak ovlivňuje složení připravených vrstev už primární záření generované plazmovým výbojem v použité aparatuře byly porovnávány vzorky  $6\mu\text{m}$  parylenových vrstev, které byly vystaveny simulované atmosféře za laboratorní teploty (Obr. 50–Obr. 52). V použité konfiguraci (Obr. 34 a Obr. 35) je možné umístit vzorky jak vrstvou k výboji, tak do zákrytu, kdy je vrstva zacloněna právě držákem vzorků. Potom na zakrytý vzorek nepůsobí vliv přímého záření, ale pouze radikály a částice vznikající reakcemi směsí plynů s generovaným výbojem. V aparatuře pro práci za snížené teploty nebyly tyto experimenty prováděny. Vzhledem k jinému umístění vzorků (na dně aparatury) by byl vzorek v zákrytu velmi blízko dnu/stěně reaktoru, proto bylo zatím od tohoto umístění upuštěno.



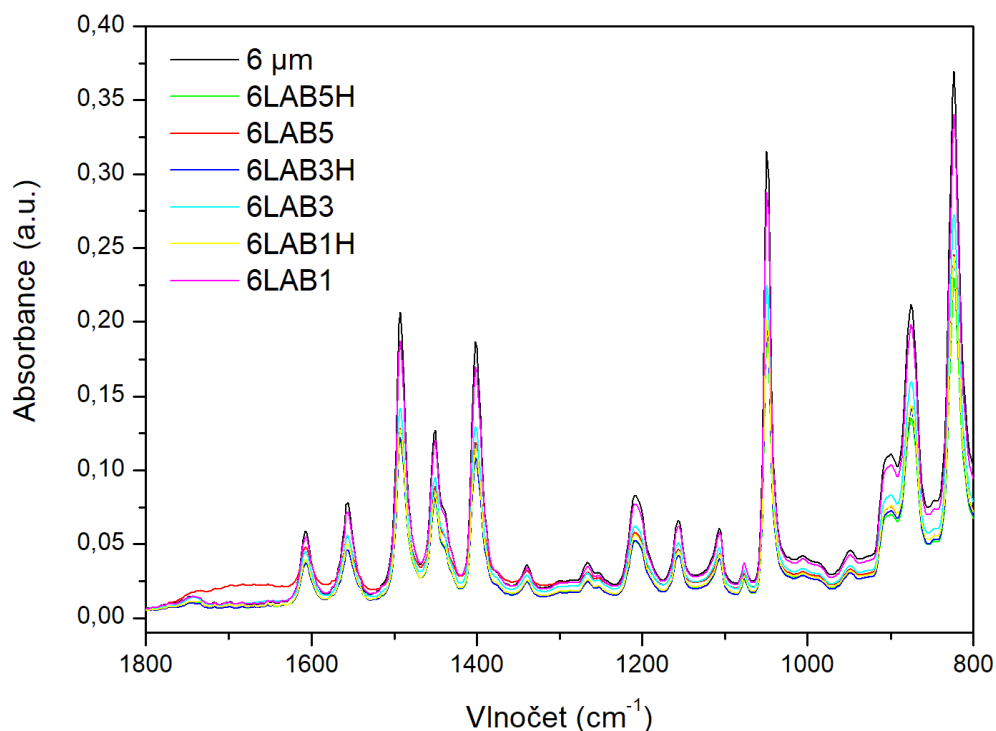
Obr. 50: Sumární spektrum pro sledování vlivu výboje na složení vrstvy

Vrstvy vystavené atmosféře s nižším obsahem metanu nevykazují oproti čisté 6μm vrstvě parylenu žádné významné změny, které by mohly být způsobeny zářením z použitého výboje. U vzorku s nejvyšším zastoupením metanu můžeme pozorovat vznik OH (za regionem 3100 cm<sup>-1</sup> dále) a C=O (kolem 1700 cm<sup>-1</sup>) vazeb.



Obr. 51: Detail na oblast C-H valenčních vibrací

U vzorku 6LAB5, který byl vystaven směsi s nejvyšším zastoupením metanu, jsou ale patrné píky, které na přítomnost OH a C=O vazeb poukazují. Vzhledem k tomu, že se jedná o vzorek, který byl v aparatuře umístěn směrem k výboji, dá se předpokládat, že obsah metanu ve směsi může mít za laboratorní teploty nezanedbatelný vliv na změny, které se s vrstvou dějí, takové chování bylo za laboratorní teploty pro zkoumané vrstvy vystavené směsi s vysokým obsahem metanu typické.



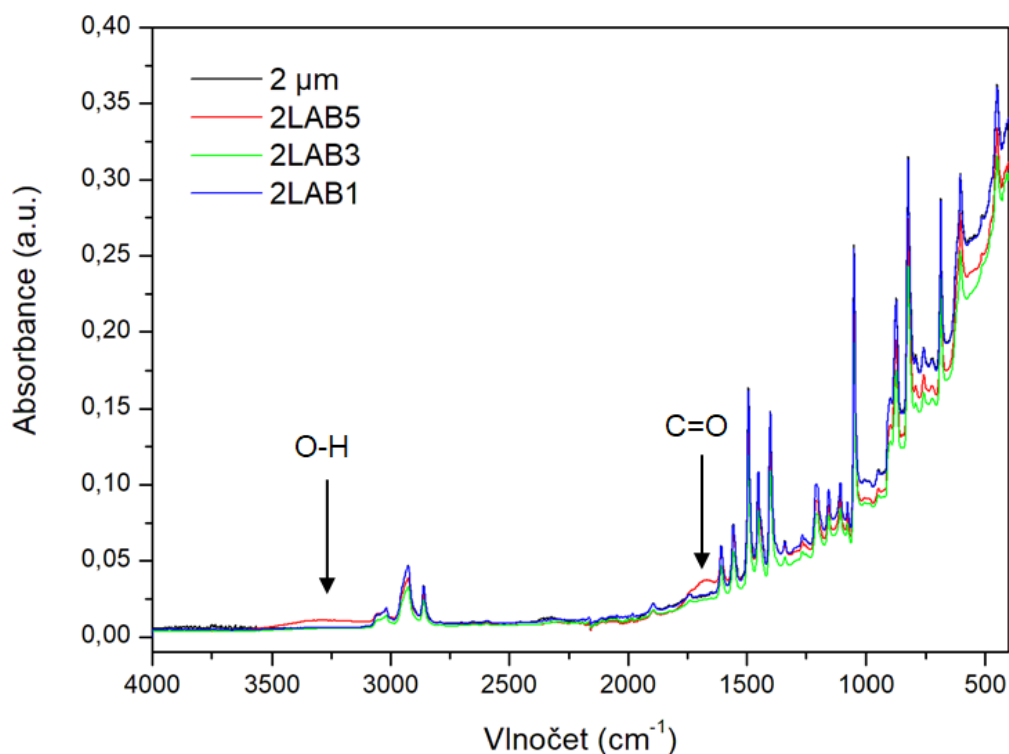
Obr. 52: Oblast otisku prstu pro porovnávané vrstvy

Jak je patrné, vrstva Parylenu C bez vystavení simulovaným atmosférickým podmínkám Titanu vykazuje o něco vyšší absorbanci oproti porovnávaným vrstvám. Kromě relativního poklesu absorbancí nevykazují vrstvy (kromě zmíněného vzorku 6LAB5) žádnou významnou změnu, která by byla indukována zářením, generovaným z použitého výboje, či radikály, které vznikají interakcí reakční směsi s výbojem.

Z výsledků FTIR měření by se dalo usuzovat, že nejméně ovlivněny jsou vrstvy, které byly vystaveny simulované atmosféře v poměru 99/1 (N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) – viz Obr. 51. Tento trend se pak ukazuje i u 2 μm vrstvy – viz následující podkapitola. Toto by pak odpovídalo i výše diskutovanému vlivu míry obsahu metanu ve směsi na vlastnosti vrstvy. Nicméně pro ATR měření je důležitá například i kvalita uchycení vzorků, respektive to, jak dobře vzorek na krystal přiléhá. Na spektrech je patrné, že vliv složení použité experimentální směsi je nezanedbatelný, takže je otázkou, zda na povrchu vzorku nevzniká residuum, které může výslednou velikost absorbance ve spektrech zkreslovat. Proto na základě velikosti absorbance budou sice vrstvy hodnoceny, ale s ohledem na vliv použité metody, půjde o hodnocení spíše subjektivní.

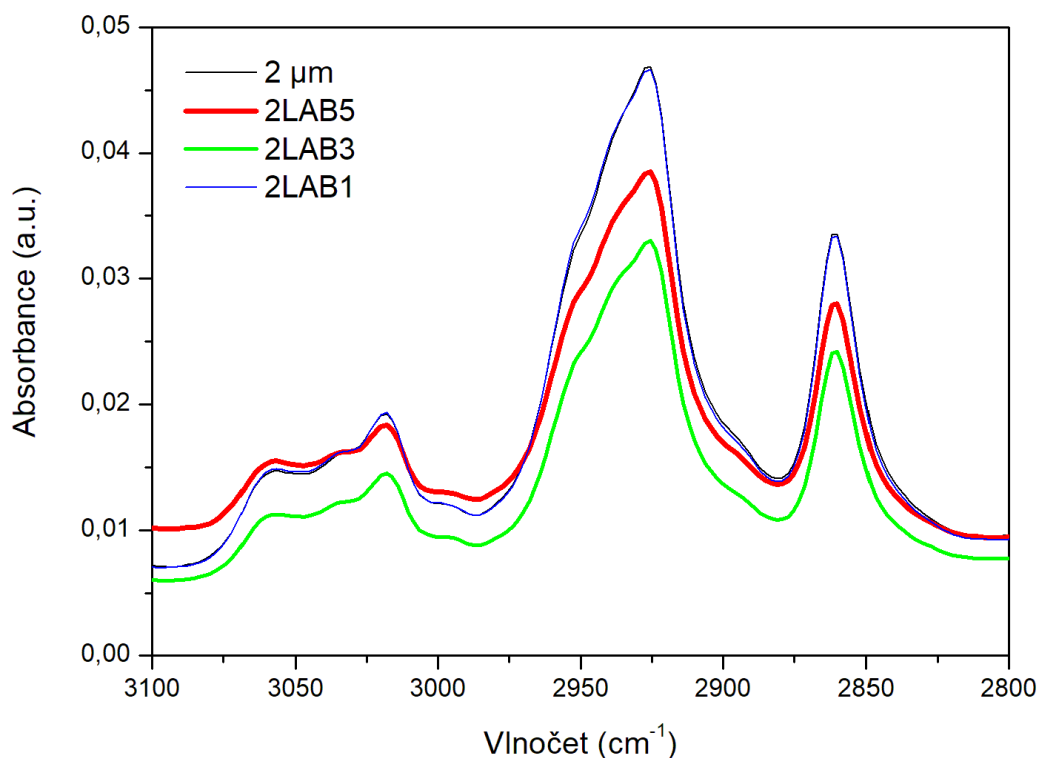
### 4.3.3 2 $\mu\text{m}$ vrstvy Parylenu C vystavené simulované atmosféře s výbojem za laboratorní teploty

Podobně jako u porovnání 6 $\mu\text{m}$  vrstev vystavených působení simulované atmosféry za laboratorní teploty i zde se neprojevují odchylky od typického spektra Parylenu C co do nových píků. Výjimku tvoří vzorek 2LAB5, který byl stejně jako v případě 6 $\mu\text{m}$  vrstvy vystaven směsi s nejvyšším obsahem metanu (Obr. 53).



Obr. 53: Sumární spektrum 2 $\mu\text{m}$  vrstev před vystavením UV záření

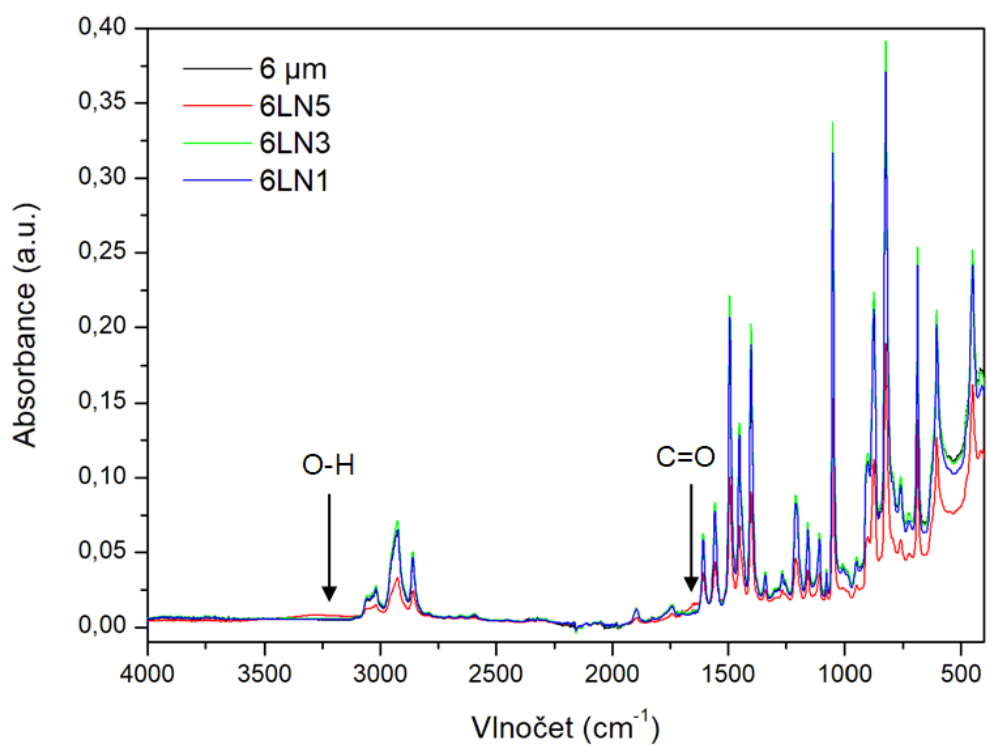
Za laboratorní teploty je tedy jasně patrný vliv množství přiváděného metanu do směsi. Nejen co se týká viditelného vzniku OH a C=O vazeb, ale také pokud se podíváme na velikost absorbance nejméně dopované směsi (2LAB1), tak ta se od čisté 2  $\mu\text{m}$  vrstvy prakticky neliší (Obr. 54).



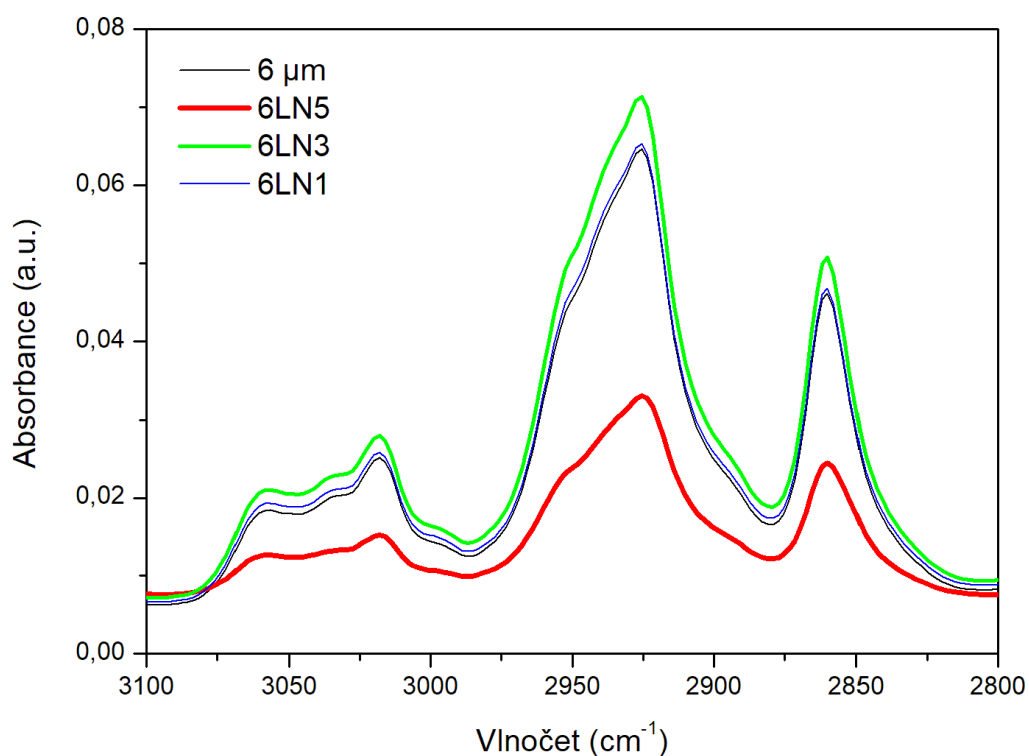
Obr. 54: Detail oblasti C-H valenčních vibrací 2 μm vrstev před vystavením UV záření

#### 4.3.4 6 μm vrstvy Parylenu C vystavené simulované atmosféře Titanu za snížené teploty

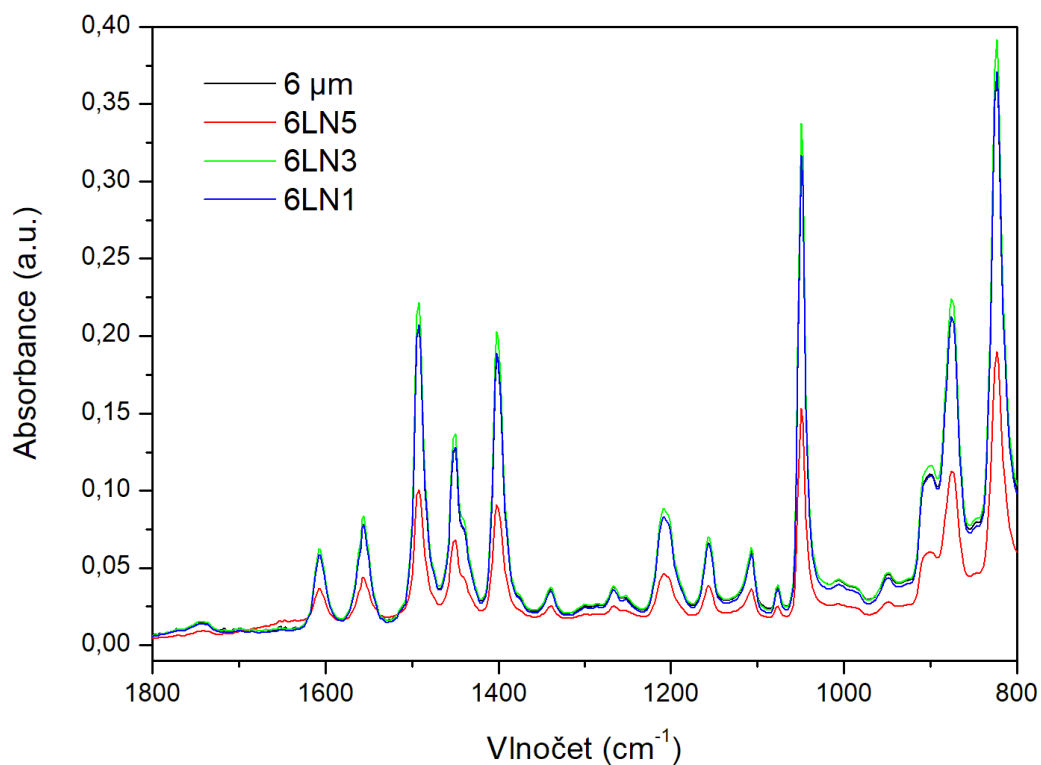
U 6 μm vrstev Parylenu vystaveným simulovaným podmínkám za snížené teploty se neprojeví žádné zásadní změny ve složení vrstvy. Výjimkou je vzorek 6LN5, který byl vystaven směsi s nejvyšším procentuálním zastoupením metanu. Tento vzorek vykazuje ve FTIR spektru počátek podobné degradace jako vzorky o tloušťce 6 μm a 2 μm vystavené působení složení simulované atmosféry s nejvyšším zastoupením metanu při laboratorní teplotě. Jde o pík na vlnočtu za 3100 cm<sup>-1</sup> značící OH vibrace a pík mezi 1700 a 1600 cm<sup>-1</sup> ukazující na počínající formaci C=O valenční vibraci (Obr. 55 a Obr. 57). Zároveň, co se týká jeho velikosti, tak i ta napovídá, že tento vzorek je použitými podmínkami silně ovlivněn (viz Obr. 56 a Obr. 57). Důsledek počátku fotooxidace bude vidět při diskusi výsledků odpovídajících vzorků po vystavení UV záření (viz kapitola 4.3.11).



Obr. 55: Sumární spektra  $6\mu\text{m}$  vrstev vystavených simulované atmosféře za snížené teploty před UV



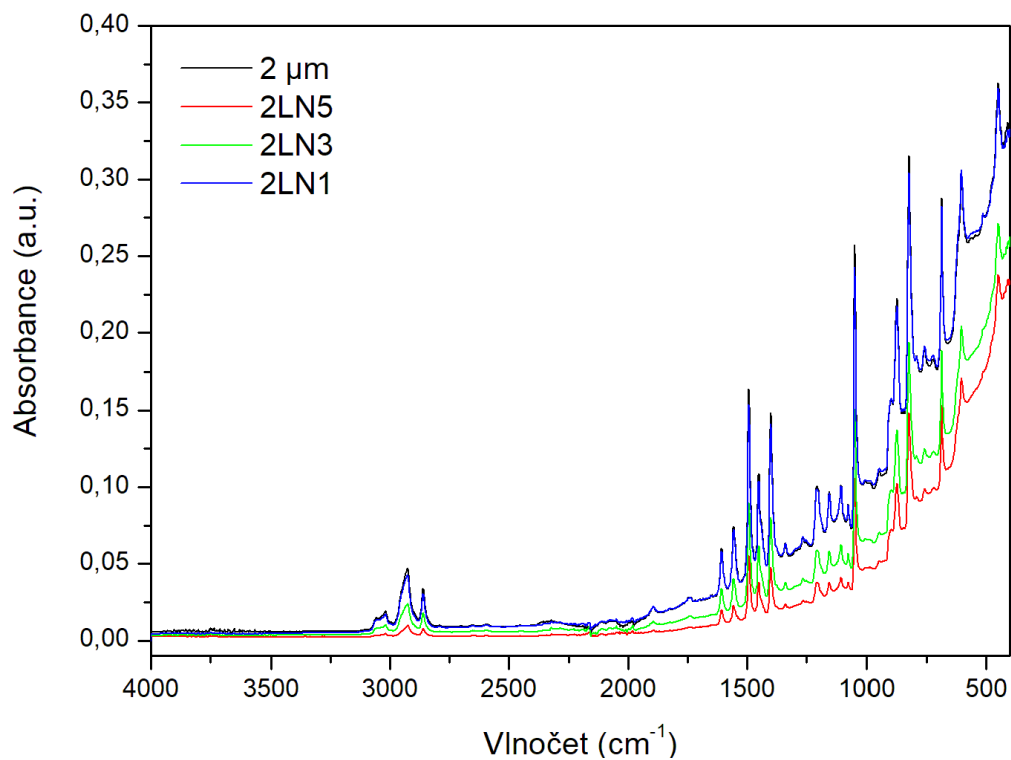
Obr. 56: Detail oblasti C-H valenčních vibrací pro  $6\mu\text{m}$  vrstvy vystavené podmínkám simulované atmosféry za snížené teploty



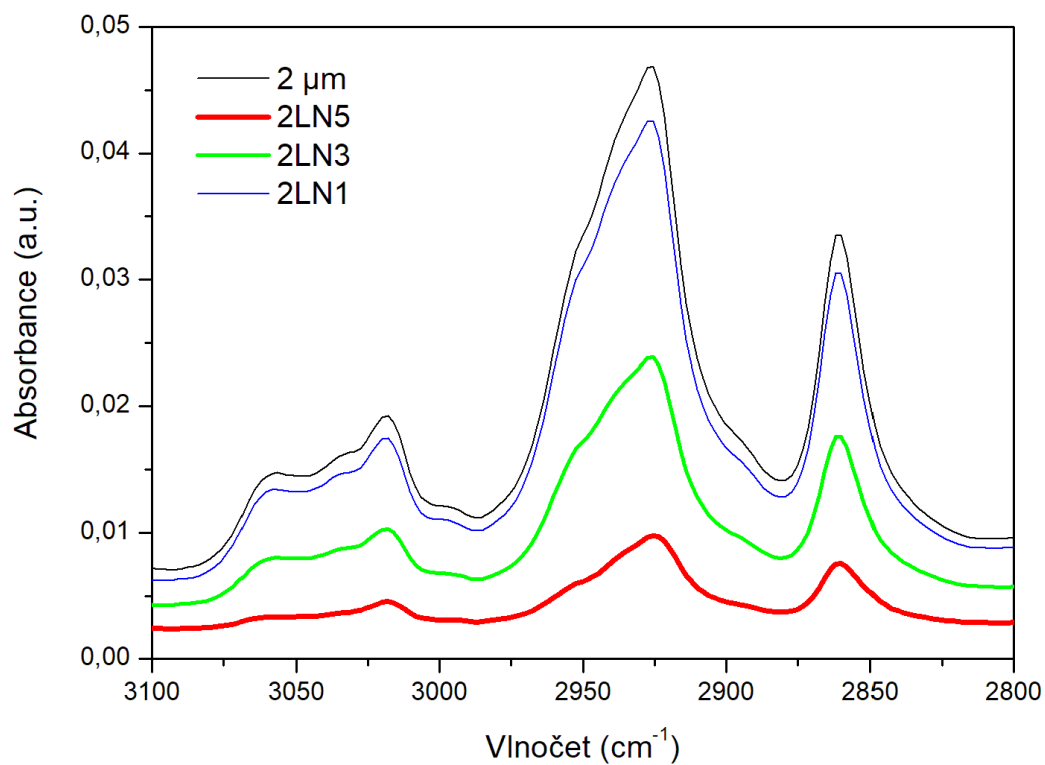
*Obr. 57: Oblast otisku prstu pro 6μm vrstvy vystavené podmínkám simulované atmosféry za snížené teploty*

#### **4.3.5 2 μm vrstvy Parylenu C vystavené simulované atmosféře Titanu za snížené teploty**

Oproti výsledkům 6μm vrstev sledovaných za snížené teploty, se zde opět opakuje trend pozorovaný u vrstev vystavených simulovaným podmínkám za laboratorní teploty. Jak je zřejmé z Obr. 58–Obr. 60, tak vrstva vystavená působení nejnižšího zastoupení metanu ve směsi se od originální vrstvy prakticky neliší. Naopak vrstva vystavená podmínkám s nejvyšším zastoupením metanu se jeví jako nejvíce degradována, přesto ale nepozorujeme píky značící možnou fotooxidaci vzorku.

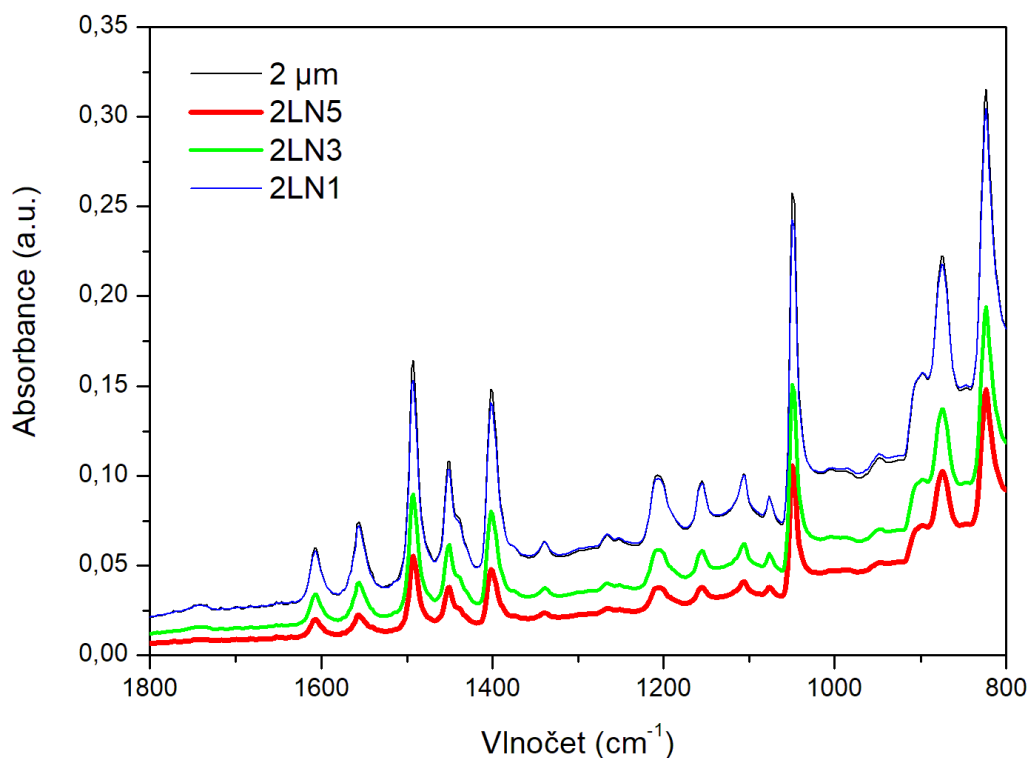


Obr. 58: Sumární spektra 2 $\mu\text{m}$  vrstev vystavených simulované atmosféře za snížené teploty před UV



Obr. 59: Detail oblasti C-H valenčních vibrací 2 $\mu\text{m}$  vrstev vystavených simulované atmosféře za snížené teploty před UV

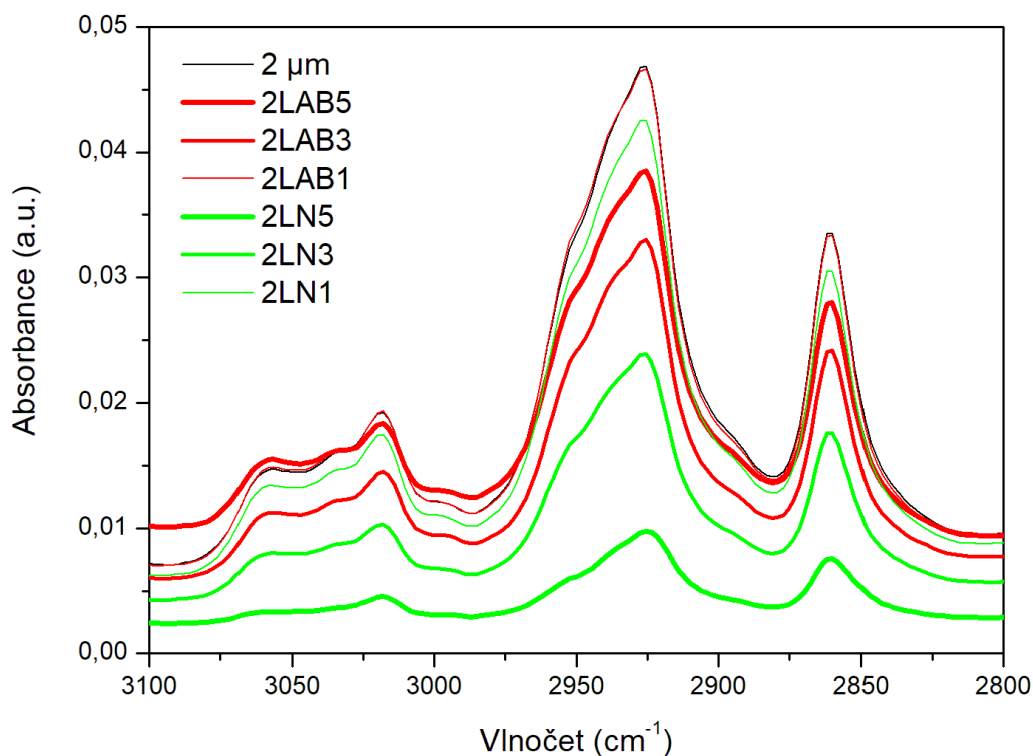




*Obr. 60: Oblast otisku prstu pro 2 $\mu$ m vrstvy vystavené simulované atmosféře za snížené teploty před UV*

#### **4.3.6 Porovnání 2 $\mu$ m vrstev vystavených simulované atmosféře Titanu pro laboratorní a sníženou teplotu před expozicí UV**

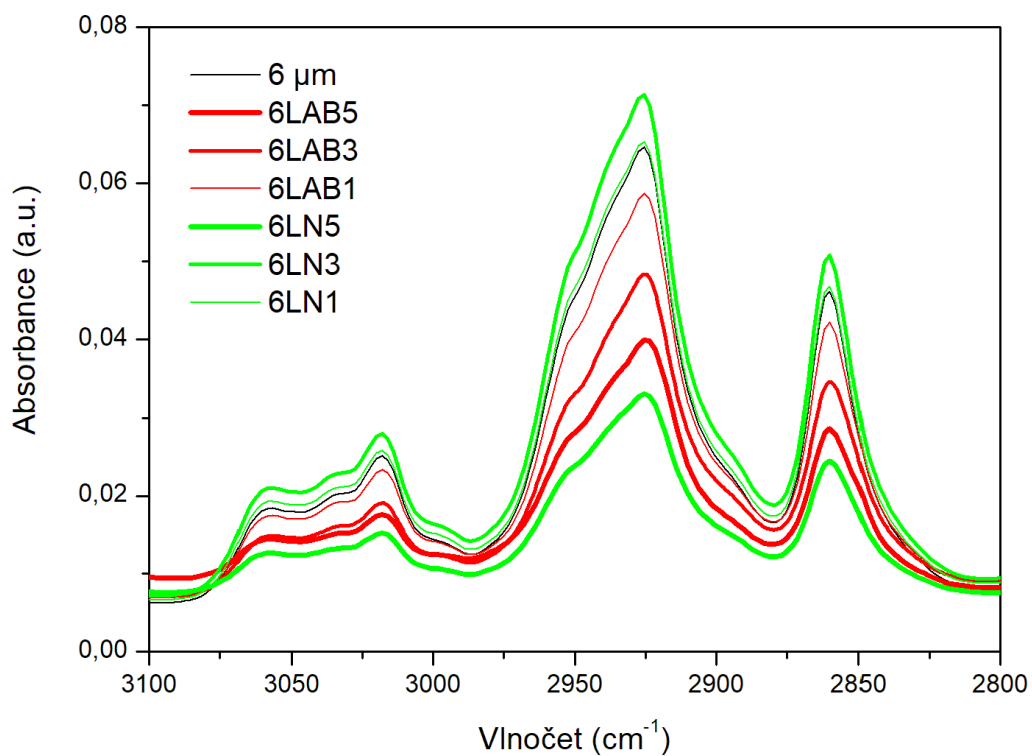
Porovnáním vrstev o stejné tloušťce vystavených působení simulované atmosféry za různých teplotních podmínek (Obr. 61) můžeme potvrdit předchozí závěry, a sice že pro 2 $\mu$ m vrstvu dochází k nejmenšímu ovlivnění u vzorků vystavených směsím s nejnižším obsahem metanu (2LAB1 a 2LN1). V sumárním spektru vidíme, že co se velikostí absorbance týká, vzorky vystavené simulované atmosféře Titanu při laboratorní teplotě směsi neprochází takovým degradačním procesem jako je tomu zjevně u vrstev vystavených působení směsi za snížené teploty (velikost absorbance 2LAB5 a 2LAB3 > velikost absorbance 2LN5 a 2LN3)



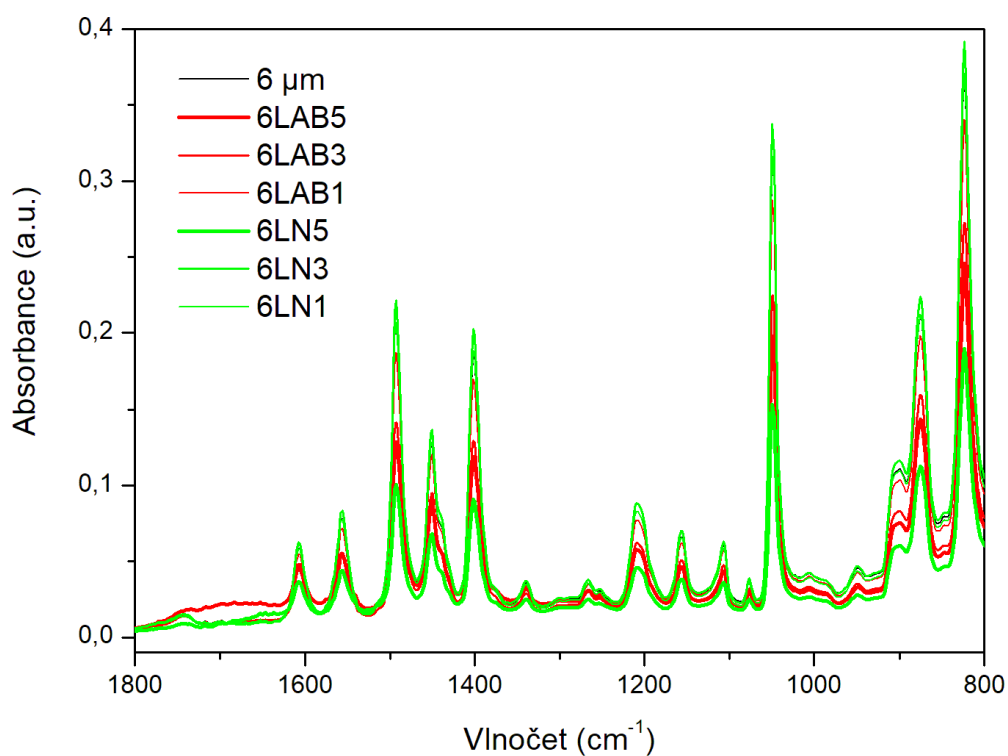
Obr. 61: Porovnání oblasti C-H valenčních vibrací pro vzorky 2 $\mu$ m vrstev vystavených simulované atmosféře za laboratorní a snížené teploty

#### 4.3.7 Porovnání 6 $\mu$ m vrstev vystavených simulované atmosféře Titanu pro laboratorní a sníženou teplotu před expozicí UV

Jak již bylo uvedeno v kapitole 4.3.4, vzorky vystavené simulované atmosféře za snížené teploty vykazují podobný trend jako ostatní vzorky zkoumané před expozicí UV zářením (Obr. 62). Zatímco vzorky vystavené atmosféře Titanu za laboratorní teploty vykazují trend společný vrstvám zkoumaným před UV expozicí, tak u vrstev o tloušťce 6  $\mu$ m studovaných za snížené teploty pozorujeme, že hodnota pro vzorek vystavený směsi plynů o středním obsahu metanu dokonce vykazuje vyšší absorbanci i v porovnání s čistou 6 $\mu$ m vrstvou. Koreluje ale stále spektrum vzorku vystaveného nejvyšší koncentraci metanu (6LN5), u kterého lze pozorovat počínající fotooxidační degradaci (viz Obr. 63). U vzorku 6LAB5, který byl stejným podmínkám vystaven za laboratorní teploty, je fotooxidační vliv daleko významnější.



Obr. 62: Porovnání oblasti C-H valenčních vibrací pro vzorky 6 $\mu$ m vrstev vystavených simulované atmosféře za laboratorní a snížené teploty

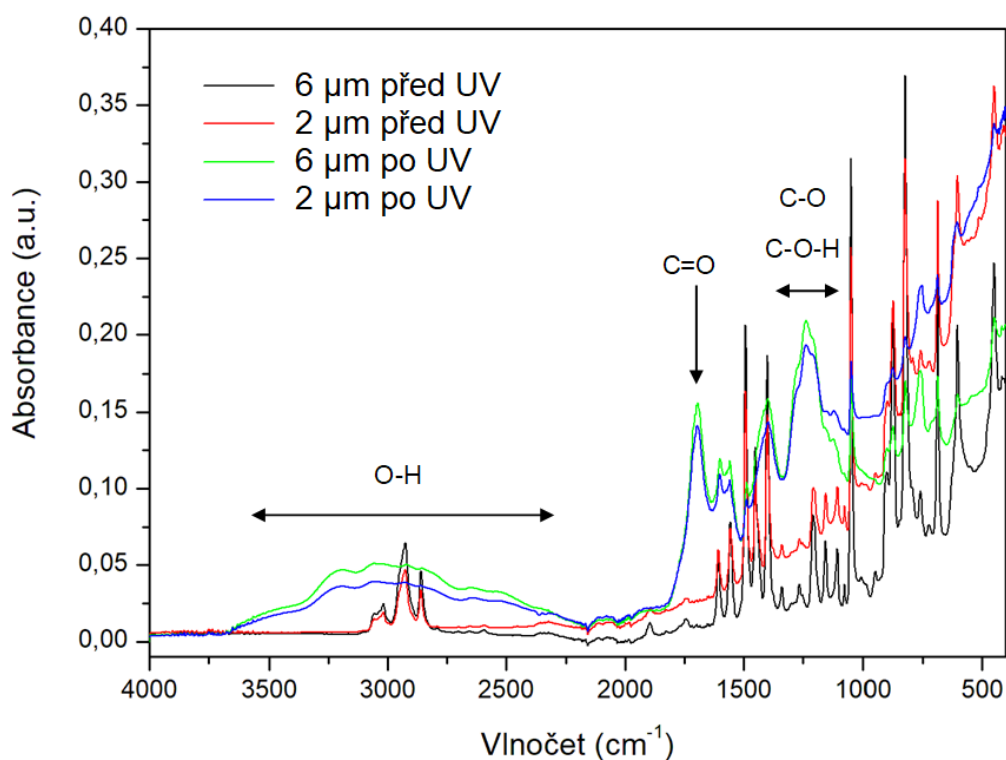


Obr. 63: Porovnání oblasti otisku prstu pro vzorky 6 $\mu$ m vrstev vystavených simulované atmosféře za laboratorní a snížené teploty

#### 4.3.8 Čisté parylenové vrstvy před a po vystavení UV záření

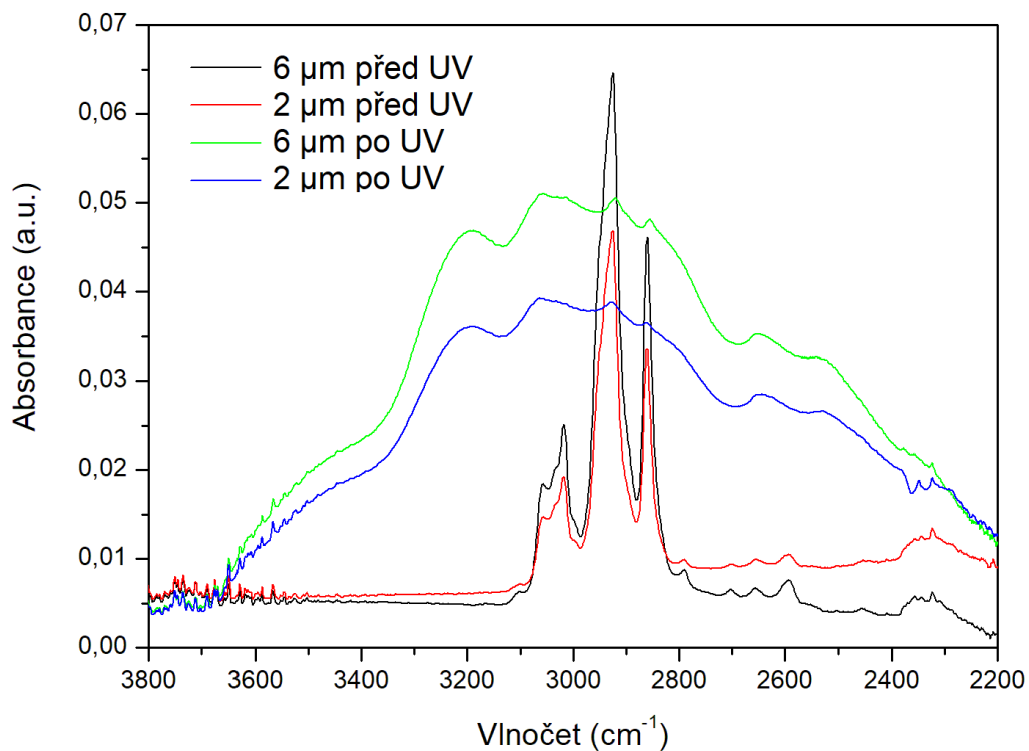
Porovnáním čistých 6 $\mu\text{m}$  a 2 $\mu\text{m}$  vrstev před a po expozici UV záření, je vidět patrnou změnu způsobenou vlivem působení UV záření, především zvýšení absorbancí vibrací odpovídajících oxidickým skupinám (viz Tab. 12).

Primárně lze pozorovat nárůst absorbancí v rozmezí přibližně 3600–2300  $\text{cm}^{-1}$ , který souvisí s vibrací OH v alkoholech a karboxylových kyselinách (Obr. 64 a Obr. 65). Dalšími zásadními změnami (viz Obr. 66) je vznik výrazného píku na vlnočet 1697  $\text{cm}^{-1}$ , který odpovídá C=O valenční vibraci a vznik píku v rozmezí 1300–1100  $\text{cm}^{-1}$ , který odpovídá valenční vibraci C-O a deformační vibraci C-O-H. Mezi další pozorované změny patří například výraznější pásy na vlnočtech 1602  $\text{cm}^{-1}$  a 1558  $\text{cm}^{-1}$ , které souvisí s modifikací v substituicích benzenových jader, což znamená, že vlivem fotooxidace ztrácí aromatické jednotky svou symetričnost. S tím souvisí i vývoj pásu na vlnočet 760  $\text{cm}^{-1}$ , který značí vznik mono-substituovaného benzenového jádra. Pro demonstraci změny tvaru a velikosti píku na 760  $\text{cm}^{-1}$  jsou v následujících výsledcích pro detail na oblast otisku prstu zobrazeny i tyto píky.

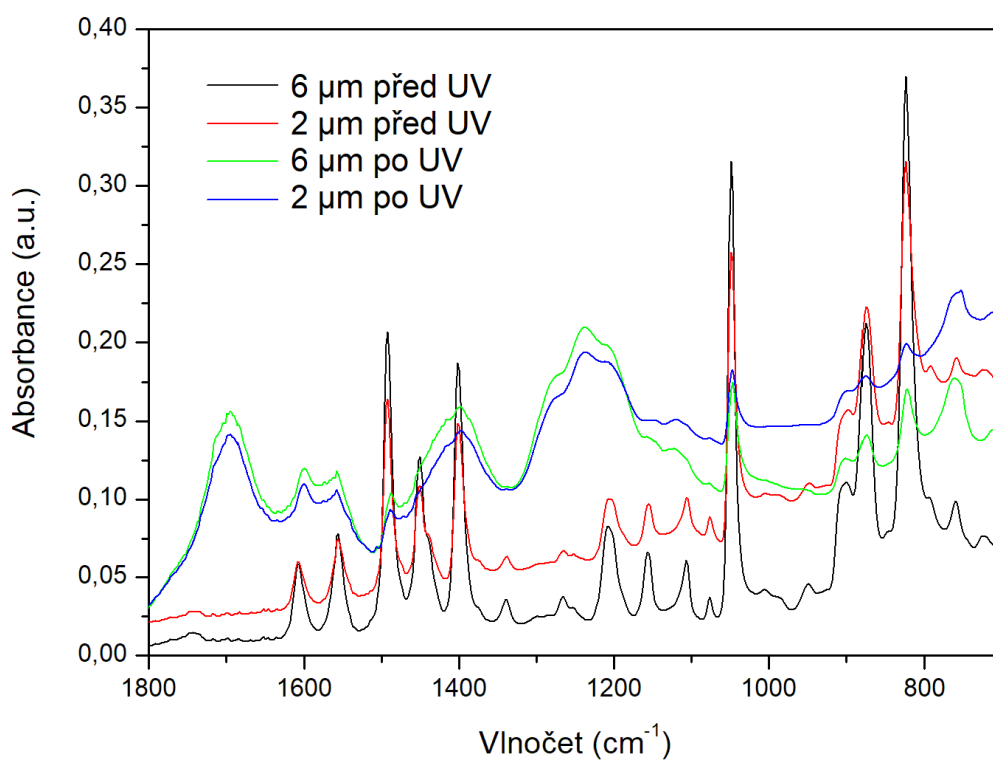


Obr. 64: Čisté parylenové vrstvy před a po vystavení působení UV záření

Z Obr. 64 je patrné, že obdobně jako u čistých vrstev, i zde se od sebe vrstvy po vystavení UV, co do spektrálního obrazu, příliš neliší. U silnější vrstvy Parylenu C dochází k vyšší absorbanci, což značí vyšší stupeň degradace. Nými získané výsledky degradace (fotooxidace) parylenových vrstev dobře korelují s výsledky popsány v odborné literatuře. [206][207][208][209][210]



Obr. 65: Čisté parylenové vrstvy před a po vystavení působení UV záření – detail na oblast OH vibrací



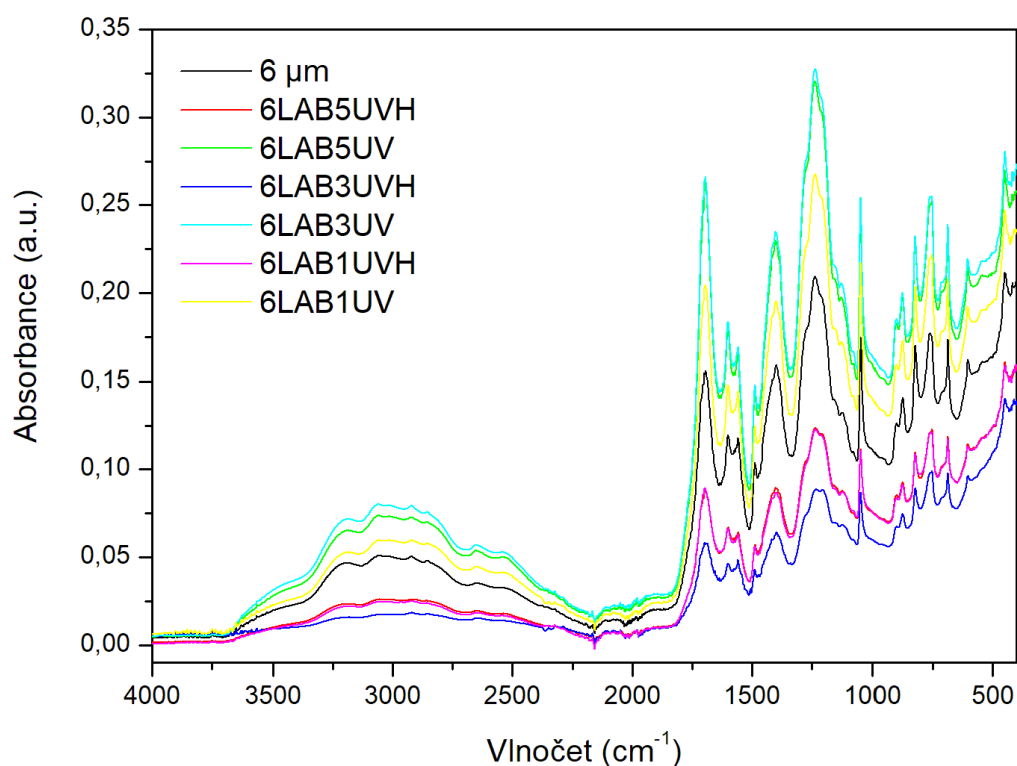
Obr. 66: Čisté parylenové vrstvy před a po vystavení působení UV záření – detail na oblast otisku prstu

Tab. 12: Přehledová tabulka nově pozorovaných skupin [206][207][208][209][210]

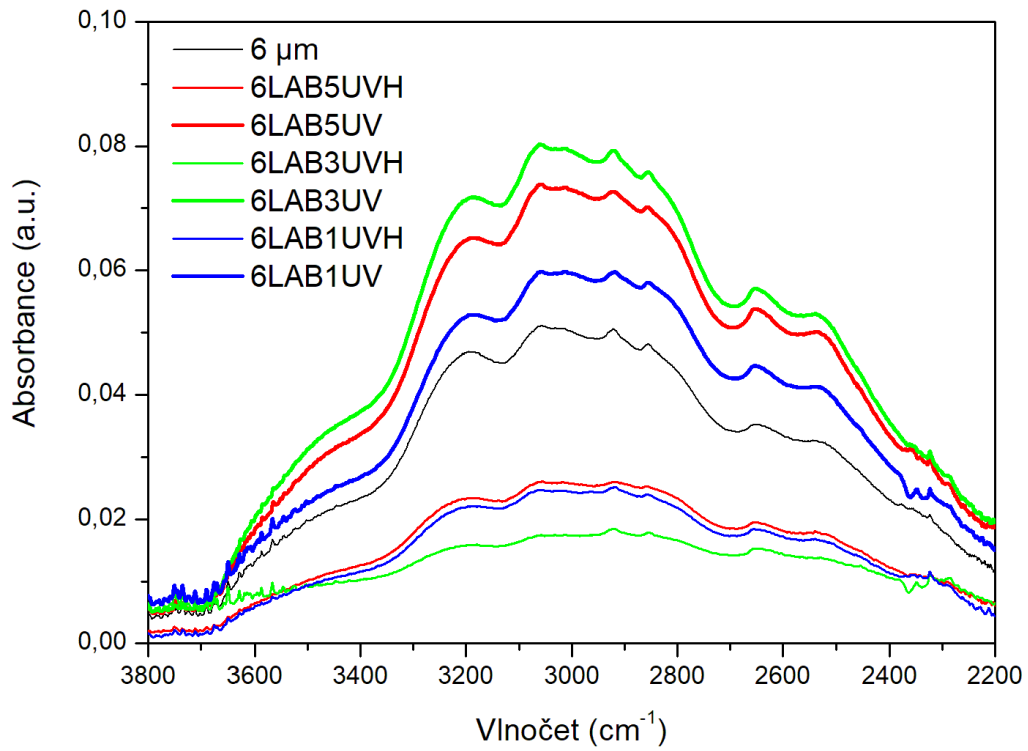
Vlnočet (cm <sup>-1</sup> )	Chemická skupina
3600–2300	OH vibrace a alkoholech a karboxylových kyselinách
1697	C=O valenční vibrace
1602 a 1558	modifikace v substitucích na benzenovém jádru
1300–1100	valenční C-O vibrace a deformační C-O-H vibrace
760	vznik mono substituovaného benzenového jádra

#### 4.3.9 6μm vrstvy vystavené simulované atmosféře Titanu za laboratorní teploty po expozici UV záření

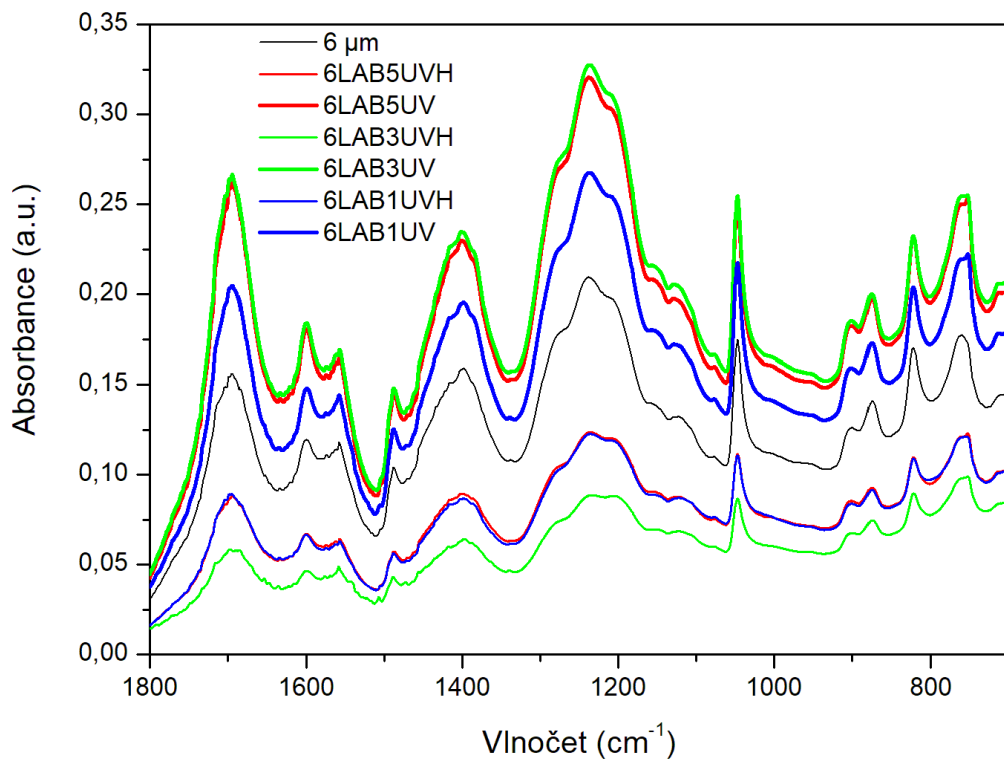
Vzhledem k tomu, že použité UV záření silně působí na Parylen C a způsobuje jeho značnou fotooxidaci, je třeba u hodnocení vlivu záření na vrstvy pomocí poměru absorbancí dbát opatrnosti. Vrstvy vystavené při simulaci vrstvou směrem k výboji (6LAB5UV, 6LAB3UV a 6LAB1UV) podléhají výraznější degradaci než vrstvy, které byly naopak v zákrytu (6LAB5UVH, 6LAB3UVH a 6LAB1UVH). Z Obr. 67–Obr. 69 je zjevný vliv předchozího kontaktu s fotooxidačním prostředím. Jinak se porovnávají spektra co do přítomnosti jiných, než dříve popsaných piků neliší. Trend pak lze popsat podobně jako u analogických vrstev před expozicí UV záření. Pokud porovnáme velikosti absorbancí vrstev, které byly před expozicí UV záření umístěny při simulaci atmosféry směrem k výboji, pak nejnižší degradaci vykazuje vzorek, který byl vystaven nejnižší koncentraci metanu ve směsi plynů. Vzorok, který byl naopak vystaven vyšší koncentraci metanu ve směsi vykazuje vyšší míru fotooxidace.



Obr. 67: Sumární spektra 6μm vrstev vystavených simulované atmosféře za laboratorní teploty po UV



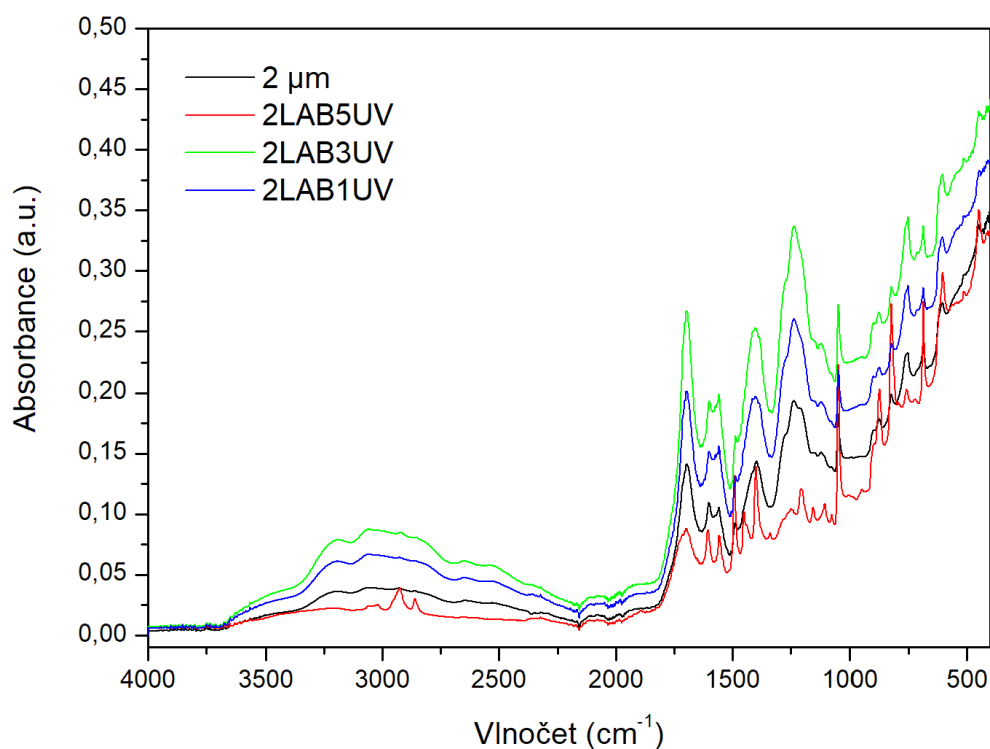
Obr. 68: Detail oblasti OH vibrací pro vrstvy vystavené simulované atmosféře za laboratorní teploty po UV



Obr. 69: Oblast otisku prstu pro vrstvy vystavené simulované atmosféře za laboratorní teploty po UV

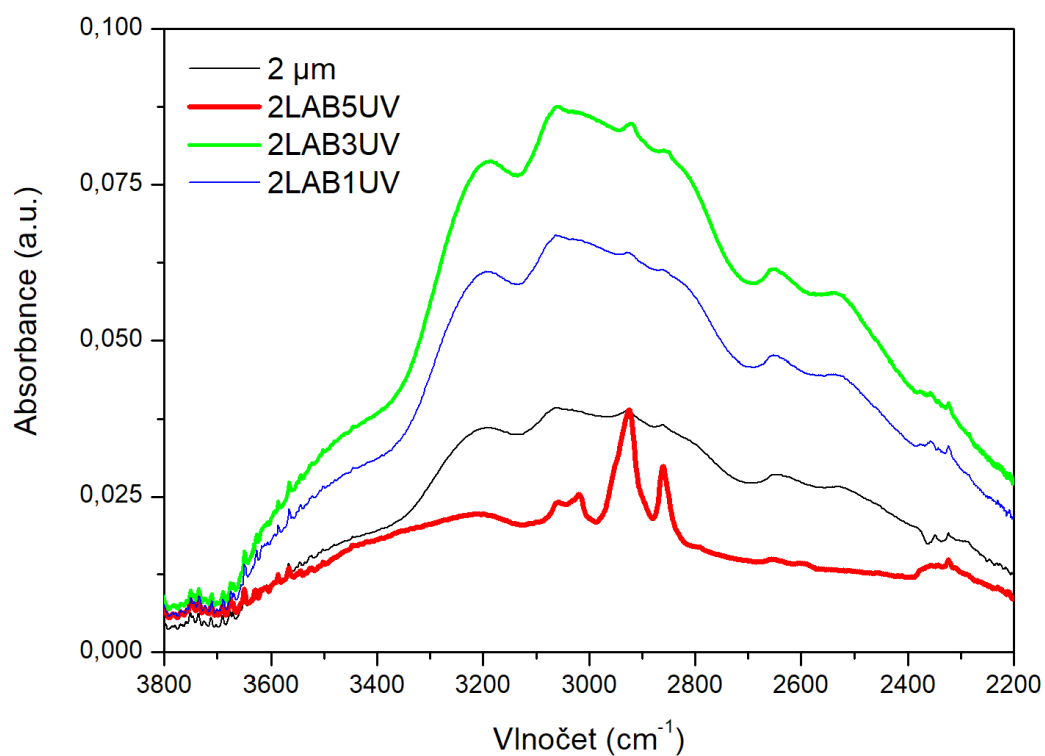
#### 4.3.10 2 $\mu\text{m}$ vrstvy vystavené simulované atmosféře Titanu za laboratorní teploty po expozici UV záření

Mimo vzorek 2LAB5UV pozorujeme obdobné chování typické pro pozorované vrstvy, tedy vyšší míra fotooxidační degradace u vrstev, které byly při simulaci podmínek na Titanu umístěny směrem k výboji oproti čistým vrstvám vystaveným pouze vlivu UV záření (viz Obr. 70–Obr. 72). U vzorku 2LAB5UV je chování jiné a oproti jiným vrstvám vykazuje minimální změny po expozici UV záření. Jedná se o vliv dříve pozorované počínající fotooxidace (viz kapitola 4.3.3), a podobný výsledek (tedy nízkou absorbancí pro vrstvu vystavenou směsi s nejvyšším obsahem metanu) uvidíme i u vrstev vystavených simulované atmosféře za snížené teploty po expozici UV záření (viz kapitola 4.3.11 a kapitola 4.3.12).

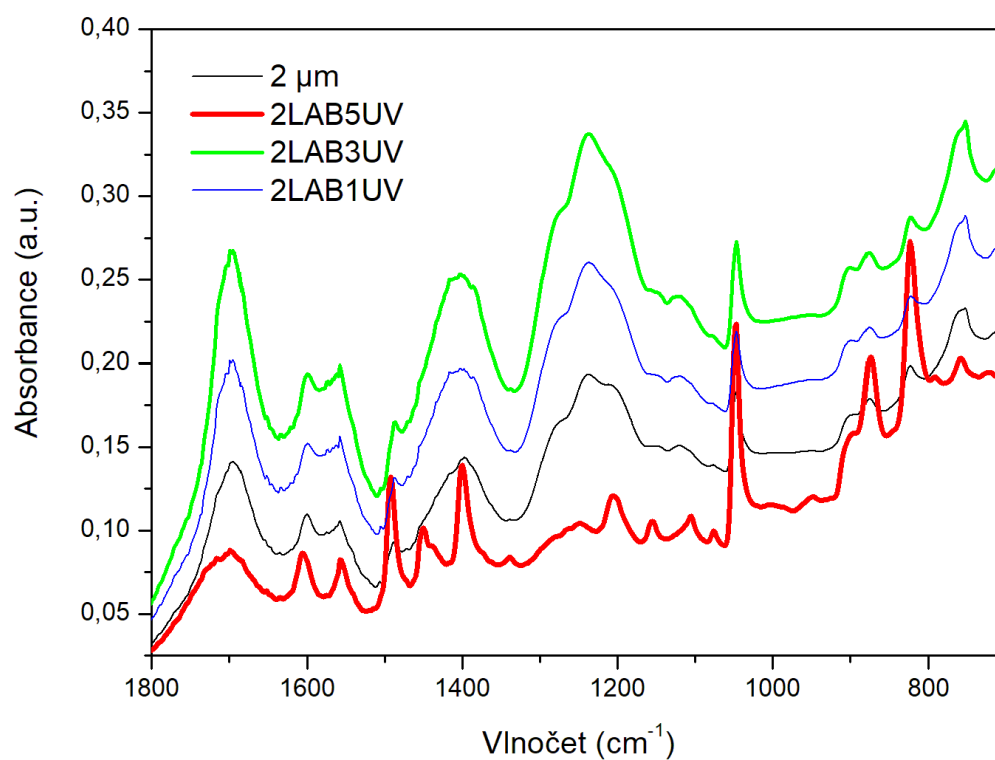


Obr. 70: Sumární spektra 2 $\mu\text{m}$  vrstev vystavených simulované atmosféře za laboratorní teploty po UV





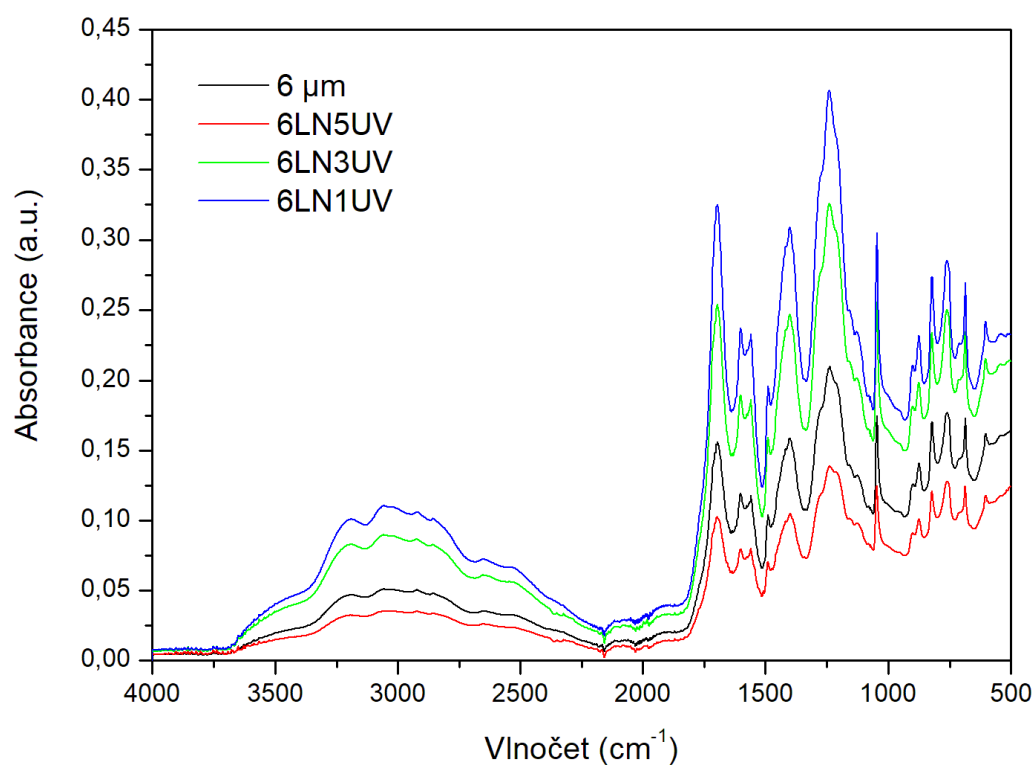
Obr. 71: Detail na oblast OH vibrací pro vrstvy vystavené simulované atmosféře za laboratorní teploty po UV



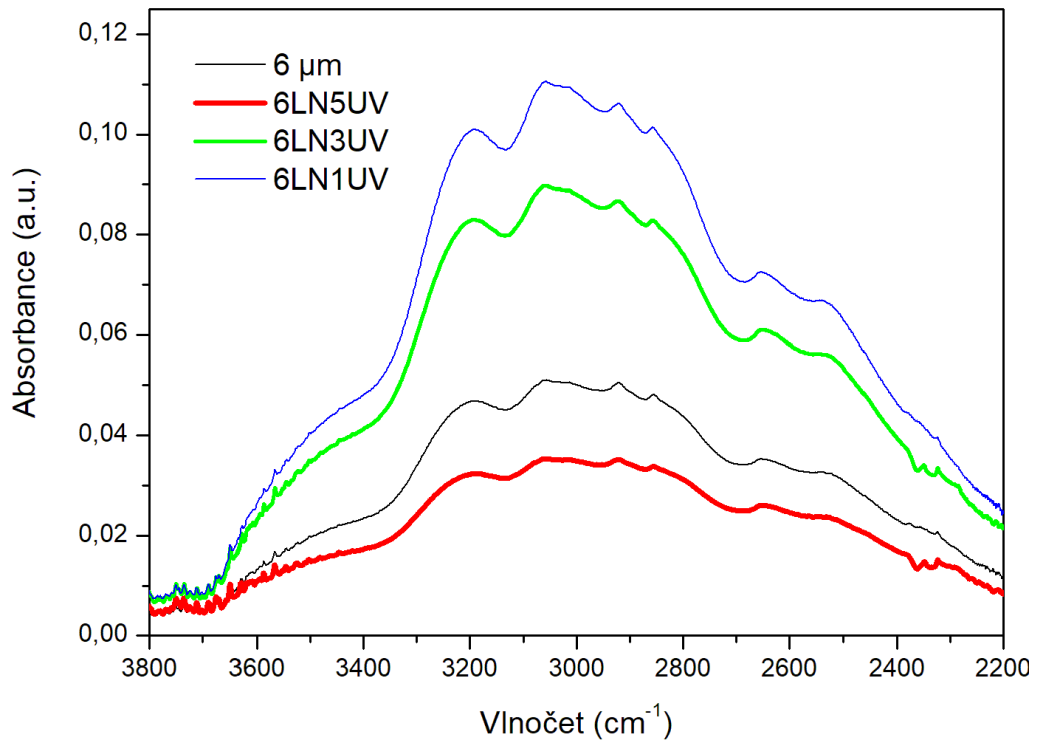
Obr. 72: Oblast otisku prstu pro vrstvy vystavené simulované atmosféře za laboratorní teploty po UV

#### 4.3.11 6 $\mu$ m vrstvy vystavené simulované atmosféře Titanu za snížené teploty po expozici UV záření

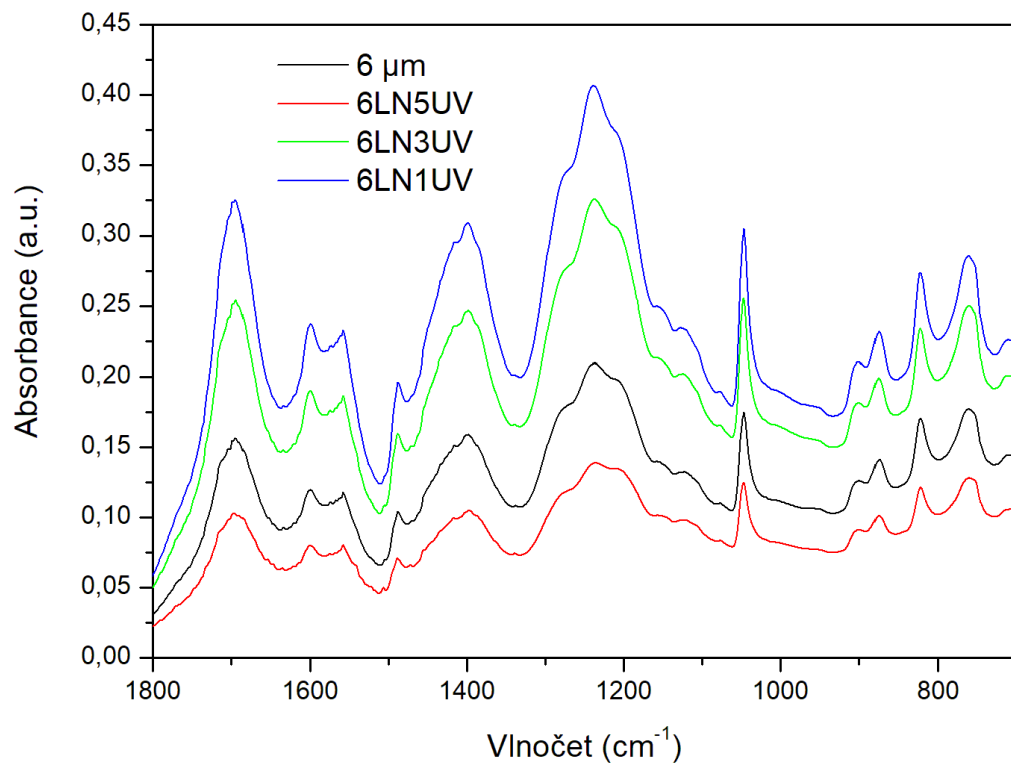
Obdobně jako u předchozích spekter ani zde není patrný vznik jiných, než dříve popsanych funkčních skupin, i zde vidíme nejnižší míru degradace u vzorku, který byl při simulaci atmosféry vystaven směsi s nejvyšším zastoupením metanu ve směsi (viz Obr. 73–Obr. 75). Výsledek ukazuje na vliv předožáření vrstev na postup fotooxidace při pozdějším vystavení silnějšímu záření, protože vzorek 6LN5 vykazoval známky vzniku slabé fotooxidace.



Obr. 73: Sumární spektra 6 $\mu$ m vrstev vystavených simulované atmosféře za snížené teploty po UV



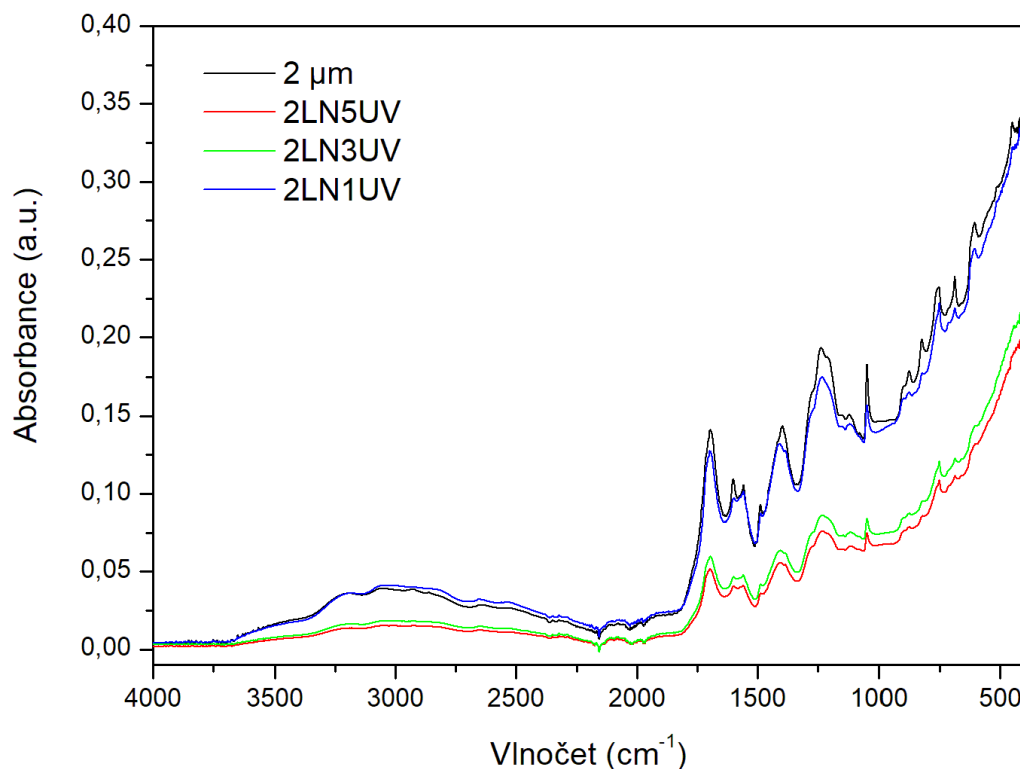
Obr. 74: Detail na oblast OH vibrací pro vrstvy vystavené simulované atmosféře za snížené teploty po UV



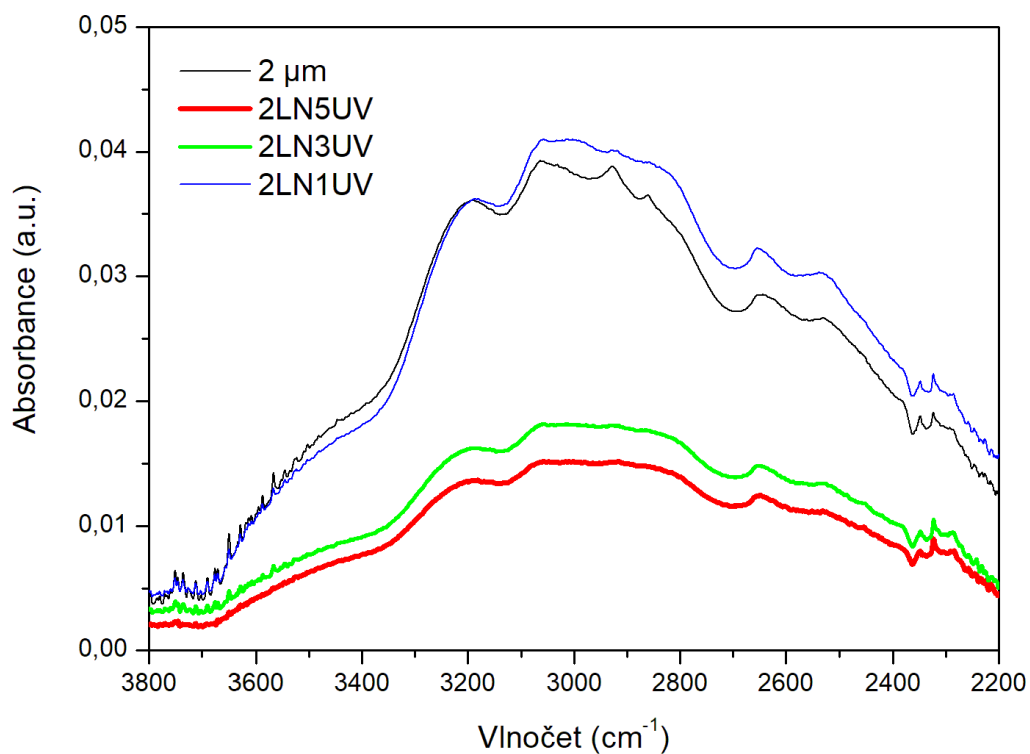
Obr. 75: Oblast otisku prstu pro vrstvy vystavené simulované atmosféře za snížené teploty po UV

#### 4.3.12 2 $\mu\text{m}$ vrstvy vystavené simulované atmosféře Titanu za snížené teploty po expozici UV záření

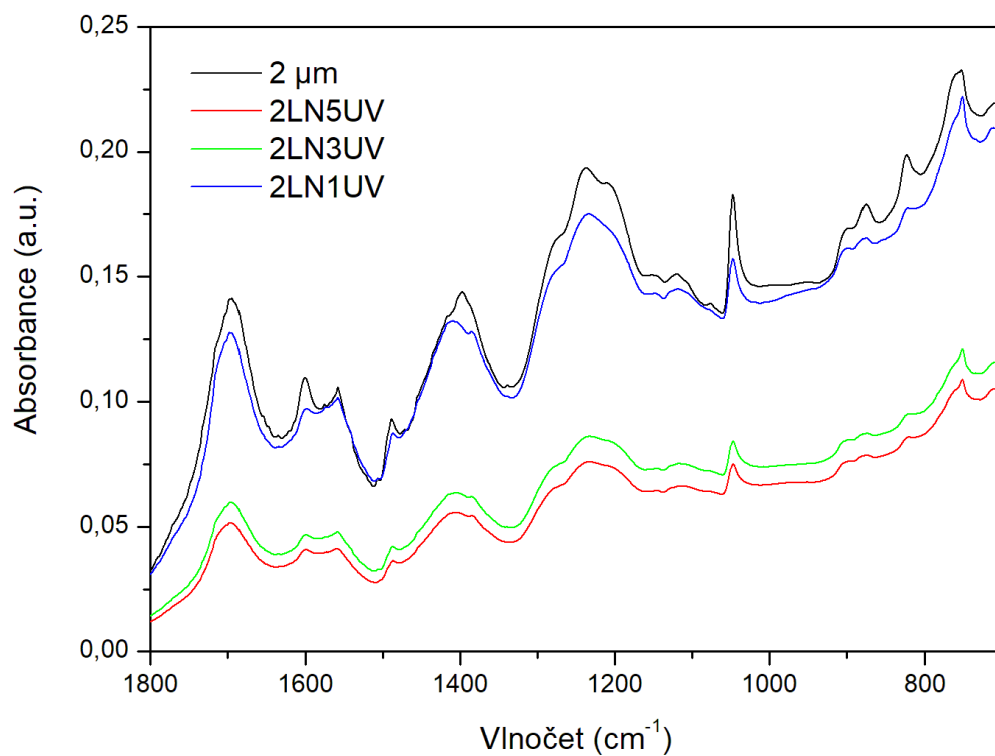
I v tomto případě se vrstvy chovaly stejně jako bylo pozorováno dříve. Trend, který je popsán v předchozí kapitole, se projevuje i zde (viz Obr. 76–Obr. 78). Dříve prakticky neovlivněná vrstva, která byla před expozicí UV záření vystavena nejnižšímu obsahu metanu ve směsi (2LN1 resp. 2LN1UV), vykazuje podobný trend jako čistá vrstva. Oproti tomu vrstvy s vyšším zastoupením metanu v reakční směsi vykazují nižší míru fotooxidace. Opět to ukazuje na možný vliv předozáření na výslednou degradaci při opětovném vystavení UV záření.



Obr. 76: Sumární spektra 2 $\mu\text{m}$  vrstev vystavených simulované atmosféře za snížené teploty po UV



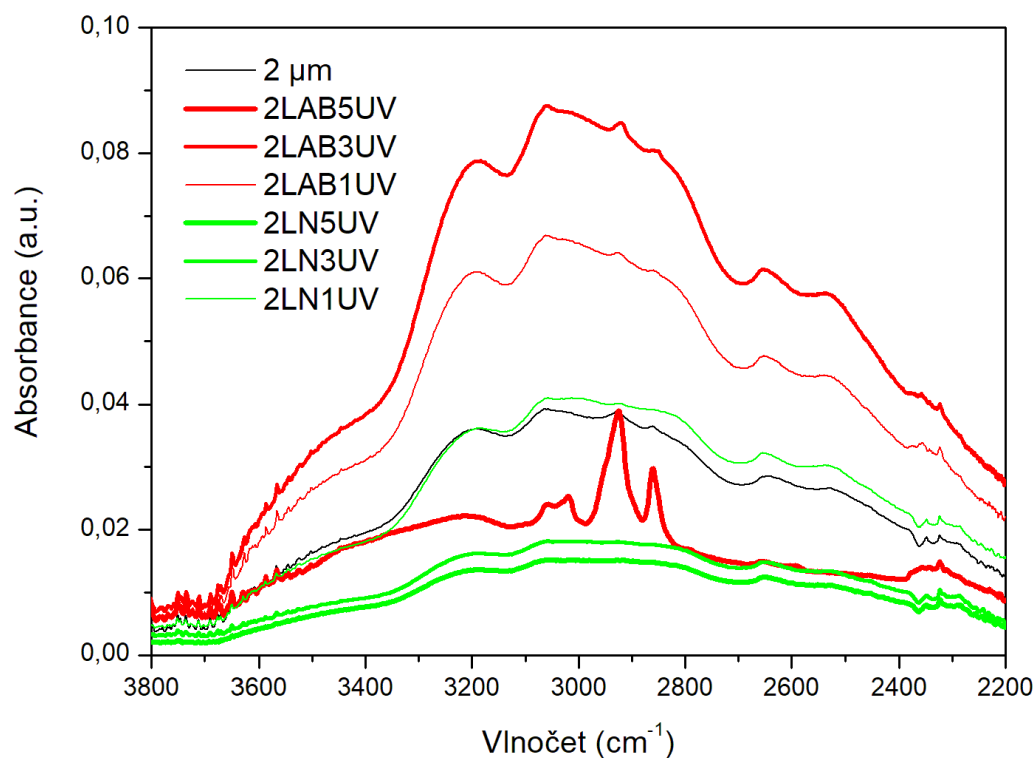
Obr. 77: Detail na oblast OH vibrací pro vrstvy vystavené simulované atmosféře za snížené teploty po UV



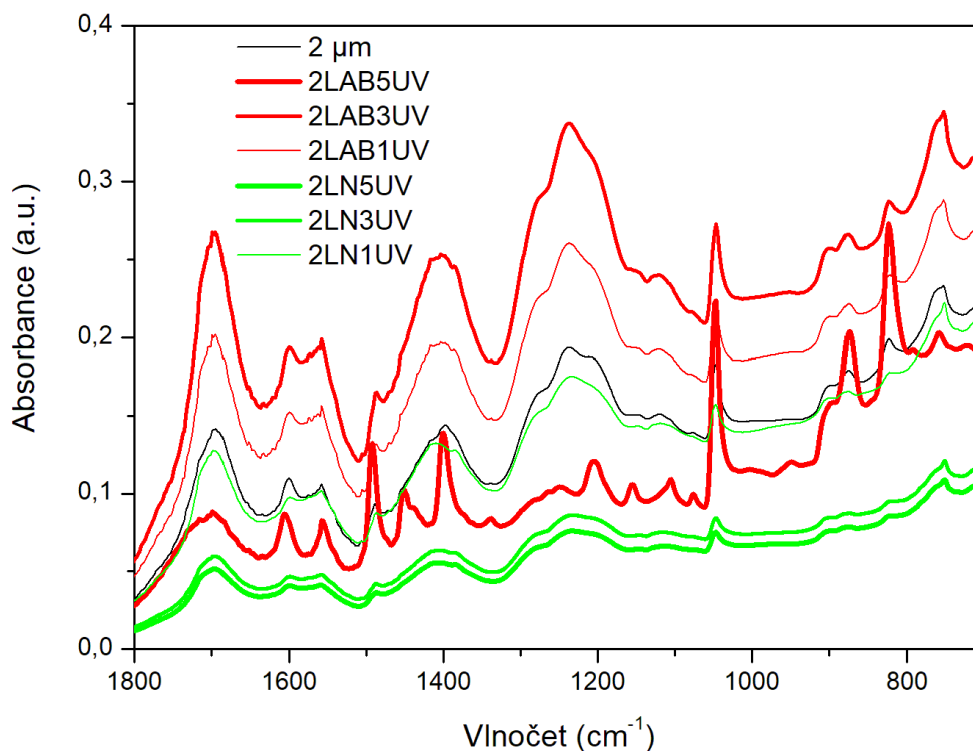
Obr. 78: Oblast otisku prstu pro vrstvy vystavené simulované atmosféře za snížené teploty po UV

#### 4.3.13 Porovnání 2 $\mu\text{m}$ vrstev vystavených simulované atmosféře Titanu za laboratorní a snížené teploty po expozici UV záření

Porovnáním vrstev o stejné tloušťce (viz Obr. 79 a Obr. 80), vystavených působení simulované atmosféry za různých teplotních podmínek, a následné UV expozici je možné potvrdit předchozí závěry, že u 2 $\mu\text{m}$  vrstev dochází k nejmenšímu ovlivnění UV zářením u vrstev vystavených směsím s nejvyšším obsahem metanu (2LAB5UV a 2LN5UV). Bude se jednat o efekt předoxidace vrstev.



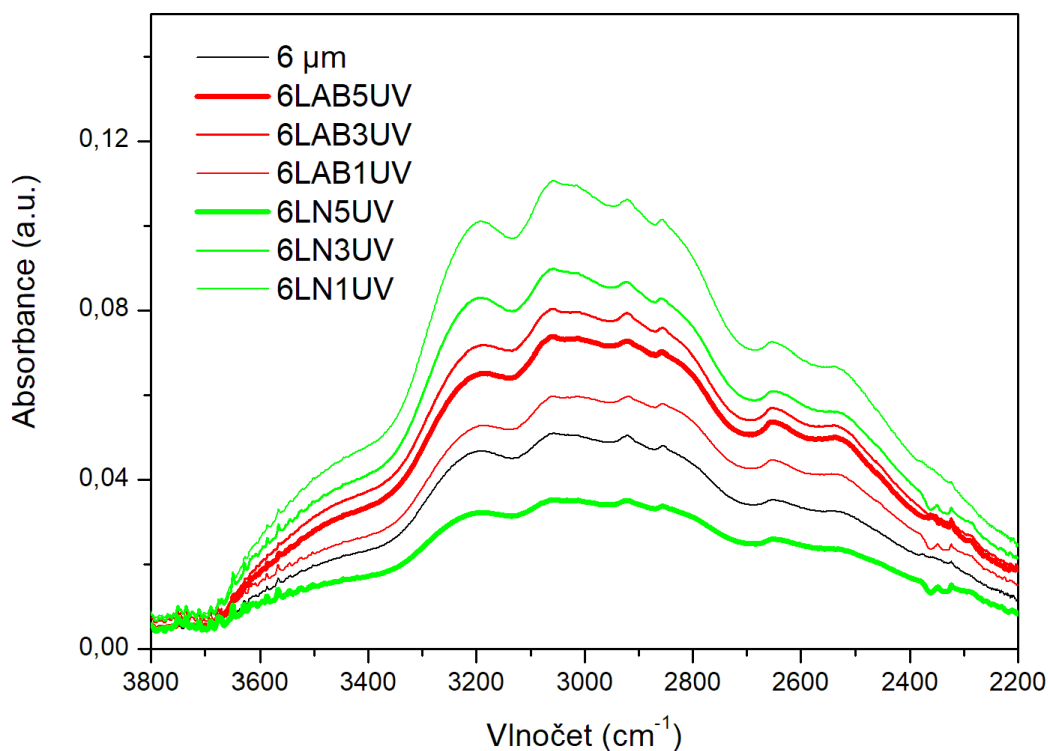
Obr. 79: Detail na oblast OH vibrací pro vzorky 2 $\mu\text{m}$  vrstev vystavených simulované atmosféře za laboratorní a snížené teploty po expozici UV



Obr. 80: Oblast otisku prstu pro 2 $\mu$ m vrstvy vystavené simulované atmosféře za laboratorní a snížené teploty po UV

#### 4.3.14 Porovnání 6 $\mu$ m vrstev vystavených simulované atmosféře Titanu za laboratorní a snížené teploty po expozici UV

Vzorky, které byly vystaveny působení simulované atmosféry s nejvyšším zastoupením metanu, se chovají odlišně, než tomu je u vzorků s nižší vrstvou. Zatímco ostatní vzorky, které vykazovaly začínající fotooxidaci, či alespoň silné ovlivnění použitým výbojem (6LN5, 2LAB5 i 2LN5), následně vykazovaly nejnižší míru fotooxidace, tak u vzorku 6LAB5UV toto neplatí (viz Obr. 81).



Obr. 81: Detail na oblast OH vibrací pro vzorky 6 $\mu\text{m}$  vrstev vystavených simulované atmosféře za laboratorní a snížené teploty po expozici UV

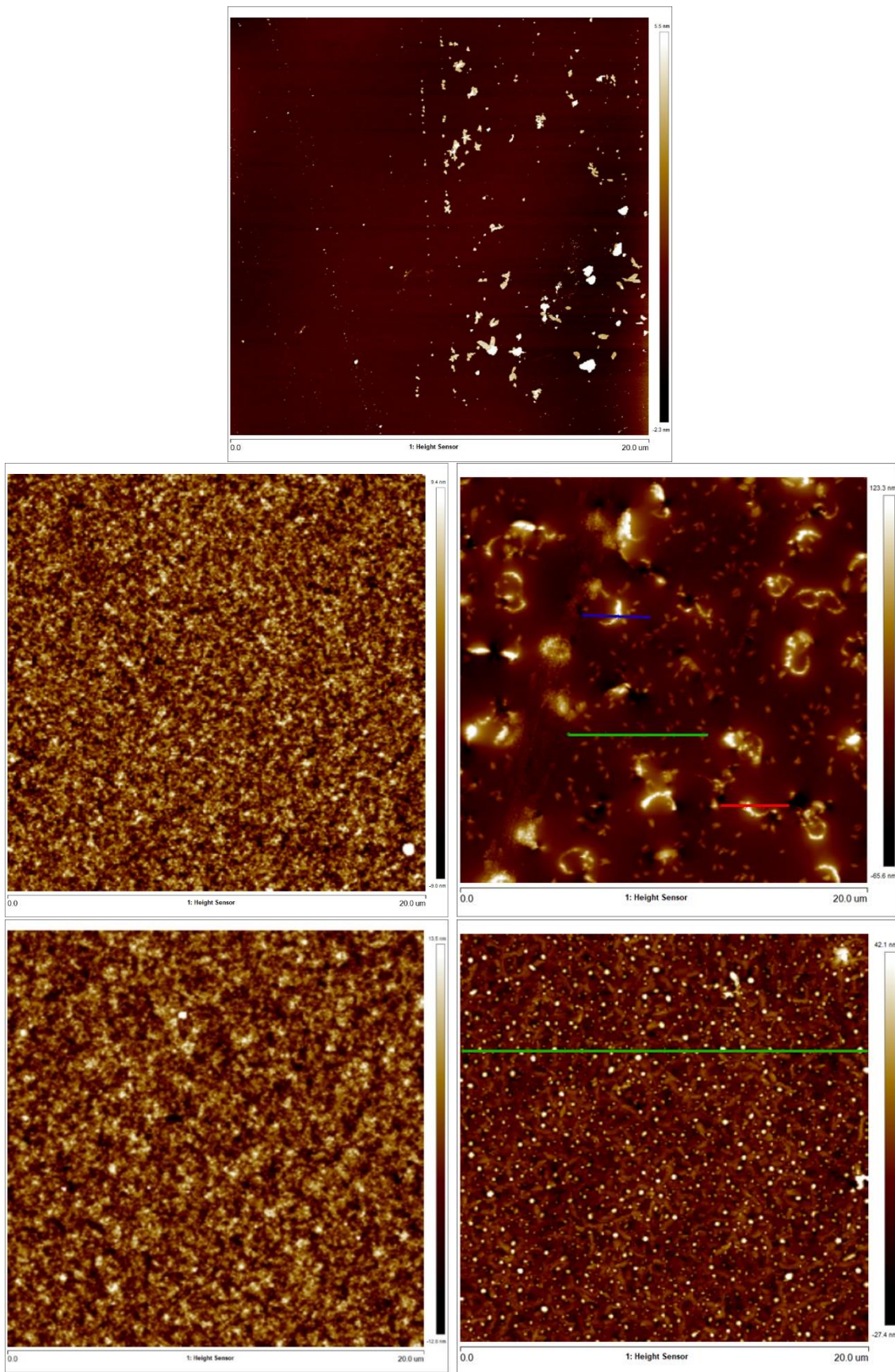
#### 4.4 Mikroskopie atomárních sil

Na vybraných vzorcích byla provedena měření pomocí mikroskopie atomárních sil pro porovnání topografie a změn na povrchu a to pro vzorky bez vystavení záření v UV komoře a vzorky, které byly takovému záření vystaveny. Skeny byly standardně prováděny na ploše 20x20  $\mu\text{m}$  o 256 řádcích. Pro zpracování obrazu nebylo použito jiné úpravy než funkce „flatten“. Tato funkce odstraní náklon (1. řád funkce) a případné prohnutí (2. a 3. řád funkce). Pro zde prezentované výsledky bylo využíváno převážně 1. řádu funkce pro odstranění náklonu vzorku, který vzniká kombinací vlivů uchycení a tloušťky vzorku, uchycení skenovací sondy a vysoké citlivosti AFM skeneru v Z ose. U připravených vzorků byl sledován parametr střední kvadratické drsnosti povrchu (RMS z anglického root-mean-square). U parylenů obecně platí, že RMS drsnost stoupá s vyšší rychlostí depozice Parylenu a zároveň také s tloušťkou výsledné vrstvy. [211][212]

##### 4.4.1 Čistý křemík a parylenové vrstvy před a po vystavení UV

Čistý křemíkový wafer byl na AFM (Obr. 82) analyzován z důvodu možnosti porovnání změny parametru drsnosti po depozici parylenu pro připravené 2  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$  vrstvy bez vystavení UV záření (viz Tab. 13). Vzorek byl nedostatečnou přípravou částečně zašpiněn, přesto na čisté části waferu bylo změřena drsnost <0,5 nm.



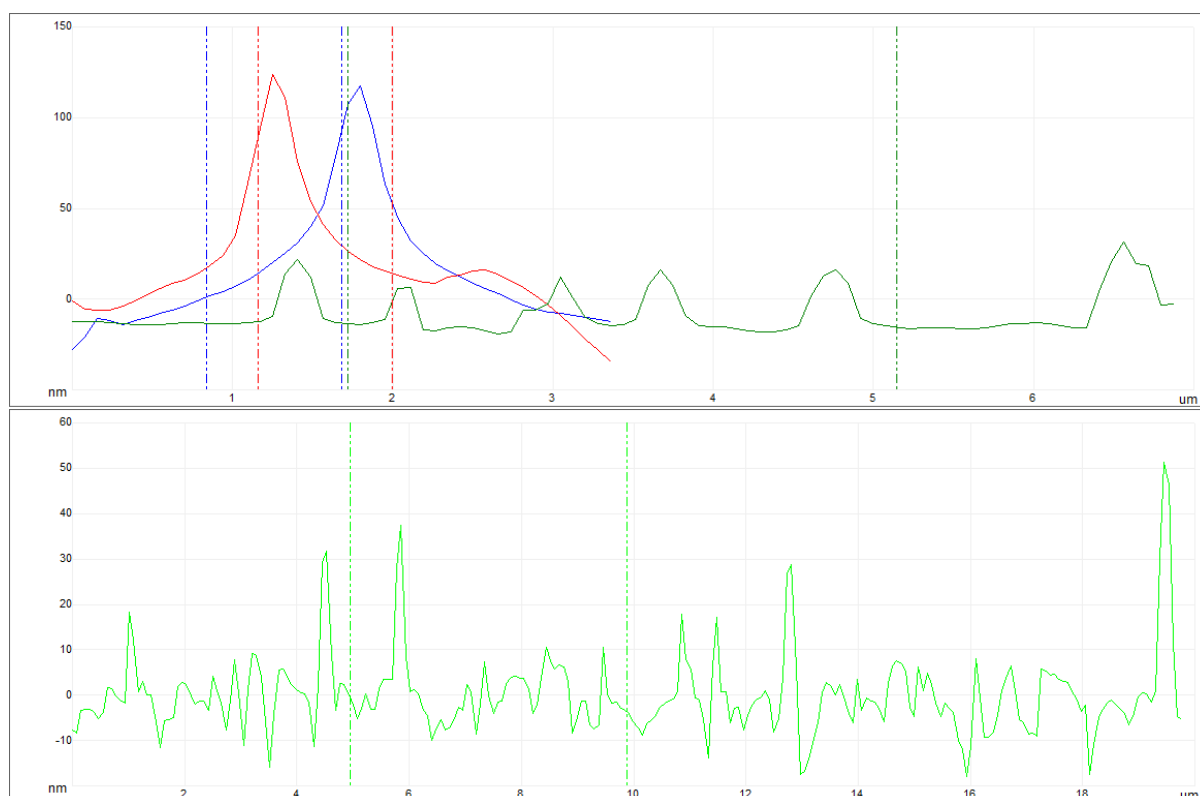


Obr. 82: AFM topografie: nahoře – čistý křemíkový wafer; uprostřed – 2 μm vrstva před (vlevo) a po UV\* (vpravo); dole – 6 μm vrstva před (vlevo) a po UV\* (vpravo)

\*obrázky AFM po UV obsahují barevné úsečky – jde o označení místa, kde byl proveden softwarový průřez změřenými daty. Výsledky řezu jsou na Obr. 83.

Tab. 13: Porovnání drsnosti pro čistý křemíkový wafer a připravenou 2 $\mu$ m a 6 $\mu$ m vrstvu

Vzorek	Drsnost – $R_q$
Čistý Si wafer	<0,50 nm
2 $\mu$ m před UV	2,71 nm
2 $\mu$ m po UV	24,60 nm
6 $\mu$ m před UV	3,83 nm
6 $\mu$ m po UV	11,60 nm



Obr. 83: Řezy vzorky po UV: 2  $\mu$ m (nahore) a 6  $\mu$ m (dole)

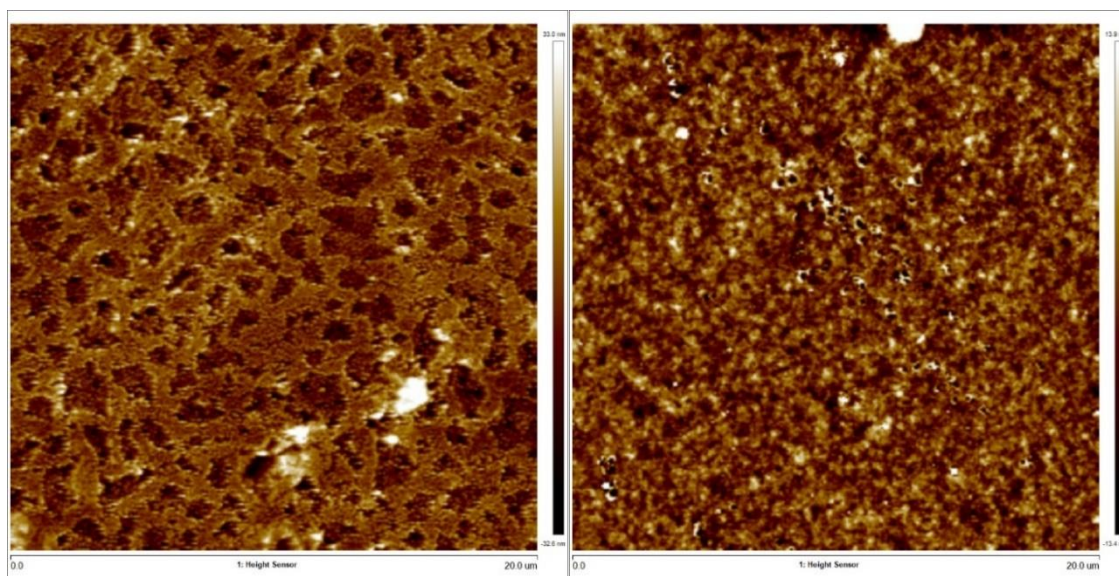
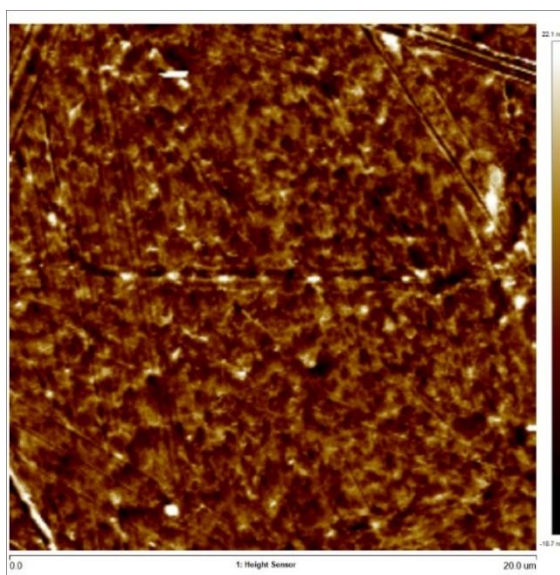
Měření prokázala, že po depozici Parylenu C se drsnost liší v závislosti na tloušťce vrstvy. Potvrzuje se tak i dříve publikované obecné pravidlo, že se zvětšující se tloušťkou vrstvy se drsnost Parylenu C zvětšuje [211][212]. Tedy pro 2 $\mu$ m vrstvu před UV je drsnost logicky vyšší než u čistého leštěného křemíkového waferů a zároveň nižší než u 6 $\mu$ m vrstvy, u které pozorujeme vyšší drsnost.

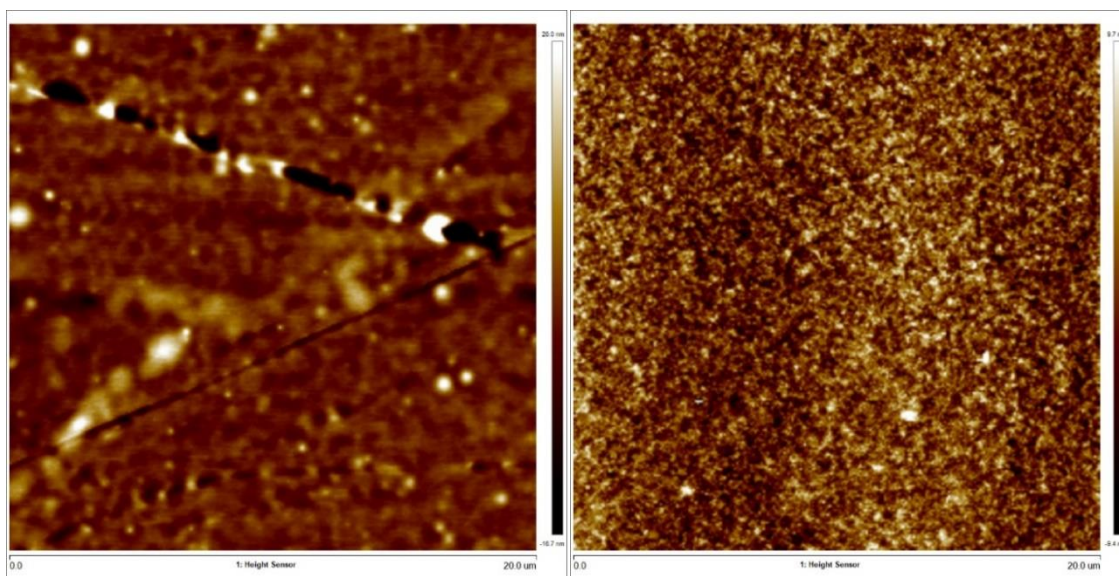
Zkoumané vrstvy vystavené vlivu UV záření nebyly dříve vystaveny působení vlivu simulovaných atmosférických podmínek na Titanu. Změna jejich drsnosti je tedy způsobena čistě působením vlivu UV záření, kterému byly vystaveny v UV komoře. Jak je patrné z Obr. 82, Obr. 83 a Tab. 13 tak vlivem UV záření dochází u parylenových vrstev ke zvýšení parametru drsnosti. Je to způsobeno přítomností částic na povrchu vrstvy – jedná se zřejmě o produkty degradace parylenové vrstvy. Pro 2  $\mu$ m vrstvu je z Obr. 83 patrné, že velkou drsnost způsobují částice na povrchu o výšce přesahující 100 nm = červená a modrá čára, které můžeme vidět i na

Obr. 82 (uprostřed; vpravo). Částečně se na vyšší drsnosti podílejí také menší, ale velmi časté částice = zelená čára, opět vyznačená i na Obr. 82 (uprostřed; vpravo). Tyto částice nepřesahují výšku 30 nm. Pokud by se tyto částice vyloučily, pohybovala by se drsnost v hodnotách nižších jednotek nanometrů. U vzorku 6 $\mu$ m vrstvy se většinou jedná částice o maximální výšce do 50 nm, viz Obr. 82 (dole; vpravo), kde je zeleně vyznačen řez, jehož profil je zachycen na Obr. 83. U vzorků po expozici UV záření pozorujeme obecně vznik částic, které zvyšují celkovou drsnost těchto povlaků.

#### 4.4.2 Vliv výboje na vrstvu za laboratorní a snížené teploty

Pro zhodnocení, jak ovlivňuje vlastnosti připravené vrstvy už samo primární záření generované plazmovým výbojem v komoře simulační aparatury (před expozicí v UV komoře), byly proměřeny vzorky, které byly vystaveny působení atmosféry Titanu s reakční směsí obsahující nejvíce metanu, protože jen tyto vrstvy vykazovaly možnou primární degradaci fotooxidací (viz Obr. 84). Opět byl sledován i parametr drsnosti vrstev (viz Tab. 14).



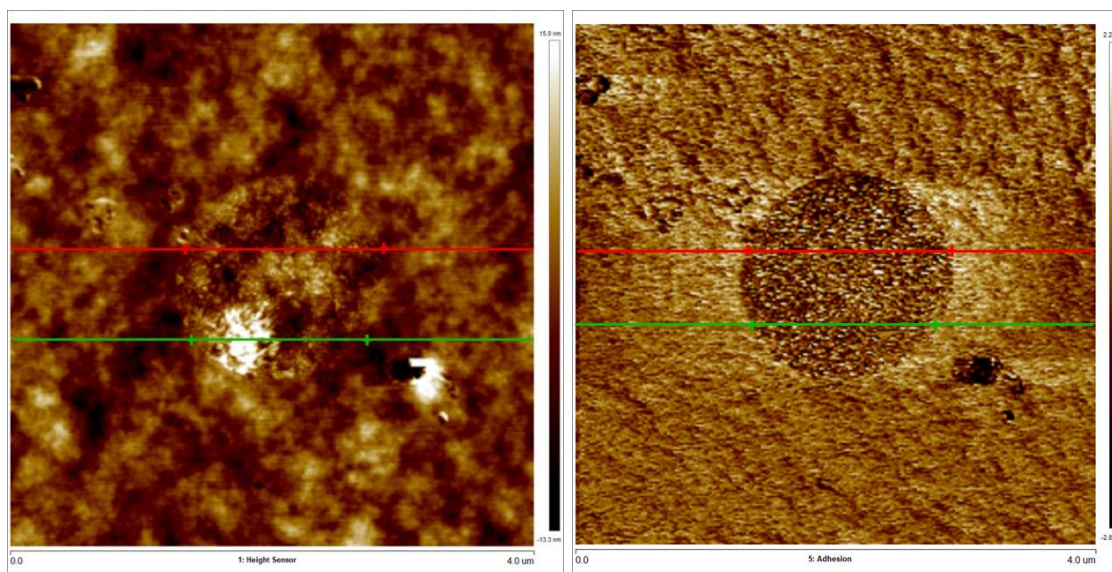


Obr. 84: AFM topografie vzorků vystavených vlivu výboje: nahoře – vzorek 6LAB5H; uprostřed – vzorky 6LAB5 (vlevo) a 6LN5 (vpravo); dole – vzorky 2LAB5 (vlevo) a 2LN5 (vpravo)

Tab. 14: Porovnání drsností vrstev před expozicí UV záření

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

Podobně jako u čistých vrstev i zde je pozorovatelný trend nižších drsností pro tenčí vrstvy, přestože k nárůstu drsnosti evidentně došlo. U vzorků 6LAB5H a 6LAB5 pozorujeme, že i vrstva, která byla při simulaci podmínek v zákrytu, nedegradovala tolik jako vrstva, která byla vystavena přímému vlivu výboje. Lze usuzovat, že vliv umístění vzorku vrstvou k výboji není zanedbatelný, přesto že i v zákrytu dochází ke změně parametru drsnosti. To je pravděpodobně způsobeno reakčními produkty (viz kapitola 4.5). Navíc pozorujeme vliv teploty v reaktoru, protože změna drsnosti je v případě laboratorní teploty vyšší než při chlazení kapalným dusíkem. Toto může ukazovat na změnu složení reakčních produktů při simulacích s nižší teplotou a jen to podtrhuje důležitost napodobování reálných podmínek zkoumaných atmosfér. Při měření vzorku 6LN5 byla na adhezním modulu AFM pozorována slabě viditelná pravidelná struktura, která se dříve vyskytovala i na vzorcích, které byly podrobeny SEM analýze. Proto byl proveden lokální sken o rozměrech 4x4 μm. Na Obr. 85 je zobrazeno porovnání výškového a adhezního kanálu pro dané místo. Z těchto obrázků a z porovnání provedených řezů (Obr. 86) je patrné, že tato struktura nevystupuje nad povrch vrstvy. Zelená křivka na Obr. 86 sice vykazuje vyšší výšku, jak je to vidět i na výškovém profilu na Obr. 85, nicméně většina povrchu struktury se od celkové výšky vrstvy neodchyluje. Na adhezním kanálu je patrné, že struktura se co do mechanických vlastností odlišuje od zbytku vrstvy a tvoří stejnou pravidelnou strukturu, která je pozorována i pomocí SEM.



Obr. 85: Detail na vzorek 6LN5 – porovnání výškového (vlevo) a adhezního (vpravo) modulu\*

\* barevné úsečky = označení místa, kde byl proveden softwarový průřez změřenými daty (viz Obr. 86). Svislé čáry v obrázku i v řezu vymezují počátek, resp. konec pravidelné struktury.



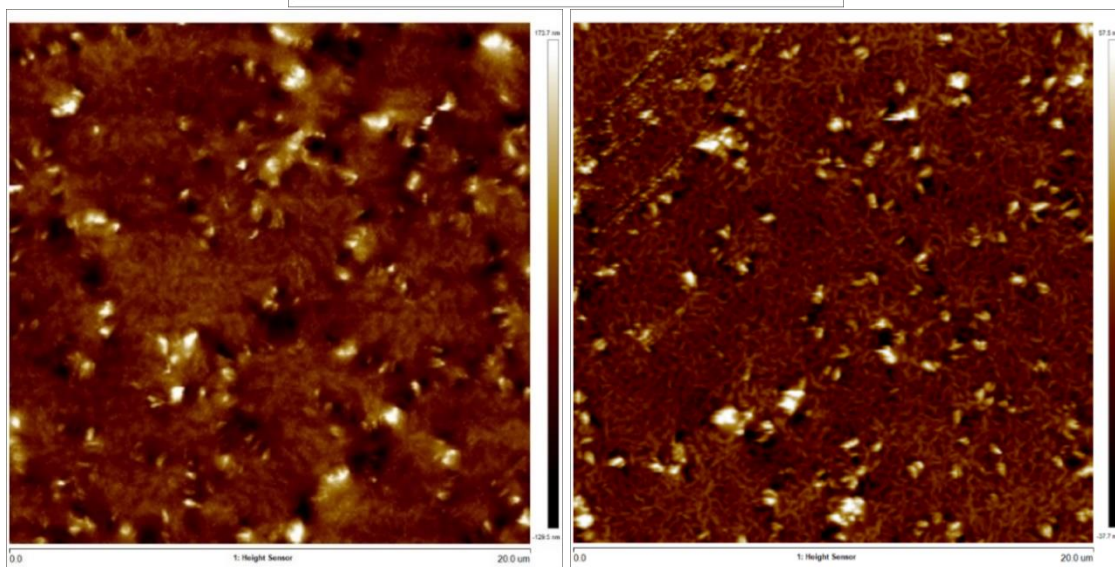
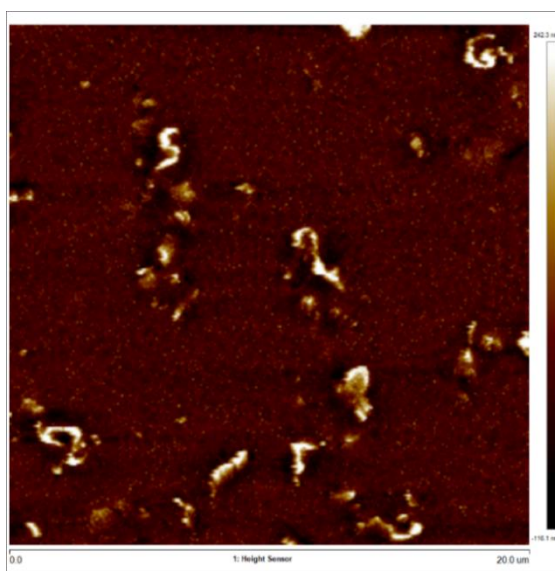
Obr. 86: Řezy výškovým (nahore) a adhezním (dole) kanálem pravidelné struktury na vzorku 6LN5

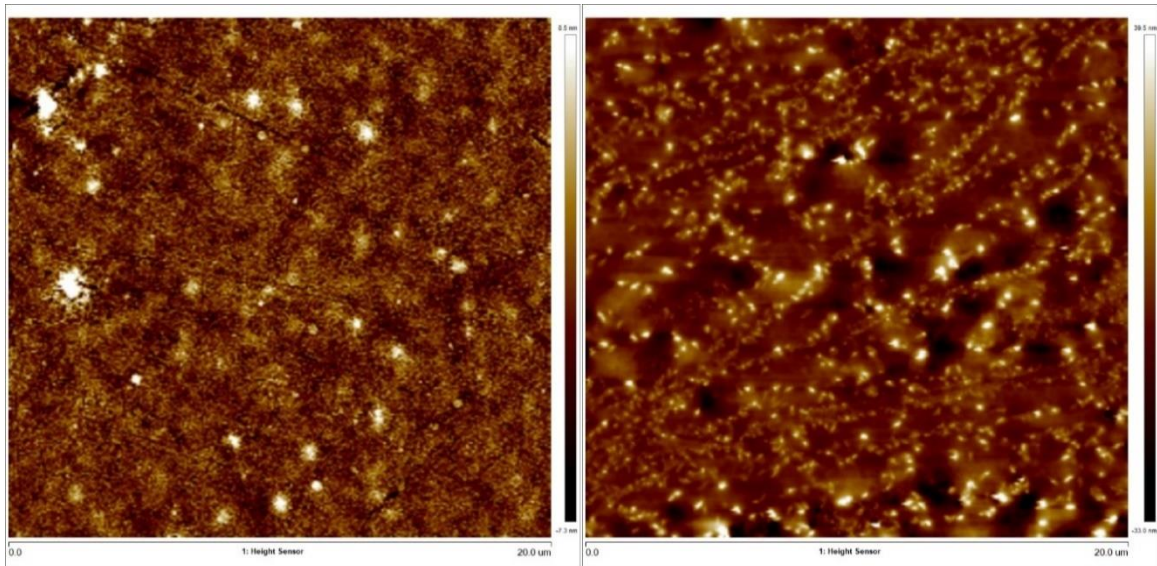
#### 4.4.3 Vrstvy vystavené působení UV záření za laboratorní a snížené teploty

U vrstev, které byly vystaveny UV záření, pozorujeme, především pro tlustější vrstvy, velký nárůst drsnosti (viz Tab. 15). Jak je ale vidět z Obr. 87 jsou tyto hodnoty způsobeny částicemi, které velmi pravděpodobně vznikly degradací vrstvy při fotooxidačních procesech. Mimo tyto částice vykazují vrstvy 6LAB5UVH a 6LAB5UV drsnost kolem 17 nm. U vrstev vystavených UV záření, není jednoduché pozorovat jasné trendy viditelné u vrstev, které vlivu přímého UV záření vystaveny nebyly. UV záření má na vrstvy silný degradační vliv – jak bude vidět i v kapitole 4.5.

Tab. 15: Porovnání drsností vrstev po expozicích UV záření

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

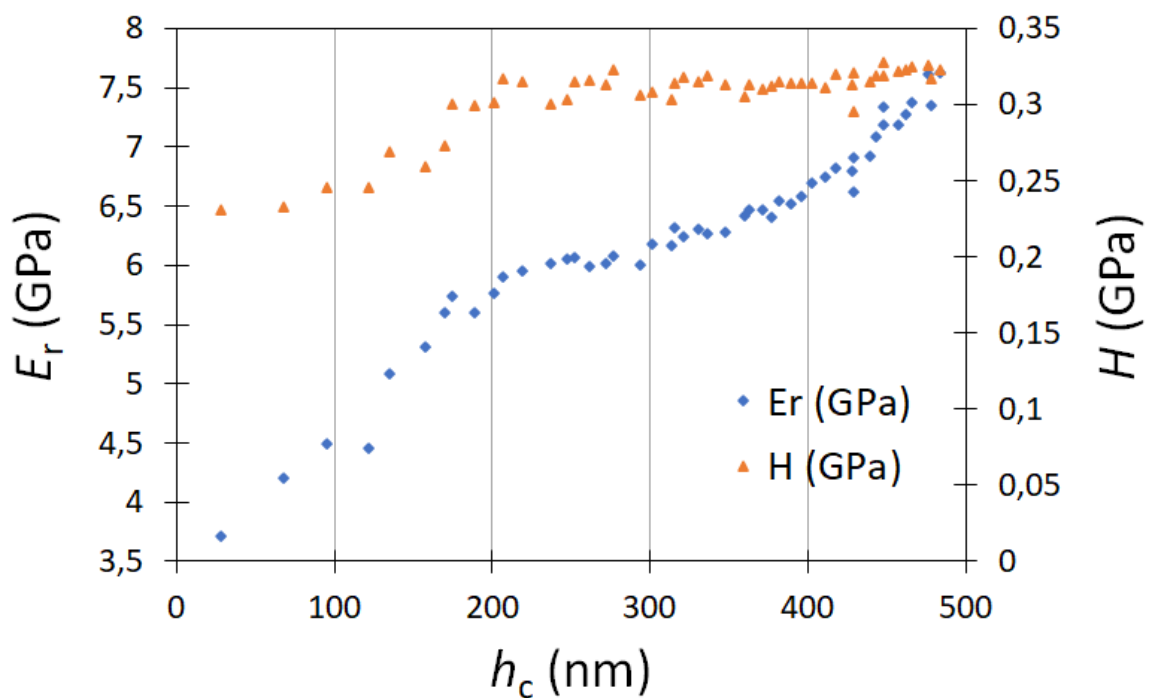




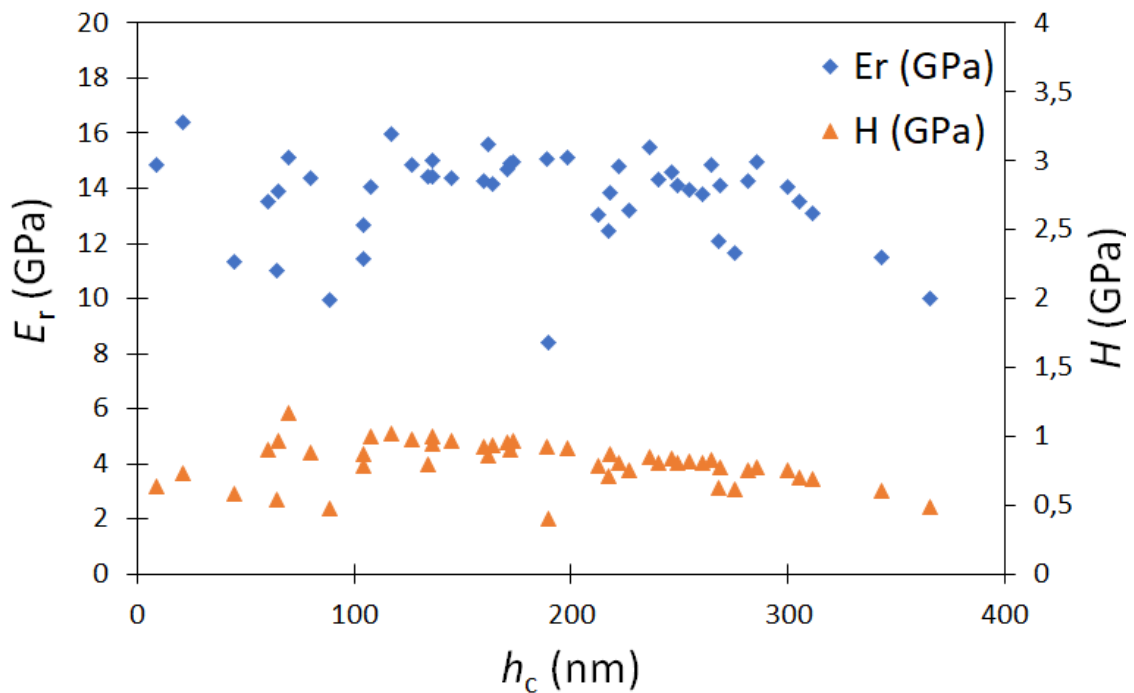
Obr. 87: AFM topografie vzorků exponovaných UV záření: nahoře – vzorek 6LAB5UVH; uprostřed – vzorky 6LAB5UV (vlevo) a 6LN5UV (vpravo); dole – vzorky 2LAB5UV (vlevo) a 2LN5UV (vpravo)

#### 4.5 Nanoindentace

Pomocí měření hloubkového profilu na 2 $\mu$ m vrstvě Parylenu C, která nebyla vystavena UV záření bylo ověřeno, že 10 % indentační hloubky je skutečně maximální přípustná hloubka. Jak můžeme vidět na Obr. 88 dochází při indentační hloubce kolem 200 nm ke zlomu, který je způsoben matricovým efektem podkladového křemíkového waferu. Zlom je v rozmezí zatěžovacích sil 300–400  $\mu$ N. Proto byla jistota eliminace matricového efektu zvolena pro indentace vzorků hodnota zatěžování 100  $\mu$ N.



Obr. 88: Hloubkový indentační profil pro 2 $\mu$ m vrstvu Parylenu C (bez expozice UV)

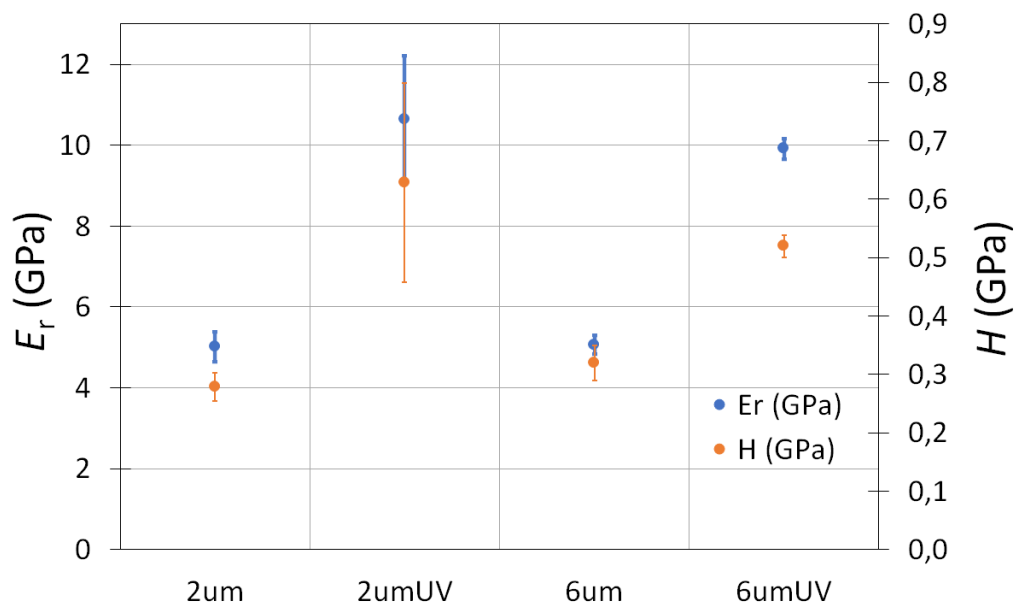


Obr. 89: Hloubkový indentační profil pro 2 $\mu$ m vrstvu Parylenu C po UV expozici

Pro obdobné měření hloubkového profilu na 2 $\mu$ m parylenové vrstvě, která byla před měřením vystavena vlivu UV záření (Obr. 89), už žádný trend pozorovat nelze. Jak už bylo ukázáno v předchozích výsledcích, mění se po expozici UV záření složení parylenové vrstvy (FTIR – kapitola 4.3) a také její povrch (AFM – kapitola 4.4). S tím je spojena i změna mechanických vlastností sledovaných vrstev. Vlivem UV záření dochází k fotooxidaci a vzniku volných radikálů, které dále reagují s přítomnými plyny (a samotnou vrstvou), dochází k řetězovým reakcím, a ty vedou k zesíťování polymerní vrstvy [207]. Tímto si lze vysvětlit zvýšení drsnosti u vrstev, které jsou při simulaci v zákrytu a nejsou přímo vystaveny použitému výboji.

Jak bude vidět na SEM obrázcích, vrstvy vystavené působení UV záření vykazují vysokou míru lomů ve vrstvě. Pokud toto vše konfrontujeme se získanými výsledky, můžeme říci, že vlivem UV záření dochází u Parylenu C k vytvrzení vrstvy vlivem jejího zesíťování a hodnoty modulu pružnosti a tvrdosti pro vzorky po UV expozici tím logicky rostou. Vlivem těchto procesů se však velmi pravděpodobně zvyšuje i vnitřní pnutí ve vrstvě, které vede k následným prasklinám v povrchu. Dalším indikátorem jsou také nejistoty měřených hodnot, které jsou pro vzorky vystavené UV záření výrazně vyšší. Při indentaci bohužel nevidíme „in-situ“ místo, kde měříme a může se tak stát, že se v rámci setu měření vyskytnou odlehlé hodnoty, které si můžeme vysvětlit dvěma způsoby, které se ale velmi pravděpodobně uplatňují oba v závislosti na tom, jaké místo k měření vybereme. Jedním z vysvětlení je, že jde o místo zlomu – podle naměřených dat indentační hloubky to velmi často odpovídá. Druhým důvodem je to že je indent proveden v místě, které obsahuje inkorporovanou částici (viz následující kapitola 4.6). Tuto hypotézu potvrzuje i měření AFM, kde u skenovaných částic inkorporovaných ve vrstvě (viz Obr. 85 a Obr. 86) byly hodnoty DMT modulu nižší než v okolí částice. DMT je Derjaguin-Muller-Toporov model používaný pro stanovení  $E_r$  pomocí AFM (firma Bruker) [213].





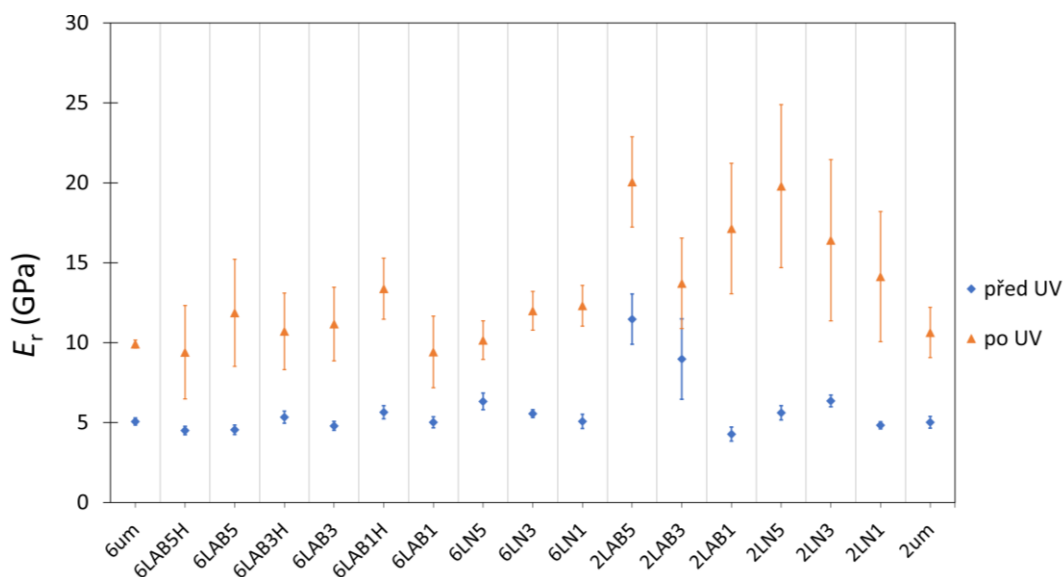
Obr. 90:  $E_r$  a  $H$  pro čisté parylenové vrstvy před a po expozici UV záření

Z grafu na Obr. 90, který porovnává  $E_r$  a  $H$  pro parylenové vrstvy, které nebyly vystaveny působení simulované atmosféry Titanu, můžeme vidět, trend zvýšení hodnot redukovaného modulu pružnosti i tvrdosti, vlivem již dříve zmíněného síťování, a to téměř dvojnásobně. Také zde vidíme trend, který se následně potvrdil i u měření samotných vrstev, které byly vystaveny simulovaným podmínkám Titanu a následně UV záření (Obr. 91 a Obr. 92) – směrodatná odchylka hodnot pro 2  $\mu\text{m}$  vrstvy je výrazně větší než pro vrstvy bez ozáření, či 6  $\mu\text{m}$  vrstvy po UV expozici. Tyto výsledky ukazují na silný vliv tloušťky vrstvy na důsledek její fotooxidace. U tlustších vrstev sice také dochází ke zvětšení hodnot  $E_r$  a  $H$ , ale měřené hodnoty jsou homogennější než u 2  $\mu\text{m}$  vrstev. Tenčí vrstvy jsou zjevně vlivem UV záření mnohem více poničené a více praskají, což zapříčiní větší nehomogenitu vrstvy a tím i naměřených dat, zatímco u tlustějších vrstev se tento efekt minimalizuje.

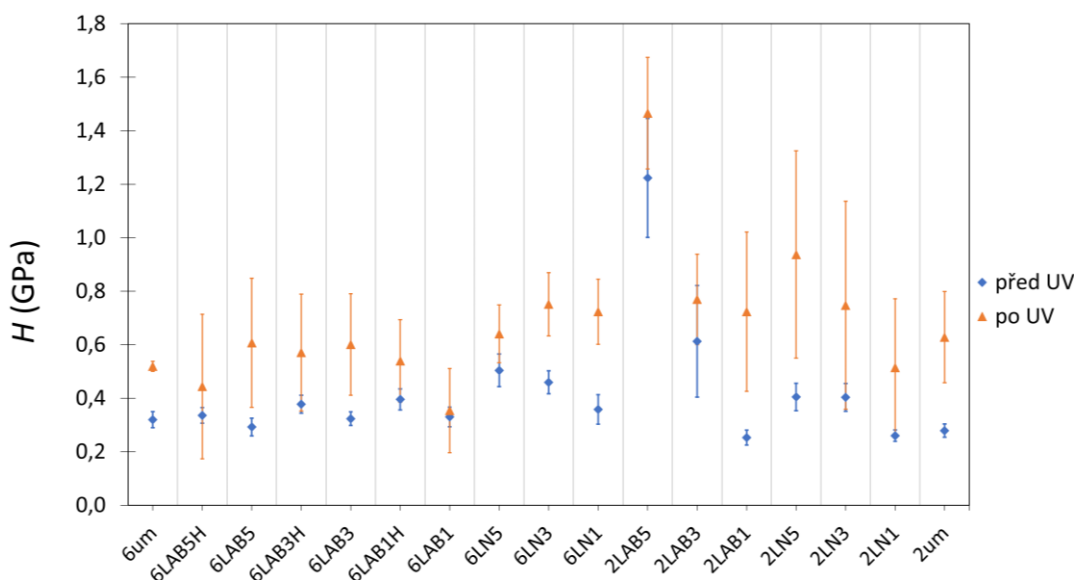
Za zmínku stojí hodnota redukovaného modulu, která se pro 2  $\mu\text{m}$  i 6  $\mu\text{m}$  vrstvy před expozicí UV záření pohybuje kolem 5 GPa, přesto, že v Tab. 2 jsou z literatury převzaté hodnoty, které udávají hodnotu Youngova modulu ( $E$ ) 2,8 GPa. Hodnotu redukovaného modulu pružnosti pro Parylen C, pro jednoduché porovnání, získáme přepočtem podle rovnice [214]:

$$E_r = \frac{E}{(1-\nu^2)}, \quad (8)$$

kde  $E_r$  je redukovaný modul pružnosti,  $E$  je Youngův modul pružnosti a  $\nu$  je Poissonova konstanta. Pro Parylen C je uváděna Poissonova konstanta 0,4 [215]. Hodnota  $E_r$  pro v tabulkách uváděnou hodnotu Youngova modulu by pak měla být kole 3,3 GPa. Ovšem experimentálně změřené hodnoty Youngova modulu se v odborné literatuře různí. Například zde [215] uvádí autoři experimentálně zjištěnou hodnotu Youngova modulu pro 3  $\mu\text{m}$  vrstvu (připravenou shodou okolností na zařízení od stejné firmy, jako zařízení, na kterém se připravovali mnou zkoumané vrstvy) jako  $E = 4,5$  GPa. Pomocí rovnice 8 pak získáme hodnotu redukovaného modulu pro tuto vrstvu  $E_r = 5,36$  GPa. Tato hodnota je z korelaci se mnou měřenými vrstvami. Vyšší hodnoty Youngova modulu pružnosti (kolem 4–5 GPa) jsou popisovány či experimentálně zjištěny i v dalších publikacích [216][217][218].



Obr. 91: Porovnání  $E_r$  zkoumaných vrstev před a po expozici UV



Obr. 92: Porovnání  $H$  zkoumaných vrstev před a po expozici UV

Hodnoty redukovaného modulu pružnosti a tvrdosti vrstev pozorovaných před i po UV expozici (Obr. 91 a Obr. 92) vykazují již dříve pozorované trendy. Pozorujeme zvýšení parametrů  $E_r$  a  $H$  pro vzorky po UV expozici a také vyšší hodnoty nejistot pro tyto vzorky. 2 $\mu$ m vrstvy vykazují vyšší hodnoty deformací a nejistot, než je tomu u 6 $\mu$ m vrstev, jak už bylo diskutováno dříve. Ukázalo se, že vzorky, které byly při studiu vlivu přímého kontaktu vrstvy s výbojem v aparatuře v zákrytu (vzorky 6LAB s označením H) vykazují oproti vzorkům, které byly směrem k výboji (vzorky 6LAB), mírně vyšší hodnoty  $E_r$  a  $H$ . Kromě vzorku 6LAB1UV se ale po expozici UV tento trend nepotvrzuje a vzorky 6LAB vykazují oproti vzorkům v zákrytu vyšší hodnoty  $E_r$  a  $H$ .

Přesto, že výsledky nanoindentace kopírují diskutované trendy, najdou se anomálie. Jde konkrétně o vzorky 6LAB1, kde vývoj modulu pružnosti (před i po UV), odpovídá pozorovanému trendu, ale pro hodnotu tvrdosti stejného vzorku vidíme že hodnota  $H$  je nižší,

než by se čekalo, přesto že nejistota je stále velmi vysoká. Také u vzorků 2LAB5 a 2LAB5UV pozorujeme zvýšené hodnoty tvrdosti. U vzorku 2LAB5 byl při měření FTIR spektra pozorován počátek vzniku fotooxidace, je tedy možné, že právě tento efekt zapříčinil vysoké hodnoty tvrdosti pro tyto vzorky. U ostatních vzorků, u kterých byla pozorována počáteční fotooxidace vlivem použitého výboje (6LAB5, 6LN5), sice žádné takto významné odchylky pozorovány nebyly. Ale je zajímavé sledovat vývoj série 6LN.

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

U série 2LAB bychom mohli očekávat obdobný trend. FTIR spektra také ukázala počínající fotooxidaci. Pro tuto sérii před expozicí UV záření toto skutečné pozorujeme obdobně jako v předchozím případě. Nicméně hodnoty po expozici UV již trend nekopírují a jak bylo zmíněno výše u 2LAB5 a 2LAB5UV jde dokonce o extrémní nárůst tvrdosti. Obecně se domníváme, že právě to že jde o experimenty za laboratorní teploty je hlavní příčinou nejednoznačnosti získaných výsledků.

U série 2LN sice nebyla pozorována žádná fotooxidace způsobená použitým výbojem (ani hodnoty  $E_r$  a  $H$  nijak nevybočují z pozorovaných trendů), přesto pro výsledky těchto vrstev po jejich vystavení působení UV záření vidíme pro obě pozorované hodnoty jasný sestupný trend, kdy vrstvy vystavené působení simulované atmosféry s nejvyšším zastoupením metanu vykazují nejvyšší míru modulu pružnosti (i tvrdosti). Přesto, že tedy nebyl pozorován vliv počínající fotooxidace na tyto vrstvy před UV expozicí, dá se usuzovat, že vliv koncentrace metanu je zásadní a čím vyšší je jeho obsah ve směsi, tím vyšší bude nárůst  $E_r$  a  $H$  pro exponované vrstvy.

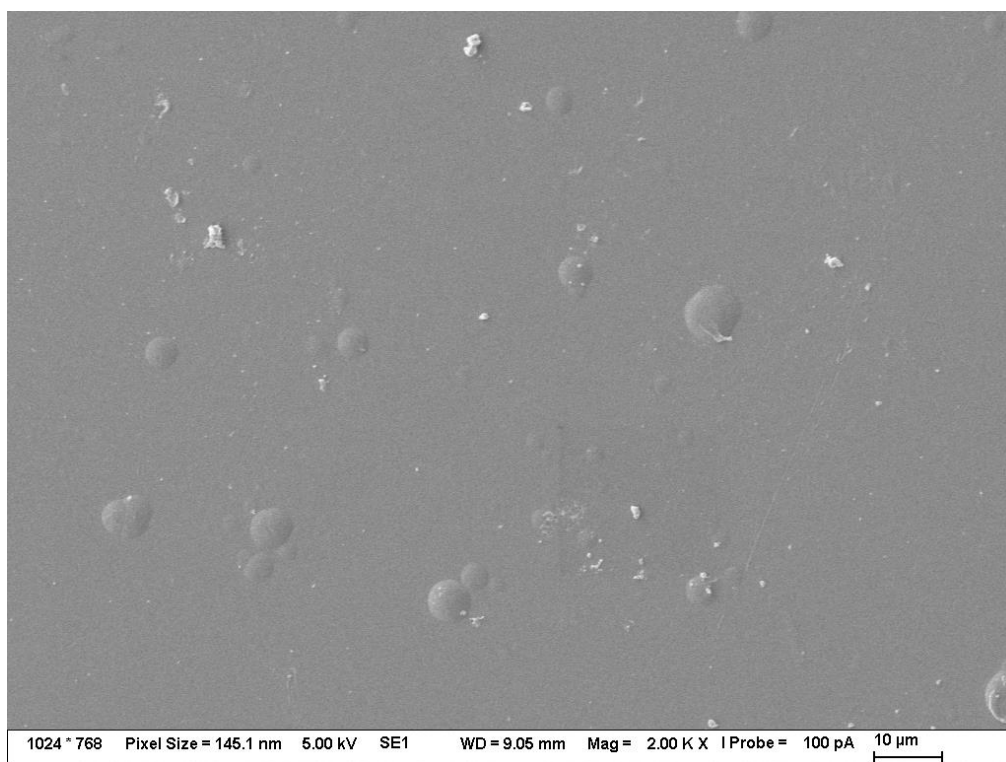
#### 4.6 Skenovací elektronová mikroskopie

Pomocí SEM byly charakterizovány vzorky bez expozice UV záření v UV komoře i vzorky po tomto působení.

Vrstvy, které nebyly vystaveny sekundárnímu UV záření, byly dobře měřitelné a pokovení těchto vrstev umožnilo bezproblémovou analýzu parylenových povlaků (oproti vrstvám po UV expozici, viz dále). Povrch obsahuje pravidelné kruhové částice, které byly pozorovány i při předchozích experimentech. Jedná se o vliv nehomogenní depozice Parylenu C. Standardně dochází k navázání monomerní jednotky na povrch substrátu a k následné reakci na povrchu substrátu – tvorbě vrstvy. Zde se jedná o vliv heterogenní depozice, kdy vzniknou částice Parylenu C v objemu depoziční komory a ty jsou následně do vrstvy zabudovány, případně mohou z vrstvy nepatrně vyčnívat – to v případě, že k jejich zabudování docházelo před koncem depozice Parylenu a nestihly se tak plně inkorporovat. Pomocí EDS analýzy bylo prokázáno, že se jedná o částice ze stejného materiálu jako vrstva. Navíc, přestože je distribuce

inkorporovaných částic náhodná, pomocí AFM se podařilo tyto částice najít a ukázalo se, že nejde o částice čnějící nad rovinu vrstvy, ale opravdu o inkorporovaný materiál (viz Obr. 85 na straně 108). Tyto pravidelné kruhové částice se vyskytovaly v rozsahu přibližně 1–10  $\mu\text{m}$ . Výskyt takovýchto útvarů byl tím vyšší čím větší byla tloušťka vrstvy. S tloušťkou také souvisela výsledná velikost těchto útvarů, protože oproti 2  $\mu\text{m}$  vrstvám vykazovaly 6  $\mu\text{m}$  vrstvy vyšší míru částic s větším průměrem.

Vzorky, které byly vystaveny UV záření, jsou evidentně vysoce fragilní, protože i při urychlovacím napětí 4 kV se většina těchto vzorků viditelně deformovala všude tam, kde byl zacílen elektronový svazek. Oblepení vzorku měděnou vodivou páskou nemělo na kvalitu získaného obrazu vliv. Zkoumání vrstev vystavených vlivu UV záření pomocí EDS tak nebylo vůbec možné. Přestože získání kvalitního obrazu bylo, až na některé výjimky, nemožné, tak bylo pozorováno, že tyto vrstvy vykazovaly poměrně rozsáhlé lomy. Jednalo se o dlouhé zlomeniny, které se často setkávaly poblíž pozorovaných vyboulenin (Obr. 97), případně se projevovaly u slabě inkorporovaných částic (Obr. 98). Tyto zlomy nebyly u vzorků bez expozice UV záření pozorovány. Mechanismů vzniku prasklin může být několik. Mohly vzniknout spojeným vlivem nanosené zlaté vrstvy a pnutí, které tato vodivá vrstva do soustavy zanesla, spolu s tím, že vrstva po expozici UV je sama o sobě více náchylná na mechanické poškození v tahu. Mohlo jít o vliv použitého urychlovacího napětí (i když nízkého), které jak už bylo zmíněno negativně působí na UV exponovanou parylenovou vrstvu. Případně mohlo jít o vliv nanoindentačního měření, kdy po UV expozici oslabené vrstvy při tomto měření praskaly. Může se také jednat o kombinaci výše zmíněných možností.

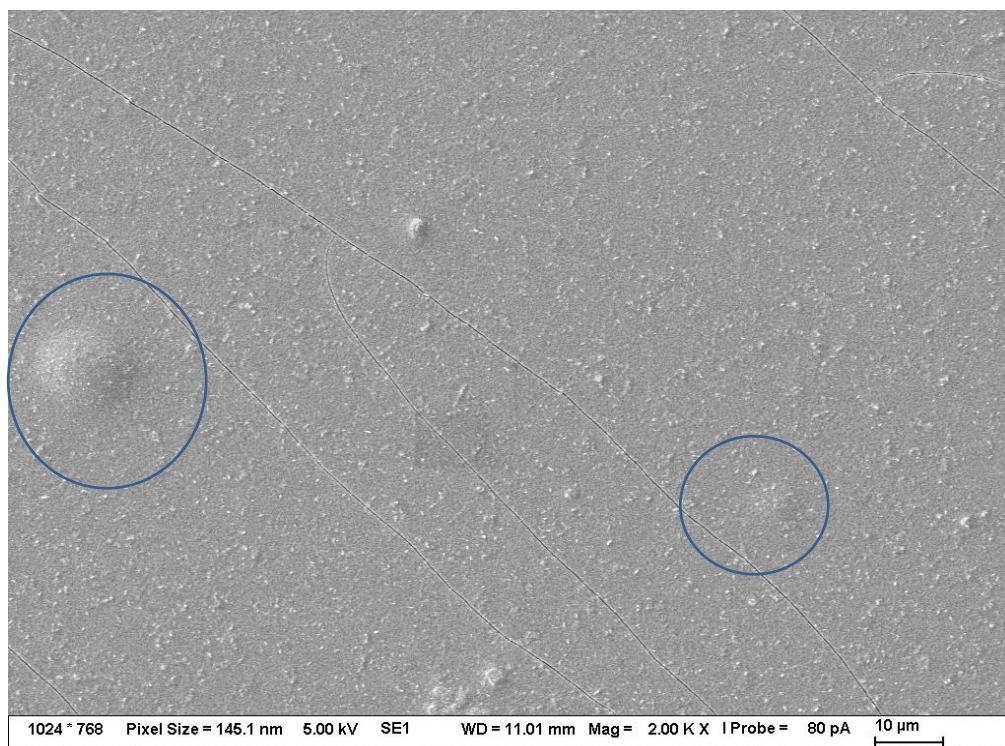


Obr. 93: Vzorek 6LAB3 před expozicí UV záření s patrnými inkorporovanými částicemi

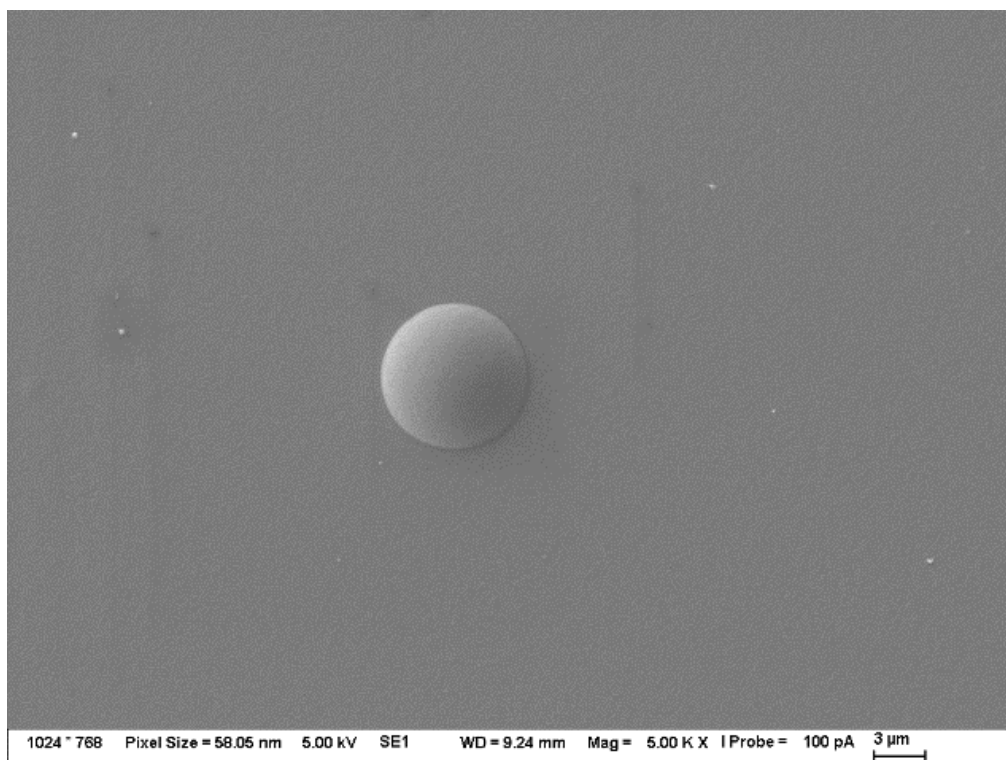
Pokud porovnáme Obr. 93–Obr. 96, které ukazují vliv UV záření na 6 $\mu$ m vrstvu Parylenu C, je zřetelné, že před expozicí jsou pozorované inkorporované částice dobře ohraničené, kdežto po expozici UV záření se hranice rozmazává. Pro malé částice pak téměř mizí – viz částice označené na Obr. 94. K tomuto jevu dochází vlivem UV degradace. Dále je vidět vyšší zrnitost vrstvy, která byla typická pro fragilní vrstvy po vystavení UV záření. Vyšší zrnitost, respektive drsnost povrchu vrstev po vystavení UV, byla prokázána i pomocí AFM měření (kapitola 4.4.3). Jak již bylo uvedeno, vykazují vrstvy po expozici UV záření táhlé zlomy – viz Obr. 94, Obr. 97 a Obr. 100).

Na Obr. 98 můžeme vidět nejen lom kolem slabě inkorporované částice, ale také další pozorovaný vliv UV záření na tyto částice. Docházelo totiž nejen k výše popsanému efektu, kdy se částice slabě rozmazávala, jako by roztékala, ale také se projevoval efekt, který by se dal popsat jako vysychání. Povrch pozorovaných částic zdrsňel a částice v podstatě splaskla. Podobně mohl probíhat i počátek lomu u částice na Obr. 97.

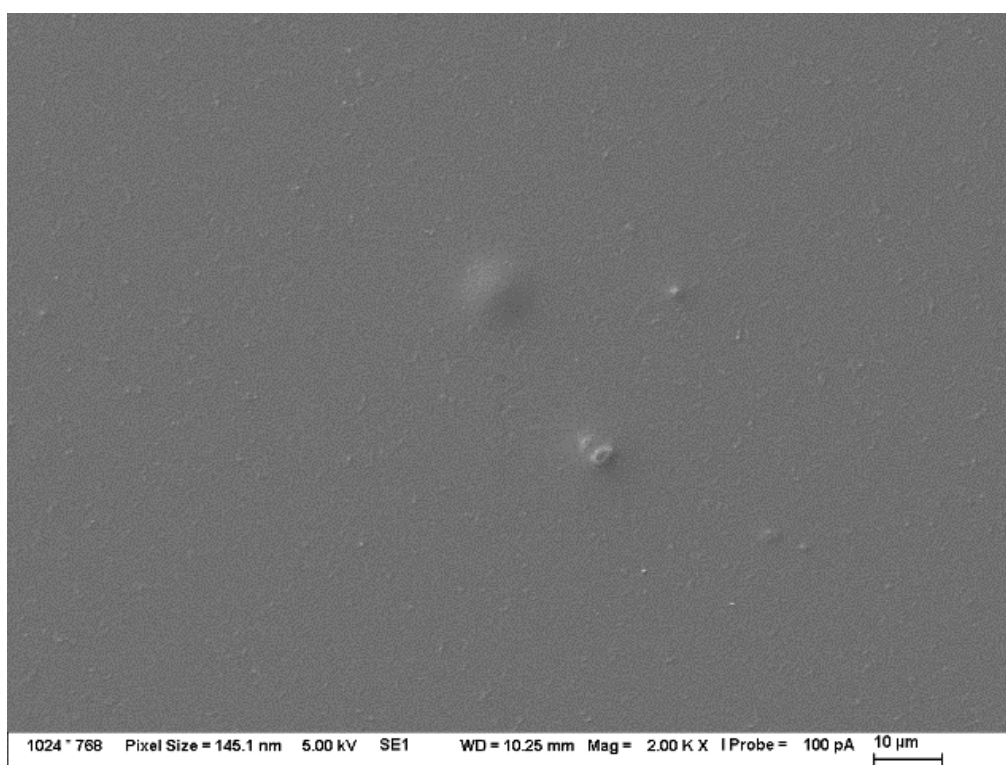
Na Obr. 99 je shluk inkorporovaných částic u čisté 6 $\mu$ m vrstvy Parylenu C. Takovéto shluky byly pozorovány i u 2 $\mu$ m vrstev, nejde tedy o jev typický pro vrstvy s delším depozičním časem.



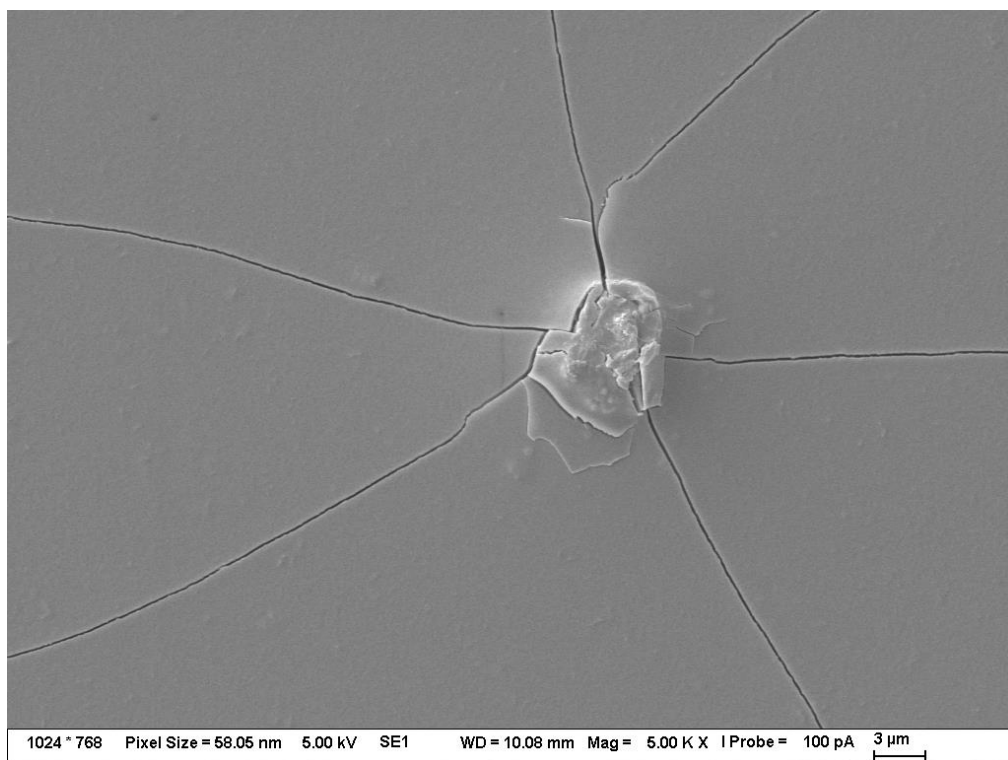
*Obr. 94: Vzorek 6LAB3UV s jasně patrnými zlomy a inkorporovanými částicemi*



*Obr. 95: Vzorek 6LN5 – izolovaná částice na povrchu*



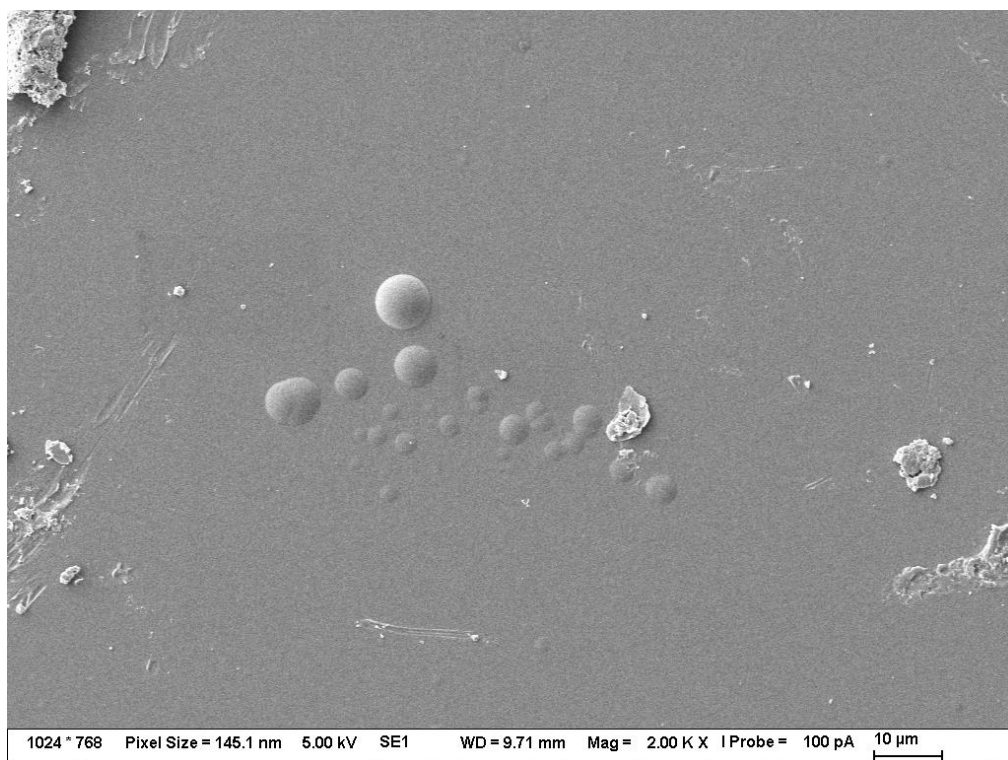
*Obr. 96: Povrch vzorku 6LN5UV*



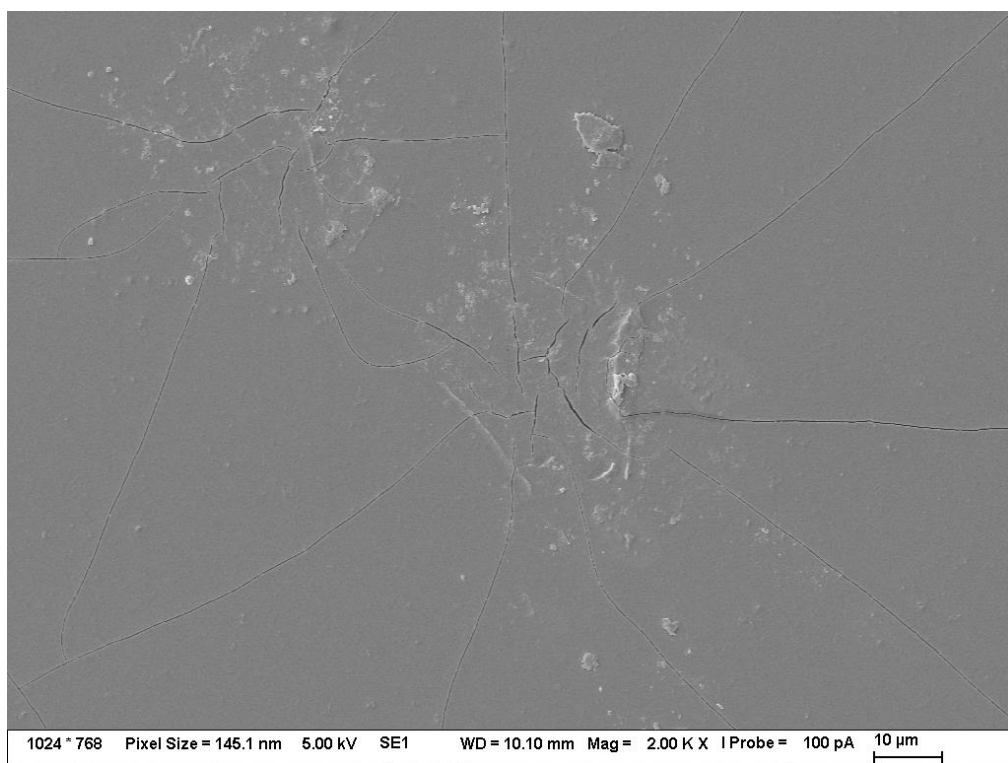
*Obr. 97: Praskliny šířící se od inkorporované částice na vzorku 2LN5UV*



*Obr. 98: Vzorek 2LAB5UV – částice inkorporované i na povrchu*



*Obr. 99: Shluk inkorporovaných částic u čisté 6μm vrstvy*

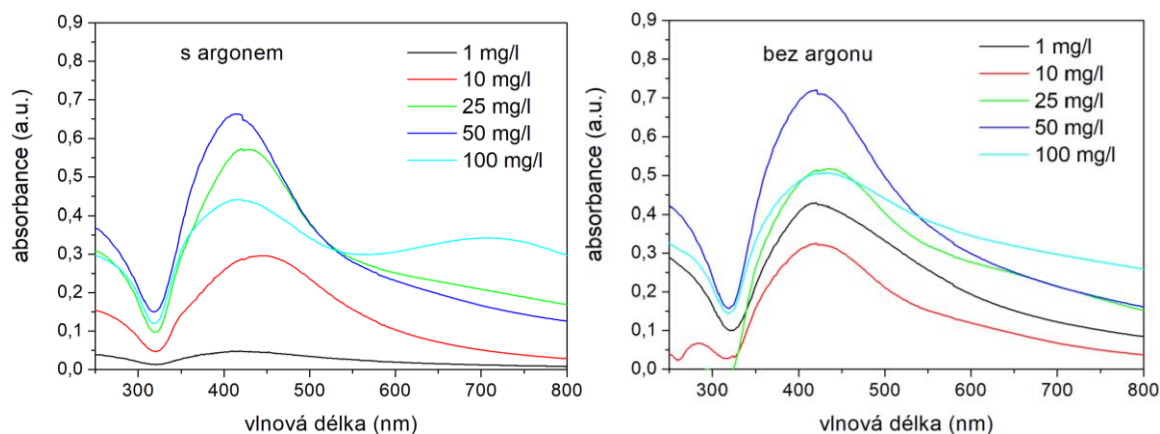


*Obr. 100: Silně popraskaná vrstva na vzorku 2LN5UV*



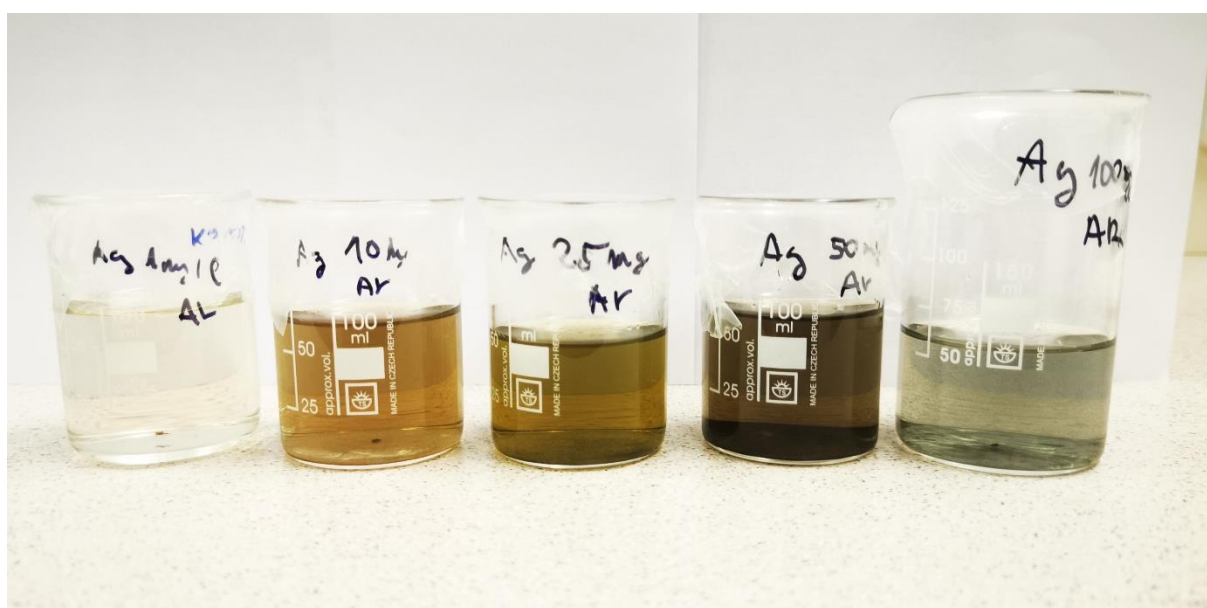
## 4.7 Charakterizace stříbrných nanočástic

Absorpční spektra připravených NPs (viz Obr. 101) vykazují píky, které se nachází na vlnové délce mezi 413–450 nm, což je způsobeno efektem povrchové plasmonové rezonance. To lze potvrdit i opticky pohledem na plazmatem ošetřené roztoky, kde rozdílné barvy roztoků znamenají rozdílnou absorpci světla (viz Obr. 102 a Obr. 103).

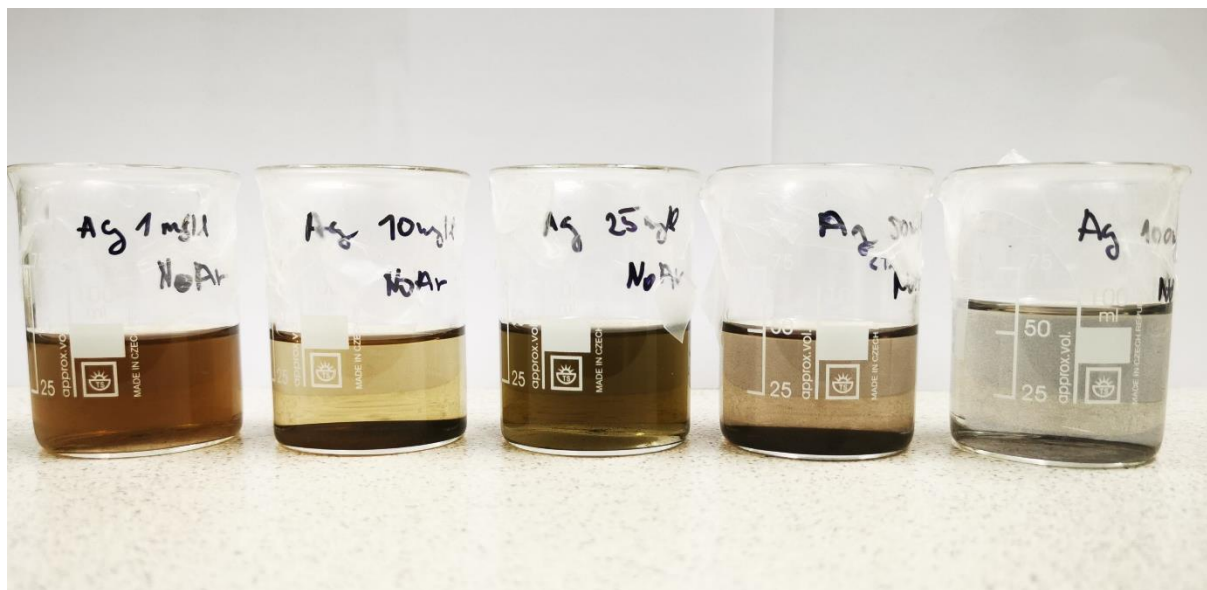


Obr. 101: Porovnání absorpčních spekter stříbrných nanočástic

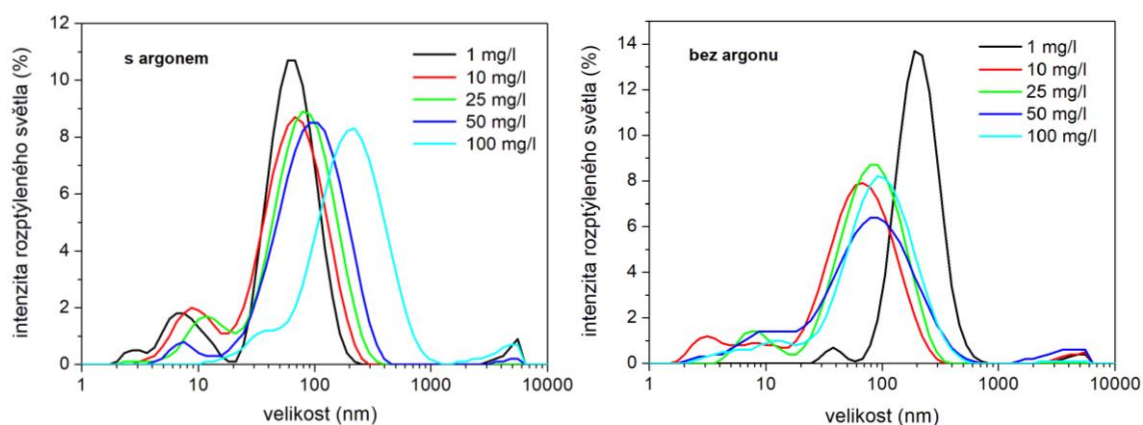
DLS analýza ukázala, že průměrná velikost připravených Ag NPs je konzistentní s výjimkou nejnižší (bez Ar) a nejvyšší (s Ar) koncentrace  $\text{AgNO}_3$  – viz Tab. 16. Pozorujeme vliv koncentrace prekursoru na velikost NPs – čím vyšší je koncentrace, tím větší jsou průměrné velikosti částice. Na Obr. 104 jsou znázorněny distribuce velikostí pro Ag NPs. Tyto výsledky byly potvrzeny SEM analýzou, jak je znázorněno na Obr. 105 a Obr. 106. Ag NPs byly kulovitěho tvaru a jejich velikost se pohybovala přibližně od 10–80 nm a na základě snímku SEM lze konstatovat, že tyto NPs vytvořily aglomeráty. Tvorba aglomerátů ovšem může být i důsledkem procesu vysoušení při přípravě vzorku pro SEM a také to vysvětluje vyšší hodnoty průměrné velikosti částic pro některá DLS měření.



Obr. 102: Ošetřené roztoky (s argonem) se stříbrnými nanočásticemi



Obr. 103: Ošetřené roztoky (bez argonu) se stříbrnými nanočásticemi

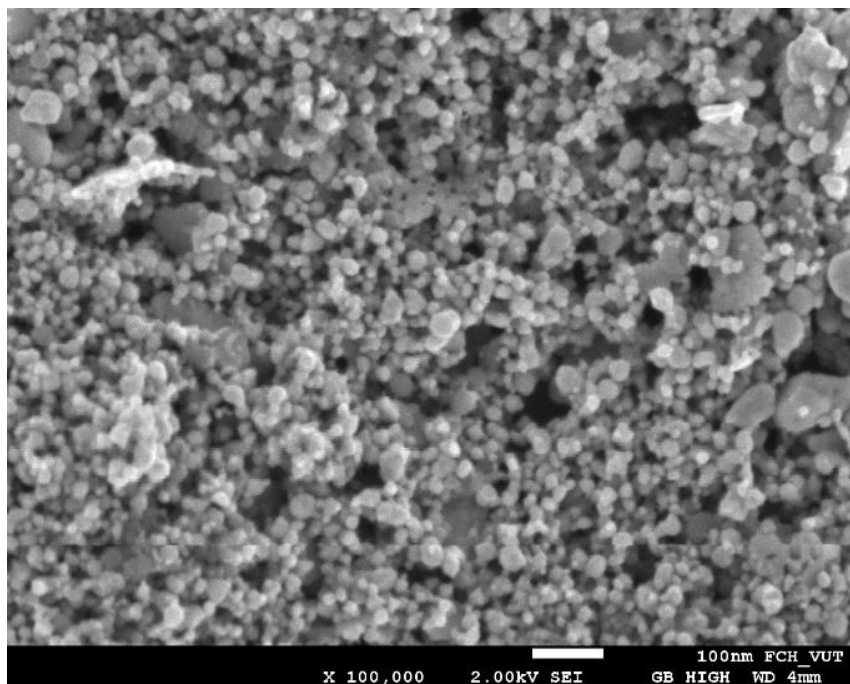


Obr. 104: Distribuce velikostí pro stříbrné nanočástice

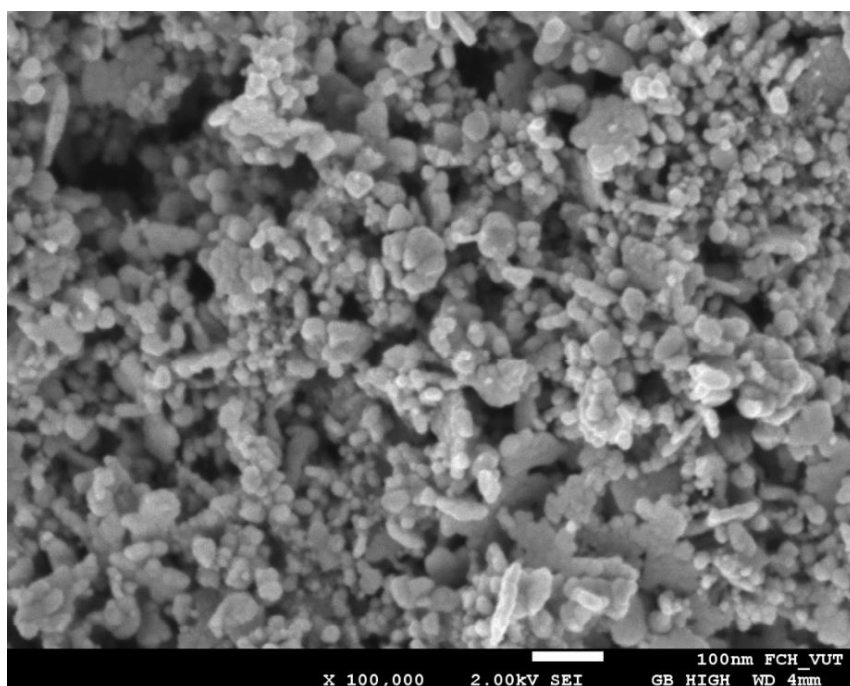
Tab. 16: Výsledky DLS analýzy připravených stříbrných nanočástic

		Koncentrace roztoku (mg/l)				
		1	10	25	50	100
d (nm)*	Ar	48 ± 11	38 ± 1	50 ± 1	65 ± 3	145 ± 6
	NoAr	186 ± 8	39 ± 1	50 ± 1	50 ± 3	59 ± 1

\* hodnoty průměrných velikostí stříbrných nanočástic a jejich nejistoty jsou získány z opakovaných měření tří vzorků.



Obr. 105: Stříbrné nanočástice připravené z roztoku o koncentraci 100 mg/l (s argonem)



Obr. 106: Stříbrné nanočástice připravené z roztoku o koncentraci 100 mg/l (bez argonu)

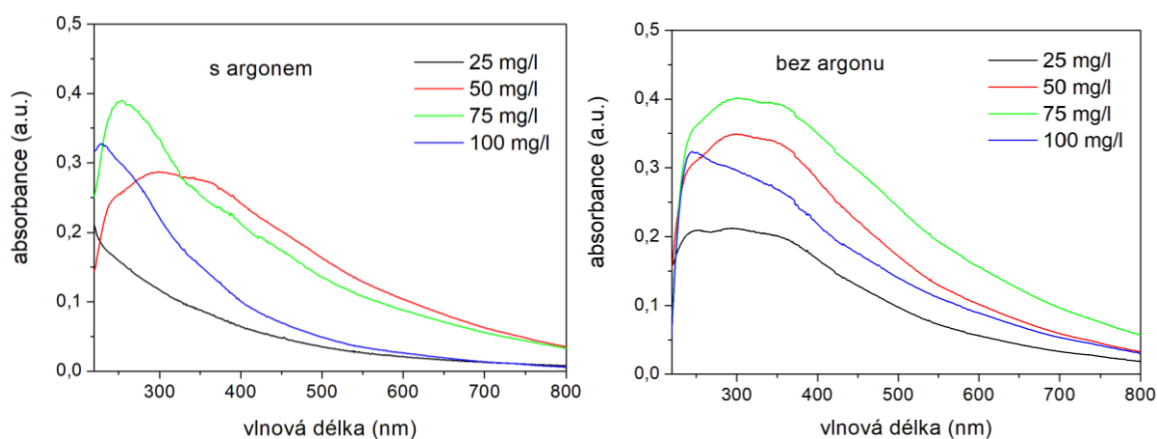
Na vybraných vzorcích bylo provedena povrchová analýza pomocí XPS. Díky tomu jsme získali informaci o chemii a elektronickém stavu na povrchu připravených NPs. Jak je vidět z Tab. 17, tak pro Ag NPs byl detekován signál odpovídající oxidickému stavu stříbra a také zbytkový signál z použité anorganické soli. Nicméně při SEM nebyla pomocí EDS pozorována přítomnost kyslíku na stříbrných NPs. Jde o důsledek dlouhého stání připravených vzorků před XPS analýzou z důvodu dlouhodobé závady na přístroji.

Tab. 17: Signál XPS pro Ag nanočástice (50 mg/l)

	Zastoupení (%)	
	Ar	NoAr
Ag 3d5/2 (oxid)	52,27	42,00
Ag 3d3/2 (oxid)	34,93	28,07
Ag 3d5/2 (AgNO <sub>3</sub> )	7,67	17,94
Ag 3d3/2 (AgNO <sub>3</sub> )	5,13	11,99

#### 4.8 Charakterizace měděných nanočástic

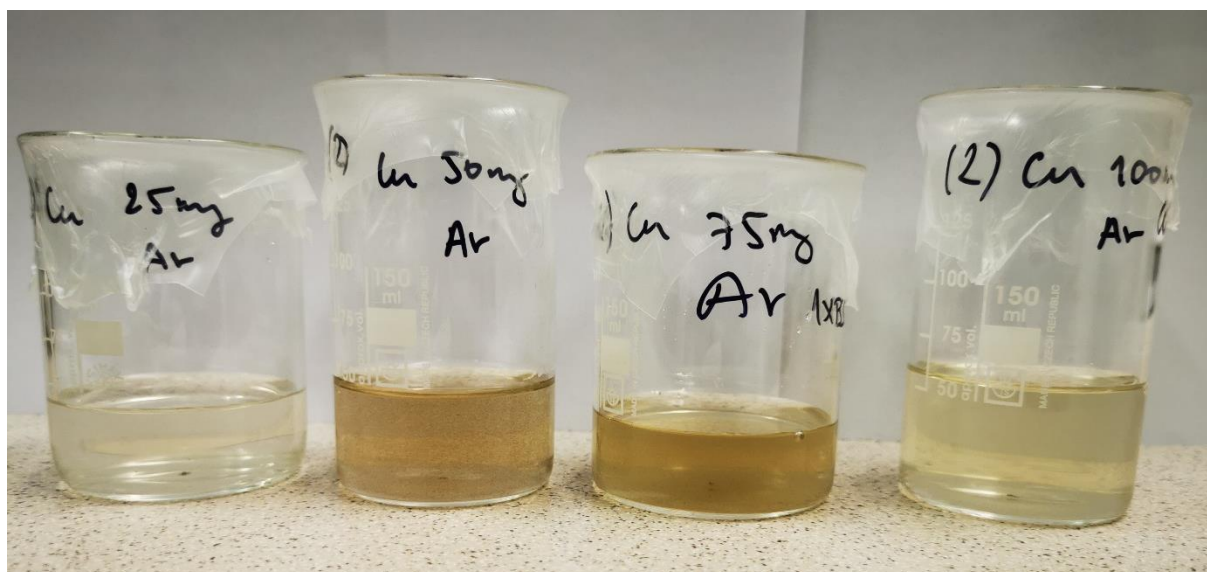
Oproti Ag NPs vykazovala naměřená absorpční spektra obecně širší absorpční píky s maximem blízkým 300 nm (viz Obr. 107). To by mohlo znamenat, že rozmezí velikostí připravených Cu NPs jsou větší než v předchozím případě, což potvrdila i DLS analýza (Tab. 18) – připravené roztoky s NPs se musely filtrovat (filtr 0,45 μm). I přesto však nebyly vzorky získané z roztoků o koncentraci 25 mg/l změřeny. U měděných roztoků byla pouhým okem velmi rychle pozorovatelná rychlá agregace připravených Cu NPs. Barvy ošetřených roztoků jsou na Obr. 108 a Obr. 109. Na Obr. 110 jsou znázorněny distribuce velikostí pro Cu NPs.



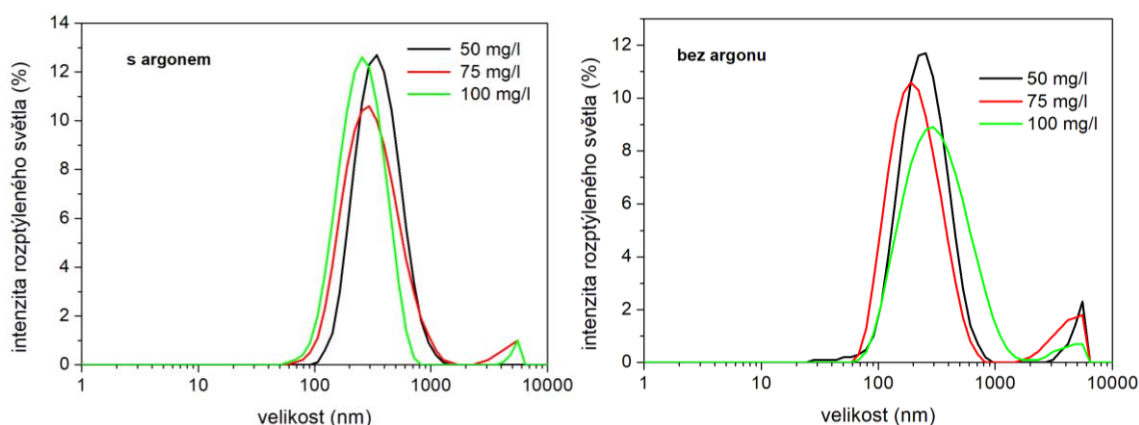
Obr. 107: Porovnání absorpčních spekter měděných nanočástic



Obr. 108: Ošetřené roztoky (bez argonu) s měděnými nanočásticemi



Obr. 109: Ošetřené roztoky (s argonem) s měděnými nanočásticemi



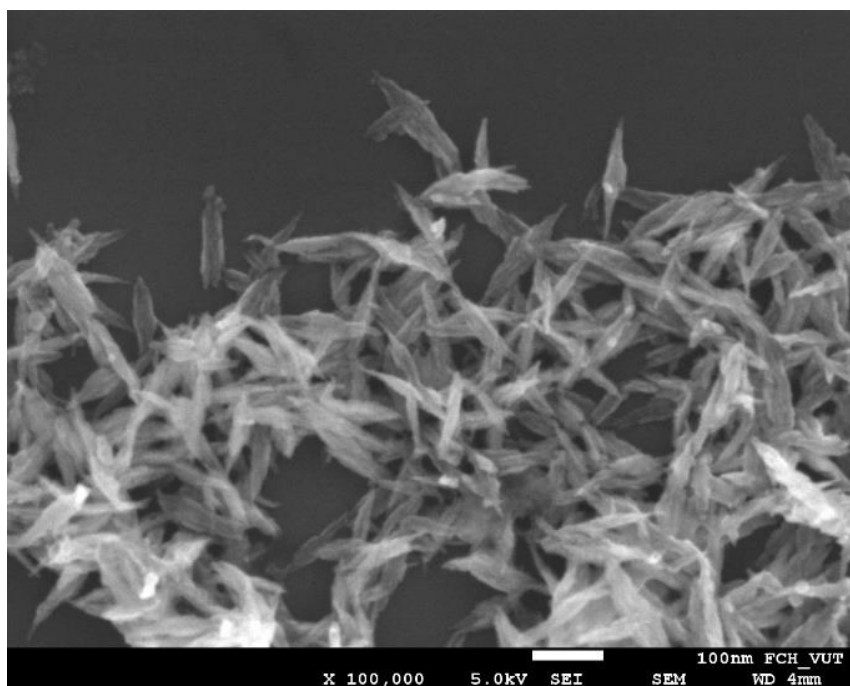
Obr. 110: Distribuce velikostí pro měděné nanočástice

Tab. 18: Výsledky DLS analýzy připravených měděných nanočástic

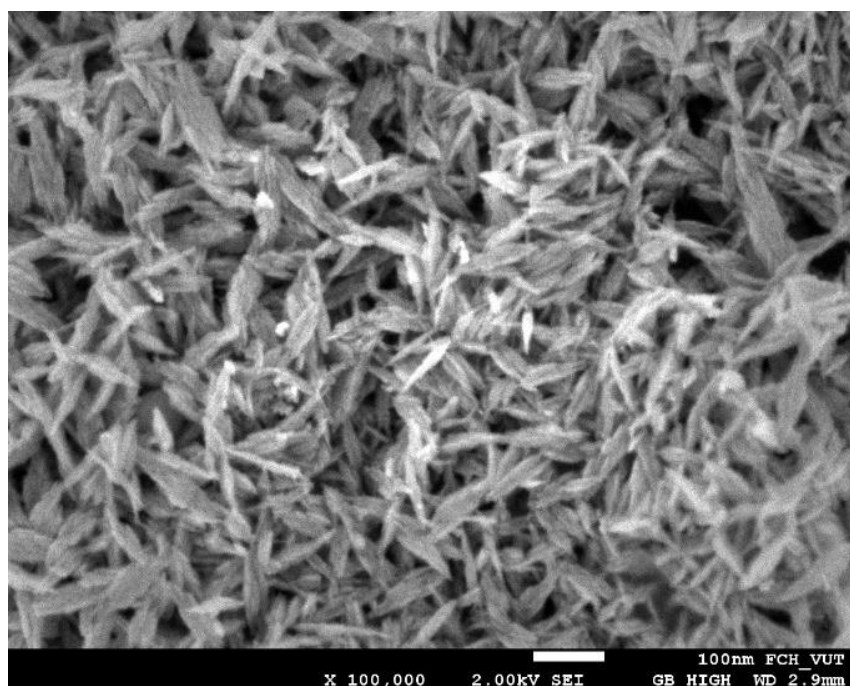
		Koncentrace roztoku (mg/l)			
		25	50	75	100
d (nm)	Ar	-	310 ± 20	285 ± 66	241 ± 7
	NoAr	-	244 ± 25	201 ± 55	255 ± 26

\* hodnoty průměrných velikostí měděných nanočástic a jejich nejistoty jsou získány z opakovaných měření týž vzorků.

Podle výsledků DLS by se dalo předpokládat, že Cu NPs jsou větší než stříbrné a že v systémech generovaných pomocí argonu jsou tyto NPs větší, než v systému bez argonu. Analýza pomocí SEM však ukázala, že Cu NPs mají tvar jehliček, což může způsobit nejednoznačné výsledky při DLS analýze. Při SEM analýze byly pozorovány NPs vykazující délku 100–150 nm a stejně jako v předchozím případě i u nich pozorujeme aglomeraci těchto jehliček, což může být opět efekt vysychání při přípravě vzorků (viz Obr. 111 a Obr. 112). Obdobný tvar Cu NPs byl už pozorován i v dřívějších studiích [219][220].

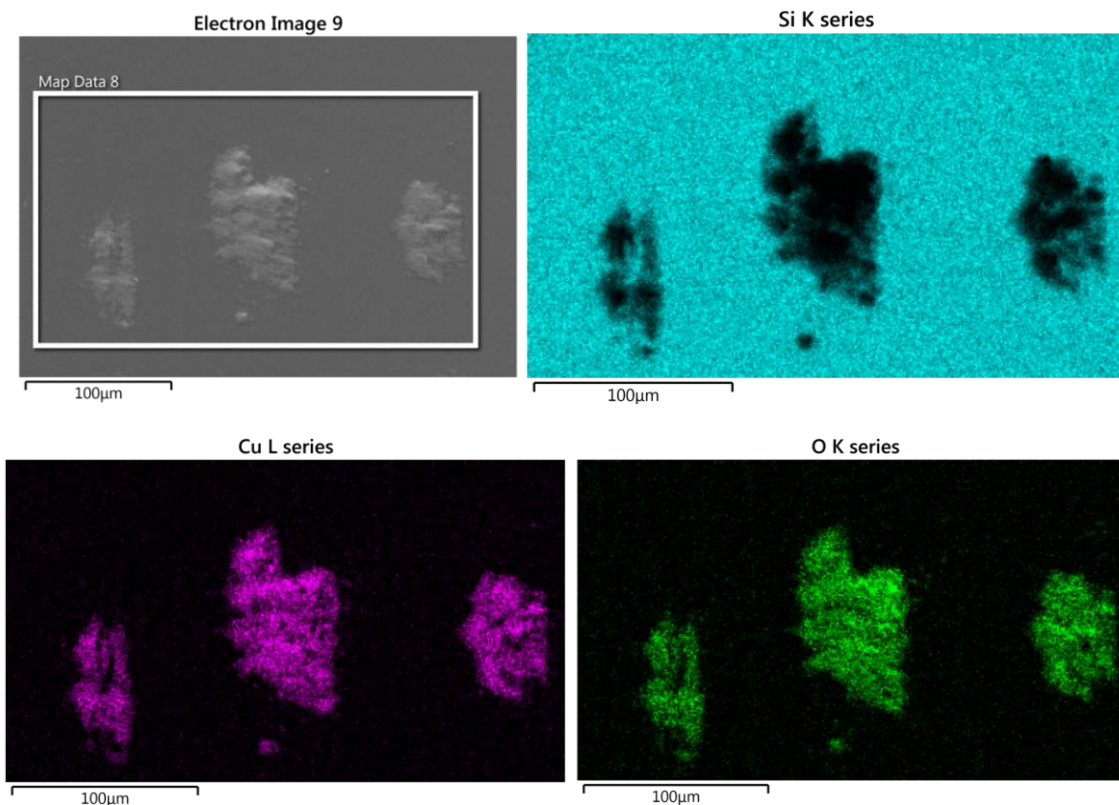


*Obr. 111: Měděné nanočástice připravené z roztoku o koncentraci 75 mg/l (s argonem)*



*Obr. 112: Měděné nanočástice připravené z roztoku o koncentraci 75 mg/l (bez argonu)*

Jelikož nanočástice  $\text{Cu}^0$  mají absorpční pík při cca 560–580 nm [221] předpokládáme, že díky vysoké reaktivitě Cu NPs došlo po jejich syntéze k okamžité oxidaci. To také odpovídá dříve publikovaným výsledkům [222] a tuto hypotézu jsme potvrdili měřeními EDS (viz Obr. 113) a XPS (viz Tab. 19).



Obr. 113: EDS data pro pozorované Cu nanočástice

Na vybraných vzorcích bylo provedena povrchová analýza pomocí XPS. Díky tomu jsme získali informaci o chemii a elektronickém stavu na povrchu připravených NPs. Jak je vidět z Tab. 19, tak pro Cu NPs byly detekovány tři signály, jeden pro čistou měď, druhý pro oxid a třetí pro hydroxid mědi. Oproti stříbru nebyl vůbec detekován zbytkový signál z použité anorganické soli.

Tab. 19: Signál XPS pro Cu nanočástice (75 mg/l)

	Zastoupení (%)	
	Ar	NoAr
<b>Cu (2p): Cu (0)</b>	52,27	42,00
<b>Cu (2p): Cu (2+) CuO</b>	34,93	28,07
<b>Cu (2p): Cu (2+) Cu(OH)2</b>	7,67	17,94

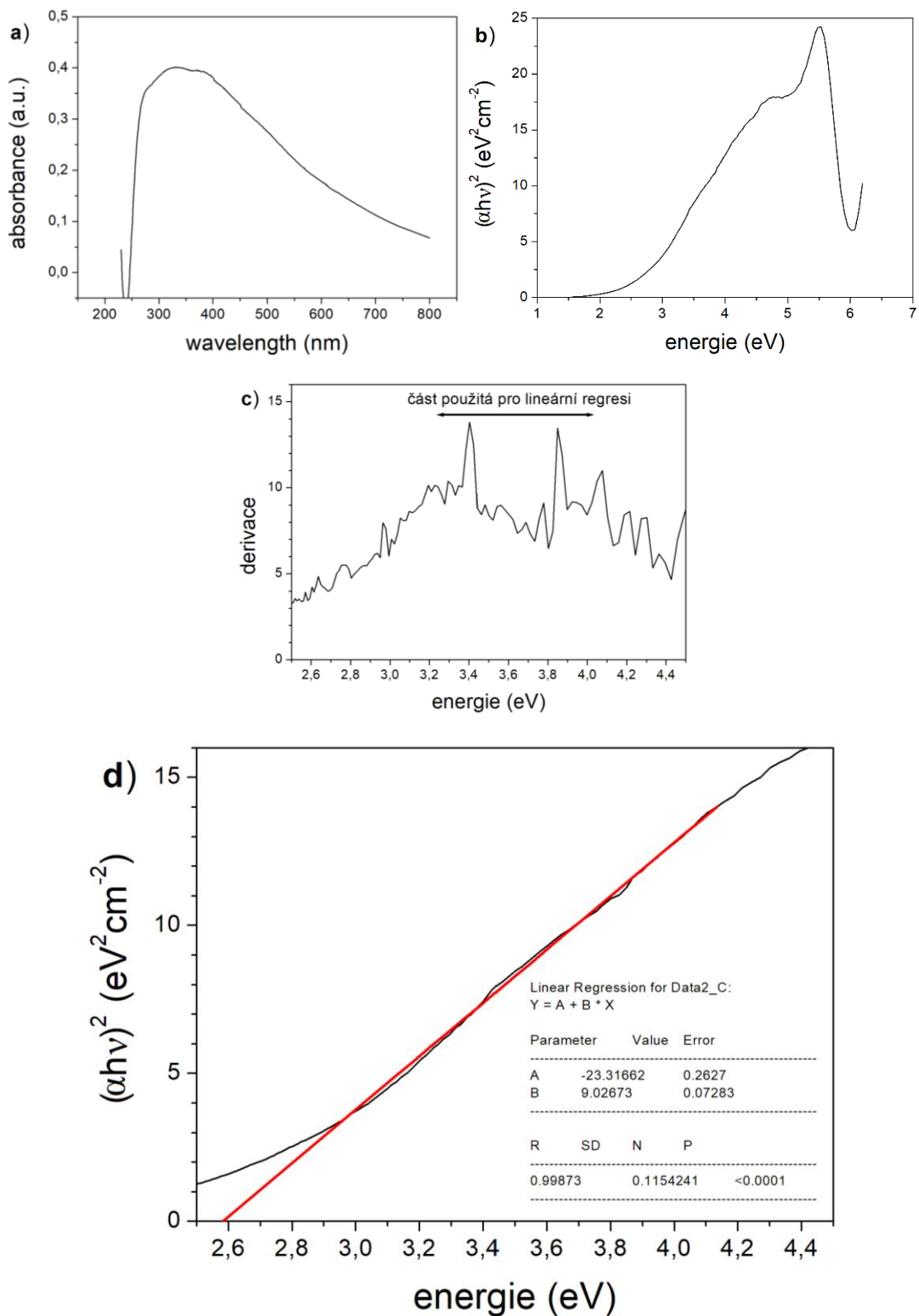
Výsledky EDS a XPS ukazují, že Cu NPs nejsou čistě kovové a předpokládá se vznik oxidů a hydroxidů mědi. Proto byly připraveny Taucovy diagramy tak, abychom pro Cu NPs získali hodnotu energie zakázaného pásu. Zjednodušený postup krok za krokem pro Cu NPs připravené z 75 mg/l roztoku bez argonu je znázorněn na Obr. 114. Pro získání Taucova diagramu je třeba data z UV-VIS měření dané částice (Obr. 114a) přepočítat tak, abychom mohli vynést  $(\alpha h\nu)^2$  jako funkci energie fotonů (Obr. 114b), kde  $\alpha$  je absorpční koeficient ( $\text{cm}^{-1}$ ) a  $h\nu$  je energie fotonu (eV). Následuje devivace získaných dat (Obr. 114c) a díky tomu nalezneme lineární část Taucova diagramu. Tuto vybranou část dat v Taucově diagramu následně proložíme křivkou lineární regrese a z rovnice přímky získáme přesnou hodnotu energie zakázaného pásu. Podrobnější informace ke tvorbě Taucových diagramů lze nalézt v [223][224][225][226].

Získané energie zakázaného pásu jsou uvedeny v Tab. 20. Hodnota získaná při nejvyšší koncentraci prekursoru s přidáním argonu je vyšší než u ostatních částic. Předpokládáme, že je výrazně ovlivněna větší velikostí vzniklých NPs a rychlou tvorbou jejich aglomerátů. Hodnota energie zakázaného pásu se zmenšuje s koncentrací prekursoru a je podobná pro oba způsoby přípravy NPs. To ukazuje na stejné chemické složení povrchu NPs. Publikované šířky zakázaného pásu energií NPs na bázi mědi jsou v rozmezí 2,0–2,85 eV, takže získané výsledky jsou v dobré shodě s předchozími zjištěními. [227][228]

Tab. 20: Energie zakázaného pásu pro připravené měděné nanočástice

<b>Koncentrace (mg/l)</b>	<b><math>(\alpha h\nu)^2</math> (eV<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>)</b>	
	<b>Ar</b>	<b>NoAr</b>
50	2,77	2,68
75	2,64	2,58
100	3,77	2,42





Obr. 114: Postup pro výpočet Tauc diagramu pro měděné nanočástice připravené z roztoku o koncentraci 75 mg/l: absorpční spektrum (a); Tauc diagram (b); derivace Tauc diagramu (c); Tauc diagram proložený přímkou lineární regrese (d).

## 5 ZÁVĚR

Tématem této disertační práce byla příprava a charakterizace tenkých polymerních vrstev Parylenu C s ohledem na jejich použití pro vesmírné účely. Parylenové vrstvy se již ve vesmírném výzkumu využívají, a proto bylo úkolem této práce hlubší pochopení procesů probíhajících po expozici těchto vrstev simulované atmosféře Titanu. Byly připraveny vrstvy Parylenu C o tloušťce 2 a 6  $\mu\text{m}$  a změny jejich fyzikálních a chemických vlastností byly charakterizovány před a po jejich vystavení podmínkám simulované atmosféry Titanu, měsíce planety Saturn, tedy reaktivním částicím a záření. Záření, které má simulovat bleskovou aktivitu v atmosféře Titanu, bylo indukováno pomocí stacionárního doutnavého výboje v aparatuře, do které byla vháněna reakční směs dusíku a metanu. Složení simulované atmosféry bylo voleno tak, že obsah metanu odpovídal 1, 3 a 5 %  $\text{CH}_4$  v  $\text{N}_2$ . Reaktivní částice, které na exponované vrstvy působily, vznikaly reakcí použité směsi s doutnavým výbojem. Vzniklé volné radikály reagovaly nejen mezi sebou, ale i se samotnou vrstvou a při charakterizaci exponovaných vrstev byl pozorován kumulovaný vliv obou výše zmíněných jevů. Následně byl zkoumán vliv sekundární expozice připravených vrstev UV záření. Vrstvy byly po dobu 96 hodin vystaveny UV záření ( $0,47 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  při 340 nm) a následně byly charakterizovány obdobně jako vrstvy, které byly vystaveny pouze vlivu podmínek v simulační aparatuře. Nejprve se v závěru zaměřím na poznatky zjištěné pro první část experimentu – zkoumání vlivu atmosféry Titanu na připravené vrstvy hodnocené pomocí FTIR spektroskopie.

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

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

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

usuzovat z porovnání absorpčních pozorovaných vrstev. Zároveň je zde pozorován vliv koncentrace metanu ve směsi. Vrstva vystavená 5 % metanu ve směsi vykazovala nejvyšší ovlivnění, zatímco vrstva, která byla vystavena jen 1 % metanu ve směsi, vykazovala nejnižší stupeň ovlivnění.

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

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

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

Optické změny na povrchu zkoumaných vrstev byly hodnoceny pomocí skenovací elektronové mikroskopie a stejně jako při předchozím výzkumu, byly pozorovány pravidelné částice (o velikosti přibližně od 1–10  $\mu\text{m}$ ), které vznikají v objemu depoziční komory a jsou při přípravě vrstvy inkorporovány do povrchu vrstvy (ty, které se nestihnou zcela překrýt další vrstvou parylenu, mohou lehce vyčnívat nad povrch). Tyto částice byly potvrzeny i pomocí AFM a nanoindentace. I při měření pomocí SEM byl pozorován silný vliv použitého UV záření, protože vzorky vystavené UV záření se silně nabíjely a přímo při měření byla pozorovatelná deformace vrstev použitým elektronovým svazkem. Na těchto vzorcích byly pozorovány lomy způsobené zvýšeným pnutím ve vrstvě.

Z výše uvedených závěrů se ukazuje jako nejslibnější cesta dalšího výzkumu parylenových vrstev použitelných pro aplikace ve vesmírném výzkumu sledování těchto vrstev za snížené teploty ve směsi s vyššími koncentracemi metanu. Jako vylepšení bude sloužit nová aparatura pro simulaci atmosférických podmínek, umístěná na Fakultě chemické, VUT, která je pro efektivnější chlazení dvouplášťová. Dalším parametrem, který bude dobré do budoucna brát v potaz, je samotný tlak v komoře při simulaci dějů na Titanu. V současnosti jsme schopni provádět experimenty pouze za atmosférického tlaku ( $10^5$  Pa), bylo by proto dobré se přiblížit na tlak na Titanu, který je 1,6 atm. Tím pádem bychom se ještě více přiblížili skutečným podmínkám na Titanu, což je pro validní testování vrstev pro tyto aplikace zásadní – což je vidět na prezentovaných datech. Tloušťka vrstvy bude nicméně parametrem, který bude třeba dále zkoumat, protože čím tenčí vrstvu budeme schopni pro vesmírné aplikace použít (za předpokladu zachování požadovaných ochranných parametrů), tím nižší bude hmotnost touto ochrannou vrstvou opatřených částí kosmické sondy.

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

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

## 6 LITERATURA

- [1] QUESADA RAMOS, Antonio, Carmelo RUIZ, Manuel ESPINOSA-URGEL a José Manuel PALMA. Growing plants in Mars: not so easy. *High school students for agricultural science research*. Published in Granada by Estación Experimental del Zaidín. CSIC, 2019, **8**, 38-46. ISSN 2340-9746. Dostupné také z: [https://www.researchgate.net/publication/336086249\\_Growing\\_plants\\_in\\_Mars\\_not\\_so\\_easy](https://www.researchgate.net/publication/336086249_Growing_plants_in_Mars_not_so_easy)
- [2] VERSEUX, Cyprien, Christiane HEINICKE, Tiago P. RAMALHO, Jonathan DETERMANN, Malte DUCKHORN, Michael SMAGIN a Marc AVILA. A Low-Pressure, N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Atmosphere Is Suitable for Cyanobacterium-Based Life-Support Systems on Mars. *Frontiers in Microbiology* [online]. 2021, **12**, 611798 [cit. 2022-06-28]. ISSN 1664-302X. Dostupné z: doi:10.3389/fmicb.2021.611798
- [3] WU, Zhongchen, Zongcheng LING, Jiang ZHANG, Xiaohui FU, Changqing LIU, Yanqing XIN, Bo LI a Le QIAO. A Mars Environment Chamber Coupled with Multiple In Situ Spectral Sensors for Mars Exploration. *Sensors* [online]. 2021, **21**(7), 2519 [cit. 2022-06-28]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s21072519
- [4] FOGG, M.J. Terraforming Mars: A review of current research. *Advances in Space Research* [online]. 1998, **22**(3), 415-420 [cit. 2022-06-28]. ISSN 02731177. Dostupné z: doi:10.1016/S0273-1177(98)00166-5
- [5] ZUBRIN, ROBERT a CHRISTOPHER MCKAY. Technological requirements for terraforming Mars. In: *29th Joint Propulsion Conference and Exhibit* [online]. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1993, 1993-06-28 [cit. 2021-06-20]. Dostupné z: doi:10.2514/6.1993-2005
- [6] JAKOSKY, Bruce M. a Christopher S. EDWARDS. Inventory of CO<sub>2</sub> available for terraforming Mars. *Nature Astronomy* [online]. 2018, **2**(8), 634-639 [cit. 2022-07-16]. ISSN 2397-3366. Dostupné z: doi:10.1038/s41550-018-0529-6
- [7] BAMFORD, R.A., B.J. KELLETT, J.L. GREEN, C. DONG, V. AIRAPETIAN a R. BINGHAM. How to create an artificial magnetosphere for Mars. *Acta Astronautica* [online]. 2022, **190**, 323-333 [cit. 2022-06-28]. ISSN 00945765. Dostupné z: doi:10.1016/j.actaastro.2021.09.023
- [8] CHIAO, May. A protective magnetosphere for Mars. *Nature Astronomy* [online]. 2021, **5**(12), 1207-1207 [cit. 2022-05-20]. ISSN 2397-3366. Dostupné z: doi:10.1038/s41550-021-01567-x
- [9] MCKAY, Christopher P. An Approach to Searching for Life on Mars, Europa, and Enceladus. *Space Science Reviews* [online]. 2008, **135**, 49-54 [cit. 2022-06-28]. ISSN 0038-6308. Dostupné z: doi:10.1007/s11214-007-9229-8
- [10] PARKINSON, Christopher D., Mao-Chang LIANG, Yuk L. YUNG a Joseph L. KIRSCHIVNK. Habitability of Enceladus: Planetary Conditions for Life. *Origins of*

- Life and Evolution of Biospheres* [online]. 2008, **38**(4), 355-369 [cit. 2022-06-28]. ISSN 0169-6149. Dostupné z: doi:10.1007/s11084-008-9135-4
- [11] CHYBA, Christopher F. a Cynthia B. PHILLIPS. Europa as an Abode of Life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* [online]. 2002, **32**(1), 47-67 [cit. 2022-05-24]. ISSN 01696149. Dostupné z: doi:10.1023/A:1013958519734
- [12] DELACOURT, Bruno, Nuno DIAS, Andreas W. POLSAK, Gabor MILASSIN, Adrian P. TIGHE, Mario LANUTI, Edward BONGERS a Riccardo RAMPINI. Materials charging investigations for JUICE. *CEAS Space Journal* [online]. 2021, **13**(3), 493-508 [cit. 2022-05-25]. ISSN 1868-2502. Dostupné z: doi:10.1007/s12567-021-00377-1
- [13] VÁCLAVÍK, Michal. Směr Jupiter. *CZECH SPACE OFFICE* [online]. c2021, 5. března 2013 [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://www.czechspace.cz/cs/smer-jupiter>
- [14] CHOBLET, Gaël, Gabriel TOBIE, Arnaud BUCH, et al. Enceladus as a potential oasis for life: Science goals and investigations for future explorations. *Experimental Astronomy* [online]. 2021, 09 November 2021 [cit. 2022-03-16]. ISSN 0922-6435. Dostupné z: doi:10.1007/s10686-021-09808-7
- [15] HILL, J. R. a D. A. MENDIS. The dynamical evolution of Saturn's E-ring. *Earth, Moon and Planets* [online]. 1986, **36**(1), 11-21 [cit. 2022-05-25]. ISSN 0167-9295. Dostupné z: doi:10.1007/BF00113881
- [16] CUZZI, J.N., J.E. COLWELL, L.W. ESPOSITO, et al. Saturn's Rings: pre-Cassini Status and Mission Goals. *Space Science Reviews* [online]. 2002, **104**(1/4), 209-251 [cit. 2022-05-25]. ISSN 00386308. Dostupné z: doi:10.1023/A:1023653026641
- [17] KEMPF, Sascha, Uwe BECKMANN a Jürgen SCHMIDT. How the Enceladus dust plume feeds Saturn's E ring. *Icarus* [online]. 2010, **206**(2), 446-457 [cit. 2022-05-25]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2009.09.016
- [18] MITRI, Giuseppe, Jason BARNES, Athena COUSTENIS, et al. Exploration of Enceladus and Titan: investigating ocean worlds' evolution and habitability in the Saturn system. *Experimental Astronomy* [online]. 2021, 22 July 2021 [cit. 2022-04-16]. ISSN 0922-6435. Dostupné z: doi:10.1007/s10686-021-09772-2
- [19] ROITHOVÁ, Jana. Růst uhlovodíků v atmosféře Titanu. *Vesmír*. 2010, **89**(140), 427-429. ISSN 1214-4029. Dostupné také z: <https://vesmir.cz/downloadfile.html?d=17689&f=24643&hash=7ded68467560f4a50e3ed67d2b0aa33b45318d8150a29336c5a5095435d91e099cb4e69cb95f8731ad3c3d295f2bf99d061dc1fc3bb813962bdac719da5d321e>
- [20] Saturn moons: Overview. *NASA Science: Solar System Exploration* [online]. NASA [cit. 2022-06-16]. Dostupné z: [https://solarsystem.nasa.gov/moons/saturn-moons/overview/?page=0&per\\_page=40&order=name+asc&search=&placeholder=Enter+moon+name&condition\\_1=38%3Aparent\\_id&condition\\_2=moon%3Abody\\_type%3Ailike&condition\\_3=moon%3Abody\\_type](https://solarsystem.nasa.gov/moons/saturn-moons/overview/?page=0&per_page=40&order=name+asc&search=&placeholder=Enter+moon+name&condition_1=38%3Aparent_id&condition_2=moon%3Abody_type%3Ailike&condition_3=moon%3Abody_type)

- [21] Jupiter moons: In Depth. *NASA Science: Solar System Exploration* [online]. NASA [cit. 2022-06-16]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/moons/jupiter-moons/in-depth/>
- [22] HE, Chao a Mark A. SMITH. Identification of nitrogenous organic species in Titan aerosols analogs: Implication for prebiotic chemistry on Titan and early Earth. *Icarus* [online]. 2014, **238**, 86-92 [cit. 2022-06-16]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2014.05.012
- [23] PONNAMPERUMA, Cyril. *Chemical evolution of the giant planets*. New York: Academic Press, 1976. ISBN 978-0-12-561350-7.
- [24] VAKOCH, Douglas A. a Matthew F. DOWD, ed. *THE DRAKE EQUATION: Estimating the Prevalence of Extraterrestrial Life through the Ages*. Cambridge: Cambridge University Press, 2015. ISBN 978-1-107-07365-4.
- [25] MILLER, Stanley L. a Harold C. UREY. Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth. *Science* [online]. 1959, **130**(3370), 245-251 [cit. 2022-03-10]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.130.3370.245
- [26] VINATIER, Sandrine, Bruno BÉZARD a Conor A. NIXON. The Titan 14N/15N and 12C/13C isotopic ratios in HCN from Cassini/CIRS. *Icarus* [online]. 2007, **191**(2), 712-721 [cit. 2022-07-16]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi: 10.1016/j.icarus.2007.06.001
- [27] HORVATH, G., F. KRCMA, L. POLACHOVA, K. KLOHNOVA, N. J. MASON, M. ZAHORAN a S. MATEJCIK. Organic chemistry of NH<sub>3</sub> and HCN induced by an atmospheric abnormal glow discharge in N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixtures. *The European Physical Journal Applied Physics* [online]. 2011, **53**(1), 11001 [cit. 2022-06-16]. ISSN 1286-0042. Dostupné z: doi:10.1051/epjap/2010100191
- [28] VICHETTI, R. M., R. F. K. SPADA, A. B. F. DA SILVA, F. B. C. MACHADO a R. L. A. HAIDUKE. Could HCN Be Responsible for the Formamide Synthesis in Earth's Primitive Atmosphere?. *The Astrophysical Journal Supplement Series* [online]. 2019, **245**(1) [cit. 2022-05-17]. ISSN 1538-4365. Dostupné z: doi:10.3847/1538-4365/ab4991
- [29] BARKS, Hannah L., Ragan BUCKLEY, Gregory A. GRIEVES, Ernesto DI MAURO, Nicholas V. HUD a Thomas M. ORLANDO. Guanine, Adenine, and Hypoxanthine Production in UV-Irradiated Formamide Solutions: Relaxation of the Requirements for Prebiotic Purine Nucleobase Formation. *ChemBioChem* [online]. 2010, **11**(9), 1240-1243 [cit. 2022-05-16]. ISSN 14394227. Dostupné z: doi:10.1002/cbic.201000074
- [30] SALADINO, Raffaele, Claudia CRESTINI, Fabiana CICIRIELLO, Giovanna COSTANZO a Ernesto DI MAURO. Formamide Chemistry and the Origin of Informational Polymers. *Chemistry & Biodiversity* [online]. 2007, **4**(4), 694-720 [cit. 2022-05-16]. ISSN 16121872. Dostupné z: doi:10.1002/cbdv.200790059
- [31] HUDSON, Jeremy S., Joseph F. EBERLE, Raj H. VACHHANI, Luther C. ROGERS, James H. WADE, Ramanarayanan KRISHNAMURTHY a Greg SPRINGSTEEN. A Unified Mechanism for Abiotic Adenine and Purine Synthesis in Formamide. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2012, **51**(21), 5134-5137 [cit. 2022-05-18]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201108907



- [32] ORÓ, J. a S. S. KAMAT. Amino-acid Synthesis from Hydrogen Cyanide under Possible Primitive Earth Conditions. *Nature* [online]. 1961, **190**(4774), 442-443 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/190442a0
- [33] CAMARGO, Pedro Henrique Cury, Kestur Gundappa SATYANARAYANA a Fernando WYPYCH. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research* [online]. 2009, **12**(1), 1-39 [cit. 2022-04-22]. ISSN 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/S1516-14392009000100002
- [34] NJUGUNA, J. a K. PIELICHOWSKI. Polymer Nanocomposites for Aerospace Applications: Properties. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2003, **5**(11), 769-778 [cit. 2022-07-17]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200310101
- [35] SIMÕES, Marta Filipa, Cristiane Angélica OTTONI a André ANTUNES. Biogenic Metal Nanoparticles: A New Approach to Detect Life on Mars?. *Life* [online]. 2020, **10**(3) [cit. 2022-04-22]. ISSN 2075-1729. Dostupné z: doi:10.3390/life10030028
- [36] MARTIN, edited by Peter M. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009, 936 s. ISBN 978-081-5520-313.
- [37] PIERSON, Hugh O. *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology, and applications*. 2nd ed. Norwich, NY: Noyes Publications, 1999, 482 s. ISBN 0815514328.
- [38] MATTOX, D. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2010, xlvi, 746 s. ISBN 978-0-81-552037-5.
- [39] Mean free path. In: *Vacuum Technology and Vacuum Pumps from the Leader* [online]. Pfeiffer Vacuum, c2022 [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://www.pfeiffer-vacuum.com/en/know-how/introduction-to-vacuum-technology/fundamentals/mean-free-path/>
- [40] Vakuum v praxi a v běžném životě. In: *Vakuum servis s.r.o.* [online]. Vakuum Servis, c2018 [cit. 2022-06-16]. Dostupné z: <https://www.vakuum-servis.cz/vakuum-v-praxi>
- [41] BUNSHAH, R. F. a A. C. RAGHURAM. Activated Reactive Evaporation Process for High Rate Deposition of Compounds. *Journal of Vacuum Science and Technology* [online]. 1972, **9**(6), 1385-1388 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0022-5355. Dostupné z: doi:10.1116/1.1317045
- [42] SANG, Liwen, Meiyong LIAO, Masatomo SUMIYA, Xuelin YANG a Bo SHEN. High-pressure MOCVD growth of InGa<sub>N</sub> thick films toward the photovoltaic applications. *Fundamental Research* [online]. 2021 [cit. 2022-07-16]. ISSN 26673258. Dostupné z: doi:10.1016/j.fmre.2021.11.024
- [43] CHENG, Jiadong, Chengtao SHEN, Yingfeng HE, et al. Reaction mechanism transformation of LPCVD-grown MoS<sub>2</sub> from isolated triangular grains to continuous films. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2021, **853** [cit. 2022-05-19]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2020.157374

- [44] LOHO, Christoph, Ruzica DJENADIC, Paul MUNDT, Oliver CLEMENS a Horst HAHN. On processing-structure-property relations and high ionic conductivity in garnet-type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte thin films grown by  $\text{CO}_2$ -laser assisted CVD. *Solid State Ionics* [online]. 2017, **313**, 32-44 [cit. 2022-05-18]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssi.2017.11.005
- [45] BORVON, G., A. GOULLET, X. MELLHAOUI, N. CHARROUF a A. GRANIER. Electrical properties of low-dielectric-constant films prepared by PECVD in  $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{HMDSO}$ . *Materials Science in Semiconductor Processing* [online]. 2002, **5**(2-3), 279-284 [cit. 2022-05-16]. ISSN 13698001. Dostupné z: doi:10.1016/S1369-8001(02)00105-1
- [46] AN, Kunsik, Ho-Nyun LEE, Kwan-Hyun CHO, Young Joon HAN a Kyung-Tae KANG. Two-step fabrication of thin film encapsulation using laser assisted chemical vapor deposition and laser assisted plasma enhanced chemical vapor deposition for long-lifetime organic light emitting diodes. *Organic Electronics* [online]. 2021, **91** [cit. 2022-05-16]. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2021.106078
- [47] KIM, Ki Hyun, Ki Seok KIM, You Jin JI, Ji Eun KANG a Geun Young YEOM. Silicon nitride deposited by laser assisted plasma enhanced chemical vapor deposition for next generation organic electronic devices. *Applied Surface Science* [online]. 2021, **541** [cit. 2022-05-16]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2020.148313
- [48] GONG, Yansheng, Rong TU a Takashi GOTO. High-speed deposition of titanium carbide coatings by laser-assisted metal-organic CVD. *Materials Research Bulletin* [online]. 2013, **48**(8), 2766-2770 [cit. 2022-05-16]. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2013.03.039
- [49] FORTIN, Jeffrey B. a T.-M. LU. *Chemical vapor deposition polymerization: the growth and properties of parylene thin films*. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2004. ISBN 1402076886.
- [50] VAN DER JEUGHT, Sam a Joris J.J. DIRCKX. Real-time structured light profilometry: a review. *Optics and Lasers in Engineering* [online]. 2016, **87**, 18-31 [cit. 2022-02-21]. ISSN 01438166. Dostupné z: doi:10.1016/j.optlaseng.2016.01.011
- [51] BHUSHAN, Bharat. *Springer handbook of nanotechnology*. 3rd rev. and extended ed. New York: Springer, c2010. ISBN 9783642025242.
- [52] CLARKE, A. R. a C. N. EBERHARDT. *Microscopy techniques for materials science*. Cambridge, England: Woodhead Pub., 2002. ISBN 0849315522.
- [53] BOWEN, W. Richard a Nidal HILAL. *Atomic Force Microscopy in Process Engineering*. Oxford (UK): Elsevier, 2009. ISBN 978-1-85617-517-3. Dostupné z: doi:10.1016/C2009-0-18509-4
- [54] BAČO, Ondřej. *Výroba a charakterizace plazmonických nanostruktur*. Brno, 2018, 48 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Petr Dvořák.

- [55] DAO, Radek. *Měření lokální elektrické vodivosti v poklepovém režimu AFM*. Brno, 2018, 41 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Michal Pavera, Ph.D.
- [56] PeakForce Tapping. *Bruker* [online]. Bruker, c2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/afm-modes/peakforce-tapping.html>
- [57] Bruker AFM Probes - AD-2.8-SS. *Bruker AFM Probes: Scanning Probe and Atomic Force Instrumentation* [online]. Bruker, c2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.brukerafmprobes.com/p-3972-ad-28-ss.aspx>
- [58] Probes. *Bruker AFM Probes* [online]. Bruker, c2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.brukerafmprobes.com/c-15-probes.aspx>
- [59] Conductive AFM (CAFM) (Mode). *Bruker AFM Probes* [online]. Bruker, c2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.brukerafmprobes.com/c-271-conductive-afm-cafm.aspx>
- [60] Magnetic Force Microscopy (MFM) (Mode). *Bruker AFM Probes* [online]. Bruker, c2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.brukerafmprobes.com/c-281-magnetic-force-microscopy-mfm.aspx>
- [61] PEAKFORCE-HIRS-F-A. *Bruker AFM Probes* [online]. Bruker, c2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.brukerafmprobes.com/p-3954-peakforce-hirs-f-a.aspx>
- [62] SCHUH, Christopher A. Nanoindentation studies of materials. *Materials Today* [online]. 2006, **9**(5), 32-40 [cit. 2022-03-08]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/S1369-7021(06)71495-X
- [63] What is Scanning Electron Microscopy? (How it Works, Applications, and Limitations). *Materials Science & Engineering: Taking you from student to professional in the field of materials science* [online]. c2022 [cit. 2022-06-17]. Dostupné z: <https://mstudent.com/what-is-scanning-electron-microscopy-how-it-works-applications-and-limitations/>
- [64] MAZUMDER, Mithil, Raju AHMED, Ahmed WAJAHAT ALI a Soon-Jae LEE. SEM and ESEM techniques used for analysis of asphalt binder and mixture: A state of the art review. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **186**, 313-329 [cit. 2022-07-17]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.07.126
- [65] KANNAN, M. Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications. In: SUBRAMANIAN, K. S. *A Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology*. New Delhi: DAYA Publishing House, 2018, s. 81-92. ISBN 978-93-5124-932-0.
- [66] ILITCHEV, Alex. How Do You Make an Electron Beam?. *Thermo Fisher Scientific* [online]. Thermo Fisher Scientific, c2022 [cit. 2022-06-17]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/electron-source-fundamentals/>

- [67] HOUELLELLIER, F., L. DE KNOOP, C. GATEL, et al. Development of TEM and SEM high brightness electron guns using cold-field emission from a carbon nanotip. *Ultramicroscopy* [online]. 2015, **151**, 107-115 [cit. 2022-06-17]. ISSN 03043991. Dostupné z: doi:10.1016/j.ultramic.2014.11.021
- [68] LAIGO, J., F. CHRISTIEN, R. LE GALL, F. TANCRET a J. FURTADO. SEM, EDS, EPMA-WDS and EBSD characterization of carbides in HP type heat resistant alloys. *Materials Characterization* [online]. 2008, **59**(11), 1580-1586 [cit. 2022-07-17]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2008.02.001
- [69] NANAKOUDIS, Antonis. What is SEM? Scanning Electron Microscopy Explained. *Thermo Fisher Scientific* [online]. Thermo Fisher Scientific, c2022, 2019 [cit. 2022-07-17]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/>
- [70] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [71] Infračervená spektrometrie. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. 2009 [cit. 2022-04-02]. Dostupné z: [http://web.vscht.cz/~koplikr/IR\\_4.pdf](http://web.vscht.cz/~koplikr/IR_4.pdf)
- [72] PESEK, Joseph J. a Ivan E. LEIGH. *Chemically Modified Surface*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1994. ISBN 085186595x.
- [73] MATHURIN, Jeremie, Ariane DENISET-BESSEAU, Dominique BAZIN, Emmanuel DARTOIS, Martin WAGNER a Alexandre DAZZI. Photothermal AFM-IR spectroscopy and imaging: Status, challenges, and trends. *Journal of Applied Physics* [online]. 2022, **131**(1) [cit. 2022-05-17]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/5.0063902
- [74] PANCANI, Elisabetta, Jérémie MATHURIN, Sylvie BILENT, Marie-Françoise BERNET-CAMARD, Alexandre DAZZI, Ariane DENISET-BESSEAU a Ruxandra GREF. High-Resolution Label-Free Detection of Biocompatible Polymeric Nanoparticles in Cells. *Particle & Particle Systems Characterization* [online]. 2018, **35**(3) [cit. 2022-05-10]. ISSN 09340866. Dostupné z: doi:10.1002/ppsc.201700457
- [75] SZWARC, M. Some remarks on the CH<sub>2</sub>[graphic omitted]CH<sub>2</sub> molecule. *Discussions of the Faraday Society* [online]. 1947, **2**, 46-49 [cit. 2022-04-17]. ISSN 0366-9033. Dostupné z: doi:10.1039/df9470200046
- [76] GORHAM, William F. A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* [online]. 1966, **4**(12), 3027-3039 [cit. 2022-05-17]. ISSN 0449296X. Dostupné z: doi:10.1002/pol.1966.150041209
- [77] YEH, Ying Lieh a William F. GORHAM. Preparation and reactions of some [2.2] paracyclophane derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* [online]. 1969, **34**(8), 2366-2370 [cit. 2022-05-17]. ISSN 0022-3263. Dostupné z: doi:10.1021/jo01260a025

- [78] SPECIALTY COATING SYSTEMS, INC. *SCS PARYLENE PROPERTIES: High performance conformal coatings*. Indianapolis (US), c2018. Dostupné také z: <https://scscoatings.com/technical-library/en/download/2249/>
- [79] VSI PARYLENE. *Parylene Properties: The comprehensive go-to resource for parylene properties and insights*. Colorado (US), 2018. Dostupné také z: <https://vsiparylene.typeform.com/to/Py3Cwj>
- [80] About Parylene. *VSI Parylene* [online]. c2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://vsiparylene.com/about-parylene/>
- [81] MIL-I-46058 REV. C. MILITARY SPECIFICATION: INSULATING COMPOUND, ELECTRICAL (FOR COATING PRINTED CIRCUIT ASSEMBLIES). Military Specifications and Standards, 07 JUL 1972n. 1.
- [82] About IPC-CC-830 and MIL-I-46058C. *Advanced Coating - Parylene Conformal Coating* [online]. Rancho Cucamonga: Advanced Deposition & Coating Technologies, c2021 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.advancedcoating.com/ipc-cc-830-and-mil-i-46058c>
- [83] JEAN, Joel, Annie WANG a Vladimir BULOVIĆ. In situ vapor-deposited parylene substrates for ultra-thin, lightweight organic solar cells. *Organic Electronics* [online]. 2016, **31**, 120-126 [cit. 2022-06-25]. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2016.01.022
- [84] FORTIN, J.B. Poly-para-xylylene Thin Films: A Study of the Deposition Chemistry, Kinetics, Film Properties and Film Stability. Troy, 2001. Ph.D. Thesis. Rensselaer Polytechnic Institute.
- [85] HORÁK, Jakub. *Barierové vrstvy na bázi polyparaxylylenu a jejich vlastnosti*. Brno, 2014, 64 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
- [86] GAYNOR, J. F. A Heterogenous Model for The Chemical Vapor Polymerization of Poly-p-xylylenes. In: RATHORE, Hazara S. Proceedings of the Second International Symposium on Low and High Dielectric Constant Materials: Materials Science, Processing, and Reliability Issues. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1997, s. 176-185. Proceedings (Electrochemical Society), v. 97-8. ISBN 1566771358.
- [87] BEACH, William F. A Model for the Vapour Deposition Polymerization of p-Xylylene. *Macromolecules*. 1978, (11), 72-76.
- [88] CHARLSON, E. M., E. J. CHARLSON a R. SABETI. Temperature selective deposition of Parylene-C. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*. 1992, (2), 202-206.
- [89] YANG, G.-R., S. GANGULI, J. KARCZ, W.N. GILL a T.-M. LU. High deposition rate parylene films. *Journal of Crystal Growth*. 1998, **183**(3), 385-390. ISSN 00220248. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-0248(97)00428-4
- [90] Parylene Properties - Parylene Engineering. *Parylene Engineering* [online]. c2021 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://paryleneengineering.com/properties.htm>

- [91] CIEŚLIK, Monika, Sławomir ZIMOWSKI, Monika GOŁDA, Klas ENGVALL, Jinshan PAN, Wiesław RAKOWSKI a Andrzej KOTARBA. Engineering of bone fixation metal implants biointerface—Application of parylene C as versatile protective coating. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2012, **32**(8), 2431-2435 [cit. 2022-05-17]. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2012.07.018
- [92] MARSZALEK, Tomasz, Maciej GAZICKI-LIPMAN a Jacek ULANSKI. Parylene C as a versatile dielectric material for organic field-effect transistors. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2017, **8**, 1532-1545 [cit. 2022-07-17]. ISSN 2190-4286. Dostupné z: doi:10.3762/bjnano.8.155
- [93] MAGEE, J. a R. FISHER. Polymer encapsulation of linear ferrite cores. *IEEE Transactions on Magnetics* [online]. 1970, **6**(1), 34-37 [cit. 2022-07-17]. ISSN 0018-9464. Dostupné z: doi:10.1109/TMAG.1970.1066711
- [94] Solvent resistance of parylene. *Parylene Engineering* [online]. c2021 [cit. 2022-07-17]. Dostupné z: [https://www.paryleneengineering.com/solvent\\_resistance\\_of\\_parylene.htm](https://www.paryleneengineering.com/solvent_resistance_of_parylene.htm)
- [95] MENG, Ellis, Po-Ying LI a Yu-Chong TAI. Plasma removal of Parylene C. *Journal of Micromechanics and Microengineering* [online]. 2008, **18**(4) [cit. 2022-05-17]. ISSN 0960-1317. Dostupné z: doi:10.1088/0960-1317/18/4/045004
- [96] BLAHOVÁ, Lucie. *Příprava a charakterizace tenkých bariérových vrstev*. Brno, 2018, 155 s. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [97] BLAHOVÁ, Lucie, Jakub HORÁK, Radek PŘIKRYL, Jan PEKÁREK, Jakub TKACZ, Přemysl MENČÍK a František KRČMA. A novel technology for the corrosion protection of iron archaeological artefacts using parylene base removable bilayer. *Journal of Cultural Heritage* [online]. 2020, **42**, 28-35 [cit. 2022-05-17]. ISSN 12962074. Dostupné z: doi:10.1016/j.culher.2019.09.001
- [98] SPECIALTY COATING SYSTEMS, INC. *SCS AEROSPACE & DEFENSE COATINGS: Reliable protection for critical applications*. Indianapolis (US), c2018. Dostupné také z: <https://scscoatings.com/technical-library/en/download/2266/>
- [99] SEIFERT, Tim. Advances in Lightweight Electronics Protection. *Aerospace & Defense Technology* [online]. c2009-2022, December 1, 2016 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.aerodefensetech.com/component/content/article/ad/features/articles/26090>
- [100] Parylene for Bio-Medical. *Parylene Conformal Coating* [online]. c2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.paryleneconformalcoating.com/conformal-coating-education-center/parylene-for-bio-medical/>
- [101] PRUYN, Rob. ISO 10993 vs. USP Class VI: Medical Molding and Biocompatible Rubber. *The Rubber Group* [online]. c2021, August 5, 2020 [cit. 2022-07-17]. Dostupné z: <https://rubber-group.com/2020/08/iso-10993-vs-usp-class-vi-medical-molding/>

- [102] BESHCHASNA, N., B. ADOLPHI, S. GRANOVSKY, M. BRAUNSCHWEIG, W. SCHNEIDER, J. UHLEMANN a K.-J. WOLTER. Influence of artificial body fluids and medical sterilization procedures on chemical stability of Parylene C. In: *2010 Proceedings 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)* [online]. IEEE, 2010, 2010, s. 1846-1852 [cit. 2022-07-17]. ISBN 978-1-4244-6410-4. ISSN 2377-5726. Dostupné z: doi:10.1109/ECTC.2010.5490711
- [103] *Parylene 101: a complete guide*. 2019. Dostupné také z: <https://blog.paryleneconformalcoating.com/parylene-101-guide/>
- [104] NASA Workmanship Standards: Pictorial Reference [online]. National Aeronautics and Space Administration, Houston (USA): 07. 31. 2000, 06. 28. 2002 [cit. 2021-12-02]. Dostupné z: <https://workmanship.nasa.gov/lib/insp/2%20books/frameset.html>
- [105] SPECIALTY COATING SYSTEMS, INC. *SCS ELECTRONICS COATINGS: Reliable protection for advanced electronics*. Indianapolis (US), c2018. Dostupné také z: <https://scscoatings.com/technical-library/en/download/2258/>
- [106] HARDY, Alan. Parylene coating can protect COTS electronics in aerospace and defense applications. *Military & aerospace electronics*. 2011, **22**(3). ISSN 1046-9079.
- [107] NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION. *Outgassing Data for Selecting Spacecraft Materials* [online]. NASA, [2015] [cit. 2022-04-08]. Dostupné z: <http://outgassing.nasa.gov/>
- [108] TOOZANDEHJANI, Meysam. Conventional and Advanced Composites in Aerospace Industry: Technologies Revisited. *American Journal of Aerospace Engineering* [online]. 2018, **5**(1), 9-15 [cit. 2022-04-15]. ISSN 2376-4813. Dostupné z: doi:10.11648/j.ajae.20180501.12
- [109] VOLLATH, Dieter, D.Vinga SZABÓ a J. HAUBELT. Synthesis and properties of ceramic nanoparticles and nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 1997, **17**(11), 1317-1324 [cit. 2022-04-22]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(96)00224-5
- [110] ZIENKIEWICZ-STRZAŁKA, Małgorzata, Anna DERYŁO-MARCZEWSKA a Stanisław PIKUS. The synthesis and nanostructure investigation of noble metal-based nanocomposite materials. *Journal of Materials Science* [online]. 2021, **56**(23), 13128-13145 [cit. 2022-04-22]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-021-06127-2
- [111] MONIRUZZAMAN, Mohammad a Karen I. WINEY. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules* [online]. 2006, **39**(16), 5194-5205 [cit. 2022-07-17]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma060733p
- [112] RASUL, Md Golam, Alper KIZILTAS, Christos D. MALLIAKAS, Ramin ROJAEI, Soroosh SHARIFI-ASL, Tara FOROOZAN, Reza SHAHBAZIAN-YASSAR a Babak ARFAEI. Polyethylene-BN nanosheets nanocomposites with enhanced thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology* [online]. 2021, **204** [cit. 2022-04-22]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2020.108631

- [113] A Review on Properties and Applications of Ceramic Matrix Composites. *International journal of research and scientific innovation* [online]. 2020, **12**(2), 28-30 [cit. 2022-04-22]. ISSN 2321-2705. Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.2.20304.53766
- [114] SABOORI, Abdollah, Mehran DADKHAH, Paolo FINO a Matteo PAVESE. An Overview of Metal Matrix Nanocomposites Reinforced with Graphene Nanoplatelets; Mechanical, Electrical and Thermophysical Properties. *Metals* [online]. 2018, **8**(6) [cit. 2022-04-22]. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met8060423
- [115] MATSUKATOVA, Anna N., Andrey V. EMELYANOV, Vsevolod A. KULAGIN, Artem Yu VDOVICHENKO, Anton A. MINNEKHANOV a Vyacheslav A. DEMIN. Nanocomposite parylene-C memristors with embedded Ag nanoparticles for biomedical data processing. *Organic Electronics* [online]. 2022, **102** [cit. 2022-04-22]. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2022.106455
- [116] HOSSAIN, M. E. a J. LI. Frequency-dependent dielectric properties of BTO/parylene nanocomposites with layered structure. *Acta Mechanica* [online]. 2018, **229**(2), 929-937 [cit. 2022-07-17]. ISSN 0001-5970. Dostupné z: doi:10.1007/s00707-017-2008-z
- [117] DAHIYA, A S, F MORINI, S BOUBENIA, C JUSTEAU, K NADAUD, K P RAJEEV, D ALQUIER a G POULIN-VITTRANT. Zinc oxide nanowire-parylene nanocomposite based stretchable piezoelectric nanogenerators for self-powered wearable electronics. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2018, **1052** [cit. 2022-04-22]. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/1052/1/012028
- [118] MOKNI, Marwa, Gianluigi MAGGIONI, Abdelkader KAHOULI, Sara M CARTURAN, Walter RANIERO a Alain SYLVESTRE. Nanocomposite-parylene C thin films with high dielectric constant and low losses for future organic electronic devices. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2019, **10**, 428-441 [cit. 2022-04-22]. ISSN 2190-4286. Dostupné z: doi:10.3762/bjnano.10.42
- [119] SHAHSAVARI, Mahyar. *Memristor Technology and Applications: An Overview* [online]. 2013 [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/286626218\\_Memristor\\_Technology\\_and\\_ApplicationsAn\\_Overview](https://www.researchgate.net/publication/286626218_Memristor_Technology_and_ApplicationsAn_Overview)
- [120] PARK, Kwi-II, Chang Kyu JEONG, Na Kyung KIM a Keon Jae LEE. Stretchable piezoelectric nanocomposite generator. *Nano Convergence* [online]. 2016, **3**(1) [cit. 2022-04-22]. ISSN 2196-5404. Dostupné z: doi:10.1186/s40580-016-0072-z
- [121] OJHA, Nisha Kant, Grigory V. ZYRYANOV, Adinath MAJEE, Valery N. CHARUSHIN, Oleg N. CHUPAKHIN a Sougata SANTRA. Copper nanoparticles as inexpensive and efficient catalyst: A valuable contribution in organic synthesis. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2017, **353**, 1-57 [cit. 2022-04-22]. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2017.10.004
- [122] BURDUȘEL, Alexandra-Cristina, Oana GHERASIM, Alexandru Mihai GRUMEZESCU, Laurențiu MOGOANTĂ, Anton FICAI a Ecaterina ANDRONESCU. Biomedical Applications of Silver Nanoparticles: An Up-to-Date Overview.



- Nanomaterials* [online]. 2018, **8**(9) [cit. 2022-04-22]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano8090681
- [123] LU, Zhong, Kaifeng RONG, Ju LI, Hao YANG a Rong CHEN. Size-dependent antibacterial activities of silver nanoparticles against oral anaerobic pathogenic bacteria. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. 2013, **24**(6), 1465-1471 [cit. 2022-04-22]. ISSN 0957-4530. Dostupné z: doi:10.1007/s10856-013-4894-5
- [124] LU, Zhong, Kaifeng RONG, Ju LI, Hao YANG a Rong CHEN. Size-dependent antibacterial activities of silver nanoparticles against oral anaerobic pathogenic bacteria. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. 2013, **24**(6), 1465-1471 [cit. 2022-04-22]. ISSN 0957-4530. Dostupné z: doi:10.1007/s10856-013-4894-5
- [125] KANADE, Pooja, Pankaj YADAV, Manoj KUMAR a Brijesh TRIPATHI. Plasmon-Induced Photon Manipulation by Ag Nanoparticle-Coupled Graphene Thin-Film: Light Trapping for Photovoltaics. *Plasmonics* [online]. 2015, **10**(1), 157-164 [cit. 2022-07-17]. ISSN 1557-1955. Dostupné z: doi:10.1007/s11468-014-9790-4
- [126] MO, Lixin, Zhenxin GUO, Zhenguo WANG, et al. Nano-Silver Ink of High Conductivity and Low Sintering Temperature for Paper Electronics. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2019, **14**(1) [cit. 2022-04-22]. ISSN 1931-7573. Dostupné z: doi:10.1186/s11671-019-3011-1
- [127] ABASS SOFI, Mohd, S. SUNITHA, Mohmmad ASHAQ SOFI, S.K. KHADHEER PASHA a Dongjin CHOI. An overview of antimicrobial and anticancer potential of silver nanoparticles. *Journal of King Saud University - Science* [online]. 2022, **34**(2) [cit. 2022-04-22]. ISSN 10183647. Dostupné z: doi:10.1016/j.jksus.2021.101791
- [128] AL-HAKKANI, Mostafa F. Biogenic copper nanoparticles and their applications: A review. *SN Applied Sciences* [online]. 2020, **2**(3) [cit. 2022-04-22]. ISSN 2523-3963. Dostupné z: doi:10.1007/s42452-020-2279-1
- [129] GAWANDE, Manoj B., Anandarup GOSWAMI, François-Xavier FELPIN, et al. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. *Chemical Reviews* [online]. 2016, **116**(6), 3722-3811 [cit. 2022-04-22]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.5b00482
- [130] MARIOTTI, Davide, Jenish PATEL, Vladimír ŠVRČEK a Paul MAGUIRE. Plasma-Liquid Interactions at Atmospheric Pressure for Nanomaterials Synthesis and Surface Engineering. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2012, **9**(11-12), 1074-1085 [cit. 2022-07-17]. ISSN 16128850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.201200007
- [131] RICHMONDS, Carolyn a R. Mohan SANKARAN. Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations. *Applied Physics Letters* [online]. 2008, **93**(13) [cit. 2022-04-22]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.2988283
- [132] BABRNÁKOVÁ, Johana. *Dynamický rozptyl světla a elektroanalytické metody ve studiu systémů hyaluronanu a aminokyselin*. Brno, 2014. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Martin Chytil, Ph.D.

- [133] KANTOROVÁ, Martina. *Synthesis of SiO<sub>2</sub>/Au core/shell nanoparticles for enhancement of OCT signal*. Brno, 2015, 71 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Ing. Jana Drbohlavová, Ph.D.
- [134] BENDA, David. *Studium vlivu proteinů na stabilitu pивní pěny*. Brno, 2020. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Jaromír Pořízka, Ph.D.
- [135] MAKUŁA, Patrycja, Michał PACIA a Wojciech MACYK. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2018, **9**(23), 6814-6817 [cit. 2022-08-11]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.8b02892
- [136] RACITI, R., R. BAHARIQUSHCHI, C. SUMMONTE, A. AYDINLI, A. TERRASI a S. MIRABELLA. Optical bandgap of semiconductor nanostructures: Methods for experimental data analysis. *Journal of Applied Physics* [online]. 2017, **121**(23) [cit. 2022-07-10]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4986436
- [137] Titan: In depth. *NASA Science: Solar System Exploration* [online]. NASA [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/moons/saturn-moons/titan/in-depth/>
- [138] PHILLIPS, Tony, ed. Titan's Underground Ocean. In: *NASA Science: Share the science* [online]. NASA, July 18, 2022, Jun 28, 2012 [cit. 2022-07-18]. Dostupné z: [https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2012/28jun\\_titanocean](https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2012/28jun_titanocean)
- [139] SIMÕES, F., R. GRARD, M. HAMELIN, et al. A new numerical model for the simulation of ELF wave propagation and the computation of eigenmodes in the atmosphere of Titan: Did Huygens observe any Schumann resonance?. *Planetary and Space Science* [online]. 2007, **55**(13), 1978-1989 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00320633. Dostupné z: doi:10.1016/j.pss.2007.04.016
- [140] Titan. *NASA Science: Solar System Exploration* [online]. NASA, February 4, 2021 [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/missions/cassini/science/titan/>
- [141] CABLE, Morgan L., Sarah M. HÖRST, Robert HODYSS, Patricia M. BEAUCHAMP, Mark A. SMITH a Peter A. WILLIS. Titan Tholins: Simulating Titan Organic Chemistry in the Cassini-Huygens Era. *Chemical Reviews* [online]. 2012, **112**(3), 1882-1909 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr200221x
- [142] RAULIN, François. Organic lakes on Titan. *Nature* [online]. 2008, **454**(7204), 587-589 [cit. 2019-04-18]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/454587a
- [143] TILLMAN, Nola Taylor. Titan: Facts About Saturn's Largest Moon. In: *Space* [online]. New York: Future US, March 27, 2018 [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: <https://www.space.com/15257-titan-saturn-largest-moon-facts-discovery-sdcmp.html>
- [144] MASTROGIUSEPPE, M., V. POGGIALI, R. SEU, R. MARTUFI a C. NOTARNICOLA. Titan dune heights retrieval by using Cassini Radar Altimeter. *Icarus*

- [online]. 2014, **230**, 191-197 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2013.09.028
- [145] CASTILLO-ROGEZ, Julie C. a Jonathan I. LUNINE. Evolution of Titan's rocky core constrained by Cassini observations. *Geophysical Research Letters* [online]. 2010, **37**(20) [cit. 2022-04-18]. ISSN 00948276. Dostupné z: doi:10.1029/2010GL044398
- [146] MÜLLER-WODARG, Ingo, Caitlin A. GRIFFITH, Emmanuel LELLOUCH a Thomas E. CRAVENS, ed. *Titan: Interior, Surface, Atmosphere, and Space Environment*. New York: Cambridge University Press, 2014. ISBN 978-0-521-19992-6.
- [147] FORTES, A. Exobiological Implications of a Possible Ammonia–Water Ocean inside Titan. *Icarus* [online]. 2000, **146**(2), 444-452 [cit. 2022-07-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1006/icar.2000.6400
- [148] MITRI, Giuseppe a Adam P. SHOWMAN. Thermal convection in ice-I shells of Titan and Enceladus. *Icarus* [online]. 2008, **193**(2), 387-396 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2007.07.016
- [149] GRASSET, O., C. SOTIN a F. DESCHAMPS. On the internal structure and dynamics of Titan. *Planetary and Space Science* [online]. 2000, **48**(7-8), 617-636 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00320633. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-0633(00)00039-8
- [150] BROWN, Robert H., Jean-Pierre LEBRETON a J. Hunter WAITE, ed. *Titan from Cassini-Huygens* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010. ISBN 978-1-4020-9214-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4020-9215-2
- [151] VAN HOOLST, Tim, Rose-Marie BALAND a Antony TRINH. On the librations and tides of large icy satellites. *Icarus* [online]. 2013, **226**(1), 299-315 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2013.05.036
- [152] MERIGGIOLA, Rachele, Luciano IESS, Bryan.W. STILES, Jonathan.I. LUNINE a Giuseppe MITRI. The rotational dynamics of Titan from Cassini RADAR images. *Icarus* [online]. 2016, **275**, 183-192 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2016.01.019
- [153] Layers of Titan. In: *NASA* [online]. NASA [cit. 2022-07-18]. Dostupné z: [https://www.nasa.gov/mission\\_pages/cassini/multimedia/titan20120223L.html](https://www.nasa.gov/mission_pages/cassini/multimedia/titan20120223L.html)
- [154] Titan: By the numbers. *NASA Science: Solar System Exploration* [online]. NASA [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/moons/saturn-moons/titan/by-the-numbers/>
- [155] Earth: By the numbers. *NASA Science: Solar System Exploration* [online]. NASA [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/planets/earth/by-the-numbers/>
- [156] RICHARDSON, John D. Voyager observations of the interaction of the heliosphere with the interstellar medium. *Journal of Advanced Research* [online]. 2013, **4**(3), 229-233 [cit. 2022-04-18]. ISSN 20901232. Dostupné z: doi:10.1016/j.jare.2012.09.002

- [157] Mission: Spacecraft. *Jet Propulsion Laboratory: Voyager* [online]. Pasadena: California Institute of Technology [cit. 2022-07-18]. Dostupné z: <https://voyager.jpl.nasa.gov/mission/spacecraft/>
- [158] Mission: Overview. *Jet Propulsion Laboratory: Voyager* [online]. Pasadena: California Institute of Technology [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: <https://voyager.jpl.nasa.gov/mission/>
- [159] COLOMBATTI, G., P. WITHERS, F. FERRI, et al. Reconstruction of the trajectory of the Huygens probe using the Huygens Atmospheric Structure Instrument (HASI). *Planetary and Space Science* [online]. 2008, **56**(5), 586-600 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00320633. Dostupné z: doi:10.1016/j.pss.2007.11.017
- [160] HAMELIN, Michel, Anthony LETHUILLIER, Alice LE GALL, et al. The electrical properties of Titan's surface at the Huygens landing site measured with the PWA–HASI Mutual Impedance Probe. New approach and new findings. *Icarus* [online]. 2016, **270**, 272-290 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2015.11.035
- [161] KARKOSCHKA, Erich. Titan's meridional wind profile and Huygens' orientation and swing inferred from the geometry of DISR imaging. *Icarus* [online]. 2016, **270**, 326-338 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2015.06.012
- [162] COLL, P., R. NAVARRO-GONZÁLEZ, C. SZOPA, et al. Can laboratory tholins mimic the chemistry producing Titan's aerosols? A review in light of ACP experimental results. *Planetary and Space Science* [online]. 2013, **77**, 91-103 [cit. 2022-07-18]. ISSN 00320633. Dostupné z: doi:10.1016/j.pss.2012.07.006
- [163] LEESE, M.R., R.D. LORENZ, B. HATHI a J.C. ZARNECKI. The Huygens surface science package (SSP): Flight performance review and lessons learned. *Planetary and Space Science* [online]. 2012, **70**(1), 28-45 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00320633. Dostupné z: doi:10.1016/j.pss.2012.06.005
- [164] MCKAY, Christopher P., James B. POLLACK a Régis COURTIN. The Greenhouse and Antighreenhouse Effects on Titan. *Science* [online]. 1991, **253**(5024), 1118-1121 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.11538492
- [165] STROBEL, Darrell F. Molecular hydrogen in Titan's atmosphere: Implications of the measured tropospheric and thermospheric mole fractions. *Icarus* [online]. 2010, **208**(2), 878-886 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2010.03.003
- [166] NAVARRO-GONZÁLEZ, R., S.I. RAMÍREZ, J.G. DE LA ROSA, P. COLL a F. RAULIN. Production of hydrocarbons and nitriles by electrical processes in Titan's atmosphere. *Advances in Space Research* [online]. 2001, **27**(2), 271-282 [cit. 2022-04-18]. ISSN 02731177. Dostupné z: doi:10.1016/S0273-1177(01)00057-6
- [167] SAGAN, Carl a B. N. KHARE. Tholins: organic chemistry of interstellar grains and gas. *Nature* [online]. 1979, **277**(5692), 102-107 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/277102a0

- [168] BERNARD, J, E QUIRICO, O BRISSAUD, et al. Reflectance spectra and chemical structure of Titan's tholins: Application to the analysis of Cassini–Huygens observations. *Icarus* [online]. 2006, **185**(1), 301-307 [cit. 2022-07-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2006.06.004
- [169] SZOPA, Cyril, Guy CERNOGORA, Laifa BOUFENDI, Jean J. CORREIA a Patrice COLL. PAMPRE: A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study. *Planetary and Space Science* [online]. 2006, **54**(4), 394-404 [cit. 2022-07-18]. ISSN 00320633. Dostupné z: doi:10.1016/j.pss.2005.12.012
- [170] MAHJOUB, A., N. CARRASCO, P.-R. DAHOO, T. GAUTIER, C. SZOPA a G. CERNOGORA. Influence of methane concentration on the optical indices of Titan's aerosols analogues. *Icarus* [online]. 2012, **221**(2), 670-677 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2012.08.015
- [171] CABANE, M. a E. CHASSEFIÈRE. Laboratory simulations of Titan's atmosphere: organic gases and aerosols. *Planetary and Space Science* [online]. 1995, **43**(1-2), 47-65 [cit. 2022-07-18]. ISSN 00320633. Dostupné z: doi:10.1016/0032-0633(94)00131-A
- [172] COLL, Patrice, Sandra I. RAMIREZ, R. NAVARRO-GONZALEZ a François RAULIN. Chemical and optical behaviour of tholins, laboratory analogues of Titan aerosols. *Advances in Space Research* [online]. 2001, **27**(2), 289-297 [cit. 2022-04-18]. ISSN 02731177. Dostupné z: doi:10.1016/S0273-1177(01)00060-6
- [173] MORISSON, Marietta, Cyril SZOPA, Nathalie CARRASCO, Arnaud BUCH a Thomas GAUTIER. Titan's organic aerosols: Molecular composition and structure of laboratory analogues inferred from pyrolysis gas chromatography mass spectrometry analysis. *Icarus* [online]. 2016, **277**, 442-454 [cit. 2022-07-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2016.05.038
- [174] NGUYEN, Mai-Julie, François RAULIN, Patrice COLL, Sylvie DERENNE, Cyril SZOPA, Guy CERNOGORA, Guy ISRAËL a Jean-Michel BERNARD. From Titan's tholins to Titan's aerosols: Isotopic study and chemical evolution at Titan's surface. *Advances in Space Research* [online]. 2008, **42**(1), 48-53 [cit. 2022-07-18]. ISSN 02731177. Dostupné z: doi:10.1016/j.asr.2007.08.006
- [175] SCIAMMA-O'BRIEN, E., N. CARRASCO, C. SZOPA, A. BUCH a G. CERNOGORA. Titan's atmosphere: An optimal gas mixture for aerosol production?. *Icarus* [online]. 2010, **209**(2), 704-714 [cit. 2022-07-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2010.04.009
- [176] LOPES, R.M.C., K.L. MITCHELL, E.R. STOFAN, et al. Cryovolcanic features on Titan's surface as revealed by the Cassini Titan Radar Mapper. *Icarus* [online]. 2007, **186**(2), 395-412 [cit. 2021-06-19]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2006.09.006
- [177] Tholin Formation in Titan's Upper Atmosphere. In: *NASA Science: Solar System Exploration* [online]. NASA, May 10, 2007 [cit. 2022-04-18]. Dostupné z:

<https://solarsystem.nasa.gov/resources/13599/tholin-formation-in-titans-upper-atmosphere/>

- [178] BORUCKI, William J., Christopher P. MCKAY a Robert C. WHITTEN. Possible production by lightning of aerosols and trace gases in Titan's atmosphere. *Icarus* [online]. 1984, **60**(2), 260-273 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/0019-1035(84)90188-X
- [179] FERUS, Martin, Petr KUBELÍK, Antonín KNÍŽEK, Adam PASTOREK, John SUTHERLAND a Svatopluk CIVIŠ. High Energy Radical Chemistry Formation of HCN-rich Atmospheres on early Earth. *Scientific Reports* [online]. 2017, **7**(1) [cit. 2022-04-18]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-017-06489-1
- [180] FISCHER, G. a D. A. GURNETT. The search for Titan lightning radio emissions. *Geophysical Research Letters* [online]. 2011, **38**(8) [cit. 2022-07-19]. ISSN 00948276. Dostupné z: doi:10.1029/2011GL047316
- [181] LAVVAS, P.P., A. COUSTENIS a I.M. VARDAVAS. Coupling photochemistry with haze formation in Titan's atmosphere, Part I: Model description. *Planetary and Space Science* [online]. 2008, **56**(1), 27-66 [cit. 2022-07-19]. ISSN 00320633. Dostupné z: doi:10.1016/j.pss.2007.05.026
- [182] KRASNOPOLSKY, Vladimir A. A photochemical model of Titan's atmosphere and ionosphere. *Icarus* [online]. 2009, **201**(1), 226-256 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2008.12.038
- [183] PIRIM, C., R.D. GANN, J.L. MCLAIN a T.M. ORLANDO. Electron-molecule chemistry and charging processes on organic ices and Titan's icy aerosol surrogates. *Icarus* [online]. 2015, **258**, 109-119 [cit. 2022-07-19]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/j.icarus.2015.06.006
- [184] KIM, Y. S., C. J. BENNETT, Li-Hsieh CHEN, K. O'BRIEN a R. I. KAISER. LABORATORY STUDIES ON THE IRRADIATION OF SOLID ETHANE ANALOG ICES AND IMPLICATIONS TO TITAN'S CHEMISTRY. *The Astrophysical Journal* [online]. 2010, **711**(2), 744-756 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0004-637X. Dostupné z: doi:10.1088/0004-637X/711/2/744
- [185] CARRASCO, Nathalie, Sarah TIGRINE, Lisseth GAVILAN, Laurent NAHON a Murthy S. GUDIPATI. The evolution of Titan's high-altitude aerosols under ultraviolet irradiation. *Nature Astronomy* [online]. 2018, **2**(6), 489-494 [cit. 2022-07-19]. ISSN 2397-3366. Dostupné z: doi:10.1038/s41550-018-0439-7
- [186] SCATTERGOOD, T. Production of organic compounds in plasmas: A comparison among electric sparks, laser-induced plasmas, and UV light. *Icarus* [online]. 1989, **81**(2), 413-428 [cit. 2022-04-18]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/0019-1035(89)90061-4
- [187] COLL, Patrice, David COSIA, Marie-Claire GAZEAU a François RAULIN. New planetary atmosphere simulations: Application to the organic aerosols of Titan.

- Advances in Space Research* [online]. 1997, **19**(7), 1113-1119 [cit. 2022-04-18]. ISSN 02731177. Dostupné z: doi:10.1016/S0273-1177(97)00360-8
- [188] CZERNICHOWSKI, A. Gliding arc: Applications to engineering and environment control. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 1994, **66**(6), 1301-1310 [cit. 2022-04-18]. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:10.1351/pac199466061301
- [189] LIU, Shiyun, Danhua MEI, Li WANG a Xin TU. Steam reforming of toluene as biomass tar model compound in a gliding arc discharge reactor. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, **307**, 793-802 [cit. 2022-07-19]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2016.08.005
- [190] HERMAN, Irving P. Optical Emission Spectroscopy. In: *Optical Diagnostics for Thin Film Processing* [online]. Elsevier, 1996, 1996, s. 157-213 [cit. 2021-09-15]. ISBN 9780123420701. Dostupné z: doi:10.1016/B978-012342070-1/50007-3
- [191] SANDERS, Willy. What is Optical Emission Spectroscopy (OES)?. *Hitachi: High-Tech Analytical Science* [online]. c2022, 25 October 2017 [cit. 2021-09-15]. Dostupné z: [https://hha.hitachi-hightech.com/en/blogs-events/blogs/2017/10/25/optical-emission-spectroscopy-\(oes\)/](https://hha.hitachi-hightech.com/en/blogs-events/blogs/2017/10/25/optical-emission-spectroscopy-(oes)/)
- [192] SPENDE, Hendrik, Christoph MARGENFELD, Tobias MEYER, et al. Plasma profiling time-of-flight mass spectrometry for fast elemental analysis of semiconductor structures with depth resolution in the nanometer range. *Semiconductor Science and Technology* [online]. 2020, **35**(3) [cit. 2021-09-20]. ISSN 0268-1242. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6641/ab6ac0
- [193] HANSEL, Armin a Jürgen DUNKL. *4th International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and its Applications*. Innsbruck: Innsbruck university press, 2009. ISBN 978-3-902571-99-1.
- [194] PTR-MS. *IONICON: Real-Time PTR-MS PTR-TOF Trace VOC Analyzers and TOF-MS* [online]. Innsbruck: IONICON, c2022 [cit. 2022-05-19]. Dostupné z: <https://www.ionicon.com/technologies/details/ptr-ms>
- [195] What is Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS)?. TOFWERK AG. *TOFWERK* [online]. TOFWERK, c2022 [cit. 2022-05-19]. Dostupné z: <https://www.tofwerk.com/proton-transfer-reaction-mass-spectrometry/?cn-reloaded=1>
- [196] MENČÍK, Přemysl. *Příprava poly-para-xylylenových vrstev a charakterizace jejich vlastností*. Brno, 2012, 68 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
- [197] TOROKOVA, Lucie, Vera MAZANKOVA, Frantisek KRCMA, Nigel J. MASON, Stefan MATEJCIK, Nicolas GHERARDI, Ronny BRANDENBURG a Lars STOLLENWARK. Atmospheric pressure glow discharge generated in nitrogen-methane gas mixture: PTR-MS analyzes of the exhaust gas. *The European Physical Journal Applied Physics* [online]. 2015, **71**(2) [cit. 2022-05-22]. ISSN 1286-0042. Dostupné z: doi:10.1051/epjap/2015150072

- [198] TÖRÖKOVÁ, Lucie. *Studium chemických procesů v atmosféře Titanu iniciovaných výbojem v elektrodové konfiguraci klouzavého obloukového výboje*. Brno, 2015. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [199] SCANASYST-AIR. *Bruker AFM Probes* [online]. Bruker AFM Probes, c2022 [cit. 2022-07-13]. Dostupné z: <https://www.brukerafmprobes.com/p-3726-scanasyst-air.aspx>
- [200] COLL, P., D. COSCIA, M.C. GAZEAU, E. DE VANSSAY, J.C. GUILLEMIN a F. RAULIN. Organic chemistry in Titan's atmosphere: New data from laboratory simulations at low temperature. *Advances in Space Research* [online]. 1995, **16**(2), 93-103 [cit. 2022-06-03]. ISSN 02731177. Dostupné z: doi:10.1016/0273-1177(95)00197-M
- [201] SAGAN, Carl a W. REID THOMPSON. Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan. *Icarus* [online]. 1984, **59**(2), 133-161 [cit. 2022-08-03]. ISSN 00191035. Dostupné z: doi:10.1016/0019-1035(84)90018-6
- [202] CABLE, M.L., S.M. HÖRST, C. HE, A.M. STOCKTON, M.F. MORA, M.A. TOLBERT, M.A. SMITH a P.A. WILLIS. Identification of primary amines in Titan tholins using microchip nonaqueous capillary electrophoresis. *Earth and Planetary Science Letters* [online]. 2014, **403**, 99-107 [cit. 2022-06-03]. ISSN 0012821X. Dostupné z: doi:10.1016/j.epsl.2014.06.028
- [203] WILLACY, K., M. ALLEN a Y. YUNG. A NEW ASTROBIOLOGICAL MODEL OF THE ATMOSPHERE OF TITAN. *The Astrophysical Journal* [online]. 2016, **829**(2) [cit. 2022-06-03]. ISSN 1538-4357. Dostupné z: doi:10.3847/0004-637X/829/2/79
- [204] THELEN, Alexander E., Martin A. CORDINER, Conor A. NIXON, et al. Detection of CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>N in Titan's Atmosphere. *The Astrophysical Journal* [online]. 2020, **903**(1) [cit. 2022-08-03]. ISSN 2041-8213. Dostupné z: doi:10.3847/2041-8213/abc1e1
- [205] HERMAN, Matthew J. a Michael W. BLAIR. Determination of chemical decay mechanisms of Parylene-C during X-ray irradiation using two-dimensional correlation FTIR. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2020, **171** [cit. 2022-06-24]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.109024
- [206] KO, Hyuk, Yong-Hwan CHOI, Seo-Yoon CHANG, Ga-Yeon LEE, Hyun-Woo SONG, Young Wook CHANG, Min-Jung KANG a Jae-Chul PYUN. Surface modification of parylene-N with UV-treatment to enhance the protein immobilization. *European Polymer Journal* [online]. 2015, **68**, 36-46 [cit. 2022-06-24]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.04.016
- [207] FORTIN, J.B. a T.-M. LU. Ultraviolet radiation induced degradation of poly-paraxylylene (parylene) thin films. *Thin Solid Films* [online]. 2001, **397**(1-2), 223-228 [cit. 2022-07-19]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-6090(01)01355-4
- [208] BERA, M, A RIVATON, C GANDON a J.L GARDETTE. Comparison of the photodegradation of parylene C and parylene N. *European Polymer Journal* [online].



- 2000, **36**(9), 1765-1777 [cit. 2022-06-24]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/S0014-3057(99)00259-1
- [209] BERA, M., A. RIVATON, C. GANDON a J.L. GARDETTE. Photooxidation of poly(para-xylylene). *European Polymer Journal* [online]. 2000, **36**(9), 1753-1764 [cit. 2022-06-24]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/S0014-3057(99)00258-X
- [210] CALDWELL, Ryan, Matthew G. STREET, Rohit SHARMA, Pavel TAKMAKOV, Brian BAKER a Loren RIETH. Characterization of Parylene-C degradation mechanisms: In vitro reactive accelerated aging model compared to multiyear in vivo implantation. *Biomaterials* [online]. 2020, **232** [cit. 2022-06-24]. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2019.119731
- [211] JAKABOVIČ, J., J. KOVÁČ, M. WEIS, D. HAŠKO, R. SRNÁNEK, P. VALENT a R. RESEL. Preparation and properties of thin parylene layers as the gate dielectrics for organic field effect transistors. *Microelectronics Journal* [online]. 2009, **40**(3), 595-597 [cit. 2022-06-24]. ISSN 00262692. Dostupné z: doi:10.1016/j.mejo.2008.06.029
- [212] HSU, Jui-Mei, Loren RIETH, Sascha KAMMER, Mike ORTHNER a Florian SOLZBACHER. Effect of Thermal and Deposition Processes on Surface Morphology, Crystallinity, and Adhesion of Parylene-C. *Sensors and Materials* [online]. 2008, **20**(2), 87-102 [cit. 2022-06-24]. ISSN 0914-4935. Dostupné z: doi:10.18494/SAM.2008.515
- [213] HUSSAIN, Mohammad A., Adnan MEMIC, Nazeeh S. ALOTHMANI, Rabah W. AL-DHAHERI, Faten AL-HAZMI, Hani A. ALHADRAMI a Ali KHADEMHOSEINI. Characterization of Fibrous Scaffold using Quantitative Nano-Mechanical Mapping Mode of Atomic Force Microscope. *International Journal of Basic and Applied Biology*. 2015, **2**(6), 364-367. ISSN 2394-5820.
- [214] KONTOMARIS, S V, A STYLIANOU, A MALAMOU a K S NIKITA. An alternative approach for the Young's modulus determination of biological samples regarding AFM indentation experiments. *Materials Research Express* [online]. 2019, **6**(2) [cit. 2022-07-05]. ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/aaef10
- [215] SIM, W., B. KIM, B. CHOI a J.-O. PARK. Theoretical and experimental studies on the parylene diaphragms for microdevices. *Microsystem Technologies* [online]. 2005, **11**(1), 11-15 [cit. 2022-08-05]. ISSN 0946-7076. Dostupné z: doi:10.1007/s00542-003-0342-7
- [216] SHIH, C.Y., T.A. HARDER a Y.C. TAI. Yield strength of thin-film parylene-C. *Microsystem Technologies* [online]. 2004, **10**(5), 407-411 [cit. 2022-07-05]. ISSN 0946-7076. Dostupné z: doi:10.1007/s00542-004-0428-x
- [217] FOHLEROVA, Zdenka, Peter FECKO, Imrich GABLECH a Zuzana KOSELOVA. High aspect ratio Parylene C micropillars formed by molding and ION-BEAM etching method. In: *Proceedings 13th International Conference on Nanomaterials - Research & Application* [online]. 2021, 22nd November 2021, s. 286-289 [cit. 2022-07-05]. ISBN 978-80-88365-00-6. ISSN 2694-930X. Dostupné z: doi:10.37904/nanocon.2021.4349

- [218] TSUTSUMINO, Takumi, Yuji SUZUKI, Noriko SAKURAI, Nobuhide KASAGI a Yoshihiko SAKANE. Nano-metal-ink-based electrode embedded in parylene HARS with the aid of the capillary effect. In: *2007 IEEE 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)* [online]. IEEE, 2007, 2007, s. 313-316 [cit. 2022-08-05]. ISBN 978-1-4244-0950-1. ISSN 1084-6999. Dostupné z: doi:10.1109/MEMSYS.2007.4433061
- [219] ANANDAN, Sambandam a Shihe YANG. Emergent methods to synthesize and characterize semiconductor CuO nanoparticles with various morphologies – an overview. *Journal of Experimental Nanoscience* [online]. 2007, **2**(1-2), 23-56 [cit. 2022-08-16]. ISSN 1745-8080. Dostupné z: doi:10.1080/17458080601094421
- [220] WANG, Wenzhong, Yongjie ZHAN, Xiaoshu WANG, Yingkai LIU, Changlin ZHENG a Guanghou WANG. Synthesis and characterization of CuO nanowhiskers by a novel one-step, solid-state reaction in the presence of a nonionic surfactant. *Materials Research Bulletin* [online]. 2002, **37**(6), 1093-1100 [cit. 2022-08-16]. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/S0025-5408(02)00745-6
- [221] HENGLEIN, Arnim. Formation and Absorption Spectrum of Copper Nanoparticles from the Radiolytic Reduction of Cu(CN) 2 -. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2000, **104**(6), 1206-1211 [cit. 2022-07-10]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp992950g
- [222] RENUGA, D, J JEYASUNDARI, A S SHAKTHI ATHITHAN a Y BRIGHTSON ARUL JACOB. Synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles using Brassica oleracea var. italic extract for its antifungal application. *Materials Research Express* [online]. 2020, **7**(4) [cit. 2022-07-10]. ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/ab7b94
- [223] MAKUŁA, Patrycja, Michał PACIA a Wojciech MACYK. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2018, **9**(23), 6814-6817 [cit. 2022-08-11]. ISSN 1948-7185. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcclett.8b02892
- [224] JUBU, P.R., F.K. YAM, V.M. IGBA a K.P. BEH. Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data – A case study of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2020, **290** [cit. 2022-07-10]. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2020.121576
- [225] DHINESHBABU, N. R., V. RAJENDRAN, N. NITHYAVATHY a R. VETUMPERUMAL. Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles. *Applied Nanoscience* [online]. 2016, **6**(6), 933-939 [cit. 2022-08-11]. ISSN 2190-5509. Dostupné z: doi:10.1007/s13204-015-0499-2
- [226] RACITI, R., R. BAHARIQUSHCHI, C. SUMMONTE, A. AYDINLI, A. TERRASI a S. MIRABELLA. Optical bandgap of semiconductor nanostructures: Methods for experimental data analysis. *Journal of Applied Physics* [online]. 2017, **121**(23) [cit. 2022-07-10]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4986436

- [227] MURALI, Dhanya S., Shailendra KUMAR, R. J. CHOUDHARY, Avinash D. WADIKAR, Mahaveer K. JAIN a A. SUBRAHMANYAM. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O from CuO thin films: Optical and electrical properties. *AIP Advances* [online]. 2015, **5**(4) [cit. 2022-08-16]. ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.4919323
- [228] SAGADEVAN, Suresh, Kaushik PAL a Zaira Zaman CHOWDHURY. Fabrication of CuO nanoparticles for structural, optical and dielectric analysis using chemical precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2017, **28**(17), 12591-12597 [cit. 2022-08-17]. ISSN 0957-4522. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-017-7083-3

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ABS	akrylonitrilbutadienstyren
ACP	aerosol collector and pyrolyser
AE	augerovy elektrony
AFM	mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy)
AFM-IR	mikroskopie atomárních sil s infračervenou spektroskopií (atomic force microscopy-infrared)
Ag NPs	stříbné nanočástice (Ag nanoparticles)
AR	akryly
ATR	zeslabený úplný odraz (attenuated total reflectance)
BSE	zpětně odražené elektrony (back scattered electrons)
CCD	charge-coupled device
CEITEC	Středoevropský technologický institut (central european institute of technology)
CFEG	studená emise polem (cold field-emission gun)
CMNC	keramické nanokompozity (ceramic matrix nanocomposites)
Cu NPs	měděné nanočástice (Cu nanoparticles)
CVD	chemická depozice z plynné fáze (chemical vapor deposition)
DISR	descent imager/spectral radiometer
DLS	dynamický rozptyl světla (dynamic light scattering)
DMT	Derjaguin-Muller-Toporov model
DWE	doppler wind experiment
EBSD	difrakce zpětného rozptylu (electron backscatter diffraction)
EDS	energieově disperzní spektroskopie (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
ER	epoxydy
ESA	european space agency
FEG	emise polem (field-emission gun)
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier transform infrared spectroscopy)
GCMS	plynový chromatograf s hmotnostní spektrometrií (gas chromatograph mass spectrometer)
HASI	huygens atmospheric structure instrument
HV	vysoké vakuum (high vacuum)
JPL	Jet Propulsion Laboratory
LAB	vzorky zkoumané za laboratorní teploty
LACVD	laserem asistovaná CVD (laser-assisted CVD)
LAMOCVD	laserem asistovaná-organometalická CVD (Laser-Assisted Metal-Organic CVD)
LAPECVD	laserem asistovaná-plazmatem rozšířená CVD (Laser-Assisted Plasma Enhanced CVD)
LN2	vzorky zkoumané za snížené teploty
LPCVD	nízkotlaká CVD (low-pressure CVD)
MEMS	mikro-elektro mechanické systémy

MMNC	kovové nanokompozity (metal matrix nanocomposites)
MOCVD	organometalická CVD (Metal-Organic CVD)
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NPs	nanočástice (nanoparticles)
OES	optická emisní spektroskopie (optical emission spectroscopy)
OTR	propustnost kyslíku (oxygen transmission rate)
PACVD	plazmatem asistovaná CVD (plasma-assisted CVD)
PECVD	plazmatem rozšířená CVD (plasma-enhanced CVD)
PMNC	polymerní nanokompozity (polymer matrix nanocomposites)
PTR-MS	hmotnostní spektrometrie s ionizací přenosem protonu (Proton Transfer Reaction – Mass Spectroscopy)
PTR-TOF MS	hmotnostní spektrometrie s ionizací přenosem protonu a analyzátozem doby letu (Proton Transfer Reaction – Time of Flight Mass Spectroscopy)
PVD	fyzikální depozice z plynné fáze (physical vapor deposition)
RF	radiofrekvenční
RMS	kvadratický průměr (root-mean-square)
RTG	rentgenové záření
SE/SEI	sekundární elektrony (secondary electron imaging)
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
SR	silikony
SSP	surface science package
TEM	transmisní elektronová mikroskopie (transmission electron microscopy)
TOF	analyzátor doby letu (time-of-flight)
TV	tenká vrstva
UHV	velmi vysoké vakuum (ultra-high vacuum)
UR	polyuretany
UV	ultra-fialové
UV-VIS	ultrafialovo-viditelná spektrometrie
VOC	těkavé organické látky (volatile organic compound)
VUT	vysoké učení technické
VUV	vakuové ultrafialové záření (vacuum ultraviolet)
WDS	vlnově disperzní spektroskopie (wavelength-dispersive X-ray spectroscopy)
XHV	extrémně vysoké vakuum (extreme high vacuum)
XPM	vysokorychlostní mapování mechanických vlastností materiálů (accelerated mechanical property mapping)
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-Ray photoelectron spectroscopy)
XY	para-xylyleny

## 8 PŘEHLED TVŮRČÍCH AKTIVIT

### *Články v odborných časopisech*

- [1] HORÁK, J.; NIKIFOROV, A.; KRČMA, F.; BŘEZINA, M.; KOZÁKOVÁ, Z.; DOSTÁL, L.; KALINA, M. Synthesis of Ag and Cu nanoparticles by plasma discharge in inorganic salt solutions. *Nanotechnology Reviews* – odesláno
- [2] BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; PEKÁREK, J.; TKACZ, J.; MENČÍK, P.; KRČMA, F. A novel technology for the corrosion protection of iron archaeological artefacts using parylene base removable bilayer. *JOURNAL OF CULTURAL HERITAGE*, 2020, roč. 42, č. 1, s. 28-35. ISSN: 1296-2074.
- [3] KRČMA, F.; KOZÁKOVÁ, Z.; MAZÁNKOVÁ, V.; HORÁK, J.; DOSTÁL, L.; OBRADOVIC, B; NIKIFOROV, A; BELMONTE, T. Characterization of novel pin-hole based plasma source for generation of discharge in liquids supplied by DC non-pulsing voltage. *PLASMA SOURCES SCIENCE & TECHNOLOGY*, 2018, roč. 27, č. 6, s. 065001-1 (065001-15 s.). ISSN: 0963-0252.
- [4] PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Vrstvy na bázi parylenu C a Laksilu pro konzervování archeologických nálezů. *Fórum pro konzervátory a restaurátory*, 2015, roč. 2015, č. 1, s. 66-68. ISSN: 1805-0050.
- [5] KRČMA, F.; BLAHOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; GRAHAM, W.; GROSSMANNOVÁ, H.; HLOCHOVÁ, L.; HORÁK, J.; JANOVÁ, D.; KELSEY, C.; KOZÁKOVÁ, Z.; MAZÁNKOVÁ, V.; PROCHÁZKA, M.; PŘIKRYL, R.; ŘÁDKOVÁ, L.; SÁZAVSKÁ, V.; VAŠÍČEK, M.; VEVERKOVÁ, R.; ZMRZLÝ, M. Application of low temperature plasmas for restoration/conservation of archaeological objects. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, roč. 565, č. 1, s. 012012-1 (012012-10 s.). ISSN: 1742-6596.

### *Příspěvky ve sbornících*

- [1] HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. Parylene C and SiO<sub>x</sub> bilayers for archaeological artefacts preservation. In *Potential Application of Plasma and Nanomaterials 2015, Book of Contributed Papers*. Brno: Masarykova univerzita, 2015. s. 33-36. ISBN: 978-80-210-8053-9.
- [2] BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Corrosion Protection of Metallic Archaeological Artefacts Using Parylene Based Removable Barrier Coating*. Proceedings of EUROCORR 2016. Montpellier: European Corrosion Society, 2016. s. 1-9.
- [3] HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Hardcoating of parylene protective layers*. 6th Central European Symposium on Plasma Chemistry: Full Texts. Padova: Padova University, 2015. s. P-28-1 (P-28-7 s.) ISBN: neuvedeno.

- [4] BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; KRČMA, F. Thin Barrier Films for Protection of Metallic Archaeological Artefacts. In *Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2014. s. 187-192. ISBN: 978-80-214-5078-3.
- [5] HORÁK, J.; KRČMA, F.; PEKÁREK, J. Parylene C Thin Films as Anticorrosion Layers. In *Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2014. s. 236-241. ISBN: 978-80-214-5078-3.
- [6] BALAŠTÍKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Protection by Deposition of Parylene and SiO<sub>x</sub> Thin Layers. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2012. s. 267-270. ISBN: 978-80-214-4644-1.
- [7] KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; MENČÍK, P.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVA, D. Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects. In *SPIG26 - Contributed Papers & Abstracts of Invited Lectures and Progress Reports*. Beograd: 2012. s. 1-4. ISBN: 978-86-7031-242-5.
- [8] KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; MENČÍK, P.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVA, D. Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects. In *VII Conference Plasma Physics and Plasma Technology - Contributed papers*. Minsk: 2012. s. 561-564. ISBN: 978-985-7055-01-2.
- [9] BALAŠTÍKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Protection of Archaeological Artefacts by Deposition of Parylene and SiO<sub>x</sub> Thin Films*. EUROCORR 2012 - Proceedings. Istanbul: 2012. s. 1331-1340.
- [10] HORÁK, J.; MENČÍK, P.; PROCHÁZKA, M. Ochrana kovových artefaktů pomocí tenkých vrstev. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2012. s. 94-99. ISBN: 978-80-214-4644-1.

#### **Abstrakty ve sbornících**

- [1] KRČMA, F.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J. *Parylene-Laksil removable bilayers for the metallic culture heritage objects conservation*. 17th Joint Vacuum Conference - Book of Abstracts. 2018. s. 149-150.
- [2] BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Removable Parylene Based Bilayer for Barrier Corrosion Protection of Metallic Archaeological Artefacts*. EUROMAT 2017 - Book of Abstracts. Thesaloniki: 2017. s. 1 (1 s.).
- [3] HORÁK, J.; NIKIFOROV, A.; LEYS, CH.; CHAN, K.V.; KRČMA, F. *Synthesis of metallic nanoparticles by electrical discharge in the liquid*. Chemie je život 2017 - Sborník příspěvků. Brno: 2017. s. 81-81. ISBN: 978-80-214-5488-0.

- [4] HORÁK, J.; NIKIFOROV, A.; LEYS, CH.; CHAN, K.V.; KRČMA, F. *Synthesis of nanoparticles by electrical discharge in the liquid*. CEITEC PhD retreat II - Book of Abstracts. Brno: 2017. s. 72-72. ISBN: 978-80-210-8550-3.
- [5] HORÁK, J.; NIKIFOROV, A.; LEYS, CH.; CHAN, K.V.; KRČMA, F. *Synthesis of metallic nanoparticles by electrical discharge in the liquid medium*. EUROMAT 2017 - Book of Abstracts. Thesaloniki: 2017. s. 1 (1 s.).
- [6] HORÁK, J.; TÖRÖKOVÁ, L.; MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; MASON, N.J.; MATEJČÍK, Š. *Optical Emission Spectroscopy of Atmospheric Glow Discharge Generated in Nitrogen-Methane Gaseous Mixtures*. From star and planet formation to early Life. Book of Abstracts. Vilnius: 2016. s. 1 (1 s.). ISBN: neuvedeno
- [7] HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; KRČMA, F. *Parylene C and SiO<sub>x</sub> bilayers for archaeological artefacts preservation*. Studentská odborná konference Chemie je život 2015, Sborník abstraktů. Brno: VUT v Brně, 2015. s. 80-80. ISBN: 978-80-214-5290-9.
- [8] BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Removable Parylene Based Barrier Multilayer for Corrosion Protection of Metallic Archaeological Artefacts*. Studentská odborná konference Chemie je život 2015, Sborník abstraktů. Brno: VUT v Brně, 2015. s. 78-78. ISBN: 978-80-214-5290-9.
- [9] HORÁK, J.; PROCHÁZKA, M.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Hardcoating of parylene protective layers*. 6th Central European Symposium on Plasma Chemistry: Scientific Program & Book of Abstracts. Padova: Padova University, 2015. s. 93-93. ISBN: 978-88-6938-045-7.
- [10] PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PEKÁREK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Artefact Conservation Using Thin Films Based on Parylene C and Silicone-acrylate Resin*. Chemistry & Live 2015 – Book of abstracts. Brno: FCH VUT, 2015. s. 177-177. ISBN: 978-80-214-5228-2.
- [11] BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; KRČMA, F. *Thin Barrier Films for Protection of Metallic Archaeological Artefacts*. Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník abstraktů. Brno: FCH VUT, 2014. s. 55-55. ISBN: 978-80-214-5077-6.
- [12] HORÁK, J.; KRČMA, F.; PEKÁREK, J. *Parylene C Thin Films as Anticorrosion Layers*. Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník abstraktů. Brno: FCH VUT, 2014. s. 64-64. ISBN: 978-80-214-5077-6.
- [13] KRČMA, F.; MAZÁNKOVÁ, V.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; HLOCHOVÁ, L.; VAŠÍČEK, M.; KOZÁKOVÁ, Z.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; JANOVA, D. *Application of Low Temperature Plasmas for Restoration/ Conservation of Archaeological Objects*. Book of Contributed Papers of 27th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases. Belgrade: 2014. s. 252-252. ISBN: 978-86-7762-600-6.



- [14] BALAŠTÍKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Protection by Deposition of Parylene and SiOx Thin Layers*. Studentská konference Chemie je život – Sborník abstraktů. Brno: FCH VUT, 2012. s. 96-96. ISBN: 978-80-214-4545-8.
- [15] BALAŠTÍKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Protection of Archaeological Artefacts by Deposition of Parylene and SiOx Thin Films*. Symposium on Plasma Physics and Technology. Praha: 2012. s. 139-139. ISSN: 1805-7594.
- [16] BALAŠTÍKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Protection of Archaeological Artefacts by Deposition of Parylene and SiOx Thin Films*. EUROCORR 2012 - Book of Abstracts. Istanbul: 2012. s. 629-629.
- [17] BALAŠTÍKOVÁ, R.; PROCHÁZKA, M.; MENČÍK, P.; HORÁK, J.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. *Protection by Deposition of Parylene and SiOx Thin Films*. In *Potential and Applications of Surface Nanotreatment of Polymers and Glass - Book of Abstracts*. Brno: 2012. s. 32-34. ISBN: 978-80-210-5979-5.
- [18] HORÁK, J.; MENČÍK, P.; PROCHÁZKA, M. *Ochrana kovových artefaktů pomocí tenkých vrstev*. Studentská konference Chemie je život – Sborník abstraktů. Brno: FCH VUT, 2012. s. 63-63. ISBN: 978-80-214-4545-8.