

Oponentský posudek

doktorská disertace v oboru Fyzika plazmatu a fyzika tenkých vrstev

Ing. Veronika Šimová

Multikomponentní vrstvy s vysokou teplotní stabilitou připravené pulzním reaktivním magnetronovým napařováním

Obor doktorského studia: Fyzika plazmatu a tenkých vrstev
Předložená disertace: ZČU v Plzni, Fakulta aplikovaných věd, Katedra fyziky
Školitel: prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc. - ZČU v Plzni, FAV
Oponent: doc. RNDr. Josef Kasl, CSc., FENg. – VZÚ Plzeň

Předkládaná disertační práce se zabývá oblastí pulzního magnetronového napařování tenkých vrstev z polykomponentních systémů MB(Si)C(N) s metalickou složkou Ti, Zr a Hf a v případě Hf i s příměsí dalších kovových prvků. Práce pokrývá komplexní spektrum činností od samotné přípravy tenkých vrstev, vlastního měření vybraných vlastností těchto vrstev a využití výsledků získaných na kooperujících pracovištích. Práce navazuje resp. je součástí dlouhodobých systematicky prováděných výzkumných aktivit vedených prof. RNDr. Jaroslavem Vlčkem, CSc. na Katedře fyziky a v Evropském centru excelence NTIS FAV ZČU v Plzni. Činnosti byly součástí čtyř výzkumných projektů. Zvolené téma lze hodnotit jako vysoce aktuální, a to nejen z hlediska možných praktických aplikací nově vyvíjených povlaků, ale i z hlediska hlubšího porozumění fyzikálním procesům probíhajícím během depozice a souvislostem užitečných vlastností vrstev (oxidační odolnost, tvrdost, tribologické, elektrické a optické vlastnosti) s jejich prvkovým a fázovým složením a strukturou. Hodnocenou **práci považuji za vysoce aktuální a významnou pro oblast přípravy tenkých vrstev pulzní magnetronovou depozicí a jejich možnou aplikovatelnost** v leteckém a kosmickém průmyslu a v energetice.

Práce má celkem 76 stran a je formálně rozdělena do sedmi kapitol. Po obecném úvodu, stručně nastiňujícím předmět práce, následuje kapitola shrnující současný stav poznání v oblasti přípravy a vlastností vrstev pro vysokoteplotní aplikace s ohledem na zvolené téma. Tato část je poměrně stručná (osm stran), popis experimentálních metod je však zahrnut do čtvrté kapitoly. *Nicméně i tak se domnívám, že tato část mohla být napsána podrobněji a mohla například zahrnovat problematiku vazeb.* Ve třetí kapitole jsou jasně a konkrétně formulovány cíle disertační práce (viz níže). Čtvrtá kapitola je věnována podrobnému popisu aparatury Balzers BAS 450 PM použité pro depozici, přípravě terčů, popisu metody napařování a depozičních parametrů při přípravě vzorků. Druhá část kapitoly je zaměřena na charakteristiku experimentálních metod prováděných v této práci a použitých pro komplexní popis vlastností vrstev. Jedná se o metodiky měření tloušťek a vnitřních napětí vrstev, stanovení fázového složení rentgenovou fázovou analýzou, určení substruktury vrstev metodou vysokorozlišovací transmisní elektronové mikroskopie (HRTEM), výpočtů atomární a elektronové struktury, měření morfologie povrchu, mechanických vlastností, tribologických vlastností, elektrické vodivosti, optických vlastností a odolnosti proti vysokoteplotní oxidaci na vzduchu. Z odkazů na kooperující pracoviště resp. kolegy na mateřském pracovišti

implicitně vyplývá, které činnosti doktorandka prováděla sama. Shrnutí obsažená ve druhé a čtvrté kapitole poskytují tak doktorandce vhodný základ pro vlastní experimentální práci a interpretaci výsledků. Doktorandka prokázala, že je schopna se orientovat v literatuře, najít si a zpracovat zásadní informace, které potřebuje pro vlastní práci.

Těžiště práce je obsaženo v páté kapitole shrnující výsledky experimentu a jejich diskusi. Kapitola má strukturu odpovídající zadání práce. První část je zaměřena na charakterizaci vlastností vrstev M-B-Si-C-N připravených pro tři kovy (Ti, Zr a Hf) v atmosféře s různou koncentrací dusíku (5 až 50 %). Výsledky zahrnují RTG fázové stanovení struktury, výpočty vazebných struktur, výsledky měření elektrických, optických a mechanických vlastností a oxidační odolnosti. *V této části nejsou explicitně uvedeny připravené vzorky a prvkové složení (pokud se stanovovalo). Na jednotlivé vzorky lze usuzovat jen z počtu bodů v grafech. Vhodné by bylo uvádět i tabelární zápis výsledků. Rovněž postrádám popis nejistot měření, které jistě šly uvést např. u mechanických vlastností, které prováděla doktorandka. Oxidační odolnost je charakterizována prostřednictvím tloušťek oxidických vrstev, není však uvedeno, jak byly stanoveny (metoda je uvedena až v následující části).* Výsledkem této části práce byly následující poznatky: při přidání kovové příměsi dochází v pořadí Ti – Zr – Hf k postupnému přechodu od čistě amorfní vrstvy k vrstvě s částečným podílem nanokrystalické fáze. S rostoucím množstvím dusíku se zvyšuje měrný elektrický odpor, narůstá optická transparence a klesá oxidační odolnost.

Druhá část experimentální experimentu, z práce nejrozsáhlejší, je zaměřena na studium vybraného systému Hf-B-Si-C-N zejména s ohledem na dosažení vyšší elektrické vodivosti, zlepšení optických vlastností a dosažení odolnosti proti vysokoteplotní oxidaci. Pozornost byla zaměřena na volbu vhodných parametrů naprašování i s ohledem na snížení výskytu defektů ve vrstvě. Prvkové složení připravených vzorků je v této části prezentováno ve formě grafu, *vhodná by byla i tabelární forma.* Krystalická fáze byla nalezena jen při nulovém obsahu dusíku. S rostoucím obsahem dusíku klesá poněkud tvrdost, roste měrný odpor a klesá index lomu. Odolnosti proti vysokoteplotní oxidaci byla věnována největší pozornost a charakterizována byla pomocí několika metod včetně termogravimetrické analýzy a HRTEM. U vybraných složení vrstev byly podrobně určeny změny prvkového a fázového složení a struktury po expozicích na různé teploty v syntetickém vzduchu. Byl prokázán významný vliv obsahu dusíku na strukturu ve vrstvě a na všechny další vlastnosti. Rostoucí obsah dusíku vede k silné amorfizaci materiálu. Při jeho vhodné koncentraci zkrácením délky napěťových pulzů je možné zlepšit odolnost proti oxidaci.

Další dvě podkapitoly byly věnovány studiu předchozího systému po přidání yttria a holmia, s cílem zlepšit optickou transparentní, resp. molybden, zirkonia a tantalu, s cílem zvýšit elektrickou vodivost. Vrstvy s Y a Ho byly připraveny s jednou variantou obsahu dusíku a s proměnným obsahem křemíku, bóru a uhlíku. Při 50% obsahu křemíku byly vrstvy amorfní s vysokou tvrdostí, optickou transparentností a vyšší oxidační odolností největší pro příměs holmia. *U druhé skupiny bych opět doporučil samostatný přehled připravených a testovaných vzorků. Je třeba je poměrně pracně dešifrovat z několika grafů změřených vlastností.* Výsledná rezistivita je jen málo ovlivněna obsahem křemíku, výrazně se mění s kovovou příměsí. Nejlepší vodivost vykazuje varianta s molybdenem a tantalem; u molybdenu byla zjištěna horší odolnost proti oxidaci.

Šestá kapitola je věnována závěrům učiněným na základě dosažených výsledků. V sedmé kapitole je uveden přehled použité literatury, který obsahuje celkem 55 odkazů převážně z poslední doby (u 19 z nich jsou autory případně spoluautory pracovníci KF FAV ZČU v Plzni), a přehled prací doktorandky.

Cíle disertační práce jsou konkrétní a jsou stanoveny ve třetí kapitole. Hlavními cíli práce bylo:

- 1) připravit polykomponentní nanokrystalické vrstvy M-Si-B-C-N pomocí magnetické pulzní magnetronové depozice a charakterizovat jejich vlastnosti zejména s ohledem na jejich ovlivnění kovovou přísadou M – Ti, Zr a Hf.
- 2) u systému Hf-B-Si-C-N provést soustavné sledování prvkového složení, struktury a vlastností, a to zejména odolnost proti vysokoteplotní oxidaci (přes 1300 °C), elektrickou vodivost (dosáhnout jejího navýšení) a tvrdost (minimálně 20 MPA), v závislosti na technologických parametrech použité depoziční techniky.
- 3) u systému Hf-B-Si-C-N studovat vliv dalších příměsí s ohledem na zvýšení elektrické vodivosti a optické transparence při zachování odolnosti proti vysokoteplotní oxidaci a tvrdosti.

Pro dosažení těchto výsledků **doktorandka zvolila vhodný postup** řešení založený na hluboké znalosti problematiky pulzního magnetronového napařování, struktury vrstev a zkoušení jejich vlastností vhodnými metodami. Na získání výsledků vynaložila značné úsilí, a to jak na vlastní plánování experimentů, na výrobu vrstev a na měření jejich vlastností. To prováděla doktorandka jednak sama, jednak ve spolupráci s dalšími spolupracovníky mateřské katedry i externích organizací. Je nutné kladně ohodnotit zejména široký záběr práce, její interdisciplinaritu a použití velkého množství různorodých metod měření a zkoušení vlastností vrstev. Metody byly aplikovány účelně. Získané výsledky byly plně využity pro správnou interpretaci vlastností studovaných v závislosti na vstupních materiálech a parametrech pulzní magnetronové depozice. Z dosažených výsledků a učiněných závěrů práce je patrné, že **stanovené cíle práce se podařilo naplnit. Práci považuji za originální a přínosnou ve studované oblasti s konkrétními výstupy**, které bude možné využít při dalším vývoji studované technologie magnetronového napařování a při aplikacích studovaných nanokompozitních vrstev.

Práce je logicky a přehledně zpracována a má dobrou grafickou úroveň. Obsahuje jen velmi malé množství překlepů a formálních nedostatků (např. užívání symbolu %, nejednotné °C, pojem zbytková pnutí a topologie povrchu). Práce obsahuje rejstřík použitých zkratk a přehled označení použitých fyzikálních veličin užitých v práci (chybí však například koeficient délkové roztažnosti). To jsou však jen nepodstatné drobnosti u jinak kvalitní práci.

Doktorandka prokázala, že je schopna efektivně využívat poznatky z odborné literatury a získané znalosti aktivně uplatnit při vlastní vědecké práci. Studovanou problematiku tenkých vrstev M-B-Si-C-N (M = Ti, Zr, Hf) resp. Hf-B-Si-X-C-N (X = Y, Ho, Mo, Ta, Zr) zvládla jak při realizaci jejich přípravy a stanovení jejich vlastností, tak při vyhodnocení získaných výsledků a jejich interpretaci. To potvrzuje i výčet prací doktorandky obsahující čtyři články v zahraničních impaktovaných časopisech a 16 příspěvků na mezinárodních konferencích (z toho 5 orálních a 11 posterů), vše za poslední čtyři roky. Jedná se vesměs o články v kvalitních časopisech resp. o příspěvky na zahraničních konferencích. Z tohoto pohledu považuji publikační aktivitu za velmi dobrou.

Disertační práci a publikační aktivity považuji za doklad toho, že doktorandka prokázala dostatečné znalosti a schopnosti tvůrčím způsobem experimentálně pracovat, interpretovat a prezentovat dosažené výsledky. **Disertační práci proto doporučuji k obhajobě.**

K práci nemám zásadní připomínky, kromě drobných výhrad či doporučení uvedených v předchozím textu kurzívou. Do případné diskuse navrhuji následující témata:

- jaké je možné uplatnění studovaných vrstev v průmyslové praxi v nejbližší budoucnosti; jak by se projevilo na vlastnostech systému použití jiných („výrobních“) substrátů zejména s ohledem na hloubkové rozložení zbytkových vnitřních napětí.
- je možné specifikovat chyby doktorandkou prováděných měření (např. mechanických vlastností).
- jaké jsou potřeby a výhled dalšího zaměření výzkumu v této oblasti.



V Plzni dne 20.10. 2018

Oponentský posudek disertační práce

Autor: Ing. Veronika Šímová, Západočeská univerzita v Plzni

Název: Multikomponentní vrstvy s vysokou teplotní stabilitou připravené pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním

Oponent: Ing. Jaroslav Sobota CSc., Ústav přístrojové techniky AVČR Brno

Předložená práce se zabývá zajímavou a aplikačně vysoce aktuální tématikou – multikomponentními povlaky s vysokou teplotní stabilitou na bázi přechodových kovů připravenými pulzním magnetronovým naprašováním. Navazuje na dlouhodobou angažovanost katedry fyziky FAV v této problematice prezentovanou jak v řadě impaktovaných publikací tak disertačních prací.

Cílem této práce bylo jednak zkoumání vlivu volby kovového prvku (Ti, Zr, Hf) na vlastnosti M-Si-B-C-N vrstev, dále provést systematickou studii prvkového složení, struktury a vlastností vrstev Hf-B-Si-C-N, jejich oxidační odolnost, elektrickou vodivost a vliv délky pulzů zdroje magnetronu. Třetím z vytyčených cílů bylo prozkoumání vlivu příměsí yttria popř. holmia v tenkovrstvých strukturách na bázi Hf-B-Si-C-N.

Bylo zjištěno, že volba kovového prvku u vrstev M-Si-B-C-N má výrazný vliv na elektrické a optické vlastnosti materiálu, v mnohem menší míře pak na vlastnosti mechanické. U vrstev Hf-B-Si-C-N byl zjištěn významný vliv dusíku na strukturu, mechanické, optické i elektrické vlastnosti, efekt změny délky napětěových pulsů byl nevýznamný. Vrstvy Hf-B-Si-C-N s příměsí yttria popř. holmia vykazují vysokou tvrdost, optickou transparentci a zároveň vysokou oxidační odolnost pro teploty převyšující tisíc stupňů Celsia.

Konkrétní připomínky:

(strana řádek zdola resp. strana ^{řádek shora} příp. číslo odstavce, obrázku, tabulky)

Str.20₁₃ „ který je schopen s vysokou přesností (vertikální rozlišení je 0,75 nm)

Výrobci udávané rozlišení není z mojí zkušenosti ta podstatná hodnota. Představa o parametrech přístroje se dá spíše udělat z rozptylu hodnot při opakovaném měření jednoho místa, popř. uvedených chyb měření. Dle vlastních zkušeností musím podotknout, že nejlepší je ovšem si na vlastních vzorcích skutečné parametry přístroje ověřit.

Předcházející připomínka poukazuje na nedopatření, resp. nedokonalosti, které nemají pro disertační práci rozhodující význam. Ponechám na disertantce, zda se k ní hodlá v průběhu obhajoby vyjádřit. **Následující připomínky jsou však významnější a bude je nezbytné při oponentním řízení vyjasnit:**

Str. 17₁ „a mezním tlakem $<10^{-8}$ Pa“

Co vypovídá mezní tlak turbomolekulární vývěvy o vlastnostech celého vakuového systému?

Str. 54₁₃ „oxidová vrstva o tloušťce 181 a 183 nm“

Při tak malých uváděných rozdílech bych předpokládal, že opakovatelnost měření bude pod jeden nm. Jaký je skutečný rozptyl hodnot měření tloušťky oxidové vrstvy? Byl vůbec měřen, nebo v práci uvedené hodnoty pochází z jediného měření? V tom případě by bylo srovnání obou oxidových vrstev poněkud odvážné.


Závěr:

I přes uvedené výhrady, je moje odpověď na zásadní otázky, které klade oponentovi příslušná vyhláška komise pro vědecké hodnosti, vesměs kladná.

Konstatuji tedy, že zvolené téma je aktuální, cíle disertační práce byly splněny adekvátními metodami zpracování, disertace přinesla hodnotné výsledky s původními prvky a že význam řešení podobných úloh pro další rozvoj vědy i pro společenskou praxi je nesporný. Disertantka prokázala svůj osobní přínos v prezentované práci v příloženém seznamu publikací z řady mezinárodních konferencí a impaktovaných časopisů. Předložená práce a přinesla bezesporu nové poznatky. Dále konstatuji, že disertantka prokázala svoji způsobilost k tvořivé práci, ovládá vědecké metody práce, má dostatečné teoretické znalosti.

Doporučuji proto disertační práci Ing. Veroniky Šimové k obhajobě.

V Brně dne 25. 10. 2018


.....
Ing. Jaroslav Sobota, CSc.