

## Oponentský posudek

doktorská disertace v oboru Fyzika plazmatu a fyzika tenkých vrstev

**Ing. Pavel Mareš**

### *Pulzní magnetronová depozice multifunkčních tenkovrstvých materiálů ze systému HfB(Si)C(N)*

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. – VZÚ Plzeň

---

Předkládaná disertační práce se zabývá oblastí pulzního magnetronového napařování tenkých vrstev z nového polykomponentního systému HfB(Si)C(N) a jeho různých podsystémů a zčásti obdobných systémů s metalickou složkou Zr a Ti. Práce pokrývá komplexní spektrum činností od vývoje postupů magnetronového napařování přes samotnou přípravu tenkých vrstev až po zkoušení různých vlastností těchto vrstev. 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 několika výzkumných projektů. Zvolené téma lze hodnotit jako vysoce aktuální, a to nejen z hlediska možných praktických aplikací nově vyvíjených vrstev, ale i z hlediska hlubšího porozumění fyzikálním procesům probíhajícím během depozice a souvislosti vlastností vrstev s jejich prvkovým a fázovým složením a strukturou. Hodnocenou **práci považuji za vysoce aktuální a významnou pro oblast přípravy tenkých vrstev pulzním magnetronovou depozicí.**

Práce má celkem 132 stran a je formálně rozdělena do sedmi kapitol. Po obecném úvodu stručně nastiňujícím předmět práce následuje kapitola shrnující podrobně současný stav poznání na poli přípravy a stavby tenkých vrstev pro vysokoteplotní aplikace u systémů na bázi boridů a nitridů přechodových kovů, stavu vnitřních napětí v těchto vrstvách a využití hmotnostní spektroskopie pro analýzu procesu pulzní magnetické depozice. Ve třetí kapitole jsou jasně a konkrétně formulovány cíle disertační práce. Čtvrtá kapitola je věnována podrobnému popisu aparatury Balzers BAS 450 PM použité pro depozici, přípravě terčů, popisu metody napařování a depozičních parametrů a postupům pro stanovování vlastností vrstev. Ty zahrnují široké spektrum metod (měření prvkového a fázového složení, morfologie povrchu, depoziční rychlosti/tloušťek, zbytkových vnitřních napětí, mechanických vlastností, elektrické vodivosti, tribologických vlastností, optických vlastností a odolnosti proti oxidaci). Shrnutí obsažená ve druhé a čtvrté kapitole jsou přehledně a účelně zpracována a poskytují tak doktorandovi vhodné východisko pro vlastní experimentální práci a interpretaci výsledků. Doktorand prokázal, že je schopen se orientovat v literatuře, najít si a zpracovat zásadní informace, které potřebuje pro vlastní práci. Jádro práce je obsaženo v páté kapitole shrnující výsledky experimentu a jejich diskusi. Kapitola má strukturu odpovídající zadání práce. První část je zaměřena na vývoj a charakterizaci vrstvy HfB(Si)C, která měla vykazovat zejména velkou tvrdost, dobrou elektrickou vodivost vysokou odolnost proti vysokoteplotní

oxidaci. Podrobně je popsána příprava a hodnocení vlastností vrstev. Různý obsah křemíku měl výrazný vliv na strukturu vrstvy, její tvrdost a resistenci proti oxidaci. V druhé části byly pomocí hmotnostní spektroskopie měřeny rozdělovací energie argonových iontů při depozici vrstev s různou metalickou složkou (Hf, Zr a Ti). Ve třetí části byl studován vliv dusíku (dodaným z reaktivní atmosféry) ve vrstvách HfBSiCN zejména s ohledem na navýšení odolnosti proti oxidaci. Poslední, čtvrtá, část je zaměřena na úpravy aparatury. Obecně byly zlepšeny vlastnosti vrstev pro nižší základní tlak a kratší délku pulzu. Šestá kapitola je věnována závěrům učiněným na základě dosažených výsledků. V sedmé kapitole je uveden přehled použité literatury, který obsahuje celkem 126 odkazů převážně z poslední doby, a přehled prací disertanta.

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

- 1) připravit polykomponentní nanokrystalické vrstvy HfBC a HfBSiC pomocí magnetické pulzní magnetronové depozice a charakterizovat jejich vlastnosti zejména s ohledem na jejich ovlivnění křemíkem.
- 2) pomocí hmotnostní spektroskopie sledovat iontové toky na substrát při přípravě nanokrystalických vrstev MCN ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ); analyzovat rozdělovací funkce energií iontů  $\text{Ar}^+$  v závislosti na depozičních parametrech a objasnit jejich vliv na zbytková napětí v různých typech vrstev.
- 3) detailně charakterizovat složení a strukturu a další vlastnosti vrstev (zejména oxidační odolnost) u vrstvy HfBSiCN.
- 4) renovovat depoziční aparaturu, aby byla zvýšena kvalita vrstvy HfBSiCN.

Pro dosažení těchto výsledků **doktorand zvolil vhodný postup** řešení založený na hluboké znalosti problematiky pulzního magnetronového napařování, stavby vrstev a zkoušení jejich vlastností vhodnými a dostupnými metodami. Na dosažení výsledků vynaložil značné úsilí, a to jak na vlastní plánování experimentů, jejich provedení a na měření vlastností vrstev. To prováděl doktorand jednak sám, jednak ve spolupráci s dalšími spolupracovníky mateřské katedry i externích organizací. Chtěl bych vyzvednout zejména široký záběr práce, její interdisciplinarnitu a použití velkého množství různorodých metod měření a zkoušení vlastností vrstev. Metody byly aplikovány s přehledem a účelně. Získané výsledky byly plně využity pro správnou interpretaci vlastností vrstev resp. procesů pulzní magnetronové depozice. Z dosažených výsledků a učiněných závěrů práce je patrné, že **stanovené cíle práce se podařilo beze zbytku naplnit. Práci považuji za originální a přínosnou ve studované oblasti s konkrétními výstupy**, které bude možné využít při dalším vývoji studované technologie a při aplikacích studovaných nanokompozitních vrstev.

**Práce je logicky a přehledně zpracována a má dobrou grafickou úroveň.** Obsahuje poměrně malé množství překlepů a nedostatků (např. užívání %, teček jako symbolů v rozměrech veličin, poměrně špatné rozlišení u některých snímků z HRTEM, pojmy zbytková pnutí, porozita a topologie povrchu). Doporučoval bych rozšířit uvedený přehled označení použitých veličin na všechny veličiny použité v práci. To jsou však jen drobnosti u jinak vzorné práci.

Doktorand prokázal, že je schopen pracovat s odbornou literaturou a získané poznatky aktivně uplatnit při vlastní vědecké práci. Studovanou problematiku nanokompozitních vrstev MB(Si)C(N) ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) zvládl jak při realizaci jejich přípravy a stanovení jejich vlastností, tak při vyhodnocení získaných výsledků a jejich interpretaci, byť některé závěry jsou dosti spekulativní. To potvrzuje i výčet prací disertanta obsahující pět článků

v zahraničních časopisech a 23 příspěvků na mezinárodních konferencích, vše za poslední čtyři roky. Jedná se vesměs o příspěvky v kvalitních časopisech resp. na konferencích a z tohoto pohledu považuji doktorandovu publikační aktivitu za velmi dobrou.

Disertační práci považuji za doklad toho, že doktorand prokázal dostatečné znalosti a schopnosti tvůrčím způsobem vědecky pracovat, interpretovat a prezentovat dosažené výsledky. **Disertační práci proto doporučuji k obhajobě.**

K práci nemám zásadní připomínky. 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 substrátů zejména s ohledem na hloubkové rozložení zbytkových vnitřních pnutí.
- jaké jsou další experimentální možnosti měření zbytkových napětí v nanokompozitních vrstvách.
- jaký je aktuální stav možností sledování nanostruktury povlaků metodou vysokorozlišovací transmisní elektronové mikroskopie na FAV resp. na ZČU v Plzni.



V Plzni dne 18.5. 2016

## Oponentský posudek disertační práce

**Autor:** Ing. Pavel Mareš, Západočeská univerzita v Plzni

**Název:** Pulzní magnetronová depozice multifunkčních tenkovrstvých materiálů ze systému HfB(Si)C(N)

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

Předložená práce se zabývá zajímavou a aplikačně vysoce aktuální tematikou – multikomponentními nanokrystalickými povlaky 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 prostudovat prvkové složení, strukturu a vlastnosti vrstev HfBC a HfBSiC, které byly připraveny pulzním magnetronovým naprašováním. Analyzovat vliv křemíku na strukturu a vlastnosti vrstev HfBSiC zvláště z hlediska schopnosti křemíku snížit vysoké tlakové pnutí ve vrstvách a udržet jejich vysokou tvrdost a elektrickou vodivost. Dále pomocí hmotnostní spektroskopie prostudovat iontové toky na substrát při přípravě nanokrystalických vrstev MBCN, kde  $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ . Analyzovat rozdělovací funkce energií iontů  $\text{Ar}^+$  v závislosti na rozprašovaném kovu, na tlaku ve výbojové komoře a na výkonu na terči během depozice. Najít korelaci mezi depozičními parametry a energiemi iontů  $\text{Ar}^+$  a objasnit vysoké tlakové pnutí v tenkých vrstvách HfBCN oproti vrstvám ZrBCN a TiBCN. Poté prostudovat prvkové složení, strukturu a vlastnosti vrstev HfBSiCN, zvláště pak jejich oxidační odolnost při teplotách přesahujících  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . V neposlední řadě bylo dílčím cílem renovovat stěny vakuové komory, upravit je a zefektivnit čerpací systém depozičního zařízení s cílem výrazně snížit základní tlak ve vakuové komoře a tak zvýšit kvalitu vytvářených vrstev HfBSiCN. Prostudovat jejich prvkové složení, strukturu a vlastnosti. Zkrácením pulzu ještě snížit již tak nízké množství defektů na povrchu vrstev a tím zvýšit jejich oxidační odolnost za velmi vysokých teplot.

Bylo prokázáno, že lze připravit povlaky HfBC, vykazující vysokou tvrdost. Jejich vysoké tlakové pnutí bylo výrazně sníženo přidáním malého množství dusíku. Přidáním vysokého procenta dusíku vedlo k vytvoření amorfni vrstvy HfBSiC, která sice vykazovala nižší tvrdost, zároveň vykazovala výbornou oxidační odolnost. Navíc všechny vrstvy HfB(Si)C byly vysoce

vodivé. Pomocí hmotnostní spektroskopie byly naměřeny rozdělovací funkce energií argonových iontů na pozici substrátu při pulzní magnetronové depozici vrstev MBCN a bylo zjištěno, že maximální dosažené energie rozdělovacích funkcí nezáležely na kovu, který tvořil 45 % erozní zóny terče, ale na velikosti velmi krátkého překmitu napětí do kladných hodnot. Vysoké energie atomů Ar odražených od terče, které vedly k vysokému tlakovému pnutí v povlacích byly eliminovány zvýšením depozičního tlaku.

Poslední část zadání dizertační práce, vedoucí k snížení základního tlaku v aparatuře z třetího do čtvrtého řádu by se na první pohled mohla zdát zpochybnitelná v tom smyslu, že první část práce prováděná na nedokonalém depozičním systému by mohla být považována za promarněný čas. Ve skutečnosti v takto nedokonalých podmínkách pracuje řada depozičních zařízení v průmyslu, a je tedy zásadní znát důležitost tohoto parametru na vlastnosti povlaků. Ten se u výše uvedených systémů nakonec projevil jako parametr ovlivňujícím parametry povlaků zásadním způsobem. Např. elektrická vodivost vrstev HfBSiCN byla tisíckrát menší hodnota než pro stejnou vrstvu před renovací systému.

### **Konkrétní připomínky:**

*(strana řádek shora resp. strana<sup>řádek shora</sup> příp. číslo odstavce, obrázku, tabulky)*

**Str.20<sup>8</sup>** „v amorfni matrici Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a TiSi<sub>2</sub> může dosahovat plastické tvrdosti až 100 GPa“

To je pozoruhodný výsledek, neboť jde o tvrdost diamantu. Byly tyto výsledky potvrzeny v jiné laboratoři?

**Str.20<sup>19</sup>** „pomocí obloukového naprašování...“ zde jde nejspíš o překlep

**Str.38<sub>6</sub>** „natavenou pomocí india...“ je myšleno nejspíše připájenou

**Str.87<sub>5</sub>** “Narůst obsahu bóru od 20% N<sub>2</sub> pak je na pomezí chyby měření“

Jaká je chyba měření v případě bóru?

**Str.90** “ kapitola 5.3.5 je vhodné definovat parametry, za kterých byl test prováděn nejen v úvodní kapitole 4.3.7. ale i přímo v obrázku popř. jeho komentáři

**Str.105** kapitol obrázek 5.4.8. bylo by vhodnější zobrazit povrchy při větších zvětšeních, aby byly patrnější rozdíly v kvalitě obou povlaků.

**Str.108<sub>12</sub>** „obrázek 5.4.12 V popisu je uvedena žíhací teplota 1700 stupňů C, na obrázku tato teplota chybí. Proč?

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

**Str.71**<sub>10</sub> „Základní tlak byl 3mPa“

Znamená to, že tlak vyčerpané komory byl pouze  $3 \times 10^{-3}$  Pa? Při tomto tlaku hrozí kontaminace vrstev, zejména kyslíkem. Zkušenosti oponenta jsou, že právě v tomto oboru tlaků dochází např. u ITO vrstev k výrazné změně jejich parametrů.

Kde je podle Vás hranice, kdy už ke kontaminaci vrstev nedochází?

**Str.40**<sub>13</sub> „Velký problém nastává v případě reaktivního naprašování. Tento problém řeší pulzní magnetronová depozice.“

A řeší výše uvedený problém také vysokofrekvenční naprašování?

#### **Závěr:**

I přes uvedené výhrady, je moje odpověď na zásadní otázky, která 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. Disertant prokázal svůj osobní přínos k prezentované práci v příloženém seznamu publikací na řadě mezinárodních konferencí a impaktovaných časopisech. Předložená práce přinesla bezesporu nové poznatky. Dále konstatuji, že disertant prokázal svoji způsobilost k tvořivé práci, ovládá vědecké metody práce, má dostatečné teoretické znalosti.

**Doporučuji proto disertační práci Ing. Pavla Mareše k obhajobě.**

V Brně dne 20.5.2016 .....

  
Ing. Jaroslav Sobota, CSc.