

Reactive magnetron sputtering of thin films with unique properties

Autor disertace : Ing. Sergei Zenkin

Oponent : doc. RNDr. Ing. Rudolf Novák, DrSc.

Disertační práce pana Sergeie Zenkina „Reactive magnetron sputtering of thin films with unique properties“ je zaměřena na tematiku magnetronové depozice slitinových a nitridových vrstev s multifunkčními vlastnostmi vykazujícími jednak zvýšenou odolnost proti vzniku trhlin při deformaci, jednak hydrofobní vlastnosti. Součástí práce je i podrobné studium vztahu mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev. V práci jsou popsány postupy a výsledky řešení těchto úkolů : (1) Prokázat, že vrstvy nitridů a oxidů kovů s nízkou elektronegativitou jsou silně hydrofobní podobně jako vrstvy oxidů kovů vzácných zemin. (2) Studovat vliv energie E_{bi} dodávané iontovým bombardem vrstvám během jejich růstu na mechanické vlastnosti, odolnost proti vzniku trhlin a smáčivost vrstev. (3) Studovat mikrostrukturu, fyzikální a mechanické vlastnosti slitinových vrstev Zr-Ti vrstev v závislosti na jejich složení s cílem určit depoziční podmínky vedoucí ke zvýšené tvrdosti a odolnosti proti vzniku trhlin těchto vrstev. Práce má celkem 67 stránek a je rozdělena do sedmi kapitol, seznamu autorových publikací a abstraktu.

Úvodní kapitola obsahuje všeobecně známá fakta vztahující se k magnetronovému naprašování a k metodám charakterizace vrstev. Ve druhé kapitole jsou konkrétně a podrobně popsány cíle práce. Každá z následujících kapitol je uvedena stručným přehledem současného stavu řešené problematiky. Třetí kapitola je zaměřena na potvrzení skutečnosti, že oxidy a nitridy všech kovů s nízkou elektronegativitou jsou silně hydrofobní nezávisle na tom, jedná-li se o vzácné zeminy, prvky d-bloku nebo prvky hlavních bloků. Čtvrtá kapitola prezentuje výsledky studia depozice vrstev ZrN jako materiálu s intrinsicky danými hydrofobními vlastnostmi a zvýšenou odolností proti vzniku trhlin závislou zejména na množství energie dodávané do rostoucích vrstev iontovým bombardem. Pátá kapitola je zaměřena na studium hydrofobních vlastností vrstev oxidu HfO_2 v závislosti na jejich tloušťce. Experimentálně zjištěná fakta vedly autora k závěru, že volná povrchová energie a tím i smáčivost je ovlivněna dvěma možnými mechanismy. Šestá kapitola obsahuje výsledky podrobného studia vlastností vrstev slitiny Zr-Ti naprašovaných metodou HiPIMS. Krystalinitu a texturu vrstev lze ovlivnit jednak iontovým bombardem, jedna přísadkou kyslíku do pracovního plynu a vytvořením vrstev $(Zr,Ti)_2O_3$. Tak lze optimalizovat parametry vrstev z hlediska tvrdosti a odolnosti proti vzniku trhlin. Sedmá kapitola obsahuje stručné shrnutí hlavních výsledků práce.

K práci mám jen dvě věcné připomínky:

- Na str. 11 postrádám zmínku o Berkovichově indentoru.
- V závěrech 6. kapitoly (str. 62) je pod bodem 5 uvedeno, že vrstvy s uvedenými parametry lze deponovat při $\Phi_{O_2} \geq 2$ sscm, ačkoli z textu kapitoly vyplývá, že depozice byla prováděna s maximálním průtokem $\Phi_{O_2} = 2$ sscm.

K formální stránce práce mám tyto připomínky:

- Na str. 10 není uveden význam veličiny E_0 .
- Na str. 15 v Tab. 1.1 není uveden význam veličin γ^{TOT} a γ^{AB} , význam γ^{AB} je uveden až na str. 26.

- V celém textu nejsou symboly veličin důsledně psány kurzivou, někdy (str. 33 a další) je použita kurziva, někdy ne.
- Str. 38, obr. 4.7 je totožný s obr. 3.1.
- Str. 56, jsou zaměňovány symboly E_{bi} a ε_{bi} .

Závěry posudku:

a) Cílem disertační práce pana Sergeie Zenkina bylo získat nové poznatky o hydrofobitě oxidů a nitridů jiných prvků než vzácných zemin, o vlivu energie dodávané do vrstev iontovým bombardem na mechanické vlastnosti, na odolnost proti vzniku trhlin a smáčivost vrstev a o vlastnostech slitinových vrstev Zr-Ti v závislosti na jejich složení a depozičních parametrech. Práce je přínosem pro obor, protože prezentuje výsledky rozsáhlého systematického výzkumu zmíněné problematiky a přináší řadu podnětů pro zaměření dalších experimentů a zejména pro praktické aplikace vrstev.

b) Všechny části práce dokazují, že disertant pracoval neobyčejně pečlivě a s důkladnou znalostí problematiky. Seznamy použité literatury mají celkem 121 položek. Depoziční metody naprašování nevyváženým magnetronem a metodou HiPIMS představují současné progresivní technologie. Metody použité autorem k analýze a hodnocení připravených vrstev jsou na úrovni současné špičkové metodiky experimentu a technologie. Práce bezesbýtku splnila všechny vytčené cíle.

c) Disertační práce přináší nové a významné poznatky:

- Autor prokázal, že oxidy a nitridy různých kovů s nízkou elektronegativitou jsou výrazně hydrofobní a to nejen v případě kovů vzácných zemin, ale i prvků d-bloku nebo prvků hlavních bloků. Tento výsledek je významný zejména z hlediska praktických aplikací, protože umožňuje při výrobě hydrofobních keramických vrstev nahradit drahé vzácné zeminy některými obecnými kovy.

- Pro vrstvy ZrN byla prokázána jejich vysoká hydrofobie nezávislá na struktuře a současně byly stanoveny depoziční podmínky při nichž připravené vrstvy vykazují zvýšenou tvrdost a odolnost proti vzniku trhlin. Tento výsledek představuje dobrý aplikační potenciál vrstev ZrN.

- Byl stanoven interval tloušťek vrstev HfO_2 vykazujících intenzivní hydrofobní vlastnosti.

- Bylo optimalizováno složení vrstev (Zr,Ti,O) vykazujících vysokou tvrdost a současně odolnost proti vzniku trhlin předurčující tento materiál pro ochranné povlaky na ohebných substrátech.

d) Práce je uspořádána systematicky a přehledně, výše uvedené formální nedostatky nijak nesnižují srozumitelnost práce. Práce je napsána výbornou odbornou angličtinou.

e) Konstatuji, že část výsledků práce je obsažena ve třech člancích publikovaných v impaktovaných časopisech, u dvou je disertant uveden jako první autor a u třetí jako druhý autor. Čtvrtá část výsledků je v článku podaném k publikaci, disertant je uveden jako druhý autor. Výsledky byly prezentovány i na šesti mezinárodních konferencích, disertant je vždy uveden jako první autor.

Na základě uvedených skutečností konstatuji, že disertační práce pana Sergeie Zenkina „Reactive magnetron sputtering of thin films with unique properties“ splňuje všechny požadavky kladené na doktorské disertační práce a prokazuje předpoklady autora k samostatné tvořivé vědecké práci. Práci doporučuji k obhajobě.

V Praze, dne 17. února 2017


Rudolf Novák
ČVUT v Praze

Západočeská univerzita v Plzni

Doručeno: 09.02.2017
ZCU 003174/2017

listy: 6 přílohy:
druh:



zcupes 10378a7

Posudek

disertační práce p. Sergeie Zenkina

“Reactive magnetron sputtering of thin films with unique properties”.

Předložená práce se zabývá problematikou přípravy tenkých multifunkčních vrstev. Cílem práce je připravit tvrdé, hydrofobní vrstvy se zvýšenou lomovou houževnatostí (reaktivním) magnetronovým naprašováním. Téma je velmi aktuální. Student se zaměřil jak na oxidy, tak na nitridy kovů. Práce je značně obsáhlá, student nejen studuje vlastnosti připravených vrstev, ale hledá i parametry depozičního procesu, které určují tyto vlastnosti. Věnuje se i studiu vybraných dílčích problémů, jako je např. vliv tloušťky připravených vrstev na jejich smáčivost.

Student jednoznačně splnil vytyčené cíle disertační práce. Ukázal, že nitridy vybraných kovů jsou rovněž hydrofobní, obdobně jako jejich oxidy, studoval vliv energie dodávané rostoucí vrstvě na finální vlastnosti vrstvy, studoval vliv tloušťky vrstev na jejich smáčivost a studoval povlaky na bázi Ti s Zr a vliv jejich struktury na mechanické vlastnosti a lomovou houževnatost těchto vrstev.

Předložená disertační práce přináší velice zajímavě výsledky. Představuje značné množství časově náročných experimentů prováděných na Západočeské univerzitě, katedře fyziky, při depoziaci a charakterizaci multifunkčních vrstev se zvýšenou lomovou houževnatostí. Práce představuje velice široký experimentální záběr.

Práce je sepsána kvalitní angličtinou, její rozsah je 70 stran a jednotlivé kapitoly vlastní práce vychází z článků studenta publikovaných v kvalitních recenzovaných časopisech. Práce neobsahuje větší množství překlepů a je graficky dobře rozvržena. Seznam literatury obsahuje značné množství položek, student tedy věnoval studiu dostupné literatury dostatečnou pozornost. Publikační činnost studenta je dostatečná, student je autorem 3 publikací, u dvou je dokonce prvním autorem. Přínost studenta pro rozvoj vědního oboru je značný. V samotné práci se vyskytuje jen malé množství nepřesností či nejasností, které uvádím níže, zároveň níže formuluji možné otázky pro obhajobu.

Kapitola 1 – General Introduction

Kapitola 1 je teoretickým úvodem disertační práce. Pojednává přiměřeně stručně o fyzice elektrických výbojů, růstu tenkých vrstev a o metodách jejich charakterizace. Vzhledem k faktu, že další kapitoly disertační práce jsou organizovány tak, jak je zvykem u příspěvků do časopisů, mohl autor tuto úvodní část více rozšířit – např. uvést vlastnosti přístrojů, jaké použil, ilustrační výstupy z těchto konkrétních přístrojů, či ilustrační příklady měření na vlastních povlacích.

- „both coefficients α and γ are strongly dependent on working pressure and distance between the electrodes...”

Toto tvrzení je nepřesné. α je funkcí redukované intenzity elektrického pole, tedy souvisí s koncentrací (ne s tlakem) použitého plynu. Navíc mi není známo, jak γ může silně záviset na tlaku a vzdálenosti mezi elektrodami. Jakým mechanismem se vyráží sekundární elektrody dopadem iontu (plyne z něj podmínka, že ionizační potenciál dopadajícího iontu musí být dvakrát větší než výstupní práce elektronu)?

- ve vztahu $R=...$ píšete, že má jednotku cm/min. Ale γ je bezrozměrné, J je v jednotkách SI C/m²s, e je C a n je v kg/m³. Po dosazení vyjde m/kg^s, tedy odlišně. Proč?
- na str. 6 píšete „decrease of the magnetron discharge voltage due to replacing of pure metal by its compound“. Vede pokrytí čistého terče příslušným oxidem či nitridem vždy k poklesu napětí? Pokud ne, v jakých případech ano a v jakých ne.
- na str. 7 píšete „to reduce the hysteresis several methods can be used“ což působí jako úplný výčet postupů, jak redukovat hysterezi. Je to opravdu úplný výčet, nebo spíš jen příklady?
- str. 8 E^* v obrázku 1.7 totéž, co E_{kin} na str. 10?

Kapitola 3 – Hydrophobicity of Thin Films of Compounds of Low-Electronegativity Metals

Autor se v této kapitole věnuje smáčivosti povlaků oxidů a nitridů kovů s nízkou elektronegativitou. Cílem je prostudovat jejich chování a připravit ochranný povlak, který by byl hydrofobní.

- Proč se o studovaných povlacích vždy hovoří jen jako o Zr-N, Zr-O apod. Jaké je jejich prvkové složení? Mají všechny stejnou stechiometrii? Ovlivnila by rozdílná stechiometrie výsledek?
- V části 3.2 se píše, že povlaky měly drsnost od 4.8 do 52 nm. Můžete se vyjádřit, do jaké míry ovlivnila tato drsnost hydrofobní vlastnosti těchto povrchů?

Kapitola 4 – Flexible Hydrophobic ZrN Nitride Films

Autor v této kapitole referuje o svém výzkumu hydrofobních ZrN povlaků se zvýšenou lomovou houževnatostí a tvrdostí.

- Jaký je fyzikální význam p_{N_2} ? Jedná se o parciální tlak dusíku při depozici, nebo o tlak dusíku za situace, kdy je vypnutý výboj?
- „... $W_e > 60\%$, see Table 4.1...“ na str. 33 je odkaz na Tabulku 4. 1., v které ale hodnoty W_e nejsou uvedeny
- Pokles tvrdosti v rozsahu předpětí 0-50V je vysvětlován změnou stechiometrie ZrN vrstev vlivem preferenčního odprašování dusíku. Pro větší předpětí tedy již dusík nebyl z rostoucích vrstev preferenčně odprašován? Bylo by možné doplnit tabulku 4.1 o koeficient stechiometrie určený např. EDX.
- Můžete, prosím, odhadnout, jaký vliv na test lomové houževnatosti indentací (obr. 4.2) měl fakt, že testované vrstvy neměly stejnou tloušťku a také fakt, že vrstvy byly testovány na křemíku, který se mohl při testech lámat, což se pravděpodobně stalo, viz obr. 4.2.a?

Kapitola 5 – Thickness Dependence of Wetting Properties and Surface Free Energy of HfO₂ Thin Films

V této kapitole se autor věnuje studiu vlivu tloušťky vrstvy na smáčivost, pro vysvětlení pozorovaných závislostí navrhuje dvě různé hypotézy.

- Na začátku 5.3 se píše, že „from 50 nm to 250nm with step of 50 nm“, ale např. v grafu 5.3a figuruje i vrstva s tloušťkou 25 nm
- FTIR spektrum na obr. 5.3b ukazuje na chování vody na povrchu HfO₂ vrstvy, jakým způsobem byl vzorek definován způsobem pokryt vodou před FTIR analýzou?
- Obr. 5.4. Jakým způsobem si vysvětlujete změnu drsnosti vrstvy poté, co byla vyčištěna v acetonu, pokles ze 7.9 nm pro „as deposited“ na 3.3 nm „cleaned in aceton“?

Kapitola 6 – Physical and Mechanical Properties of Crystalline and Nanocrystalline Zr-Ti Alloy Prepared...


V této kapitole se autor věnuje přípravě ZrTi vrstev, vlivu depozičních podmínek na jejich strukturu. Rovněž studuje, jak přidání malého množství kyslíku výrazným způsobem zlepšuje jejich mechanické vlastnosti a lomovou houževnatost.

- Nerozumím úplně úvaze v kapitole 6.3.3. Došlo k výměně terče a tedy i k změně mnoha parametrech - E_{bi} , depoziční rychlosti, napětí na katodě... Zároveň došlo k změně teploty substrátu. Přesto student tvrdí, že pozorované změny lze přisoudit jen jednomu z parametrů a to rozdílnému E_{bi} . Byly provedeny např. dodatečné experimenty s novým terčem a depozicí za RT a za zvýšené teploty, o kterých ale v práci nereferujete?
- Jak vysvětlujete posun pozice píku v difraktogramu na obr. 6.4

Závěr:

Na závěr je možné konstatovat, že autor ve své práci prokázal schopnost tvořivým způsobem přispět k získávání nových poznatků v oblasti materiálového výzkumu. Předložená práce splňuje kritéria kladená na disertační práci. Proto navrhuji, aby po úspěšné obhajobě byla p. Sergeiovi Zenkinovi udělena hodnost Philosophiae Doctor Ph.D.

V Brně 13.2. 2017


.....

doc. Mgr. Petr Vašina, Ph.D.

Ústav fyzikální elektroniky, Masarykova univerzita