



**Ústav anorganickej chémie**  
Slovenská akadémia vied  
Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava

---

**Oponentský posudok habilitačnej práce**

**Ing. Mariána Mikulu, PhD.**

**„Tvrde nanoštruktúrované vrstvy“**

Posudzovaná habilitačná práca sa zaoberá výskumom a vývojom tvrdých nanoštruktúrovaných vrstiev (TNV) na báze binárnych, ternárnych a kvaternárnych boridov (systémy  $TiB_x$ , Ti-Si-B) a nitridov (systémy Ta-Al-N, Ti-Al-Ta-N, Ti-Al-Nb-N, Si-Cr-N) pripravených magnetronovým naprašovaním.

V úvodnej časti habilitačnej práce autor definuje/popisuje nanoštruktúrované materiály, uvádza najčastejšie používané metódy ich prípravy a spôsoby ich charakterizácie (mikroštruktúra, chemické zloženie, mechanické vlastnosti).

Samotná práca je súborom deviatich najvýznamnejších prác autora z danej problematiky TNV. Komentáre k prácam v rozsahu 40 strán sú postačujúce, kde sú zhrnuté najdôležitejšie výsledky o príprave:

- veľmi tvrdých  $TiB_x$  vrstiev ( $H_V > 50$  GPa), vplyvu depozičných parametrov na rast a výsledné vlastnosti TNV (práce P1 a P2);
- amorfných kvaternárnych systémov na báze  $Ti_{1-x-y}Ta_xB_yN$  stabilných do 900 °C, vplyve zloženia (obsahu bóru a tantalu) na tvorbu veľmi tvrdých nanokryštálov TiN,  $TiB_2$  a  $TaB_2$ , vplyve prídavku Ta na tvrdosť ( $H = 25$  GPa), Youngov modul pružnosti ( $E = 194$  GPa) a tým pádom aj lomovú húževnatosť vrstiev ( $H/E > 0,1$ ), práca P3;
- ternárnych  $Ta_{0.55}Al_{0.45}N$  vrstiev so stĺpcovitou štruktúrou tvorenou tuhým roztokom TaAlN a nanoinklúziami w-AlN. Vrstvy majú vysokú tvrdosť ( $H \approx 35$  GPa), pričom Ta zvyšuje tepelnú stabilitu a kujnosť/húževnatosť materiálu v porovnaní so systémom TiAlN (práca P4).

- zvýšení stability systému Cr-Al-Y-N legovaním tantalom nad 1000 °C v dôsledku vyšších kohezívnych energií v tuhých roztokoch obsahujúcich Ta, čo bolo potvrdené aj teoretickými výpočtami (práca P5);
- zvýšení lomovej húževnatosti tvrdých ale krehkých Ti-Al-N vrstiev prídavkom Nb (práca P6) alebo Ta (práca P7). Vplyv Nb a Ta na zvýšenie kujnosti (resp. zníženie Youngovho modulu pružnosti  $E$ ) bolo potvrdené aj DFT výpočtami, ktoré ukázali, že Nb a Ta menia charakter väzieb, zmenou konfigurácie valenčných elektrónov sa zvýšil podiel kovových väzieb, čo sa prejavilo výrazným poklesom  $E$  pri zachovaní vysokej tvrdosti.
- tvrdých nanoštruktúrovaných vrstiev na báze Ti-Si-B (práca P8) a Si-Cr-N (práca P9) so zvýšenou oxidačnou odolnosťou.

Veľmi si cením interdisciplinárny prístup k riešeniu danej problematiky (fyzika, chémia, materiálové inžinierstvo, náuka o kovoch) ako aj kombinovanie experimentálneho a teoretického prístupu pri výskume a vývoji TNV. *Ab initio* DFT výpočty prispeli k interpretácii výsledkov, výpočty elastických konštánt, modulov pružnosti, kohezívnych energií prispeli k vysvetleniu mechanického správania sa vrstiev, termodynamické výpočty predpokladali vznik nových fáz, spinodálnu dekompozíciu tuhých roztokov, atď.

Z formálneho hľadiska môžem konštatovať že predkladaná práca je napísaná prehľadne, logicky a na veľmi dobrej vedeckej i grafickej úrovni.

K predloženej práci mám nasledujúce otázky:

- 1) (P1, str. 71, obr. 3a) Mikrotvrdosť  $\text{TiB}_2$  vrstvy naprášených pri laboratórnej teplote dosahuje maximum  $\sim 73$  GPa pri predpätí  $U_s = -200$  V, potom tvrdosť výrazne klesá. Čomu pripisujete tento trend? Aký bol pomer Ti/B (EDS analýza) vo vrstvách deponovaných pri  $U_s = -200$  V a  $U_s = -250$  V?
- 2) (P3, str. 86) Pri teplote  $\sim 1300$  °C dochádza k fázovej transformácii fcc-TaN na h-TaN<sub>1-x</sub>. Nedochovalo k tvorbe mikro/nanotrhlín v dôsledku objemových zmien? (Mriežkový parameter fcc-TaN  $a = 4,41$  Å; h-TaN  $a = 3,16$  Å,  $c = 6,05$  Å).
- 3) (P4, str. 91) Po žíhaní vrstvy Ta<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N pri 1000 – 1200 °C dochádza k stratám/uvoľňovaniu dusíka z TNV a tvorbe pórov. Neskúšali ste žíhať vzorky pri vyšších tlakoch dusíka (0,1 MPa N<sub>2</sub>), aby ste stabilizovali dusík v štruktúre? Urýchlila by sa precipitácia w-AlN (mäkká nežiadúca fáza vo väčších množstvách) pri žíhaní vzoriek pri vyšších tlakoch dusíka?

- 4) (P5, str. 98) Rovere a kol. [ref. 25] pozorovali zvýšenú oxidačnú odolnosť povlakov  $\text{Cr}_{0.30}\text{Al}_{0.68}\text{Y}_{0.02}\text{N}$  tvorbou súvislej vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  na povrchu. Prečo nevznikal aj  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ak má zápornejšiu  $\Delta_f G^\circ$ ? (Pozn.: v Ellinghamovom diagrame sú približné hodnoty  $\Delta_f G^\circ$  pri 800 K (teplota substrátu bola 475 °C):  $\Delta_f G^\circ(2/3\text{Cr}_2\text{O}_3) = -620$  kJ,  $\Delta_f G^\circ(2/3\text{Al}_2\text{O}_3) = -950$  kJ, a  $\Delta_f G^\circ(2/3\text{Y}_2\text{O}_3) = -1120$  kJ, pričom  $\Delta_f G^\circ(\text{YN}) = -218$  kJ).
- 5) (P7, str. 118, obr. 2a) Mikrotvrdosť vrstvy  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ta}_y\text{N}$  dosahuje maximum pre obsah tantalu  $y = 0,46$ , potom hodnota tvrdosti klesá. Podobný priebeh má aj pomer tvrdosti a efektívneho Youngovho modulu pružnosti  $H^3/E^*2$  (obr. 2b). Čím vysvetľujete tento priebeh závislosti tvrdosti na obsahu tantalu? (Pozn.: Sangiovanniho práce som nečítal. „Solid state hardening“ sa prejavuje iba do obsahu tantalu  $y \leq 0,45$ ? Jhi et al., ref. 54).
- 6) (P8, str. 124, obr. 1, obr. 2) V deponovanej vrstve Ti-B-Si možno pozorovať veľmi silný koncentračný gradient v obsahu Si (5 – 40 at.% Si na obr. 2) v závislosti na polohe na substráte s priemerom 60 mm, tzn. na vzdialenosti/orientácii od Si terčika (obr. 1). Nemohol by substrát rotovať pri naprašovaní, aby sa znížil tento výrazný koncentračný gradient obsahu Si?
- 7) (P9, str. 135 resp. str. 58) V sústave Si-Cr-N vznikajú po žíhaní nad 1000 °C nanokryštáliky  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  a  $\text{CrSi}_2$  (okrem  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$  a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Nedalo by sa zabrániť vzniku krehkých silicidov žíhaním vzoriek v dusíku? Je tvorba silicidov (v malých množstvách) žiadúca a sú zdrojom Cr a Si na tvorbu ochrannej antioxidačnej vrstvy na báze  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$ ?
- 8) (P9, str. 136, obr. 9) Počas žíhania vzoriek  $\text{Si}_{0.66}\text{Cr}_{0.34}\text{N}_{0.48}$  na vzduchu (10 hod.) vzniká okrem iných fáz ( $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , ...) aj hcp- $\text{Si}_3\text{N}_4$ , kým vo vrstve  $\text{Si}_{0.66}\text{Cr}_{0.34}\text{N}_{1.1}$  s vyšším obsahom dusíka táto fáza nevzniká. Prečo? Je na obr. 9 XRD analýza celej vrstvy  $\text{Si}_x\text{Cr}_y\text{N}_z$ , alebo iba povrchovej súvislej zoxidovanej vrstvičky na báze  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  v prípade  $\text{Si}_{0.66}\text{Cr}_{0.34}\text{N}_{1.1}$  a nesúvislej poruchovej oxidovej vrstvičky v prípade  $\text{Si}_{0.66}\text{Cr}_{0.34}\text{N}_{0.48}$  (preto sa objavujú difrakcie „obnažených“ nanokryštálikov  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$  a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )?

Uvedené otázky majú slúžiť ako inšpirácia k ďalšej vedeckej činnosti a nijakým spôsobom neznižujú dobrú úroveň predloženej habilitačnej práce.

Predložená práca je vysoko aktuálna nielen z pohľadu základného výskumu, ale aj možnej praktickej aplikácie výsledkov v pokročilých technológiách (obrábanie špeciálnych zliatin,

aplikácie povlakovaných súčiastok v korozívnych resp. vysokoteplotných prostrediach, atď.). Uvedená téma bola riešená vo viacerých APVV a VEGA projektoch (M.M. bol hlavným riešiteľom troch APVV projektov) a bolo vytvorené detašované pracovisko FMFI UK v Turanoch, ktoré umožnilo (na slovenské pomery) rýchlu aplikáciu dosiahnutých výsledkov v praxi. Uchádzačov vedecký prínos bol zúročený v 18 publikáciách v zahraničných karentovaných časopisoch s veľmi dobrým ohlasom na tieto práce (103 citácií).

Ing. Mikula sa zapája do pedagogickej činnosti na FMFI UK od roku 2010 (Praktikum II, Vybrané technológie vo fyzike tuhých látok), je školiteľom dvoch doktorandov, viedol tri bakalárske práce a päť diplomových prác.

Záverom konštatujem, že predložená práca Ing. Mariána Mikulu, PhD. "Tvrde nanoštruktúrované vrstvy" spĺňa všetky požiadavky kladené na prácu predloženú k habilitačnému konaniu a preto odporúčam vedeckej rade Fakulty matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského v Bratislave udeliť Ing. Mariánovi Mikulovi, PhD. po úspešnej obhajobe habilitačnej práce a habilitačnej prednáške vedecko-pedagogický titul

**„docent“**  
v odbore fyzika.

V Bratislave 2.1. 2018

Doc. Ing. Zoltán Lenčoš, PhD.