Oponentní posudek práce Ing. Michal Kaufmana nazvané „Low-temperature scalable synthesis of strongly thermochromic VO2-based coatings with a low transition temperature“

Předložená práce je zaměřená na vysoce aktuální problematiku v oblasti úspor energií a to pokračováním ve vývoji termochromických vrstev pro přímou aplikaci na okna s teplotou přechodu vhodnou pro aplikace při zachování dobrých optických parametrů, aby nebylo potřeba dodatečné osvětlení interiérů a tím se nezvyšovala spotřeba energie. Z práce je zřejmé, že se jedná o rozvíjení problematiky zkoumané na pracovišti již delší dobu. Práci hodnotím jako vědecky vysoce přínosnou.

Práce samotná je logicky členěná do 7 kapitol. Práce je napsána anglicky, jazyková úroveň je dobrá. V textu občas chybí členy a vyskytují se drobné stylistické nejasnosti, z který částečně plynou i moje otázky uvedené níže v textu. Celkově je práce přehledná, systematicky zpracovaná a čtivá a to možná i pro širší odbornou veřejnost.

Práce v teoretické části dobře sumarizuje požadavky na termochromické vrstvy. Velmi dobře je také vysvětlena poměrně složitá problematika měření optických vlastností vrstev s ohledem na jejich praktické využití pro zde zamýšlenou aplikaci.

V kapitole 3 jsou uvedeny cíle práce. V kapitole 4 jsou pak detailně popsány použité postupy a metodika přípravy a charakterizace vzorků.

Práce autora byla zaměřená experimentálně a je nutné vyzdvihnout detailní popis příspěvku autora k řešené problematice uvedený na začátku kapitoly 5. V této kapitole jsou také uvedeny výsledky práce autora rozdělené po publikacích s odkazy na publikace I až IV ze seznamu prací autora. Některé použité obrázky se vizuálně shodují s obrázky v již publikovaných pracích a bylo by tedy vhodné je také označit zdrojem.

V závěrečné kapitole 6 bych očekával i obecnější shrnutí dosažených výsledků než jen zdokumentování splnění cílů, což je samozřejmě správné. Práce tedy stanovené cíle splnila a autor se na těchto výsledcích podílel.

Práce se opírá o 5 publikací autora, kde u dvou je hlavním autorem. Nicméně pouze 2 práce z nich jsou již publikovány (I a II). Tyto práce byly publikovány v kvalitních impaktovaných časopisech (min. Q2) a o jejich kvalitě tedy nemůže být sporu. Je zvláštní, že připravená publikace v seznamu označena V není v samotné předložené práci použita a ostatní jsou. Je také škoda, že v seznamu prací chybí DOI, v současnosti je vhodné tento unikátní identifikátor používat pro snadné vyhledání, to platí i pro použité reference. Lze konstatovat, že autor má publikační výstupy.

Z drobných nepřesností v textu bych jen zmínil nadpis na straně 108, kde mělo zřejmě být uvedeno „Peer-reviewed International journal papers“ místo „Refereed International Journal Papers“.

Celkově práce splňuje požadavky kladené na disertační práci, a proto ji doporučuji k obhajobě.

Na autora práce mám následující otázky:

1. Na straně 17 se říká, že „A negative voltage is applied to the target or cathode, attracting positive particles of the working gas at high speed to the target surface. Upon impact, they eject atoms from the target. „ Na straně 19 pak je uvedeno „The second definition (more

physical) states that HiPIMS is pulse sputtering, in which a considerable portion of the sputtered atoms are ionized." To znamená, že ionty se z terče uvolňují jen v případě HIPIMs?

2. Na straně 18 pak „This also brings advantages into reactive sputtering, where a non-conductive layer forms on the target, accumulating charge, leading to breakdown and creating microarcs [33]." Kdy pak na straně 19 je uvedeno „An attractive solution in the fight against microarcs is a method derived from high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS)." Jsou tedy oblouky žádané nebo ne, z první věty to není zřejmé? Lze jim zamezit i jinak než použitím HIPIMs nebo DOMS? Je DOMS speciální variantou HIPIMS nebo ne?

3. Na obrázku 2.8 je vždy termochromická vrstva vždy ze strany zdroje záření (slunce), tedy vystavená povětrnostním vlivům. Běžná skla (výplně oken) jsou dnes spíše dvoj nebo 3 skla, často s náplní argonu. Nebylo by umístění vrstvy lepší někde uvnitř tohoto sendviče nebo je obrázek je ilustrační? Bude mít umístění vrstvy nějaký vliv na funkci?

4. Na straně 39 se mluví o „This feedback process control makes it possible to deliver high power into discharge pulses without arcing on the V-W target surface and, thus, to utilize two exclusive benefits of the HiPIMS discharges in the preparation of crystalline thermochromic VO2-based layers on unbiased non-conductive substrates at relatively low *T*s [31, 73]." , ale feedback metoda same není v práci nikde vysvětlena. Jak to bylo řešeno?

5. Na straně 40 v experimental details je uvedeno „The *Φox* and *pox* oscillated between 1.5 sccm and 1.9 sccm, and between 23 mPa and 72 mPa, respectively, during the deposition performed using the same power supplies." pro vliv Sr dopantu na vrstvy. Tento tok plynu příliš neodpovídá tokům uvedených např. v Fig. 5.9 a navíc nárůst průtoku 1,29 krát zvýší parciální tlak cca 3 krát. Čím je to způsobeno? Navíc u obrázku 5.9 se mluví o parciálním tlaku od 27 mPa, ale zelená křivka nikde neklesla pod 30 mPa. Co přesně je na Fig 5.9(a) za proces?

6. Na straně 67 se píše „Here, it should be mentioned that an enlarged fraction of oxygen atomic (O and O+) species, compared with oxygen molecular (O2 and O2+) species, in the chemisorption flux of oxygen particles onto the substrate is of key importance for reactive sputter deposition of oxide films, as the sticking coefficients of the oxygen atomic species on the non-oxidized (metal) part of the substrate surface are much higher than those of the oxygen molecular species (see [88] and the works cited therein).". Ale v obrázku Fig 5.10 žádné molekulární kyslíky nejsou uvedené? Odkud je tento závěr pro Váš process? Pokud to je „key importance" jak je uvedeno, tak bych čekal nějaký důkaz nebo detailní rozbor.

V Ústí nad Labem 15.3.2024

doc. Ing. Martin Kormunda, Ph.D.

Oponentní posudek na disertační práci: Ing. Michal Kaufman, Nízkoteplotní škálovatelná syntéza silně termochromických povlaků na bázi VO_2 s nízkou přechodovou teplotou.

Práce se zaměřuje na experimentální výzkum tenkovrstvých struktur pro tzv. "smart windows" tedy přeloženo jako "chytrá okna". Cílem bylo využít nové verze reaktivních pulzních magnetronových naprašovacích systémů s velmi originálními metodami pulzování magnetronového výboje a s unikátním pulzním řízením průtoku reaktivního plynu O_2 během procesu naprašování. Reaktivní DOMS (deep oscilation magnetron sputtering) pulzní naprašování bylo použito pro depozici termochromických tenkých vrstev $V_{1-x}W_xO_2$ s vysokou depoziční rychlostí a současně při nízké teplotě substrátu $T_s < 350$ °C. Tyto vrstvy byly nakonec deponovány jako třívrstvý systém obsahující yttriem stabilizovaný ZrO_2 (YSZ) deponovaný přímo na sodnovápenaté sklo. Termochromická vrstva $V_{1-x}W_xO_2$ je nanesena na horní stranu YSZ a na ní je dále naneseno YSZ. Pro tyto struktury bylo dosaženo vysoké depoziční rychlosti (53 nm/min) a byly přímo deponovány jako vysoce krystalické $V_{1-x}W_xO_2$ termochromické vrstvy se stechiometrií ($V_{0.986}W_{0.014}O_2$). Tyto vrstevnaté struktury mají přechodovou teplotu T_{tr}= 33-35°C a vykazují vynikající funkci v aplikacích "smart windows". Další kvalitní vědecký výsledek byl dosažen při depozici vrstev VO_2, které byly současně dopovány atomy Sr a W. Díky tomuto úspěšně provedenému dopování bylo možné zvětšit šířku zakázaného pásu a tak snížit absorpci viditelného světla při zachování ještě dobrých termochromických vlastností. K tomuto účelu byl použit reaktivní HiPIMS s pulzním řízením průtoku reaktivního plynu O_2 pro přesné řízení procesu. Při některých depozičních experimentech byla prováděna diagnostika plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie. Tato metoda byla schopna určit například množství atomů kyslíku O v plazmatu v oblasti substrátu, což je důležitý parametr pro růst vrstev. Dále byla stanovena excitační teplota T_{ex} ze spektrálních čar elektronicky excitovaných iontů V^+ a relativní koncentrace dalších vybraných excitovaných atomů.

Lze tedy konstatovat, že práce obsahuje mnoho cenných vědeckých výsledků, které jsou klíčové pro další pokrok ve výzkumu problematiky "smart windows". Disertant byl schopen navrhnout a provést poměrně složité experimenty spojené s reaktivní depozicí tenkých vrstev a změřit jejich vlastnosti pomocí řady diagnostických metod. Kromě toho byl schopen vyhodnotit parametry plazmatu z měření emisních spekter a vytvořit dobrý základ pro pochopení fyzikálních procesů v plazmatu při procesu nanášení. Disertant správně vyhodnotil získaná experimentální data, která pak využil pro realizaci finálních kvalitních cílových vrstev. Disertant publikoval tyto výsledky v mezinárodních vědeckých časopisech s vysokým impaktním faktorem a byl prvním autorem jedné již publikované práce. Některé další publikace byly již zaslány do tisku nebo jsou připraveny k odeslání. Práce také obsahuje velmi zajímavé výsledky v oblasti materiálového výzkumu tenkých vrstev na bázi VO_2 a také cenné a originální výsledky ve fyzice plazmatu související s reaktivním HiPIMS a modulovaným DOMS pulzním reaktivním naprašováním. Práce je napsána na velmi vysoké vědecké úrovni a všechny výsledky jsou dobře popsány a precizně diskutovány. Závěry jsou dobře zdůvodněny a práce je psána srozumitelným jazykem a je pro čtenáře dobře pochopitelná. Práce tedy plně splňuje všechny požadavky kladené na doktorskou disertační práci v tomto oboru. Disertant tedy jednoznačně prokázal schopnost samostatné vědecké práce. Disertační práce je tedy vynikající vědeckou studií, která může být velmi cenná pro ostatní badatele, kteří by chtěli pokračovat ve výzkumu depozice termochromických tenkých vrstev na bázi VO_2. Lze také konstatovat, že všechny stanovené cíle byly splněny. Z výše uvedených důvodů doporučuji disertační práci k obhajobě a udělení titulu Ph.D. Na závěr bych rád položil disertantovi následující dotazy, na které by měl během obhajoby odpovědět:

1) Pro depozici termochromických tenkých vrstev $V_{1-x}W_xO_2$ bylo použito reaktivní pulzní naprašování DOMS se speciálním pulzním zdrojem od firmy Zpulser, Inc. Aktivní výbojový pulz se skládá z mnoha mikropulzů specifického tvaru. Můžete popsat hlavní rozdíl v parametrech plazmatu (stupeň ionizace rozprášených částic, koncentrace elektronů, elektronová teplota a charakter energetické distribuční funkce iontů v pozici substrátu) pro toto pulzní DOMS naprašování a klasický HiPIMS se spojitým aktivním pulzem ? Lze tento pulzní systém DOMS nahradit systémem "chopped HiPIMS", který je popsán v publikacích: Barker et. al., Modified high power impulse magnetron sputtering process for increased deposition rate of titanium. J. Vac. Sci. Technol. A 31, 060604 (2013) ; Antonin, et. al., On the HiPIMS benefits of multi-pulse operating mode. Journal of Physics D: Applied Physics 48 (2015), 015202 ?

2) Během procesu depozice tenkých vrstev na bázi VO_2 byla provedena optická emisní spektroskopie. Excitační teplota T_{ex} byla vypočtena z elektronicky excitovaných iontů V^+. Domnívám se, že je to velice vhodný postup, protože v tomto případě nejsou potřeba žádné sondy v plazmatu pro stanovení elektronové teploty. Znamená to tedy, že v HiPIMS plazmatu existuje nějaká lokální termodynamická rovnováha, která opravňuje uvažovat o excitační teplotě a porovnávat ji s teplotou elektronů ? Někdy je pro získání elektronové teploty z optické emisní spektroskopie v doutnavých výbojích používán "model koronální rovnováhy", kde se předpokládá, že atomy v plazmatu jsou excitovány převážně ze základního stavu nepružnou srážkou s elektrony a deexcitovány zářivým přechodem, jak je například publikováno: D. Hope, T. Cox, et al. Langmuir probe and optical emission spectroscopic studies of Ar and 02 plasmas, Vacuum 37 (1987) 275.

V Praze dne 18.3. 2024

Mgr. Zdeněk Hubička, Ph.D.
Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i.
Sekce optika
Oddělení nízkoteplotního plazmatu
Na Slovance 2
182 21 Praha 8