



**FAKULTA  
APLIKOVANÝCH VĚD  
ZÁPADOČESKÉ  
UNIVERZITY  
V PLZNI**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Vysokovýkonová pulzní reaktivní  
magnetronová depozice  
termochromických vrstev na bázi VO<sub>2</sub>**

Vedoucí práce:

Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Vypracoval:

Michal Kaufman

Plzeň, 2017

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Michal KAUFMAN  
Osobní číslo: A14B0499P  
Studijní program: B3918 Aplikované vědy a informatika  
Studijní obor: Aplikovaná a inženýrská fyzika  
Název tématu: Vysokovýkonová pulzní reaktivní magnetronová depozice termochromických vrstev na bázi VO<sub>2</sub>  
Zadávající katedra: Katedra fyziky

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznámit se s problematikou a současným stavem vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování se zaměřením na reaktivní depozici vrstev oxidů vanadu.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu a analýzu tenkých vrstev na Katedře fyziky.
3. Provést pod dohledem přípravu vybrané série vrstev a jejich charakterizaci.
4. Kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry magnetronového výboje a vlastnostmi připravených vrstev.

Rozsah grafických prací:

Rozsah kvalifikační práce: **30-50 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Dle pokynů vedoucího bakalářské práce.**

Vedoucí bakalářské práce: **Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.**

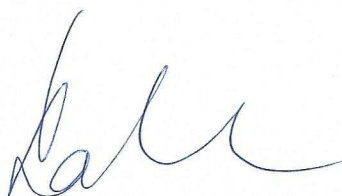
Katedra fyziky

Konzultant bakalářské práce: **Ing. David Kolenatý**

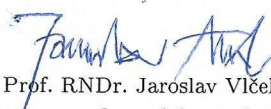
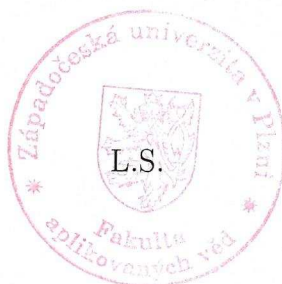
Katedra fyziky

Datum zadání bakalářské práce: **1. října 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **31. května 2017**



Doc. RNDr. Miroslav Lávička, Ph.D.  
děkan



Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.  
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2016

## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením a odborným dohledem prof. RNDr. Jaroslava Vlčka, CSc. za použití literatury, jejíž seznam je uveden na konci této práce.

V Plzni dne 31. 5. 2017

.....

Michal Kaufman

## **Poděkování**

Velice rád bych zde vyjádřil své poděkování prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za odborné vedení bakalářské práce, doporučení vhodných experimentů a vstřícné chování v průběhu celého mého studia. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Jiřímu Houškovi, Ph.D. za vysvětlení principu fungování antireflexní vrstvy a doporučení vhodných studijních materiálů. Děkuji též Ing. Michalu Zítkovi a ostatním Ph.D. studentům za vytvoření pohodové atmosféry při mých návštěvách Katedry fyziky. V neposlední řadě patří můj neskonale vděk dobrému kamarádovi Ing. Davidu Kolenatému, bez jehož velké podpory a intenzivních konzultací by tato práce jen stěží vznikla.

## **Anotace**

Tato práce je zaměřena na reaktivní depozici termochromických vrstev VO<sub>2</sub> pomocí vysokovýkonového pulzního magnetronového zdroje HiPIMS. Jsou zde popsány unikátní vlastnosti tohoto oxidu, způsob jeho syntézy s využitím zpětnovazebního řízení RGFC a možnost zvýšení transmitance ve viditelném spektru přidáním antireflexní vrstvy. Uveden je též detailní popis vakuové depoziční aparatury a přístrojů pro měření vlastností jednotlivých vzorků, jako je například spektrofotometr či čtyřbodová metoda.

### **Klíčová slova:**

oxid vanadičitý, termochromické vrstvy, reaktivní magnetronové naprašování, HiPIMS, antireflexní vrstva

## **Abstract**

This thesis is focused on the reactive deposition of VO<sub>2</sub> thermochromic thin films using High-Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS). It describes the unique properties of this oxide, the method of its synthesis using the Reactive Gas Flow Control (RGFC) and the possibility of increasing the transmittance in the visible spectrum by adding an anti-reflective coating. A detailed description of the vacuum deposition apparatus and instruments for measuring the properties of individual samples, such as a spectrophotometer or a four-point method, is also given.

### **Keywords:**

vanadium dioxide, thermochromic thin films, reactive magnetron sputtering, HiPIMS, anti-reflective coating

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod.....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Současný stav problematiky .....</b>	<b>10</b>
2.1	Oxid vanadičitý.....	10
2.1.1	Motivace .....	10
2.1.2	Termochromismus.....	11
2.1.3	Struktura VO <sub>2</sub> a přechod polovodič-kov.....	11
2.1.4	Syntéza VO <sub>2</sub> .....	14
2.2	Aplikace VO <sub>2</sub> .....	15
2.2.1	Chytrá okna .....	15
2.2.2	Elektrooptické přepínání.....	16
2.2.3	Pasivní chytré radiátory aneb sluneční štít pro vesmírná plavidla	17
2.3	Tři hlavní nedostatky a zároveň výzvy pro VO <sub>2</sub> .....	18
2.4	Antireflexní vrstva .....	21
2.5	Magnetronové naprašování .....	24
2.5.1	Reaktivní naprašování.....	25
2.5.2	Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS) ....	27
2.5.3	Zpětnovazební systém RGFC .....	30
<b>3</b>	<b>Cíle bakalářské práce .....</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>Experimentální zařízení.....</b>	<b>32</b>
4.1	Depoziční systém.....	32
4.1.1	Vysokovýkonový zdroj.....	32
4.1.2	Vakuová aparatura .....	33
4.1.3	Řídicí systém.....	35
4.2	Zařízení pro analýzu tenkých vrstev .....	37
4.2.1	Spektrofotometrie .....	37
4.2.2	Měření rezistivity.....	37

<b>5</b>	<b>Výsledky .....</b>	<b>39</b>
5.1	Parametry depozičního procesu .....	39
5.1.1	Depozice VO <sub>2</sub> HiPIMS zdrojem .....	39
5.1.2	Depozice SiO <sub>2</sub> duálním magnetronem pomocí bipolárního zdroje	40
5.2	Výbojové charakteristiky .....	41
5.3	Vlastnosti vrstev .....	43
5.3.1	Optické vlastnosti vrstev .....	43
5.3.2	Rezistivita VO <sub>2</sub> vrstev .....	46
<b>6</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>48</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>49</b>



# 1 Úvod

Snížení spotřeby energie je jednou z největších výzev, kterým v současné době lidstvo čelí. Je tedy nezbytné hledat nové efektivní cesty, jak dosáhnout co největší energetické šetrnosti, a tím tuto globální hrozbu minimalizovat. Tato práce je zaměřena na oxid vanadičitý a především na aplikaci tenkých vrstev tohoto termochromického materiálu na okenní skla, neboť právě ta jsou největší slabinou dnes již poměrně energeticky efektivních budov. Bude popsána struktura  $\text{VO}_2$ , vysvětleno jeho termochromické chování a obtížnost syntézy. Dále budou uvedeny možné aplikace tohoto oxidu a důvody, proč nejsou jeho unikátní vlastnosti dosud plně využívány. Není opomenut ani princip fungování antireflexní vrstvy, jež výrazně zvyšuje transmitanci ve viditelném spektru.

Existují dvě hlavní metody vytváření tenkých vrstev, CVD (Chemical Vapor Deposition) a PVD (Physical Vapor Deposition). My se budeme soustředit na PVD, tedy vakuovou depozici z pevného substrátu, neboť umožňuje vznik povlaků s větší čistotou, je méně náročná na provoz a v neposlední řadě je také mnohem více ekologická (bez karcinogenních a jiných toxických látek). Jednou z PVD metod je i vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS) a jeho reaktivní varianta, které se budeme dále věnovat. Reaktivní naprašování je proces, při kterém dochází ke slučování materiálu odprášeného (vlivem dopadu vysokoenergetických iontů) z terče s plynem záměrně přidaným do depoziční komory a následná kondenzace vzniklé chemické sloučeniny na substrát. Tuto metodu ještě vylepšuje zavedení tzv. magnetronu (speciální elektronka fungující na principu řízení elektronů pomocí velmi silných prstencových magnetů) a především používání HiPIMS. Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS) umožňuje vznik velmi hustého plazmatu s velkým stupněm ionizace rozprášených atomů, významně zvyšuje depoziční rychlost a odstraňuje nutnost přivést předpětí na substrát pro vznik potřebné struktury deponovaných vrstev.

Koncem bakalářské práce bude detailně popsána depoziční aparatura společně se speciálním řídicím systémem vyvinutým na Katedře fyziky Západočeské univerzity v Plzni. Budou také uvedeny ostatní použité přístroje včetně stručného principu jejich fungování. Poslední část tvoří výsledky, ke kterým bylo na naší katedře v rámci této práce dospěno.

## 2 Současný stav problematiky

### 2.1 Oxid vanadičitý

#### 2.1.1 Motivace

Současné propojení výroby energie s negativním vlivem na životní prostředí je hnací silou mnoha výzkumů v této oblasti. Hlavním problémem je dramatické zvyšování koncentrace CO<sub>2</sub>. V roce 1950 dosahovala tato koncentrace 315 ppm a dnes již přesahuje hranici 400 ppm, navíc se rychlost nárůstu koncentrace CO<sub>2</sub> za toto období téměř ztrojnásobila. Zvýšené množství emisí CO<sub>2</sub> má svůj původ ve výrobě energie, především v nadměrném spalování uhlí, ropy a zemního plynu. Tyto emise vedou ke globálnímu oteplování a následnému zvyšování hladin moří, socioekonomickým problémům a mezilidským konfliktům [1].

Světová populace velmi rychle roste a předpokládá se, že do roku 2100 bude na Zemi žít o 50 % více lidí než dnes. Dochází také ke stále větší koncentraci obyvatel v městských centrech, která se chovají jako „tepelné ostrovy“ a mohou dosahovat teplot až o několik stupňů vyšších než u okolní krajiny. Tyto „městské tepelné ostrovy“ výrazně zhoršují problém globálního oteplování vyvolaný nadměrnou produkcí CO<sub>2</sub>. Vliv lidského chování na zemskou atmosféru je dokonce natolik významný, že současné geologické období dostalo nový název – antropocén [1].

Je tedy zřejmé, že globální energetický sektor musí být dekarbonizován. Jedním z nejdůležitějších kroků je vylepšení budov, které jsou zodpovědné za 30 až 40 % celosvětové spotřeby energie. Další důvod zabývat se právě stavbami vyplývá ze skutečnosti, že v průmyslově vyspělých zemích lidé tráví 80 až 90 % svého času uvnitř. Energetická šetrnost budov jako způsob, jak snížit produkci CO<sub>2</sub>, je bohužel velmi často přehlížena. Současná okna umožňují nadměrný průchod tepla dovnitř, resp. ven z budovy, což následně vede k plýtvání energie na klimatizaci, resp. topení. Teoreticky možným řešením tohoto problému je zmenšení prosklené části oken, což ale není vhodné, neboť by došlo k výraznému snížení osvětlenosti jednotlivých místností [1].

Velmi efektivní možností, jak dosáhnout energetických úspor, je nanášení speciálních povlaků na okenní skla. Tyto tzv. „smart coatings“ jsou často vyrobeny z chromogenických materiálů a umožňují regulovat množství skrz ně procházejícího záření [1].

### 2.1.2 Termochromismus

Chromogenické materiály jsou materiály, jejichž vlastnosti (především optické či elektrické) se mění v důsledku působení vnějších podnětů. Pro aplikace v oblasti oken jsou vhodnými kandidáty materiály fotochromické, termochromické, elektrochromické a gasochromické. Jejich transmitance (propustnost) a reflektance (odrazivost) záření závisí popořadě na intenzitě dopadajícího záření, teplotě, přiloženém vnějším napětí a působení oxidačních či redukčních plynů. Největších energetických úspor dosáhneme použitím materiálů elektrochromických (v případě dobře izolovaných elektrochromických oken se může jednat až o 4,5% úsporu) [2].

Termochromické materiály, kterými se budeme dále zabývat, nedosahující sice tak vysoké energetické šetrnosti, ale nepotřebují ke své činnosti žádné dodatečné řízení transmitance záření (na rozdíl od materiálů elektrochromických). Další výhodou je, že termochromická zařízení mohou fungovat i na bázi jen jedné tenké vrstvy příslušného materiálu [2]. Termochromické materiály jsou vhodné pro výrobu teploměrů (indikátory horečky, designové aplikace, ...), teplotních bezpečnostních senzorů či zařízení pro laserové značení. Existují též organická termochromická barviva [3].

Termochromismus je tedy teplotně závislá změna vlastností materiálu (úzce související s jeho fázovou přeměnou), která se objevuje buď v určitém rozsahu teplot (tzv. plynulý termochromismus), nebo při jedné konkrétní teplotě (tzv. přechodová teplota). Tato fázová přeměna je prvního či druhého řádu a může být vratná či nevratná, v souladu s termodynamickými zákony. Termochromické vlastnosti vykazuje řada oxidů kovů ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , ...), případně jejich sulfidů [3].

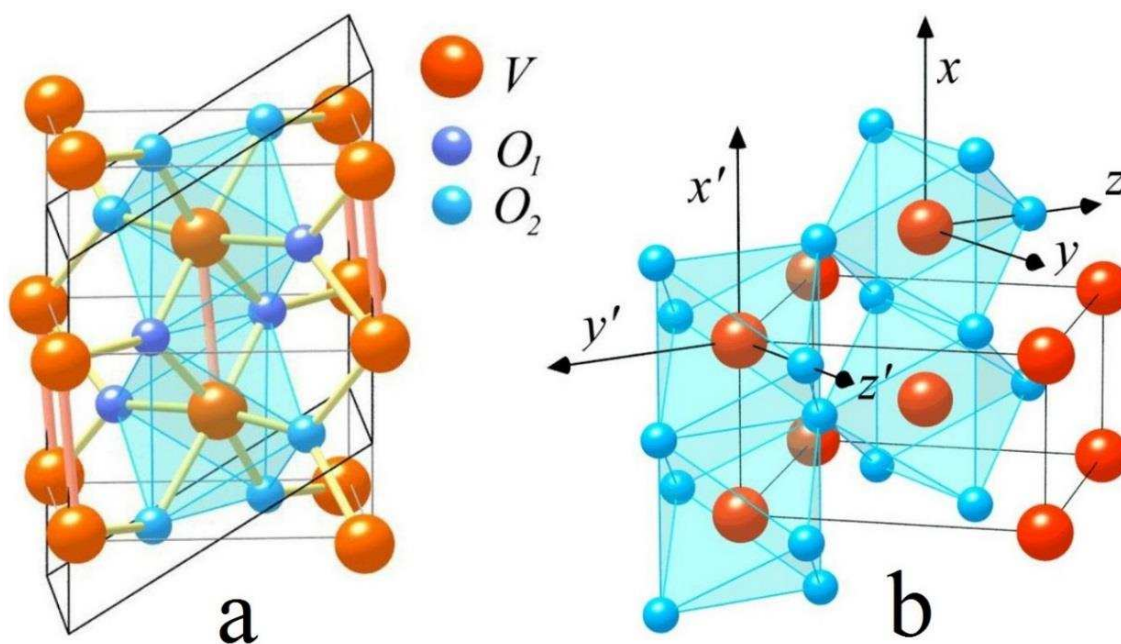
### 2.1.3 Struktura $\text{VO}_2$ a přechod polovodič-kov

Oxid vanadičitý je v současné době považován za nejvhodnější termochromický materiál pro výrobu povlaků inteligentních oken (tzv. „smart windows“), díky vhodné změně optických a elektrických vlastností se změnou teploty [4]. Čistý krystalický objemový materiál  $\text{VO}_2$  má přechodovou teplotu  $T_{\text{tr}} = 68^\circ\text{C}$ . Po dosažení této teploty dochází k fázové přeměně z nízkoteplotní struktury  $\text{VO}_2$  na strukturu vysokoteplotní [3].

Nízkoteplotní polovodičová fáze má monoklinickou mřížku s parametry  $a = 5,75 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,52 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,38 \text{ \AA}$  a  $\beta = 122,60^\circ$  (při  $25^\circ\text{C}$ ). Atomy vanadu tvoří v tomto případě

páry  $V^{4+} - V^{4+}$  se dvěma možnými vzdálenostmi  $V$  (0,265 nm a 0,312 nm). Tato mřížka je výsledkem zakřivení a zdvojnásobení velikosti vysokoteplotní fáze [3] a vykazuje nízkou reflektanci, společně s vysokou rezistivitou (existence zakázaného pásu) [4]. Vysokoteplotní fáze vykazuje kovové vlastnosti a má tetragonální mřížku [4]. Atomy vanadu jsou obklopeny kyslíkovými osmistěny se sdílenými hranami [3]. Typickými vlastnostmi tetragonální struktury jsou vysoká reflektance (především v infračervené oblasti) a elektrická vodivost. Mřížkové parametry nabývají hodnot  $a = 4,55 \text{ \AA}$  a  $c = 2,85 \text{ \AA}$  [4].

Obě mřížky jsou detailně znázorněny na Obr. 2.1. Proces fázové přeměny je plně reverzibilní a nedochází při něm téměř k žádné změně optických vlastností ve viditelném spektru. Obě formy  $VO_2$  však vykazují jistou pohltivost viditelného světla vzhledem k hnědožluté barvě tohoto materiálu [4].

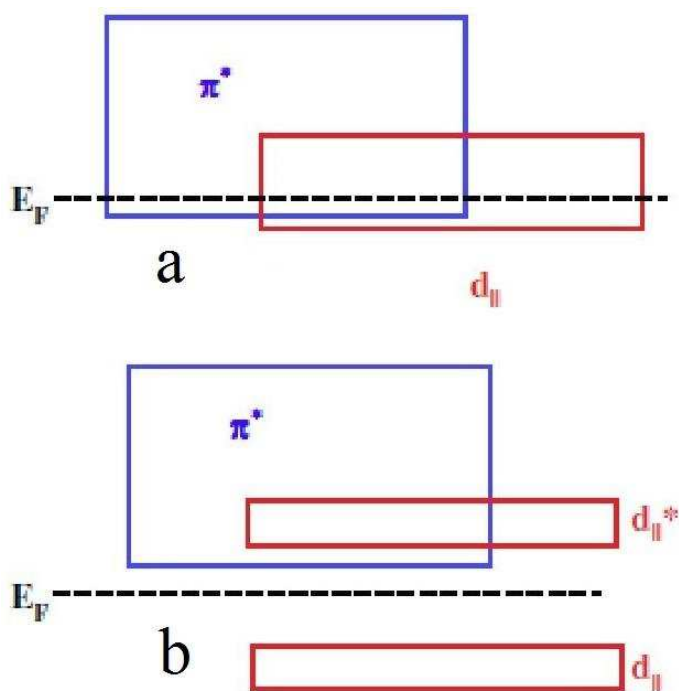


**Obr. 2.1:** Nízkoteplotní monoklinická fáze (a) a vysokoteplotní tetragonální fáze (b) [3]

Během fázové přeměny dochází k posunu rovin atomů vanadu s Millerovými indexy (100) o 0,043 nm paralelně se směrem (001). Tento přesun způsobuje rozrušení párů  $V^{4+} - V^{4+}$  a vede ke vzniku tetragonální fáze umožňující kovovou vodivost. Ačkoliv se přechodem mezi polovodičovým a kovovým stavem zabývalo již mnoho studií, není tento proces dosud zcela pochopen [4]. Nejlepším vysvětlením je molekulární orbitální teorie,

kteřou vytvořil Goodenough. Dle této teorie má VO<sub>2</sub> dva přechody – anti-feroelektrické a krystalografické rozrušení. Teploty, při kterých tyto přechody nastávají, jsou pro VO<sub>2</sub> shodné. Goodenough dospěl k závěru, že řídicí silou rozrušení je anti-feroelektrická složka nízkoteplotní monoklinické fáze VO<sub>2</sub>. Navíc bylo zjištěno, že přechodová teplota není řízena tepelnou excitací elektronů do anti-vazebných pásů, ale entropií vibračních stavů mřížky [3].

Na Obr. 2.2 je znázorněno schéma pásové struktury monoklinické a tetragonální fáze uprostřed s Fermiho hladinou  $E_F$ . V monoklinické fázi je mezi  $d_{||}$  orbitály energetická mezera způsobená překrytím  $d_{x^2 - y^2}$  atomových orbitalů ve vanadových párech. Tento jev se nemůže vyskytovat u fáze tetragonální, neboť zde páry V - V nejsou přítomny [4].

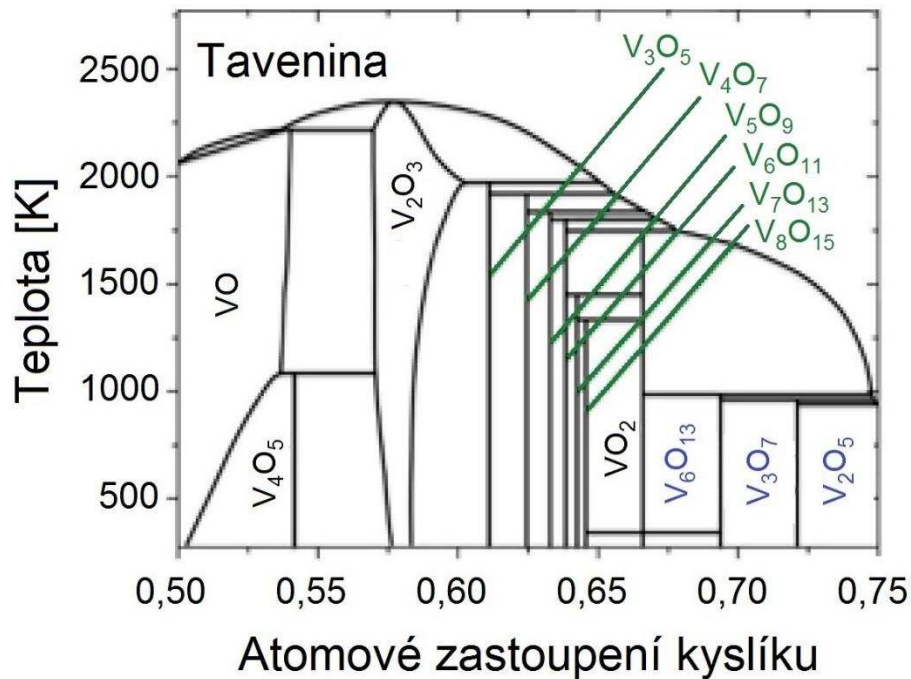


**Obr. 2.2:** Pásová struktura tetragonální (a) a monoklinické (b) fáze VO<sub>2</sub> [4]

Při změně nízkoteplotní fáze na fázi vysokoteplotní a naopak dochází u VO<sub>2</sub> k hysterznímu chování. Děje se tak, neboť některé části materiálu již přeměnou prošly, zatímco ostatní jsou ještě v původní fázi. Tento znak je typický pro přechody 1. řádu. Vlastnosti hysterzní smyčky, především její šířka, jsou velmi důležitými parametry konkrétního vzorku VO<sub>2</sub>, neboť výrazně ovlivňují jeho chování jako termochromického materiálu [4].

### 2.1.4 Syntéza VO<sub>2</sub>

Techniky tvorby tenkých vrstev a nanočástic VO<sub>2</sub> jsou v současné době předmětem velkého zájmu, díky čemuž prochází rychlým vývojem. Vanad má vysokou afinitu ke kyslíku, a je s ním proto schopný vytvořit mnoho různých sloučenin, ve kterých nabývá oxidačních čísel 2, 3, 4 a 5. Na rovnovážném diagramu V - O, uvedeném na Obr. 2.3, můžeme vidět 20 různých fází vanadu s kyslíkem. Problém syntézy VO<sub>2</sub> je tedy způsoben existencí mnoha různých oxidů v příslušných fázích (v závislosti na teplotě a atomovém zastoupení kyslíku) a především ve velmi úzké oblasti jeho vzniku. [1]

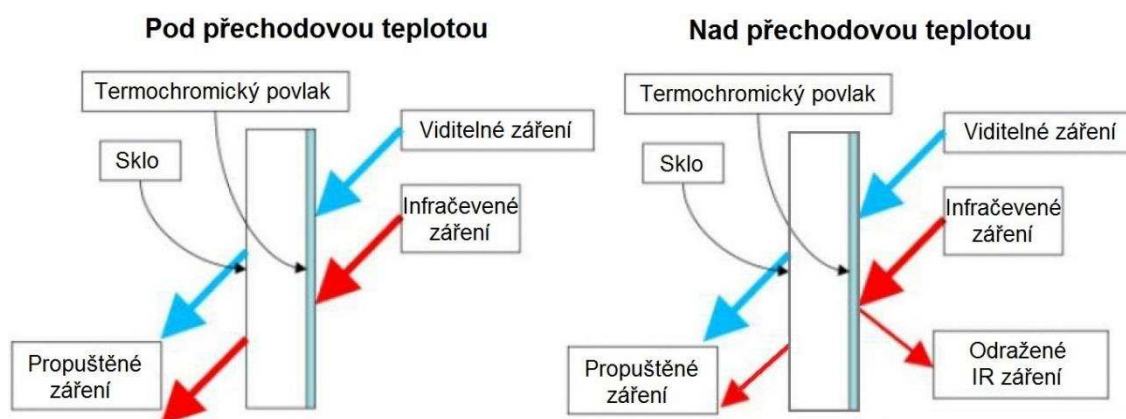


Obr. 2.3: Rovnovážený diagram V-O v závislosti na termodynamické teplotě a atomovém zastoupení kyslíku [1]

## 2.2 Aplikace VO2

### 2.2.1 Chytrá okna

Termochromické materiály mohou být aplikovány například na skla oken, kde budou regulovat množství procházejícího infračerveného záření skrz okno v závislosti na okolní teplotě. Takovýto termochromický nátěr může být velmi efektivním způsobem optimalizace teploty uvnitř budovy. Princip fungování termochromických oken, jeden z druhů tzv. „smart windows“, je znázorněn na Obr. 2.4 [4].



**Obr. 2.4:** Princip fungování termochromických „smart windows“ [4]

Pro teploty pod přechodovou teplotou, tj.  $T < T_{tr}$ , má termochromický materiál malou reflektanci, sluneční záření a tedy i teplo projde dovnitř budovy. V případě  $T > T_{tr}$  (nižší transmitance materiálu) bude část tepelné energie odražena. Výhodou této aplikace je vyšší množství prošlého tepla v zimě (nižší teplota okolí), resp. nižší množství v létě, což umožní snížit náklady na topení, resp. klimatizaci, a tím zvýšit ekologičnost budovy [4].

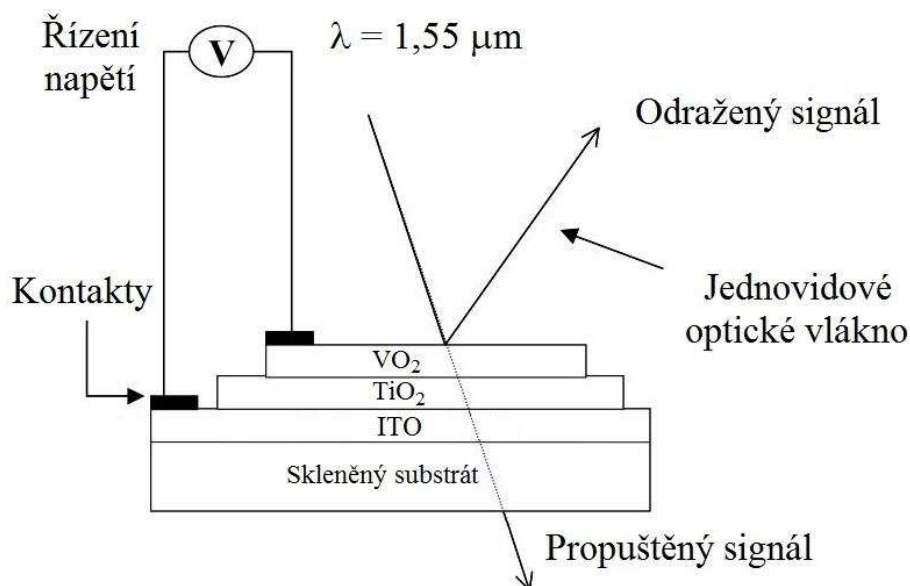
Pro aplikaci termochromických povlaků je nezbytné správně vyhodnotit jejich schopnost ušetřit energii (například pomocí modelování či různých simulací). První energetický model byl uskutečněn v softwaru Energy Plus v roce 2010 (Binions et al.) a umožnil předpovědět energetické úspory získané použitím termochromických nátěrů v nejrůznějších klimatických podmínkách. Zkoumán byl především vliv hystereze fázového přechodu a také účinek nanočásticemi zlata dopovaného VO<sub>2</sub> na energetickou efektivitu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo v teplých klimatických oblastech a u materiálů s nízkou přechodovou teplotou a úzkou hysterezní smyčkou. Spojením těchto 3 faktorů lze dosáhnout až 54% úspory energie oproti běžným oknům s dvojitým sklem [5].

K posouzení energetické šetrnosti různých oken vytvořil Ye et al. 3 speciální modely – perfektní okno pro zimu, perfektní okno pro léto a ideální okno schopné regulovat průchod infračerveného záření. Zavedl také index spotřeby energie jako poměr energetické spotřeby příslušného okna ke spotřebě okna ideálního. Dále bylo zjištěno, že k dosažení co největší energetické efektivity termochromických povlaků, je potřeba dosáhnout co nejvyšší modulace transmitance slunečního záření při fázovém přechodu. Naopak změna absorpce sluneční energie by měla být nulová [5].

Všechna výše uvedená zjištění jsou důležitá pro vylepšení chytrých oken na bázi VO<sub>2</sub>, neboť pomáhají pochopit principy řídicí přechod mezi polovodičovou a kovovou fází tohoto materiálu. K jeho úplnému porozumění je však potřeba ještě vynaložit velké úsilí, ať už ve formě nejrůznějších teoretických modelů či experimentů [5].

## 2.2.2 Elektrooptické přepínání

Jedním z možných způsobů využití VO<sub>2</sub> jsou elektrooptické převodníky. Ty se mohou skládat například z aktivní vrstvy VO<sub>2</sub>, průhledné a vodivé elektrody ze slitiny oxidu inditého a cínčitého (ITO – Indium Tin Oxide), ochranné vrstvy TiO<sub>2</sub> (pro vylepšení krystalických vlastností VO<sub>2</sub>) a skleněného substrátu. Nákres tohoto zařízení je na Obr. 2.5 [6].



**Obr. 2.5:** Schéma elektrooptického převodníku na bázi VO<sub>2</sub> [6]



Změna transmitance a reflektance záření výše zmíněného elektrooptického převodníku byla zaznamenána na vlnové délce  $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$  v závislosti na stejnosměrném napětí mezi ITO elektrodou a aktivní vrstvou VO<sub>2</sub>. Při zvýšení přiloženého napětí klesá transmitance a roste reflektance použitého VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/ITO materiálu. Přechodové napětí, definované jako napětí uprostřed přeměny materiálu z polovodičové do kovové fáze, má hodnotu 11,5 V. Přepínací charakteristiky mohou být optimalizovány změnou tloušťky jednotlivých vrstev (VO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> a ITO) [6].

Přepínání mezi polovodičovou a kovovou fází, jak již bylo naznačeno výše, je důsledkem změny přivedeného stejnosměrného napětí. Elektrický náboj začne přecházet z vrstvy TiO<sub>2</sub> do aktivní vrstvy VO<sub>2</sub>. Počet těchto vstřikovaných nosičů náboje je přímo úměrný přiloženému napětí. Ve VO<sub>2</sub> dojde ke zvýšení hustoty volných nábojů a k následnému zániku zakázaného pásu, začne se tedy chovat jako neprůhledný kov s vysokou reflektancí [6].

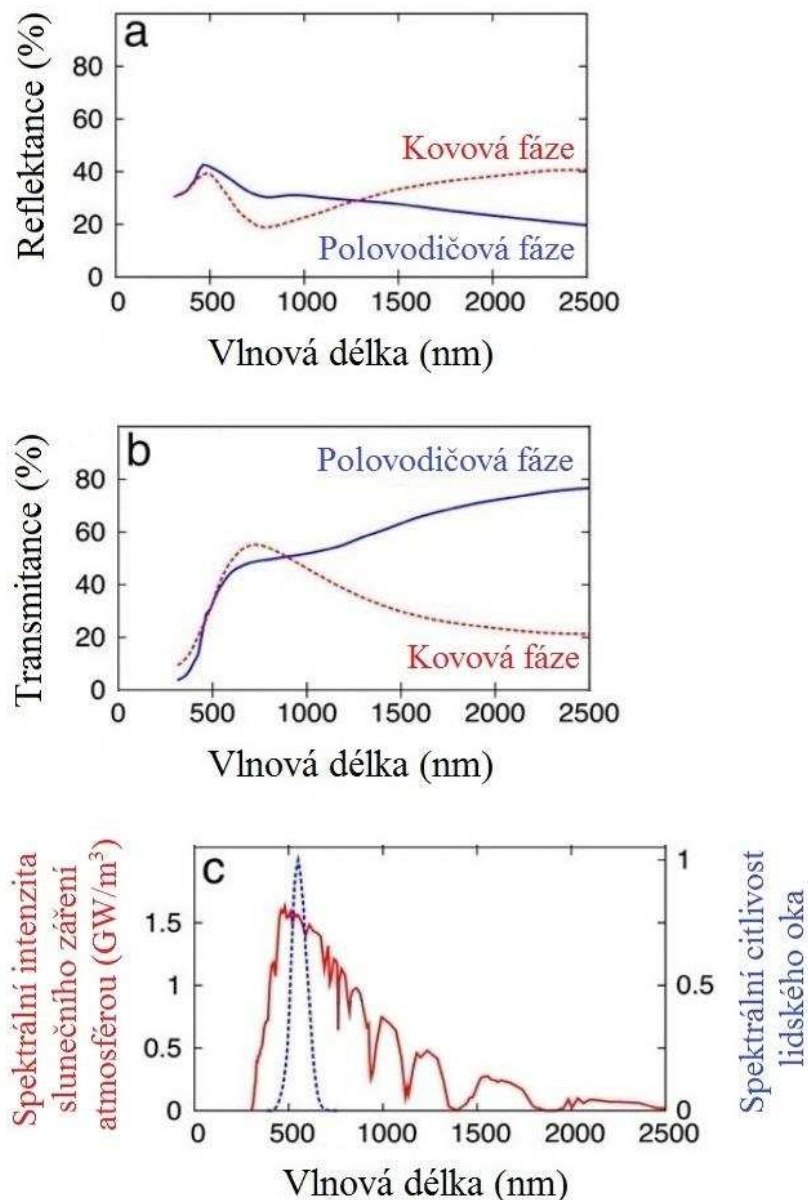
### **2.2.3 Pasivní chytré radiátory aneb sluneční štít pro vesmírná plavidla**

Na oběžné dráze jsou kosmické lodě vystaveny výrazným tepelným cyklům, které mohou zhoršit funkčnost těchto plavidel či zařízení umístěných na jejich palubě. Je tedy potřeba těmto negativním vlivům zabránit, a to například pomocí tzv. „passive smart radiators“. Pro fungování těchto chytrých radiátorů byly navrženy 3 možné způsoby řešení, mechanické žaluzie, elektrochromické povlaky a termochromické nátěry [6].

Pasivní chytré radiátory (PSRD) na bázi termochromických povlaků jsou nejekonomičtější řešením, neboť k jejich fungování nejsou potřebné žádné pohyblivé mechanické části ani elektrická energie. Další výhodou je, že termochromické materiály mohou být nanášeny přímo na hliníkový povrch vesmírného plavidla, což znamená zanedbatelné zvýšení jeho hmotnosti. Pro vytvoření slunečního štítu lze použít kaptonový substrát potažený vrstvou čistého VO<sub>2</sub> a VO<sub>2</sub> dopovaného kovy (Ti a W). Depozice se provádí při relativně nízkých teplotách (250 až 350 °C), což je v souladu s pásmem teplotní stability kaptonu [6].

### 2.3 Tři hlavní nedostatky a zároveň výzvy pro VO<sub>2</sub>

Jak již bylo zmíněno dříve, VO<sub>2</sub> je termochromickým materiálem s přechodovou teplotou  $T_{tr} \approx 68 \text{ }^\circ\text{C}$ , a tedy ne příliš vzdálenou od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při teplotách  $T < T_{tr}$  tvoří monoklinickou polovodičovou strukturu s téměř úplnou transmitancí pro infračervené záření a při  $T > T_{tr}$  se vyskytuje v tetragonální kovové fázi s vysokou reflektancí tohoto záření. Původně byl termochromismus pozorován na objemových vzorcích VO<sub>2</sub>, ale brzy poté bylo zjištěno, že danou vlastnost mají i tenké vrstvy tohoto materiálu [2].



**Obr. 2.6:** Závislost reflektance  $R$  (a), transmittance  $T$  (b) a  $\varphi_{lum}$  (spektrální citlivost lidského oka),  $\varphi_{sol}$  (spektrální intenzita slunečního záření atmosférou) (c) na vlnové délce [2]

Obr. 2.6 (a, b) znázorňuje charakteristické termochromické veličiny tenké vrstvy VO<sub>2</sub>, spektrální transmitanci  $T(\lambda)$  a spektrální reflektanci  $R(\lambda)$ . Tyto veličiny byly měřeny spektrofotometrií při 22 a 100 °C (tzn. při  $T < T_{tr}$  a  $T > T_{tr}$ ) pro 0,05 μm silnou vrstvu připravenou reaktivním stejnosměrným magnetronovým naprašováním. Je zřejmé, že pro krátké vlnové délky optické vlastnosti VO<sub>2</sub> téměř nezávisí na teplotě.

U infračerveného záření ( $\lambda > 1 \mu\text{m}$ ) je však reflektance pro  $T > T_{tr}$  vyšší než pro  $T < T_{tr}$ , což signalizuje přítomnost přechodu polovodič-kov. Obdobnou změnu můžeme pozorovat též pro transmitanci záření s  $\lambda > 1 \mu\text{m}$ . Na Obr. 2.6 (c) je vidět spektrální citlivost lidského oka  $\varphi_{lum}$  (nenulová hodnota v intervalu  $0,4 \mu\text{m} < \lambda < 0,7 \mu\text{m}$ ) společně s průběhem slunečního záření procházejícího atmosférou  $\varphi_{sol}$  měřeného na hladině moře (pro  $0,3 \mu\text{m} < \lambda < 3 \mu\text{m}$ ). Za povšimnutí stojí, že  $\varphi_{sol}$  silně klesá s rostoucí vlnovou délkou [2].

Integrací  $\varphi_{lum}$  a  $\varphi_{sol}$  přes příslušné vlnové délky dostáváme vztahy pro integrální citlivost lidského oka  $T_{lum}$  a integrální intenzitu slunečního záření atmosférou  $T_{sol}$

$$T_{lum}(T) = \frac{\int_{400}^{700} \varphi_{lum}(\lambda) \varphi_{sol}(\lambda) T(\lambda, T_m) d\lambda}{\int_{400}^{700} \varphi_{lum}(\lambda) \varphi_{sol}(\lambda) d\lambda} \quad (2.1)$$

$$T_{sol}(T) = \frac{\int_{300}^{2500} \varphi_{sol}(\lambda) T(\lambda, T_m) d\lambda}{\int_{300}^{2500} \varphi_{sol}(\lambda) d\lambda} \quad (2.2)$$

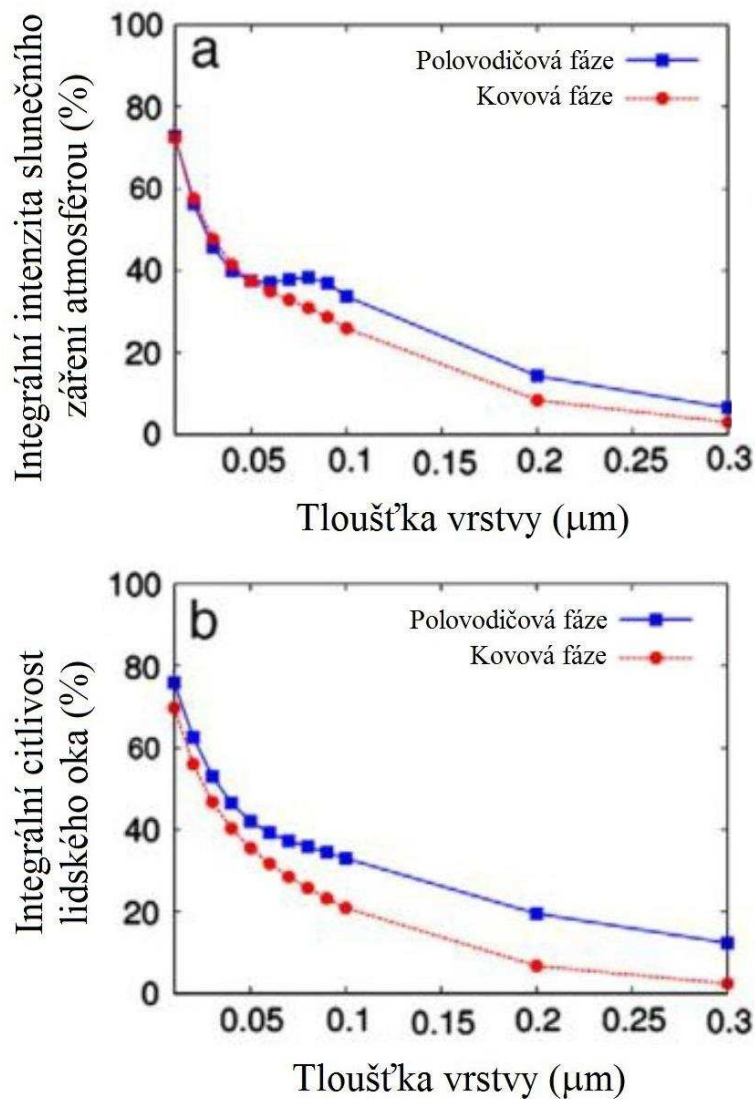
kde  $T_m$  je teplota měření [7].

Na Obr. 2.7 je uveden průběh velikosti  $T_{lum}$ , resp.  $T_{sol}$  jako funkce  $T_{lum}(T, t)$ , resp.  $T_{sol}(T, t)$ , kde  $t$  je tloušťka vrstvy VO<sub>2</sub>. Z tohoto obrázku plynou 2 faktory, které brání efektivní aplikaci VO<sub>2</sub> jako termochromického materiálu:

1. změna transmitance slunečního záření  $\Delta T_{sol} \equiv T_{sol}(T < T_{tr}) - T_{sol}(T > T_{tr})$  není větší než  $\sim 10 \%$ ,
2.  $T_{lum}$  není větší než  $\sim 40 \%$ , což je příliš málo pro většinu aplikací (např. „smart windows“).

Posledním problémem je příliš vysoká přechodová teplota:

3.  $T_{tr} \approx 68 \text{ °C}$  pro objemový materiál.

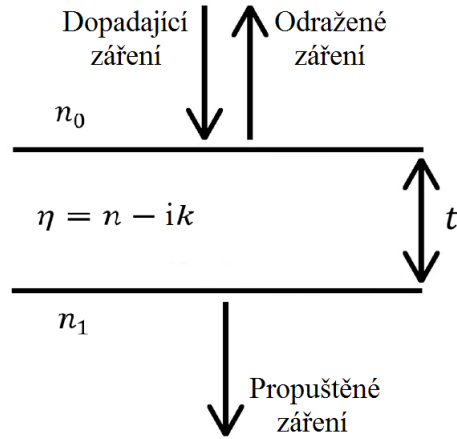


**Obr. 2.7:** Závislost veličin  $T_{\text{lum}}$  (integrální citlivost lidského oka) (a) a  $T_{\text{sol}}$  (integrální intenzita slunečního záření atmosférou) (b) na tloušťce vrstvy pro obě fáze  $\text{VO}_2$  [2]

Výše zmíněné tři body představují výzvy, kterých musí být dosaženo pro úspěšné používání  $\text{VO}_2$  v oblasti termochromických povlaků oken. Materiál musí být tedy modifikován tak, aby  $\Delta T_{\text{sol}} \gg 10\%$ ,  $T_{\text{lum}} \gg 40\%$  a  $T_{\text{tr}} \approx 25\text{ }^\circ\text{C}$  [2].

## 2.4 Antireflexní vrstva

Na Obr. 2.8 je znázorněna tenká vrstva s komplexním indexem lomu  $\eta = n - ik$ , kde  $k$  je extinkční koeficient. Tuto vrstvu z obou stran obklopují průhledná prostředí s indexy lomu  $n_0$  a  $n_1$  [8].



**Obr. 2.8:** Reflektance a transmitance světla na tenké vrstvě [8]

V případě světla o jednotkové velikosti amplitudy dopadajícího pod úhlem  $90^\circ$  je amplituda prošlé části vlny dána vztahem

$$A = \frac{t_1 t_2 \cdot e^{-\frac{2\pi i \cdot \eta \cdot t}{\lambda}}}{1 + r_1 r_2 \cdot e^{-\frac{4\pi i \cdot \eta \cdot t}{\lambda}}} \quad (2.3)$$

kde  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  jsou transmisní a reflektanční koeficienty na obou rozhraních a  $t$  je tloušťka vrstvy. Transmitanci tenké vrstvy lze popsat vztahem

$$T = \frac{n_1}{n_0} |A|^2 \quad (2.4)$$

Pokud je absorpce světla slabá, a platí tedy  $k^2 \ll (n - n_0)^2$  a zároveň  $k^2 \ll (n - n_1)^2$  lze extinkční koeficient zanedbat. Po dosazení vztahu (2.3) do (2.4) a vyjádření všech optických koeficientů (včetně použití vztahu  $\eta = n$  z důvodu nepatrné velikosti  $k$ ) dostáváme pro transmitanci vztah ve tvaru

$$T = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{C_1^2 + C_2^2 \alpha^2 + 2C_1 C_2 \cdot \alpha \cos\left(\frac{4\pi \cdot n}{\lambda} \cdot t\right)} \quad (2.5)$$

kde  $C_1 = (n + n_0)(n_1 + n)$ ,  $C_2 = (n - n_0)(n_1 - n)$  a

$$\alpha = e^{-\frac{4\pi \cdot k}{\lambda} t} = e^{-K \cdot t} \quad (2.6)$$

kde  $K$  je absorpční koeficient tenké vrstvy.

Maxima a minima transmittance vyjádřené vztahem (2.5) se dosahuje, pokud je splněna podmínka

$$\frac{4\pi \cdot n}{\lambda} \cdot t = m \cdot \pi \quad (2.7)$$

kde  $m$  je číslo interferenčního řádu. Vyjádřením tloušťky tenké vrstvy z (2.7) dostáváme

$$t = m \cdot \frac{\lambda}{4n(\lambda)} \quad (2.8)$$

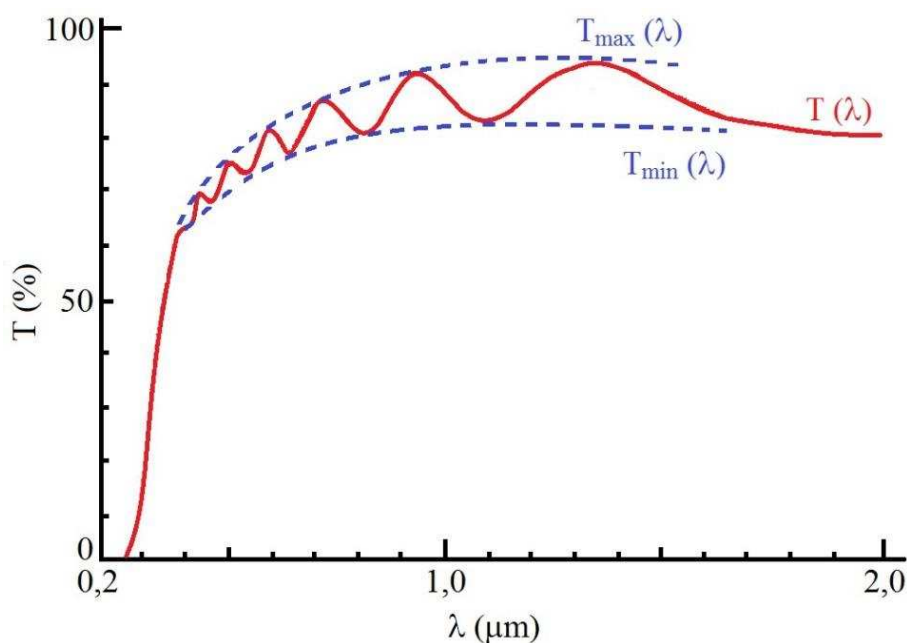
kde  $n(\lambda)$  vyjadřuje závislost indexu lomu materiálu na vlnové délce dopadajícího záření [8].

Za předpokladu  $n_0 < n < n_1$ , a tedy  $C_2 > 0$  (odpovídá antireflexní vrstvě  $\text{SiO}_2$  na polovodičovém substrátu  $\text{VO}_2$ ) jsou hodnoty maxima a minima transmittance dány vztahy

$$T_{\max} = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{(C_1 - C_2\alpha)^2} \quad (2.9)$$

$$T_{\min} = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{(C_1 + C_2\alpha)^2} \quad (2.10)$$

$T_{\max}$  a  $T_{\min}$  jsou spojité funkce  $\lambda$ , neboť  $n = n(\lambda)$  a zároveň  $\alpha = \alpha(\lambda)$ , a tvoří horní a dolní obálku maxim a minim transmissního spektra znázorněného na Obr. 2.9 [8].



**Obr. 2.9:** Transmisní spektrum tenké vrstvy v závislosti na vlnové délce dopadajícího světla (příklad pro  $\text{SnO}_2$  s tloušťkou  $t = 0,9 \mu\text{m}$ ) [8]

Dále vypočteme, jak volit index lomu antireflexní vrstvy tak, abychom dosáhli maximální transmittance. Uvažujme antireflexní vrstvu s indexem lomu  $n$  na substrátu s indexem lomu  $n_1$ , na kterou bude dopadat světlo ze vzduchu, a tedy  $n_0 = 1$  (pro jednoduchost opět položíme extinkční koeficient  $k = 0$ ).  $T_{\max}$  může nabývat nejvýše hodnoty 1 (100% transmittance), položme proto  $T_{\max} = 1$ . Aplikací všech výše uvedených podmínek na vztah (2.9) a dosazením koeficientů  $C_1 = (n + 1)(n_1 + n)$  a  $C_2 = (n - 1)(n_1 - n)$  dostáváme

$$1 = \frac{16n_1n^2}{(C_1 - C_2)^2} \Rightarrow 16n_1n^2 = (C_1 - C_2)^2 \Rightarrow 16n_1n^2 = (2n^2 + 2n_1)^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 4n_1n^2 = n^4 + 2n_1n^2 + n_1^2 \Rightarrow 0 = n^4 - 2n_1n^2 + n_1^2 \Rightarrow 0 = (n^2 - n_1)^2$$

A po úpravě

$$n = \sqrt{n_1} \quad (2.11)$$

Index lomu  $VO_2$  pro vlnovou délku 550 nm (oblast nejvyšší citlivosti lidského oka) je roven 3,2 [7]. Po dosazení této hodnoty do (2.11) získáme velikost ideálního indexu lomu antireflexní vrstvy (pro  $k = 0$ ), tedy  $n = 1,8$ . Důležité je také splnění interferenční podmínky (abychom se nacházeli na horní obálce reprezentované  $T_{\max}$ ), která je vyjádřena vztahem (2.8) [8].

## 2.5 Magnetronové naprašování

Při klasickém naprašování je terč (katoda) bombardován vysokoenergetickými ionty vznikajícími v plazmatu doutnavého výboje umístěného před terčem. Tento proces je charakterizován odprašováním atomů terče, které pak mohou kondenzovat na substrátu ve formě tenké vrstvy. V důsledku bombardování terče ionty jsou z jeho povrchu emitovány sekundární elektrony, které pomáhají udržovat zapálené plazma. Klasické naprašování má však řadu nedostatků – nízká depoziční rychlost, nízká ionizace plazmatu a přílišné zahřívání substrátu. K odstranění těchto problémů bylo vyvinuto magnetronové naprašování a později též tzv. nevyvážené magnetronové naprašování [9].

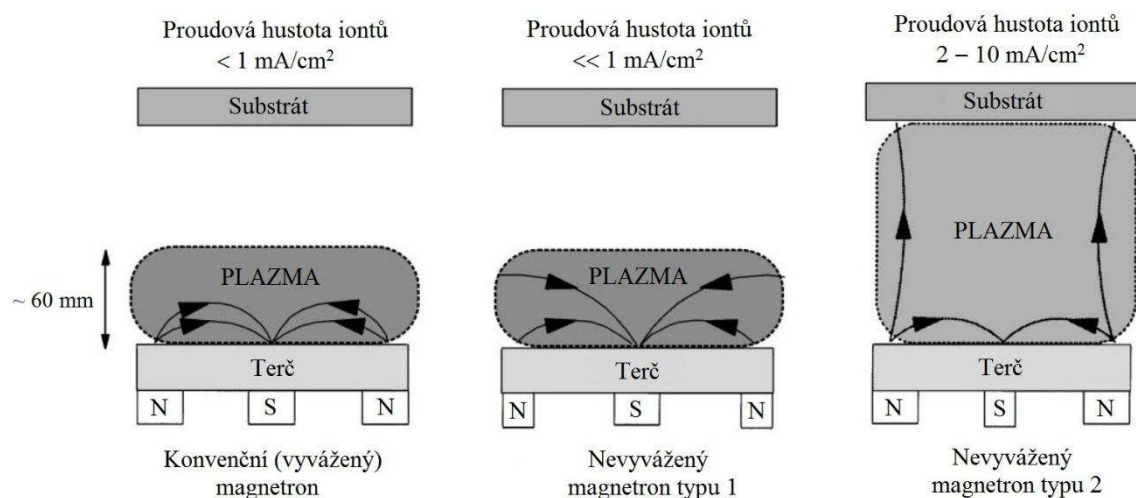
Použitím magnetronů dochází ke vzniku magnetického pole, které umožňuje usměrňovat pohyb elektronů v blízkosti terče. Základem magnetronu je silný prstencový magnet, jehož jeden pól je v centrální ose terče a druhý na jeho vnější hraně. Udržování elektronů v blízkosti terče několikanásobně prodlužuje jejich dráhu, a tím významně zvyšuje pravděpodobnost ionizačních srážek s atomy. Důsledkem této ionizační efektivity je vyšší hustota plazmatu v oblasti terče, což vede ke zvýšenému bombardování terče ionty, a tedy vyšší rychlosti naprašování. Další výhodou magnetronového naprašování je možnost snížení tlaku potřebného pro udržování doutnavého výboje ( $10^{-2}$  mbar oproti  $10^{-3}$  mbar) a také snížení provozního napětí [9].

Klasický tzv. konvenční magnetron (CM) se co se týče vzhledu od nevyváženého magnetronu (UM) příliš neliší. Zásadní rozdíl je však ve způsobu jejich fungování. V případě konvenčního magnetronu je husté plazma lokalizováno v oblasti terče (do vzdálenosti 60 mm od jeho povrchu). Vrstvy, které porostou na substrátu umístěném v tomto prostoru, budou tedy soustavně bombardovány ionty, což značně ovlivní jejich strukturu a vlastnosti. Pokud se však substrát bude nacházet vně výše zmíněné oblasti, nebude proud na něj tekoucí (v důsledku nízké hustoty plazmatu) dostatečný, a nedojde tedy k ovlivnění struktury tenké vrstvy. energii bombardujících iontů lze zvýšit přivedením záporného předpětí na substrát, což představuje s ohledem na průmyslovou výrobu jistou překážku. Navíc může tento přístup vést ke vzniku defektů na deponované vrstvě [9].

Existují dva typy nevyvážených magnetronů, které se liší silou jednotlivých magnetických pólů. Nevyvážený magnetron typu 1 má centrální pól magnetronového prstence zesílen oproti pólu vnějšímu. Magnetické indukční čáry směřují na stěny



komory, a nedochází tedy ke zvýšení hustoty plazmatu v okolí substrátu. Z tohoto důvodu se magnetron typu 1 příliš nepoužívá. Nevyvážený magnetron typu 2 má na vnější straně silnější magnetický pól než na straně vnitřní. V důsledku této nerovnováhy nejsou všechny magnetické indukční čáry uzavřeny uvnitř magnetronu, ale některé směřují k substrátu, což vyvolá rozšíření plazmatu tímto směrem. Díky přítomnosti plazmatu v celé oblasti mezi terčem a substrátem lze dosáhnout vysokých iontových proudů i bez přivedení záporného předpětí na substrát. Porovnání vlivu jednotlivých magnetronů na oblast výskytu plazmatu je na Obr. 2.10 [9].



**Obr. 2.10:** Schéma vyváženého a nevyváženého magnetronu (typu 1 a typu 2) [9]

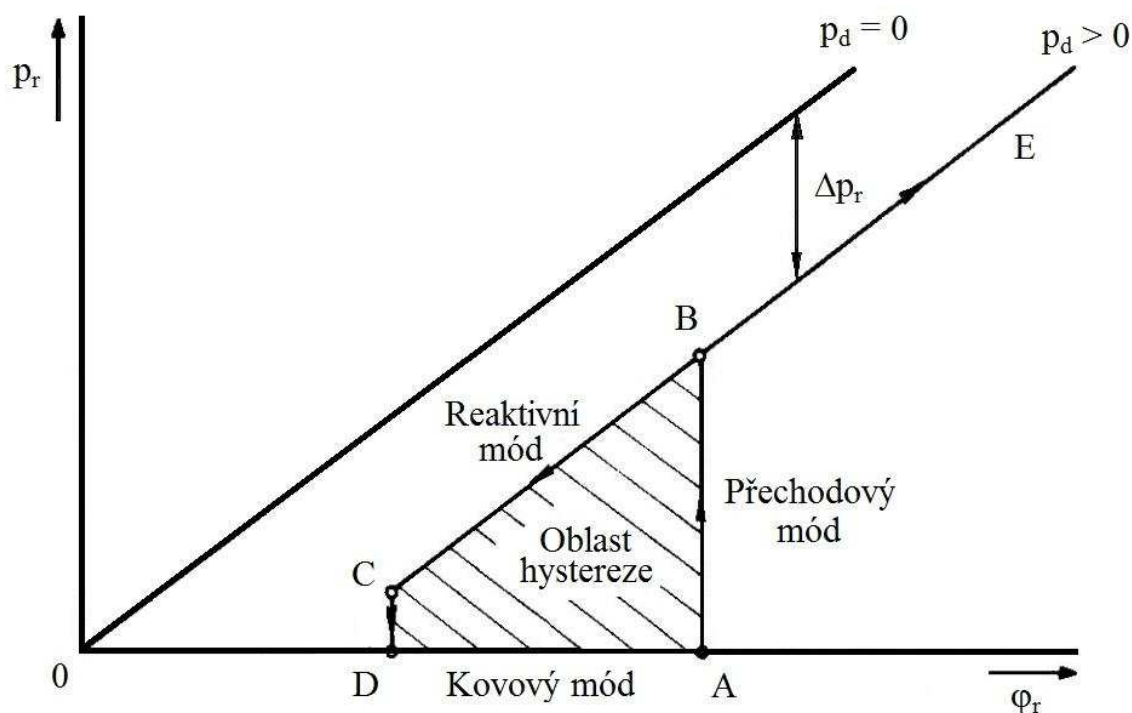
### 2.5.1 Reaktivní naprašování

Reaktivní naprašování je proces, při kterém dochází ke slučování materiálu odprášeného z terče s plynem záměrně přidaným do naprašovací komory. Příkladem může být reakce kyslíku s rozprášeným hliníkem za vzniku oxidu hlinitého či dusíku s titanem za vzniku nitridu titanu. Tento způsob naprašování vznikl v 50. letech 19. století kvůli depozici Ta-N vrstev pro integrované obvody. Dnes se hojně využívá v průmyslu ke tvorbě speciálních povlaků architektonických skel, řezných nástrojů, mikroelektronických přístrojů (ochranné a odporové vrstvy), předních skel a zpětných zrcátek automobilů či k vytváření transparentních vodivých oxidů [10].

Pracovní plyn přiváděný do depoziční komory reaguje nejen s odprášeným materiálem, ale také se stěnami této komory a s rozprašovaným terčem, jehož povrch se tak pokrývá vrstvou chemické sloučeniny (tzv. „otrávení“ terče). Jediným místem, které zůstává v kovovém módu „čisté“, je tzv. „racetrack“ (hlavní oblast naprašování). Pokud je výše

zmíněná sloučenina nevodivá, akumuluje se na ní v důsledku interakce s okolním plazmatem (elektrony, ionty) elektrický náboj. Tato izolační vrstva se tedy chová jako rovinný kondenzátor, jehož jedna elektroda je samotný povrch terče. Při vybíjení vytvořeného potenciálu dochází ke vzniku lokálního výboje, tzv. mikrooblouku, který může poškodit terč či negativním způsobem ovlivnit vznikající vrstvu. Závažnost tohoto problému se ukazuje především při použití systému HiPIMS, kde je depozice prováděna při vyšších proudech [11].

Dalším nedostatkem této metody je efekt hystereze. Při přípravě tenkých vrstev pomocí reaktivního naprašování je parciální tlak reaktivního plynu  $p_r$  v atmosféře doutnavého výboje často nejednoznačnou funkcí průtoku  $\varphi_r$  tohoto plynu, a dochází tedy ke vzniku hysterezní smyčky (viz Obr. 2.11) [12].



**Obr. 2.11:** Závislost parciálního tlaku reaktivního plynu  $p_r$  na jeho průtoku  $\varphi_r$  bez výboje ( $p_d = 0$ ) a s výbojem ( $p_d > 0$ ) [12]

Během reaktivního naprašování je plyn proudící do depoziční komory odstraňován dvěma způsoby:

1. reakcí s odprášeným materiálem,
2. odčerpáváním pomocí vývěv.

Rovnovážný stav mezi přítokem tohoto plynu a výše zmíněnými procesy lze popsat následujícím vztahem

$$\varphi_r = p_r S_r + \varphi_r^s \quad (2.12)$$

kde  $\varphi_r$  je průtok reaktivních plynů,  $p_r$  je parciální tlak těchto plynů,  $S_r$  je čerpací rychlost systému vývěv a  $\varphi_r^s$  je tok plynů reagujících s odprašeným materiálem terče [12].

Hodnota  $\varphi_r^s$ , závisí na mnoha parametrech naprašovacího procesu –  $p_r$ ,  $\varphi_r$ , teplota a celkový tlak v depoziční komoře, výbojový proud a napětí či geometrie depoziční komory. Závislost  $\varphi_r^s$  na  $p_r$  se pro určitý interval tlaků může snížit, neboť nárůst pokrytí povrchu terče sloučeninou může způsobit pokles rozprašovacího výtěžku materiálu terče. Tento fakt je hlavní příčinou vzniku hystereze. Rovnice (2.12) vyjadřuje vztah mezi průtokem reaktivních plynů do depoziční komory  $\varphi_r$  a celkovou rychlostí odčerpávání reaktivního plynu  $p_r S_r + \varphi_r^s(p_r)$ . Jednoduchá analýza stability této rovnice ukazuje, že pokud je derivace

$$\frac{d}{dp_r} \varphi_r = S_r + \frac{d\varphi_r^s}{dp_r} \quad (2.13)$$

kladná, potom je řešení rovnice (2.12) stabilní. V opačném případě je tento systém nestabilní [12].

Pomocí výše zmíněné analýzy bylo též zjištěno, že vzniku hysterezní smyčky se lze zcela vyhnout za předpokladu, že

$$S_r > S_c \quad (2.14)$$

kde  $S_c$  je kritická čerpací rychlost definovaná vztahem

$$S_c = \left( -\frac{d\varphi_r^s}{dp_r} \right)_{\max} \quad (2.15)$$

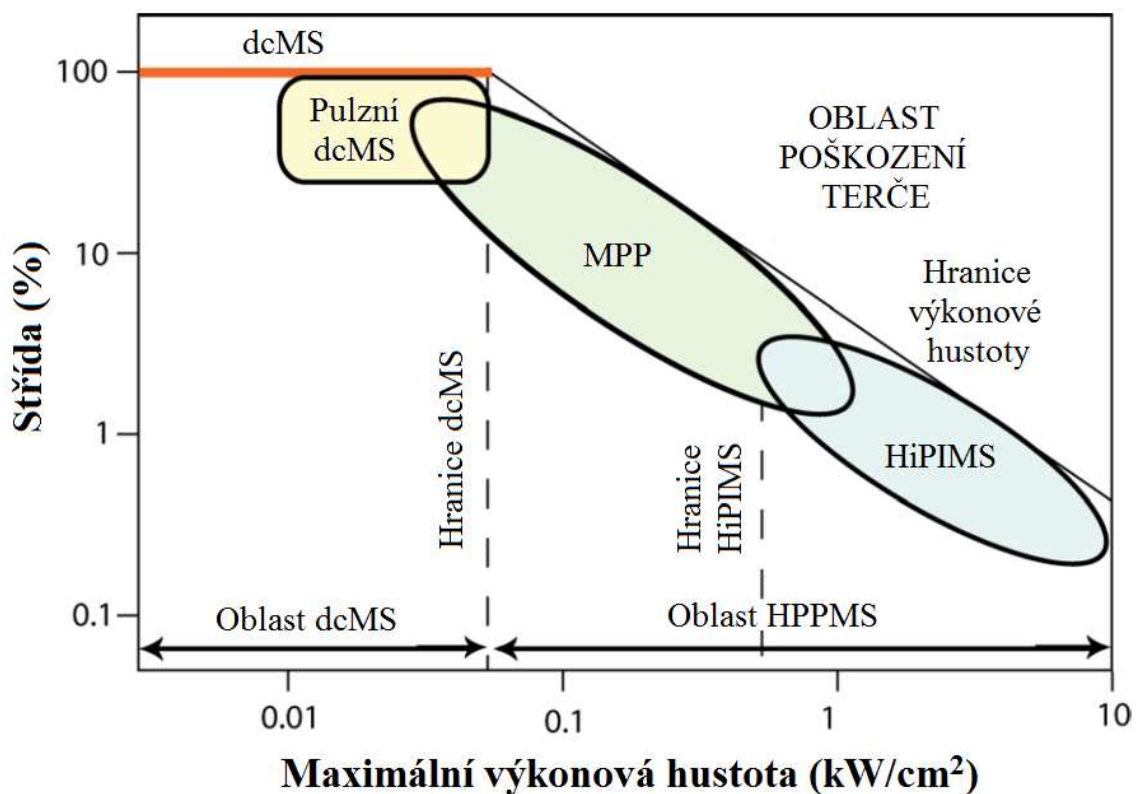
### 2.5.2 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS)

HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) je poměrně mladá PVD (Physical Vapor Deposition) metoda fungující na principu vysokovýkonového unipolárního pulzu nízké frekvence a střídý přivedeného na terč (katodu) [13]. Díky vysoké výkonové hustotě dochází ke vzniku velmi hustého plazmatu s vysokým stupněm ionizace rozprašených atomů [14]. Výhodou HiPIMS je mimo jiné i to, že k jeho aplikaci lze (kromě speciálního zdroje napájení) použít vybavení pro klasické magnetronové

naprašování, a proto může být tato metoda relativně snadno zavedena do průmyslové výroby [13].

Změnou depozičních parametrů při magnetronovém naprašování lze modulovat energii přenášenou na substrát, a tím ovlivňovat vlastnosti vznikající vrstvy. Nejčastějším způsobem přenosu energie je bombardování substrátu ionty. Během tohoto procesu je rozhraní plazma-tenká vrstva ovlivňováno jejich vlastnostmi (především energií, tokem a úhlem dopadu). Tyto parametry určují efektivitu přenosu hybnosti na atomy rostoucí vrstvy, a mají tedy vliv na její mikrostrukturu, která určuje mechanické, optické a elektrické vlastnosti [15].

Na Obr. 2.12 je znázorněno porovnání různých pulzních výbojů v závislosti na maximální výkonové hustotě ve špičce  $p_t$  a na střídě (podíl času, ve kterém probíhá pulz a délky příslušné periody) [13].



**Obr. 2.12:** *Názvosloví pulzních výbojů v závislosti na maximální výkonové hustotě ve špičce  $p_t$  a na střídě [13]*

Na Obr. 2.12 je mezní hodnota výkonové hustoty oddělující jednotlivé naprašovací metody definována jako  $p_t \equiv 0,05 \text{ kW/cm}^2$ . Pod touto hodnotou probíhá tzv. stejnosměrné magnetronové naprašování (dcMS), které zahrnuje nesymetrické

bipolární pulzní výboje se středním frekvenčním rozsahem 10 – 250 kHz vhodné pro klasické reaktivní naprašování. V případě vyšší  $p_t$  se jedná o tzv. HPPMS metody (High Power Pulsed Magnetron Sputtering), u kterých musí být vysoký pulzní výkon kompenzován nižší střídou. Pro obdélníkové pulzy je hranice výkonové hustoty znázorněna na Obr. 2.12 [13].

Konkrétně pro HiPIMS jsou obvykle používány tyto parametry:

- katodové napětí v rozsahu 500 – 2000 V,
- proudová hustota na terč (katodu) až do 3 – 4 A/cm<sup>2</sup>,
- maximální výkonová hustota ve špičce v rozsahu 0,5 – 10 kW/cm<sup>2</sup>,
- frekvence 20 – 5000 Hz
- a střída v rozsahu 0,5 – 5 %.

Ačkoli je pulzní výkon HiPIMS o dva až tři řády větší než výkon klasického dcMS, průměrný výkon zůstává pro obě tyto metody stejný [13].

Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování se často používá při přípravě opticky transparentních nevodivých oxidů kovů (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub> a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), termochromických vrstev VO<sub>2</sub> a opticky transparentních vodivých oxidů (TCO) jako je například InSnO, hliníkem dopovaný ZnO či RuO<sub>2</sub>. Důvodem využití HiPIMS pro výrobu tenkých vrstev výše zmíněných oxidů je jejich vyšší densifikace a index lomu společně s nižší drsností povrchu v porovnání s klasickým dcMS [14].

V důsledku přivedení reaktivního plynu do depoziční komory při reaktivním HiPIMS dochází k pokrývání terče vznikající sloučeninou (tzv. „chemisorpce“) a včleňování částic reaktivního plynu do jeho podpovrchových vrstev. Odprašování částic ze zcela pokrytého terče (tzv. sloučeninový mód) umožňuje růst vrstev s požadovanou stechiometrií, tedy vrstev s dostatečným začleněním atomů reaktivního plynu. Depoziční rychlost je (v porovnání se základním kovovým módem) ale velmi nízká [15].

Vznik takto stechiometrických vrstev s relativně vysokou rychlostí depozice je umožněn v tzv. přechodovém (tranzitním) režimu mezi kovovým a sloučeninovým módem. Navíc v případě vrstvy, jejíž kombinace atomů může tvořit různé fáze s odlišnými stechiometriemi, je pro danou stechiometrii nutný určitý poměr dopadajících částic reaktivního plynu a odprašených částic terče na substrát (například vrstvy VO<sub>2</sub>). Velmi často je tohoto poměru možné dosáhnout pouze v přechodovém módu, který je ale

převážně nestabilní. Je tedy nutné vytvořit zpětnovazební systém, který by kontroloval stupeň pokrytí terče, a tím zvýšil stabilitu tranzitního režimu [15].

### 2.5.3 Zpětnovazební systém RGFC

Navzdory mnoha úspěšným depozicím provedeným pomocí HiPIMS má tento systém stále několik zásadních nedostatků. Těmi jsou především vznik mikrooblouků na povrchu terče při reaktivním naprašování s vysokou výkonovou hustotou (převážně pro napěťové pulzy delší než 40  $\mu\text{s}$ ) a dosahování poměrně nízkých depozicičních rychlostí. Abychom se těmto problémům vyhnuli, bylo vytvořeno J. Vlčkem et al. [14] řízení průtoku reaktivního plynu (RGFC). Toto řízení je schopno podpořit depozici stechiometrických vrstev v přechodové oblasti mezi kovovým a sloučeninovým módem, a tím plně využít všechny přednosti vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování kterými jsou:

1. zvýšená depoziciční rychlost v důsledku intenzivního odprašování atomů z terče,
2. lepší adheze atomů reaktivního plynu proudícího na substrát díky velmi vysokému stupni disociace jeho molekul,
3. snížení toku částic reaktivního plynu na terč a zvýšení toku na substrát vlivem silného rozředění plynu před terčem (tzv. „sputtering wind“),
4. strukturální změny a zhutnění rostoucí vrstvy bez nutnosti přivést předpětí na substrát z důvodu proudění vysokoenergetických iontů na danou tenkou vrstvu.

Výhodou RGFC řízení je, že nevyžaduje žádná přídavná měřicí ani kontrolní zařízení (jako je například monitorovací systém pro emisivitu plazmatu, hmotnostní spektrometr či Lambda senzor) a je použitelné pro všechny typy magnetronového naprašování [14].

### **3 Cíle bakalářské práce**

1. Seznámit se s problematikou a současným stavem vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování se zaměřením na reaktivní depozici vrstev oxidů vanadu.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu a analýzu tenkých vrstev na Katedře fyziky.
3. Provést pod dohledem přípravu vybrané série vrstev a jejich charakterizaci.
4. Kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry magnetronového výboje a vlastnostmi připravených vrstev.

## 4 Experimentální zařízení

### 4.1 Depoziční systém

Veškeré vzorky potřebné pro úspěšné vypracování této bakalářské práce byly připraveny na KFY ZČU pomocí ATC 2200-V Sputter System společnosti AJA International, Inc. (viz Obr. 4.1). Tento systém byl speciálně upraven pro potřeby vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování a skládá se ze tří hlavních částí – vysokovýkonový zdroj napětí, vakuová aparatura a řídicí systém.



**Obr. 4.1:** ATC 2200-V Sputter System společnosti AJA International, Inc.

#### 4.1.1 Vysokovýkonový zdroj

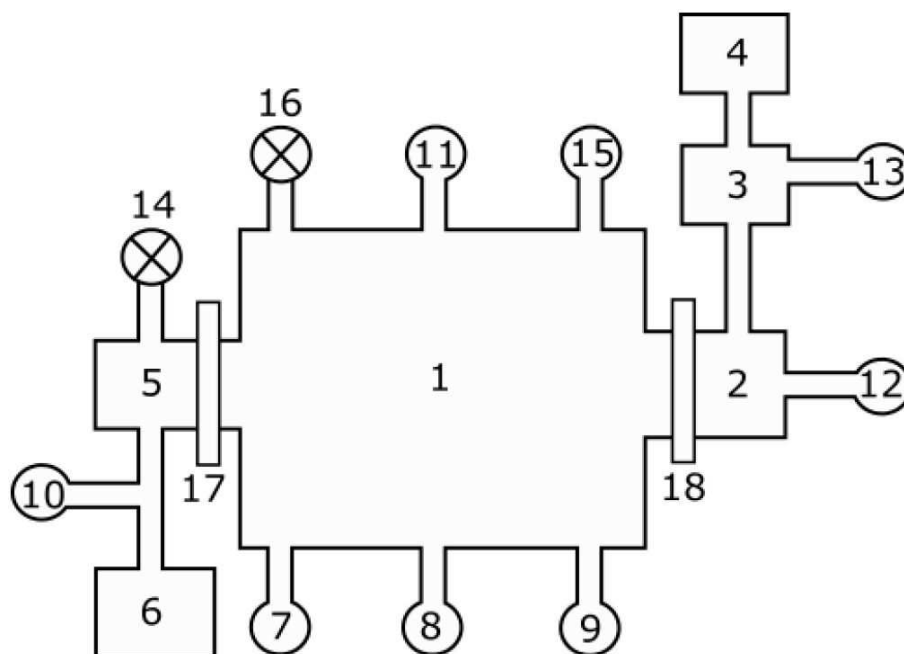
Použitým zdrojem napětí byl vysokovýkonový zdroj TruPlasma Highpulse 4002 společnosti Hüttinger Elektronik navržený především pro generování plazmatu velmi vysoké hustoty. Tento zdroj se skládá ze stejnosměrné nabíjecí jednotky, vysokovýkonového pulzního generátoru (jehož parametry jsou uvedeny v Tab. 4.1) a nízkovýkonového adaptéru. Generátor je také vybaven detektorem mikrooblouků a ochranným polovodičovým přepínačem pro případ překročení mezní hodnoty výstupního proudu v pulzu. Pro lepší řízení jednotlivých pulzních parametrů byl zdroj pomocí analogových a digitálních vstupů propojen s kontrolní jednotkou.



**Tab. 4.1:** Parametry vysokovýkonového pulzního generátoru

Výstupní napětí	2 000 V
Výstupní proud	1 000 A
Maximální pulzní výkon	10 000 W
Frekvence	2 – 500 Hz
Délka pulzu	1 – 200 $\mu$ s
Kapacita	125 $\mu$ F

#### 4.1.2 Vakuová aparatura



**Obr. 4.2:** Schéma vakuové aparatury

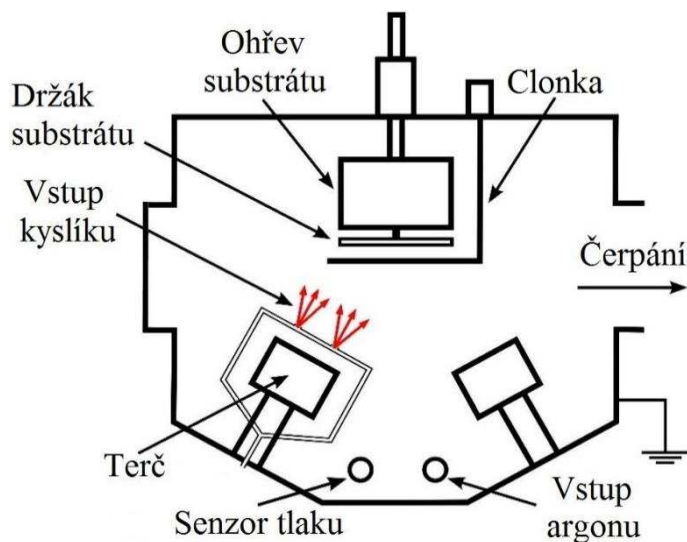
(1) depoziční komora, (2) „load-lock“, (3) turbomolekulární vývěva HiPace 80, (4) membránová vývěva, (5) turbomolekulární vývěva HiPace 1200, (6) Rootsova vývěva, (7) kapacitní manometr BARATRON, (8) Piraniho měrka, (9) Bayard-Alpertův ionizační manometr, (10) a (12) měrky QuadMag 974, (11) vstup pracovního plynu, (13) vstup dusíku jako ochranné atmosféry „load-locku“, (15) vstup reaktivního plynu, (14) a (16) zavzdušňovací ventily, (17) a (18) deskové ventily

Hlavní částí vakuové aparatury (znázorněné na Obr. 4.2) je místo, kde probíhá samotná depozice tenkých vrstev, tedy depoziční komora (1). Ta je vyčerpána na základní tlak (menší než  $10^{-4}$  Pa) pomocí 2 sériově zapojených vývěv – suché mechanické Rootsovy vývěvy Adixen ACP 28 (6) společnosti Alcatel Vacuum Technology a turbomolekulární vývěvy HiPace 1200 (5) společnosti Pfeiffer Vacuum. Rootsova vývěva vyčerpá komoru

na tlak řádově desítky pascalů, čímž umožní turbomolekulární vývěvě efektivně pracovat s čerpací rychlostí až 1200 l/s. Maximální čerpací rychlost Rootsovy mechanické vývěvy je 27 m<sup>3</sup>/h (7,5 l/s). Vzorky, připravené pro depozici, se vkládají do malé předčerpávané komůrky (tzv. „load-lock“) (2), ze které jsou pomocí ramene přesunuty do depoziční komory, aniž by došlo k jejímu zavzdušnění. Čerpání „load-locku“ je zajištěno turbomolekulární vývěvou HiPace 80 (3) s čerpací rychlostí až 67 l/s podporované membránovou vývěvou MVP 070-3 (4) s maximální čerpací rychlostí 3,24 m<sup>3</sup>/h (0,9 l/s). Obě tyto vývěvy jsou od společnosti Pfeiffer Vacuum.

Nerezová depoziční komora má tvar válce s průměrem 55,8 cm a délkou 41,9 cm. Od velkých vývěv (5), (6) je tato komora oddělena pomocí deskového ventilu (17), s „load-lockem“ je propojena druhým deskovým ventilem (18). Celkový tlak v depoziční komoře je měřen kapacitním manometrem BARATRON (7) v rozsahu 0 – 100 mTorr. Tento manometr je tzv. absolutní měrkou, která určuje velikost tlaku nezávisle na druhu plynu. Mimo samotný proces depozice je tlak měřen Piraniho měrkou Convectron 275 (8) společnosti MKS Instruments a Bayard-Alpertovým ionizačním manometrem (9) společnosti Granville-Phillips. Piraniho měřka sleduje tlak známého plynu v rozmezí 10<sup>-2</sup> – 10<sup>5</sup> Pa, Bayard-Alpertův manometr měří v rozsahu 10<sup>-8</sup> – 10<sup>0</sup> Pa. Tlak v „load-locku“ a v potrubí mezi velkou turbomolekulární a Rootsovou vývěvou je určován pomocí měrek QuadMag 974 (10), (12) v rozmezí 10<sup>-5</sup> – 10<sup>5</sup> Pa. Napouštění plynů do depoziční komory je realizováno pomocí dvou vstupů znázorněných na Obr. 4.2, vstupem (11) dovnitř proudí pracovní plyn a vstupem (15) plyn reaktivní. Tok jednotlivých plynů je měřen dvěma průtokoměry M100B společnosti MKS Instruments. Pracovní plyn (např. argon) je kontrolován v rozsahu 0 – 100 sccm (cm<sup>3</sup>/min) a reaktivní plyn (např. kyslík) v rozmezí 0 – 20 sccm. Oba průtokoměry jsou propojeny s řídicí jednotkou, která umožňuje přesnou regulaci toku jednotlivých plynů, a tím i řízení celého depozičního procesu.

Detailní schéma depoziční komory je uvedeno na Obr. 4.3 – během procesu depozice je její plášť uzemněn. Reaktivní plyn vtéká dovnitř komory pomocí korundových trubiček s průměrem 2 mm (umístěných 20 mm od terče) a směřuje dále na substrát. Ve vzdálenosti 150 mm od terče se nachází rotace schopný držák substrátu společně s clonkou, která chrání vzorek před nechtěnou depozicí. Tento držák je dále vybaven možností ohřevu pomocí halogenových lamp. Jako substrát bylo použito sodnovápenaté a borosilikátové sklo.

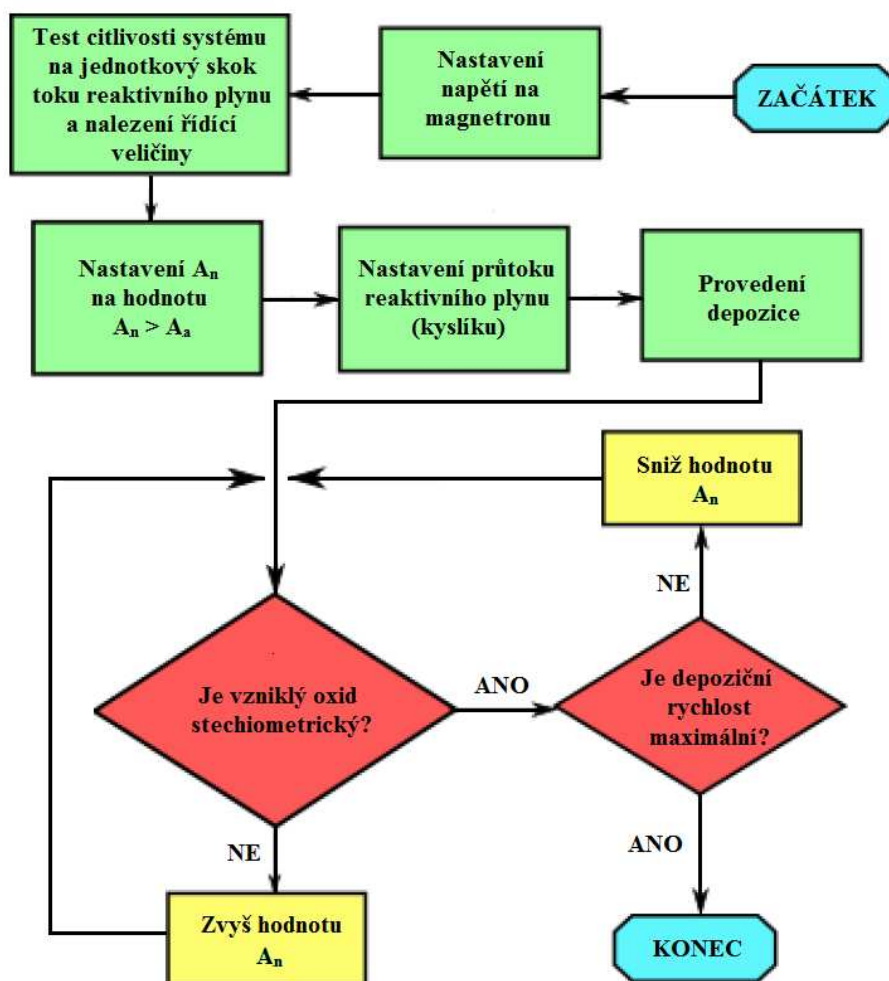


**Obr. 4.3:** Schéma depoziční komory

Další důležitou částí depozičního systému je nevyvážený magnetron (UM), který je vybaven vanadovým terčem (s průměrem 50,8 mm, tloušťkou 6,3 mm a čistotou 99,999 %) a izolačně oddělen od zbytku komory. Magnetické pole tohoto magnetronu je tvořeno dvěma soustřednými kruhovými permanentními magnety ze slitiny Nd-Fe-B. Kinetická energie iontů dopadajících na UM se přeměňuje na teplo, čímž dochází k jeho zahřívání. Při překročení Curieovy teploty nastává ztráta magnetických vlastností, proto je UM nepřímo chlazen směsí vody a etylenglykolu cirkulující v primárním okruhu externího chladiče.

#### 4.1.3 Řídicí systém

Za účelem tvorby densifikovaných stechiometrických vrstev bylo do depozičního procesu začleněno zpětnovazební řízení. Tento kontrolní systém byl vyvinut na KFY ZČU ve spolupráci s firmou Hüttinger Elektronik a umožňuje dosahovat vyšších depozičních rychlostí společně s lepší stabilitou výboje. Princip řídicího algoritmu je znázorněn vývojovým diagramem na Obr. 4.4. Nejprve se provede test citlivosti systému na jednotkový skok průtoku reaktivního plynu. Sledovanými veličinami jsou parciální tlak tohoto plynu a střední proud přes periodu pulzního zdroje napětí. Změna měřených parametrů se může lišit v závislosti na materiálu terče a emisivitě sekundárních elektronů – ovlivněna tvorbou sloučeniny na terči. Citlivější z obou veličin (větší změna před a po aktivaci průtoku reaktivního plynu) je zvolena řídicím parametrem.



Obr. 4.4: Vývojový diagram optimalizace řídicí veličiny

Průtok reaktivního plynu se řídí podmínkami

$$A_a \geq A_n \Rightarrow \phi_r = X_1 \quad (4.1)$$

$$A_a < A_n \Rightarrow \phi_r = X_2 \quad (4.2)$$

kde  $A_a$  je aktuálně měřená hodnota řídicí veličiny,  $A_n$  je zvolená hodnota řídicí veličiny,  $\phi_r$  je průtok reaktivního plynu a  $X_1$ ,  $X_2$  jsou dané hodnoty průtoku tohoto plynu. Dle algoritmu popsaného na Obr. 4.4 dochází po provedení konečného počtu kalibračních depozic k nalezení optimální hodnoty řídicího parametru vzhledem k požadovaným vlastnostem vznikající tenké vrstvy. Ostatní deponiční podmínky (celkový tlak, délka pulzu, frekvence, napětí, ...) však musí zůstat konstantní. Díky zpětnovazebnímu řídicímu systému lze provádět reaktivní magnetronové naprašování stechiometrických vrstev v tzv. přechodovém módu se všemi výhodami, který tento způsob depozice přináší [14].

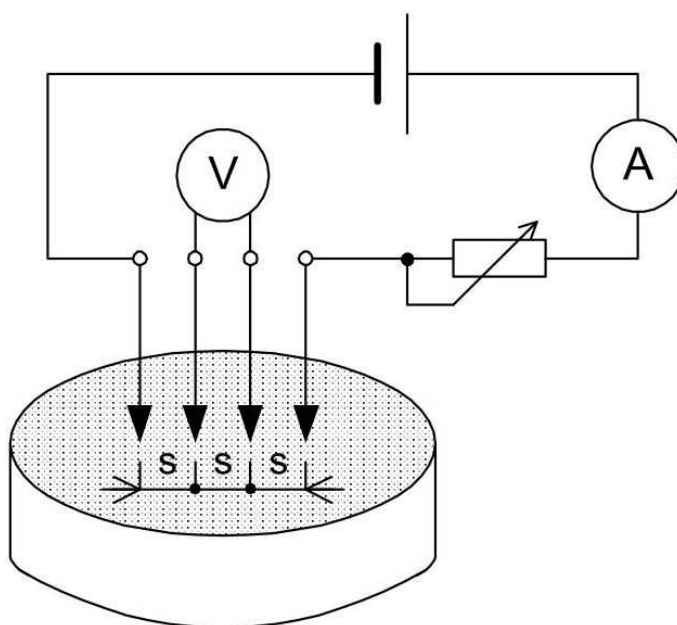
## 4.2 Zařízení pro analýzu tenkých vrstev

### 4.2.1 Spektrofotometrie

Spektrofotometrie je analytická metoda pro měření vlastností daného vzorku na základě pohlcování světla různých vlnových délek spektra. V našem případě byl pro měření spektrální transmittance  $T$  použit spektrofotometrem Agilent Cary 7000 Universal Measurement s rozsahem vlnových délek 300 až 2500 nm. Tento přístroj dále umožňoval vyhřívání substrátu elektrickým proudem pomocí speciálního stolku s napěťovým zdrojem. Zjišťování velikosti transmittance probíhalo při teplotách 25 a 90 °C měřených na povrchu substrátu termočlánkem připojeným na digitální multimetr.

### 4.2.2 Měření rezistivity

Jednou z nejrozšířenějších metod měření rezistivity (měrného elektrického odporu) vodičů a polovodičů je čtyřbodová metoda, kterou vytvořil v roce 1954 L. B. Voldée. Základem této metody je měřicí hlavice se čtyřmi hrotovými kontakty uspořádanými v přímce – vnější dva proudové a vnitřní dva napěťové. Vzdálenost mezi všemi kontakty je kvůli zjednodušení výpočtu stejná, a to 1 mm. Schéma čtyřbodové metody je znázorněno na Obr. 4.5.



**Obr. 4.5:** Schéma měření rezistivity čtyřbodovou metodou

Hlavní výhodou této metody je její snadná aplikovatelnost, stačí pouze přitisknout jednotlivé sondy na měřený vzorek známé tloušťky. Pro měrný elektrický odpor tenké vrstvy pak platí

$$\rho = \frac{U}{I} b F C K_s K_t \quad (4.3)$$

kde  $U$  je napětí na vnitřních hrotech,  $I$  je proud mezi vnějšími hroty,  $b$  je tloušťka měřené vrstvy,  $F$  je korekce na tloušťku vrstvy,  $C$  je korekce na plošný rozměr vrstvy,  $K_s$  je korekce geometrických rozměrů hlavice a  $K_t$  je korekce na teplotu místnosti.

V našem případě nabývaly výše zmíněné parametry těchto hodnot:

- $I = 1 \text{ mA}$ ,
- $b = 0,6 \text{ mm} \rightarrow F = 1,00$ ,
- $d = 20 \text{ mm} \rightarrow C = 4,42$ ,
- $K_s = 1$  (hroty vzdáleny více než 5 mm od okraje),
- $K_t = 1$  (měřeno při 25 °C).

## 5 Výsledky

### 5.1 Parametry depozičního procesu

#### 5.1.1 Depozice VO<sub>2</sub> HiPIMS zdrojem

Pracovní plyn:	argon (Ar)
Reaktivní plyn:	kyslík (O <sub>2</sub> )
Průtok reaktivního plynu:	$\Phi_{\text{ox}} = 0,75 \text{ sccm}$ , $\Phi_{\text{ox}} = 1,5 \text{ sccm}$
Celkový tlak:	$p_{\text{tot}} \cong 1 \text{ Pa}$
Střední hodnota výkonové hustoty při depozici:	$\langle S_d \rangle \cong 7,5 \text{ Wcm}^{-2}$
Opakovací frekvence pulzů:	$f_r = 200 \text{ Hz}$
Délka pulzu:	$t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$
Střída:	$\frac{t_{\text{on}}}{T} = 1 \%$
Terč magnetronu:	vanad (99,9 %), $d = 50,8 \text{ mm}$
Vzdálenost terč – substrát:	$d = 145 \text{ mm}$
Materiál substrátu:	borosilikátové a konvenční sodnovápenaté sklo
Teplota substrátu:	$T_s < 370 \text{ }^\circ\text{C}$
Předpětí substrátu:	plovoucí potenciál

Jako přednastavený parametr všech depozic byla použita střední výkonová hustota při depozici  $\langle S_d \rangle$ , která je určena vztahem

$$\langle S_d \rangle = \frac{1}{t_e - t_s} \int_{t_s}^{t_e} U_d(t) \cdot J_t(t) dt \quad (5.1)$$

kde  $t_s$  a  $t_e$  jsou časy začátku, respektive konce depozice,  $U_d(t)$  je okamžitá hodnota napětí na magnetronu,  $J_t(t)$  je okamžitá hodnota proudové hustoty na terči (stanovená jako  $J_t(t) = \frac{I_d(t)}{S_t}$ , kde  $I_d(t)$  je celkový proud na terč a  $S_t = 20,26 \text{ cm}^2$  je plocha terče). Pomocí obdobného vztahu byl spočítán i průměrný průtok kyslíku přes celou depozici  $\langle \phi_{\text{ox}} \rangle$ .

Hodnota střední výkonové hustoty v pulzu  $S_{\text{da}}$  se vypočte pomocí vztahu

$$S_{\text{da}} = \frac{1}{t_{\text{on}}} \int_0^{t_{\text{on}}} U_d(t) \cdot J_t(t) dt \quad (5.2)$$

kde  $t_{\text{on}}$  je doba pulzu.

Časově proměnná hodnota středního proudu na terč v periodě se určí pomocí vztahu

$$\bar{I}_d = \frac{1}{T} \int_0^T I_d(t) dt \quad (5.3)$$

kde  $T = \frac{1}{f}$  je doba periody elektrického zdroje a  $f$  je opakovací frekvence zdroje.

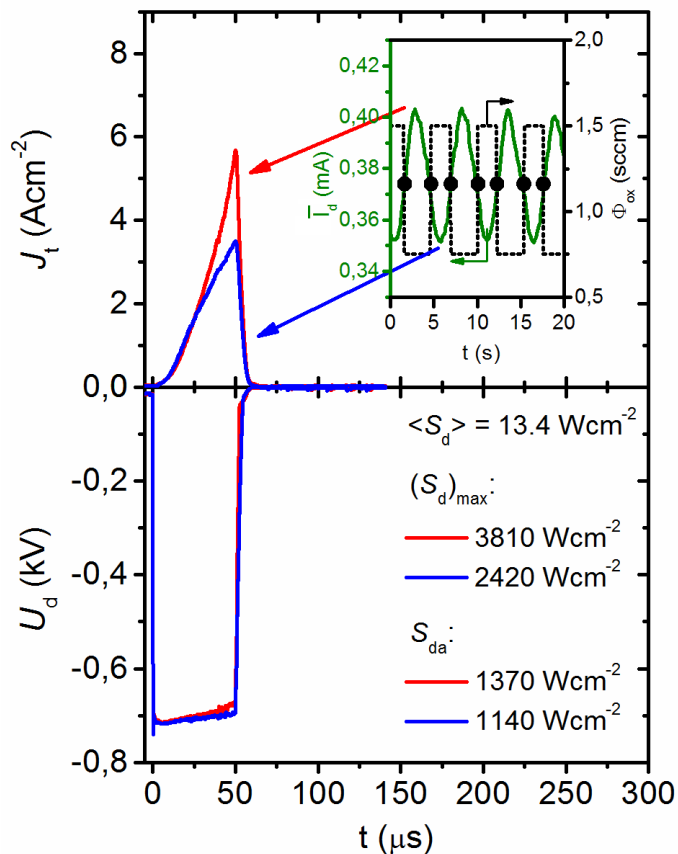
### 5.1.2 Depozice SiO<sub>2</sub> duálním magnetronem pomocí bipolárního zdroje

Pracovní plyn:	argon (Ar)
Reaktivní plyn:	kyslík (O <sub>2</sub> )
Průtok reaktivního plynu:	$\Phi_{\text{ox}} = 8 \text{ sccm}$
Celkový tlak:	$p_{\text{tot}} \cong 1 \text{ Pa}$
Střední hodnota výkonové hustoty při depozici:	$\langle S_d \rangle \cong 15 \text{ Wcm}^{-2}$
Opakovací frekvence pulzů:	$f_r = 100 \text{ kHz}$
Délka pulzu:	$t_{\text{on}} = 10 \text{ } \mu\text{s}$
Střída:	$\frac{t_{\text{on}}}{T} = 50 \%$
Terče magnetronů:	křemík (99,9 %), $d = 50,8 \text{ mm}$
Vzdálenost terč – substrát:	$d = 145 \text{ mm}$
Materiál substrátu:	borosilikátové a konvenční sodnovápenaté sklo (VO <sub>2</sub> na povrchu)
Teplota substrátu:	$T_s = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$
Předpětí substrátu:	plovoucí potenciál



## 5.2 Výbojové charakteristiky

Obr. 5.1 ilustruje průběh napětí a proudové hustoty na magnetronu napájeném pomocí HiPIMS zdroje v závislosti na čase. Řídicím parametrem byl zvolen střední proud  $\bar{I}_d$ , jehož časová závislost je uvedena (společně s průtokem kyslíku  $\Phi_{ox}$ ) na vnořeném podgrafu Obr. 5.1.

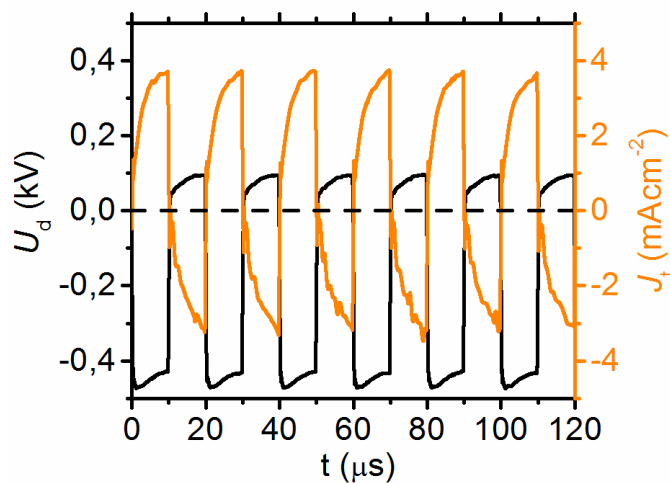


**Obr. 5.1:** Časová závislost napětí  $U_d$  a proudové hustoty  $J_t$  na magnetronu napájeném HiPIMS zdrojem (vnořený podgraf ilustruje vývoj středního proudu  $\bar{I}_d$  přes periodu a průtok kyslíku  $\Phi_{ox}$  v závislosti na čase)

Průběh HiPIMS pulzů, resp. jejich vzájemná odlišnost (především proudové hustoty), je způsobena rozdílnou vodivostí plazmatu, která plně závisí na stupni jeho ionizace. Částice v námi použitém plazmatu jsou ionizovány převážně sekundárními elektrony, které jsou nárazy iontů emitovány z katody (terče). Koeficient sekundární emise elektronů se mění společně s různým stupněm otrávení terče, jenž osciluje dle průtoku kyslíku. Minimální amplitudy tedy  $J_t$  dosahuje pro nejnižší hodnotu  $\bar{I}_d$  (modře), kdy je terč otráven nejméně, a maximální pro nejvyšší hodnotu  $\bar{I}_d$  (červeně), kdy je terč otráven nejvíce.

Důležitým faktorem je volba kritické hodnoty řídicího parametru  $\bar{I}_d$  pro danou depozici. Pokud je okamžitá velikost  $\bar{I}_d$  nižší než kritická hodnota, dojde ke zvýšení průtoku kyslíku na  $\Phi_{ox} = 0,75$  sccm, v opačném případě je  $\Phi_{ox} = 1,5$  sccm. Díky tomuto způsobu regulace je možné, vhodnou volbou kritické hodnoty  $\bar{I}_d$ , udržet proces depozice v přechodovém módu, a čerpat tak veškerých jeho výhod (větší  $S_{da}$ , a tím lepší kontrola mikrostruktury vznikající vrstvy i bez přivedení předpětí na substrát).

Obr. 5.2 popisuje vývoj napětí a proudové hustoty na jednom z bipolárních duálních magnetronů (na druhém jsou tyto veličiny o půl periody fázově posunuty) během depozice antireflexní vrstvy SiO<sub>2</sub>. V průběhu záporného pulzu dochází k rozprašování terče ionty, zatímco během kladného pulzu dopadají na terč elektrony, které neutralizují náboj naakumulovaný v průběhu předešlého záporného pulzu. Bipolární duální magnetronové naprašování bylo použito v neposlední řadě i proto, že při něm nedochází ke vzniku mikrooblouků, neboť doba jednoho pulzu (10  $\mu$ s) je příliš krátká pro nahromadění dostatečného množství náboje na terči. Dochází tedy k efektivnímu rozprašování křemíku a kyslíku z částečně zoxidovaného terče.



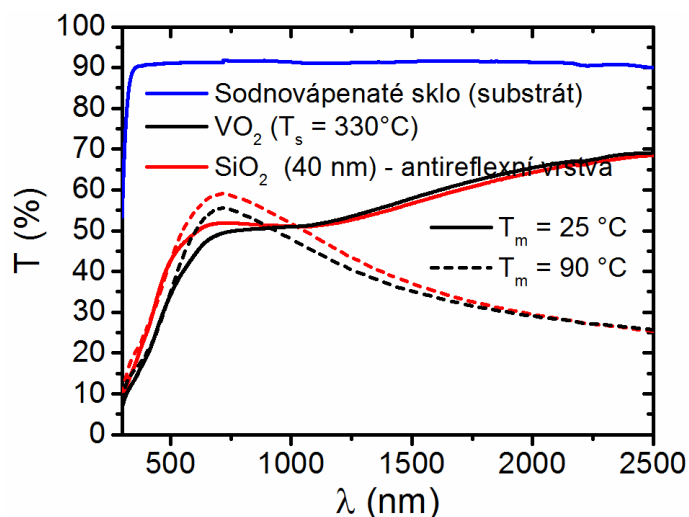
**Obr. 5.2:** *Napětí  $U_d$  a proudová hustota  $J_t$  na jednom z bipolárních duálních magnetronů v závislosti na čase*

## 5.3 Vlastnosti vrstev

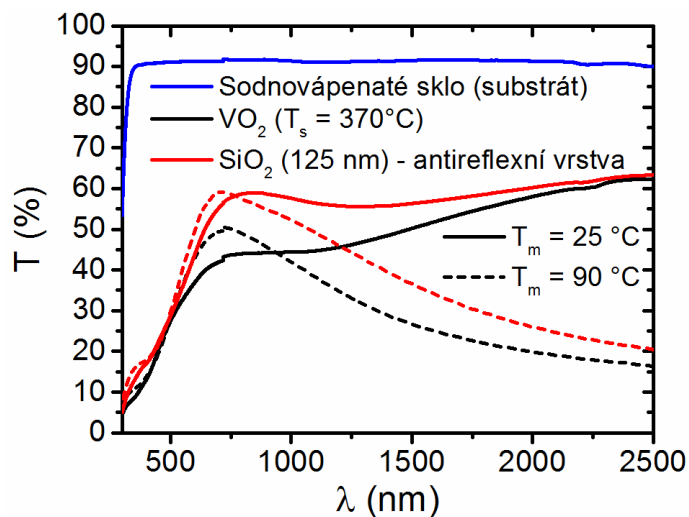
### 5.3.1 Optické vlastnosti vrstev

Měření transmittance bylo uskutečněno pomocí spektrofotometru pro sodnovápenaté i borosilikátové sklo. Byl též zjišťován vliv depoziční teploty  $T_s$  tenké vrstvy  $\text{VO}_2$  a význam antireflexní vrstvy  $\text{SiO}_2$  a její tloušťky. Výsledky měření jsou uvedeny na Obr. 5.3, Obr. 5.4 a Obr. 5.5, ze kterých je mimo jiné zřejmé, že transmittance čistého sodnovápenatého skla se pro viditelné a infračervené spektrum pohybuje mezi 90 a 92 %. Transmittance borosilikátového skla je v průměru o 2 % vyšší.

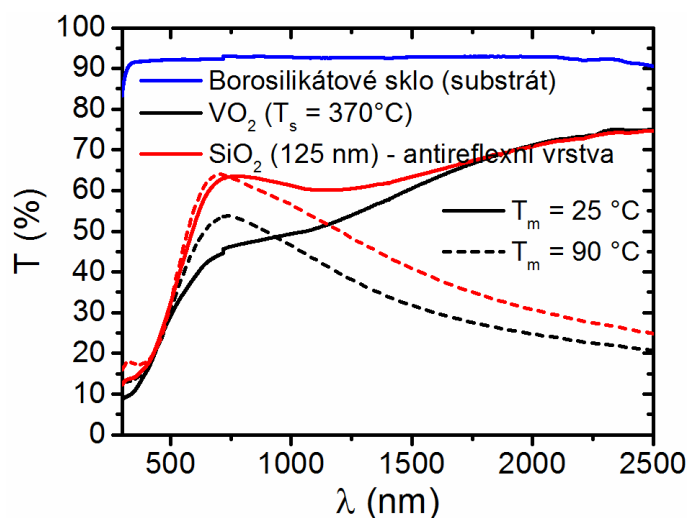
Největšího rozdílu transmittance pod a nad přechodovou teplotou v oblasti infračerveného spektra bylo dosaženo v případě tenké vrstvy  $\text{VO}_2$  deponované na borosilikátové sklo při 370 °C. Konkrétně pro vlnovou délku 2500 nm činila změna transmittance  $\Delta T_{2500}$  téměř 54 % (pokles ze 75 % pro teplotu měření 25 °C na 21 % pro teplotu 90 °C). Nejnižší hodnoty transmittance v infračerveném spektru  $T_{2500} = 16,4\%$  bylo dosaženo pro sodnovápenaté sklo s  $\text{VO}_2$  deponovaným při teplotě  $T_s = 370$  °C. Pro  $\text{VO}_2$  na sodnovápenatém skle s depoziční teplotou 330 °C vyšla  $\Delta T_{2500} = 43\%$ . Vyšší depoziční teplota ve spojení s borosilikátovým sklem tedy přináší z hlediska  $\Delta T_{2500}$  o něco lepší výsledky. Hodnoty  $\Delta T_{2500}$  pro jednotlivé vzorky jsou společně s hodnotami  $\Delta T_{\text{lum}}$  a zvýšením transmittance ve viditelné oblasti vlivem antireflexní vrstvy uvedeny v Tab. 5.1.



**Obr. 5.3:** Závislost transmittance čistého sodnovápenatého skla na vlnové délce (modře), její změna přidáním tenké vrstvy  $\text{VO}_2$  připravené při depoziční teplotě 330 °C (černě) a následný vliv 40 nm silné antireflexní vrstvy  $\text{SiO}_2$  (červeně), plná čára značí teplotu měření 25 °C a přerušovaná teplotu 90 °C



**Obr. 5.4:** Závislost transmittance čistého sodnovápenatého skla na vlnové délce (modře), její změna přidáním tenké vrstvy VO<sub>2</sub> připravené při depoziční teplotě 370 °C (černě) a následný vliv 125 nm silné antireflexní vrstvy SiO<sub>2</sub> (červeně), plná čára značí teplotu měření 25 °C a přerušovaná teplotu 90 °C



**Obr. 5.5:** Závislost transmittance čistého borosilikátového skla na vlnové délce (modře), její změna přidáním tenké vrstvy VO<sub>2</sub> připravené při depoziční teplotě 370 °C (černě) a následný vliv 125 nm silné antireflexní vrstvy SiO<sub>2</sub> (červeně), plná čára značí teplotu měření 25 °C a přerušovaná teplotu 90 °C

**Tab. 5.1:** Integrální citlivost lidského oka  $T_{lum}$  a transmittance jednotlivých vzorků pro vlnovou délku 2500 nm  $T_{2500}$  při teplotách 25 a 90 °C a jejich změna přidáním antireflexní vrstvy (označeno jako tzv. antireflexivita)

SVS ... sodnovápenaté sklo, BSS ... borosilikátové sklo

$$\Delta T_{lum} \equiv T_{lum}(90\text{ °C}) - T_{lum}(25\text{ °C})$$

$$\Delta T_{2500} \equiv T_{2500}(25\text{ °C}) - T_{2500}(90\text{ °C})$$

vzorek	$T_{lum}$ (25 °C) (%)	$T_{lum}$ (90 °C) (%)	$\Delta T_{lum}$ (%)	$T_{2500}$ (25 °C) (%)	$T_{2500}$ (90 °C) (%)	$\Delta T_{2500}$ (%)
<b>SVS</b> (VO <sub>2</sub> , 330 °C)	40,24	44,01	3,76	69,10	25,79	43,31
<b>SVS</b> (40 nm SiO <sub>2</sub> )	46,78	50,15	3,37	68,53	25,41	43,12
<b>Antireflexivita</b> (%)	6,54	6,14	-	-0,57	-0,38	-
<b>SVS</b> (VO <sub>2</sub> , 370 °C)	33,18	37,11	3,93	62,27	16,41	45,86
<b>SVS</b> (125 nm SiO <sub>2</sub> )	37,43	41,55	4,12	63,36	20,50	42,86
<b>Antireflexivita</b> (%)	4,25	4,44	-	1,09	4,09	-
<b>BSS</b> (VO <sub>2</sub> , 370 °C)	34,96	39,87	4,90	74,58	20,70	53,88
<b>BSS</b> (125 nm SiO <sub>2</sub> )	43,79	46,43	2,64	74,66	24,91	49,75
<b>Antireflexivita</b> (%)	8,83	6,56	-	0,08	4,21	-

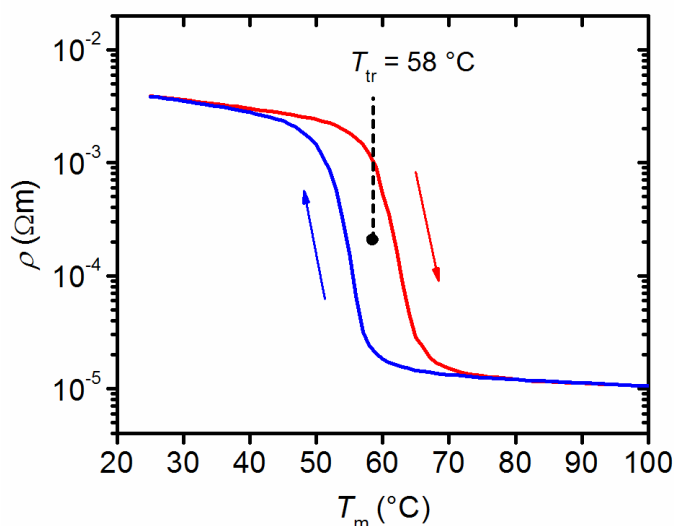
Nejvyšší hodnoty transmittance bylo dosaženo pro 125 nm silnou antireflexní vrstvu SiO<sub>2</sub> deponovanou na VO<sub>2</sub> umístěném na borosilikátovém substrátu. Pro teplotu 25 °C tato hodnota činila 63,5 % a byla změřena na vlnové délce 772 nm, která je však na samé hranici viditelného spektra. Ještě vyšší transmittanci vykazoval tento vzorek při teplotě 90 °C, a to 64 % pro vlnovou délku 709 nm.

Pro posouzení nárůstu transmittance ve viditelném spektru přidáním antireflexní vrstvy byla vypočtena integrální citlivost lidského oka  $T_{lum}$  dle vztahu (2.1). Z Tab. 5.1 je zřejmé, že nejlepší výsledky dosahuje opět borosilikátové sklo, jehož  $T_{lum}$  se v oblasti pod přechodovou teplotou zvýšila o 9 % a nad ní o 7 %. U sodnovápenatého skla se 40 nm SiO<sub>2</sub> je situace také velmi dobrá, pro 90 °C dosahuje nárůst  $T_{lum}$  pouze o necelé 1 % méně než u deposice na borosilikátovém substrátu. Poněkud horší je situace u

sodnovápenatého skla se 125 nm silnou antireflexní vrstvou, zde se zvýšení  $T_{lum}$  pohybuje kolem pouhých 4 %. Nárůst transmitance v infračerveném spektru vlivem antireflexní vrstvy je u uvedených vzorků minimální, v případě sodnovápenatého skla se 40 nm SiO<sub>2</sub> dochází dokonce k jejímu mírnému poklesu.

### 5.3.2 Rezistivita VO<sub>2</sub> vrstev

Pro určení přechodové teploty  $T_{tr}$  deponovaných tenkých vrstev VO<sub>2</sub> bylo provedeno měření jejich rezistivity  $\rho$  v závislosti na měřicí teplotě  $T_m$ . Nejprve proběhl ohřev z teploty 25 °C na 90 °C a poté ochlazení zpět na pokojovou teplotu. Výstupem je tedy hysterezní křivka uvedená na Obr. 5.6.



**Obr. 5.6:** Rezistivita tenké vrstvy VO<sub>2</sub> v závislosti na měřené teplotě

Během ohřívání vzorku docházelo k soustavnému poklesu rezistivity, což je plně v souladu s přechodem VO<sub>2</sub> z polovodičové fáze (monoklinická soustava) do fáze kovové (tetragonální soustava). Pro zjištění velikosti této fázové přeměny je potřeba určit podíl rezistivity  $\rho_{25}$  naměřené při teplotě 25 °C a rezistivity  $\rho_{90}$  naměřené při teplotě 90 °C. Výpočet bude mít tedy tento tvar

$$\frac{\rho_{25}}{\rho_{90}} = \frac{3,9 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}}{1,1 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}} \cong 355 \quad (5.4)$$

Přechodovou teplotu je možno určit pomocí nalezení středu příslušné hysterezní křivky. Ten lze zjistit například vypočtením aritmetického průměru minimální a maximální hodnoty naměřeného průběhu rezistivity a následným nalezením teplot, které odpovídají této střední hodnotě. Výsledná  $T_{tr}$  je samozřejmě jejich aritmetickým průměrem. V našem případě byla přechodová teplota stanovena na 58 °C, což je o 10 °C méně než hodnota udávaná pro objemový materiál. Tento fakt je způsoben větším tokem iontů na substrát, tedy vyšší energií, kterou je možné dodat do vrstvy během depozice (pomocí HiPIMS, zpětnovazebního řízení RGFC a napouštění kyslíku do plazmatu směrem k substrátu). Dochází proto ke vzniku tenkých vrstev s vyšší densifikací a nezanedbatelným vnitřním pnutím. Dalším faktorem umožňujícím snížení přechodové teploty oproti objemovému materiálu je menší velikost zrn.

## 6 Závěr

Bakalářská práce měla čtyři hlavní cíle definované ve 3. kapitole. Prvním z nich bylo seznámit se s problematikou a současným stavem vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování se zaměřením na reaktivní depozici vrstev oxidů vanadu. Tento cíl byl splněn ve 2. kapitole, kde bylo charakterizováno reaktivní HiPIMS naprašování společně s unikátním zpětnovazebním řídicím systémem vyvinutým na Katedře fyziky Západočeské univerzity v Plzni. Dále byly popsány termochromické vlastnosti oxidu vanadičitého, jeho možné aplikace a s tím spojené nedostatky. Nebyl opomenut ani princip fungování antireflexní vrstvy, která výrazně zvyšuje optickou transparenční VO<sub>2</sub> ve viditelném spektru.

Druhého cíle, seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu a analýzu tenkých vrstev na Katedře fyziky, bylo dosaženo ve 4. kapitole. Je zde detailně popsán celý depoziční systém včetně HiPIMS zdroje a vakuové aparatury, za kterým následuje vysvětlení průběhu měření transmitance a rezistivity tenkých vrstev VO<sub>2</sub>. V průběhu této kapitoly byl splněn i třetí cíl bakalářské práce – provést pod dohledem přípravu vybrané série vrstev a jejich charakterizaci. Kompletní rozbor příslušných vlastností jednotlivých vrstev je uveden v kapitole číslo 5.

Čtvrtý a poslední úkol této práce, kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry magnetronového výboje a vlastnostmi připravených vrstev, byl proveden v 5. kapitole. Zde jsou shrnuty parametry depozičního procesu pro tenkou vrstvu VO<sub>2</sub> i antireflexní vrstvu SiO<sub>2</sub>. Následuje popis výbojových charakteristik, tzv. waveforms, a optických vlastností daných vrstev v závislosti na použitém substrátu (sodnovápenaté či borosilikátové sklo), depoziční teplotě (330 či 370 °C) a tloušťce antireflexní vrstvy (40 či 125 nm). Závěrem bakalářské práce je uveden způsob určení přechodové teploty VO<sub>2</sub> z naměřené hysterezní křivky rezistivity. Zmíněny jsou též hodnoty rezistivity polovodičové fáze při teplotě měření 25 °C, kovové fáze při teplotě 90 °C a jejich podíl.



## 7 Seznam použité literatury

- [1] E. Glazings, C. G. Granqvist, and G. A. Niklasson, "Thermochromic Oxide-Based Thin Films and Nanoparticle Composites for," 2017.
- [2] S. Y. Li, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Thermochromic fenestration with VO<sub>2</sub>-based materials: Three challenges and how they can be met," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 10, pp. 3823–3828, 2012.
- [3] P. Kiria, G. Hyett, and R. Binionsa, "Solid state thermochromic materials," *Adv. Mater. Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 86–105, 2010.
- [4] M. Saeli, C. Piccirillo, M. E. A. Warwick, and R. Binions, "Thermochromic Thin Films : Synthesis , Properties and Energy Consumption Modelling," pp. 736–746, 2013.
- [5] S. Wang, M. Liu, L. Kong, Y. Long, X. Jiang, and A. Yu, "Progress in Materials Science Recent progress in VO<sub>2</sub> smart coatings : Strategies to improve the thermochromic properties," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 81, pp. 1–54, 2016.
- [6] M. Soltani, M. Chaker, and E. Haddad, "Thermochromic vanadium dioxide ( VO<sub>2</sub> ) smart coatings for switching applications," vol. 661, no. 2, 2008.
- [7] J. Houska, D. Kolenaty, J. Rezek, and J. Vlcek, "Characterization of thermochromic VO<sub>2</sub> (prepared at 250°C) in a wide temperature range by spectroscopic ellipsometry," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 2, 2016.
- [8] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, T. Table, and I. P. Address, "A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film," vol. 1002, 1976.
- [9] P. J. Kelly and R. D. Arnell, "Magnetron sputtering : a review of recent developments and applications," *Vacuum*, vol. 56, pp. 159–172, 1999.
- [10] W. D. Sproul, D. J. Christie, and D. C. Carter, "Control of reactive sputtering processes," *Thin Solid Films*, vol. 491, no. 1–2, pp. 1–17, 2005.
- [11] A. Anders, "Physics of arcing, and implications to sputter deposition," *Thin Solid Films*, vol. 502, no. 1–2, pp. 22–28, 2006.

- [12] S. Kadlec, J. Musil, and H. Vyskocil, "Hysteresis effect in reactive sputtering: a problem of system stability," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 9, pp. L187–L190, 1986.
- [13] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, and U. Helmersson, "High power impulse magnetron sputtering discharge," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 30, no. May, pp. 30801–34, 2012.
- [14] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, T. Kozák, and J. Kohout, "Benefits of the controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering of stoichiometric ZrO<sub>2</sub> films," *Vacuum*, vol. 114, pp. 131–141, 2015.
- [15] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, "Surface & Coatings Technology High power pulsed magnetron sputtering : A review on scientific and engineering state of the art," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 11, pp. 1661–1684, 2010.