



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

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

Vedoucí Práce:

Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Vypracoval:

Pavel Čurda

Plzeň, 2018

**ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**  
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel ČURDA**  
Osobní číslo: **A15B0330P**  
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>**  
Zadávací 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**

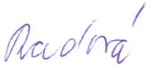
Seznam odborné literatury:

**Dle pokynů vedoucího bakalářské práce.**


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

Datum zadání bakalářské práce: **1. října 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **31. května 2018**

  
Doc. Dr. Ing. Vlasta Radová  
děkanka



  
Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.  
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2017

## 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. 2018

.....

Pavel Čurda

## Poděkování

Velice rád bych poděkoval prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za odborné vedení bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Davidu Kolenatému a Mgr. Tomáši Bártovi za ochotu a vřelost při konzultacích a užitečné rady a připomínky k bakalářské práci. Poděkovat bych chtěl také doc. Ing. Jiřímu Houškovi Ph.D. za provedení spektroskopické elipsometrie a poskytnutí materiálů o anireflexní vrstvě a Ing. Radku Čerstvému za provedení rentgenové difrakce vzorků.

# Anotace

Tato práce je zaměřena na reaktivní depozici  $V_{1-x}W_xO_2$  vrstev pomocí vysokovýkonového pulzního magnetronového zdroje a jejich termochromické vlastnosti. Jsou popsány nedostatky současných  $VO_2$  vrstev a jejich možné budoucí řešení. Mezi ty patří využití antireflexní vrstvy ke zlepšení optických vlastností a využití dopování wolframu do  $VO_2$  struktury ke snížení přechodové teploty. Rozebrána je také depoziční aparatura a analytické metody, jako jsou rentgenová difrakce a spektrofotometrie. Pomocí rentgenové difrakce bylo rozebráno fázové složení  $V_{1-x}W_xO_2$  vrstev. Je ukázán vliv tloušťky  $V_{1-x}W_xO_2$  a antireflexní vrstvy na optické vlastnosti  $V_{1-x}W_xO_2$  měřené pomocí spektrofotometrie.

## Klíčová slova:

oxid vanadičitý, termochromické vrstvy, antireflexní vrstva, dopování wolframem, "chytrá" okna

## Abstract

This thesis is focused on reactive deposition of  $V_{1-x}W_xO_2$  thin films using High-Power Impulse Magnetron Sputtering and their thermochromic properties. Shortages of current  $VO_2$  thin films and possibilities of future solutions are given. Possible solutions are the use of anti-reflexive coating to improve optical properties and co-doping tungsten into  $VO_2$  structure to reduce the transition temperature. A description of the deposition system and analytical methods such as X-ray diffraction or spectrophotometry is also given. X-ray diffraction was used to determine the phase composition of  $V_{1-x}W_xO_2$  films. In this work we show the effect of thickness of  $V_{1-x}W_xO_2$  films as well as the effect of anti-reflection layer on optical properties of  $V_{1-x}W_xO_2$  films measured by spectrophotometry.

## Keywords:

vanadium dioxide, thermochromic thin films, anti-reflection layer, co-doping of tungsten, "smart windows"

# Obsah

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Úvod</b>  | <b>8</b>  |
| <b>2</b> | <b>Současný stav problematiky</b>  | <b>9</b>  |
| 2.1      | Využití energie . . . . .  | 9         |
| 2.2      | Termochromismus . . . . .  | 9         |
| 2.3      | Struktura VO <sub>2</sub> a fázový přechod . . . . .                                   | 10        |
| 2.4      | Čtyři nedostatky současných VO <sub>2</sub> tenkých vrstev . . . . .                   | 13        |
| 2.5      | Dopování VO <sub>2</sub> . . . . .   | 16        |
| 2.6      | Antireflexní vrstva . . . . .  | 17        |
| <b>3</b> | <b>Cíle Bakalářské práce</b>   | <b>21</b> |
| <b>4</b> | <b>Experimentální zařízení</b>   | <b>22</b> |
| 4.1      | Depoziční systém . . . . .   | 22        |
| 4.1.1    | Vysokovýkonový zdroj . . . . .   | 22        |
| 4.1.2    | Externí vysokovýkonový zdroj . . . . .   | 23        |
| 4.1.3    | Vakuová aparatura . . . . .  | 23        |
| 4.1.4    | Depoziční komora . . . . .   | 25        |
| 4.1.5    | Řídicí jednotka . . . . .  | 26        |
| 4.2      | Analýza tenkých vrstev . . . . .   | 27        |
| 4.2.1    | Rentgenová Difrakce . . . . .  | 27        |
| 4.2.2    | Spektrofotometrie . . . . .  | 28        |
| <b>5</b> | <b>Výsledky</b>  | <b>30</b> |
| 5.1      | Parametry depozičního procesu V <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> O <sub>2</sub> . . . . . | 30        |
| 5.2      | Výbojové charakteristiky . . . . .   | 31        |
| 5.3      | Strukturní složení tenkých vrstev . . . . .  | 33        |
| 5.4      | Optické vlastnosti . . . . .   | 34        |
| <b>6</b> | <b>Závěr</b>   | <b>39</b> |

# 1 Úvod

V současné době se ve společnosti často řeší otázka ekologie a ochrany životního prostředí. V rámci ochrany životního prostředí je snaha snížit celkovou spotřebu energie, jejíž výrobou dochází k ekologickému znečišťování. Jednou z oblastí, kde se v současnosti spotřebovává velké množství vyrobené energie jsou budovy. Největší energetickou slabinou budov jsou okna, přes která v zimě uniká energie do okolního prostředí a v létě naopak způsobuje přehřívání interiéru, tím se pak spotřebovává energie na klimatizaci. Množství této potřebné energie může být sníženo použitím moderních termochromických materiálů.

Tato práce bude zaměřena na oxid vanadičitý a jeho možné využití v podobě tenké vrstvy aplikované na okna za účelem snížení spotřeby dodatečné energie. V teoretické části bude detailně popsána struktura oxidu vanadičitého a vysvětlen princip fázového přechodu z jednoklonné do čtverečné soustavy při překročení přechodové teploty. Dále budou uvedeny požadavky, kladené na tenké vrstvy oxidu vanadičitého, potřebné pro praktickou aplikaci a s tím spojené nedostatky současných VO<sub>2</sub> tenkých vrstev. Na závěr druhé kapitoly bude vysvětlen princip fungování antireflexní vrstvy a zlepšení optických vlastností, kterého lze dosáhnout aplikací této vrstvy, a také možnost dopování jiných prvků do struktury VO<sub>2</sub> za účelem zlepšení optických vlastností nebo snížení přechodové teploty.

V další části bude popsána aparatura použitá při depozici vzorků. Pro depozice bude využito vysokovýkonové pulzní reaktivní magnetronové naprašování (HiPIMS), které je jednou z metod PVD (Physical Vapor Deposition). Reaktivní naprašování je proces, při kterém dochází ke slučování materiálu z terče s reaktivním plynem a následné kondenzaci chemické sloučeniny na substrátu. Magnetron, který se skládá ze dvou permanentních magnetů vytvářejících stacionární magnetické pole, slouží k zachycení sekundárních elektronů vyražených z terče, které jsou důležité pro ionizaci plazmatu, a tím umožní snížení katodového napětí. Velké hustoty plazmatu a stupně jeho ionizace se dosahuje také využitím pulzního zdroje, který zajišťuje velkou proudovou hustotu na katodě v pulzu, ale zachovává stejný průměrný výkon v průběhu reakce jako při použití stejnosměrného zdroje. Na závěr bude provedena analýza vytvořených vzorků pomocí rentgenové difrakce a spektrofotometrie.



## 2 Současný stav problematiky

### 2.1 Využití energie

S využitím moderních nanotechnologií je možné snížit množství energie potřebné v budovách. Spotřeba energie u budov dosahuje 30% až 40% světové primární energie, a tak by použití moderních a ekologických technologií mohlo výrazně snížit negativní vlivy městských tepelných ostrovů, jako je například globální oteplování. Kromě ekologické úspory lze také očekávat snížení celkových nákladů na provoz úsporných budov, navíc energetické úspory může být dosaženo bez obětování požadovaného pohodlí [1].

Nedílnou součástí všech budov jsou bezpochyby okna. Ta poskytují jak denní osvětlení tak vizuální kontakt s okolím. Okna slouží také k výměně energie mezi vnitřním a vnějším prostředím. Tato výměna není optimální. V létě projde skrze okna příliš energie dovnitř a v zimě naopak příliš energie ven. Tato přebytečná, respektive chybějící energie způsobuje nadměrné užívání klimatizace, respektive topení, a tím se zvyšuje celková spotřeba energie. Nepříznivou energetickou bilanci lze pozitivně ovlivnit využitím moderních technologií a používáním tzv. "chytrých" oken, která jsou vhodná pro snížení tepelné energie, procházející ve formě záření skrz okna dovnitř při vysokých letních teplotách [1].

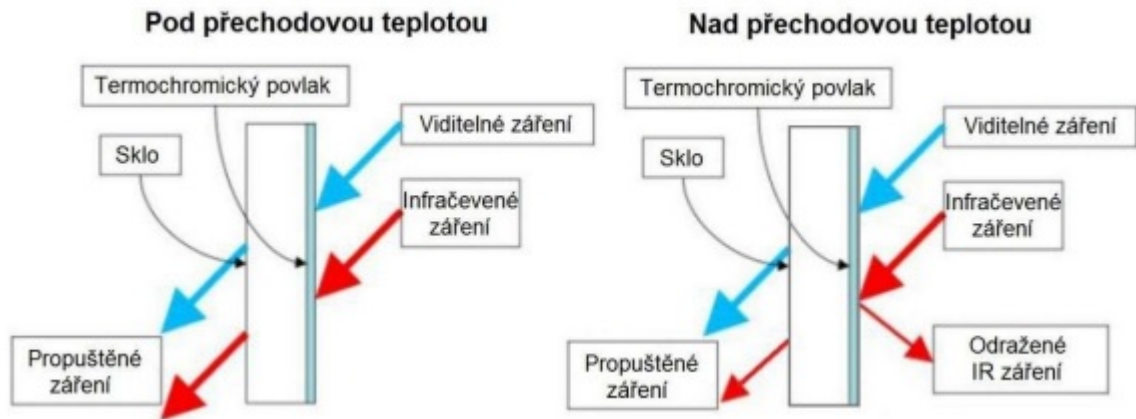
"Chytrá" okna využívají chromogenních materiálů, které mají charakteristickou schopnost opakovaně měnit svou vnitřní strukturu, a tím také měnit propustnost elektromagnetického záření. Existují fotochromické, termochromické, elektrochromické a plynochromické materiály, které vykazují chromogenní vlastnosti. Z výše uvedených materiálů jsou pro praktickou aplikaci nejvhodnější materiály termochromické [1].

### 2.2 Termochromismus

Termochromické materiály mění svou vnitřní strukturu a tím i optickou propustnost v závislosti na teplotě. Změna vnitřní struktury spočívá v přechodu z kovové do polovodičové fáze. Kovy jsou charakterizovány nízkou rezistivitou ( $10^{-2} - 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ) při pokojové teplotě a jejich rezistivita stoupá lineárně se stoupající teplotou. Na-

proti tomu polovodiče mají při pokojové teplotě větší rezistivitu ( $10^3 - 10^{17} \Omega\text{cm}$ ) než kovy a jejich rezistivita exponenciálně klesá při zvyšující se teplotě. Nejsnáze využitelné pro praktické aplikace jsou materiály termochromické [2].

Výhodou aplikace tenké vrstvy na "chytrá" okna je závislost fázové přeměny na teplotě. Na Obr. 2.1 je graficky znázorněn princip fungování "chytrých" oken.

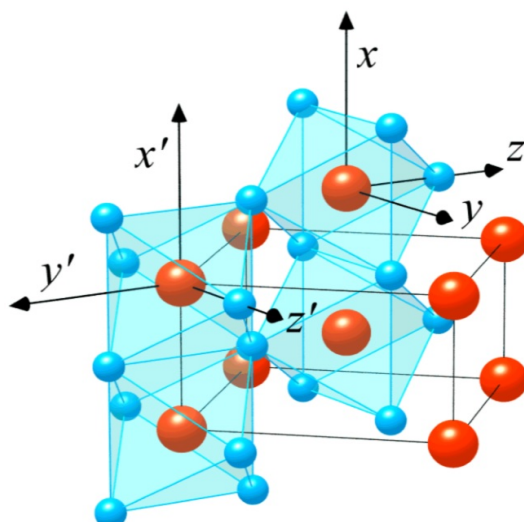


Obrázek 2.1: Schéma funkce termochromických "chytrých" oken [3]

Při využití vhodné kritické teploty pro fázový přechod by řízení těchto oken bylo autonomní a nebylo by třeba dodávat další energii ke změně vnitřní struktury. Další výhodou termochromických materiálů je možnost použití pouze jedné vrstvy termochromického materiálu. V případě vyšších teplot by okna odrazela část slunečního záření ven, v případě nižších teplot by elektromagnetické záření bylo propuštěno dovnitř. Termochromismus se nachází u mnoha oxidů kovů a sulfátů. Nejzajímavějším z těchto materiálů je  $\text{VO}_2$  [3].

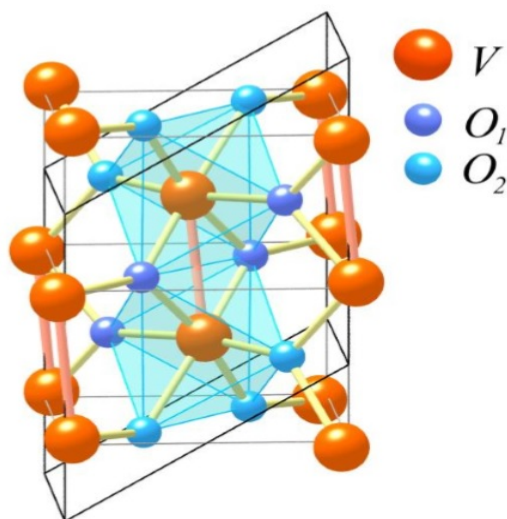
### 2.3 Struktura $\text{VO}_2$ a fázový přechod

Oxid vanadičitý ( $\text{VO}_2$ ) přislubuje dobré vlastnosti pro využití v praxi, například na tzv. "chytrá" okna. Čistý krystal oxidu vanadičitého má teplotu fázového přechodu  $\tau_{\text{tr}} \cong 68 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pro teploty vyšší než  $\tau_{\text{tr}}$  je struktura kovového  $\text{VO}_2$  založena na čtvercové mřížce. Atomy vanadu se nacházejí na ekvidistantních Wyckoffových pozicích a sice  $(0, 0, 0)$  a  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Každý atom vanadu je obklopen 6 atomy kyslíku uspořádaných do osmistěnu. Vrcholové atomy kyslíku jsou navzájem sdíleny s nejbližšími sousedy. Model čtverečné fáze  $\text{VO}_2$  je vidět na Obr. 2.2 [2].



Obrázek 2.2: Struktura  $\text{VO}_2$  v čtverečné kovové fázi pro teplotu  $\tau > \tau_{\text{tr}}$ . Červené koule představují kationty  $\text{V}^{4+}$  a modré koule představují anionty  $\text{O}^{2-}$  [2]

Pro teplotu  $\tau < \tau_{\text{tr}}$  je oxid vanadičitý v polovodičové fázi, která má jednoklonnou strukturu. Při teplotě  $\tau = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  má mřížka krystalu parametry:  $a = 5,75 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,52 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,38 \text{ \AA}$  a  $\beta = 122,60 \text{ }^\circ$ . Krystalová mřížka je výsledkem distorze a zdvojnásobení velikosti oproti vysokoteplotní kovové čtverečné fázi.  $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$  páry jsou přítomny se střídajícími se kratšími ( $0,265 \text{ nm}$ ) a delšími ( $0,312 \text{ nm}$ ) vzdálenostmi. Tato struktura je k vidění na Obr. 2.3 [2].

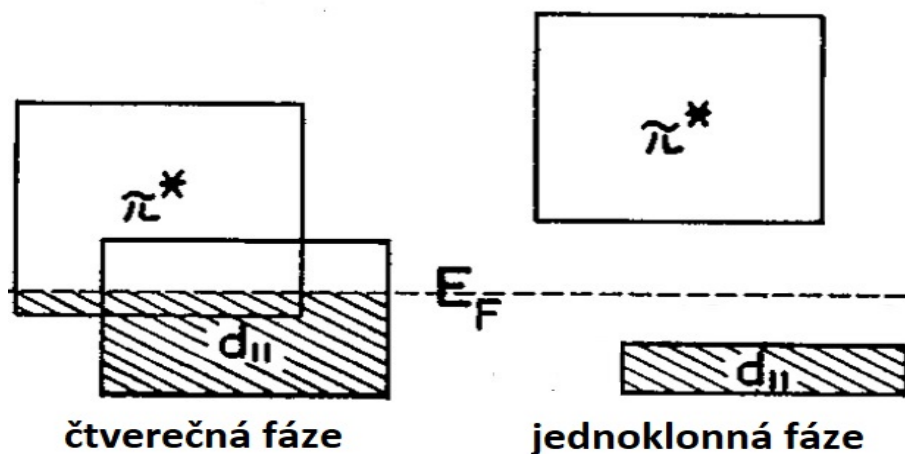


Obrázek 2.3: Struktura  $\text{VO}_2$  v jednoklonné polovodičové fázi pro teplotu  $\tau < \tau_{\text{tr}}$  [2]

Princip fázového přechodu  $\text{VO}_2$  z polovodičové do kovové fáze je zkoumán v mnoha výpočetních, experimentálních a teoretických pracích. Přesto nebyl dosud

tento jev zcela objasněn. Goodenough navrhnul teorii, založenou na teorii molekulárních orbitalů a pásovém modelu, pomocí které vysvětlil fázový přechod oxidu vanadičitého. Podle jeho vysvětlení má  $\text{VO}_2$  dva fázové přechody. Tyto přechody jsou anti-feroelektrické a krystalografická distorze. Pro  $\text{VO}_2$  probíhají tyto přechody zároveň. To znamená, že obě fázové přeměny mají stejnou teplotu přechodu  $\tau_{tr}$ . Za řídicí sílu distorze je považována anti-feroelektrická složka nízkoteplotní jednoklonné fáze  $\text{VO}_2$ . Během fázového přechodu se atomy v jednoklonném uspořádání v rovině (100) posunou o 0,043 nm paralelně s rovinou (001). Tento přesun způsobí porušení  $V^{4+}-V^{4+}$ , vytvoření čtverečné soustavy a kovové vodivosti. Goodenough také zjistil, že přechodová teplota není řízena tepelnou excitací elektronů do anti-vazebných pásů, ale entropií vibračních stavů mřížky [3].

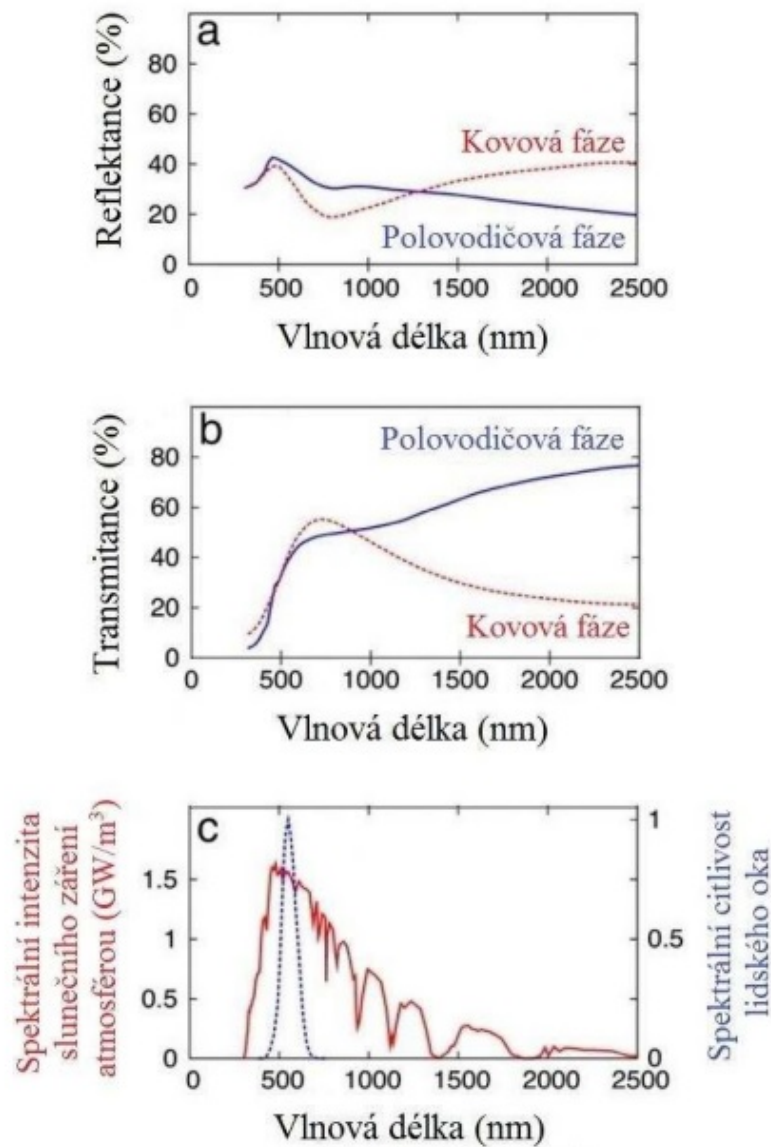
Na Obr. 2.4 je znázorněn pásový model jednoklonné a čtverečné mřížky. U jednoklonné fáze je patrná energetická mezera zvaná zakázaný pás. Energetická šířka zakázaného pásu je  $\sim 0,65$  eV. Existence této energetické mezery je způsobena překrytím  $d_{x^2-y^2}$  atomových orbitalů u  $V^{4+}-V^{4+}$  párů. Energetická mezera mezi pásy se u čtverečné fáze nevyskytuje, protože  $V^{4+}-V^{4+}$  páry jsou během fázové přeměny porušeny [2].



Obrázek 2.4: Pásový model pro čtverečnou soustavu (vlevo) a jednoklonnou soustavu (vpravo),  $E_F$  značí Fermiho energii [2]

## 2.4 Čtyři nedostatky současných $VO_2$ tenkých vrstev

Oxid vanadičitý má fázový přechod  $\tau_{tr} \cong 68 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tato teplota není příliš vzdálená od optimální přechodové teploty  $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Hodnota optimální přechodové teploty pro oblast Střední Evropy byla stanovena pomocí počítačového modelování v programu Energy Plus, vyvinutém v laboratoři Lawrence Berkeleyje(ho), US [3]. Původně byl termochromismus pozorován na objemových vzorcích  $VO_2$ , ale brzy poté bylo zjištěno, že danou vlastnost mají i tenké vrstvy tohoto materiálu.



Obrázek 2.5: Závislost reflektance  $R$  (a), transmittance  $T$  (b) a  $\phi_{lum}$  (spektrální citlivost lidského oka) a  $\phi_{sol}$  (spektrální intenzita slunečního záření atmosférou) (c) na vlnové délce [1]

Na Obr. 2.5 jsou graficky znázorněné optické vlastnosti VO<sub>2</sub> změřené spektrofotometrií při teplotě  $\tau_m = 22$  °C (polovodičová fáze) a při teplotě  $\tau_m = 100$  °C (kovová fáze) pro 50 nm silnou vrstvu, připravenou pomocí reaktivního stejnosměrného magnetronového naprašování [1].

Na grafech Obr. 2.5 (a, b) je vidět spektrální transmitance  $T(\lambda)$  a spektrální reflektance  $R(\lambda)$ . Pro vlnové délky viditelného světla (380 nm – 780 nm) je transmitance kovové i polovodičové fáze téměř shodná, stejně tak jako reflektance. Transmitance a reflektance ve viditelné oblasti je tedy minimálně závislá na teplotě materiálu. Pro větší vlnové délky, v infračervené oblasti, je reflektance vyšší pro  $\tau > \tau_{tr}$ . Naopak pro transmitanci platí vztah opačný. Pro  $\lambda > 1000$  nm a  $\tau < \tau_{tr}$  (polovodičová fáze) je transmitance větší. Na obr. 2.5 (c) lze vidět spektrální citlivost lidského oka  $\phi_{lum}$ , nacházející se v intervalu vlnové délky  $380 < \lambda < 780$  nm. Spektrální intenzita slunečního záření prošlého atmosférou  $\phi_{sol}$ , znázorněná v intervalu vlnové délky  $300 < \lambda < 2500$  nm, výrazně klesá s rostoucí vlnovou délkou [1].

Pro daný materiál lze pomocí veličin  $\phi_{lum}$  a  $\phi_{sol}$  vyjádřit  $T_{lum}$ , představující vážený průměr optické transmitance s ohledem na spektrum slunečního vyzařování a citlivost lidského oka, respektive pomocí  $\phi_{sol}$  veličinu  $T_{sol}$ , představující vážený průměr optické transmitance s ohledem na spektrum slunečního vyzařování. Vyjádřením dostaneme rovnice:

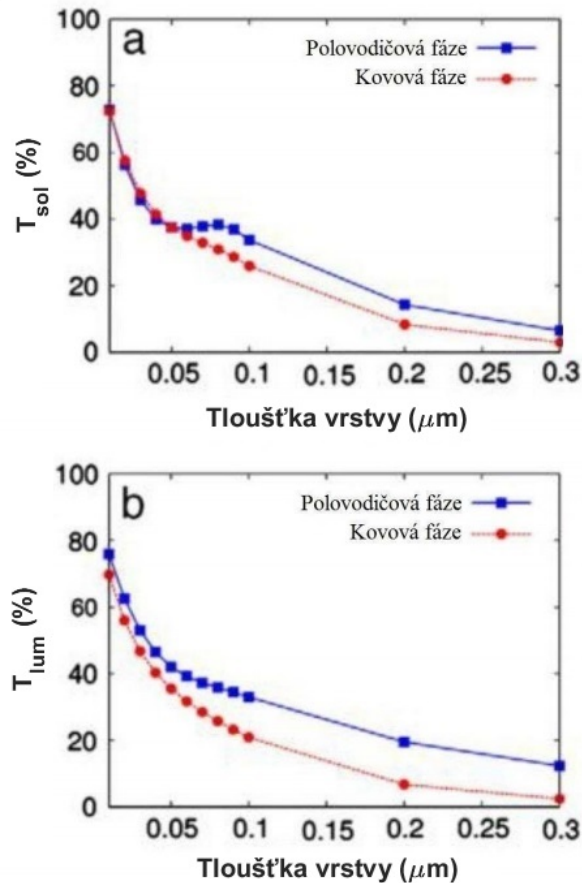
$$T_{lum}(\tau) = \frac{\int_{380}^{780} \phi_{lum}(\lambda) \phi_{sol}(\lambda) T(\lambda, \tau_m) d\lambda}{\int_{380}^{780} \phi_{lum}(\lambda) \phi_{sol}(\lambda) d\lambda}, \quad (2.1)$$

respektive

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

kde  $\tau_m$  značí teplotu při měření.

Na Obr. 2.6 je znázorněn průběh výše uvedených veličin  $T_{lum}$  (a) respektive  $T_{sol}$  (b) jako funkce  $T_{lum,sol} = T_{lum,sol}(\tau_m, h)$ , kde  $h$  značí tloušťku vrstvy. V polovodičové jednoklonné fázi má nejmenší šířka zakázaného pásu velikost  $\sim 0,65$  eV, která je v souladu s optickým přechodem mezi  $d_{||}$  a  $\pi^*$  pásem přítomným od V ve  $3d$  stavu. Další optické přechody v oblasti viditelného světla se nacházejí mezi



Obrázek 2.6: Vypočtená data pro závislost  $T_{lum}$ (a) a  $T_{sol}$ (b) v závislosti na tloušťce tenké vrstvy  $VO_2$  [1]

valenčními pásy s nižší energií přítomných od O v  $p2$  stavu, do  $\pi^*$  stavu. Absorpce ve spektru viditelného elektromagnetického záření se tedy skládá z několika překrývajících se optických přechodů. Tato absorpce ve viditelné oblasti světla vede k hnědému zabarvení tenkých vrstev  $VO_2$ . Přechod do kovové čtverečné fáze vede k porušení zakázaného pásu s šířkou  $\sim 0,65$  eV, ale jen velmi málo ovlivní hnědé zbarvení tenké vrstvy. Obr. 2.7 ukazuje hnědožluté zabarvení tenké  $VO_2$  vrstvy, kde tloušťka vzorku vlevo je  $h = 70$  nm a vpravo je  $h = 50$  nm [5].



Obrázek 2.7: Žlutohnědé zabarvení  $VO_2$  tenkých vrstev na sodnovápenatém skle

Z Obr. 2.7 a grafů na Obr. 2.6 je možno poukázat na nedostatky tenké vrstvy vytvořené pouze prvkem V a molekulami O<sub>2</sub>.

1. Rozdíl mezi jednoklennou polovodičovou a čtverečnou kovovou fází VO<sub>2</sub> definován jako  $\Delta T_{\text{sol}} = T_{\text{sol}}(\tau < \tau_{\text{tr}}) - T_{\text{sol}}(\tau > \tau_{\text{tr}})$ , není větší než pro technické aplikace požadovaných  $\sim 10\%$  [1].
2.  $T_{\text{lum}} < 60\%$  u tenkých vrstev s tloušťkou  $h > 0,05 \mu\text{m}$  u kterých je citelný rozdíl  $\Delta T_{\text{sol}}$ . To je hodnota příliš nízká pro praktické aplikování tenkých vrstev na okna v budovách [1].
3. Tenká vrstva VO<sub>2</sub> nanesená na sodnovápenaté sklo má esteticky nepříjemné hnědožluté zabarvení, které narušuje komfortní vizuální kontakt s okolním prostředím [5].
4. Teplota fázového přechodu pro čisté VO<sub>2</sub>  $\tau_{\text{tr}} \cong 68 \text{ }^\circ\text{C}$  je pro aplikaci na "chytrá" okna příliš vzdálená od běžné pokojové teploty  $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [1].

Body 1 až 4 poukazují na problémy, které je třeba vyřešit pro umožnění praktického využití tenkých vrstev na bázi VO<sub>2</sub>. Parametry potřebné k praktické aplikaci by měli splňovat podmínky  $\Delta T_{\text{sol}} > 10\%$ ,  $T_{\text{lum}} > 60\%$ ,  $\tau_{\text{tr}} \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$  a změnu hnědožlutého zabarvení [1].

## 2.5 Dopování VO<sub>2</sub>

Mnoho různých pokusů bylo provedeno k simultánnímu vylepšení parametrů  $\tau_{\text{tr}}$ ,  $T_{\text{lum}}$ ,  $\Delta T_{\text{sol}}$  a hnědého zabarvení čistého krystalického VO<sub>2</sub>. Mezi metody pro zlepšení  $T_{\text{lum}}$  a  $\Delta T_{\text{sol}}$  spadá například návrh vícevrstvé struktury střídající vrstvy TiO<sub>2</sub> a VO<sub>2</sub>, syntéza kompozitních fólií a mikroporézních vrstev, a také dopování ionty Mg<sup>2+</sup> a Ti<sup>4+</sup>. Dopování ionty Mg<sup>2+</sup> a F<sup>-</sup> navíc způsobuje zesvětlení hnědožluté barvy čistého VO<sub>2</sub>. Další možnou metodou je dopování VO<sub>2</sub> ionty W<sup>6+</sup> nebo Mo<sup>6+</sup>. Přechodová teplota  $t_{\text{tr}}$  se sníží o 23 °C s každým atomárním procentem iontů W<sup>6+</sup> přidaných do VO<sub>2</sub>, resp. o 15 °C s každým atomárním procentem iontů Mo<sup>6+</sup>. Ačkoliv žádná z výše uvedených možností nevyřeší všechny problémy zároveň, dopování se ukazuje jako možná a efektivní cesta pro vylepšení všech potřebných para-



metrů, které je potřeba splnit pro aplikaci termochromické vrstvy na "chytrá" okna [4].

Snížení teploty  $\tau_{tr}$  lze dosáhnout také dopováním F. Dopováním 2,93 atomárního procenta F se přechodová teplota z původní teploty  $\tau_{tr} = 68$  °C sníží na teplotu  $\tau_{tr} = 35$  °C. Dopování VO<sub>2</sub> tenkých vrstev Mg snižuje  $\tau_{tr}$  o 2 °C s každým atomárním procentem nadopovaných do VO<sub>2</sub>. Dopování Mg také způsobuje modré zabarvení a posun absorpce elektromagnetického záření z 490 nm (2,53 eV) na 440 nm (2,82 eV) při 3,8% atomárním obsahu Mg v VO<sub>2</sub> tenké vrstvě, tento posun způsobí vylepšení  $T_{lum}$  a žlutohnědého zabarvení. Současné studie ukazují, že dopováním 1,1 atomárního procenta Ti lze vylepšit současně jak  $T_{lum}$ , tak  $\Delta T_{sol}$  [5] [6].

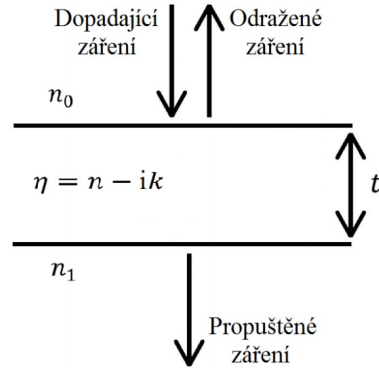
Dalším teoreticky vhodným prvkem pro dopování VO<sub>2</sub> je zirkon. Elektronegativita Zr je 1,33. To je hodnota nižší než u V, který má elektronegativitu 1,63. Zr může díky nižší elektronegativitě sloužit jako dárce elektronů. Atomový poloměr iontů Zr<sup>4+</sup>  $A_r = 72$  pm je větší než u V<sup>4+</sup> iontů, kde se  $A_r = 58$  pm. Větší velikost iontů Zr<sup>4+</sup> vede ke snížení stability nízkoteplotní jednoklonné fáze a tím ke snížení přechodové teploty  $\tau_{tr}$ . Větší šířka zakázaného pásu, než u čisté VO<sub>2</sub> tenké vrstvy, navíc způsobí rozšíření energetické mezery mezi  $V_{3d}$  a  $O_{2p}$  stavy a zlepší  $T_{lum}$  [4].

## 2.6 Antireflexní vrstva

Další metodou, pomocí které je možné dosáhnout výrazného zlepšení v oblasti optické transmitance, je využití antireflexní vrstvy. Na Obr. 2.8 je znázorněna tenká vrstva s komplexním indexem  $\eta = n - ik$ , kde  $k$  je extinkční koeficient. Tenká vrstva je z obou stran obklopená opticky průhledným prostředím s indexy lomu  $n_0$  a  $n_1$ . S uvažováním světla jednotkové amplitudy dopadajícího pod úhlem 90° je amplituda propuštěného světla dána vztahem

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

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



Obrázek 2.8: Reflektance a transmittance světelného zářezí na jedné tenké vrstvě [11]

Transmittance tenké vrstvy je dána vztahem

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

Pokud je absorpce světla slabá, platí  $k^2 \ll (n - n_0)^2$  a zároveň  $k^2 \ll (n - n_1)^2$ , lze extinkční koeficient zanedbat. Dosazením rovnice 2.3 do 2.4, vyjádřením optických koeficientů a použitím  $\eta = n$ , protože  $k$  je malé, lze rovnici pro transmittanci přepsat do tvaru

$$T = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{C_1^2 + C_2^2\alpha^2 + 2C_1C_2\alpha \cos\left(\frac{4\pi nt}{\lambda}\right)}, \quad (2.5)$$

kde  $C_1 = (n + n_0)(n_1 + n)$ ,  $C_2 = (n - n_0)(n_1 - n)$  a  $\alpha = e^{-\frac{4\pi kt}{\lambda}} = e^{-Kt}$ , kde  $K$  je absorpční koeficient tenké vrstvy. V rovnici 2.5 nabývá transmittance maxima a minima při splnění podmínky

$$\frac{4\pi nt}{\lambda} = m\pi, \quad (2.6)$$

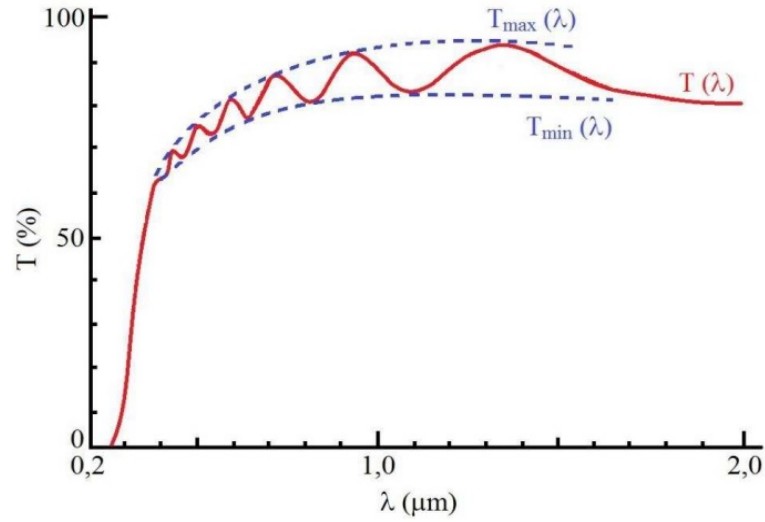
kde  $m$  je číslo interferenčního řádu. V případě, že  $n_0 < n < n_1 \Rightarrow C_2 > 0$  jsou hodnoty maxima a minima transmittance dány vztahy

$$T_{\max} = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{(C_1 - C_2\alpha)^2}, \quad (2.7)$$

$$T_{\min} = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{(C_1 + C_2\alpha)^2}. \quad (2.8)$$

Lze předpokládat, že  $T_{\max}$  a  $T_{\min}$  jsou spojitě funkce, protože  $n(\lambda)$  a  $\alpha(\lambda)$  jsou

spojitě závislé na vlnové délce. Funkce  $T_{\max}$  a  $T_{\min}$  tvoří horní a dolní hranici maxim a minim transmisního spektra znázorněného na Obr. 2.9 [11].



Obrázek 2.9: Transmisní spektrum  $\text{SnO}_2$  tenké vrstvy s tloušťkou  $t = 0,9 \mu\text{m}$  [11]

Pomocí vztahu 2.7 lze spočítat optimální index lomu  $n$  pro dosažení maximální transmittance. Antireflexní vrstva s indexem lomu  $n$  se nachází na substrátu s indexem lomu  $n_1$  a dopadá na ní světlo ze vzduchu, tedy  $n_0 = 1$ . Extinkční koeficient je pro jednoduchost zvolen  $k = 0$ . Maximální možná hodnota transmittance je 100%, transmittance je proto zvolena  $T_{\max} = 1$ . Aplikací a dosazením koeficientů  $C_1 = (n + 1)(n_1 + n)$  a  $C_2 = (n - 1)(n_1 - n)$  do 2.7 lze dostat

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

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

. Následně po úpravě

$$n = \sqrt{n_1}. \quad (2.9)$$

Index lomu  $\text{VO}_2$  pro vlnovou délku  $\lambda = 550 \text{ nm}$ , oblast, kde je lidské oko nejcitlivější, je  $n = 3,2$  [7]. Dosazením do 2.9 je hodnota ideálního indexu lomu antireflexní vrstvy stanovena jako  $n = 1,8$  při  $k = 0$ . K dosažení maximální transmittance je také potřeba splnit podmínku maxima vyjádřenou v rovnici 2.6. Antireflexní vrstvu je možné aplikovat i jako mezivrstvu mezi substrát a  $\text{VO}_2$  vrstvu.

Výpočet lze provést obdobným postupem. Antireflexní vrstva s indexem lomu  $n$

se nachází na substrátu s indexem lomu  $n_1$  a dopadá na ní světlo skrze  $\text{VO}_2$  vrstvu s  $n_0 = 3,2$ . Ostatní podmínky zůstávají stejné, po dosazení do 2.7:

$$1 = \frac{16 \cdot 3,2n_1n^2}{(C_1 - C_2)^2} \Rightarrow 16 \cdot 3,2n_1n^2 = (C_1 - C_2)^2 \Rightarrow 16 \cdot 3,2n_1n^2 = (2n^2 + 6,4n_1)^2 \Rightarrow$$

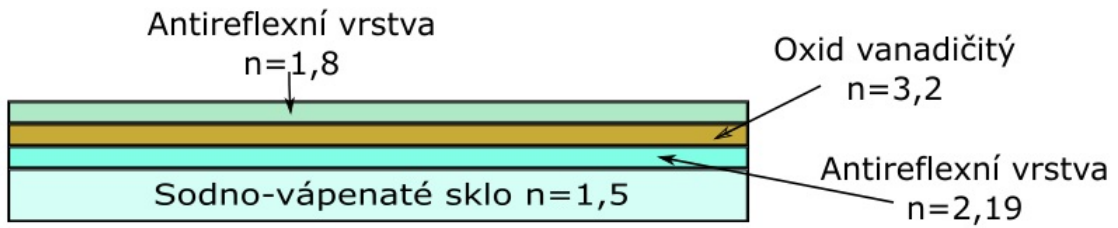
$$\Rightarrow 12,8n_1n^2 = n^4 + 6,4n_1n^2 + 10,24n_1^2 \Rightarrow 0 = n^4 - 6,4n_1n^2 + 10,24n_1^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0 = (n^2 - 3,2n_1)^2.$$

A po finální úpravě

$$n = \sqrt{3,2n_1}. \quad (2.10)$$

Jako substrát se používá například sodnovápenaté sklo s indexem lomu  $n_1 = 1,5$  [8], dosazením do 2.10 je hodnota ideálního indexu lomu spodní antireflexní vrstvy stanovena na  $n = 2,19$  při  $k = 0$ . Opět nesmí být opomenuta podmínka z rovnice 2.6. Výsledná konfigurace je znázorněna na Obr. 2.10. Jako spodní antireflexní vrstvu lze



Obrázek 2.10: Systém tenkých vrstev s indexy lomu pro dosažení maximální transmittance

použít tenkou vrstvu  $\text{ZrO}_2$  s indexem lomu  $n = 2,2$  [9] pro vlnovou délku 550 nm. K indexu lomu vrchní antireflexní vrstvy se svým indexem lomu blíží tenká vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s  $n = 1,6$  [10] pro vlnovou délku 550 nm [11].

### 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

K vytvoření všech vzorků, potřebných k této práci, byl použit komerční depoziční systém ATC 2200-V Sputter System od společnosti AJA International, Inc. zobrazený na Obr. 4.1. Depoziční systém byl speciálně upraven pro potřeby vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování. Celý depoziční systém se skládá ze tří hlavních částí: vysokovýkonového zdroje napětí, vakuové aparatury a řídicího systému. Pro vytvoření vrstev, skládajících se z více prvků, lze k depozičnímu systému připojit další externí vysokovýkonové zdroje.



Obrázek 4.1: ATC 2200-V Sputter System

#### 4.1.1 Vysokovýkonový zdroj

V průběhu depozic byl použit vysokovýkonový zdroj TruPlasma Highpulse 4002 společnosti Hüttinger Elektronik, speciálně navržený pro generování plazmatu o vysoké hustotě. Zdroj se skládá ze stejnosměrné nabíjecí jednotky, vysokovýkonového pulzního generátoru a nízkovýkonového adaptéru. Vysokovýkonový pulzní zdroj disponuje výstupním napětím až 2000 V, výstupním proudem až 1000 A a průměrným

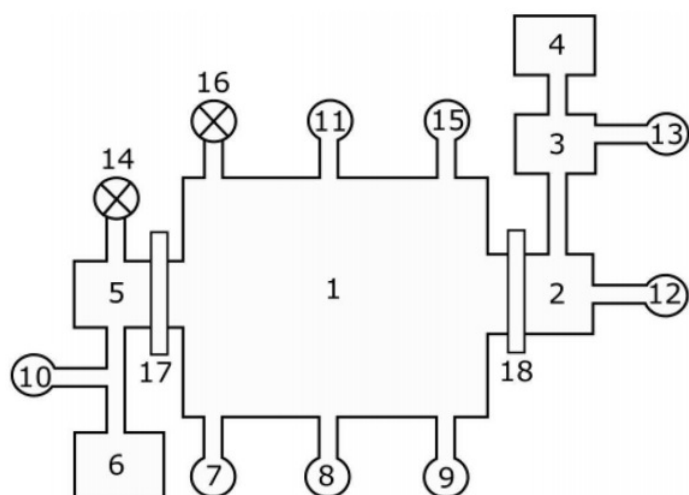
výkonem 10 000 W. Frekvence pulzů je možné nastavit v rozmezí 2-500 Hz a jejich délka je nastavitelná v rozmezí 1-200  $\mu$ s. Generátor je vybaven detektorem mikrooblouků a také polovodičovým přepínačem, který zdroj vypne v případě překročení maximální povolené hodnoty proudu v pulzu.

#### 4.1.2 Externí vysokovýkonový zdroj

Druhým použitým zdrojem byl vysokovýkonový zdroj IAP-1010 od společnosti EN Technologies, který je schopný pracovat ve stejnosměrném nebo pulzním režimu, ve kterém je možné na výstup přivést nesymetrické bipolární pulzy. Maximální výstupní pulzní napětí může být nastaveno až na 1000 V, výstupní proud na 20 A pro pulzní režim a 10 A pro stejnosměrný režim. Frekvenci je možné regulovat v rozmezí 5 – 50 kHz a střidu mezi 5 – 90 %. Průměrný výkon zdroje dosahuje až 10 000 W.

#### 4.1.3 Vakuová aparatura

Vakuová aparatura, schematicky znázorněná na Obr. 4.2, se skládá z velké válcové depoziční komory (1) s průměrem 558 mm a výškou 419 mm a malé předčerpávací komůrky zvané "load-lock" (2). Depoziční komora je vyčerpána na základní tlak  $10^{-4}$  Pa pomocí dvou vývěv v sériovém zapojení. Rootsova suchá mechanická vývěva Adixen ACP 28 (6) společnosti Alcatel Vaccum technology disponuje maximální rychlostí sání 7,5 l/s. S její pomocí je tlak depoziční komoře snížen řádově na desítky pascalů. Při tomto tlaku je schopná efektivně pracovat turbomolekulární vývěva HiPace 1200 (5) společnosti Pfeiffer Vacuum s maximální čerpací rychlostí až 1200 l/s. Sériově zapojené vývěvy jsou od hlavní komory odděleny deskovým ventilem (17), regulovaným pomocí ovládacího systému. Druhý deskový ventil (18), který je ovládán ručně při výměně vzorku, slouží k oddělení hlavní depoziční komory od "load-locku", který umožňuje výměnu vzorku bez nutnosti otevírání velké depoziční komory. "Load-lock" je čerpán sériově zapojenou membránovou vývěvou MVP 070-3(4) s čerpací rychlostí 0,9 l/s a malou turbomolekulární vývěvou HiPace 80 (3) s maximální čerpací rychlostí 67 l/s. Obě vývěvy jsou od společnosti Pfeiffer Vacuum.

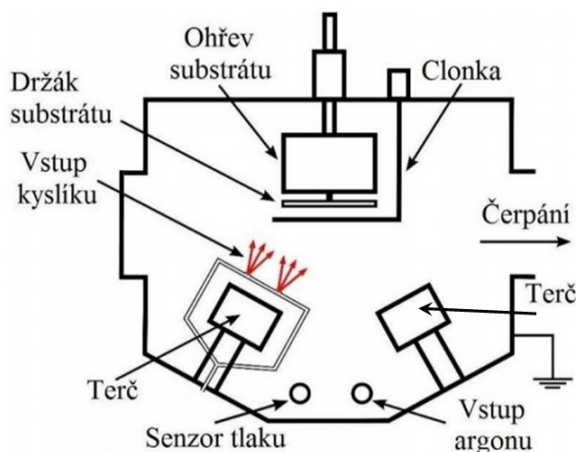


Obrázek 4.2: Schéma vakuové komory: (1) depoziční komora, (2) "load-lock", (3) turbomolekulární vývěva HiPace 80, (4) membránová vývěva MVO 070-3, (5) turbomolekulární vývěva HiPace 1200, (6) Rootsova vývěva Adixen ACP 28, (7) kapacitní manometr BARATRON, (8) Piraniho měrka, (9) Bayard-alpertova měrka, (10) a (12) měrky The 974 QuadMag, (11) vstup pracovního plynu, (13) vstup N<sub>2</sub> pro ochranné zavzdušňování "load-locku", (14) a (16) zavzdušňovací ventily, (15) vstup reaktivního plynu, (17) a (18) deskové ventily

Po vyčerpání komory na tlak  $10^{-4}$  Pa se komora napustí argonem na tlak 1 Pa. Hodnota tlaku je kontrolována pomocí tří manometrů. Jeden z manometrů je Kapacitní BARATRON (7), s rozmezím měřených hodnot 1–100 mTorr. Tento manometr měří hodnoty tlaku absolutně a hodnoty tedy nezávisí na druhu měřeného plynu. Pokud neprobíhá samotná depozice, je tlak měřen pomocí Piraniho měrky (8) od firmy MKS Instruments, schopnou měřit tlak známého plynu v rozmezí od  $10^{-2}$  –  $10^{-5}$  Pa a Bayard-Alpertova ionizačního manometru (9), společnosti Granville-Phillips, s rozsahem měření  $10^{-8}$  –  $10^0$  Pa. Měření tlaku v oblastech oddělených od hlavní komory pomocí deskových ventilů je realizované pomocí dvou měrek QuadMag (10), (12) s měřícím rozsahem  $10^{-5}$  –  $10^5$  Pa. Napouštění pracovního plynu je realizováno vstupem (11) a jeho průtok může být regulován v rozsahu 0 – 100 cm<sup>3</sup>/min. Pokud je při reakci potřeba reaktivní plyn, jeho vstup (15) lze regulovat v rozmezí 0–20 cm<sup>3</sup>/min. Průtoky jednotlivých plynů jsou monitorovány průtokoměry M100B od společnosti MKS Instruments, které jsou napojeny na řídicí jednotku. Pomocí řídicí jednotky je možné přesně regulovat tok jednotlivých plynů, a tím dosáhnout přesného řízení depozičního procesu.



#### 4.1.4 Depoziční komora



Obrázek 4.3: Schéma hlavní depoziční komory

Na Obr. 4.3 je znázorněno schéma hlavní depoziční komory. Komora je opatřena pláštěm, který je v průběhu depozic uzemněn. Komora je vybavena čtyřmi magnetrony s držáky terčů, přičemž v průběhu depozic byly využívány dva. Magnetron s připevněným vanadovým terčem byl vybaven soustavou korundových trubiček o průměru 2 mm, umístěných 20 mm od terče. Ty umožňují průtok reaktivního plynu  $O_2$  do blízkosti terče směrem na substrát. Druhý magnetron, který byl osazen wolframovým terčem, přímým vstřikováním reaktivního plynu  $O_2$  nedisponoval, protože vznik oxidů wolframu byl pro depozice nežádoucí. Vanadový terč, použitý při naprašování, byl kruhového tvaru s průměrem 50 mm a čistotou 99,99 %. Wolframový terč byl také kruhového tvaru s průměrem 50 mm a čistotou 99,95 %. Permanentní magnety v magnetronu se skládají ze slitiny Nd-Fe-B a jejich Curieova teplota je 347 °C. Kinetická energie iontů dopadajících na magnetron je přeměněna na teplo. Pokud by teplota magnetronu stoupla na Curieovu teplotu, došlo by ke ztrátě požadovaného magnetického pole. Proto bylo použito externí chlazení využívající směs vody a etylenglykolu jako chladicí kapaliny. Ve vzdálenosti 150 mm od terčů se nachází držák substrátu s clonkou sloužící jako ochrana před nežádoucí depozicí. Držák substrátu v průběhu depozice rotuje, a tím zajišťuje rovnoměrnější rozložení prvků a homogenní tloušťku vrstvy. Substrát je dále možno vyhřívat na požadovanou teplotu pomocí halogenových lamp. Na spodní straně komory se nachází tlaková měrka a průtok pracovního plynu Ar.

#### 4.1.5 Řídicí jednotka

V průběhu naprašování s reaktivním plynem je zapotřebí dodržet přesný objem tohoto plynu. Dodržením přesného množství probíhá reakce v tzv. tranzitním módu, který je optimální z hlediska rychlosti i výsledné struktury a stechiometrických vlastností. V případě vyššího objemu reaktivního plynu probíhá reakce v tzv. sloučeninovém módu. V tomto módu pronikají molekuly reaktivního plynu do terče a jeho podpovrchových vrstev. Zakomponování reaktivního plynu je dobré pro vytvoření chemických sloučenin terče a reaktivního plynu, avšak růst tenké vrstvy na substrátu v tomto módu je velmi pomalý. Pokud je chemická sloučenina, vytvářející se na povrchu terče, nevodivá a dojde-li k úplnému pokrytí terče, dochází na povrchu terče k akumulaci elektrického náboje v důsledku interakce s okolním plazmatem. Tato izolační vrstva vytvoří na povrchu terče rovinný kondenzátor, jehož jednu elektrodu tvoří podpovrchová vrstva terče. Při průrazu nevodivé vrstvy dojde na povrchu ke vzniku lokálního výboje, tzv. mikrooblouku. Tento výboj může způsobit poškození terče nebo negativně ovlivnit rostoucí tenkou vrstvu. V případě, že je objem reaktivního plynu nižší, proces se nachází v tzv. kovovém módu. Předností kovového módu je vysoká rychlost růstu tenké vrstvy, avšak problémem je nedostatečné vytvoření chemické sloučeniny před aplikací na substrát a s tím související nedostatečné stechiometrické vlastnosti [9].

K řízení celého procesu a udržení reakce v tranzitním módu bylo na KFY ZČU ve spolupráci s firmou Hüttinger Elektronik vyvinuto zpětnovazební řízení. Jeho nespornou výhodou je, že není třeba zapojovat žádné externí měřicí zařízení a může být tedy použito pro libovolné zařízení na magnetronové naprašování. Pro tento zpětnovazební systém lze jako řídicí veličinu použít parciální tlak reaktivního plynu nebo průměrný proud za periodu pulzu. K výběru řídicí veličiny se provede test citlivosti systému na jednotkový skokový průtok reaktivního plynu. Veličina, která na jednotkový skok zareaguje citlivěji, je zvolena řídicí veličinou. Pomocí konečného počtu kalibračních depozic je stanovena optimální kritická hodnota řídicí veličiny. Pokud je v průběhu depozice hodnota řídicí veličiny různá od optimální kritické hodnoty, dochází k nárůstu resp. poklesu toku reaktivního plynu. Se zpětnovazebním řídicím systémem je možné dosáhnout přípravy tenkých vrstev s požadovanou stechi-

ometrií a minimálním výskytem mikrooblouků. Udržení reakce v tranzitním módu dále poskytuje následující výhody:

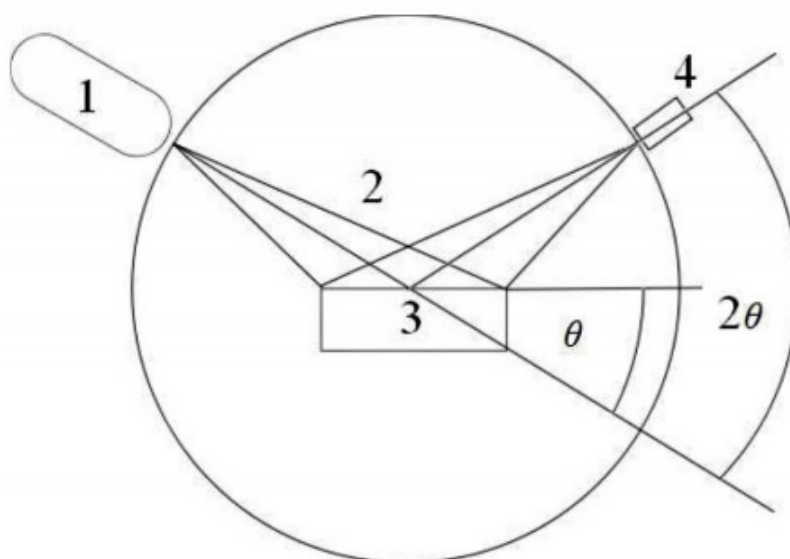
- nárůst depoziční rychlosti z důvodu intenzivního rozprašování atomů terče,
- vysoký stupeň disociace molekul reaktivního plynu a jeho snadnější zakomponování do vznikající vrstvy,
- zvýšený tok ionizovaných částic na substrát, efektivní předání kinetické energie iontů na substrát a tím zvýšenou dezinfikaci a strukturní stabilitu vrstvy.

Poslední bod je velmi důležitý pro vznik vrstev dosahujících potřebných stechiometrických a strukturních vlastností.

## 4.2 Analýza tenkých vrstev

### 4.2.1 Rentgenová Difrakce

Fázové složení vzorků  $\text{VO}_2$  bylo určeno pomocí rentgenové difrakce. Metoda spočívá v interakci elektromagnetického záření s atomy krystalové mříže materiálu a umožňuje určovat polohu atomů v rámci mříže, jejich vzájemné vzdálenosti a úhly mezi jednotlivými atomy. K měření byl použit přístroj PANalytical PRO, disponující měděnou rentgenkou pracující s napětím až 40 kV a proudem 40 mA. Difrakované rentgenové záření bylo detekováno na ultrarychlém polovodičovém detektoru X'Celerator. Princip rentgenového difraktometru je znázorněn na Obr. 4.4.

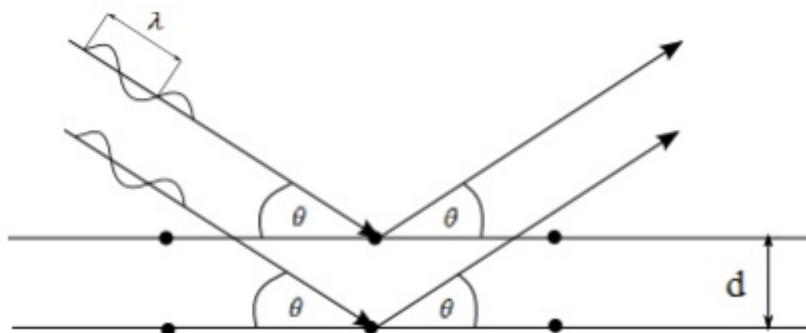


Obrázek 4.4: Schéma rentgenového difraktometru: (1) rentgenka, (2) RTG záření, (3) měřený vzorek, (4) detektor

Z rentgenky dopadá na vzorek krystalického materiálu rentgenové záření o známé vlnové délce. Záření je difraktováno v krystalických rovinách vzorku. Difrakcí jsou fotony rentgenového záření rozptýleny do několika tzv. Debyeových kuželů s úhlem otevření  $2\theta$ . Pokud je splněna Braggova podmínka

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (4.1)$$

kde  $n$  je přirozené číslo odpovídající interferenčnímu maximu  $n$ -tého řádu,  $\lambda$  je vlnová délka,  $d$  je vzdálenost mezi rovinami a  $\theta$  je úhel difrakce, objeví se na detektoru interferenční maximum. Na Obr. 4.5 je znázorněno schéma rentgenového záření. Pokud je známa vlnová délka rentgenového záření, je možné dopočítat vl-



Obrázek 4.5: Znázornění difrakce rentgenového záření na krystalové mřížce

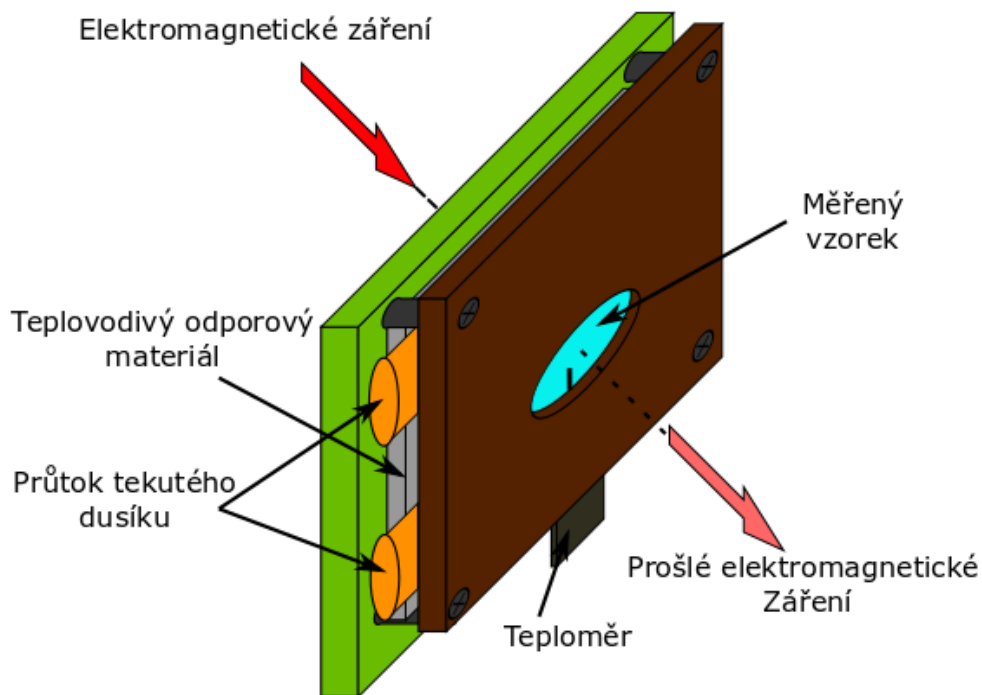
novou vzdálenost  $d$  mezi rovinami a s její pomocí identifikovat veškeré krystalické látky.

#### 4.2.2 Spektrofotometrie

Pomocí spektrofotometrie byla proměřena spektrální transmittance vzorků

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (4.2)$$

kde  $I$  je propuštěné záření a  $I_0$  je záření dopadající na vzorek. K měření byl použit spektrofotometr Agilent Cary 7000 Universal Measurement s rozsahem vlnových délek 300 – 2500 nm. Se spektrofotometrem byl také použit stůl speciálně vyrobený pro chlazení, resp. ohřev měřeného vzorku, schématicky znázorněn na Obr. 4.6.



Obrázek 4.6: Model vyhřívacího resp. chladícího stolku

Vyhřívání je zajištěno elektrickým proudem přivedeným ze zdroje napětí s rozsahem 0 – 24 V na teplovodivý odporový materiál. Chlazení je zajištěné pomocí tekutého dusíku, který protéká kovovou trubičkou přiloženou na teplovodivý materiál. Jeho průtok je regulován pomocí pumpy LN2-P od společnosti INSTEC. Stolek je dále vybaven teploměrem, jehož sonda snímá teplotu v oblasti vzorku. Stabilita vzorku během měření je zajištěna pomocí upevněného krytu. Záření ze spektrofotometru prochází otvorem uprostřed stolku, přes vzorek na detektor. Transmittance vzorků byla proměřena pro vlnové délky od 300 do 2500 nm, v rozmezí teplot od  $-10$  do  $70$  °C, v závislosti na hodnotě přechodové teploty  $\tau_{tr}$ . Dále byl pomocí spektrometru zjištěn tvar hysterezní smyčky zaznamenáváním diskretních hodnot transmittance při plynulém zahřívání vzorku z  $-5$  na  $70$  °C a následném chlazení na původní teplotu při konstantní vlnové délce 2500 nm. Z diskretních hodnot byla poté sestavena hysterezní smyčka, která byla použita na určení přechodové teploty jednotlivých vzorků. Pokud teplota při měření poklesla k oblasti okolo  $0$  °C, byl na vzorek nasměrován proud plynného dusíku, za účelem zamezení kondenzace vzdušné vlhkosti v okolí vzorku a ovlivnění transmittance.

## 5 Výsledky

Pro tuto bakalářskou práci byly vybrány vzorky  $V_{1-x}W_xO_2$  ze série depozic provedených na KFY ZČU. Vzorky byly připraveny pomocí řízeného procesu reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování. Vybrané vrstvy byly deponované na sodnovápenaté sklo pokryté tenkou vrstvou  $ZrO_2$  o tloušťce  $h \sim 160$  nm. Antireflexní vrstva  $ZrO_2$  o tloušťce  $h_t \sim 180$  nm byla nadeponována na  $V_{1-x}W_xO_2$  vrstvu.

### 5.1 Parametry depozičního procesu $V_{1-x}W_xO_2$

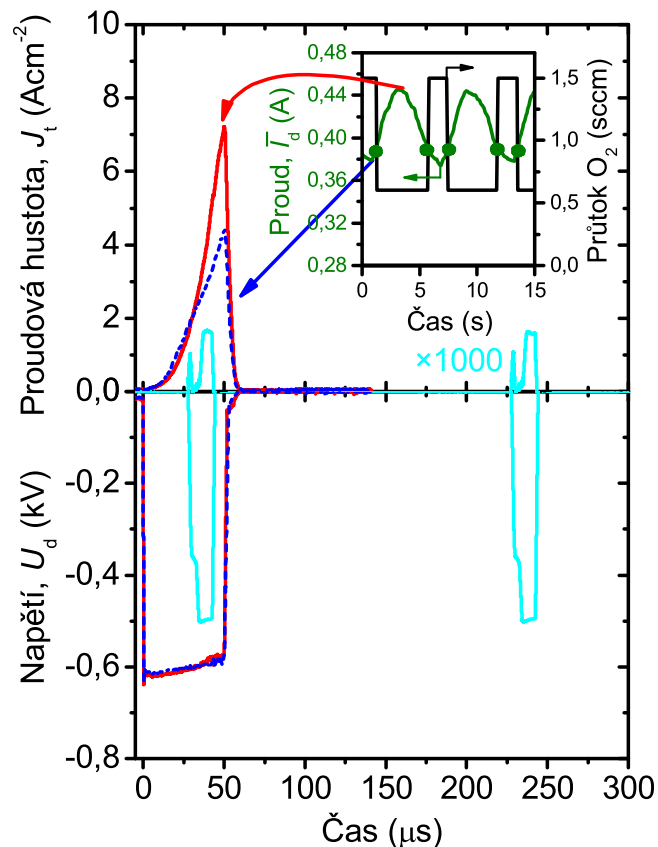
Tabulka 5.1: Hodnoty parametrů pro depozice  $V_{1-x}W_xO_2$  vzorků pomocí HiPIMS zdroje

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| Pracovní plyn:                       | argon (Ar)                                     |
| Reaktivní plyn:                      | kyslík ( $O_2$ )                               |
| Řídicí parametr:                     | $I_d = 0,39 - 0,406$ A                         |
| Průtok reaktivního plynu:            | $\Phi_{ox} = 0,6$ sscm, $\Phi_{ox} = 1,5$ sscm |
| Celkový tlak:                        | $p_{tot} \cong 1$ Pa                           |
| Terč magnetronu:                     | vanad (99,99%), wolfram (99,95%)               |
| Průměr terčů:                        | $d = 50$ mm                                    |
| Vzdálenost terč - substrát:          | $d = 145$ mm                                   |
| Napětí (vanad):                      | $U_d = 605 - 615$ V                            |
| Napětí (wolfram):                    | $U_d = 425 - 445$ V                            |
| Opakovací frekvence pulzů (vanad):   | $f_r = 200$ Hz                                 |
| Délka pulzu (vanad):                 | $t_{on} = 50$ $\mu$ s                          |
| Střída (vanad):                      | $\frac{t_{on}}{T} = 1$ %                       |
| Opakovací frekvence pulzů (wolfram): | $f_r = 5$ kHz                                  |
| Délka pulzu (wolfram):               | $t_{on} = 16$ $\mu$ s                          |
| Střída (wolfram):                    | $\frac{t_{on}}{T} = 8$ %                       |
| Substrát:                            | sodnovápaneté sklo                             |
| Teplota substrátu:                   | $\tau_s \cong 330$ °C                          |
| Rotace substrátu:                    | 20 ot./min                                     |
| Předpětí substrátu:                  | plovoucí potenciál                             |

V Tab. 5.1 jsou uvedené nastavované hodnoty parametrů. Depozice trvala 2000 s, resp. 3600 s v závislosti na požadované tloušťce vrstvy. Napětí ze zdroje bylo nejprve přivedeno na magnetron s vanadovým terčem a až po 60 s bylo napětí přivedeno také na magnetron s wolframovým terčem. Tloušťka nadeponovaných vrstev byla získána pomocí spektroskopické elipsometrie a pohybovala se v intervalu 45 – 76 nm.

## 5.2 Výbojové charakteristiky

Na Obr. 5.1 je graficky znázorněn průběh napětí  $U_d(t)$  a proudové hustoty v pulzu  $J_t(t)$  na magnetronech. Průběhy  $U_d(t)$  a  $I_d(t)$  byly získány pomocí napěťové a proudové sondy osciloskopu. Hodnota proudové hustoty v pulzu byla spočtena ze vztahu  $J_t = \frac{I_d}{S_t}$ , kde  $I_d$  je celkový proud na terč a  $S_t = 19,63 \text{ cm}^2$  je plocha terče. Jako řídicí parametr pro depozici byl zvolen střední proud  $\bar{I}_d$ , získaný z rovnice 5.1



Obrázek 5.1: Vlnové charakteristiky napětí na magnetronech  $U_d$  a proudové hustoty na terčích  $J_t$ , (vanad - modrá, červená), (wolfram - světle modrá) v závislosti na čase, proudová hustota pro wolfram je  $1000\times$  zvětšená, vnořený graf obsahuje průběh řídicího proudu  $\bar{I}_d$  a průtok kyslíku  $\Phi_{ox}$  v závislosti na čase

$$\bar{I}_d = \frac{1}{T} \int_0^T I_d(t) dt, \quad (5.1)$$

kde  $T = \frac{1}{f}$  je doba periody a  $f$  je opakovací frekvence pulzů. Průběh  $\bar{I}_d$  je zobrazen ve vnořeném grafu na Obr. 5.1. S měnící se hodnotou řídicího parametru se mění hodnota průtoku reaktivního plynu  $\Phi_{\text{ox}}$ . Pokud řídicí parametr poklesne pod kritickou hodnotu  $\bar{I}_d = 0,39$  A, dojde ke zvýšení průtoku reaktivního plynu  $\text{O}_2$  na  $\Phi_{\text{ox}} = 1,5$  sscm. Pokud  $\bar{I}_d$  naopak stoupne nad kritickou hodnotu, dojde k regulaci průtoku reaktivního plynu na  $\Phi_{\text{ox}} = 0,6$  sscm. Množství reaktivního plynu, přítomného při depozici, značně ovlivňuje proudovou hustotu na terč. Proudová hustota je přímo úměrná stupni ionizace plazmatu, které je v průběhu reakce ionizováno především sekundárními elektrony vyraženými z terče. Množství sekundárních elektronů je závislé na otrávenosti terče, která stoupá se zvyšujícím se množstvím reaktivního plynu. Nejvyšší hodnotě středního proudu  $\bar{I}_d$  odpovídá nejvyšší proudová hustota  $J_t$ , vyznačená červenou barvou. Modrou barvou je vyznačená proudová hustota odpovídající nejmenší hodnotě  $\bar{I}_d$ . Světle modrou barvou je na grafu vyznačen průběh napětí  $U_d$  a proudové hustoty  $J_t$  ( $1000\times$  zvětšeno) na wolframovém terči. Z proudové hustoty a napětí na magnetronu lze spočítat hodnotu střední výkonové hustoty v pulzu  $S_{\text{da}}$  podle rovnice 5.2

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

kde  $t_{\text{on}}$  je délka pulzu. Také střední výkonovou hustotu při depozici  $\langle S_d \rangle$  podle rovnice 5.3

$$\langle S_d \rangle = \frac{1}{t_e - t_s} \int_{t_s}^{t_e} U_d(t) J_t(t) dt, \quad (5.3)$$

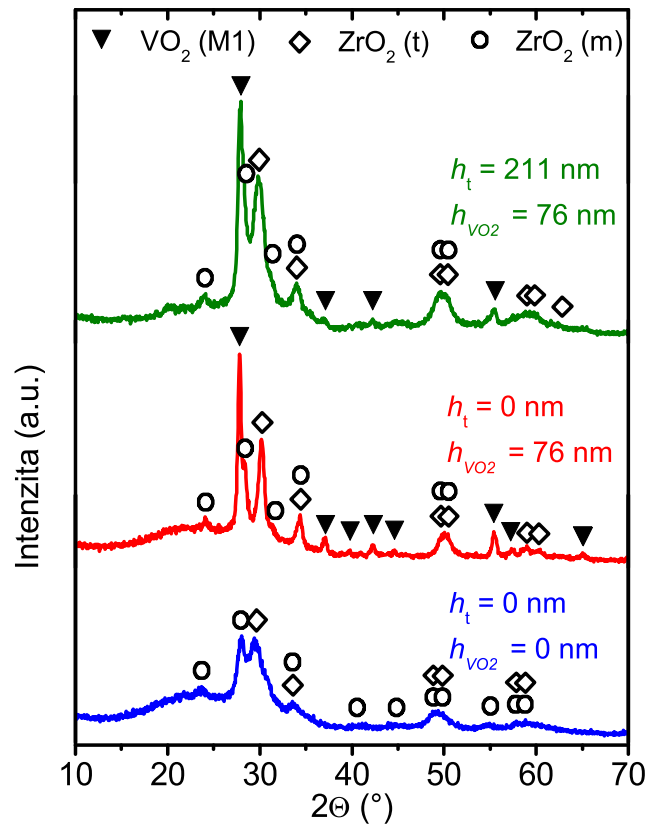
kde  $t_s$  je čas začátku a  $t_e$  čas konce depozice. Dosazením do rovnice 5.2 byly pro největší hodnotu  $\bar{I}_d$  na vanadovém terči stanoveny hodnoty  $S_{\text{da}} = 1212$  Wcm<sup>-2</sup> a  $(S_d)_{\text{max}} = 4111$  Wcm<sup>-2</sup>, resp.  $S_{\text{da}} = 958$  Wcm<sup>-2</sup> a  $(S_d)_{\text{max}} = 2566$  Wcm<sup>-2</sup> pro nejnižší hodnotu  $\bar{I}_d$ , kde  $(S_d)_{\text{max}}$  je maximální hodnota výkonové hustoty v daném čase. Vysoká hodnota  $(S_d)_{\text{max}}$  je důležitá pro vytvoření metastabilní čtverečné fáze  $\text{VO}_2$ . Ta vzniká v případě, že ionty dopadající na substrát mají dostatečnou energii, a tím umožní zvýšenou chemisorpci kyslíku [7]. Pomocí rovnice 5.3 byla stanovena



hodnota střední výkonové hustoty při depozici  $\langle S_d \rangle = 12,6 \text{ Wcm}^{-2}$ . Na wolframovém terči byla v průběhu depozice hodnota  $\langle S_d \rangle = 0,03 \text{ Wcm}^{-2}$ .

### 5.3 Strukturální složení tenkých vrstev

Strukturální složení vzorků bylo zjištěno pomocí metody rentgenové difrakce, provedené panem Ing. R. Čerstvým, rentgenkou pracující s napětím 40 kV a proudem 40 mA. Úhel dopadajícího rentgenového záření na vzorek byl  $1^\circ$ , výsledné rentgenogramy jsou graficky znázorněné na Obr. 5.2. Na rentgenogramech jsou vyznačená maxima jednotlivých fází oxidů  $\text{VO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$ . V měřené vrstvě se  $\text{VO}_2$  nachází pouze v monoklinické ( $M_1$ ) fázi, která vykazuje požadované termochromické vlastnosti.



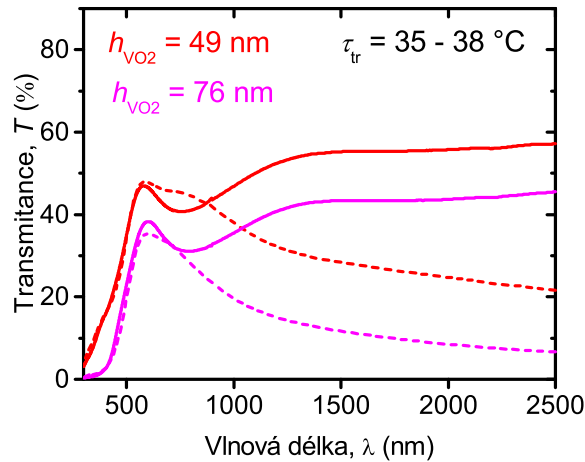
Obrázek 5.2: Rentgenogramy vrstev postupně nadeponovaných na substrát, modrou barvou je vyznačena vrstva  $\text{ZrO}_2$  s vyznačenými maximy pro tetragonální (t) a monoklinickou (m) soustavu, červenou barvou je vyznačena původní vrstva pokrytá  $\text{VO}_2$  o tloušťce  $h_{\text{VO}_2} = 76 \text{ nm}$  s vyznačenými maximy monoklinické fáze  $\text{VO}_2$  a maximy  $\text{ZrO}_2$ , zelená barva značí předchozí vrstvu pokrytou 211 nm  $\text{ZrO}_2$  s vyznačenými maximy

Měření proběhlo při teplotě  $\tau_m < \tau_{tr}$ . Přítomnost  $\text{VO}_2$  v monoklinické ( $M_1$ ) fázi

ukazuje, že vzniklá vrstva je termochromická a z toho plyne, že depoziční parametry uvedené v Tab. 5.1 byly nastaveny správně. Spodní a horní vrstva  $\text{ZrO}_2$  se vyskytují v tetragonální a monoklinické fázi a fungují jako antireflexní vrstvy pro zlepšení optických vlastností. Spodní vrstva  $\text{ZrO}_2$  také podporuje krystalizaci  $\text{VO}_2$  díky své podobné struktuře.

## 5.4 Optické vlastnosti

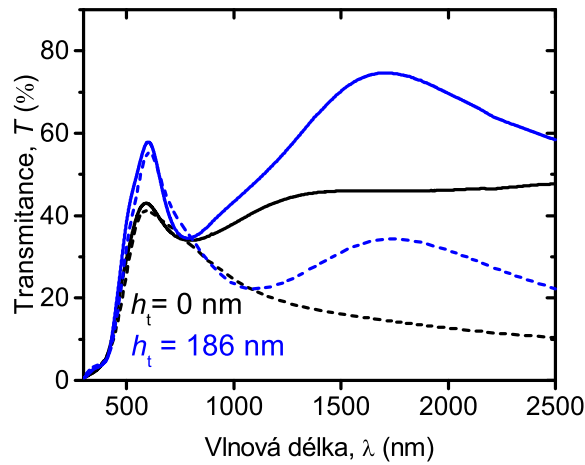
Optické vlastnosti vrstev byly proměřeny spektrofotometrem s pozorováním závislosti transmittance na tloušťce tenké vrstvy, atomárního objemu wolframu a účinnosti antireflexní vrstvy. Všechna měření proběhla v intervalu teplot  $\tau_m$  od  $-10$  do  $70$  °C podle přechodové teploty  $\tau_{tr}$  daného vzorku. Na Obr. 5.3 je gra-



Obrázek 5.3: Závislost transmittance tenkých vrstev na vlnové délce, červená je vrstva  $\text{V}_{0,988}\text{W}_{0,012}\text{O}_2$  s tloušťkou  $h_{\text{VO}_2} = 49$  nm a  $\tau_{tr} = 35$  °C a fialová je vrstva  $\text{W}_{0,012}\text{V}_{0,988}\text{O}_2$  s  $h_{\text{VO}_2} = 76$  nm a  $\tau_{tr} = 38$  °C, plná čára značí  $\tau_m < \tau_{tr}$  a přerušovaná čára značí  $\tau_m > \tau_{tr}$

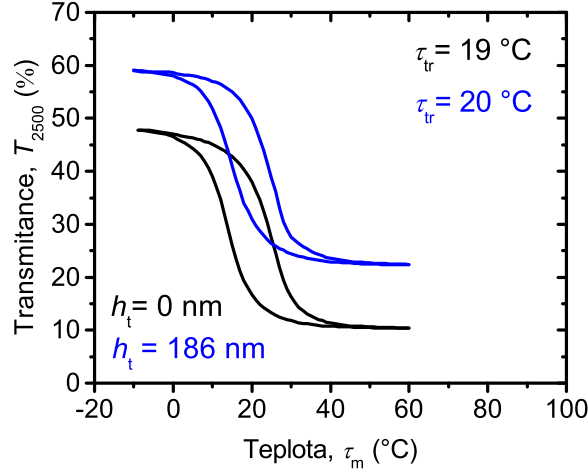
ficky znázorněn průběh transmittance pro tenké vrstvy různé tloušťky  $\text{VO}_2$  složky. Důležitá je co nejvyšší optická propustnost v oblasti viditelného světla, zejména okolo  $\lambda = 550$  nm, kde je nejvyšší citlivost lidského oka. Právě v této oblasti dosahuje transmittance lokálního maxima pro nízkoteplotní jednoklonnou i vysokoteplotní čtverečnou fázi. Vysoká transmittance v oblasti viditelného světla znamená žádoucí vysoké hodnoty  $T_{lum}$  uvedené v Tab. 5.2. V oblasti infračerveného záření je žádoucí co největší rozdíl mezi oběma fázemi, který je na grafu patrný pro obě měřené tloušťky. Transmittance u tlustší vrstvy nedosahuje tak vysokých hodnot

a je tedy méně průhledná, dosahuje však většího rozdílu  $\Delta T_{\text{sol}}$ , jak je patrné z Tab. 5.3. Je potřeba připravit vzorek, který má vysokou hodnotu  $T_{\text{lum}}$  a také  $\Delta T_{\text{sol}}$ . Z toho důvodu byla vybrána tlustší vrstva  $\text{VO}_2$ , u které bylo docíleno zvýšené hodnoty  $T_{\text{lum}}$  přidáním antireflexní vrstvy. Na Obr. 5.4 je tenká vrstva  $\text{V}_{0,982}\text{W}_{0,018}\text{O}_2$  s vyšším obsahem wolframu pro dosažení ještě nižší přechodové teploty, vhodné pro aplikaci na "chytrá" okna o tloušťce  $h_{\text{VO}_2} = 69 \text{ nm}$ , vyznačená černou barvou. Modrou barvou je vyznačená transmittance původní vrstvy  $\text{V}_{0,982}\text{W}_{0,018}\text{O}_2$  s přidáním antireflexní vrstvou o tloušťce  $h_t = 186 \text{ nm}$ . Transmittance s antireflexní vrstvou



Obrázek 5.4: Závislost transmittance tenké vrstvy  $\text{V}_{0,982}\text{W}_{0,018}\text{O}_2$  (černá) a stejné vrstvy pokryté antireflexní vrstvou  $\text{ZrO}_2$  s tloušťkou  $h_t = 186 \text{ nm}$  (modrá), plná čára značí  $\tau_m < \tau_{\text{tr}}$  a přerušovaná čára značí  $\tau_m > \tau_{\text{tr}}$

vykazuje lokální maximum v oblasti viditelného světla dosahující až  $T \sim 60 \%$ . V oblasti infračerveného záření je vidět značný rozdíl mezi jednoklonnou a čtverečnou fází, který je v případě využití antireflexní vrstvy ještě výraznější. Přidáním antireflexní vrstvy dojde ke vzniku nového maxima dosahujícího až  $T \sim 75 \%$  pro vlnové délky okolo  $\lambda = 1750 \text{ nm}$ , což je oblast, při které dochází k přenosu tepla. Na Obr. 5.5 je graficky znázorněna transmittance v závislosti na teplotě pro  $\lambda = 2500 \text{ nm}$ , tzv. hysterezní křivka. Transmittance byla měřena nejprve při pomalém ohřívání z teploty  $\tau = -10 \text{ }^\circ\text{C}$  na teplotu  $\tau = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  a následně při pomalém ochlazení zpět na původní teplotu. Hysterezní křivka byla sestavena z diskretních hodnot získaných měření transmittance pro každý stupeň  $\tau_m$  při konstantní vlnové délce  $\lambda = 2500 \text{ nm}$ . Strmost hysterezní smyčky udává rychlost fázové přeměny oxidu vanadičitého z jednoklonné do čtverečné fáze. Porovnáním obou hysterezních křivek



Obrázek 5.5: Hysterezní křivka  $V_{0,982}W_{0,018}O_2$  vrstvy s  $h_{VO_2} = 69$  nm a  $\tau_{tr} = 19$  °C (černá) a stejné vrstvy pokryté antireflexní vrstvou  $ZrO_2$  o tloušťce  $h_t = 186$  nm (modrá), spodní část je křivka ochlazovací a horní je křivka zahřívací

je patrné že přidáním antireflexní vrstvy, neztrácí původní vrstva  $V_{0,982}W_{0,018}O_2$  svou schopnost a rychlost fázové přeměny. Hysterezní křivka byla použita také ke zjištění přechodové teploty  $\tau_{tr}$  následujícím způsobem. Nejprve byl udělán aritmetický průměr  $T_{ar}$  z minimální a maximální hodnoty transmittance. Pro získanou hodnotu  $T_{ar}$  byly nalezeny průsečíky s zahřívací a ochlazovací křivkou. Nalezeným průsečíkům náleží dvě hodnoty  $\tau_m$ , ze kterých byla získána hodnota  $\tau_{tr}$  stanovením aritmetického průměru získaných teplot.

V Tab. 5.2 jsou uvedeny hodnoty  $T_{lum}$  vypočtené podle vztahu 2.1 pro teplotu pod i nad přechodovou teplotou  $\tau_{tr}$ . Přechodová teplota byla modifikována pomocí  $W$  nadeponovaného do struktury  $VO_2$  v průběhu depozice. Z tabulky je patrné, že hodnoty  $T_{lum}$  jsou vyšší pro tenké vrstvy s menší tloušťkou. Tyto vrstvy jsou tedy více průhledné. Velkého zlepšení  $T_{lum}$  lze dosáhnout použitím antireflexní vrstvy  $ZrO_2$  o tloušťce  $h_t \sim 180$  nm pro všechny vzorky. Vzorek s 1,8% obsahu wolframu a  $h_t = 45$  nm s antireflexní vrstvou má hodnotu  $T_{lum} \sim 60$  %, což je hodnota požadovaná pro technickou aplikaci, zmíněná v kapitole 2.4. Vysoká hodnota  $T_{lum}$ , blízká se 50 % byla naměřena u vzorku s 1,8% obsahu wolframu a  $h_t = 69$  nm. Tyto vzorky mají navíc nižší přechodové teploty  $\tau_{tr} \sim 20$  °C, vhodné pro aplikace na "chytrá" okna v oblasti střední Evropy díky většímu obsahu wolframu v kovové složce. V tabulce jsou také spočteny hodnoty  $\Delta T_{lum}$  definované jako  $\Delta T_{lum} \equiv T_{lum}(\tau_m > \tau_{tr}) - T_{lum}(\tau_m < \tau_{tr})$ , jejíž hodnoty se pohybují v řádech

Tabulka 5.2:  $W/(V+W)$  je poměr obsahu wolframu v kovové složce,  $h_{\text{VO}_2}$  je tloušťka vrstvy  $\text{VO}_2$ ,  $h_t$  je tloušťka antireflexní vrstvy  $\text{ZrO}_2$ ,  $T_{\text{lum}}$  je vážený průměr optické transmittance s ohledem na spektrum slunečního vyzařování a citlivost lidského oka,  $\Delta T_{\text{lum}} \equiv T_{\text{lum}}(\tau_m > \tau_{\text{tr}}) - T_{\text{lum}}(\tau_m < \tau_{\text{tr}})$ ,  $\tau_m$  je teplota měření a  $\tau_{\text{tr}}$  je teplota fázového přechodu

| $W/(V+W)*100$<br>(%) | $h_{\text{VO}_2}$<br>(nm) | $h_t$<br>(nm) | $T_{\text{lum}}(\tau_m > \tau_{\text{tr}})$<br>(%) | $T_{\text{lum}}(\tau_m < \tau_{\text{tr}})$<br>(%) | $\Delta T_{\text{lum}}$<br>(%) | $\tau_{\text{tr}}$<br>(°C) |
|----------------------|---------------------------|---------------|--|--|--------------------------------|----------------------------|
| 1,2                  | 49                        | 0             | 43,44  | 44,17  | -0,73                          | 35                         |
|                      |                           | 173           | 58,87  | 58,52  | 0,36                           | 36                         |
| 1,8                  | 45                        | 0             | 41,85  | 43,11  | -1,26                          | 20                         |
|                      |                           | 182           | 59,70  | 59,05  | 0,65                           | 21                         |
| 1,2                  | 76                        | 0             | 33,01  | 30,50  | 2,51                           | 38                         |
|                      |                           | 179           | 43,87  | 39,98  | 3,89                           | 40                         |
| 1,8                  | 69                        | 0             | 38,62  | 36,58  | 2,05                           | 19                         |
|                      |                           | 186           | 49,91  | 46,00  | 3,91                           | 20                         |

procent pro všechny vzorky zaručující podobné optické vlastnosti pro jednoklonnou i čtverečnou fázi.

V Tab. 5.3 jsou uvedeny hodnoty  $T_{\text{sol}}$  vypočtené podle vztahu 2.2 pro teplotu pod i nad přechodovou teplotou  $\tau_{\text{tr}}$ . Stejně jako  $T_{\text{lum}}$  se i hodnoty  $T_{\text{sol}}$  podařilo zvýšit u všech vzorků použitím antireflexní vrstvy  $\text{ZrO}_2$  o tloušťce  $h_t \sim 180$  nm. Důležitá je hodnota  $\Delta T_{\text{sol}}$  definovaná jako  $\Delta T_{\text{sol}} \equiv T_{\text{sol}}(\tau_m > \tau_{\text{tr}}) - T_{\text{sol}}(\tau_m < \tau_{\text{tr}})$ , která charakterizuje potenciální energetickou úsporu. Také k navýšení rozdílu mezi oběma fázemi  $\Delta T_{\text{sol}}$  dojde po aplikování vrchní antireflexní vrstvy  $\text{ZrO}_2$  s  $h_t \sim 180$  nm. Pro tenčí vzorky s tloušťkou  $h_{\text{VO}_2} < 50$  nm bylo dosaženo hodnot  $\Delta T_{\text{sol}} \sim 5$  % s mírným zlepšením po přidání antireflexní vrstvy. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u vrstvy  $\text{V}_{0,982}\text{W}_{0,018}\text{O}_2$  s tloušťkou  $h_{\text{VO}_2} = 69$  nm, u které je hodnota  $\Delta T_{\text{sol}} = 9,32$  %. Hodnotu  $\Delta T_{\text{sol}}$  se podařilo dále navýšit použitím antireflexní vrstvy o více než 2 % na hodnotu  $\Delta T_{\text{sol}} = 11,64$  %, což je hodnota přesahující požadovaných 10 %.

Tabulka 5.3:  $W/(V+W)$  je poměr obsahu wolframu v kovové složce,  $h_{\text{VO}_2}$  je tloušťka vrstvy  $\text{VO}_2$ ,  $h_t$  je tloušťka antireflexní vrstvy  $\text{ZrO}_2$ ,  $T_{\text{sol}}$  je vážený průměr optické transmittance s ohledem na spektrum slunečního vyzařování,  $\tau_m$  je teplota měření,  $\tau_{\text{tr}}$  je teplota přechodu a  $\Delta T_{\text{sol}} \equiv T_{\text{sol}}(\tau_m > \tau_{\text{tr}}) - T_{\text{sol}}(\tau_m < \tau_{\text{tr}})$

| $W/(V+W)*100$<br>(%) | $h_{\text{VO}_2}$<br>(nm) | $h_t$<br>(nm) | $T_{\text{sol}}(\tau_m > \tau_{\text{tr}})$<br>(%) | $T_{\text{sol}}(\tau_m < \tau_{\text{tr}})$<br>(%) | $\Delta T_{\text{sol}}$<br>(%) | $\tau_{\text{tr}}$<br>(°C) |
|----------------------|---------------------------|---------------|--|--|--------------------------------|----------------------------|
| 1,2                  | 49                        | 0             | 43,62  | 38,81  | 4,80                           | 35                         |
|                      |                           | 173           | 55,23  | 49,60  | 5,63                           | 36                         |
| 1,8                  | 45                        | 0             | 41,43  | 36,48  | 4,94                           | 20                         |
|                      |                           | 182           | 51,41  | 46,16  | 5,25                           | 21                         |
| 1,2                  | 76                        | 0             | 40,43  | 36,05  | 4,38                           | 38                         |
|                      |                           | 179           | 49,93  | 44,35  | 5,58                           | 40                         |
| 1,8                  | 69                        | 0             | 30,75  | 21,44  | 9,32                           | 19                         |
|                      |                           | 186           | 38,63  | 27,00  | 11,64                          | 20                         |

## 6 Závěr

V rámci této bakalářské práce byl v 2. kapitole teoreticky rozebrán současný stav problematiky depozice vrstev oxidů vanadu, nedostatků v současnosti vytvářených vrstev a jejich případnému řešení, jako je využití jiných prvků jakožto dopantů čistého  $\text{VO}_2$ , za účelem například snížení přechodové teploty, změny hnědožlutého zabarvení, nebo zvýšení transmitance ve viditelné oblasti. Dále je teoreticky rozebrán princip fungování antireflexní vrstvy a její možná aplikace za účelem zlepšení optické transparence tenkých vrstev  $\text{VO}_2$ .

Ve 4. kapitole je popsáno experimentální zařízení sloužící k depozici tenkých vrstev pomocí vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování, které bylo použito k přípravě série vrstev  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  vzorků. Dále je popsán princip jeho fungování, včetně možností a rozsahů použitých zdrojů a vakuové aparatury. Také je uveden řídicí zpětnovazebný systém, který umožňuje udržet průběh depozice v tzv. přechodovém módu. Druhá část 4. kapitoly je věnována analytickým metodám použitým k vyšetření vlastností nadeponovaných vzorků, jako je metoda rentgenové difrakce, která slouží k určení fázového složení vzorků nebo spektrofotometre, která byla použita na měření transmitance.

V 5. kapitole jsou vyšetřeny vlastnosti nadopovaných  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  vzorků. Pomocí rentgenogramu bylo zjištěno, že výsledné vzorky obsahují  $\text{VO}_2$  jen v monoklinické ( $M_1$ ) fázi. K vytvoření metastabilní ( $M_1$ ) fáze došlo i přes relativně nízkou teplotu substrátu v průběhu depozice ( $\tau_s = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ ) díky vysoké maximální výkonové hustotě  $(S_d)_{\text{max}} = 4111 \text{ Wcm}^{-2}$ . Měření optických vlastností bylo potvrzeno zlepšení parametrů  $T_{\text{lum}}$  a  $\Delta T_{\text{sol}}$  využitím antireflexní vrstvy. Výpočtem přechodové teploty z hysterezní křivky byl potvrzen teoretický předpoklad o snížení přechodové teploty  $\tau_{\text{tr}}$  dopováním wolframu do struktury  $\text{VO}_2$ . Nejlepším ze vzorků byl vzorek  $\text{V}_{0,982}\text{W}_{0,018}\text{O}_2$  o tloušťce  $h_{\text{VO}_2} = 69 \text{ nm}$ . Tento vzorek má sníženou přechodovou teplotu  $\tau_{\text{tr}} \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$  díky 1,8 % obsahu wolframu v kovové složce a po aplikování antireflexní vrstvy  $\text{ZrO}_2$  o tloušťce  $h_t = 179 \text{ nm}$  má vzorek  $\Delta T_{\text{sol}} = 11,64 \%$  a  $T_{\text{lum}} \sim 50 \%$ . Pomocí dopování W a využití antireflexní vrstvy je tedy možné překonat nedostatky uvedené v 2.4, jako je  $\tau_{\text{tr}} \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $\Delta T_{\text{sol}} > 10 \%$ .

## Reference

- [1] S. Y. Li, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, "Thermochromic fenestration with  $VO_2$ -based materials: Three challenges and how they can be met," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 10, pp. 3823–3828, 2012.
- [2] Pragna Kiri, Geoff Hyett, Russell Binions, "Solid state thermochromic materials," *Adv. Mater. Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 86–105, 2010.
- [3] M. Saeli, C. Piccirillo, M.E.A. Warwick, R. Binions, "Thermochromic Thin Film: Synthesis, Properties and Energy Consumption Modelling" pp. 736-746, 2013.
- [4] N. Shen, S. Chen, Z. Chen, X. Liu, Ch. Cao, B. Dong, H. Luo, J. Liu, Y. Gao, "The synthesis and performance of Zr-doped and W-Zr-codoped  $VO_2$  nanoparticles and derived flexible foils," *J. Mater. Chem. A*, 2016, 215087.
- [5] M. K. Dietrich, F. Kuhl, A. Polity, P. J. Klar, "Optimizing thermochromic  $VO_2$  by co-doping with W and Sr for smart window applications," American Institute of Physics, 2017.
- [6] Z. Liang, L. Zhao, W. Meng, Ch. Zhong, S. Wei, B. Dong, Z. Xu, L. Wan, S. Wang, "Tungsten-doped vanadium dioxide thin films as smart windows with self-cleaning and energy-saving functions," PR China 2016.
- [7] J. Houska, D. Kolenaty, J. Rezek, and J. Vlcek, "Characterization of thermochromic  $VO_2$  (prepared at 250 °C) in a wide temperature range by spectroscopic ellipsometry," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 2, 2016.
- [8] Sonal, A. Sharma, S. Aggarwal, "Optical investigation of soda lime glass with buried silver nanoparticles synthesised by ion implantation," Volume 485, 1 April 2018, Pages 57-65.
- [9] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, T. Kozák, J. Kohout "Benefits of the controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering of stoichiometric  $ZrO_2$  films," Volume 114, April 2015, Pages 131-141.



- [10] P. V. Patil, D. M. Bendale, R. K. Puri, V. Puri, "*Refractive index and adhesion of  $Al_2O_3$  thin films obtained from different processes - a comparative study,*" Thin Solid Films 288 (1996) 120-124 .
- [11] 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.