



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Příprava a charakterizace
termochromických povlaků na bázi
VO₂ pomocí pulzního reaktivního
magnetronového naprašování**

Vedoucí práce:

Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Vypracoval:

Bc. Michal Kaufman

Plzeň, 2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michal KAUFMAN**
Osobní číslo: **A17N0023P**
Studijní program: **N3918 Aplikované vědy a informatika**
Studijní obor: **Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**
Název tématu: **Příprava a charakterizace termochromických povlaků na bázi VO₂ pomocí pulzního reaktivního magnetronového naprašování**
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 v oblasti termochromických povlaků na bázi VO₂ a jejich přípravy pomocí vysokovýkonového pulzního reaktivního magnetronového naprašování.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu tenkých vrstev s pulzním řízením toku reaktivního plynu a s přístroji pro analýzu tenkých vrstev na Katedře fyziky.
3. Provést pod dohledem přípravu vybraných povlaků na bázi VO₂ a jejich charakterizaci.
4. Kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry depozičního procesu a vlastnostmi připravených povlaků.

Rozsah grafických prací:

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

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Dle pokynů vedoucího diplomové práce.

Vedoucí diplomové práce:

Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Katedra fyziky

Datum zadání diplomové práce: **1. října 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **31. května 2019**



Doc. Dr. Ing. Vlasta Radová
děkanka



Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2018

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou 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. 2019

.....

Bc. Michal Kaufman

Poděkování

Velice rád bych zde vyjádřil své poděkování prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za odborné vedení diplomové práce, doporučení vhodných experimentů a vstřícný přístup k mé osobě v průběhu celého studia. Dále bych chtěl mnohokrát poděkovat doc. Ing. Jiřímu Houškovi, Ph.D., jehož precizní výuka (založená na perfektně zpracovaných studijních materiálech a tematicky laděném humoru na odlehčení) vedla k velmi intenzivnímu nárůstu mých znalostí v oblasti fyziky a modelování pevných látek. Co se týče této práce, děkuji panu docentovi za provedení měření na spektroskopickém elipsometru a vytvoření počítačového optického modelu termochromické multivrstvy. Můj dík patří též Ing. Jiřímu Rezkovi, Ph.D. za uskutečnění mikroskopie atomárních sil (AFM) a realizaci depozic obou antireflexních vrstev ZrO_2 . Vděčný jsem také Ing. Radomíru Čerstvému za rentgenovou difrakční analýzu (XRD) tenkých vrstev. Nejvíce chci samozřejmě poděkovat svému konzultantovi Mgr. Tomáši Bártovi za velmi přátelské chování, poskytnutí některých odborných článků, vysvětlení klíčových bodů dané problematiky, zasvěcení do tajů vakuové aparatury pro magnetronovou depozici, dohled na mnou prováděné experimenty, pomoc s tvorbou grafů v programu Origin a průběžnou i závěrečnou kontrolu diplomové práce. V neposlední řadě patří můj neskonalý vděk dobrému kamarádovi Ing. Davidu Kolenatému, Ph.D. jehož disertační práce byla pro mne velkou inspirací a bez jehož neustálé psychické i informační podpory a s ním skvěle stráveného času (ať už na půdě univerzity či mimo ni) by pro mě celé studium bylo o mnoho větším oříškem.

Anotace

Ústředním tématem této diplomové práce je depozice termochromických vrstev oxidu vanadičitého dopovaných hořčíkem a wolframem, které mohou být použity např. jako aktivní vrstva tzv. chytrých oken. Zvolená metoda přípravy zmíněných vrstev je založena na vysokovýkonovém pulzním magnetronovém naprašování s kontrolou průtoku reaktivního plynu, jenž umožňuje vznik plně stechiometrických vrstev i při nízké depoziční teplotě substrátu a bez na něj přivedeného vnějšího předpětí. Účelem dopování wolframem je především snížení přechodové teploty VO₂, zatímco hořčík slouží primárně ke zvýšení transmitance ve viditelné oblasti a změně barvy tohoto termochromického oxidu. Dále je zde popsán princip fungování obou antireflexních vrstev tvořených ZrO₂ a využívajících interferenci druhého řádu, díky které dochází ke značnému zlepšení optických vlastností výsledné multivrstvy. Spodní AR-vrstva navíc plní úlohu tzv. strukturní šablony, jež podporuje schopnost VO₂ krystalizovat, čímž významně usnadňuje reprodukovatelnost celého procesu výroby termochromického povlaku. Doplňkovou funkcí vrchní AR-vrstvy je zajištění mechanické a chemické ochrany VO₂, jenž následně vede k maximalizaci trvanlivosti všech jeho užitných vlastností.

Klíčová slova:

termochromický VO₂, reaktivní HiPIMS, chytrá okna, antireflexní vrstvy, dopování hořčíkem a wolframem

Abstract

The central theme of this master thesis is a deposition of VO₂ thermochromic thin films co-doped by magnesium and tungsten which can be used, for example, as an active layer of smart windows. The selected method for preparation of these films is based on high-power impulse magnetron sputtering with reactive gas flow control that allows to prepare crystalline VO₂ layers of the correct stoichiometry at a low substrate temperature and without any substrate bias voltage. The purpose of tungsten doping is mainly to reduce the phase transition temperature of VO₂ while magnesium serves primarily to enhance visible transmittance and to change the color of this thermochromic oxide. Furthermore, the operating principle of both ZrO₂ antireflection layers utilizing a second-order interference, thanks to which there is a substantial improvement in optical properties of the resulting multilayer, is also given. In addition, the lower AR-layer acts as a structural template that promotes the ability of VO₂ to crystallize, thereby significantly facilitates the reproducibility of the entire thermochromic coating fabrication process. The extra function of the upper AR-layer is to provide mechanical and chemical protection of VO₂ which consequently maximizes the durability of all its utility properties.

Keywords:

thermochromic VO₂, reactive HiPIMS, smart windows, antireflection layers, magnesium and tungsten co-doping

Obsah

1	Úvod.....	10
2	Současný stav problematiky	12
2.1	VO ₂ jako termochromický materiál	12
2.1.1	Termochromismus a přechod polovodič-kov	12
2.1.2	Přechod polovodič-kov u VO ₂	14
2.1.3	Oxidy vanadu a obtížnost syntézy termochromického VO ₂	16
2.2	HiPIMS s kontrolou průtoku reaktivního plynu	18
2.3	Chytrá okna.....	22
2.3.1	Motivace pro chytrá okna	22
2.3.2	Princip fungování termochromických povlaků	22
2.3.3	Limity čistých VO ₂ tenkých vrstev při aplikaci na chytrá okna.....	25
2.4	Optické inženýrství	26
2.4.1	Antireflexní vrstva	26
2.4.2	Model termochromické multivrstvy	30
2.4.3	Konkrétní aplikace	33
2.5	Dopování VO ₂	35
2.5.1	Zvýšení transmitance vlivem Mg	35
2.5.2	Rozšíření zakázaného pásu díky AEM.....	36
2.5.3	Snížení přechodové teploty přidáním wolframu a hořčíku	36
2.5.4	Optická transparence a termochromické přepínání	38
2.5.5	Změna barvy v důsledku dopování hořčíkem	39
3	Cíle diplomové práce.....	42

4	Experimentální zařízení.....	43
4.1	Depozice tenkých vrstev	43
4.1.1	Zdroje použité při depozici funkčních vrstev $V_{1-x}W_xMg_yO_2$	44
4.1.2	Vakuová aparatura	47
4.1.3	Řídicí systém.....	50
4.2	Analýza tenkých vrstev	52
4.2.1	Spektroskopická elipsometrie.....	52
4.2.2	Spektrofotometrie	52
5	Výsledky	54
5.1	Parametry depozičního procesu	54
5.2	Výbojové charakteristiky	55
5.3	Vlastnosti připravených tenkých vrstev	59
5.3.1	Spektroskopická elipsometrie.....	59
5.3.2	Spektrofotometrie	60
6	Závěr	65
7	Seznam použité literatury	67

1 Úvod

Globální oteplování je bezesporu jednou z největších celosvětových hrozeb, kterým současné lidstvo čelí. Značný podíl na tomto nepříznivém fenoménu má výroba velkého množství energie z fosilních paliv. Existují dvě základní řešení daného problému. Prvním z nich je využívání pouze obnovitelných zdrojů energie, druhou možností pak snížení její spotřeby. A právě otázkou energetické šetrnosti se tato práce zabývá, přesněji řečeno okenními skly, neboť ta jsou největší slabinou budov z hlediska úspory energie. Uvedený nedostatek se však netýká tzv. termochromických chytrých oken, založených na fázové přeměně oxidu vanadičitého, jež jsou schopna regulovat množství skrz ně procházejícího infračerveného záření v závislosti na teplotě okolního prostředí.

Co se týče struktury této diplomové práce, skládá se ze sedmi kapitol s názvy – úvod, současný stav problematiky, cíle diplomové práce, experimentální zařízení, výsledky, závěr a seznam použité literatury. V kapitole současný stav problematiky je nejprve pojednáno o VO₂ jako termochromickém materiálu. Je zde detailně rozebrán pro termochromismus typický přechod polovodič-kov, nejprve obecně, poté konkrétně pro oxid vanadičitý, jenž podléhá vratné fázové přeměně prvního řádu vyznačující se efektem hystereze. Vysvětleno je též, proč je syntéza VO₂ tak obtížná.

Další část této kapitoly je věnována metodě přípravy tenkých termochromických vrstev oxidu vanadičitého, tedy vysokovýkonovému pulznímu magnetronovému naprašování s kontrolou průtoku reaktivního plynu (umožňuje vznik plně stechiometrických vrstev i při nízké depoziční teplotě substrátu a bez na něj přivedeného vnějšího předpětí). Následuje podrobný popis chytrých oken zahrnující uvedení motivace pro jejich použití, vysvětlení principu fungování a shrnutí pěti základních důvodů, proč stále ještě nejsou okenní skla s termochromickými povlaky běžnou součástí lidských životů.

Na podkapitolu o chytrých oknech navazuje sekce zabývající se zlepšením optických vlastností VO₂ pomocí dvou antireflexních (AR) vrstev využívajících interferenci druhého řádu. Spodní AR-vrstva zde navíc hraje roli tzv. strukturní šablony, která díky své krystalické struktuře napomáhá nukleaci oxidu vanadičitého a zajišťuje jeho následný epitaxní růst, čímž výrazně zvyšuje reprodukovatelnost přípravy výsledné termochromické multivrstvy. Vrchní AR-vrstva naproti tomu chrání VO₂ před mechanickým poškozením a povětrnostními podmínkami (minimalizace stárnutí aktivní vrstvy).

Závěrem kapitoly jsou uvedeny pro tuto práci klíčové informace o dopování oxidu vanadičitého hořčíkem, jehož úlohou je především zvýšení transmitance VO₂ ve viditelné oblasti a změna barvy tohoto termochromického oxidu. Snížení jeho přechodové teploty zajišťuje převážně dopování wolframem. Výsledné složení vzniklých tenkých vrstev lze tedy vyjádřit pomocí chemického vzorce V_{1-x-y}W_xMg_yO₂. Dále jsou v této podkapitole probrány také otázky rozšíření zakázaného pásu VO₂, posunu absorpční hrany ke kratším vlnovým délkám či poklesu strmosti hysterezní smyčky, jenž zhoršuje kvalitu termochromického přepínání, při dopování oxidu vanadičitého kovy alkalických zemin.

Použité experimentální zařízení je dvojího druhu. První skupinu tvoří depoziční systém skládající se z vakuové aparatury, integrovaného vysokovýkonového pulzního zdroje (připojen na vanadový terč) doplněného o dva externí zdroje (obsluha hořčíkového a wolframového terče) a speciálního řídicího systému vyvinutého na Katedře fyziky (KFY) Západočeské univerzity v Plzni. Druhou část tvoří přístroje pro analýzu připravených vrstev, tedy spektrofotometr (sloužící k měření transmitance i určení přechodové teploty) a spektroskopický elipsometr (stanovení tloušťky jednotlivých vrstev a příslušných optických konstant). Dosažené výsledky jsou shrnuty v závěru této diplomové práce.

2 Současný stav problematiky

2.1 VO₂ jako termochromický materiál

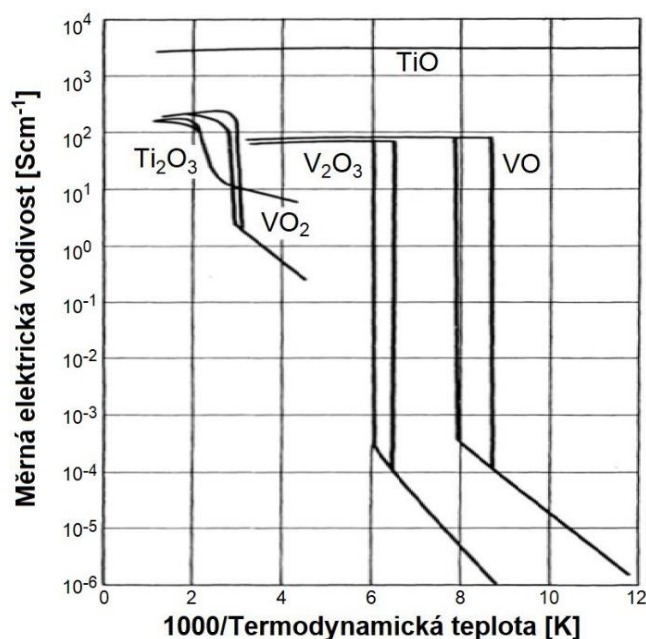
2.1.1 Termochromismus a přechod polovodič-kov

Materiály vykazující změnu optických vlastností při působení určitých vnějších podnětů se nazývají chromogenické. Příkladem mohou být fotochromické, termochromické či elektrochromické materiály, u kterých jsou externím impulzem popořadě ozáření světlem (fotony), změna teploty či aplikace elektrického pole. Termochromismus je tedy tepelně závislá změna především optických vlastností daného materiálu [1].

Boer a Verway v roce 1937 objevili existenci oxidů přechodových kovů, jež vykazovaly chování polovodičů či dokonce izolantů, ačkoliv měli pouze částečně zaplněný 3*d* pás (typický pro vodiče) [2]. Tento fakt byl potvrzením nedostatečnosti jednoduché pásové teorie z důvodu zanedbání odpuzování elektronů. Ve stejném roce Peierls poukázal na to, že právě silné coulombické odpuzování mezi elektrony může být příčinou izolačních vlastností zmíněných oxidů [3].

Mott vytvořil teorii, že se elektrony stávají lokalizovanými v důsledku odpuzování mezi dvěma 3*d* elektrony opačného spinu ve stejném iontu. Se zmenšením mřížkové konstanty se sníží aktivační energie potřebná k vytvoření páru elektron-díra. Při vysokých hodnotách mřížkové konstanty bude tedy materiál izolantem a při nízkých se bude chovat jako vodič (kov). V roce 1961 dospěl Mott dále k tomu, že k přechodu mezi nevodivým a vodivým stavem daného materiálu dochází při přesné hodnotě velikosti mřížkové konstanty, tzv. kritické hodnotě. Tato transformace je po svém objeviteli nazvána „Mottův přechod“ [4].

Další důležitý jev, a to rozdělení *d*-pásové při tzv. Néelově teplotě, jenž umožňuje všem pásové být prázdnými či plnými, byl pozorován v roce 1967 (Sparks et al.) u NiS [5]. Oxidy přechodových kovů (jako např. Ti₂O₃, V₂O₃, VO₂ či VO) jsou všechny polovodivé za nízkých teplot a vyznačují se přechodem do kovového stavu při Néelově teplotě. Elektrické vlastnosti těchto oxidů v závislosti na teplotě byly studovány Morinem v roce 1959 (viz Obr. 2.1) [6]. Uvedený přechod byl v důsledku změny vodivosti původně pojmenován jako přechod kov-izolant, po detailnějším výzkumu všech vlastností těchto materiálů byl však název upraven na přechod polovodič-kov [7].



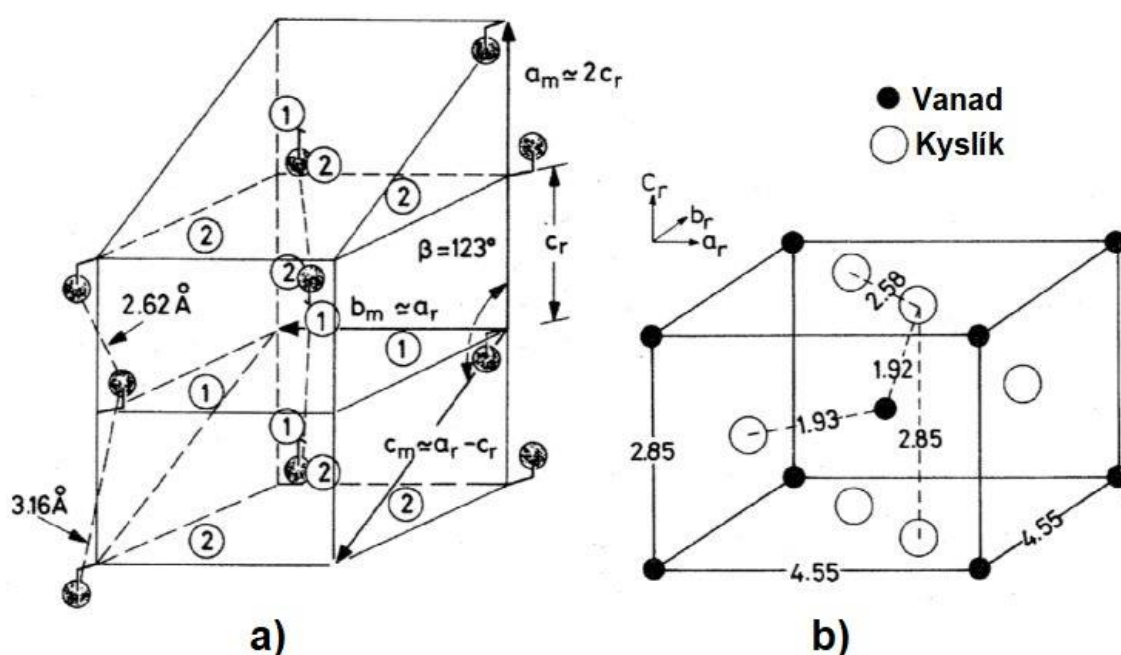
Obr. 2.1: *Konduktivita některých oxidů titanu a vanadu jako funkce reciproké teploty [6]*

Ne všechny přechody mezi kovovou a polovodivou fází jsou důsledkem vzájemné interakce elektronů, neboť změny v krystalické struktuře materiálu mohou též vést k vytvoření zakázaného pásu. V roce 1967 Adler a Brooks prezentovali dva hlavní modely přechodu polovodič-kov, ve kterých se energetická mezera mezi valenčním a vodivostním pásem snižovala lineárně s počtem elektronů excitovaných přes zakázaný pás [8]. V jednom z těchto modelů je prezentovanou příčinou vzniku mezery mezi pásy rozdělení první Brillouinovy zóny vlivem antiferomagnetické výměnné interakce (fázový přechod druhého řádu). Druhý model uvádí, že zakázaný pás je důsledkem distorze krystalické struktury do méně symetrické podoby a vytvoření iontových párů (fázový přechod prvního řádu) [7].

Řád fázové přeměny je klasifikován pomocí příslušného termodynamického potenciálu (např. Gibbsova volná energie G) a jeho derivací (např. nespojitá první derivace G odpovídá přechodu prvního řádu) [8]. K fázové transformaci prvního řádu dochází, pokud součin entropie kovové fáze a příslušné teploty T vede ke snížení Gibbsova potenciálu G na hodnotu polovodivé fáze dle vztahu $G = H - TS$, kde H představuje entalpii systému. Obecně je fázová přeměna prvního řádu doprovázena hysterezí a uvolněním či pohlcením energie ve formě latentního tepla. Řád přechodu u čtyř výše zmíněných oxidů je zřejmý z Morinových dat měrné elektrické vodivosti (viz Obr. 2.1) [6]. Přítomnost hystereze u V_2O_3 , VO_2 a VO značí, že tyto sloučeniny vykazují fázovou transformaci prvního řádu, zatímco Ti_2O_3 podléhá přechodu řádu druhého [7].

2.1.2 Přechod polovodič-kov u VO₂

U mnoha oxidů vanadu se projevuje teplotně aktivovaná transformace polovodič-kov, jedná se například o VO, V₂O₃, VO₂ či tzv. Magnéliho fáze V_nO_{2n-1} (n = 4 – 9). Oxid vanadičitý (konfigurace 3d¹) se od ostatních zmíněných sloučenin dosti liší, neboť vykazuje nemagnetický základní stav bez antiferomagnetické fáze. Přechodová teplota T_{tr}, při které dochází k přeměně z polovodivého do kovového stavu, je pro VO₂ rovna přibližně 340 K (68 °C). V případě tenké vrstvy je uvedený fázový přechod v obou směrech mnohokrát opakovatelný, zatímco monokrystaly VO₂ mají tendenci se během strukturní transformace rozpadat [7].

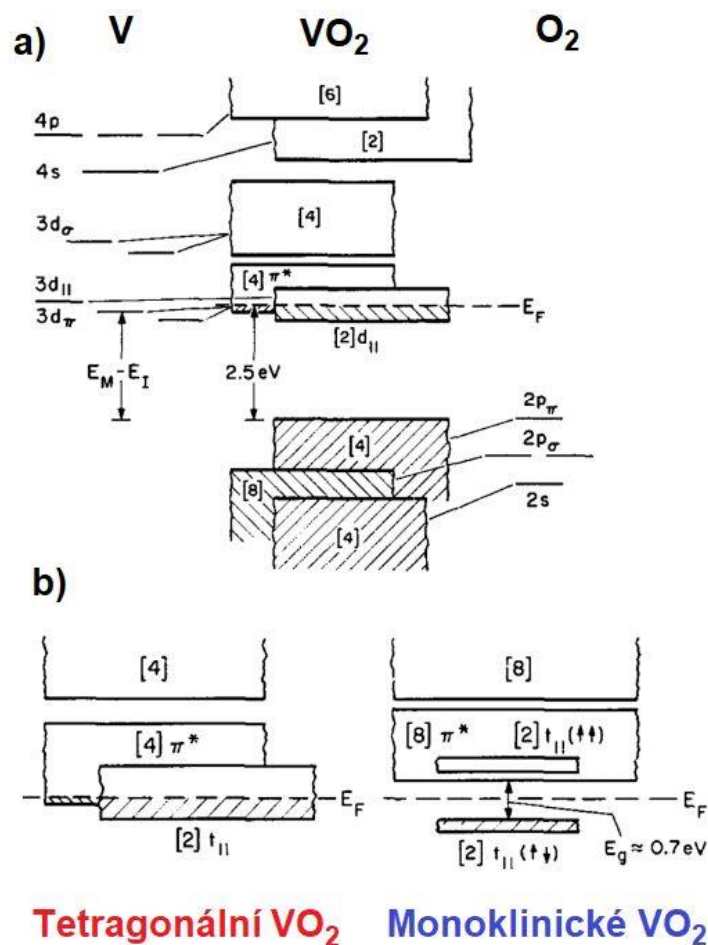


Obr. 2.2: Nízkoteplotní monoklinické VO₂ – prostorová grupa P2₁/c (a), vysokoteplotní tetragonální VO₂ – struktura rutilu, prostorová grupa P4₂/mnm (b); plné kroužky odpovídají V⁴⁺, prázdné symbolizují O²⁻ [9]

Na Obr. 2.2 je znázorněn strukturní přechod oxidu vanadičitého, při kterém dochází ke změně krystalické mřížky. Konkrétně se jedná o transformaci z nízkoteplotní monoklinické (P2₁/c) formy (M1 fáze) do vysokoteplotní tetragonální (P4₂/mnm) struktury rutilu (R fáze) [10]. Vysokoteplotní fáze (tetragonální mřížka s parametry $a = 4,55$ Å a $c = 2,85$ Å [11]) má kovový charakter, a to díky částečnému obsazení nejnižších vanadových *d*-pásů jedním vnějším elektronem, jenž se neúčastní vazeb V–O. V případě nízkoteplotní polovodivé fáze (monoklinická mřížka s parametry $a = 5,75$ Å, $b = 4,52$ Å, $c = 5,38$ Å a $\beta = 122,60^\circ$ [11]) se jedná o distorzi krystalické mřížky

vysokoteplotního rutilu. Tato struktura zahrnuje páry V–V se dvěma různými vzdálenostmi jednotlivých atomů (0,265 nm a 0,312 nm) podél monoklinické a-osy se sklopením respektujícím rutilovou c-osu [9].

Obr. 2.3a schematicky zobrazuje jednoelektronovou pásovou strukturu tetragonálního VO₂ s energetickými hladinami 3d, 4s, 4p pro iont vanadu V⁴⁺ (vlevo) a 2s, 2p pro iont kyslíku O²⁻ (vpravo). Elektrostatická Madelungova energie E_M efektivních nábojů uvedených iontů je schopna stabilizovat O²⁻:2p orbitály vzhledem k V⁴⁺:3d orbitalům dokonce i po započtení příslušné ionizační energie kationtu a elektronové afinity aniontu, které vede ke snížení této stabilizační energie na hodnotu (E_M – E_I) [12].



Obr. 2.3: Schéma – jednoelektronové pásové struktury tetragonálního VO₂ (a), struktury d-pásové tetragonální (kovové) a monoklinické (polovodivé) fáze VO₂ (b) [12]

Pod přechodovou teplotou T_{tr} dochází k uvěznění elektronů kovového pásu v homopolárních vazbách V–V. Vychýlení kationtu ze své polohy směrem k jednomu či více aniontům je charakteristické pro feroelektrický typ distorze. V roce 1971 Goodenough zjistil, že možným řídicím mechanismem zodpovědným za fázovou

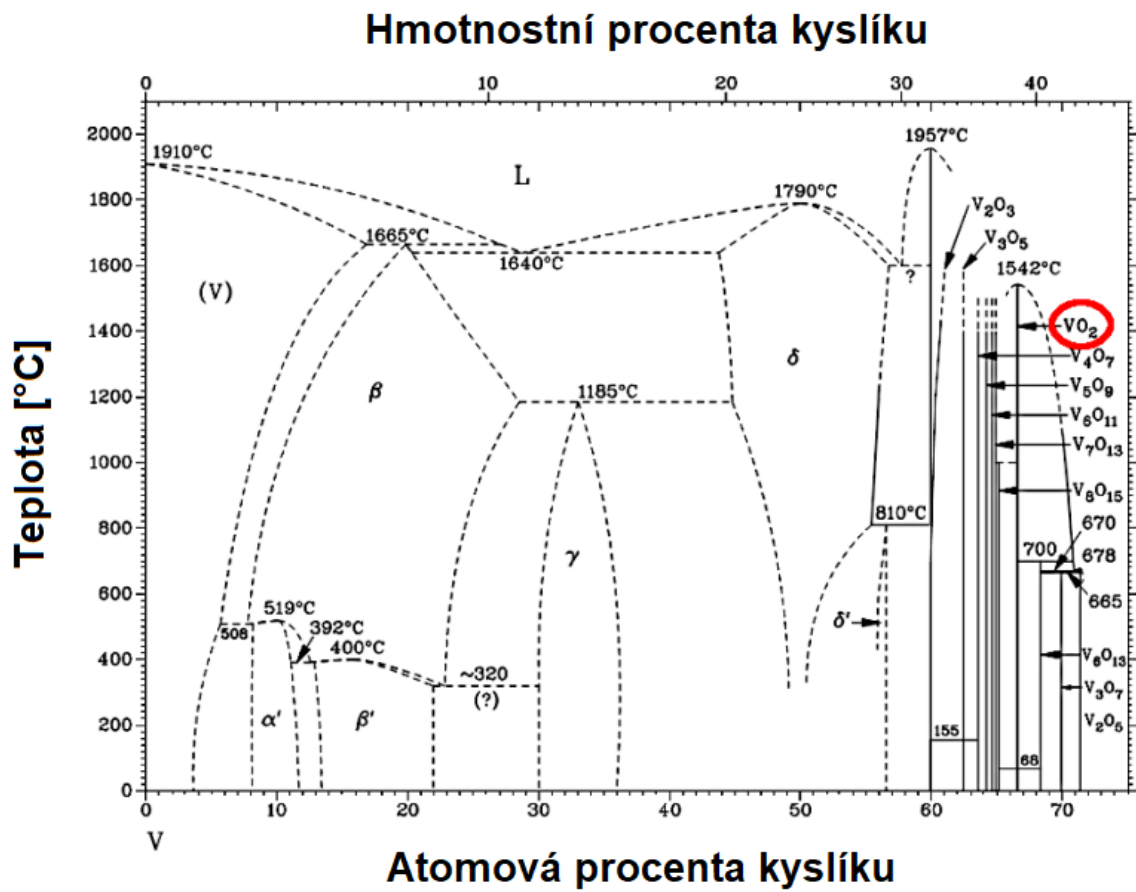
transformaci je antiferoelektrický přechod [12]. Nepřítomnost antiferomagnetického uspořádání a struktura monoklinické fáze naznačuje, že antiferoelektrická distorze je spojena s homopolárními vazbami V–V nízkoteplotního VO₂.

Transformace z kovového do polovodivého stavu vyžaduje 2 změny v pásové struktuře – posun pásů π^* nahoru nad Fermiho mez E_F (tím se pás d_{II} stane zcela zaplněným) a rozdělení d_{II} pásu. Uvedený fázový přechod je znázorněn na Obr. 2.3b. Kooperativní vychýlení všech V⁴⁺ iontů (dimerace v každém vanadovém řetězci podél c-osy) destabilizuje oba pásy π^* a přesouvá elektrony do d_{II} stavů. Následné zkroucení V–V párů zvyšuje hybridizaci kyslíků s vrcholovými vanady a přesouvá pás π^* nad E_F , což vede k obsazení pouze pásu d_{II} . Zmíněná deformace vanadových dvojic vzniká v důsledku antiferoelektrického posunu sousedních atomů vanadu směrem k vrcholovým kyslíkům (ležícím na ose kolmé ke krystalografické c-ose). Poté antiferoelektrická komponenta krystalografické distorze způsobí zdvojení c-osy elementární buňky a nakonec translační symetrie dimerizovaných vanadových řetězců (podél c-osy) rozdělí d_{II} pás na dvě části [12].

2.1.3 Oxidy vanadu a obtížnost syntézy termochromického VO₂

Na Obr. 2.4 je uveden fázový diagram vanad-kyslík, jenž vytvořil Wriedt. Rovnovážnými pevnými fázemi systému V–O (při atmosférickém tlaku 0,1 MPa) jsou tyto monovalentní sloučeniny – V, VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₅ a tyto smíšené – Magnéliho (V_nO_{2n-1}, n = 4 – 9) a Wadsleyho (V_nO_{2n+1}, n = 3, 4, 6) fáze [13]. Chemické sloučeniny V₉O₁₇ a V₄O₉ mohou být částečně stabilní. Oblasti existence VO₂ a V₂O₅ jsou velmi úzké. Příprava tenkých vrstev stechiometrického VO₂ není jednoduchá, neboť ostatní oxidy vanadu (jako např. V₃O₅ a V₂O₅) tvoří stabilní struktury při podobných podmínkách, jako jsou ty používané při růstu VO₂ [14].

Ze všech binárních oxidů přechodových kovů má právě oxid vanadičitý jeden z nejbohatších fázových diagramů s mnoha bezvodými polymorfními sloučeninami – VO₂ (M1), VO₂ (R), VO₂ (B), VO₂ (A), VO₂ (D), VO₂ (BCC) či VO₂ (N). Tyto polymorfy způsobují řadu problémů při syntéze čistých VO₂ tenkých vrstev s termochromickými vlastnostmi [15], [16]. VO₂ (B) je metastabilní fáze oxidu vanadičitého definovaná jako intermediární fáze mezi V₂O₅ a V₂O₃. Fázová transformace VO₂ (B) na stabilní VO₂ (R) či do jiné intermediární VO₂ (A) fáze se často vyskytuje během procesu vysokoteplotního žíhání [17].

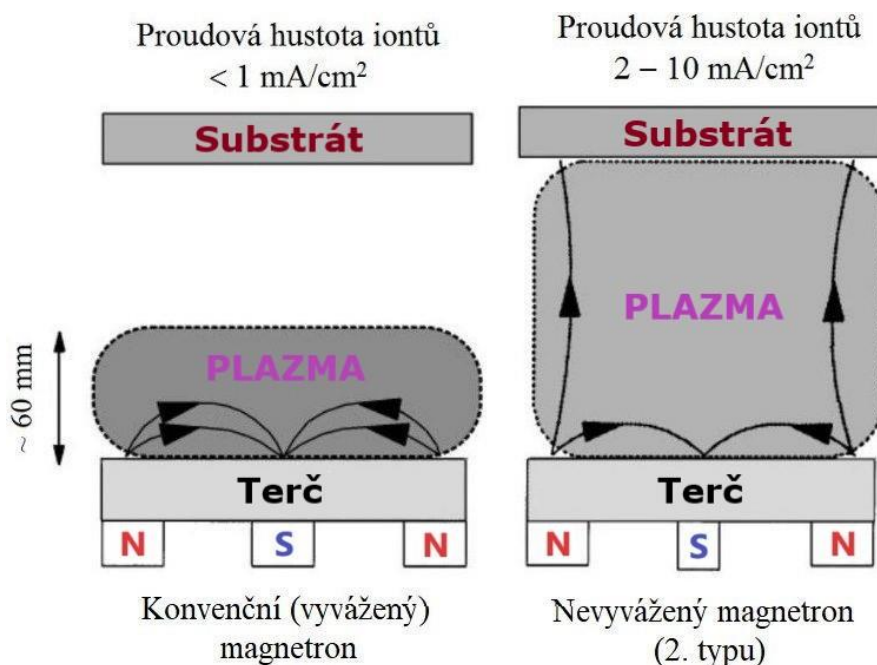


Obr. 2.4: Fázový diagram vanad-kyslík (kondenzovaný stav; 0,1 MPa) [13]

2.2 HiPIMS s kontrolou průtoku reaktivního plynu

Magnetronové naprašování je velice rozšířenou depoziční technikou používanou pro přípravu tenkých vrstev. Rozprašování je proces, při kterém dochází k odebrání vrchní vrstvy atomů terče bombardováním jeho povrchu energetickými částicemi (obvykle ionty). Jak již název napovídá, magnetron využívá magnetického pole k zachycení elektronů v oblasti depozice a jejich následnému efektivnímu využití při procesu ionizace plynu. Díky tomu je možné zapálit a udržet doutnavý výboj i při nižších tlacích, což vede ke zvýšené kvalitě rostoucích vrstev v důsledku menších energetických ztrát rozprášených částic během jejich cesty na substrát [18].

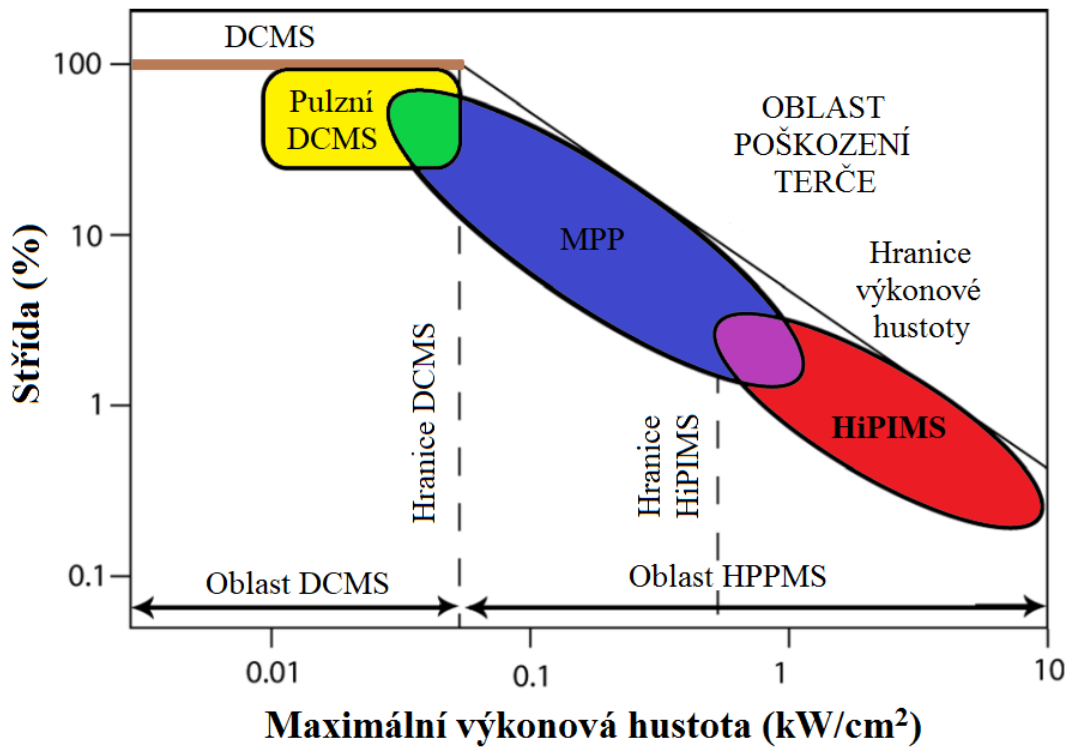
Časté je použití nevyváženého magnetronu 2. typu, jenž má na vnější straně silnější magnetický pól než na vnitřní. Díky tomu nejsou všechny magnetické indukční čáry uzavřeny v blízkosti terče, nýbrž některé z nich směřují k substrátu. Tento fakt vede na rozšíření plazmatu do celého prostoru mezi terčem a vzorkem, což umožňuje dosáhnout vysokých iontových proudů i bez přivedení záporného předpětí na substrát. Srovnání oblastí výskytu plazmatu pro vyvážený a nevyvážený magnetron je uvedeno na Obr. 2.5 [19].



Obr. 2.5: Schéma vyváženého a nevyváženého magnetronu (2. typu) [19]

Konvenční stejnosměrné magnetronové naprašování (DCMS) neumožňuje generaci velmi hustého plazmatu s vysokým stupněm ionizace, neboť výkonová hustota na terči je zde (v důsledku jeho tepelného zatížení) limitována na několik Wcm^{-2} . Dlouhodobým

cílem v oblasti růstu tenkých vrstev byla kombinace magnetronového naprašování a iontového svazku. První pulzní vysokovýkonové magnetronové výboje byly uskutečněny v Rusku v 90. letech 20. století [20], [21]. Následně Kouznetsov a jeho spolupracovníci v roce 1999 publikovali důležitý článek o vysokovýkonovém pulzním magnetronovém naprašování (HiPIMS) [22].



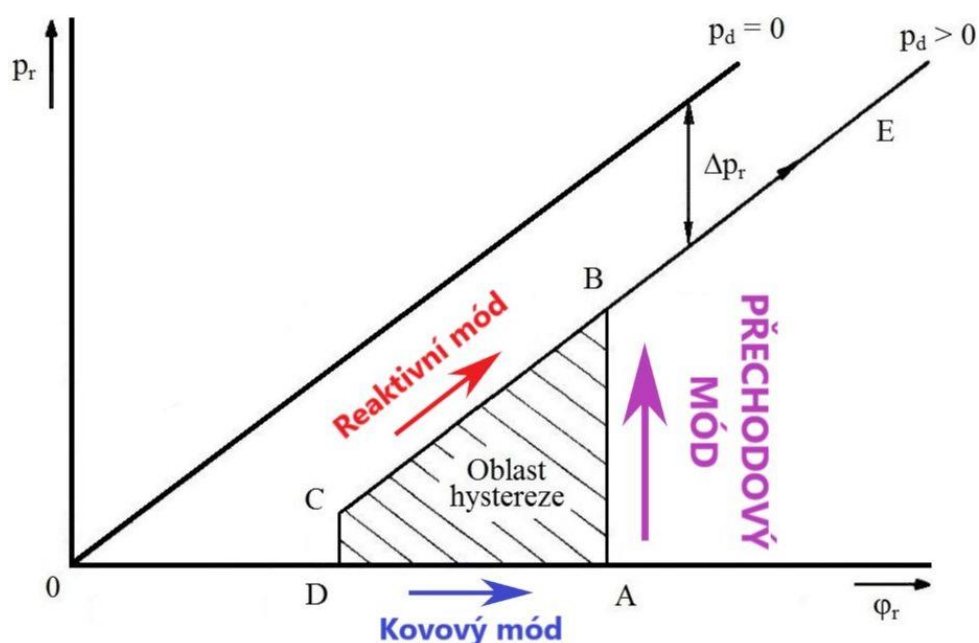
Obr. 2.6: Rozdělení pulzních výbojů v závislosti na maximální výkonové hustotě ve špičce a na střídě [23]

HiPIMS (viz Obr. 2.6) používá krátké impulzy o délce několika desítek mikrosekund s nízkou střídou (obvykle méně než 10 %) z důvodu dosažení extrémně vysokých výkonových hustot (několik kWcm^{-2}) společně s vysokými proudy (typicky desítky až stovky ampér) při tepelném zatížení terče srovnatelném s klasickým DC magnetronovým naprašováním. Pro depoziční techniku HiPIMS jsou charakteristické vysoce ionizované toky částic (s velkým podílem iontů rozprašovaného kovu) směrem na substrát a zvýšené energie iontů bombardujících rostoucí vrstvu. Tento fakt umožňuje dosáhnout značné densifikace a krystalinity vznikajících vrstev i při nízkých depozičních teplotách substrátu, aniž by bylo nutné na něj přivést předpětí [24].

Co se týče reaktivního HiPIMS, jsou zde navzdory několika jeho úspěšným aplikacím při depozicích tenkých oxidových vrstev stále dva zásadní problémy:

- I. vznik mikrooblouků na povrchu terče během procesu reaktivní depozice s vysokou výkonovou hustotou (až několik kWcm^{-2} v pulzu),
- II. dosahování příliš nízkých depozičních rychlostí.

K odstranění uvedených nedostatků (souvisejících s přechodem výboje do tzv. reaktivního módu – viz Obr. 2.7) bylo navrženo zpětnovazební pulzní řízení průtoku reaktivního plynu (RGFC) týmem prof. Jaroslava Vlčka z Katedry fyziky Západočeské univerzity v Plzni v rámci spolupráce se společností TRUMPF Hüttinger [25].



Obr. 2.7: Závislost parciálního tlaku reaktivního plynu p_r na jeho průtoku φ_r bez výboje ($p_d = 0$) a s výbojem ($p_d > 0$) [26]

Výše zmíněné zpětnovazební řízení umožňuje udržet proces reaktivního naprašování stechiometrických vrstev (dosažení plné stechiometrie není v kovovém módu možné) v tzv. přechodovém módu (oblast mezi reaktivním a kovovým módem – viz Obr. 2.7). Tím je do výbojových pulzů vnesen vysoký výkon i bez vzniku mikrooblouků na terči, což umožňuje využít mimořádných přínosů HiPIMS [24], kterými jsou:

- I. intenzivní rozprašování atomů terče (výrazné zvýšení depoziční rychlosti),
- II. velmi vysoký stupeň disociace molekul reaktivního plynu proudícího směrem na substrát (vyšší včlenění atomů reaktivního plynu do vznikající vrstvy),
- III. silné rozředění plynu před terčem – tzv. „sputtering wind“ (snížený tok částic reaktivního plynu směrem na terč a jejich zvýšený tok na substrát),

- IV. vysoce ionizované toky částic s velkou energií bombardující substrát (značná densifikace rostoucí vrstvy i bez vnějšího předpětí).

Výhodou navrženého pulzního řízení (RGFC) je fakt, že tento zpětnovazební systém nepotřebuje ke své činnosti žádné přídavné měřicí či kontrolní přístroje (např. zařízení monitorující emisivitu plazmatu, hmotnostní spektrometr, Lambda senzor, ...) a je možné jej aplikovat na všechny typy magnetronových výbojů [27], [28].

Hlavním nástrojem k minimalizaci otrávení (oxidace) rozprašovaného terče, jenž neumožňuje použití velmi vysokých pulzních výkonů, je samozřejmě RGFC [7]. Ještě lepších výsledků je však dosaženo, pokud jej navíc podpoříme:

- I. přímým vstříkáváním O_2 směrem na substrát,
- II. umístěním vstupu kyslíku do hustého plazmatu v oblasti před terčem (požadovaná stechiometrie vrstev i za velmi nízkého parciálního tlaku kyslíku díky zvýšení jeho reaktivity pomocí disociace molekul O_2).

V předešlých odstavcích popsaná kombinace HiPIMS a RGFC používaná Vlčkem et al. ukázala cestu k vysokorychlostním depozicím stechiometrických oxidů (ZrO_2 [24], [25], [29]; Ta_2O_5 [25]; HfO_2 [30]) a oxynitridů (Ta-O-N [31], Hf-O-N [32]). Ty jsou založeny na oscilacích v přechodovém módu – nízký stupeň pokrytí terče vznikající sloučeninou. Spojení HiPIMS s RGFC je dokonce ještě důležitější pro:

- I. reprodukovatelné depozice sloučenin s nízkým obsahem kyslíku (tzv. nenasycené fáze) jako je např. VO_2 (díky zpětnovazebnímu řízení nedochází ke vzniku nežádoucího V_2O_5 , jenž nemá potřebné termochromické vlastnosti),
- II. optimální krystalizaci a vysokou densifikaci rostoucích vrstev i při nízkých teplotách substrátu a bez přivedeného předpětí na substrát [7].

2.3 Chytrá okna

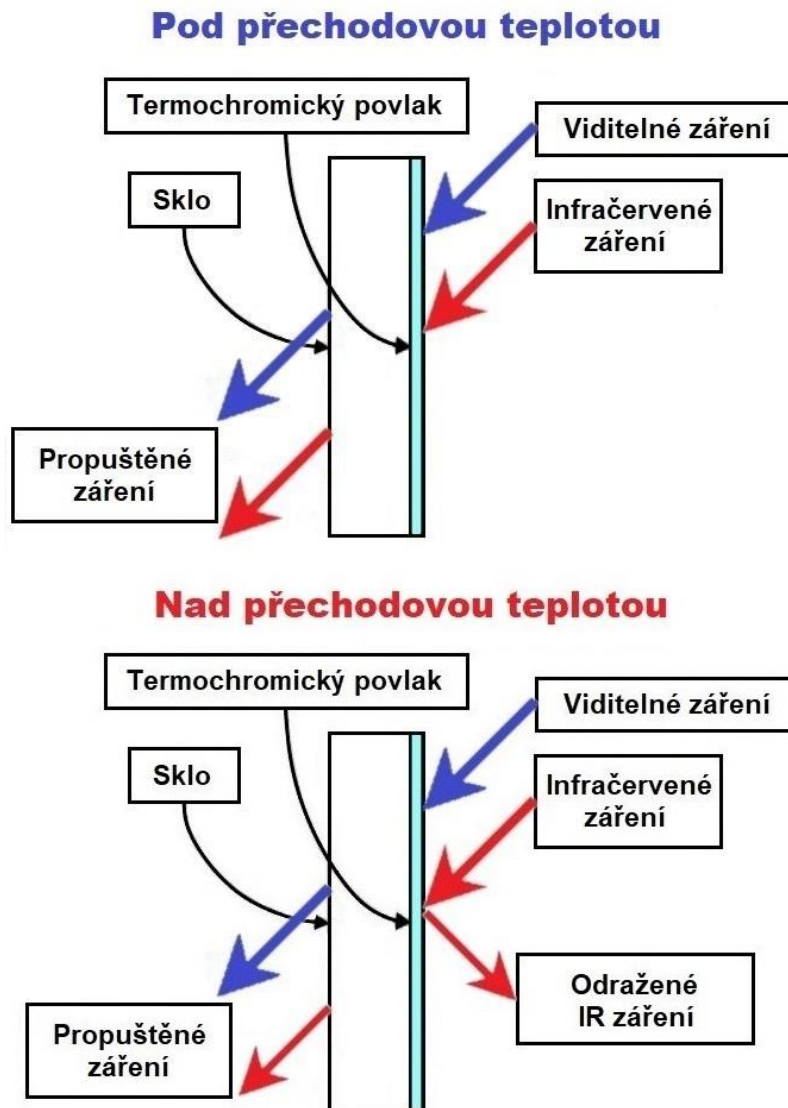
2.3.1 Motivace pro chytrá okna

Lidé ve vyspělých zemích stráví v současné době 90 % svého života uvnitř budov či dopravních prostředků. Sektor budov je považován za největšího světového spotřebitele energie a je zodpovědný za jednu třetinu všech emisí skleníkových plynů vedoucích ke globálnímu oteplování. V roce 2010 byly třemi nejvýznamnějšími odběrateli energie v uvedeném sektoru tyto země – USA a EU s více než 40 % a Čína (největší světový konzument energie) s 27 % z celkové spotřeby energie v dané zemi. Většina této energie byla využita na zajištění umělého osvětlení, vytápění a klimatizace [33]–[35]. Je známo, že klasická okna jsou jednou z nejméně energeticky efektivních částí budov.

A právě z tohoto důvodu byla vynalezena tzv. „smart windows“ – inteligentní energeticky úsporná okna založená na použití termochromických materiálů, jež jsou schopna regulovat množství jimi prošlého IR záření v závislosti na teplotě okolního prostředí. Díky tomu je možné téměř nepoužívat klimatizaci, což vede k ušetření energie, resp. zvýšení komfortu prostředí v interiéru budovy [7]. Kromě tzv. chytrých oken jsou dalšími možnými aplikacemi VO₂ například – infračervené nechlazené bolometry [36], holografická nahrávací zařízení [37], vláknové optoelektronické převodníky [38], ultrarychlé přepínání [39], chytré radiátory pro vesmírná plavidla [40], fotonické krystaly [41] či samoladitelné infračervené filtry [42].

2.3.2 Princip fungování termochromických povlaků

Chování termochromických povlaků je znázorněno na Obr. 2.8. Při teplotách pod přechodovou teplotou T_{tr} (VO₂ v polovodivém stavu) se sluneční záření (a s ním spojené teplo) dostává dovnitř objektu, neboť téměř nedochází k jeho odrazu v důsledku nízké reflektance IR záření použitého materiálu. Oproti tomu nad T_{tr} (VO₂ v kovovém stavu) je infračervená reflektance mnohem vyšší, proto je část energie ze slunce odražena. Z toho vyplývá, že tepelné záření proniklé do interiéru budovy je mnohem vyšší v zimě než v létě (výhodné z hlediska energetických úspor) [11]. Dle studie publikované v roce 2013 lze díky termochromickým povlakům (za předpokladu dostatečně nízké přechodové teploty a úzké hysterezní smyčky) dosáhnout dokonce až 54% úspory energie oproti běžným oknům s dvojitým sklem [43].



Obr. 2.8: Schematická ilustrace principu fungování termochromického povlaku [11]

Kvalita optických vlastností připravených termochromických vrstev je reprezentována třemi integrálními veličinami:

- I. T_{lum} – integrální transmittance ve viditelné oblasti (vážený průměr transmittance vzhledem k φ_{lum} a φ_{sol} v rozsahu vlnových délek 380 až 780 nm),
- II. T_{sol} – solární transmittance (vážený průměr transmittance vzhledem k φ_{sol} v rozsahu vlnových délek 300 až 2500 nm),
- III. ΔT_{sol} – modulace solární transmittance (rozdíl solární transmittance pod a nad přechodovou teplotou),

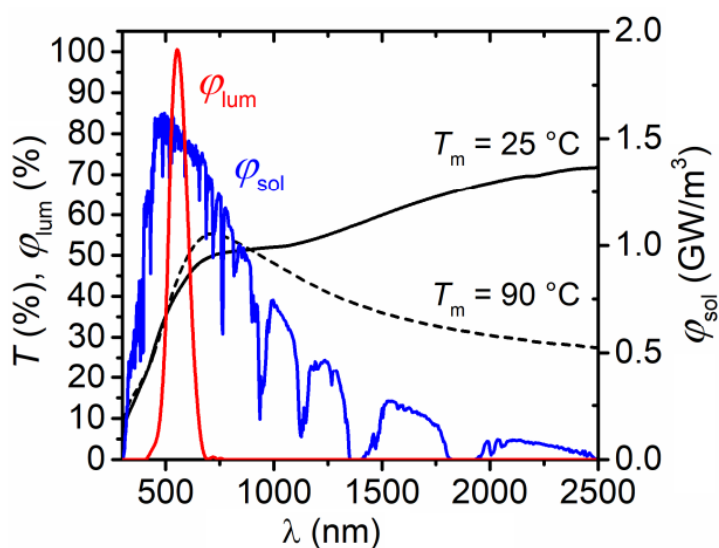
definovanými popořadě rovnicemi (2.1), (2.2) a (2.3):

$$T_{\text{lum}}(T_m) = \frac{\int_{380}^{780} \varphi_{\text{lum}}(\lambda) \varphi_{\text{sol}}(\lambda) T(\lambda, T_m) d\lambda}{\int_{380}^{780} \varphi_{\text{lum}}(\lambda) \varphi_{\text{sol}}(\lambda) d\lambda}, \quad (2.1)$$

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

$$\Delta T_{\text{sol}} = T_{\text{sol}}(T_{\text{ms}}) - T_{\text{sol}}(T_{\text{mm}}), \quad (2.3)$$

kde T_m je teplota vzorku během měření, T_{ms} , resp. T_{mm} je teplota měření pod, resp. nad přechodovou teplotou T_{tr} , φ_{lum} je spektrální citlivost lidského oka a φ_{sol} je spektrální intenzita slunečního záření při vzdušné hmotnosti $AM = 1,5$ pro sklon zemského povrchu 37° na nulové nadmořské výšce (viz Obr. 2.9). Integrované veličiny T_{lum} a T_{sol} vykazují silnou závislost na tloušťce vrstvy VO_2 [7].



Obr. 2.9: Spektrální transmittance vrstvy čistého VO_2 (tloušťka 30 nm) měřená pod (25°C) a nad (90°C) přechodovou teplotou společně se spektrální závislostí – citlivosti lidského oka φ_{lum} (normalizované na maximální hodnotu 100 %) a intenzity slunečního záření φ_{sol} na nulové nadmořské výšce (vzdušná hmotnost $AM = 1,5$) [7]

Z důvodu zjednodušení porovnání optické transparence připravených vrstev se často ještě zavádí tzv. průměrná integrovaná transmittance ve viditelné oblasti, jež je definována vztahem:

$$T_{\text{lum}}^{\text{avg}} = \frac{T_{\text{lum}}(T_{\text{ms}}) + T_{\text{lum}}(T_{\text{mm}})}{2}. \quad (2.4)$$

2.3.3 Limity čistých VO₂ tenkých vrstev při aplikaci na chytrá okna

Výzkum v oblasti aplikace inteligentních oken se zaměřuje na odstranění těchto limitů:

- I. Obvyklá depoziční teplota substrátu $T_s \geq 400$ °C nutná pro vznik krystalického termochromického VO₂ je pro průmyslovou výrobu nevhodná (viz dále).
- II. Přechodová teplota $T_{tr} \approx 68$ °C (platí pro objemový materiál) je příliš vysoká.
- III. Modulace solární transmittance ΔT_{sol} čistých VO₂ vrstev je nižší než 10 %.
- IV. Integrovaná transmittance ve viditelné oblasti T_{lum} čistých VO₂ vrstev se značnou velikostí ΔT_{sol} je menší než 40 %, což je hodnota příliš nízká pro danou aplikaci.
- V. Světle hnědožluté zbarvení VO₂ vrstev je nevhodné z estetického hlediska.

Body I – V představují výzvy, které musejí být pokořeny, mají-li se chytrá okna stát běžnou součástí lidských životů [44]–[47].

Snížení depoziční teploty substrátu krystalického VO₂ na optimálních 300 °C, ideálně bez přivedení předpětí na substrát, je nezbytné za účelem:

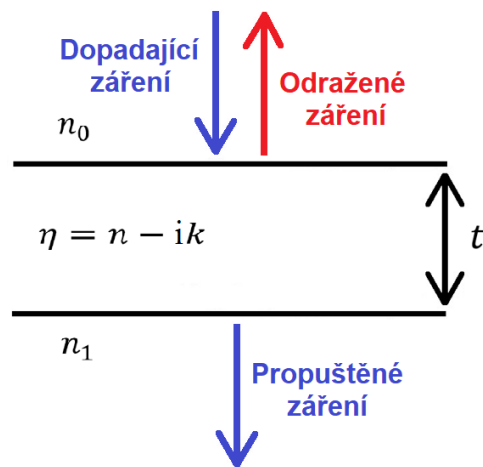
- I. usnadnění velkoplošné výroby – snížení energetické spotřeby a minimalizace problémů s rovnoměrností rozložení teploty na povrchu rozměrných substrátů,
- II. omezení difuze škodlivých prvků ze substrátu (např. konvenční sodnovápenaté sklo) do rostoucí vrstvy,
- III. umožnění depozice na teplotně citlivých plastových substrátech [48].

Fázová transformace mezi polovodivou a kovovou fází VO₂ by se měla odehrávat v komfortním teplotním rozsahu 20 – 25 °C [11]. Snížení T_{tr} z 68 °C (objemový materiál) či 50 – 70 °C (tenké vrstvy) na pokojovou teplotu může být dosaženo pomocí dopování VO₂ ostatními kovy [49]. Možnost mít vysokou pouze jednu z hodnot T_{lum} , ΔT_{sol} (viz bod IV výše uvedených výzev pro chytrá okna) omezuje použitelnost termochromických VO₂ tenkých vrstev pro danou aplikaci [7]. Články [50], [51] uvádějí jako minimální požadovanou hodnotu $T_{vis} = 60$ % (maximum transmittance ve viditelné oblasti), aby nebylo nutné spotřebovat energii navíc na umělé osvětlení interiéru. Publikace [52] navrhuje, že T_{lum} by měla být vyšší než 50 % a vědecký článek [53] zmiňuje dokonce cíl $T_{lum} > 60$ %. Integrované veličiny T_{lum} a ΔT_{sol} charakterizující optické vlastnosti tenké vrstvy mohou být vylepšeny například pomocí tzv. antireflexní vrstvy [54]. Barvu termochromických vrstev lze modifikovat např. pomocí dopování VO₂ kovy alkalických zemin [45]–[47].

2.4 Optické inženýrství

2.4.1 Antireflexní vrstva

Jedním z velmi účinných způsobů zlepšení optických vlastností tenké vrstvy VO₂ je použití tzv. antireflexní vrstvy (zkráceně AR-vrstvy), která spadá do oblasti tzv. optického inženýrství [47]. Popis a odvození vztahu pro nejvhodnější index lomu n této vrstvy je uveden na následujících stranách. Na Obr. 2.10 je znázorněna tenká vrstva s komplexním indexem lomu $\eta = n - ik$, kde k představuje extinkční koeficient. Nad i pod zmíněnou vrstvou jsou průhledná prostředí s indexy lomu n_0 a n_1 [54].



Obr. 2.10: Odraz záření na tenké vrstvě či jeho průchod skrz ni [48]

Pro světlo s velikostí amplitudy rovnou jedné dopadající na tenkou vrstvu pod úhlem 90° je amplituda propuštěné části vlny dána vztahem:

$$A = \frac{t_1 t_2 e^{-\frac{2\pi i \eta t}{\lambda}}}{1 + r_1 r_2 e^{-\frac{4\pi i \eta t}{\lambda}}}, \quad (2.5)$$

kde t_1 , t_2 , r_1 , r_2 jsou transmisní a reflektanční koeficienty na obou rozhraních a t je tloušťka vrstvy [54]. Transmittanci tenké vrstvy lze pomocí indexů lomu průhledných prostředí ji obklopujících vyjádřit takto:

$$T = \frac{n_1}{n_0} |A|^2. \quad (2.6)$$

V případě, že je absorpce světla slabá, a platí proto nerovnost $k^2 \ll (n - n_0)^2$ a zároveň $k^2 \ll (n - n_1)^2$, je možné extinkční koeficient zanedbat [54].

Dosazením vztahu (2.5) do (2.6) a vyjádřením výše uvedených optických koeficientů (společně s použitím vztahu $\eta = n$, neboť k je malé a není proto uvažováno) se dostane pro transmittanci vztah ve tvaru:

$$T = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{C_1^2 + C_2^2\alpha^2 + 2C_1C_2\alpha\cos\left(\frac{4\pi n}{\lambda}t\right)}, \quad (2.7)$$

kde $C_1 = (n + n_0)(n_1 + n)$, $C_2 = (n - n_0)(n_1 - n)$ a $\alpha = e^{-\frac{4\pi k}{\lambda}t} = e^{-Kt}$, přičemž K je absorpční koeficient tenké vrstvy [54].

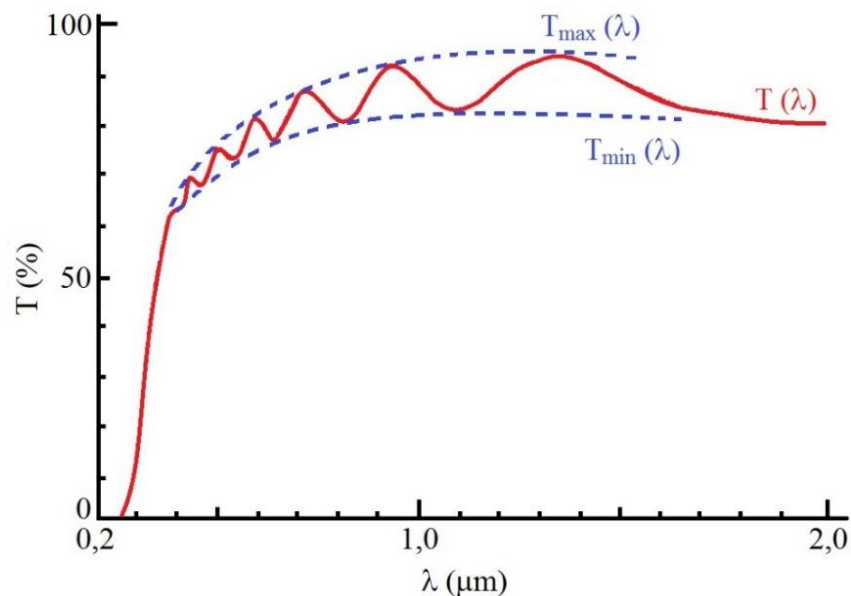
Pro dosažení maximální či minimální hodnoty transmittance vyjádřené vztahem (2.7) je nezbytné splnit následující podmínku:

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

kde m je číslo příslušného interferenčního řádu [54]. Vyjádřením tloušťky tenké vrstvy z rovnice (2.8) je získán vztah:

$$t = m \frac{\lambda}{4n(\lambda)}, \quad (2.9)$$

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



Obr. 2.11: Závislost transmittance tenké vrstvy na vlnové délce dopadajícího světla (ilustrativně pro SnO_2 tloušťky $t = 0,9 \mu\text{m}$) [54]

Pokud platí $n_0 < n < n_1$, a tedy $C_2 > 0$ (odpovídá AR-vrstvě deponované na tenké vrstvě VO_2), jsou hodnoty maxima a minima transmittance dány vztahy:

$$T_{\max} = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{(C_1 - C_2\alpha)^2}, \quad (2.10)$$

$$T_{\min} = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{(C_1 + C_2\alpha)^2}. \quad (2.11)$$

T_{\max} a T_{\min} představují spojité funkce vlnové délky λ a tvoří jak horní, tak dolní obálku maxim a minim transmisního spektra znázorněného na Obr. 2.11 [54].

Nyní bude představen výpočet ideálního indexu lomu AR-vrstvy nutného pro dosažení maximální transmitance T_{\max} . Předpokládána je AR-vrstva s indexem lomu n na substrátu s indexem lomu n_1 , na kterou dopadá světlo ze vzduchu ($n_0 = 1$). Dále je pro jednoduchost opět uvažován extinkční koeficient $k = 0$. Maximální hodnotou, které může T_{\max} nabývat je 1 (100% transmitance), a právě proto je v následujícím výpočtu voleno $T_{\max} = 1$.

Použitím výše zmíněných podmínek ve vztahu (2.10) a dosazením koeficientů C_1, C_2 ve tvaru $C_1 = (n + 1)(n_1 + n)$ a $C_2 = (n - 1)(n_1 - n)$ se získává pomocí následujících úprav:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{16n_1n^2}{(C_1 - C_2)^2} \Rightarrow 16n_1n^2 = (C_1 - C_2)^2 \Rightarrow 16n_1n^2 = (2n^2 + 2n_1)^2 \Rightarrow \\ &\Rightarrow 4n_1n^2 = n^4 + 2n_1n^2 + n_1^2 \Rightarrow 0 = n^4 - 2n_1n^2 + n_1^2 \Rightarrow 0 = (n^2 - n_1)^2 \end{aligned}$$

tento vztah pro ideální index lomu AR-vrstvy:

$$n = \sqrt{n_1}. \quad (2.12)$$

Maximální transmitance vzorku je tedy dosaženo, pokud je hodnota indexu lomu AR-vrstvy rovna odmocnině z hodnoty indexu lomu substrátu (VO_2). V oblasti nejvyšší citlivosti lidského oka (vlnová délka světla kolem 550 nm) je index lomu VO_2 přibližně roven 3,2 [55].

Dosažením této hodnoty do vztahu (2.12) je možno stanovit velikost ideálního indexu lomu AR-vrstvy ($k = 0$) pro VO_2 jako substrát, a to $n = 1,8$. Nezbytné je též splnění interferenční podmínky dané vztahem (2.9), neboť volbou tloušťky AR-vrstvy je nastavena vlnová délka (a její násobky), pro kterou dochází k maximální možné transmitanci dopadajícího záření (reprezentované horní obálkou T_{\max} znázorněné na Obr. 2.11) [54].

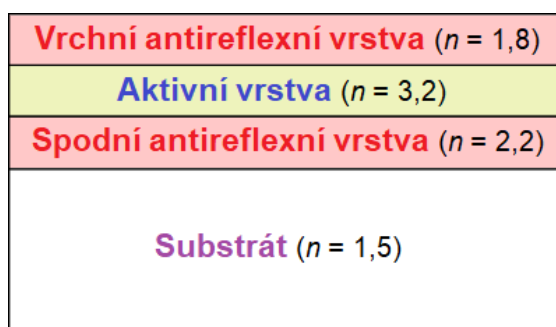
Výše byla popsána aplikace AR-vrstvy na povrchu tenké vrstvy VO₂, nyní bude uvedeno použití AR-vrstvy (index lomu n) jako mezivrstvy umístěné v oblasti nad substrátem (index lomu n_1) bezprostředně pod tenkou vrstvou VO₂ (index lomu n_0). Obdobným způsobem jako v předešlém případě se za pomoci vztahu (2.10), s použitím koeficientů $C_1 = (n + n_0)(n_1 + n)$, $C_2 = (n - n_0)(n_1 - n)$ a následnými úpravami:

$$1 = \frac{16n_0n_1n^2}{(C_1 - C_2)^2} \Rightarrow 16n_0n_1n^2 = [2(n^2 + n_0n_1)]^2 \Rightarrow 0 = n^4 - 2n_0n_1n^2 + n_0^2n_1^2$$

získává vztah:

$$n = \sqrt{n_0n_1}. \quad (2.13)$$

Typicky používaným substrátem je v tomto případě sodnovápenaté sklo s indexem lomu $n_1 = 1,5$ [56]. Dosazením uvedené hodnoty a velikosti indexu lomu VO₂ ($n_0 \cong 3,2$) do (2.13) je ideální index lomu spodní AR-vrstvy (opět za předpokladu $k = 0$) stanoven na $n = 2,2$. V neposlední řadě musí být samozřejmě splněna i interferenční podmínka daná vztahem (2.9) [54].

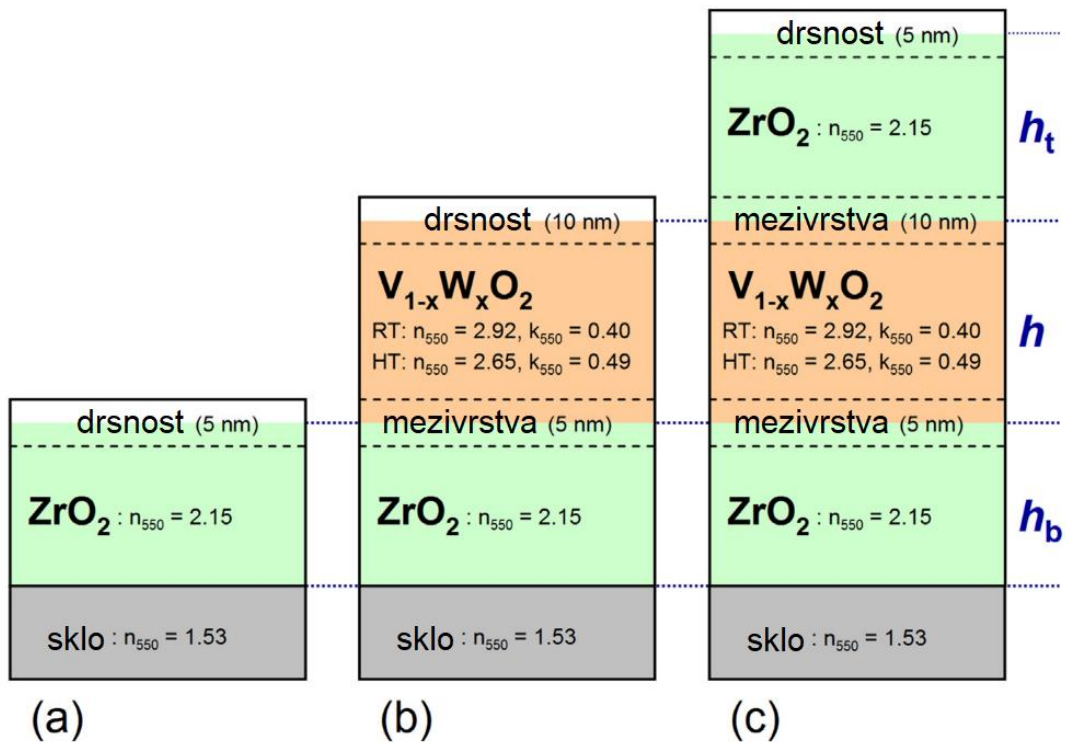


Obr. 2.12: Ilustrační schéma termochromické multivrstvy skládající se z aktivní vrstvy (VO₂) a dvou antireflexních vrstev s indexy lomu n optimalizovanými pro dosažení co nejlepších optických vlastností

Schéma kompletní multivrstvy za použití obou AR-vrstev je znázorněno na Obr. 2.12. Velmi vhodnou volbou pro spodní AR-vrstvu je ZrO₂ s indexem lomu $n_{550} \cong 2,2$ (pro záření s $\lambda = 550$ nm) [24]. Optimální hodnotě indexu lomu vrchní AR-vrstvy se blíží např. tenká vrstva Al₂O₃ s $n_{550} \cong 1,6$ [57].

2.4.2 Model termochromické multivrstvy

Jedním z neefektivnějších způsobů zlepšení optických vlastností VO₂ (resp. V_{1-x}W_xO₂ – dopování oxidu vanadičitého wolframem kvůli snížení jeho přechodové teploty) je použití obou antireflexních vrstev (AR-vrstev) s vhodnými indexy lomu a využitím interferenčního maxima druhého řádu. Na Obr. 2.13 je schéma optického modelu takovéto multivrstvy uvedeno. Skládá se z konvenčního sodnovápenatého skla (substrát), spodní ZrO₂ AR-vrstvy (tloušťka h_b), aktivní vrstvy V_{1-x}W_xO₂ (tloušťka h), vrchní ZrO₂ AR-vrstvy (tloušťka h_t), vrstvy povrchové drsnosti (s typickou tloušťkou 5 nm na ZrO₂ a 10 nm na V_{1-x}W_xO₂) a příslušných přechodových mezivrstev (s tloušťkami danými odpovídající spodní vrstvou). ZrO₂ vrstva byla popsána Cauchyho disperzním vztahem a V_{1-x}W_xO₂ pomocí kombinace Cody-Lorentzových a Lorentzových oscilátorů [58].



Obr. 2.13: Optický model reprezentující jednotlivá stádia přípravy termochromické multivrstvy s hodnotami vybraných optických konstant n a k pro záření s vlnovou délkou 550 nm pod (RT) a nad (HT) přechodovou teplotou T_{tr} [58]

První důležitou veličinou pro popis termochromické multivrstvy je index lomu n_{550} (pro záření s vlnovou délkou $\lambda = 550$ nm) použitých materiálů. Pro nedopované VO₂ za pokojové teploty nabývá n_{550} hodnot $3,0 \pm 0,2$ [55], [59]–[64], pro vrstvy V_{1-x}W_xO₂ dopované wolframem je $n_{550} = 2,92$ (při $k_{550} = 0,40$) [58]. Dále platí, že n_{550} je pro

skleněný substrát rovno 1,53. Jednoduchým výpočtem s využitím vztahu (2.13), resp. (2.12) se zjistí, že posun horní obálky interferenční křivky $T(\lambda)$ k maximálním možným hodnotám je zajištěn použitím spodní, resp. vrchní AR-vrstvy s indexem lomu $n_{550} = 2,11$, resp. $n_{550} = 1,71$ (zanedbán extinkční koeficient k_{550} a vliv případných dalších optických faktorů) [58].

Výše uvedené činí ZrO_2 (n_{550} kolem hodnoty 2,15) ideálním kandidátem pro spodní AR-vrstvu a přijatelnou volbou pro vrchní AR-vrstvu. Výhodou ZrO_2 je dále jeho schopnost krystalizovat i při nízkých depozičních teplotách substrátu T_s – na rozdíl od ostatních materiálů (např. Ta_2O_5), jež vykazují obdobný index lomu, ale mnohem vyšší krystalizační teplotu. Z hlediska použití ZrO_2 pro spodní AR-vrstvu je velmi důležitá podobnost jeho krystalické struktury se strukturou $V_{1-x}W_xO_2$, jež významným způsobem podporuje nukleaci a následný epitaxní růst této termochromické vrstvy. Aplikace ZrO_2 též jako vrchní AR-vrstvy (místo např. Al_2O_3 s velikostí indexu lomu bližší optimální hodnotě 1,7) je kompromisem mezi vlastnostmi výsledné multivrstvy a náročností její přípravy – zjednodušení depozičního procesu díky nižšímu počtu rozprašovaných terčů [58].

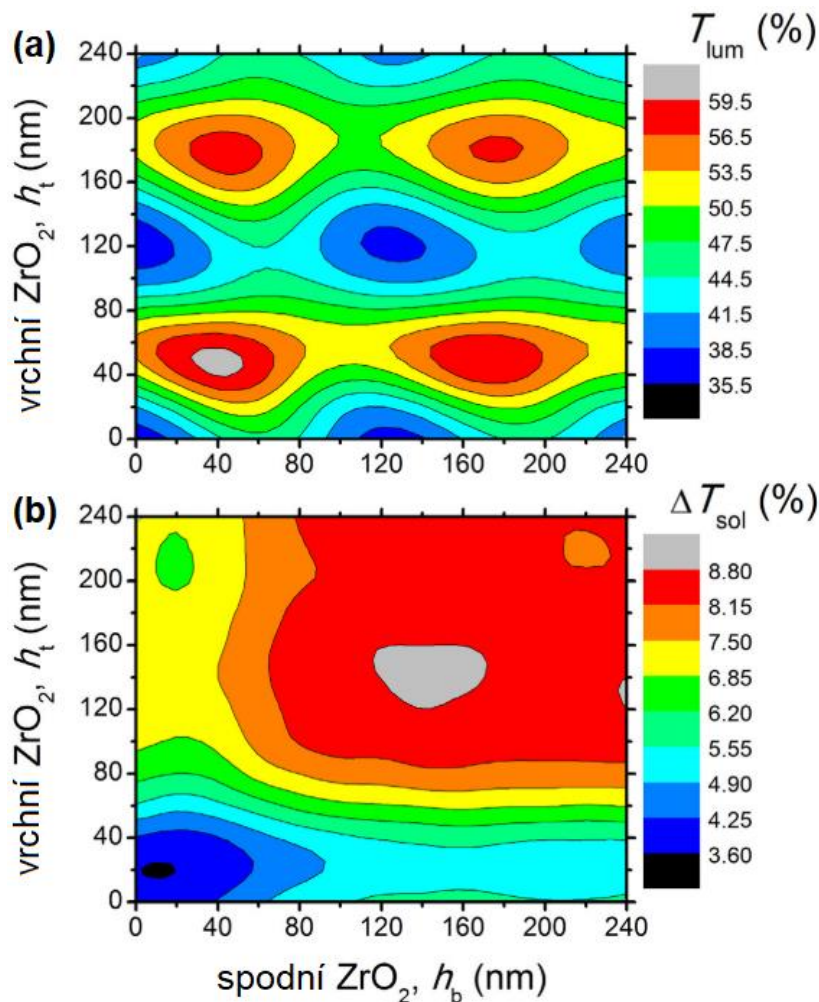
Kromě výběru materiálu jednotlivých AR-vrstev je nutné též optimalizovat jejich tloušťku (h_b , resp. h_t). Integrální transmitance ve viditelné oblasti T_{lum} vykazuje silnou korelaci s transmitancí záření o vlnové délce 550 nm T_{550} (viz Obr. 2.9). Ta nabývá svého maxima (dotek interferenční křivky $T(\lambda)$ s horní obálkou) pro $h_{b,t} = \frac{\lambda}{4n_{550}} = 64$ nm, $h_{b,t} = \frac{3\lambda}{4n_{550}} = 192$ nm, atd. (opět zanedbán k_{550} či vliv dalších optických faktorů) [58].

Výsledek přesného výpočtu T_{lum} (bez výše uvedených zjednodušení) provedeného pomocí zprůměrování experimentálně obdržených hodnot veličin charakteristických pro $V_{1-x}W_xO_2$ při měření na teplotě T_m pod (25 °C) a nad (100 °C) přechodovou teplotou $T_{tr} = 39$ °C je graficky znázorněn na Obr. 2.14a. Skutečná optimální velikost tlouštěk h_b a h_t je nižší než ta již dříve zmíněná získaná pomocí aproximace, a to – lehce nad 40 nm, resp. kolem 180 nm pro využití interferenčního maxima prvního, resp. druhého řádu [58].

Je nezbytné říci, že interferenční maximum prvního řádu veličiny T_{lum} má dvě jasné, (ačkoliv ne kvantitativně rozhodující) výhody, které pravděpodobně vedou k jeho obvyklé preferenci. Jsou jimi – trochu vyšší hodnota interferenčního maxima (pro 50 nm silnou vrstvu $V_{1-x}W_xO_2$ je $T_{lum} = 59,9$ % při $h_b = h_t = 40$ nm a $T_{lum} = 57,2$ % při

$h_b = h_t = 180$ nm) a jeho větší šířka ve smyslu $\frac{\Delta h_{b,t}}{h_{b,t}}$ (není nutná taková přesnost při stanovení depoziční rychlosti) [58].

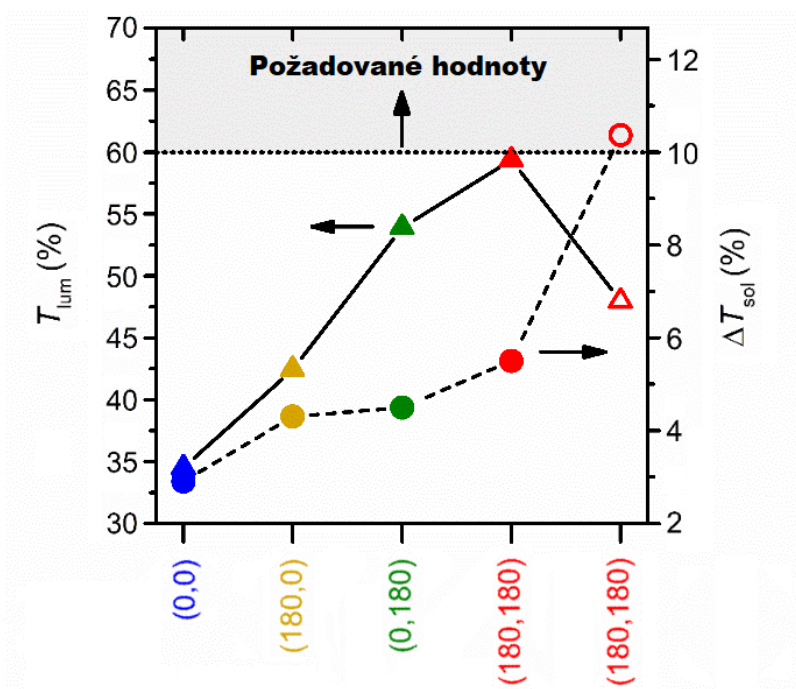
Nicméně ze srovnání hodnot T_{lum} (Obr. 2.14a) a ΔT_{sol} (Obr. 2.14b) je zřejmé, že zatímco interferenční maximum prvního řádu T_{lum} se téměř překrývá s interferenčním minimumem ΔT_{sol} , interferenční maximum druhého řádu T_{lum} (s ohledem na obě tloušťky h_b , h_t) je prakticky shodné s interferenčním maximem ΔT_{sol} . Jinak řečeno, Obr. 2.14 ukazuje, že využití interferenčního maxima druhého řádu veličiny T_{lum} umožňuje dosáhnout mnohem vyšších hodnot ΔT_{sol} (přibližně dvojnásobných v tomto případě), a to pouze za cenu mírného snížení velikosti T_{lum} [58].



Obr. 2.14: Vypočtená hodnota – (a) integrální transmittance ve viditelné oblasti (průměr navzájem podobných hodnot T_{lum} pod (25 °C) a nad (100 °C) přechodovou teplotou T_{tr}) a (b) modulace solární transmittance (rozdíl T_{sol} pod a nad přechodovou teplotou T_{tr}) – jako funkce tloušťky spodní (h_b) a vrchní (h_t) antireflexní vrstvy pro tloušťku $V_{1-x}W_xO_2$ aktivní vrstvy $h = 50$ nm [58]

2.4.3 Konkrétní aplikace

Jak již bylo vysvětleno na předchozích stranách, nejvýhodnější možné kombinace hodnot T_{lum} a ΔT_{sol} je dosaženo při použití interference druhého řádu u obou AR-vrstev. Nárůst modulace solární transmittance nastává též při zvýšení tloušťky aktivní vrstvy $V_{1-x}W_xO_2$, avšak za cenu poklesu integrální transmittance ve viditelné oblasti (viz Obr. 2.15). Účelem tohoto obrázku je ilustrovat vliv obou AR-vrstev na T_{lum} a ΔT_{sol} . Detailní parametry vznikající multivrstvy v jednotlivých krocích její přípravy jsou uvedeny v Tab. 2.1 [65].

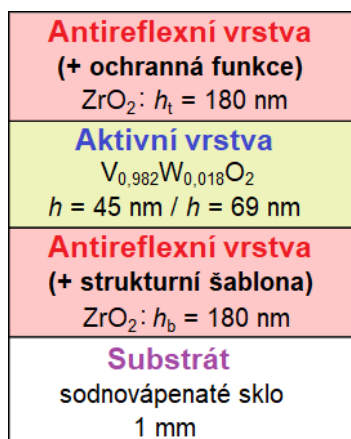


Obr. 2.15: Průměrná hodnota integrální transmittance ve viditelné oblasti T_{lum} a modulace solární transmittance ΔT_{sol} pro různé konfigurace (viz Tab. 2.1) termochromických multivrstev na bázi VO_2 ; tloušťka aktivní $V_{0,982}W_{0,018}O_2$ vrstvy je 45 či 48 nm (plné symboly), anebo 69 nm (prázdné symboly); šedá oblast reprezentuje požadované hodnoty T_{lum} a ΔT_{sol} pro aplikace v oblasti chytrých oken [65]

Pro samotnou $V_{1-x}W_xO_2$ vrstvu jsou hodnoty T_{lum} a ΔT_{sol} relativně nízké. Po přidání spodní AR-vrstvy nastává značné zvýšení obou veličin najednou díky interferenčnímu maximu druhého řádu. Aplikace AR-vrstvy nahoru nad termochromické $V_{1-x}W_xO_2$ přináší taktéž nárůst velikosti uvedených veličin (především T_{lum}). Nejlepších výsledků je samozřejmě dosaženo při použití obou AR-vrstev. Schematické znázornění struktury výsledné multivrstvy je uvedeno na Obr. 2.16 [65].

Tab. 2.1: Termochromické vlastnosti různých konfigurací multivrstvy na bázi VO_2 (1 mm silný skleněný substrát) – h je tloušťka aktivní $V_{0,982}W_{0,018}O_2$ vrstvy; h_b , resp. h_t je tloušťka spodní, resp. vrchní antireflexní ZrO_2 vrstvy a T_{ms} , resp. T_{mm} je teplota měření pod, resp. nad přechodovou teplotou T_{tr} [65]

h (nm)	h_b (nm)	h_t (nm)	T_{tr} (°C)	$T_{lum}(T_{ms})$ (%)	$T_{lum}(T_{mm})$ (%)	ΔT_{lum} (%)	$T_{sol}(T_{ms})$ (%)	$T_{sol}(T_{mm})$ (%)	ΔT_{sol} (%)
48	0	0	23	33,5	35,5	-2,0	34,6	31,7	2,9
45	180	0	20	41,8	43,1	-1,3	40,4	36,1	4,3
48	0	180	25	54,3	53,5	0,8	46,3	41,8	4,5
45	180	180	21	59,7	59,1	0,6	49,9	44,4	5,5
69	180	180	20	49,9	46,0	3,9	42,4	32,0	10,4



Obr. 2.16: Termochromická multivrstva na bázi VO_2 (1 mm silný substrát z konvenčního sodnovápenatého skla) – h je tloušťka aktivní $V_{0,982}W_{0,018}O_2$ vrstvy a h_b , resp. h_t je tloušťka spodní, resp. vrchní antireflexní ZrO_2 vrstvy [65]

Z výše uvedeného vyplývá následující, přidání spodní a následně vrchní AR-vrstvy při zachování téměř stejné tloušťky $V_{1-x}W_xO_2$ vrstvy (45 – 48 nm, plné symboly) vede na postupné zlepšení optických vlastností (průměrná hodnota T_{lum} a ΔT_{sol}) termochromické multivrstvy (viz Obr. 2.15). Třívrstvá konfigurace s $h = 45$ nm a $h_b = h_t = 180$ nm přináší nejlepší výsledky z hlediska integrální transmittance ve viditelné oblasti ($T_{lum} = 59,4$ % a $\Delta T_{sol} = 5,5$ %). Zvýšení tloušťky $V_{1-x}W_xO_2$ na $h = 69$ nm (prázdné symboly) dává naopak nejvyšší hodnoty modulace solární transmittance ($T_{lum} = 48,0$ % a $\Delta T_{sol} = 10,4$ %). Je tedy zřejmé, že tloušťkou aktivní vrstvy $V_{1-x}W_xO_2$ je zvolena preferovaná optická veličina [65].

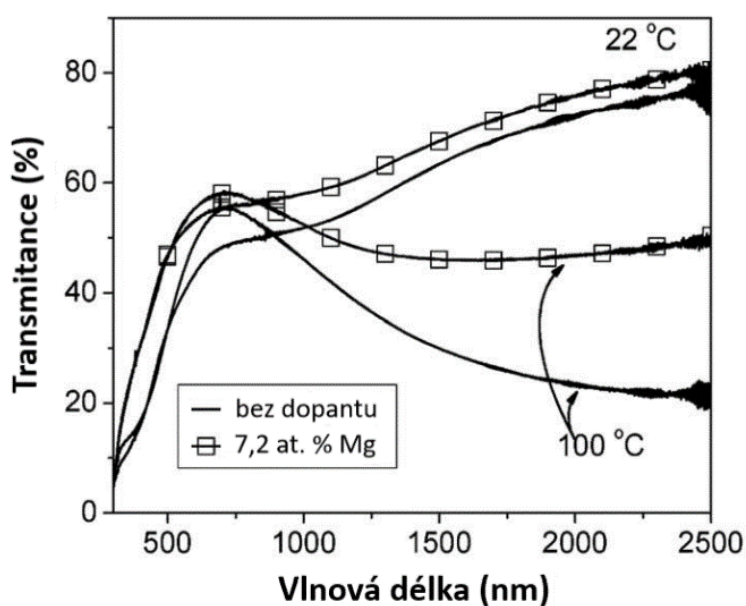
2.5 Dopování VO₂

Dopováním VO₂ příslušnými prvky (chemický vzorec V_{1-x}Me_xO₂) může být přechodová teplota T_{tr} snížena (pokud Me reprezentuje W⁶⁺, Mo⁶⁺, Ta⁵⁺, Nb⁵⁺ či Ru⁴⁺) nebo zvýšena (jestliže Me představuje Ge⁴⁺, Al³⁺ či Ga³⁺) [66]. Velmi důležitými dopanty, především z hlediska optické transparence ve viditelné oblasti, jsou také dvojmocné kationty kovů alkalických zemin (AEM) – Ba²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ či Sr²⁺, jejichž vliv na VO₂ bude dále ukázán [47].

Co se týče velikosti krystalů, ta při dopování wolframem i fluorem klesá a při použití AEM naopak roste [47]. Přítomnost sedmi at. % hořčíku ve VO₂ (substituční tuhý roztok) způsobuje nárůst objemu primitivní buňky o přibližně 0,3 % – mřížkové konstanty a a b se v tomto případě zvětšují, zatímco c se zmenšuje [46].

2.5.1 Zvýšení transmittance vlivem Mg

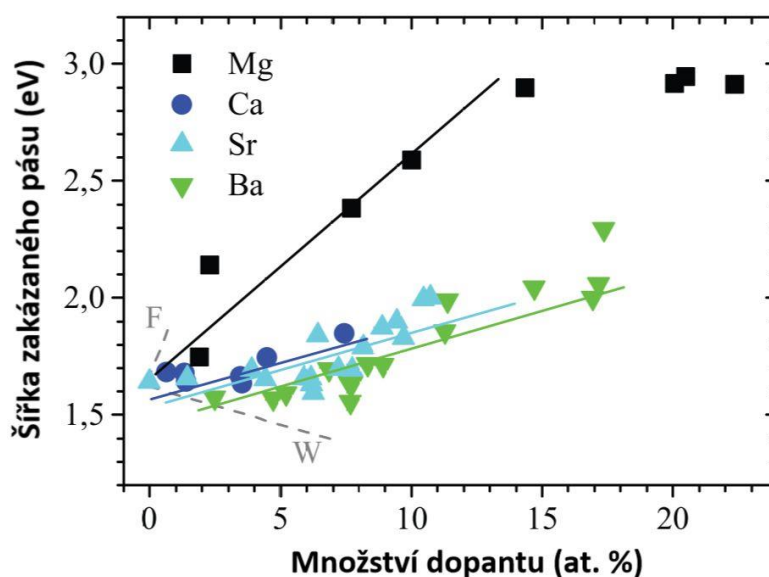
Na Obr. 2.17 je znázorněna transmittance $T(\lambda, T_m)$ tenkých vrstev VO₂ a V_{0,928}Mg_{0,072}O₂ s tloušťkou $h = 50 \pm 5$ nm připravených stejným reaktivním magnetronovým naprašováním na skleněných substrátech [66]. Oba druhy vrstev vykazují očekávaný termochromický efekt. Dopování hořčíkem vede v tomto případě na významné zvýšení transmittance (obdobně jako pro další AEM – viz [47]) pro vlnové délky $\lambda < 600$ nm pod i nad T_{tr} [66].



Obr. 2.17: Závislost spektrofotometrické transmittance na vlnové délce záření pod i nad přechodovou teplotou pro 50 nm silné V_{1-x}Mg_xO₂ vrstvy připravené stejným reaktivním magnetronovým naprašováním na skleněných substrátech [67]

2.5.2 Rozšíření zakázaného pásu díky AEM

Na Obr. 2.18 je znázorněna závislost šířky zakázaného pásu (energie E_g) tenkých vrstev $V_{1-x}Me_xO_2$ (připravených radiofrekvenčním naprašováním) na množství dopantu $x = \frac{Me}{Me+V}$, kde Me představuje Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} či Sr^{2+} . Je zřejmé, že s rostoucím obsahem kovů alkalických zemin roste šířka zakázaného pásu ($E_g = 1,64$ eV pro nedopované VO_2 oproti $E_g = 2,38$ eV pro $x = 7,7$ at. % Mg). Konkrétně se jedná o lineární nárůst E_g o 0,09 eV/at. % Mg [47] – dobrá shoda s výsledky dosaženými v [46], [68], [69].



Obr. 2.18: Závislost šířky zakázaného pásu (energie E_g nepřímého optického přechodu) tenkých vrstev $V_{1-x}Me_xO_2$ (připravených radiofrekvenčním naprašováním) na množství dopantu $x = \frac{Me}{Me+V}$, kde Me představuje Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} či Sr^{2+} [47]

Přerušované čáry na Obr. 2.18 ukazují vliv wolframu a fluoru na velikost E_g (vypočteno pomocí Taucovy metody za předpokladu nepřímého zakázaného pásu) [47]. Pokles, resp. nárůst šířky zakázaného pásu při dopování W, resp. F je plně v souladu s posunem absorpční hrany k delším, resp. kratším vlnovým délkám [70]. Uvedená změna velikosti E_g v důsledku použití dopantů (F, W či AEM) je dle [71] elektronické povahy, morfologie zde hraje pouze nepatrnou roli.

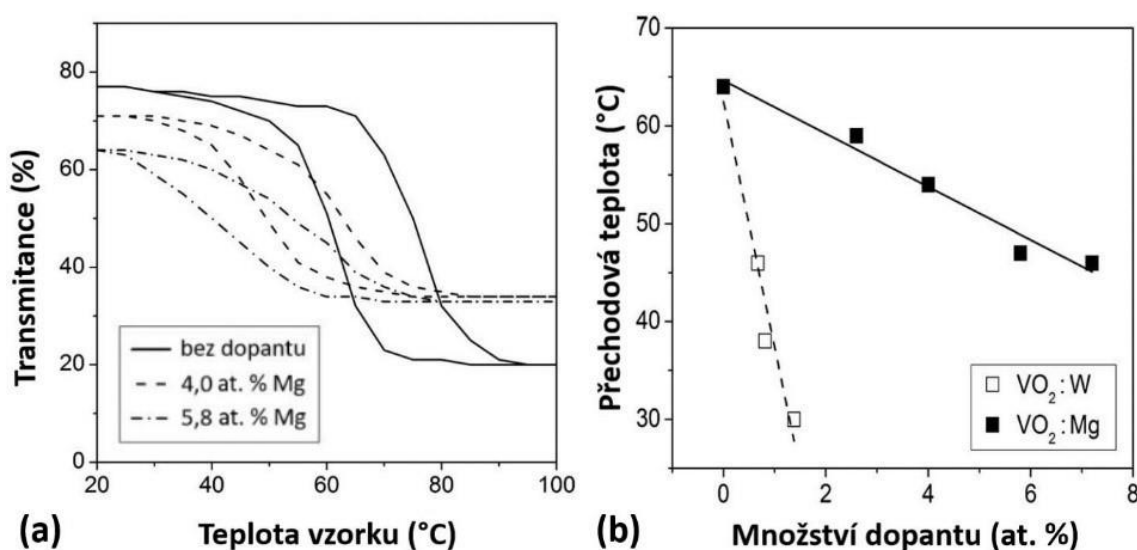
2.5.3 Snížení přechodové teploty přidáním wolframu a hořčíku

Na Obr. 2.19a je znázorněno hysterezní chování VO_2 , $V_{0,960}Mg_{0,040}O_2$ a $V_{0,942}Mg_{0,058}O_2$ vrstev při rychlosti ohřevu, resp. chlazení přibližně 10 °C/min. S rostoucím množstvím

hořčíku zde dochází k poklesu strmosti hysterezní smyčky a posunu jejího středu k nižším teplotám, zatímco její šířka zůstává téměř konstantní. Přechodová teplota je určena z funkční závislosti $T(\lambda, T_m)$, kde $\lambda = 2300$ nm a T_m představuje teplotu vzorku během měření, pomocí vztahu

$$T_{tr} = \frac{T_{tr_1} + T_{tr_2}}{2}, \quad (2.14)$$

kde T_{tr_1} , resp. T_{tr_2} je teplota odpovídající polovině změny transmittance na křivce ohřevu, resp. chlazení [66].



Obr. 2.19: Závislost – transmittance tenké vrstvy (pro vlnovou délku záření 2300 nm) na příslušné teplotě vzorku během měření (a) a přechodové teploty na množství dopantu x (b) – pro 50 nm silné $V_{1-x}Mg_xO_2$ vrstvy připravené stejnosměrným reaktivním magnetronovým naprašováním; obrázek vpravo obsahuje navíc data pro $V_{1-x}W_xO_2$ – přímkou slouží výhradně jako pomocné konstrukce pro vedení oka [66]

Obr. 2.19b ilustruje vliv hořčíku a wolframu na přechodovou teplotu VO₂. Je zřejmé, že T_{tr} klesá lineárně (v důsledku změny mřížkové konstanty [47]) přibližně o 3 K/at. % Mg [66] a 25 K/at. % W [72]. Uvedené rychlosti snižování T_{tr} jsou mnohem vyšší než ty obdržené v [47], [70], [73], [74] (pokles přibližně o 12,6 K/at. % W) a v [46], [47] (pokles přibližně o 0,4 K/at. % Mg). Takovéto porovnání vlivu dopantů na přechodovou teplotu je však velmi obtížné, neboť je zde několik dalších faktorů, které T_{tr} taktéž ovlivňují. V případě tenkých vrstev se jedná o jejich tloušťku či zvolené napětí [75], [76], dále pak o depoziční teplotu, stechiometrii a použitý substrát [77]–[80].

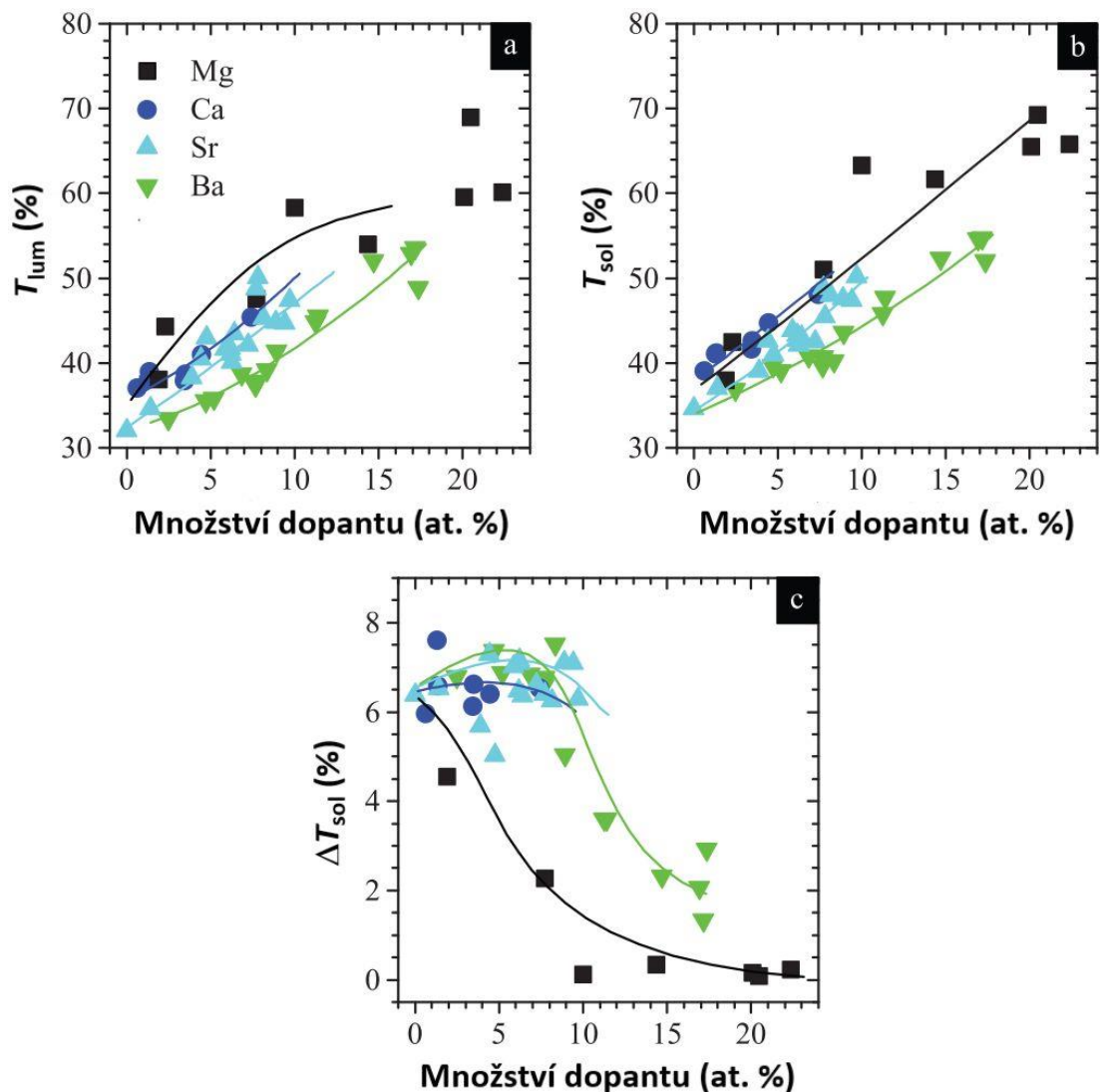
Vysvětlení snížení přechodové teploty oxidu vanadičitého při jeho dopování hořčíkem může být následující [46]. Náhrada čtyřmocného V^{4+} dvojmocným Mg^{2+} vede na vytvoření kyslíkové vakance v mřížce VO_2 a následný posun atomů (především kationtů V^{4+}) v oblasti kolem ní. Dochází zde tedy k tvorbě vanadových párů se dvěma různými meziatomárními vzdálenostmi, které jsou charakteristické pro monoklinickou formu VO_2 . Lze proto říci, že dopování oxidu vanadičitého hořčíkem zmenšuje strukturní rozdíly mezi jeho monoklinickou (M1) a rutilovou (R) fází, čímž redukuje množství latentního tepla nutného pro uskutečnění přechodu polovodič-kov. Příмым důsledkem tohoto poklesu latentní energie je samozřejmě snížení přechodové teploty T_{tr} [46].

2.5.4 Optická transparence a termochromické přepínání

V případě použití VO_2 jako termochromického materiálu pro chytrá okna je velmi důležitá vysoká hodnota integrální transmitance ve viditelné oblasti, jíž nedopovaný oxid vanadičitý nedisponuje. Dopováním VO_2 kovy alkalických zemin lze velikost této veličiny zvýšit o 15 či dokonce až 30 % (viz Obr. 2.20a) [47]. Konkrétně pro Mg může dojít např. k nárůstu T_{lum} z 39 na 51 %, resp. ze 43 na 52 % pod T_{tr} , resp. nad T_{tr} při zvýšení x z 0 na 7,2 at. % Mg [66]. Uvedená změna integrální transmitance ve viditelné oblasti koresponduje s rozšířením zakázaného pásu a posunem absorpční hrany při dopování oxidu vanadičitého AEM [47].

Velikost T_{sol} roste lineárně se zvyšujícím se množstvím dopantu $x = \frac{Me}{Me+V}$, kde Me představuje Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} či Sr^{2+} (viz Obr. 2.20b). Tento nárůst je velmi úzce spojen se zvětšující se šířkou zakázaného pásu a posunem absorpční hrany. Díky těmto faktorům prochází termochromickými vrstvami VO_2 více elektromagnetického záření (především viditelného světla) [47]. Co se týče dopování hořčíkem, lze očekávat např. zvýšení solární transmitance ze 45 na 54 %, resp. ze 41 na 50 % pod T_{tr} , resp. nad T_{tr} při změně x z 0 na 7,2 at. % Mg [66].

Na Obr. 2.20c je znázorněna závislost ΔT_{sol} (zvýšení teploty z 20 na 100 °C) na množství dopantu x . Je zřejmé, že velikost modulace solární transmitance strmě klesá při dopování VO_2 hořčíkem (oproti mírnému zvýšení ΔT_{sol} při $x < 10$ at. % pro ostatní AEM) [47]. Důvodem uvedeného poklesu modulace solární transmitance je dle [46], [47] značné snížení krystalinity termochromického VO_2 vlivem vzniku strukturních defektů či dalších morfologických změn při jeho dopování AEM (především pro $x > 10$ %).



Obr. 2.20: Závislost – integrální transmittance ve viditelné oblasti T_{lum} při 20 °C (a), solární transmittance T_{sol} při 20 °C (b) a modulační solární transmittance ΔT_{sol} při změně teploty z 20 na 100 °C (c) – tenkých vrstev $V_{1-x}Me_xO_2$ (připravených radiofrekvenčním naprašováním) na množství dopantu $x = \frac{Me}{Me+V}$, kde Me je Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} či Sr^{2+} [47]

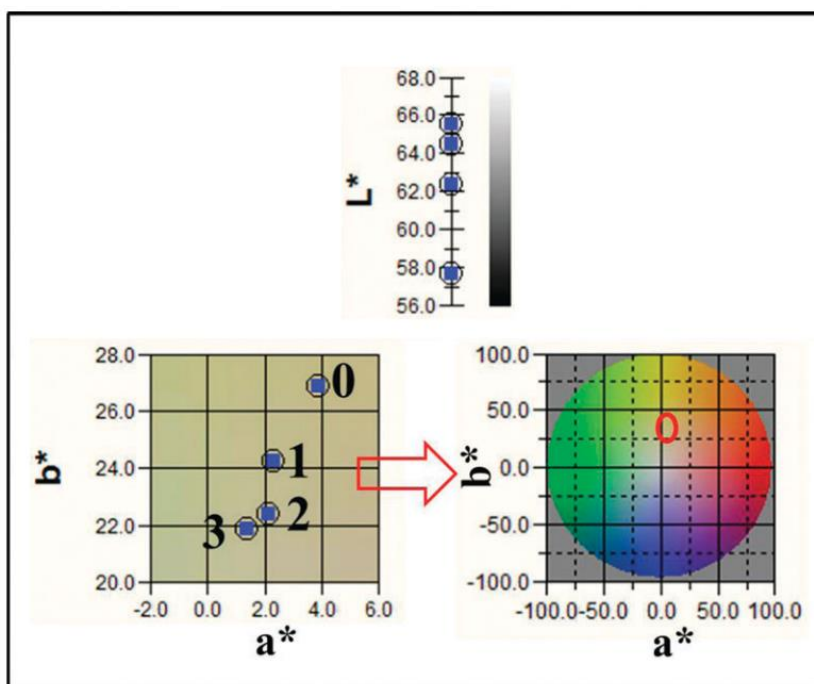
2.5.5 Změna barvy v důsledku dopování hořčíkem

Barvu termochromických vrstev oxidu vanadičitého lze charakterizovat pomocí $L^*a^*b^*$ standardu Mezinárodní komise pro osvětlování (CIE), ve kterém L^* znázorňuje jas a a^* , resp. b^* reprezentuje přechod od zelené (-) k červené (+), resp. od modré (-) ke žluté (+) barvě. Z Obr. 2.21 a Tab. 2.2 je zřejmé, že s nárůstem množství Mg v primitivní buňce VO_2 z 0 na 7 at. % klesne parametr b^* z 26,83 na 21,80 (odpovídá modifikaci barvy ze žluté na modrou – tzv. „blueshift“) a vzroste jas L^* z 57,64 na 62,38 (nárůst transparence vrstev) [46]. Uvedené změny vlastností tenkých vrstev VO_2 jsou plně v souladu

s posunem absorpční hrany (o přibližně 50 nm – viz Tab. 2.2) ke kratším vlnovým délkám a zvýšením šířky zakázaného pásu tohoto termochromického oxidu [47].

Tab. 2.2: Parametry CIE (L^* , a^* , b^*) a absorpční hrana VO_2 vrstev dopovaných hořčíkem; 0, 1, 2, 3 je číslo vzorku uvedené též na Obr. 2.21 a 2.22 (CIE = Mezinárodní komise pro osvětlování) [46]

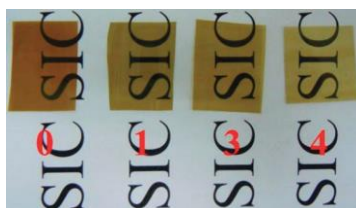
Číslo vzorku	Množství Mg (at. %)	L^*	a^*	b^*	Absorpční hrana (nm)	
					25 °C	90 °C
0	0,0	57,64	3,84	26,83	473	494
1	2,1	63,22	2,35	24,48	456	480
2	3,8	65,35	0,53	22,97	440	478
3	7,0	62,38	1,28	21,80	445	467



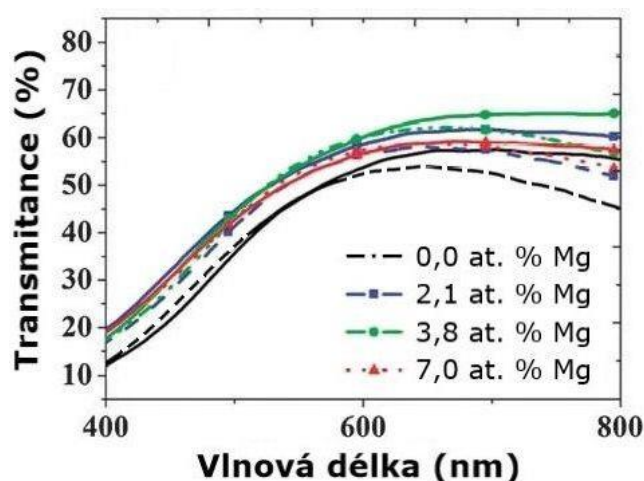
Obr. 2.21: Zobrazení změny barvy hořčíkem dopovaných VO_2 vrstev připravených hydrotermální syntézou v chromatickém diagramu $L^*a^*b^*$ dle CIE [46]

Fotografie změny barvy tenkých vrstev VO_2 s rostoucím množstvím v nich obsaženého hořčíku je na Obr. 2.22. Graf spektrální závislosti transmitance těchto termochromických vrstev (s různým obsahem Mg) ve viditelné oblasti je uveden na Obr. 2.23. Dopování hořčíkem se zde projevuje nárůstem optické transparency a posunem transmitančního

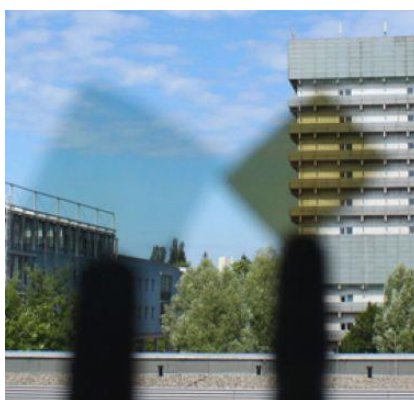
maxima ke kratším vlnovým délkám (tzv. „blueshift“). Oba tyto faktory jsou velmi důležité pro aplikaci VO₂ jako součást energeticky úsporných chytrých oken – viz Obr. 2.24 [46].



Obr. 2.22: Fotografie změny barvy VO₂ vrstev připravených hydrotermální syntézou a dopovaných 0,0; resp. 2,1; resp. 3,8; resp. 7,0 at. % hořčíku pro vzorky označené čísly 0; resp. 1; resp. 2; resp. 3 [46]



Obr. 2.23: Spektrální závislost transmittance hořčíkem dopovaných VO₂ vrstev (připravených hydrotermální syntézou) v oblasti viditelného světla při 25 °C (plná čára) a 90 °C (přerušovaná čára) [46]



Obr. 2.24: Ilustrativní fotografie zobrazující přínos změny barvy termochromických vrstev (tzv. „blueshift“) pro chytrá okna – vlevo: stronciem dopovaná 100 nm silná VO₂ vrstva (8,2 at. % Sr), vpravo: nedopované VO₂ (80 nm) [47]

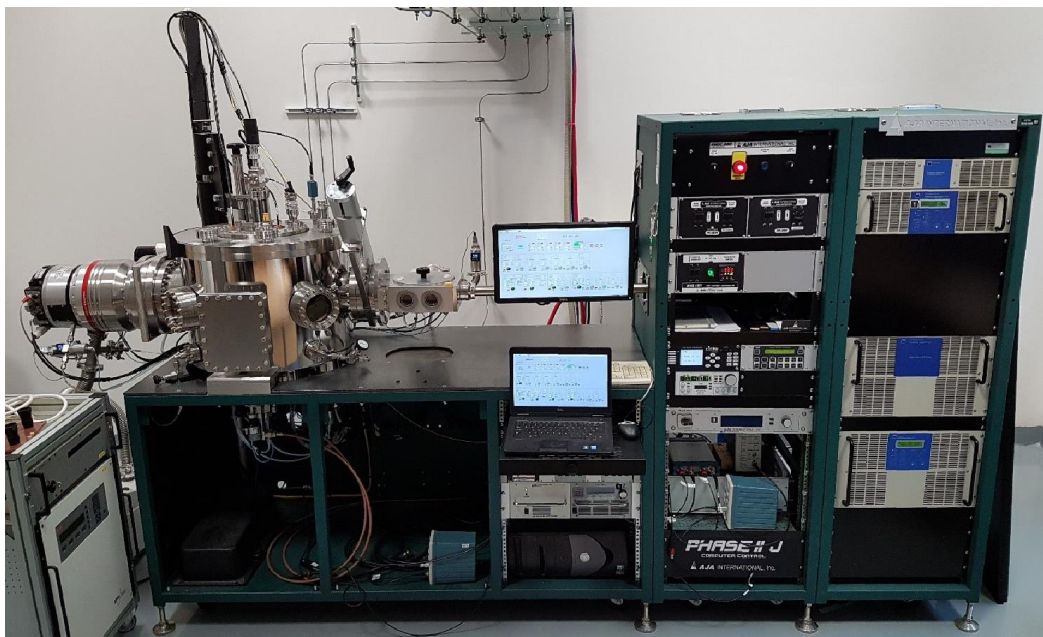
3 Cíle diplomové práce

1. Seznámit se s problematikou a současným stavem v oblasti termochromických povlaků na bázi VO₂ a jejich přípravy pomocí vysokovýkonového pulzního reaktivního magnetronového naprašování.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu tenkých vrstev s pulzním řízením toku reaktivního plynu a s přístroji pro analýzu tenkých vrstev na Katedře fyziky.
3. Provést pod dohledem přípravu vybraných povlaků na bázi VO₂ a jejich charakterizaci.
4. Kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry depozičního procesu a vlastnostmi připravených povlaků.

4 Experimentální zařízení

4.1 Depozice tenkých vrstev

Depozice aktivních vrstev $V_{1-x-y}W_xMg_yO_2$ ($0 < x < y \ll 1 - x - y < 1$) byly realizovány pomocí ultra-vysokovakuového multi-magnetronového rozprašovacího zařízení ATC 2200-V (AJA International Inc.), viz Obr. 4.1, speciálně upraveného pro potřeby reaktivního HiPIMS. To je vybaveno čtyřmi nevyváženými magnetrony s planárními terči a skládá se ze tří hlavních částí – vysokovýkonový pulzní zdroj, vakuová aparatura a řídicí systém. V době tvorby této diplomové práce byly obsazeny pouze tři z uvedených magnetronů – jeden vanadovým, druhý wolframovým a poslední hořčíkovým terčem. Všechny termochromické vrstvy byly připraveny pomocí pulzního reaktivního magnetronového naprašování ve směsi kyslíku a argonu, základním tlaku nižším než 10^{-4} Pa, bez přivedení předpětí na substrát (konvenční sodnovápenaté sklo o tloušťce 1 mm) a při jeho depozičních teplotách $T_s \leq 330$ °C.



Obr. 4.1: ATC 2200-V Sputter System (AJA International, Inc.); vlevo – zdroj použitý pro dopování termochromických vrstev hořčíkem

Spodní i vrchní antireflexní vrstvy ZrO_2 byly deponovány Ing. Jiřím Rezkem, Ph.D. pomocí reaktivního magnetronového naprašování bez ohmického ohřevu ($T_s < 100$ °C) či přivedení předpětí na substrát ve směsi kyslíku a argonu. Parciální tlak argonu byl 1 Pa a kyslíku 0,35 Pa (oxidový režim). Depozice byly realizovány za pomoci dvou silně

nevyvážených magnetronů s planárními zirkoniovými terči (čistota 99 %, průměr 100 mm a tloušťka 6 mm). Na tyto magnetrony bylo přivedeno napětí ze střídavého (AC) zdroje TruPlasma MF 3010 (TRUMPF Hüttinger) o střední frekvenci 85 kHz. Průměrná výkonová hustota na obou terčích byla $15,5 \text{ Wcm}^{-2}$.

4.1.1 Zdroje použité při depozici funkčních vrstev $V_{1-x-y}W_xMg_yO_2$

Prvním použitým zdrojem je integrovaný vysokovýkonový pulzní stejnosměrný (DC) zdroj TruPlasma Highpulse 4002 (TRUMPF Hüttinger), jenž je schopen generovat plazma o velmi vysoké hustotě. Z důvodu zvýšení efektivity řízení pulzních parametrů je tento vysokovýkonový zdroj (s využitím analogových a digitálních vstupů) připojen ke kontrolní jednotce. Jeho jednotlivými částmi jsou – stejnosměrná nabíjecí jednotka, pulzní generátor vysokého výkonu a nízkovýkonový adaptér. Uvedený generátor je též opatřen detektorem mikrooblouků a polovodičovým přepínačem, který jej chrání proti poškození vysokým proudem. Parametry tohoto zdroje, jenž slouží na KFY k rozprašování vanadového terče, jsou uvedeny v Tab. 4.1.

Tab. 4.1: Parametry integrovaného vysokovýkonového pulzního DC zdroje TruPlasma Highpulse 4002 (TRUMPF Hüttinger)

Maximální výstupní napětí	2 kV
Maximální výstupní proud	1 kA
Maximální výkon v pulzu	10 kW
Frekvence pulzů	2 – 500 Hz
Délka pulzu	1 – 200 μs



Obr. 4.2: Integrovaný zdroj TruPlasma Highpulse 4002 použitý pro rozprašování vanadového terče

Druhým použitým zdrojem je externí zdroj IAP-1010 (EN Technologies), jenž disponuje dvěma odlišnými pracovními režimy – stejnosměrným a pulzním (možnost výběru z unipolárních a bipolárních pulzů). Parametry tohoto zdroje, jenž slouží na KFY k rozprašování wolframového terče, jsou uvedeny v Tab. 4.2.

Tab. 4.2: Parametry externího zdroje IAP-1010 (EN Technologies Inc.)

Maximální výstupní napětí	1 kV
Maximální výstupní proud (pulzní režim)	20 A
Maximální výkon v pulzu	10 kW
Frekvence pulzů	5 – 50 kHz
Střída	5 – 90 %



Obr. 4.3: Externí zdroj IAP-1010 použitý pro rozprašování wolframového terče (dopování VO₂ vrstev)

Posledním použitým zdrojem je externí zdroj SPIK 2000A (Melec GmbH.), který lze stejně jako předchozí zdroj používat ve stejnosměrném či pulzním režimu. Parametry tohoto zdroje, jenž sloužil na KFY v době tvorby této diplomové práce k rozprašování hořčíkového terče, jsou uvedeny v Tab. 4.3.

Tab. 4.3: Parametry externího zdroje SPIK 2000A (Melec GmbH.)

Maximální výstupní napětí	1 kV
Maximální výstupní proud (pulzní režim)	100 A
Maximální výkon v pulzu	100 kW
Frekvence pulzů	15 Hz – 50 kHz
Délka pulzu	5 – 3200 μ s



Obr. 4.4: Externí zdroj SPIK 2000A použitý pro rozprašování hořčíkového terče (dopování VO₂ vrstev)

4.1.2 Vakuová aparatura

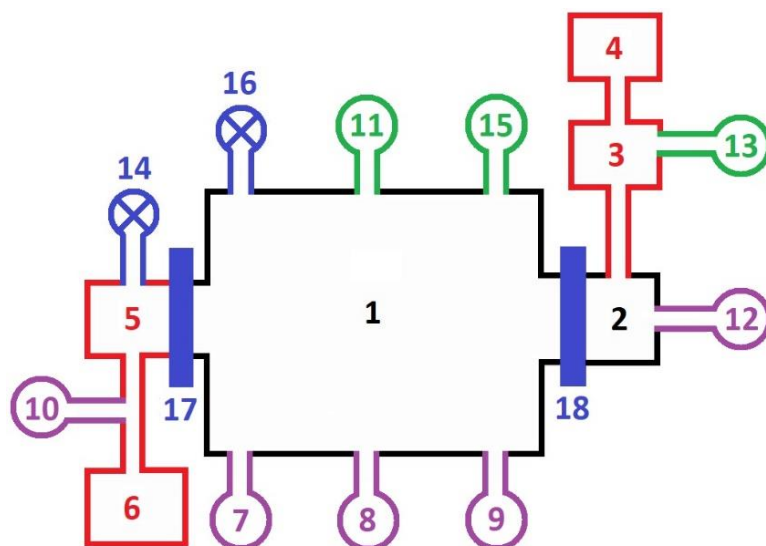
Na Obr. 4.5 je uvedeno přehledné schéma vakuové aparatury používané při depozici tenkých vrstev prezentovaných dále v této práci. Jednou z nejdůležitějších částí je samotná depoziční komora (viz Obr. 4.6), která je čerpána na základní tlak ($< 10^{-4}$ Pa) pomocí dvou sériově zapojených vývěv – turbomolekulární vývěvy HiPace 1200 (Pfeiffer Vacuum) a Rootsovy vývěvy Adixen ACP 28 (Alcatel Vacuum Technology). Suchá mechanická Rootsova vývěva (čerpací rychlost nejvýše $27 \text{ m}^3/\text{h}$, resp. $7,5 \text{ l/s}$) slouží především k předčerpání komory na dostatečně nízký tlak ($\sim 10 \text{ Pa}$), jenž dovoluje turbomolekulární vývěvě pracovat s vysokou čerpací rychlostí až $4320 \text{ m}^3/\text{h}$ (1200 l/s).

Jelikož je vyčerpání vakuové komory poměrně náročnou a zdlouhavou procedurou, je nezbytné předejít jejímu nechtěnému zavzdušnění. Vzorek, resp. substrát připravený na depozici se proto vkládá do tzv. „load-locku“ – malé předčerpávané komůrky, ze které jsou vzorky pomocí ramene následně přesunuty do depoziční komory, aniž by do ní během tohoto procesu pronikl vzduch. Samotný „load-lock“ je taktéž čerpán dvěma sériově zapojenými vývěvami, a to – turbomolekulární vývěvou HiPace 80 (Pfeiffer Vacuum) s maximální čerpací rychlostí $241,2 \text{ m}^3/\text{h}$ (67 l/s) a membránovou vývěvou MVP 070-3 (Pfeiffer Vacuum) s čerpací rychlostí až $3,24 \text{ m}^3/\text{h}$ ($0,9 \text{ l/s}$).

Depoziční komora je vyrobena z nerezové oceli a má tvar válce o průměru $0,56 \text{ m}$ a výšce $0,42 \text{ m}$. Mezi touto komorou a velkými vývěvami z jedné strany a „load-lockem“ z druhé strany jsou deskové ventily, které zajišťují její izolaci od okolí při magnetronové depozici. Je-li z nějakého důvodu potřebné zavzdušnění aparatury či některé z vývěv, lze tak učinit pomocí speciálních ventilů znázorněných na Obr. 4.5. Pracovní (např. argon), resp. reaktivní (např. kyslík) plyn je do depoziční komory napouštěn pomocí příslušného vstupu. Jejich průtok je měřen průtokoměrem M100B (MKS Instruments) v rozsahu – 0 až 100 sccm (cm^3/min) pro Ar a 0 až 20 sccm pro O_2 . Propojení těchto průtokoměrů s řídicí jednotkou umožňuje přesnou regulaci toku jednotlivých plynů, a tím i řízení celého depozičního procesu. Zajištěno je též napouštění dusíku jako ochranné atmosféry „load-locku“.

K měření celkového tlaku v depoziční komoře je používána absolutní kapacitní měrka BARATRON (určuje velikost tlaku nezávisle na druhu plynu v rozsahu $0 - 13,33 \text{ Pa}$). Pokud právě neprobíhá depozice, je tlak měřen i Bayard-Alpertovým ionizačním

manometrem (Granville-Phillips) a Piraniho měrkou Convectron 275 (MKS Instruments). Piraniho měrka zjišťuje tlak známého plynu v intervalu od 10^{-2} do 10^5 Pa a Bayard-Alpertův manometr pracuje v rozmezí 10^{-8} – 10^0 Pa. Měření tlaku v potrubí mezi velkou turbomolekulární a Rootsovou vývěvou a dále také v „load-locku“ je zajišťováno pomocí měrek QuadMag 974 s rozsahem 10^{-5} – 10^5 Pa.



Obr. 4.5: Schematický náčrt vakuové aparatury

Aparatura: (1) depoziční komora, (2) „load-lock“

Vývěvy: (3) turbomolekulární vývěva HiPace 80, (4) membránová vývěva,
(5) turbomolekulární vývěva HiPace 1200, (6) Rootsova vývěva

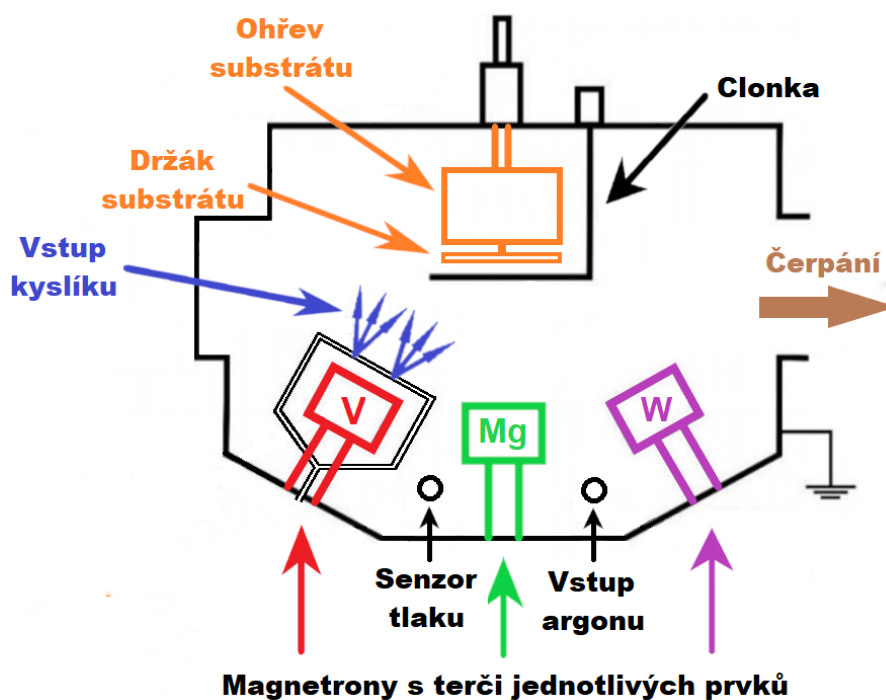
Měrky: (7) kapacitní manometr BARATRON, (8) Piraniho měrka,
(9) Bayard-Alpertův ionizační manometr, (10) a (12) měrky QuadMag 974

Vstupy: (11) vstup argonu, (13) vstup dusíku, (15) vstup kyslíku

Ventily: (14) a (16) zavzdušňovací ventily, (17) a (18) deskové ventily

Schéma samotné depoziční komory, jež je vybavena čtyřmi nevyváženými magnetrony s držáky planárních terčů, je uvedeno na Obr. 4.6. Ve spodní části této komory je umístěn senzor tlaku a vstup pro pracovní plyn (argon). Během procesu depozice (plášť komory uzemněn) byly využívány právě tři magnetrony. Jejich magnetická pole jsou vytvářena vždy dvěma soustřednými kruhovými permanentními magnety – vyrobeny ze slitiny Nd-Fe-B s Curieovou teplotou $347\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzhledem k tomu, že kinetická energie iontů

dopadajících na nevyvážené magnetrony se přeměňuje na teplo, dochází k jejich zahřívání. A jak je velmi dobře známo, překročení Curieovy teploty daného materiálu způsobuje ztrátu jeho magnetických vlastností, což by v tomto případě následně vedlo k zániku magnetického pole, jenž je nezbytné pro udržení magnetronového výboje. Z uvedeného důvodu jsou magnetrony externě chlazeny pomocí cirkulace směsi vody a etylenglykolu.



Obr. 4.6: Schématické znázornění depoziční komory

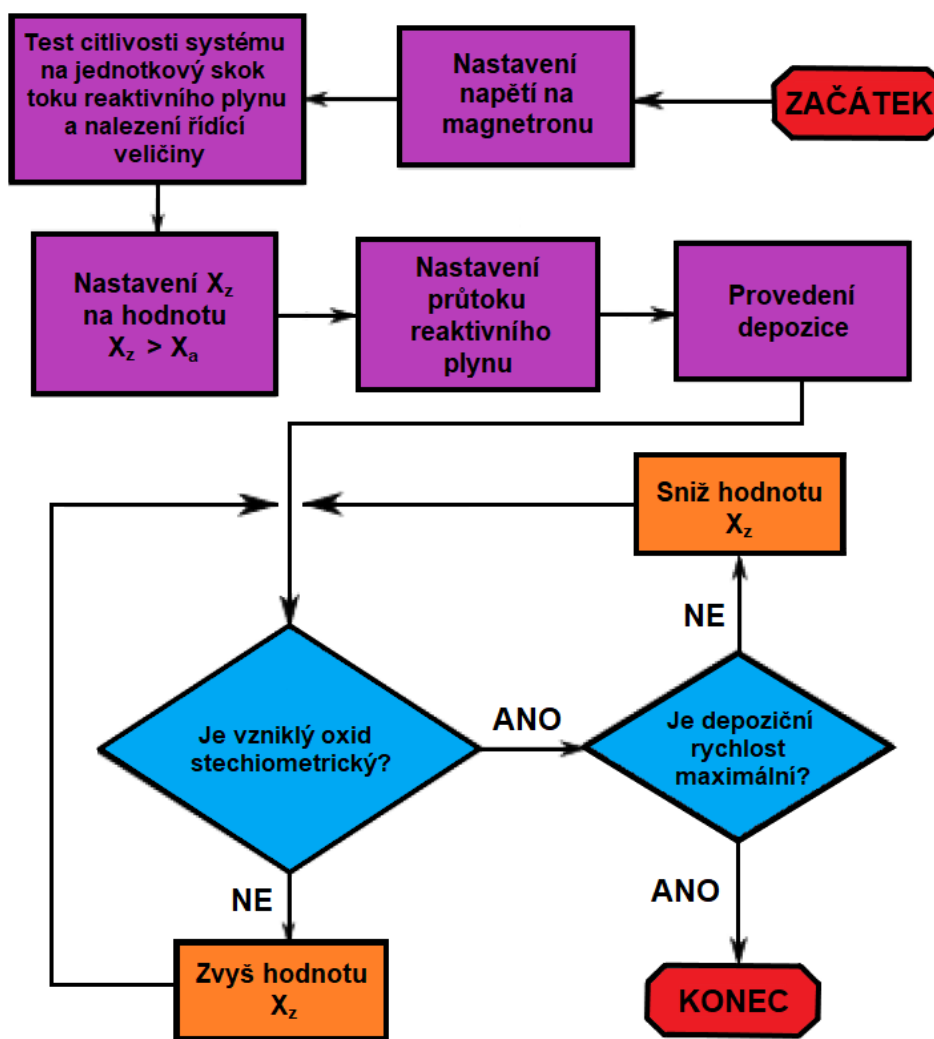
První magnetron je osazen planárním vanadovým terčem o průměru 50 mm, tloušťce 6 mm a čistotě 99,99 %. Na tento magnetron je přivedeno napětí z integrovaného zdroje TruPlasma Highpulse 4002 (TRUMPF Hüttinger). 20 mm od vanadového terče jsou umístěny korundové trubičky s tloušťkou 2 mm, kterými vtéká dovnitř komory reaktivní plyn (kyslík), jenž směřuje dále na substrát. Druhým použitým terčem je planární wolframový terč o průměru 50 mm, tloušťce 6 mm a čistotě 99,95 %. Na daný magnetron je přivedeno napětí z externího zdroje IAP-1010 (EN Technologies Inc.). Třetí, a tedy poslední planární terč, který byl při depozici rozprašován, je tvořen hořčíkem o velmi vysoké čistotě 99,99 % (průměr opět 50 mm a tloušťka 6 mm). Na příslušný magnetron je přivedeno napětí z externího zdroje SPIK 2000A (Melec GmbH.).

Substrát (nejčastěji konvenční sodnovápenaté sklo) je upevněn na držáku (vzdáleném 145 mm od jednotlivých terčů) s možností rotace kolem své osy a ohřevu halogenovými

lampami. Díky otáčení vzorku během depozice lze dosáhnout rovnoměrnějšího rozložení jednotlivých prvků ve vznikající vrstvě a zároveň vyšší homogenity její tloušťky. Ochranu substrátu, resp. vzorku před nechtěnou depozicí zajišťuje tzv. clonka (viz Obr. 4.6).

4.1.3 Řídicí systém

Kvůli dosažení plné stechiometrie termochromických vrstev při zachování dostatečné depoziční rychlosti bylo do procesu jejich přípravy pomocí reaktivního magnetronového naprašování začleněno speciální zpětnovazební řízení vyvinuté na Katedře fyziky Západočeské univerzity v Plzni ve spolupráci s firmou TRUMPF Hüttinger. Algoritmus funkce tohoto kontrolního systému, jenž zvyšuje stabilitu výboje v tzv. přechodovém režimu (široká škála výhod – více viz podkapitola 2.2), je ilustrován vývojovým diagramem uvedeným na Obr. 4.7.



Obr. 4.7: Diagram ilustrující algoritmus optimalizace řídicí veličiny

Velmi důležitým krokem výše zmíněného algoritmu je otestování citlivosti systému na jednotkový skok průtoku reaktivního plynu. Zkoumanými parametry jsou parciální tlak tohoto plynu a střední hodnota proudu na daný terč během jedné periody vysokovýkonového pulzního zdroje. Ta z uvedených veličin, jejíž hodnota vykazuje větší změnu při aktivaci průtoku reaktivního plynu, je vybrána jako řídicí parametr. V závislosti na materiálu terče, resp. jeho koeficientu emise sekundárních elektronů (funkcí stupně pokrytí terče vznikající sloučeninou) se změna měřených parametrů může lišit.

Průtok reaktivního plynu je řízen dle těchto podmínek:

$$X_a \geq X_z \Rightarrow \phi_r = Y_1, \quad (4.1)$$

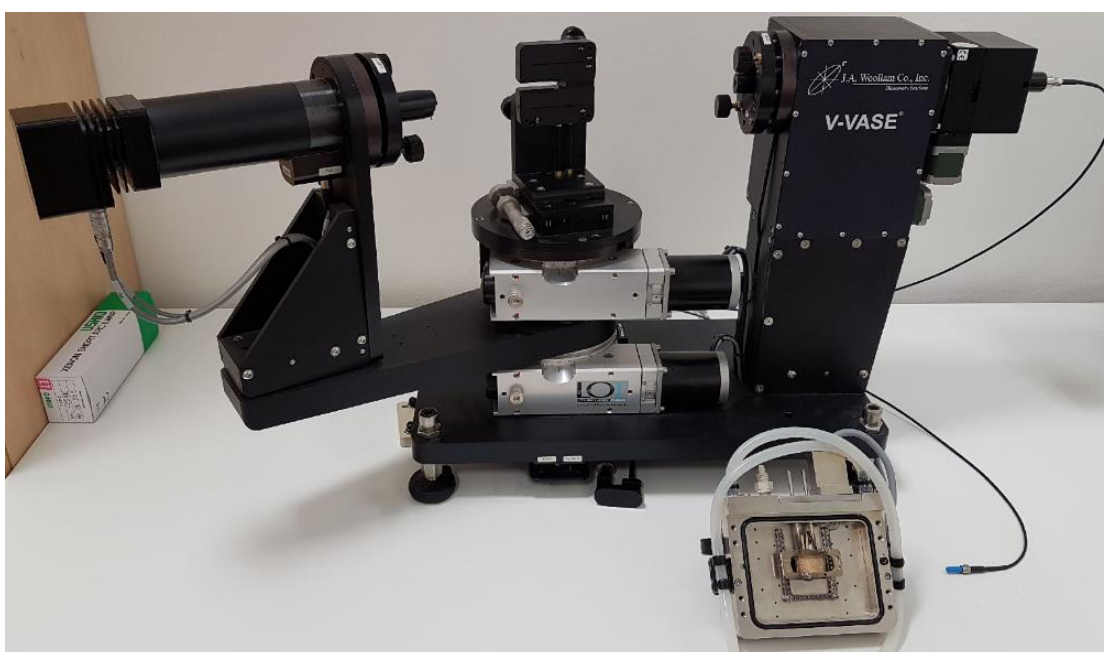
$$X_a < X_z \Rightarrow \phi_r = Y_2, \quad (4.2)$$

kde X_a je aktuálně měřená hodnota řídicí veličiny, X_z je zvolená hodnota řídicí veličiny, ϕ_r je průtok reaktivního plynu a Y_1 , Y_2 jsou dané hodnoty průtoku tohoto plynu. K nalezení optimální hodnoty řídicí veličiny tedy dojde po provedení konečného počtu kalibračních depozic za předpokladu zachování konstantních hodnot zbývajících parametrů výboje (délka pulzu, opakovací frekvence, napětí na příslušném magnetronu, celkový tlak v komoře, ...).

4.2 Analýza tenkých vrstev

4.2.1 Spektroskopická elipsometrie

Tloušťka a optické konstanty (index lomu n a extinkční koeficient k) jednotlivých tenkých vrstev byly určeny spektroskopickým elipsometrem J. A. Woollam (Co. Inc. VASE) vybaveným stolkem s možností ohřevu (řízen regulátorem Instec STC200). Měření byla uskutečněna na odraz pod incidenčními úhly 55, 60 a 65°, a to s teplotou vzorku během měření T_m (pod i nad přechodovou teplotou T_{tr}). Pro nařizování optických dat a následné určení potřebných veličin byl použit program WVASE. Vše výše uvedené realizováno doc. Ing. Jiřím Houškou, Ph.D.



Obr. 4.8: Spektroskopický elipsometr J. A. Woollam (Co. Inc. VASE)

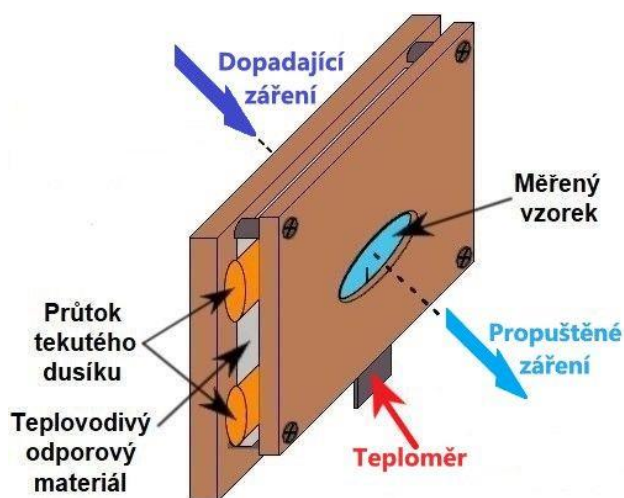
4.2.2 Spektrofotometrie

Spektrofotometrií byla zjišťována nejen závislost transmittance termochromických multivrstev na vlnové délce, ale i určována příslušná přechodová teplota T_{tr} (z grafu závislosti transmittance T_{2500} na teplotě vzorku během měření T_m). Použitým spektrofotometrem byl Agilent Cary 7000 (viz Obr. 4.9) opatřený stolkem speciálně vyrobeným pro ohřev, resp. chlazení zkoumaného vzorku (viz Obr. 4.10). Teplotní závislost transmittance T_{2500} (pro záření s vlnovou délkou $\lambda = 2500$ nm) byla zjišťována v rozsahu teplot vzorku -20 °C až 70 °C. Spektrální závislost transmittance vzorku byla měřena pod kolmým úhlem dopadu v rozmezí vlnových délek 300 až 2500 nm při dvou různých teplotách, a to T_{ms} (pod T_{tr}) a T_{mm} (nad T_{tr}).



Obr. 4.9: Spektrofotometr Agilent Cary 7000

Výše zmíněný stolek je vybaven teploměrem (sonda snímá teplotu vzorku) a krytem, jenž zajišťuje stabilitu vzorku během měření. Elektromagnetické záření ze spektrofotometru prochází otvorem ve středu stolku skrz termochromickou multivrstvou až na detektor. Ohřev vzorku je realizován elektrickým proudem přivedeným na teplovodivý odporový materiál ze zdroje napětí s rozsahem 0 až 24 V. Chlazení je zajištěno parami tekutého dusíku proudícího skrz tenkou kovovou trubičku přiloženou na již zmíněný teplovodivý materiál (velikost jeho průtoku regulována pumpou Instec LN2-P). Zamezení kondenzace vzdušné vlhkosti na tenké vrstvě (vede na zkreslení hodnoty transmitance vzorku) při poklesu teploty vzorku během měření T_m k $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ je dosaženo aplikací proudu plynného dusíku na vzorek.



Obr. 4.10: Schematický model stolku speciálně vyrobeného pro ohřev, resp. chlazení vzorku, jehož transmitance je měřena

5 Výsledky

5.1 Parametry depozičního procesu

Veškeré termochromické vrstvy VO₂ potřebné pro vypracování této diplomové práce byly připraveny pomocí vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování s kontrolou průtoku reaktivního plynu na konvenčním sodnovápenatém skle s tenkou vrstvou ZrO₂ na povrchu bez přivedení předpětí na substrát, tedy na plovoucím potenciálu. Obecné charakteristiky realizovaného depozičního procesu jsou uvedeny v Tab. 5.1 a parametry příslušející k jednotlivým magnetronům s terčí shrnuty v Tab. 5.2.

Tab. 5.1: Obecné parametry depozičního procesu

Pracovní/reaktivní plyn	argon (Ar)/ kyslík (O ₂)
Proudová podmínka pro průtok O₂	$(\bar{I}_d)_{cr} = 0,36 \text{ A}$
Průtok O₂	$\Phi_{ox}^1 = 0,6 \text{ sccm}; \Phi_{ox}^2 = 1,5 \text{ sccm}$
Průtok Ar	$\Phi_{Ar} = 60 \text{ sccm}$
Celkový tlak	$p_{tot} \cong 1 \text{ Pa}$
Vzdálenost terčů vůči substrátu	$l = 145 \text{ mm}$
Depoziční teplota	$T_s \cong 330 \text{ °C}$
Rotace vzorku	20 ot./min
Délka depozice	1900 s

Tab. 5.2: Parametry příslušející k jednotlivým magnetronům s planárními terči – průměr terče d , tloušťka terče h , čistota použitého materiálu q , délka pulzu t_{on} a opakovací frekvence pulzů f_r

Materiál terče	d (mm)	h (mm)	q (%)	t_{on} (μs)	f_r (kHz)
Vanad (V)	50	6	99,99	50	0,2
Wolfram (W)	50	6	99,95	16	5
Hořčík (Mg)	50	6	99,99	5	1

5.2 Výbojové charakteristiky

Průběhy elektrického proudu a napětí během jednotlivých pulzů v závislosti na čase byly zaznamenány pomocí digitálního osciloskopu Picoscope 6402C (Pico Technology), do kterého byly údaje přivedeny z napěťových (snímání napětí na magnetronu) a proudových (měření elektrického proudu procházejícího výbojem) sond. Výpočty potřebných veličin byly realizovány pomocí následujících rovnic.

Okamžitou hodnotu proudové hustoty na terč lze vypočítat jako:

$$J_t(t) = \frac{I_d(t)}{S_t}, \quad (5.2)$$

kde $I_d(t)$ je celkový proud na terč a $S_t = \frac{\pi d^2}{4} = 19,63 \text{ cm}^2$ je plocha terče. Střední hodnotu proudu na vanadový terč (řídící parametr – viz 4.1.3) během jedné periody vysokovýkonového pulzního zdroje je možné určit pomocí vztahu:

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

kde $T = \frac{1}{f_r}$ je doba periody zdroje a f_r je opakovací frekvence pulzů. Střední hodnota výkonové hustoty v pulzu S_{da} se vypočte jako:

$$S_{da} = \frac{1}{t_{on}} \int_0^{t_{on}} U_d(t) \cdot J_t(t) dt, \quad (5.3)$$

kde t_{on} je délka pulzu a $U_d(t)$ je okamžitá hodnota napětí na příslušném magnetronu. Střední hodnota výkonové hustoty přes celou dobu depozice je dána vztahem:

$$\langle S_d \rangle = \frac{1}{t_e - t_s} \int_{t_s}^{t_e} U_d(t) \cdot J_t(t) dt, \quad (5.4)$$

kde t_s , resp. t_e je čas začátku, resp. konce depozice.

Co se týče elektrických zdrojů přivádějících napětí na vanadový a hořčíkový terč, byly u každého z nich vybrány dva různé pulzy proudu a napětí zaznamenané v průběhu depozice. Odlišnost jednotlivých pulzů u magnetronu s Mg terčem je dána rozdílnou velikostí zvolené hodnoty $\langle S_d \rangle$, jež následně určuje množství hořčíku v aktivní vrstvě (vyšší obsah V, resp. W, resp. Mg v $V_{1-x-y}W_xMg_yO_2$ s rostoucí velikostí $\langle S_d \rangle$ na příslušném terči). U vysokovýkonového pulzního zdroje (V terč) byl vybrán jeden pulz

pro maximální a druhý pro minimální průtok reaktivního plynu během dané depozice. Pulzy vztahující se k magnetronu s W terčem byly v průběhu všech uvedených depozic stejné, a je zde proto uveden pouze jeden z nich (viz Obr. 5.2). Hodnoty veličin stanovených za pomoci výše představených vztahů s ohledem na volbu dvou různých pulzů pro vanad i hořčík jsou uvedeny v Tab. 5.3.

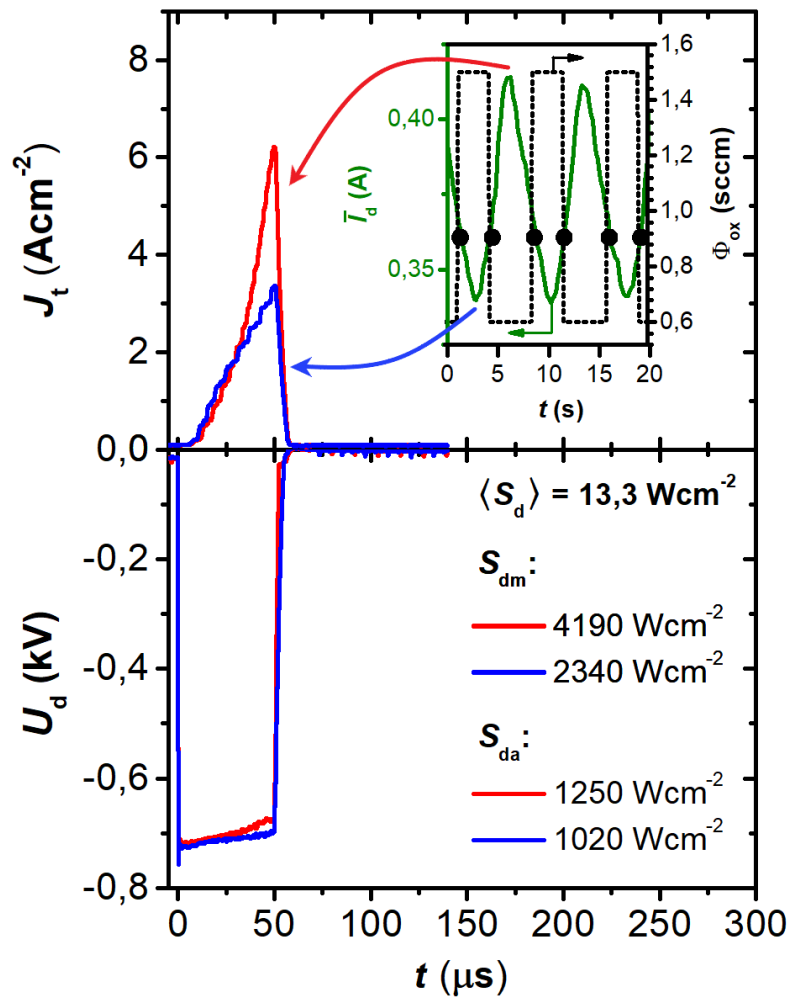
Tab. 5.3: Stanovené depoziční parametry příslušející k jednotlivým magnetronům s terči – střída $\frac{t_{on}}{T}$, střední hodnota výkonové hustoty přes celou dobu depozice $\langle S_d \rangle$, střední hodnota výkonové hustoty ve vybraném pulzu S_{da} a maximální hodnota výkonové hustoty ve vybraném pulzu S_{dm} ; šedou barvou zvýrazněné, resp. nezvýrazněné hodnoty S_{da} a S_{dm} pro vanad odpovídají maximálnímu, resp. minimálnímu průtoku kyslíku

Materiál terče	$\frac{t_{on}}{T}$ (%)	$\langle S_d \rangle$ (Wcm ⁻²)	S_{da} (Wcm ⁻²)	S_{dm} (Wcm ⁻²)
Vanad (V)	1	13,3	1250	4190
			1020	2340
Wolfram (W)	8	0,03	0,38	0,86
Hořčík (Mg)	0,5	0,14	14,27	47,86
		0,30	37,06	111,26

Na Obr. 5.1 je znázorněna časová závislost průběhu napětí a proudové hustoty vztahujících se k magnetronu s vanadovým terčem (vysokovýkonový pulzní zdroj TruPlasma Highpulse 4002). Jako řídicí veličina byla vybrána střední hodnota proudu na vanadový terč během jedné periody vysokovýkonového pulzního zdroje \bar{I}_d . Závislost této veličiny na čase a její souvislost s průtokem reaktivního plynu Φ_{ox} je uvedena na vnořeném podgrafu Obr. 5.1.

Rozdílnost průběhu proudové hustoty u znázorněných pulzů (jeden pro maximální a druhý pro minimální hodnotu Φ_{ox}) je dána především (v daných případech odlišnou) vodivostí vzniklého plazmatu. Ta je silně závislá na stupni jeho ionizace, jenž je úměrný množství sekundárních elektronů emitovaných z terče (katody). Koeficient této sekundární emise je vyšší pro oxidy vznikající na terči (v důsledku napouštění kyslíku do atmosféry výboje) než pro samotný vanad. Množství takto vytvořené sloučeniny (tzv. stupeň otrávení terče) osciluje společně s průtokem reaktivního plynu a určuje tak

vodivost plazmatu, která silně ovlivňuje velikost proudové hustoty na terč (nejvyšší hodnota J_t pro maximální Φ_{ox}).

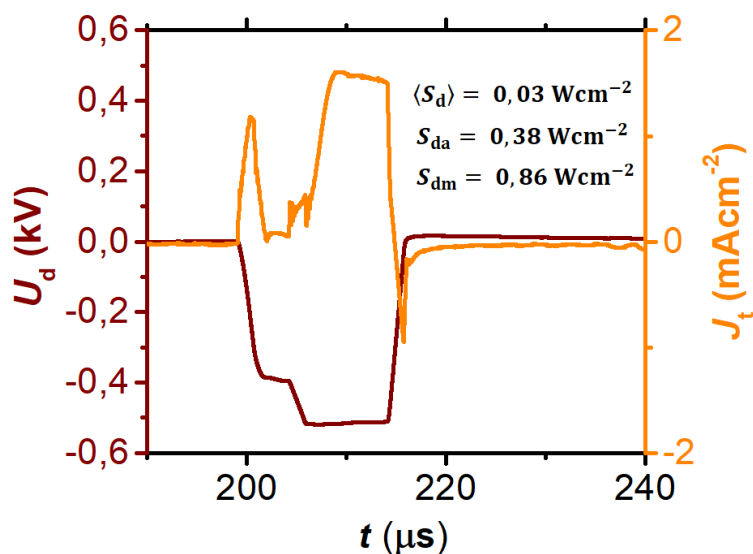


Obr. 5.1: Graf časové závislosti napětí U_d a proudové hustoty J_t vztahujících se k magnetronu s vanadovým terčem (vnořený podgraf znázorňuje vývoj \bar{I}_d a Φ_{ox} v závislosti na čase)

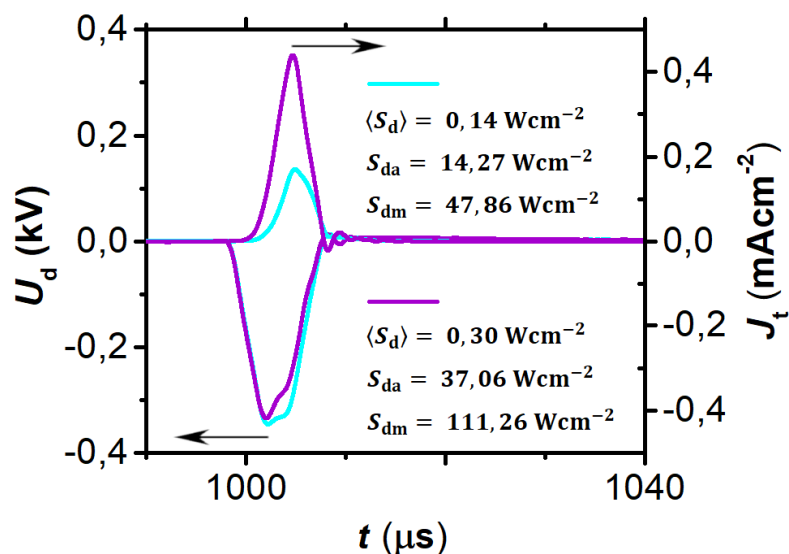
Velmi důležitá je pro danou depozici volba řídicí veličiny (v této diplomové práci je jí \bar{I}_d) a její kritické hodnoty, tedy $(\bar{I}_d)_{cr} = 0,36 A$. Pokud velikost \bar{I}_d klesne pod 0,36 A, dojde ke zvýšení Φ_{ox} na 1,5 sccm a naopak – stoupne-li \bar{I}_d nad kritickou velikost, nastane snížení průtoku O_2 na 0,6 sccm. Pomocí tohoto způsobu regulace lze realizovat depozici v tzv. přechodovém módu, což přináší značné množství výhod (např. vysoká densifikace vrstev i bez předpětí na substrátu díky zvýšení S_{da} resp. S_{dm} – více viz podkapitola 2.2).

Na Obr. 5.2, resp. Obr. 5.3 jsou uvedeny výbojové charakteristiky (tzv. „waveforms“) pro magnetron s wolframovým, resp. hořčíkovým terčem. Je zřejmé, že střední hodnota

výkonové hustoty přes celou dobu depozice je v případě W, resp. Mg řádově tisíckrát, resp. stokrát menší oproti V. Co se týče střední a maximální hodnoty výkonové hustoty ve vybraném pulzu, je zde mezi vanadovým a wolframovým terčem rozdíl dokonce až o čtyři řády. Nepoměr uvedených hodnot je samozřejmě dán především zamýšleným procentuálním zastoupením daného prvku v připravované vrstvě. Z grafu proudové hustoty na Obr. 5.3 vyplývá, že vyšší hodnotě $\langle S_d \rangle$ na Mg terči odpovídá též větší velikost J_t .



Obr. 5.2: Graf časové závislosti napětí U_d a proudové hustoty J_t vztahujících se k magnetronu s wolframovým terčem



Obr. 5.3: Graf časové závislosti napětí U_d a proudové hustoty J_t vztahujících se k magnetronu s hořčíkovým terčem

5.3 Vlastnosti připravených tenkých vrstev

5.3.1 Spektroskopická elipsometrie

Pomocí spektroskopické elipsometrie byla určena tloušťka i optické konstanty (index lomu a extinkční koeficient) jednotlivých vrstev. Díky tomu bylo možné sestavit schéma výsledné multivrstvy, jež je uvedeno na Obr. 5.4 a ze kterého plynou následující informace o tloušťce všech připravených vrstev. Ta se u $V_{1-x-y}W_xMg_yO_2$ pohybovala od 44 do 48 nm a pro vrchní AR-vrstvy nabývala hodnoty přibližně 180 nm (v souladu s modelem termochromické multivrstvy popsáním ve 2.4.2). Co se týče spodních AR-vrstev, jejich tloušťka byla kolem 200 nm, což je o 20 nm více než optimum udávané zmíněným modelem. To však nepředstavuje téměř žádný problém, neboť tato hodnota je stále ještě v oblasti vysoké kvality všech potřebných optických vlastností (současný nárůst T_{lum} i ΔT_{sol} díky interferencím druhého řádu).

ZrO₂ $h_t \sim 180$ nm (antireflexní vrstva a ochranná funkce)
$V_{1-x-y}W_xMg_yO_2$ $h = 44 - 48$ nm (aktivní vrstva)
ZrO₂ $h_b \sim 200$ nm (antireflexní vrstva a strukturální šablona)
Sodnovápenaté sklo 1 mm (substrát)

Obr. 5.4: Schéma na KFY připravených termochromických multivrstev prezentovaných v této diplomové práci (1 mm silný substrát z konvenčního sodnovápenatého skla) – h je tloušťka aktivní vrstvy $V_{1-x-y}W_xMg_yO_2$; h_b , resp. h_t je tloušťka spodní, resp. vrchní antireflexní vrstvy ZrO₂

Extinkční koeficient k nabýval hodnot 0,46; resp. 0,43; resp. 0,58 a index lomu n měl velikost 2,97; resp. 2,77; resp. 2,68 pro střední hodnotu výkonové hustoty na hořčíkovém terči přes celou dobu depozice $\langle S_d \rangle_{Mg} = 0$; resp. 0,14; resp. 0,30 Wcm⁻². Z uvedeného je možno usuzovat, že index lomu $V_{1-x-y}W_xMg_yO_2$ s rostoucím množstvím zde přítomného Mg pravděpodobně klesá. Tento trend však není zcela průkazný, neboť potřebné elipsometrické měření bylo provedeno na pokojové teplotě, při které zkoumané vrstvy velmi pravděpodobně obsahují (u jednotlivých vzorků různou) směs termochromických tetragonálních (R) a monoklinických (M1) fází. Pro jeho potvrzení by bylo nutné zopakovat měření při teplotě např. 70 °C, kdy již všechny vzorky obsahují pouze jednu dominantní krystalickou fázi (struktura rutilu).

Materiálem pro obě AR-vrstvy byl zvolen ZrO_2 z těchto důvodů:

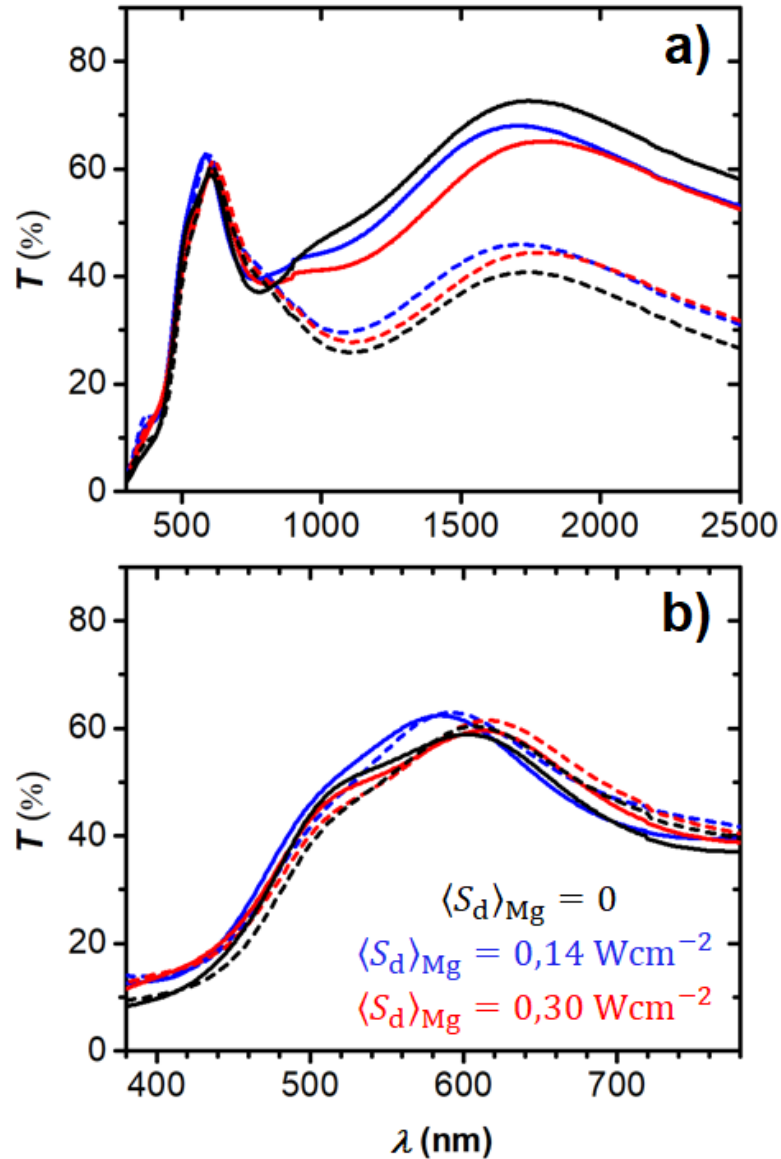
- I. schopnost připravit na KFY vysoce kvalitní krystalické ZrO_2 při nízkých teplotách substrátu T_s ,
- II. optimální hodnota indexu lomu ZrO_2 ($n_{550} \cong 2,2$) pro spodní AR-vrstvu (více viz podkapitola 2.4),
- III. podobná krystalická struktura ZrO_2 a VO_2 usnadňující nukleaci oxidu vanadičitého a jeho následný epitaxní růst (funkce tzv. strukturní šablony).

Volba ZrO_2 i jako vrchní AR-vrstvy (místo např. Al_2O_3 s velikostí indexu lomu bližší optimální hodnotě 1,7) je kompromisem mezi vlastnostmi výsledné termochromické multivrstvy a náročností její přípravy – zjednodušení depozičního procesu díky nižšímu počtu rozprašovaných terčů (více viz 2.4.2). Tato AR-vrstva poskytuje navíc též mechanickou ochranu a odolnost vůči povětrnostním podmínkám (minimalizace stárnutí aktivní vrstvy).

5.3.2 Spektrofotometrie

Spektrofotometrií byla měřena závislost transmitance termochromických multivrstev na vlnové délce procházejícího elektromagnetického záření a také byla pomocí ní určována příslušná přechodová teplota T_{tr} jednotlivých vzorků (probráno později). Co se týče spektrální závislosti transmitance, její graf je uveden na Obr. 5.5a, a to pro tři různé termochromické multivrstvy, jejichž struktura je popsána na Obr. 5.4. Tyto multivrstvy se vzájemně liší množstvím hořčíku v aktivní vrstvě $V_{1-x-y}W_xMg_yO_2$ (viz Tab. 5.4), jenž je určeno hodnotou $\langle S_d \rangle$ na Mg terči, tedy velikostí veličiny $\langle S_d \rangle_{Mg}$.

Z teoretického úvodu o dopování oxidu vanadičitého kovy alkalických zemin (viz podkapitola 2.5) vyplývá, že hořčík zvyšuje hodnotu transmitance VO_2 v oblasti viditelného světla a posouvá její maximum k nižším vlnovým délkám (konkrétně k 550 nm, kde je největší velikost φ_{lum} – viz Obr. 2.9). Díky těmto dvěma faktorům dochází ke zvýšení hodnoty T_{lum} (téměř lineární nárůst integrální transmitance ve viditelné oblasti se zvyšujícím se at. % Mg v aktivní vrstvě – více viz Obr. 2.20). Hořčík jako dopant též rozšiřuje zakázaný pás VO_2 , a posouvá tedy jeho absorpční hranu ke kratším vlnovým délkám. Jedná se zde o tzv. „blueshift“ neboli změnu barvy tohoto termochromického oxidu ze světla žlutohnědé směrem k namodralé (pro více podrobností viz 2.5.5).



Obr. 5.5: Spektrální závislost transmittance tří různých termochromických multivrstev lišících se množstvím hořčíku přítomného v aktivní vrstvě $V_{1-x-y}W_xMg_yO_2$ (viz Tab. 5.4) pod T_{tr} (plná čára) i nad T_{tr} (přerušovaná čára) v – rozsahu vlnových délek 0 až 2500 nm a), oblasti viditelného světla b)

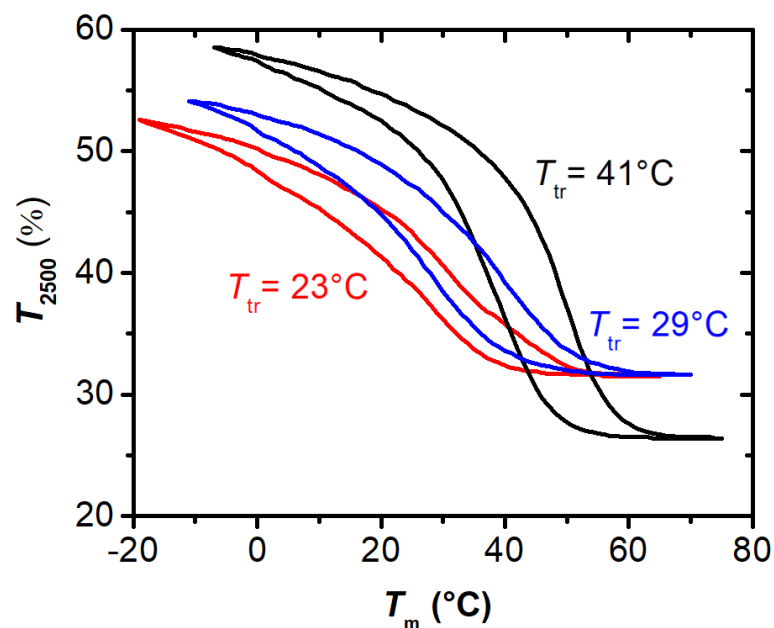
A nyní konkrétně k této diplomové práci, vliv dopování VO_2 hořčíkem na nárůst jeho transmittance v rozsahu vlnových délek 380 až 780 nm a příslušný posun absorpční hrany nebyl potvrzen (viz Obr. 5.5b). Jediné, co se podařilo v tomto ohledu prokázat, je navýšení hodnoty T_{lum} pro $\langle S_d \rangle_{Mg} = 0,14 \text{ Wcm}^{-2}$ oproti $\langle S_d \rangle_{Mg} = 0$ (oxid vanadičitý dopovaný pouze wolframem). Uvedené zlepšení optických vlastností VO_2 lze velmi dobře kvantifikovat pomocí tzv. průměrné integrální transmittance ve viditelné oblasti T_{lum}^{avg} vypočtené z hodnot T_{lum} pod a nad přechodovou teplotou dle vztahu (2.4). Řečí

čísel, $T_{\text{lum}}^{\text{avg}} = 51,95 \%$ pro $\langle S_d \rangle_{\text{Mg}} = 0$ a $T_{\text{lum}}^{\text{avg}} = 55,46 \%$ pro $\langle S_d \rangle_{\text{Mg}} = 0,14 \text{ Wcm}^{-2}$ (viz Tab. 5.4). Získaný nárůst průměrné integrální transmittance ve viditelné oblasti činí tedy přibližně 2,5 % a je způsobený posunem příslušného transmittančního maxima blíže k hodnotě 550 nm (viz Obr. 5.5). Obdobný trend nebyl pro $\langle S_d \rangle_{\text{Mg}} = 0,30 \text{ Wcm}^{-2}$ pozorován.

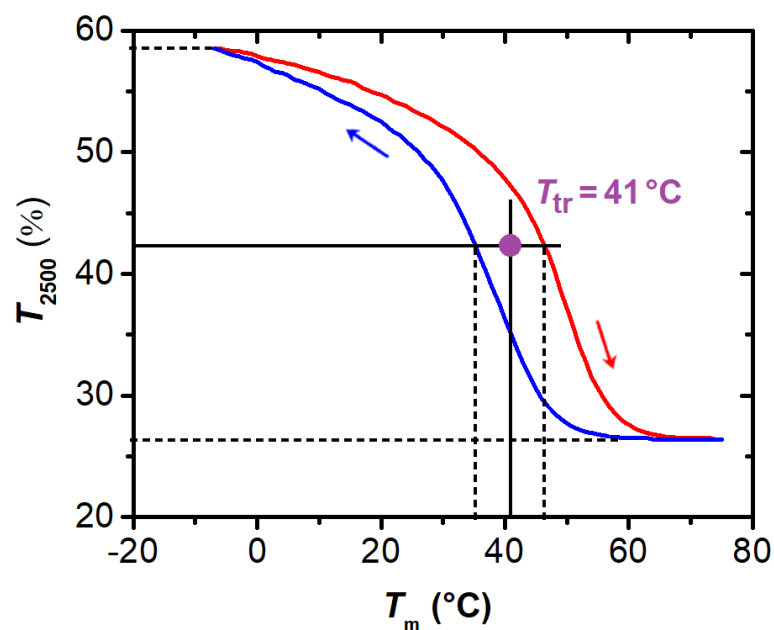
Tab. 5.4: Fyzikální vlastnosti tří různých termochromických multivrstev lišících se množstvím hořčíku přítomného v aktivní vrstvě $V_{1-x}W_x\text{Mg}_y\text{O}_2 - \langle S_d \rangle_{\text{Mg}}$ je střední hodnota výkonové hustoty na hořčikovém terči přes celou dobu depozice; T_{ms} , resp. T_{mm} je teplota měření pod, resp. nad přechodovou teplotou T_{tr} ; $T_{\text{lum}}^{\text{avg}}$ je průměrná integrální transmittance ve viditelné oblasti vypočtená dle vztahu (2.4); šedou barvou jsou zvýrazněny sloupce s klíčovými termochromickými veličinami

$\langle S_d \rangle_{\text{Mg}}$ (Wcm^{-2})	T_{tr} (%)	$T_{\text{lum}}(T_{\text{ms}})$ (%)	$T_{\text{lum}}(T_{\text{mm}})$ (%)	$T_{\text{lum}}^{\text{avg}}$ (%)	$T_{\text{sol}}(T_{\text{ms}})$ (%)	$T_{\text{sol}}(T_{\text{mm}})$ (%)	ΔT_{sol} (%)
0	41	52,86	51,03	51,95	44,60	36,47	8,13
0,14	29	56,07	54,84	55,46	45,06	39,55	5,51
0,30	23	52,16	51,45	51,81	43,21	38,40	4,81

Jak je zřejmé z Obr. 5.5a, se zvyšujícím se obsahem Mg ve vzorku se snižuje rozdíl mezi jeho hodnotami transmittance v infračervené oblasti pod a nad T_{tr} . V důsledku toho dochází k poklesu hodnoty ΔT_{sol} (viz Tab. 5.4), a tedy i kvality termochromického přepínání (nižší krystalinita VO_2 – detaily popsány v 2.5.4). Konkrétní čísla jsou následující – $\Delta T_{\text{sol}} = 8,13$; resp. 5,51; resp. 4,81 % pro $\langle S_d \rangle_{\text{Mg}} = 0$; resp. 0,14; resp. 0,30 Wcm^{-2} . Jde tedy o poměrně strmý pokles modulace solární transmittance – celkové snížení ΔT_{sol} o přibližně 3,3 % při změně $\langle S_d \rangle_{\text{Mg}}$ o 0,3 Wcm^{-2} (obdobný trend, jaký byl již uveden v teoretické části na Obr. 2.20). S fakty představenými v předchozích větách souvisí i pozorovaný pokles strmosti hysterezní křivky (viz Obr. 5.6), jež je velmi důležitá pro rychlost fázové transformace VO_2 . Ideálním případem z hlediska energetické úspory poskytované chytrými okny by byl pravoúhlý přechod polovodič-kov na dané T_{tr} bez jakéhokoli hysterezního chování neboli okamžité přepnutí monoklinické krystalické fáze VO_2 na tetragonální (prudký pokles hodnoty transmittance v infračervené oblasti).



Obr. 5.6: Závislost transmittance T_{2500} tří různých termochromických multivrstev lišících se množstvím hořčíku přítomného v aktivní vrstvě $V_{1-x-y}W_xMg_yO_2$ (viz Tab. 5.4) na teplotě vzorku během měření T_m



Obr. 5.7: Schéma ilustrující algoritmus stanovení přechodové teploty T_{tr} jednotlivých vzorků z grafu závislosti transmittance T_{2500} na teplotě vzorku během měření T_m pomocí nalezení středu příslušné hysterezní smyčky; modrá resp. červená šipka znázorňuje proces chlazení, resp. ohřevu vzorku

Přechodová teplota T_{tr} všech prezentovaných vzorků byla stanovena z grafu závislosti transmitance T_{2500} (pro vlnovou délku záření 2500 nm) na teplotě vzorku během měření T_m nalezením středu příslušné hysterezní smyčky (viz Obr. 5.7.). Jeho polohu je možné určit pomocí následujícího velmi jednoduchého algoritmu:

- I. výpočet aritmetického průměru transmitance T_{2500} z její nejvyšší T_{2500}^{max} a nejnižší T_{2500}^{min} naměřené hodnoty dle vztahu $T_{2500}^{avg} = \frac{T_{2500}^{max} + T_{2500}^{min}}{2}$,
- II. nalezení obou průsečíků přímky, jež je rovnoběžná s teplotní osou a prochází hodnotou T_{2500}^{avg} , s hysterezní křivkou,
- III. spuštění kolmic z nalezených průsečíků a stanovení dvou různých hodnot teploty T_{tr}^{cool} , T_{tr}^{heat} v bodech jejich dotyku s osou, na níž je zobrazena teplota,
- IV. výpočet aritmetického průměru získaných teplot, jenž udává výslednou přechodovou teplotu dle vztahu $T_{tr} = \frac{T_{tr}^{cool} + T_{tr}^{heat}}{2}$

Z Tab. 5.4 a Obr. 5.6 (posun hysterezní smyčky, a tedy i jejího středu doleva směrem k nižším teplotám) je zřejmé, že s rostoucím množstvím Mg přítomného v aktivní vrstvě $V_{1-x-y}W_xMg_yO_2$ klesá přechodová teplota daného vzorku – $T_{tr} = 41$; resp. 29; resp. 23 °C pro $\langle S_d \rangle_{Mg} = 0$; resp. 0,14; resp. 0,30 Wcm^{-2} . Děje se tak pravděpodobně proto, že dopování VO_2 hořčíkem snižuje strukturální rozdíly mezi jeho polovodivou a kovovou fází (více viz 2.5.3). Jak již bylo řečeno, přechodová teplota vzorků použitých v této diplomové práci je nižší než 68 °C (hodnota T_{tr} udávaná pro čistý objemový materiál). Zmíněný teplotní pokles je samozřejmě způsoben převážně dopováním VO_2 wolframem a hořčíkem (pro porovnání jejich vlivu na T_{tr} viz Obr. 2.19), jistou roli zde však hraje nejspíše i způsob jejich přípravy. Tím je depozice pomocí HiPIMS s kontrolou průtoku reaktivního plynu, jež vede na vyšší densifikaci a nezanedbatelné vnitřní pnutí vzniklých vrstev (více viz podkapitola 2.2).

Závěrem tohoto pojednání o vlastnostech VO_2 určených spektrofotometrií je třeba říci, že ačkoliv zde nebylo prokázáno zvýšení transmitance ve viditelné oblasti ani tzv. „blueshift“ při dopování oxidu vanadičitého hořčíkem, jedná se o značný přínos v oblasti termochromických povlaků pro chytrá okna, neboť i samotná příprava aktivních vrstev $V_{1-x-y}W_xMg_yO_2$ (dva různé dopanty) s takto kvalitními optickými vlastnostmi a zároveň pro danou aplikaci optimální přechodovou teplotou je velkou výzvou.

6 Závěr

Tato diplomová práce měla čtyři hlavní cíle definované v kapitole číslo tři. Prvním z nich bylo seznámit se s problematikou a současným stavem v oblasti termochromických povlaků na bázi VO₂ a jejich přípravy pomocí vysokovýkonového pulzního reaktivního magnetronového naprašování. Tento cíl byl splněn ve druhé kapitole, kde jsou nejprve popsány termochromické vlastnosti VO₂ i obtížnost jeho syntézy, a následně je zde pojednáno o metodě přípravy tenkých vrstev tohoto oxidu, tedy reaktivním HiPIMS.

Druhého cíle, seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu tenkých vrstev s pulzním řízením toku reaktivního plynu a s přístroji pro analýzu tenkých vrstev na Katedře fyziky, bylo dosaženo ve čtvrté kapitole. Tato kapitola obsahuje detailní popis celého depozičního systému (včetně unikátního zpětnovazebního řízení vyvinutého na Katedře fyziky Západočeské univerzity v Plzni) a také informace o použitých analytických přístrojích – spektroskopickém elipsometru a spektrofotometru.

V průběhu kapitoly číslo čtyři byl realizován i třetí cíl diplomové práce, tedy provést pod dohledem přípravu vybraných povlaků na bázi VO₂ a jejich charakterizaci. Zjištěné strukturní a optické parametry jsou následující. Tloušťka připravených aktivních vrstev se pohybuje kolem 46 nm a vrchních, resp. spodních AR-vrstev je přibližně 180 nm, resp. 200 nm. Extinkční koeficient k daných vzorků se blíží hodnotě 0,5 a index lomu n číslu 2,8. Podrobný rozbor jednotlivých vlastností termochromických multivrstev s ohledem na dopování hořčíkem je uveden v kapitole číslo pět.

Čtvrtý a poslední úkol této práce, kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry depozičního procesu a vlastnostmi připravených povlaků, byl splněn v páté kapitole. Jsou zde shrnuty parametry depozičního procesu funkčních vrstev V_{1-x-y}W_xMg_yO₂, popsány s nimi úzce související výbojové charakteristiky a detailně rozebrány jednotlivé vlastnosti nadeponovaných vrstev určené spektroskopickou elipsometrií resp. spektrofotometrií.

A nyní ke stěžejnímu tématu diplomové práce – vlivu Mg na termochromické vlastnosti VO₂. Nárůst transmitance oxidu vanadičitého ve viditelné oblasti ani příslušný posun absorpční hrany a s ním související změna barvy VO₂ (tzv. „blueshift“) při jeho dopování hořčíkem nebyly potvrzeny. Jediné, co se podařilo v tomto ohledu prokázat, je navýšení hodnoty průměrné integrální transmitance ve viditelné oblasti T_{lum}^{avg} o přibližně 2,5 %

způsobené posunem příslušného transmitančního maxima blíže k optimální hodnotě 550 nm (nejvyšší citlivost lidského oka na tuto vlnovou délku).

Dále je potřeba říci, že se zvyšujícím se obsahem Mg ve vzorku se snižuje rozdíl mezi velikostí jeho transmitance v infračervené oblasti pod a nad přechodovou teplotou T_{tr} . Tento jev způsobuje značný pokles hodnoty ΔT_{sol} (zjištěné snížení velikosti této veličiny až o 3,3 %) neboli kvality termochromického přepínání. S výše uvedeným je silně spjat i pozorovaný pokles strmosti hysterezní křivky, jejíž vysoká hodnota je zcela zásadní pro dostatečnou rychlost fázové přeměny VO₂ a s ní související energetickou úsporu. Co se týče samotné přechodové teploty, je zřejmé, že její velikost pro danou termochromickou multivrstvu klesá s rostoucím množstvím přítomného hořčíku (posun středu hysterezní smyčky doleva k menším teplotám). Nejnižší dosažená hodnota T_{tr} je 23 °C, což je číslo ležící v komfortní oblasti kolem pokojové teploty.

Závěrem je nezbytné uvést, že ačkoliv nebyl potvrzen očekávaný trend zvýšení transmitance VO₂ ve viditelné oblasti ani tzv. „blueshift“, jedná se i tak o značný přínos pro oblast termochromických chytrých oken, neboť i samotná příprava tenkých vrstev oxidu vanadičitého se dvěma různými dopanty (W a Mg) a takto kvalitními vlastnostmi je velkým úspěchem.

7 Seznam použité literatury

- [1] P. Kiria, G. Hyett, a R. Binions, „Solid State Thermochromic Materials“, *Advanced Materials Letters*, 2010.
- [2] J. H. de Boer a E. J. W. Verwey, „Semi-conductors with partially and with completely filled $3d$ -lattice bands“, *Proceedings of the Physical Society*, 1937.
- [3] N. F. Mott a R. Peierls, „Discussion of the paper by de Boer and Verwey“, *Proceedings of the Physical Society*, 1937.
- [4] N. F. Mott, „Metal-Insulator Transition“, *Reviews of Modern Physics*, 1968.
- [5] J. T. Sparks a T. Komoto, „Metal-to-semiconductor transition at the magnetic ordering temperature of NiS“, *Physics Letters A*, 1967.
- [6] F. J. Morin, „Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature“, *Physical Review Letters*, 1959.
- [7] D. Kolenatý, „Low-temperature deposition of high-performance thermochromic VO₂-based coatings using pulsed reactive magnetron sputtering“, *Západočeská univerzita v Plzni*, 2018.
- [8] D. Adler a H. Brooks, „Theory of Semiconductor-To-Metal Transitions“, *Physical Review B*, 1967.
- [9] A. Zylbersztein a N. F. Mott, „Metal-insulator transition in vanadium dioxide“, *Physical Review B*, 1975.
- [10] M. Imada, A. Fujimori, a Y. Tokura, „Metal-insulator transitions“, *Reviews of Modern Physics*, 1998.
- [11] M. Saeli, C. Piccirillo, M. E. A. Warwick, a R. Binions, „Thermochromic Thin Films: Synthesis, Properties and Energy Consumption Modelling“, *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*, 2013.
- [12] J. B. Goodenough, „The two components of the crystallographic transition in VO₂“, *Journal of Solid State Chemistry*, 1971.

- [13] H. A. Wriedt, „The O-V (Oxygen-Vanadium) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1989.
- [14] Y. Ningyi, L. Jinhua, a L. Chenglu, „Valence reduction process from sol-gel V₂O₅ to VO₂ thin films", *Applied Surface Science*, 2002.
- [15] Ch. Leroux, G. Nihoul, a G. Van Tendeloo, „From VO₂ (B) to VO₂ (R): Theoretical structures of VO₂ polymorphs and in situ electron microscopy", *Physical Review B*, 1998.
- [16] S. Rao Popuri, A. Artemenko, C. Labrugere, M. Miclau, A. Villesuzanne, a M. Pollet, „VO₂ (A): Reinvestigation of crystal structure, phase transition and crystal growth mechanisms", *Journal of Solid State Chemistry*, 2014.
- [17] X. J. Wang *et al.*, „XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, 2001.
- [18] A. Anders, „Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS)", *Journal of Applied Physics*, 2017.
- [19] P. J. Kelly a R. D. Arnell, „Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", *Vacuum*, 1999.
- [20] D. V. Mozgrin, I. K. Fetisov, a G. V. Khodachenko, „High-Current Low-Pressure Quasi-Stationary Discharge in a Magnetic Field: Experimental Research", *Plasma Physics Reports*, 1995.
- [21] S. P. Bugaev, N. N. Koval, N. S. Sochugov, a A. N. Zakharov, „Investigation of a high-current pulsed magnetron discharge initiated in the low-pressure diffuse arc plasma", *17th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum*, 1996.
- [22] V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, U. Helmersson, a I. Petrov, „A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities", *Surface and Coatings Technology*, 1999.
- [23] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, a U. Helmersson, „High power impulse magnetron sputtering discharge", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2012.

- [24] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, T. Kozák, a J. Kohout, „Benefits of the controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering of stoichiometric ZrO₂ films", *Vacuum*, 2015.
- [25] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, R. Čerstvý, a R. Bugyi, „Process stabilization and a significant enhancement of the deposition rate in reactive high-power impulse magnetron sputtering of ZrO₂ and Ta₂O₅ films", *Surface and Coatings Technology*, 2013.
- [26] S. Kadlec, J. Musil, a H. Vyskocil, „Hysteresis effect in reactive sputtering: a problem of system stability", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1986.
- [27] I. Safi, „Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review", *Surface and Coatings Technology*, 2000.
- [28] W. D. Sproul, D. J. Christie, a D. C. Carter, „Control of reactive sputtering processes", *Thin Solid Films*, 2005.
- [29] A. Belosludtsev, J. Vlček, J. Houška, a R. Čerstvý, „Reactive high-power impulse magnetron sputtering of ZrO₂ films with gradient ZrO_x interlayers on pretreated steel substrates", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2017.
- [30] J. Vlček *et al.*, „High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of hard and optically transparent HfO₂ films", *Surface and Coatings Technology*, 2016.
- [31] J. Rezek, J. Vlček, J. Houška, a R. Čerstvý, „High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of Ta-O-N films with tunable composition and properties", *Thin Solid Films*, 2014.
- [32] A. Belosludtsev *et al.*, „Structure and properties of Hf-O-N films prepared by high-rate reactive HiPIMS with smoothly controlled composition", *Ceramics International*, 2017.
- [33] A. M. Omer, „Energy, environment and sustainable development", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008.

- [34] X. Cao, X. Dai, a J. Liu, „Building energy-consumption status worldwide and the state-of-the-art technologies for zero-energy buildings during the past decade", *Energy and Buildings*, 2016.
- [35] A. Allouhi, Y. El Fouih, T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraoui, a Y. Mourad, „Energy consumption and efficiency in buildings: current status and future trends", *Journal of Cleaner Production*, 2015.
- [36] H. Jerominek, „Vanadium oxide films for optical switching and detection", *Optical Engineering*, 1993.
- [37] A. A. Bugayev a M. C. Gupta, „Femtosecond holographic interferometry for studies of semiconductor ablation using vanadium dioxide film", *Optics Letters*, 2003.
- [38] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, a D. Nikanpour, „Optical switching of vanadium dioxide thin films deposited by reactive pulsed laser deposition", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2004.
- [39] A. Cavalleri *et al.*, „Femtosecond Structural Dynamics in VO₂ during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition", *Physical Review Letters*, 2001.
- [40] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, a E. Haddad, „VO₂-based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near room-temperature thermal control of spacecrafts", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013.
- [41] D. Xiao, K. W. Kim, G. Lazzi, a J. M. Zavada, „Tunable waveguiding in electrically programmable VO₂-based photonic crystals", *Journal of Applied Physics*, 2006.
- [42] M. J. Dicken *et al.*, „Frequency tunable near-infrared metamaterials based on VO₂ phase transition", *Optics Express*, 2009.
- [43] M. E. A. Warwick, I. Ridley, a R. Binions, „The Effect of Transition Hysteresis Width in Thermo-chromic Glazing Systems", *Open Journal of Energy Efficiency*, 2013.

- [44] S. Y. Li, G. A. Niklasson, a C. G. Granqvist, „Thermochromic fenestration with VO₂-based materials: Three challenges and how they can be met", *Thin Solid Films*, 2012.
- [45] M. K. Dietrich, F. Kuhl, A. Polity, a P. J. Klar, „Optimizing thermochromic VO₂ by co-doping with W and Sr for smart window applications", *Applied Physics Letters*, 2017.
- [46] J. Zhou *et al.*, „Mg-doped VO₂ nanoparticles: hydrothermal synthesis, enhanced visible transmittance and decreased metal-insulator transition temperature", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013.
- [47] M. K. Dietrich, B. G. Kramm, M. Becker, B. K. Meyer, A. Polity, a P. J. Klar, „Influence of doping with alkaline earth metals on the optical properties of thermochromic VO₂", *Journal of Applied Physics*, 2015.
- [48] Y. Choi, Y. Jung, a H. Kim, „Low-temperature deposition of thermochromic VO₂ thin films on glass substrates", *Thin Solid Films*, 2016.
- [49] C. Sun, L. Yan, B. Yue, H. Liu, a Y. Gao, „The modulation of metal-insulator transition temperature of vanadium dioxide: a density functional theory study", *J. Mater. Chem. C*, 2014.
- [50] L. Hu *et al.*, „Porous W-doped VO₂ films with simultaneously enhanced visible transparency and thermochromic properties", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016.
- [51] M. Kamalisarvestani, R. Saidur, S. Mekhilef, a F. S. Javadi, „Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013.
- [52] T. C. Chang, X. Cao, S. H. Bao, S. D. Ji, H. J. Luo, a P. Jin, „Review on thermochromic vanadium dioxide based smart coatings: from lab to commercial application", *Advances in Manufacturing*, 2018.
- [53] B. Baloukas, S. Loquai, a L. Martinu, „VO₂-based thermally active low emissivity coatings", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018.

- [54] J. C. Manifacier, J. Gasiot, a J. P. Fillard, „A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film", *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1976.
- [55] J. Houska, D. Kolenaty, J. Rezek, a J. Vlcek, „Characterization of thermochromic VO₂ (prepared at 250 °C) in a wide temperature range by spectroscopic ellipsometry", *Applied Surface Science*, 2017.
- [56] Sonal, A. Sharma, a S. Aggarwal, „Optical investigation of soda-lime glass with buried silver nanoparticles synthesised by ion implantation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018.
- [57] P. V. Patil, D. M. Bendale, R. K. Puri, a V. Puri, „Refractive index and adhesion of Al₂O₃ thin films obtained from different processes – a comparative study", *Thin Solid Films*, 1996.
- [58] J. Houska, D. Kolenaty, J. Vlcek, T. Barta, J. Rezek, a R. Cerstvy, „Significant improvement of the performance of ZrO₂/V_{1-x}W_xO₂/ZrO₂ thermochromic coatings by utilizing a second-order interference", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019.
- [59] J. Houska, D. Kolenaty, J. Vlcek, a R. Cerstvy, „Properties of thermochromic VO₂ films prepared by HiPIMS onto unbiased amorphous glass substrates at a low temperature of 300 °C", *Thin Solid Films*, 2018.
- [60] J. P. Fortier, B. Baloukas, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, a L. Martinu, „Thermochromic VO₂ thin films deposited by HiPIMS", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014.
- [61] H. Kakiuchida, P. Jin, a M. Tazawa, „Control of thermochromic spectrum in vanadium dioxide by amorphous silicon suboxide layer", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008.
- [62] S. Loquai, B. Baloukas, J. E. Klemberg-Sapieha, a L. Martinu, „HiPIMS-deposited thermochromic VO₂ films with high environmental stability", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017.

- [63] H. Kakiuchida, P. Jin, S. Nakao, a M. Tazawa, „Optical Properties of Vanadium Dioxide Film during Semiconductive-Metallic Phase Transition", *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007.
- [64] S. Loquai, B. Baloukas, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, a L. Martinu, „HiPIMS-deposited thermochromic VO₂ films on polymeric substrates", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016.
- [65] D. Kolenatý, J. Vlček, T. Bárta, J. Rezek, J. Houška, a S. Haviar, „High-performance thermochromic VO₂-based coatings prepared on glass by a low-temperature (330 °C) scalable deposition technique", *Scientific Reports*, 2019.
- [66] N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson, a C. G. Granqvist, „Mg doping of thermochromic VO₂ films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature", *Applied Physics Letters*, 2009.
- [67] C. G. Granqvist, S. Green, G. A. Niklasson, N. R. Mlyuka, S. von Kræmer, a P. Georén, „Advances in chromogenic materials and devices", *Thin Solid Films*, 2010.
- [68] S. Li, „VO₂-based Thermochromic and Nanothermochromic Materials for Energy-Efficient Windows: Computational and Experimental Studies", *Uppsala Universitet*, 2013.
- [69] S. Y. Li *et al.*, „Bandgap widening in thermochromic Mg-doped VO₂ thin films: Quantitative data based on optical absorption", *Applied Physics Letters*, 2013.
- [70] W. Burkhardt *et al.*, „Tungsten and fluorine co-doping of VO₂ films", *Thin Solid Films*, 2002.
- [71] R. Ahuja, C. G. Granqvist, K. Hermansson, G. A. Niklasson, a R. H. Scheicher, „Optical properties of Mg-doped VO₂: Absorption measurements and hybrid functional calculations", *Applied Physics Letters*, 2012.

- [72] M. A. Sobhan, R. T. Kivaisi, B. Stjerna, a C. G. Granqvist, „Thermochromism of sputter deposited $W_xV_{1-x}O_2$ films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1996.
- [73] W. Burkhardt, T. Christmann, B. K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, a A. Scharmann, „W- and F-doped VO_2 films studied by photoelectron spectrometry", *Thin Solid Films*, 1999.
- [74] C. S. Blackman, C. Piccirillo, R. Binions, a I. P. Parkin, „Atmospheric pressure chemical vapour deposition of thermochromic tungsten doped vanadium dioxide thin films for use in architectural glazing", *Thin Solid Films*, 2009.
- [75] C. B. Greenberg, „Undoped and doped VO_2 films grown from $VO(OC_3H_7)_3$ ", *Thin Solid Films*, 1983.
- [76] S. M. Babulanam, T. S. Eriksson, G. A. Niklasson, a C. G. Granqvist, „Thermochromic VO_2 films for energy-efficient windows", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1987.
- [77] C. H. Griffiths a H. K. Eastwood, „Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide", *Journal of Applied Physics*, 1974.
- [78] J. H. Park *et al.*, „Measurement of a solid-state triple point at the metal-insulator transition in VO_2 ", *Nature*, 2013.
- [79] N. B. Aetukuri *et al.*, „Control of the metal-insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy", *Nature Physics*, 2013.
- [80] W. Brückner, U. Gerlach, H. P. Brückner, W. Moldenhauer, a H. Oppermann, „Influence of nonstoichiometry on the phase transitions in Ga-, Al-, and Fe-doped VO_2 ", *Physica Status Solidi A – Applications and Materials Science*, 1977.