

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

**Vysoce účinné termochromické povlaky
 $\text{ZrO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ s nízkou
přechodovou teplotou připravené na skle
pomocí reaktivního pulzního plazmatu**

Mgr. Tomáš Bárta

**Disertační práce
k získání akademického titulu doktor
v oboru Fyzika plazmatu a tenkých vrstev**

Školitel: prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Katedra fyziky

Plzeň 2023

University of West Bohemia in Pilsen

Faculty of Applied Sciences

**High-performance thermochromic
 $\text{ZrO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ coatings with a low
transition temperature prepared on glass
using reactive pulsed plasma**

Mgr. Tomáš Bárta

A thesis

**submitted for the degree of Doctor of Philosophy
in the field of Plasma Physics and Physics of Thin Films**

Supervisor: prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Department of Physics

Plzeň 2023

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za vstřícné a inspirativní vedení během doktorského studia. Velký dík patří také celému týmu doktorandů a zaměstnanců na Katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd ZČU v Plzni za přátelský přístup a za řadu podnětných a přínosných diskusí. Nakonec bych chtěl poděkovat své rodině, přátelům a přítelkyni Martině za podporu během celého studia.

Čestné prohlášení

Předkládám k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na Katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně na základě výsledků dosažených během doktorského studia a s využitím odborné literatury, jejíž seznam je uveden na konci práce.

V Plzni dne 27. 1. 2023

Obsah

1. Úvod	6
2. Současný stav poznání	8
2.1. Termochromické chování.....	8
2.1.1. Přejchod polovodič-kov	8
2.1.2. VO ₂	10
2.1.3. Chytrá okna.....	12
2.2. Požadavky na přípravu a vlastnosti termochromických povlaků.....	14
2.3. Snížení teploty přechodu.....	15
2.4. Využití antireflexních vrstev	16
2.5. Příprava VO ₂	17
2.5.1. Náročnost přípravy	17
2.5.2. Hydrotermální syntéza.....	18
2.5.3. Magnetronové naprašování.....	18
2.6. Ultratenké flexibilní sklo.....	22
3. Cíle disertační práce	23
4. Použité metody	24
4.1. Metoda přípravy VO ₂	24
4.2. Charakterizace termochromických povlaků.....	31
4.2.1. Měření optické transmitance, reflektance a absorpce.....	31
4.2.2. Měření optických konstant a tloušťky	33
4.2.3. Měření prvkového složení	33
4.2.4. Měření morfologie povrchu.....	34
4.2.5. Měření fázového složení.....	34
4.2.6. Měření mikrostruktury	35
4.3. Optický model.....	35
5. Výsledky	39
5.1. Ověření správnosti optického modelu.....	39
5.2. Termochromické povlaky s nízkou teplotou přechodu.....	41
5.2.1. Příprava jednotlivých vrstev	41
5.2.2. Vlastnosti termochromických povlaků	42
5.3. Optimalizace procesu přípravy termochromických povlaků pro přenos na velké depoziční zařízení.....	47
5.3.1. Příprava termochromických vrstev V _{1-x} W _x O ₂	47
5.3.2. Příprava antireflexních vrstev ZrO ₂	49
5.3.3. Design termochromických povlaků.....	49
5.3.4. Teplota přechodu	50

5.3.5. Fázové složení a mikrostruktura povlaků	50
5.3.6. Optické vlastnosti připravených povlaků	56
5.3.7. Přenos depoziční techniky na velké depoziční zařízení.....	58
6. Závěr	62
7. Seznam použité literatury	64
8. Seznam prací disertanta	71
8.1. Články v impaktovaných časopisech	71
8.2. Příspěvky na mezinárodních vědeckých konferencích	71
Anotace	73
Annotation	75

1. Úvod

Jednou z nejdiskutovanějších problematik současnosti jsou bezesporu klimatické změny. Ty jsou ve značné míře ovlivňovány emisemi skleníkových plynů, jež jsou spjaty s výrobou elektrické energie. Významná část této energie je spotřebována na provoz budov. Odhaduje se, že kvůli vytápění, klimatizaci, svícení a ventilaci, je provoz budov zodpovědný za produkci zhruba 20% všech antropogenních skleníkových plynů [1] a spotřebovává až 40% světové primární energie [2]. Abychom mohli snížit energetickou spotřebu budov a zároveň neovlivnit pohodlí a podmínky uvnitř, je potřeba zefektivnit využití dodané energie a zejména výměnu energie s vnějším prostředím. Místem, kde na budovách dochází v největší míře k výměně energie mezi interiérem a exteriérem, jsou okna a další prosklené plochy. Těmi uniká podstatná část tepla produkovaného tepelnými zdroji uvnitř budovy a jsou zároveň místem, kterým do budovy z vnějšku proniká sluneční záření.

Únik tepla z interiéru skrz okna lze již v dnešní době efektivně omezit např. nanesením povlaku s nízkou emisivitou [3]. Rezervy jsou zatím naopak ve využití energie ze slunečního záření. Propustnost slunečního záření je u současných oken vysoká. Tato vlastnost je výhodná za nízkých venkovních teplot, kdy energie ze slunečního záření přispívá ke zvýšení teploty interiéru. V případě vysokých venkovních teplot se z vysoké propustnosti slunečního záření stává naopak nevýhoda, jež má za následek zvýšení energie spotřebované na klimatizaci interiéru.

Velkým příslibem je v tomto ohledu možnost použití tzv. chytrých oken. Tato okna jsou opatřena povlakem, který má schopnost měnit svou propustnost slunečního záření v reakci na nějaký vnější podnět. Takové povlaky bývají nejčastěji elektrochromické (vnějším podnětem je aplikace elektrického pole) nebo termochromické (vnějším podnětem je změna teploty) [4]. Jedním z termochromických materiálů je oxid vanadičitý (VO_2). Zatímco za nízkých teplot je jeho propustnost slunečního záření vysoká, za vysokých teplot je podstatná část slunečního záření tímto materiálem odražena a nepřispívá ke zvyšování teploty interiéru. Velkou výhodou termochromických povlaků oproti těm elektrochromickým je skutečnost, že mění své vlastnosti sám, pouze v reakci na venkovní teplotu, a nevyžaduje tedy žádnou aktivní obsluhu.

Tato práce se zabývá přípravou povlaků na bázi VO_2 a optimalizací jejich vlastností za účelem použití na chytrá okna. Kromě sodnovápenatého skla byly tyto povlaky připraveny také na ultratenkém flexibilním skle, které lze aplikovat na klasické okenní

sklo. Tímto způsobem lze zpětně opatřit stávající okna povlakem na bázi VO₂ bez nutnosti výměny okenních skel. Při vývoji depoziční techniky bylo dbáno také na její přenositelnost z laboratorních podmínek na velké depoziční zařízení, umožňující přípravu termochromických povlaků na substrátech o velkých plochách.

Výsledky prezentované v této práci byly dosaženy ve výzkumném centru NTIS na Fakultě aplikovaných věd ZČU v Plzni v rámci řešení projektů GA ČR č. 17-08944S (2017-2019): „Nanostrukturní povlaky syntetizované užitím vysoce reaktivního pulzního plazmatu“, GA ČR č. 21-28277S (2021-2023): „Vysoce účinné termochromické povlaky na bázi VO₂ s nízkou přechodovou teplotou připravené pomocí reaktivního pulzního plazmatu“, SGS(ZČU)-2016-056 (2016-2018): „Nové nanostrukturní tenkovrstvé materiály vytvářené plazmovými technologiemi“ a SGS(ZČU)-2019-031 (2019-2021): „Nové tenkovrstvé materiály vytvářené pokročilými plazmovými technologiemi“.

2. Současný stav poznání

V této kapitole bude nejprve popsán princip termochromického chování. Následující část kapitoly bude věnována možnosti využití termochromických povlaků na tzv. chytrá okna za účelem úspory energie. V této části budou také zavedeny důležité veličiny popisující efektivitu těchto chytrých oken. Následně budou představeny požadavky na přípravu a vlastnosti termochromických povlaků pro jejich efektivní využití na chytrá okna a budou popsány možnosti jak požadovaných vlastností dosáhnout. Další část kapitoly bude věnována možnostem přípravy vrstev VO₂, přičemž hlavní pozornost bude zaměřena na magnetronové naprašování. Na závěr kapitoly pak bude s jistým omezením (smlouva o mlčenlivosti) představeno tzv. ultratenké flexibilní sklo, s jehož využitím je možné opatřit termochromickým povlakem i stávající okna bez nutnosti výměny okenních tabulí.

2.1. Termochromické chování

Materiály, které vykazují v reakci na nějaký vnější podnět změnu optických vlastností, jsou označovány jako chromogenní. Nejčastějšími příklady takových materiálů jsou materiály fotochromické (vnějším podnětem je dopadající světlo), elektrochromické (vnějším podnětem je aplikace elektrického pole) a termochromické (vnějším podnětem je změna teploty) [5]. Jedním z termochromických materiálů je i oxid vanadičitý (VO₂), jemuž se věnuje tato práce. Vzhledem k tomu, že je jeho teplota přechodu (přibližně 68 °C pro objemový materiál [6]) blízko pokojové teplotě, je VO₂ vhodným kandidátem pro využití na chytrá okna.

2.1.1. Přechod polovodič-kov

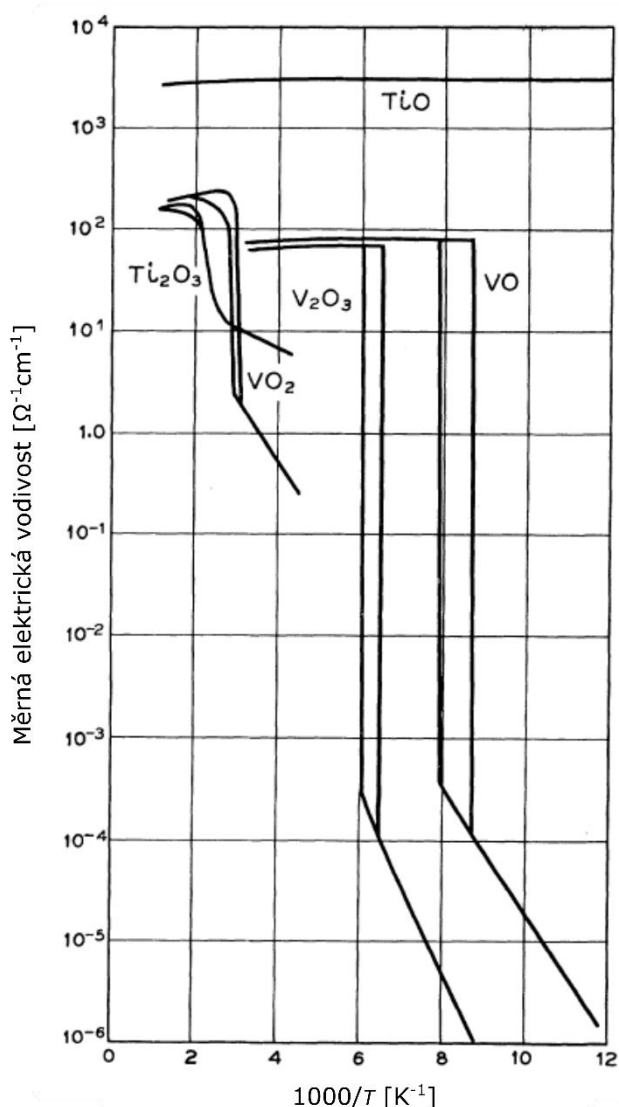
Fázový přechod je fyzikální pojem, označující skokovou změnu makroskopických vlastností termodynamického systému (fáze) při změně nějaké termodynamické proměnné (např. teploty). Při zkoumání daného fázového přechodu hraje významnou roli Gibbsova volná energie G , již můžeme vyjádřit pomocí vztahu

$$G = H - TS,$$

kde H je volná entalpie systému, T je absolutní teplota a S je entropie systému. Termodynamický systém má za daných podmínek tendenci zaujmout fázi s nejmenší Gibbsovou volnou energií. Dle chování tohoto termodynamického potenciálu a jeho derivací během fázového přechodu lze určit řád tohoto přechodu. Pokud je první derivace G podle nějaké termodynamické proměnné nespojitá, jde o fázový přechod prvního řádu. Pokud jsou první derivace spojité, ale alespoň jedna druhá derivace G podle nějaké

termodynamické proměnné je nespojitá, jde o fázový přechod druhého řádu. Fázové přechody prvního řádu se obecně vyznačují hysterezním chováním a uvolněním či absorpcí energie ve formě latentního tepla.

Asi nejznámějším příkladem fázového přechodu je mrznutí vody, při němž dochází ke změně skupenství z kapalného na pevné. Ne ve všech případech však dochází ke změně skupenství. U některých materiálů může docházet k přechodu mezi dvěma pevnými fázemi s různou krystalickou strukturou a různými fyzikálními vlastnostmi. V roce 1959 pozoroval F. J. Morin u některých oxidů vanadu a titanu přechod mezi dvěma pevnými fázemi s odlišnými elektrickými vlastnostmi [6]. Na Obr. 2.1 je znázorněna závislost měrné elektrické vodivosti v závislosti na reciproké teplotě vybraných oxidů.

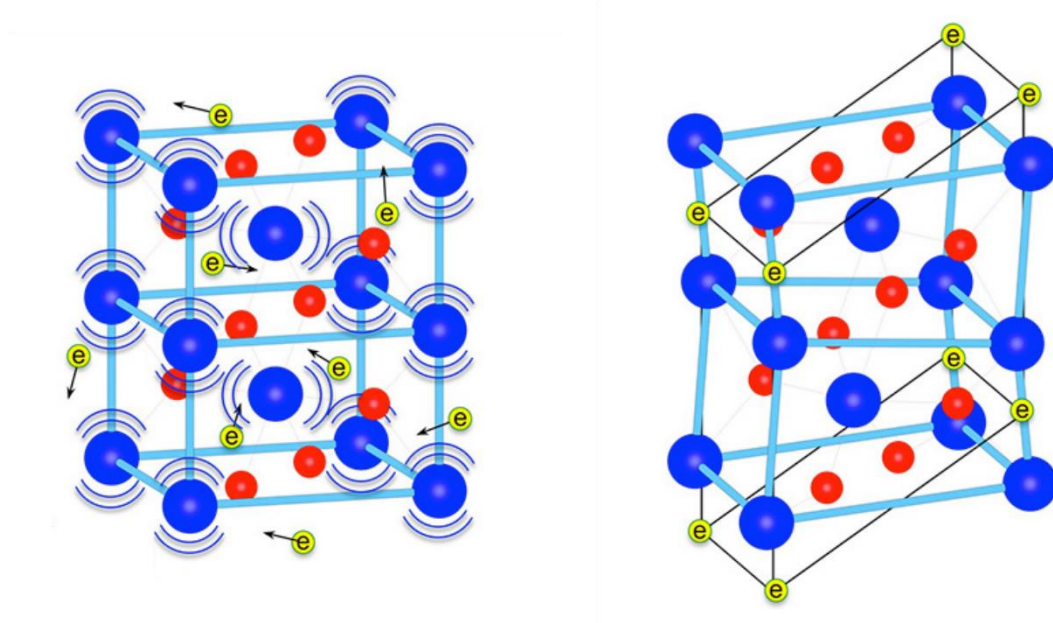


Obr. 2.1 Závislost měrné elektrické vodivosti vybraných oxidů na reciproké teplotě. Převzato a přeloženo z [6].

Tento fázový přechod byl původně označován jako přechod kov-izolant, nicméně později byly studovány i další vlastnosti zmíněných materiálů a přechod byl přejmenován na přechod polovodič-kov [7]. Z Obr. 2.1 je patrné, že materiály VO, V₂O₃ a VO₂ vykazují fázový přechod prvního řádu, zatímco u Ti₂O₃ jde o fázový přechod druhého řádu. Ačkoliv od objevu tohoto fázového přechodu uplynulo již více než 60 let, jeho mechanismus stále není zcela objasněn.

2.1.2. VO₂

Jednoznačně nejvíce studovaným z výše uvedených oxidů je VO₂. U něj dochází se změnou teploty k přechodu mezi dvěma pevnými fázemi s mírně odlišnou krystalickou strukturou. Nad teplotou přechodu má VO₂ tetragonální rutilovou krystalickou strukturou, zatímco pod teplotou přechodu monoklinickou [8]. Struktury obou fází jsou znázorněny na Obr. 2.2. Největší rozdíl mezi těmito dvěma fázemi je v chování elektronů. Při přechodu z rutilové do monoklinické fáze vzroste elektrický odpor o několik řádů.

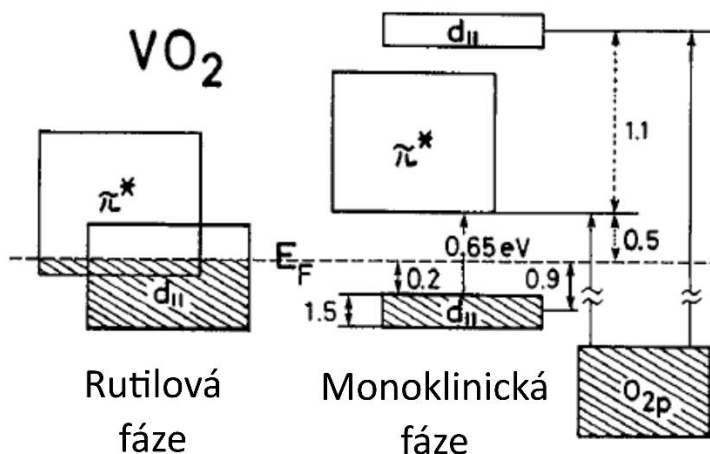


Obr. 2.2 Krystalová struktura rutilové (vlevo) a monoklinické (vpravo) fáze VO₂. Modrou barvou jsou znázorněny atomy vanadu, červenou barvou atomy kyslíku a žlutou barvou elektrony. Upraveno z [9].

Jedno z možných vysvětlení tohoto přechodu představil v roce 1960 J. B. Goodenough [10]. Kyslík má v oxidech mocenství -2. Vanad je pětimocný prvek, avšak kvůli elektrické neutralitě má ve VO₂ mocenství +4, tj. každý atom vanadu přispívá čtyřmi elektrony k vazbám se sousedními atomy kyslíku. Zbývající pátý elektron vede v rutilové kovové fázi elektrický proud. Mechanismem přechodu do monoklinické nevodivé fáze je podle Goodenougha zkrácení poloviny vazeb mezi sousedními atomy

vanadu (viz Obr. 2.2) hybridizací příslušných sousedních atomových orbitalů, čímž vzniknou dodatečné chemické vazby. Těmi je pak každý elektron připoután na místo a nemůže vést elektrický proud.

Na Obr. 2.3 můžeme vidět příslušnou změnu v pásové struktuře. Zatímco v rutilové fázi je okolí hladiny Fermiho energie tvořeno částečně zaplněnými orbitaly $d_{||}$ a π^* , po přechodu do monoklinické fáze dojde k rozdělení $d_{||}$ orbitalu na orbitaly $d_{||}$ a $d_{||}^*$ a posunu π^* orbitalu nad hladinu Fermiho energie, čímž vznikne zakázaný pás.



Obr. 2.3 Pásová struktura VO₂ v rutilové a monoklinické fázi. Převzato a přeloženo z [5].

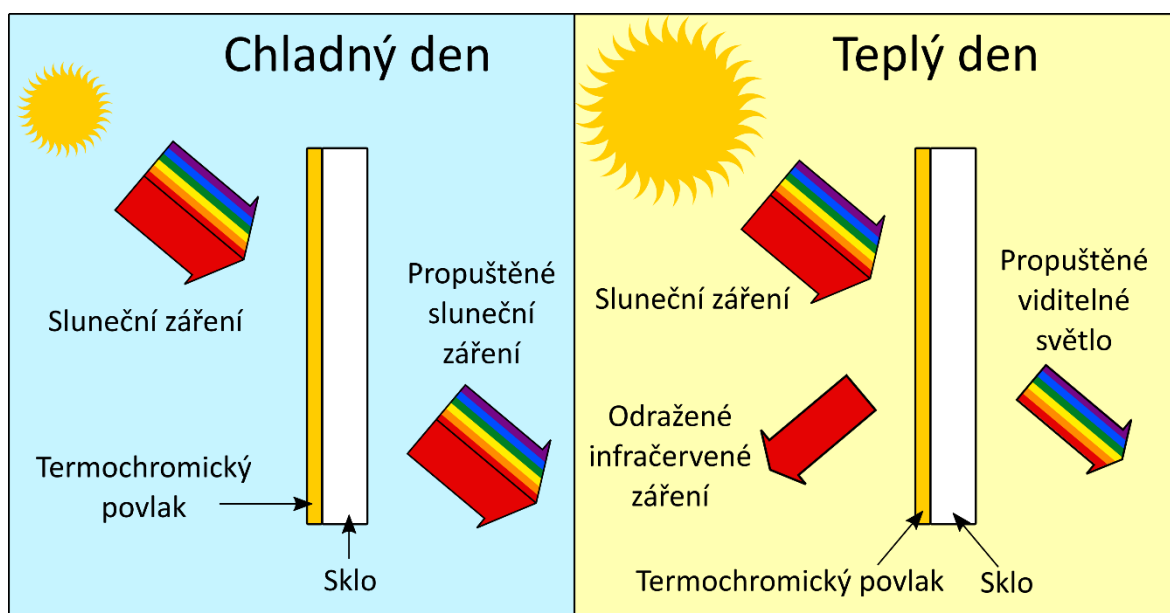
V roce 1971 rozšířil Goodenough svou teorii ve studii, v níž poukazuje na skutečnost, že přechodem do monoklinické fáze dojde také k přiblížení každého atomu vanadu k jednomu atomu kyslíku, čímž se zesílí příslušné vazby V-O. Tato skutečnost dále přispívá ke znehybnění elektronů [11]. Hnací silou přechodu mezi oběma fázemi je podle Goodenougha rozdílná entropie vibračních módů mřížky. V monoklinické fázi jsou oproti té rutilové silnější meziatomové vazby. V důsledku toho má rutilová fáze za vyšších teplot výrazně vyšší entropii vibračních módů mřížky než fáze monoklinická, díky čemuž se VO₂ ve snaze minimalizovat Gibbsovu volnou energii ustálí v rutilové fázi.

V roce 1975 publikoval N. F. Mott konkurenční teorii [12]. Podle něj není prostorová lokalizace elektronů v monoklinické fázi po zesílení V-O vazeb důsledkem vytvoření dodatečných chemických vazeb, ale důsledkem elektrostatického odpuzování mezi dvěma 3d elektrony opačného spinu v jednom V⁴⁺ iontu. To vede k tzv. Mottovu přechodu izolant-kov. Při zvyšování teploty se zvyšuje energie těchto elektronů. Po dosažení kritické teploty získají tyto elektrony energii dostatečnou pro překonání Coulombových sil, jež je drží na místě, a dojde k jejich termální excitaci do vodivostního

pásu. Přiblížení a oddálení sousedních atomů vanadu je pak až druhotná reakce na tento přechod.

2.1.3. Chytrá okna

Změna chování elektronů během fázového přechodu VO_2 má za následek také změnu optických vlastností. Díky tomu je oxid vanadičitý vhodným kandidátem pro řadu různých využití, mezi něž patří například elektronické spínače, teplotní senzory, či již zmíněná chytrá okna [13,15]. Princip fungování chytrého okna je znázorněn na Obr. 2.4.



Obr. 2.4 Princip fungování chytrého okna

Okenní sklo je pokryto termochromickým povlakem. Je-li venkovní teplota nižší, než teplota přechodu tohoto povlaku, je VO_2 v nevodivé monoklinické fázi a propouští většinu slunečního záření, které tak přispívá svou energií k vyhřátí interiéru. Při venkovní teplotě nad teplotou přechodu termochromického povlaku je VO_2 v rutilové kovové fázi. V této fázi chytré okno stále propouští většinu viditelného světla (nedochází k jeho zatmavení), zároveň však odráží značnou část infračervené složky slunečního záření. Tato odražená část záření tedy nepřispívá k zahřívání interiéru, čímž se snižuje energie potřebná na klimatizaci.

Abychom mohli popsat vlastnosti chytrého okna, je potřeba definovat příslušné fyzikální veličiny. Integrovaná transmittance viditelného světla T_{lum} , definovaná vztahem

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

vyjadřuje, jak velkou část viditelného světla termochromický povlak při dané teplotě T_m propouští. Jde o vážený průměr spektrální transmittance $T(\lambda)$, přičemž vahami jsou zde citlivost lidského oka φ_{lum} a spektrum slunečního záření na úrovni mořské hladiny φ_{sol} [16], viz Obr. 2.5. Modulace integrální transmittance viditelného světla ΔT_{lum} vyjadřuje rozdíl hodnot T_{lum} pod a nad teplotou přechodu:

$$\Delta T_{lum} = T_{lum}(T_{ms}) - T_{lum}(T_{mm}).$$

T_{ms} je zde teplota měření pod teplotou přechodu a T_{mm} teplota měření nad teplotou přechodu. Cílem je dosáhnout co nejvyšších hodnot T_{lum} (co nejprůhlednějších povlaků) a nízkých hodnot ΔT_{lum} (aby nedocházelo k zatmavování povlaku při přechodu do kovové fáze).

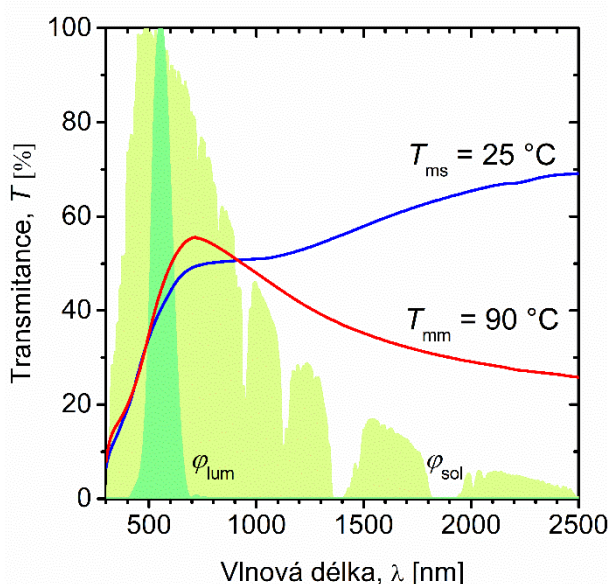
Obdobně můžeme vyjádřit integrální propustnost sluneční energie T_{sol} :

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

Jde znovu o vážený průměr spektrální transmittance $T(\lambda)$, přičemž vahou je zde tentokrát pouze spektrum slunečního záření na úrovni mořské hladiny φ_{sol} . Modulace integrální propustnosti sluneční energie ΔT_{sol} , daná vztahem

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

popisuje účinnost chytrého okna, přičemž cílem je dosažení co nejvyšších hodnot ΔT_{sol} .



Obr. 2.5 Spektrální transmittance 30 nm tlusté vrstvy VO_2 na 1 mm tlustém skle nad a pod teplotou přechodu (červená, resp. modrá křivka), normovaná citlivost lidského oka φ_{lum} a normované spektrum slunečního záření na úrovni mořské hladiny φ_{sol} .

Na Obr. 2.5 je znázorněna také spektrální transmittance 30 nm tlusté vrstvy VO_2 připravené na 1 mm tlustém sodnovápenatém skle nad i pod teplotou přechodu. Tato

příkladová vrstva, připravená na Katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni (podrobnosti v kapitole 4.1), má teplotu přechodu $T_{tr} = 59 \text{ }^\circ\text{C}$ a vykazuje hodnoty $T_{lum} = 40,3\%$, $\Delta T_{sol} = 2,3\%$.

Chceme-li zkoumat, jaká část záření je při průchodu termochromickým povlakem odražena a jaká část je absorbována, můžeme zcela analogicky k uvedeným veličinám definovat i integrální reflektanci viditelného světla daného povlaku R_{lum} , integrální absorpci viditelného světla A_{lum} , jejich modulace ΔR_{lum} a ΔA_{lum} , reflektanci a absorpci sluneční energie R_{sol} a A_{sol} a jejich modulace ΔR_{sol} a ΔA_{sol} .

2.2. Požadavky na přípravu a vlastnosti termochromických povlaků

Pro efektivní využití termochromických povlaků v praxi a přenesení techniky jejich přípravy do průmyslových podmínek je potřeba splnit následující požadavky:

- (i) teplota během jejich depozice musí být blízká $300 \text{ }^\circ\text{C}$ či nižší [17-20],
- (ii) teplota přechodu termochromického povlaku T_{tr} musí být blízká $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [21],
- (iii) $T_{lum} > 60\%$ [22-24],
- (iv) $\Delta T_{sol} > 10\%$ [25-27] a
- (v) povlaky musí vykazovat dlouhodobou environmentální stabilitu [28-31].

Nízká teplota během depozice je klíčová pro snížení spotřeby energie (zvláště při průmyslových depozicích na velké plochy), zjednodušení procesů vyhřívání a chlazení velkých substrátů a pro prevenci poškození vrstev (difuze sodíku ze sodnovápenatého skla) či znehodnocení použitých substrátů (teplotní omezení polymerů) během depozice. Stejně zásadní je pro využití v praxi dosažení správné teploty přechodu. Neméně důležité je dosažení dlouhodobé environmentální stability připravených povlaků. Bez splnění těchto tří podmínek není možné ani uvažovat o využití termochromických povlaků v praxi.

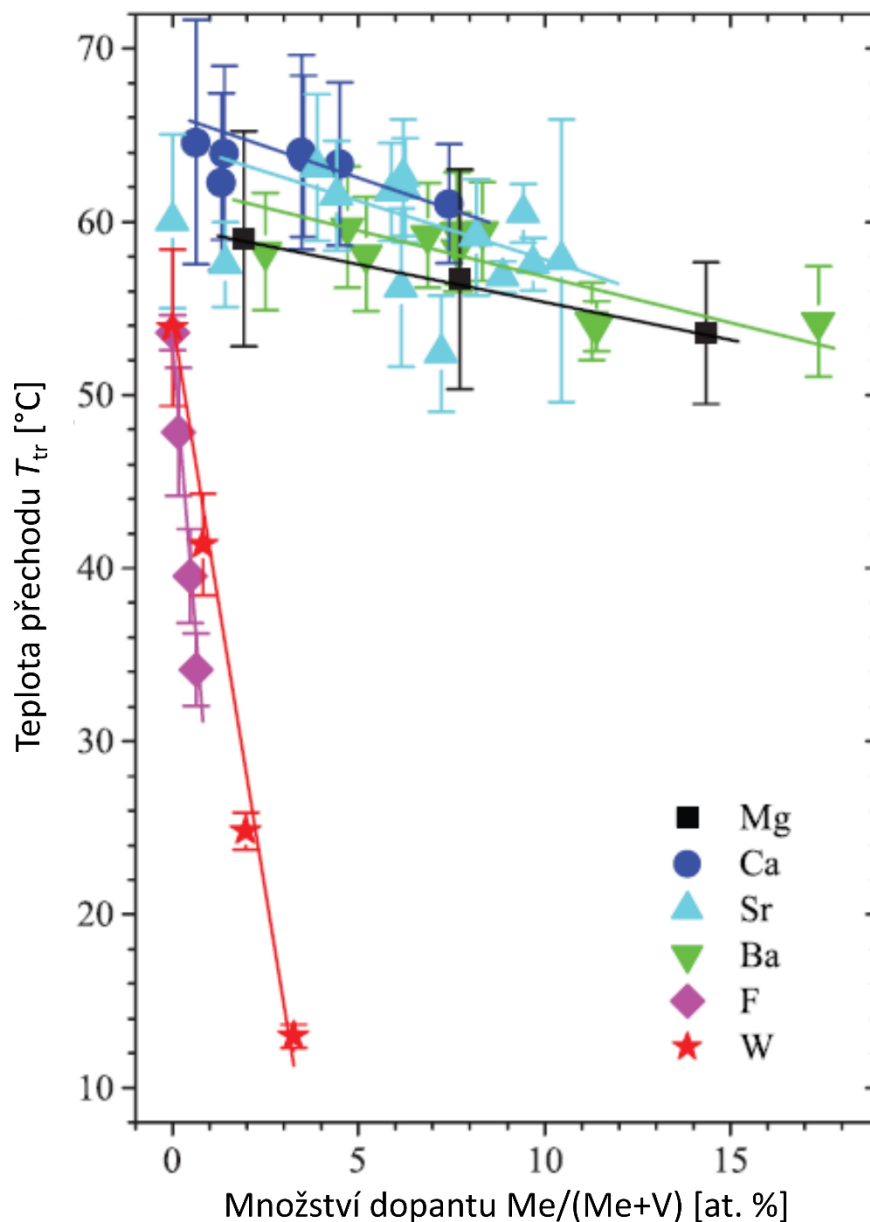
Abychom dosáhli kýženého efektu úspory energie, je nutné splnit podmínku (iv). Podmínka (iii) je pro aplikaci termochromických povlaků také mimořádně důležitá. Dosažení co nejvyšší hodnoty T_{lum} je významné nejen pro komfort při pobytu v místnosti opatřené chytrými okny (dostatek přirozeného světla bez umělého osvětlení a slabé zabarvení oken), ale i pro úsporu energie na umělé osvětlení (důležitá přednost termochromických povlaků oproti elektrochromickým).

Vzhledem k náročnosti přípravy VO_2 vrstev je současné splnění všech těchto požadavků obrovskou výzvou, kterou se ani více než 60 let od objevu tohoto materiálu nepovedlo zatím nikomu pokořit. Z hodnot uvedených v části 2.1.3 můžeme vidět,

že použití čistého VO₂ není dostatečné. Hodnota T_{tr} je příliš vysoká a hodnoty T_{lum} a ΔT_{sol} jsou naopak příliš nízké. V dalších částech této kapitoly budou nastíněny možné strategie optimalizace vlastností termochromických povlaků.

2.3. Snížení teploty přechodu

Efektivní metodou snížení teploty přechodu je dopování VO₂ malým množstvím některých prvků [32-34]. Na Obr. 2.6 je znázorněna závislost teploty přechodu dopovaného VO₂ na množství různých dopantů.



Obr. 2.6 Závislost teploty přechodu $V_{1-x}Me_xO_2$ na množství dopantu Me ($Me = Mg, Ca, Sr, Ba, F$ nebo W). Převzato a přeloženo z [34].

Z obrázku je patrné, že nejvhodnějšími kandidáty pro dopování jsou wolfram a fluor, které snižují teplotu přechodu nejefektivněji. Použití většího množství dopantu má

totiž za následek zhoršení termochromických vlastností povlaku. Jelikož je však fluor vysoce toxický a práce s ním nemusí být bezpečná, je nejčastěji využíváno dopování wolframem. Použitím wolframu lze dosáhnout snížení teploty přechodu o 13 – 22 K/at. % [26,35]. Ideální teploty přechodu může být tedy dosaženo nahrazením zhruba 2% atomů vanadu atomy wolframu.

Vzhledem k tomu, že není zcela objasněn ani samotný fázový přechod polovodič-kov u čistého VO₂, lze jen stěží přesně vysvětlit roli dopantů při snižování teploty tohoto přechodu. Jedním z možných vysvětlení je skutečnost, že implementace šestimocného wolframu přispívá dodatečnými elektrony do 3*d* – pásu, v důsledku čehož se zmenší zakázaný pás a k termální excitaci elektronů do vodivostního pásu tak dochází za nižší teploty [36]. Druhým možným vysvětlením je velikost atomu dopantu. Nahrazením části atomů vanadu většími atomy wolframu v monoklinické fázi způsobí prodloužení a zeslabení V-V vazeb, v důsledku čehož se sníží teplota potřebná pro přechod do rutilové fáze [37].

2.4. Využití antireflexních vrstev

Použití antireflexních vrstev je často využívaná metoda ke zvýšení optické transmitance transparentních materiálů. I v případě VO₂ byla publikována již řada materiálů, jež byly za tímto účelem použity. Patří mezi ně například SiO_x [38], TiO₂ [39], ZrO₂ [40] či Al₂O₃ [41].

Při dopadu elektromagnetického záření na povrch antireflexní vrstvy je jeho část odražena. Část záření, které touto vrstvou projde je odraženo na jeho druhém rozhraní. Při zvolení vhodné tloušťky antireflexní vrstvy dojde k destruktivní interferenci záření odraženého na obou jejích rozhraních, čímž se významně sníží podíl odraženého záření. Maximálního efektu dosáhneme zvolením tloušťky antireflexní vrstvy $\lambda/4n$, (interferenční maximum prvního řádu), kde λ je vlnová délka elektromagnetického záření a n je index lomu použité vrstvy, tloušťky $3\lambda/4n$ (interferenční maximum druhého řádu), atd.

Struktura povlaku však nemusí být pouze dvouvrstvá. Pro dosažení co nejvyššího T_{lum} je vhodné použít antireflexní vrstvu pod i nad aktivní termochromickou vrstvou VO₂ [38-39]. Většina doposud publikovaných studií se však zaměřovala pouze na dosažení co nejvyšší hodnoty T_{lum} bez ohledu na další vlastnosti připravených povlaků.

Za účelem současného dosažení co nejvyšších hodnot T_{lum} a ΔT_{sol} navrhnul doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D. z Katedry fyziky Fakulty aplikovaných věd na ZČU v Plzni pomocí optického modelování originální design třívrstvého termochromického povlaku

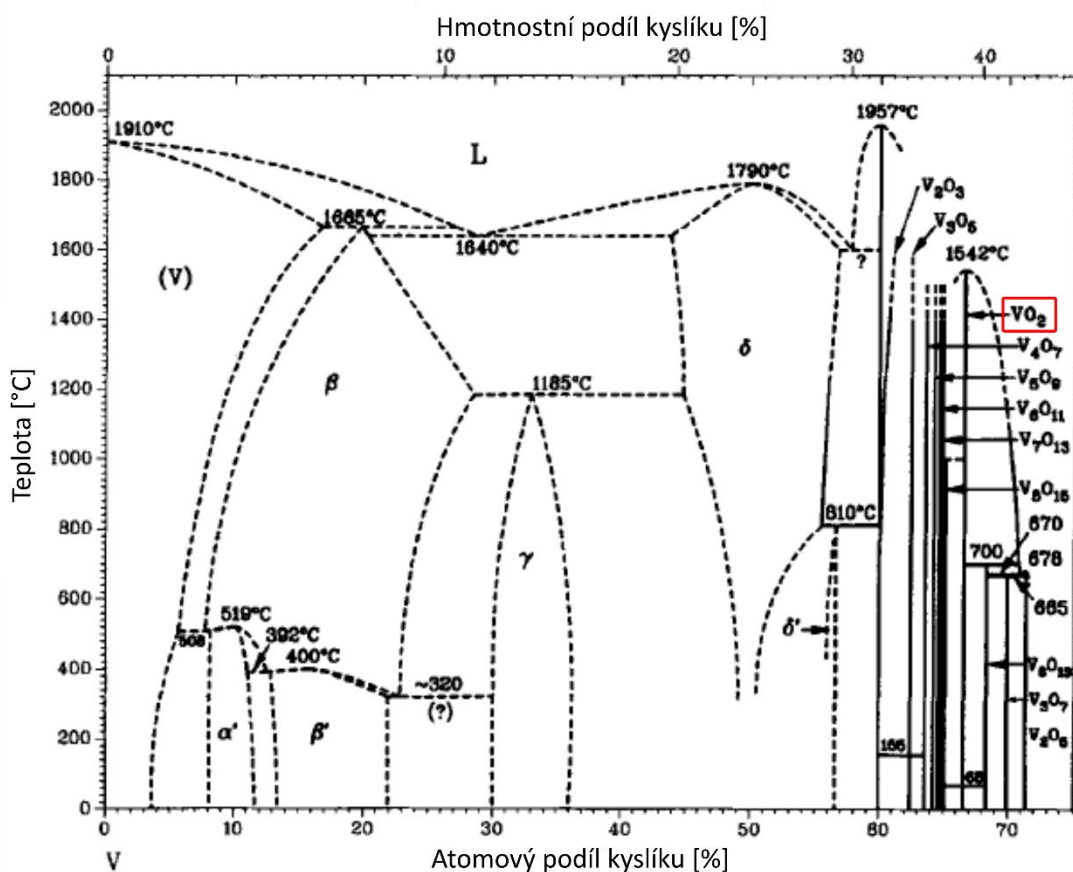
se dvěma antireflexními vrstvami. Ten bude představen v kapitole 4 a následně ověřen v kapitole 5.

2.5. Příprava VO₂

Nalezení efektivní metody přípravy termochromických VO₂ vrstev je předmětem výzkumu již desítky let. V této kapitole budou představeny dvě nejpoužívanější metody, přičemž hlavní pozornost bude zaměřena na magnetronové naprašování.

2.5.1. Náročnost přípravy

Na obrázku Obr. 2.7 je znázorněn fázový diagram oxidů vanadu při tlaku 0,1 MPa [42]. Vanad může tvořit desítky různých oxidů. Vzhledem k tomu, že téměř 20 z nich má velmi podobnou stechiometrii jako VO₂, je příprava termochromického VO₂ velmi náročná.



Obr. 2.7 Fázový diagram oxidů vanadu při tlaku 0,1 MPa. Převzato a přeloženo z [42].

Některé blízké oxidy, jako například V₂O₅, nebo V₃O₅, navíc tvoří stabilní strukturu za podmínek podobných těm při růstu VO₂ [43]. Ani dosažení optimální stechiometrie ještě není zárukou úspěchu, jelikož existuje více než 10 různých fází stechiometrického VO₂. Mezi ně patří například metastabilní fáze VO₂(A), VO₂(B)

a VO₂(C), monoklinická fáze VO₂(M) a rutilová fáze VO₂(R), přičemž termochromický přechod probíhá mezi posledními dvěma zmíněnými.

V posledních dekádách je proto vynakládáno obrovské úsilí na nalezení efektivní metody přípravy VO₂ [4,22,28,44-46]. Dvěma jednoznačně nejpoužívanějšími metodami jsou hydrotermální syntéza a magnetronové naprašování.

2.5.2. Hydrotermální syntéza

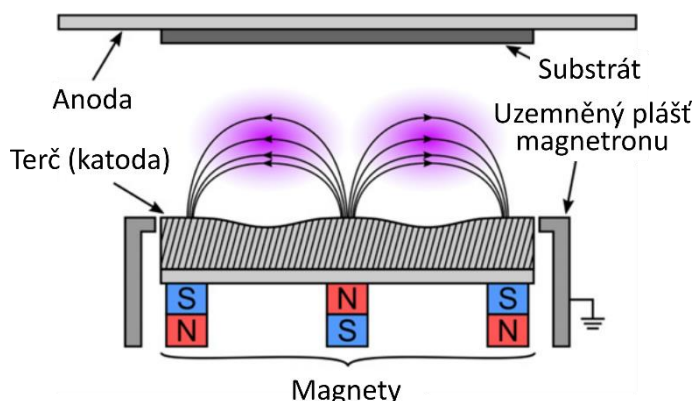
Princip hydrotermální syntézy spočívá v uskutečnění chemických reakcí ve vodném roztoku za zvýšené teploty a tlaku. Výhodou této metody jsou nižší náklady a pro řadu materiálů také vyšší depoziční rychlost. V případě termochromického VO₂ však tato metoda o rychlostní výhodu přichází. Náročnost jeho přípravy si vyžaduje buď velmi vysokou teplotu a dlouhý depoziční čas (v řádu dnů), nebo dodatečné žihání připravených vzorků [45]. Ačkoliv VO₂ připravené hydrotermální syntézou často vykazuje velmi dobré hodnoty T_{lum} a ΔT_{sol} , není tato metoda vhodná pro průmyslovou výrobu VO₂. Dalším problémem této metody je požadované snížení teploty přechodu T_{tr} k hodnotám blízkým 20 °C. Po příměsi reaktantu obsahujícího wolfram totiž často dochází k výraznému zhoršení optických vlastností výsledné vrstvy. Nevýhodou je také poměrně rychlá degradace připravených vrstev v atmosférických podmínkách.

2.5.3. Magnetronové naprašování

Velmi často využívanou metodou přípravy VO₂ je magnetronové naprašování. Jde o vakuovou depoziční techniku, během níž je do vyčerpané depoziční komory napouštěn pracovní plyn, kterým je ve většině případů argon. Na terč z daného materiálu je poté přivedeno záporné napětí. Díky tomu jsou k němu přitahovány ionty pracovního plynu, které na jeho povrch dopadají s velmi vysokou energií a vyrážejí z něj atomy. Atomy a ionty (vznikající ve výboji) terčového materiálu pak dopadají na připravený substrát, na jehož povrchu tím vzniká požadovaná tenká vrstva.

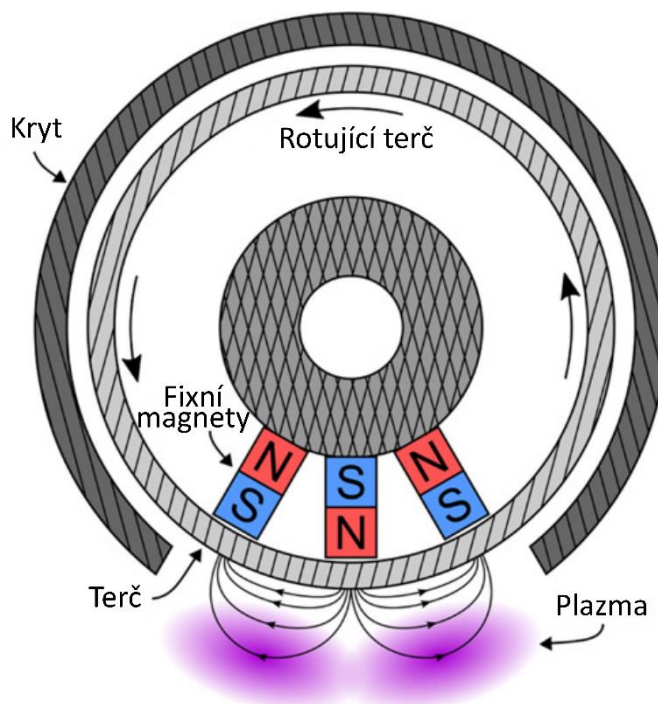
Kromě atomů jsou z terče vyráženy také sekundární elektrony, které mají zásadní význam pro udržení výboje, a tím i procesu naprašování, neboť svými srážkami s atomy pracovního plynu a terčového materiálu vytvářejí příslušné ionty. Pro zefektivnění procesu jsou v blízkosti terče umístěny magnety (odtud název magnetron) tak, že jejich pole pomáhá udržet vysoký počet elektronů v malé oblasti nad povrchem terče, kde díky tomu dochází k výrazně intenzivnější ionizaci přítomných částic. Schéma planárního magnetronu používaného v laboratorních podmínkách můžeme vidět na Obr. 2.8. Fialově

jsou zde znázorněny oblasti nejhustšího plazmatu, pod nimiž dochází k nejintenzivnějšímu rozprašování terče.



Obr. 2.8 Schéma planárního magnetronu. Převzato a přeloženo z [47].

Na Obr. 2.9 pak můžeme vidět schéma magnetronu s rotujícím válcovým terčem používaného v průmyslových podmínkách.



Obr. 2.9 Schéma rotujícího válcového terče. Převzato a přeloženo z [47].

Magnetickým polem je možné také ovlivňovat tok iontů rozprašovaného materiálu na substrát, a tím i strukturu rostoucí vrstvy. Použijeme-li na obvodu rovinného terče silnější magnety než v jeho středu, dosáhneme toho, že některé siločáry nebudou uzavřeny, ale budou směřovat od terče na substrát. V této konfiguraci mluvíme o nevyváženém magnetronu.

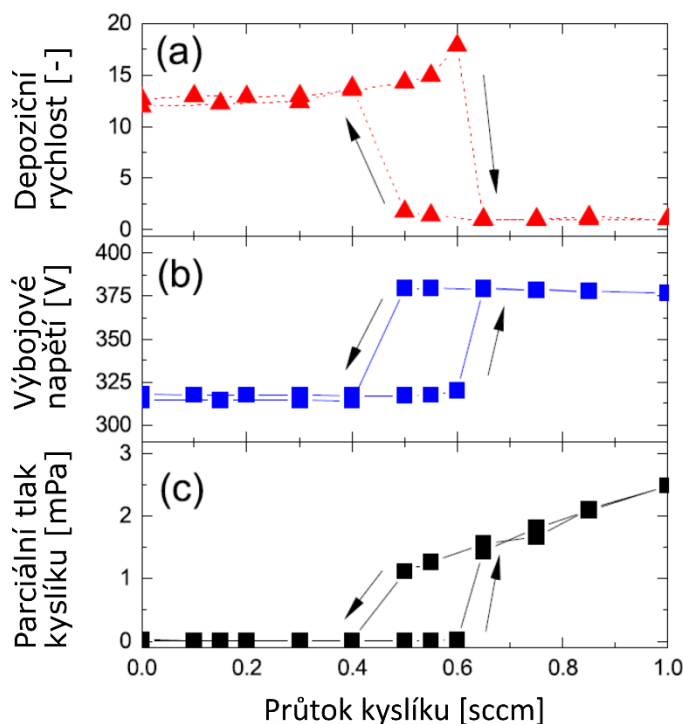
Dalším způsobem jak zvýšit množství a energii iontů dopadajících na substrát je zvýšení výkonu na terči. To s sebou však nese vyšší zahřívání terče. Především jeho přehřátí

můžeme použitím pulzního zdroje napětí, kdy je napětí na terč přivedeno jen v části periody. Ve zbytku periody je výboj vypnutý a dochází k ochlazení terče. V posledních deseti letech výrazně roste zájem o vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování známé pod zkratkou HiPIMS (z anglického „high power impulse magnetron sputtering“). To se vyznačuje velmi vysokým výkonem v pulzu (o 2 až 3 řády vyšším než v případě stejnosměrného zdroje napětí). Aby nedošlo k přehřátí terče, jsou mezi těmito pulzy dlouhé pauzy. Dle Anderse je HiPIMS definován jako pulzní magnetronové naprašování, během něž výkon v pulzu převyšuje průměrný výkon alespoň o dva řády [48]. Díky extrémnímu výkonu v pulzu získávají rozprašované atomy vyšší energii a velká část z nich je zionizována. V důsledku toho můžeme u připravované vrstvy kromě ovlivnění struktury dosáhnout lepší adheze a vyšší hustoty [49]. Naopak, hlavní nevýhodou HiPIMSu v případě přípravy vrstev kovů je nižší depoziční rychlost, jelikož část iontů terčového materiálu je díky svému náboji přitažena zpět k terči. Podrobnější rozbor metody HiPIMS lze najít například v publikacích [50,51].

Velmi často je naším cílem příprava kompozitních vrstev, např. oxidů. Toho lze dosáhnout dvěma způsoby. Prvním z nich je použití kompozitního terče. To s sebou ovšem nese několik nevýhod, jako je cena těchto terčů, jejich časté přehřívání, nízká depoziční rychlost vrstev, obtížnost ovlivňovat výslednou stechiometrii připravované vrstvy či nutnost použití drahého radiofrekvenčního zdroje napětí v případě nevodivých vrstev. Druhou, mnohem častěji používanou, možností je reaktivní depozice. Během ní je do depoziční komory kromě pracovního plynu napouštěn i reaktivní plyn (například kyslík nebo dusík). Ten pak reaguje s rozprašovaným materiálem a na povrchu substrátu tvoří požadovanou sloučeninu. Reaktivní depozice má však také svoje nevýhody. Reaktivní plyn totiž tvoří sloučeninu s rozprašovaným materiálem nejen na substrátu, ale i na stěnách komory a povrchu terče. Na nevodivé sloučenině na povrchu terče se může akumulovat elektrický náboj. Po dosažení kritické hodnoty dojde k jeho vybití formou tzv. mikrooblouku, jenž může způsobit nestabilitu výboje a uvolnění makročásteček, které zásadním způsobem snižují kvalitu rostoucí vrstvy.

Další nevýhodou reaktivní depozice je přítomnost tzv. efektu hystereze. Na Obr. 2.10 můžeme vidět vliv tohoto efektu na rozprašování titanu v Ar/O₂ atmosféře za konstantního výkonu a průtoku argonu [47]. Za nízkého průtoku kyslíku zůstává parciální tlak kyslíku velmi nízký, protože většina kyslíku reaguje s rozprašovaným titanem, nebo je odčerpána vývěvou. Výsledná vrstva připravená v tomto módu je bohatá na kov. Po dosažení kritického průtoku kyslíku již dochází k tvorbě sloučeniny na povrchu

terče a rozprašování titanu není dostatečně rychlé. V takovém případě mluvíme o tzv. otrávení terče. Po pokrytí terče oxidem klesne množství rozprašených atomů titanu, které by mohly reagovat s kyslíkem, čímž se skokově zvýší parciální tlak kyslíku. S dalším zvyšováním průtoku kyslíku pak jeho parciální tlak roste lineárně. Vrstva připravená v takovémto módu je pak bohatá na kyslík.



Obr. 2.10 Závislost procesních parametrů na průtoku kyslíku během rozprašování titanového terče v Ar/O₂ atmosféře za konstantního výkonu a průtoku argonu. Převzato a přeloženo z [47].

Při následném snižování průtoku kyslíku klesá parciální tlak kyslíku lineárně. Vzhledem k tomu, že jsou v tomto stavu stěny komory pokryty sloučeninou více, než tomu bylo u zvyšování průtoku kyslíku, je spotřeba kyslíku na reakce na těchto stěnách nižší. Proto nedojde k odstranění sloučeniny na povrchu terče ve stejném bodě, jako tomu bylo u jeho otrávení, ale až za nižšího průtoku kyslíku. Po odstranění vrstvy sloučeniny na terči vzroste rychlost rozprašování kovových částic, které následně mohou reagovat s kyslíkem, a tím jeho parciální tlak skokově klesá na původní hodnotu. Problémem je, že pro dosažení správné stechiometrie připravované vrstvy často potřebujeme pracovat v oblasti mezi kovovým a otráveným módem, kde jsou podmínky depozice extrémně nestabilní. Udržení pracovního bodu v přechodovém módu uvnitř hystereze často vyžaduje dodatečná měření (např. optická emisní spektroskopie, hmotnostní spektrometr či Lambda senzor) a velmi rychlé ventily depozičního systému a přenos řídicích signálů [52-53].

2.6. Ultratenké flexibilní sklo

Ultratenké flexibilní sklo bylo uvedeno na trh poměrně nedávno [54] jako alternativa ke klasickému sklu a k flexibilním polymerovým foliím. Jeho materiálové vlastnosti jsou podobné klasickému sklu, ale jeho tloušťka se pohybuje v rozmezí 0,02 – 0,2 mm [55]. Na rozdíl od většiny polymerů je flexibilní sklo stabilní i za vyšších teplot (výrobce uvádí bez jakýchkoli detailů o změně vlastností hodnotu 500 °C). Díky tomu může být použito jako substrát během depozic termochromických povlaků na bázi VO₂. Díky jeho ohebnosti pak může být substrátem také v tzv. roll-to-roll depoziční aparatuře navržené pro magnetronové naprašování na velké plochy flexibilních materiálů [54-56]. Tím se otevírá možnost zpětně opatřit stávající okna povlakem na bázi VO₂ bez nutnosti výměny okenních skel [57]. Na Obr. 2.11 můžeme vidět roli flexibilního skla připravenou na depozici pomocí metody roll-to-roll.



Obr. 2.11 Ultratenké flexibilní sklo

3. Cíle disertační práce

Předložená disertační práce se zabývá přípravou a výzkumem vysoce účinných termochromických povlaků $\text{ZrO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ na skle. Tyto povlaky byly deponovány pomocí pulzního reaktivního magnetronového naprašování bez předpětí na substrátu při teplotě substrátu $330\text{ }^\circ\text{C}$. Dílčí cíle disertační práce byly formulovány následovně:

- (i) Seznámit se se současným stavem poznání v oblasti termochromických povlaků na bázi VO_2 a jejich přípravy pomocí magnetronového naprašování.
- (ii) Zvládnout obsluhu pokročilého depozičního zařízení se čtyřmi magnetronovými zdroji pro přípravu tenkovrstvých materiálů (zejména s ohledem na aplikaci unikátního procesu vysokovýkonového pulzního reaktivního magnetronového rozprašování terče s pulzním řízením toku reaktivního plynu) a detailně se seznámit se všemi přístroji, které budou použity k charakterizaci vytvořených vrstev na Katedře fyziky FAV, ale i v zahraniční laboratoři (The University of Texas at Arlington, USA).
- (iii) Podílet se na experimentálním ověření správnosti optického modelu pro třívrstvý termochromický povlak $\text{ZrO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ na skle.
- (iv) Podílet se na přípravě a výzkumu termochromických povlaků $\text{ZrO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ na běžném sodnovápenatém skle při teplotě povrchu substrátu (T_s) pouze $330\text{ }^\circ\text{C}$ s cílem snížit teplotu přechodu povlaku až na hodnotu $T_{tr} = 25\text{ }^\circ\text{C}$ a dosáhnout integrální transmitance ve viditelné oblasti $T_{lum} > 40\%$ a modulaci transmitance solární energie $\Delta T_{sol} > 10\%$ při vysoké mechanické a chemické ochraně aktivní vrstvy $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$.
- (v) Provést rozsáhlou studii procesu přípravy termochromických povlaků $\text{ZrO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ na ultratenkém ($0,1\text{ mm}$) flexibilním skle (vhodný substrát v případě velkých depozičních zařízení využívajících metodu roll-to-roll) s cílem zvýšit aplikační potenciál navržené depoziční techniky při zachování výše uvedených požadavků (viz bod (iv)): $T_s = 330\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{tr} < 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{lum} > 40\%$ a $\Delta T_{sol} > 10\%$. Vyšetřit strukturu a vlastnosti povlaků.

4. Použité metody

V této kapitole bude nejprve detailně popsána metoda přípravy termochromického VO₂ vyvinutá na Katedře fyziky FAV ZČU. Následně zde budou představeny jednotlivé metody charakterizace termochromických povlaků použité v této práci. Poslední část kapitoly pak bude věnována optickému modelu, jehož cílem je dosažení co nejlepší kombinace vlastností termochromických povlaků.

4.1. Metoda přípravy VO₂

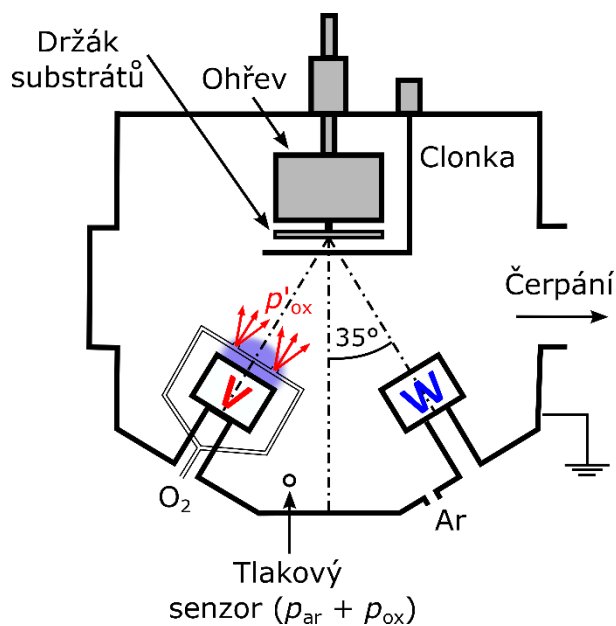
Všechny vrstvy VO₂ byly na Katedře fyziky FAV připraveny v depoziční aparatuře ATC 2200-V od společnosti AJA International Inc. (Obr. 4.1).



Obr. 4.1 Depoziční aparatura ATC 2200-V od společnosti AJA International Inc. používaná na Katedře fyziky FAV ZČU.

Vakuová komora, jejíž schéma je znázorněno na Obr. 4.2, je vyrobena z nerezové oceli, má tvar válce (průměr 560 mm a výška 430 mm) a je čerpána systémem dvou sériově zapojených vývěv. Dvoustupňová Rootsova vývěva Adixen ACP 28 společnosti Alcatel Vacuum Technology s maximální rychlostí čerpání 7,5 l.s⁻¹ má za úkol předčerpání komory na řádově desítky Pa. Za tohoto tlaku pak může efektivně fungovat

turbomolekulární vývěva HiPace 1200 společnosti Pfeiffer Vacuum s rychlostí čerpání $1200 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$. Výsledkem je základní tlak před depozicí nižší než 10^{-4} Pa .



Obr. 4.2 Schéma použité vakuové depoziční komory.

Depoziční komora je vybavena čtyřmi nevyváženými magnetrony. Tyto magnetrony jsou rozloženy symetricky po obvodu dna komory, jejich osy směřují na střed držáku substrátů a vzdálenost mezi středem držáku substrátů a středy terčů je 145 mm. Substráty měly během depozic plovoucí potenciál a pro dosažení co nejlepší rovnoměrnosti deponovaných vrstev se držák substrátů otáčel kolem své osy s frekvencí 20 otáček za minutu. Ohřev držáku substrátů byl prováděn pomocí infračervené lampy, přičemž teplota byla kalibrována pomocí termočlánku přivedeného přímo na povrch substrátu.

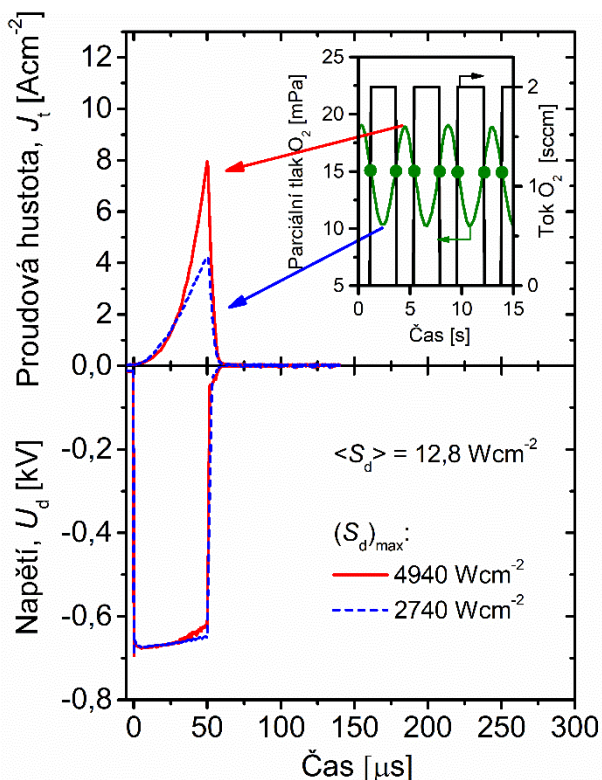
Termochromické vrstvy VO_2 byly deponovány pomocí reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového rozprašování (HiPIMS) vanadového terče ve směsi plynů argonu a kyslíku. Magnetron s vanadovým terčem byl napájen zdrojem vysokovýkonového pulzního stejnosměrného napětí TruPlasma Highpulse 4002 společnosti TRUMPF Huettinger. Rozprašovaná plocha vanadového terče o čistotě 99,9% a tloušťce 6 mm má tvar kruhu o průměru 50 mm.

Zatímco přívod argonu je umístěn na dně komory, kyslík byl pomocí korundových trubiček přiveden do oblasti před vanadovým terčem (viz Obr. 4.2) a k jeho napouštění docházelo dvěma otvory o průměru 1 mm. Tyto otvory byly rozmístěny symetricky ve vzdálenosti 20 mm od povrchu vanadového terče tak, aby k napouštění kyslíku docházelo v oblasti nejhustšího plazmatu (viz Obr. 2.8), a byly orientovány směrem

k držáku substrátů (a tedy od rozprašovaného terče). Tento způsob umístění přívodu kyslíku hraje během reaktivních depozic metodou HiPIMS velmi důležitou roli [58,59]. Díky nasměrování toku kyslíku směrem od rozprašovaného terče dochází v mnohem menší míře k jeho otravování [59,60], což má za následek významné potlačení vzniku mikrooblouků na povrchu terče a rychlejší rozprašování kovových atomů terče [58,61,62]. Díky napouštění kyslíkových molekul O_2 do oblasti nejhustšího plazmatu před magnetronem dochází ve velké míře k jejich disociaci a k ionizaci původních molekul i vznikajících atomů. Reaktivita takto vzniklých atomů a atomárních iontů kyslíku je mnohem vyšší než reaktivita molekul O_2 , což má za následek výrazně rychlejší tvorbu požadovaného oxidu na povrchu substrátu [59,60].

Hodnoty parciálního tlaku argonu p_{ar} a následně celkového tlaku v komoře $p_{ar} + p_{ox}$ byly měřeny pomocí kapacitního manometru Baratron Type 127 společnosti MKS Instruments Inc. Během depozic byl udržován fixní tok argonu do komory $\Phi_{ar} = 60$ sccm vedoucí na parciální tlak argonu $p_{ar} = 1$ Pa. Naproti tomu napouštění kyslíku do komory probíhalo pulzně. Tok kyslíku Φ_{ox} se střídavě měnil mezi dvěma hodnotami a o délce jednotlivých pulzů toku kyslíku rozhodovala zpětnovazebná řídicí jednotka. Tento pulzní způsob napouštění kyslíku do komory, který byl vyvinutý na Katedře fyziky FFAV a později patentovaný v zahraničí [63], je pro přípravu termochromických vrstev VO_2 naprosto zásadní. Jeho princip je znázorněn na následujícím příkladu depozice termochromického VO_2 [62] viz Obr. 4.3.

Před depozicí byla na zdroji napětí, v závislosti na předem zvolené hustotě požadovaného výkonu, nejprve nastavena fixní hodnota napětí na magnetronu během výbojového pulzu. Následně byly nastaveny dvě různé hodnoty toku kyslíku, v tomto konkrétním případě 0 sccm a 2 sccm, a kritická hodnota řídicího parametru, na základě kterého řídicí jednotka rozhodovala o délkách (velmi podobných, ale ne stejných) jednotlivých pulzů toku kyslíku. V tomto případě byl řídicím parametrem parciální tlak kyslíku p_{ox} a nastavená kritická hodnota $(p_{ox})_{cr} = 15$ mPa. Zde je třeba poznamenat, že nastavení výše zmíněných hodnot a vlastní hodnota řídicího parametru (parciální tlak kyslíku nebo průměrná hodnota výbojového proudu během periody) jsou výsledkem systematického studia korelací mezi těmito hodnotami a vlastnostmi vytvářených vrstev.



Obr. 4.3 Výbojové charakteristiky příkladové depozice termochromického VO_2 na skle a princip fungování zpětnovazebně řízeného pulzního napouštění kyslíku do aparatury. Převzato a přeloženo z [62].

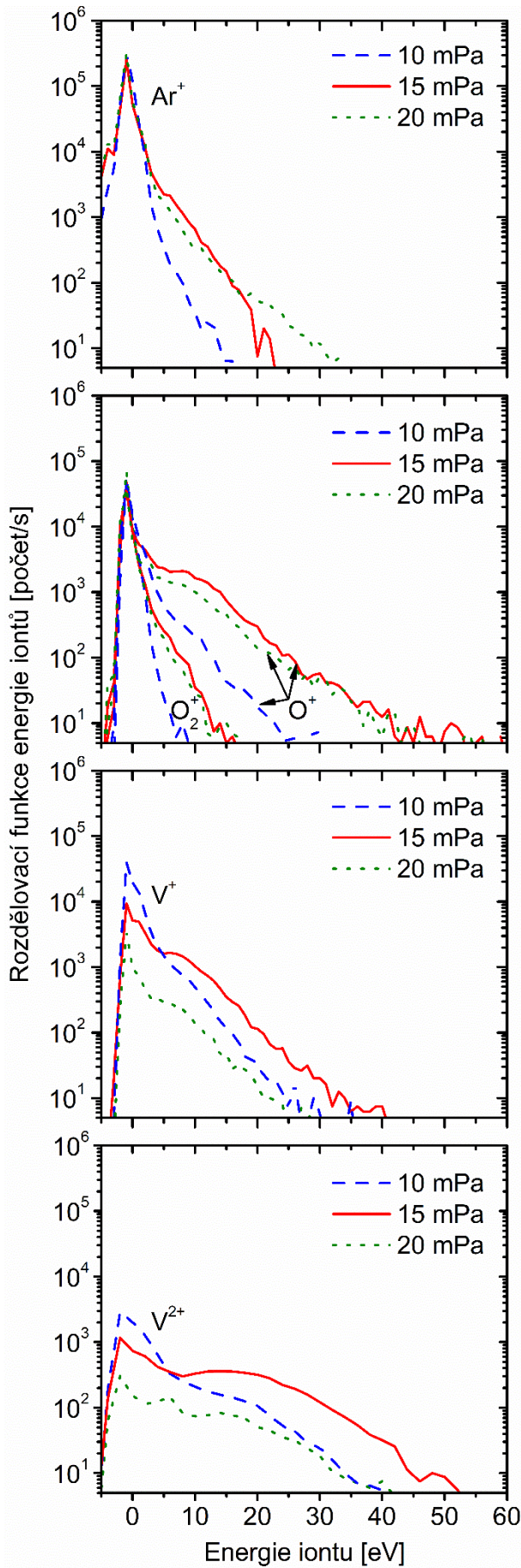
Byl-li parciální tlak kyslíku během depozice nižší než $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}}$, depozice probíhala při nízkém pokrytí terče oxidovou vrstvou. Řídicí jednotkou byl v takovém případě nastaven tok kyslíku $\Phi_{\text{ox}} = 2$ scm. Díky vyššímu toku kyslíku začal jeho parciální tlak v komoře růst, čímž překonal hodnotu $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}}$ a pokrytí terče oxidovou vrstvou se zvětšovalo. V reakci na to byl řídicí jednotkou nastaven tok kyslíku $\Phi_{\text{ox}} = 0$ scm a parciální tlak kyslíku začal znovu klesat. Časový průběh nastavených toků kyslíku a parciálního tlaku kyslíku je znázorněn na vloženém grafu na Obr. 4.3. Výhodou těchto řízených oscilací je možnost dosáhnout požadované stechiometrie VO_2 bez nutnosti udržovat jeden pracovní bod v přechodovém módu uvnitř hystereze. Díky tomu jsou tyto depozice vysoce stabilní (nejsou obvyklé problémy se zpožděním senzorů a ventilů) a nevyžadují žádná dodatečná měření (viz část 2.5.3).

Na Obr. 4.3 můžeme také vidět srovnání výbojových charakteristik při maximálním (červené křivky) a minimálním (modré křivky) parciálním tlaku p_{ox} a příslušné hodnoty hustot výkonu na terči stanovené pro celkovou plochu terče. $(S_d)_{\text{max}}$ zde značí maximální hustotu výkonu během výbojového pulzu a $\langle S_d \rangle$ průměrnou hodnotu hustoty výkonu během depozice danou vztahem

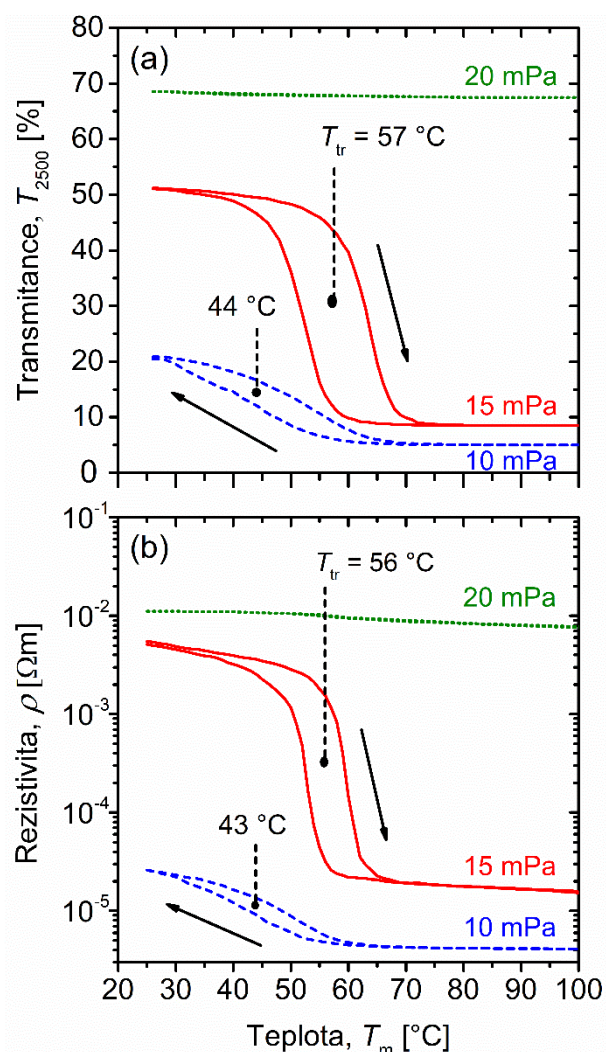
$$\langle S_d \rangle = \frac{1}{t_e - t_s} \int_{t_s}^{t_e} U_d(t) J_t(t) dt,$$

kde t_s a t_e jsou časy začátku a konce depozice. Můžeme si všimnout, že hodnoty $(S_d)_{\max}$ mnohonásobně převyšují hodnotu $\langle S_d \rangle$, což je pro HiPIMS typické. Vyšší proudová hustota na terči při vyšší hodnotě p_{ox} může být vysvětlena vyšším tokem iontů O^+ a O_2^+ na terč [62] (zvýšení toku kyslíku má za následek vyšší lokální parciální tlak kyslíku p'_{ox} před vanadovým terčem (Obr. 4.2), kde následně vzniká vyšší množství těchto iontů, které jsou přitahovány záporným potenciálem terče magnetronu) a vyšším tokem sekundárních elektronů z povrchu terče, který je více pokryt oxidovou vrstvou [64]. Tato provázanost mezi parciálním tlakem kyslíku a proudem na vanadovém terči nám dává možnost použít jako řídicí parametr určující délky pulzů toku kyslíku během depozic VO_2 nejen parciální tlak kyslíku, ale i proud na vanadovém terči.

Na Obr. 4.4 jsou červenými křivkami znázorněny rozdělovací funkce energie iontů dopadajících na substrát během výše zmíněné příkladové depozice [62]. Díky vysokému stupni ionizace částic s mnoha ionty V^+ a V^{2+} , které dopadají na substrát s velmi vysokou energií a hybností můžeme dosáhnout požadované krystalizace rostoucí vrstvy za relativně nízké teploty substrátu a bez nutnosti použití předpětí na substrátu. Na obrázku také můžeme vidět, jak citlivé jsou depozice VO_2 na změnu kritické hodnoty řídicího parametru. Snížení hodnoty $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}}$ o 5 mPa (modré křivky) má za následek zvýšení podílu iontů vanadu dopadajících na substrát. Kvůli tomu je pak rostoucí vrstva „kovovější“ (méně průhledná a vodivější) a vykazuje méně výrazné termochromické chování viz (Obr. 4.5). Je-li naopak hodnota $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}}$ o 5 mPa vyšší (zelené křivky), dojde k většímu pokrytí terče oxidem, díky čemuž se významně sníží počet iontů vanadu dopadajících na substrát a výsledná vrstva je bohatá na kyslík (průhledná s výrazně vyšší elektrickou rezistivitou) a nevykazuje termochromické chování. Detailní rozbor lze najít v [62].



Obr. 4.4 Rozdělovací funkce energie iontů dopadajících na substrát pro různé hodnoty $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}}$. Převzato a přeloženo z [62].



Obr. 4.5 Teplotní závislost elektrické rezistivity a transmittance vrstev připravených během depozic s různými hodnotami $(p_{ox})_{cr}$. Převzato a přeloženo z [62].

Snížení teploty přechodu termochromických vrstev bylo v této práci dosaženo pomocí dopování VO₂ wolframem. Během depozic těchto dopovaných vrstev bylo výše popsané rozprašování vanadového terče kombinováno se současným pulzním magnetronovým rozprašováním wolframového terče (viz Obr. 4.2). Rozprašovaná plocha tohoto terče o čistotě 99,9% a tloušťce 6 mm má tvar kruhu o průměru 50 mm a magnetron s wolframovým terčem byl napájen zdrojem pulzního stejnosměrného napětí IAP-1010 společnosti EN Technologies Inc.

4.2. Charakterizace termochromických povlaků

V této části budou představeny jednotlivé metody charakterizace připravených termochromických vrstev.

4.2.1. Měření optické transmittance, reflektance a absorpce

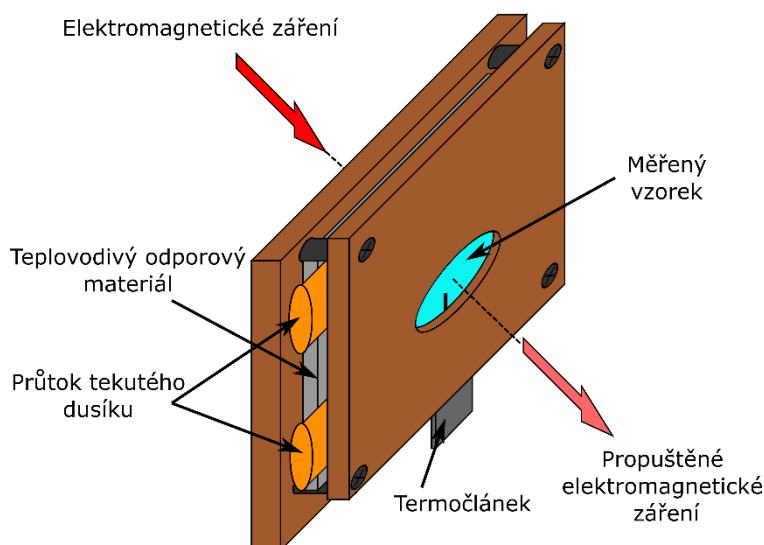
Optická transmittance (T) a reflektance (R) byly měřeny pomocí spektrofotometrie. Za účelem určení integrálních hodnot T_{lum} a ΔT_{sol} byla měřena spektrální transmittance $T(\lambda)$ termochromických povlaků. Během tohoto měření byl vzorek ozařován kolmým paprskem o vlnové délce od 300 nm do 2500 nm. Podíl propuštěného záření byl měřen detektorem umístěným za měřeným vzorkem.

Za účelem měření spektrální reflektance $R(\lambda)$ a následného určení integrálních hodnot R_{lum} a ΔR_{sol} byl měřený vzorek pootočen tak, aby na něj paprsek elektromagnetického záření dopadal pod úhlem 7° , a detektor byl přemístěn do dráhy odraženého záření (úhel dopadu je roven úhlu odrazu). Spektrální absorpce elektromagnetického záření dopadajícího na měřený vzorek pod úhlem 7° , $A(\lambda)$ a hodnoty A_{lum} a ΔA_{sol} pak byly dopočítány pomocí vztahu

$$A = 1 - T - R.$$

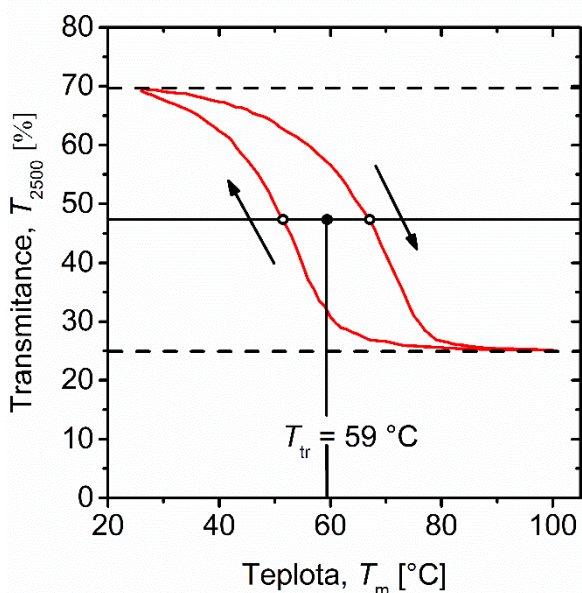
Zde je třeba zmínit, že pro výpočet absorpce byla použita transmittance elektromagnetického záření dopadajícího na měřený vzorek pod úhlem 7° , nicméně bylo ověřeno, že rozdíl mezi touto transmittancí a transmittancí záření dopadajícího na měřený vzorek kolmo je pro námi připravené termochromické povlaky zanedbatelný.

Abychom mohli popsat termochromické chování připravených povlaků, bylo nutné provést spektrofotometrická měření při teplotách v rozmezí -10°C až 70°C . Za tímto účelem bylo na Katedře fyziky FAV vyvinuto s přispěním disertanta zařízení umožňující ohřev a chlazení měřeného vzorku. Vzorek byl ohříván ohmicky, průtokem elektrického proudu odporovým teplovodivým materiálem. Za účelem chlazení byla na tento teplovodivý materiál přiložena dutá měděná trubička, skrz kterou byly čerpány chladné páry z nádoby s tekutým dusíkem. Schéma tohoto zařízení je zobrazeno na Obr. 4.6.



Obr. 4.6 Schéma zařízení pro ohřev a chlazení vzorků během spektrofotometrických měření.

Pomocí spektrofotometrie byla určována také teplota přechodu T_{tr} termochromických povlaků. Ta byla vypočítána z teplotní závislosti transmittance elektromagnetického záření o vlnové délce 2500 nm. Na Obr. 4.7 je znázorněn postup při určování teploty přechodu příkladové 30 nm tlusté vrstvy VO₂ připravené na 1 mm tlustém sodnovápenatém skle připravené na Katedře fyziky FAV (viz část 2.1.3).



Obr. 4.7 Metoda určování teploty přechodu termochromických povlaků.

Pro výpočet byla využita průměrná hodnota

$$\frac{T_{2500}(T_{ms}) + T_{2500}(T_{mm})}{2},$$

kde $T_{ms} = -10$ °C je teplota měření dostatečně nízká vzhledem k T_{tr} a $T_{mm} = 70$ °C je teplota měření dostatečně vysoká vzhledem k T_{tr} . Na Obr. 4.7 jsou hodnoty $T_{2500}(T_{ms})$

a $T_{2500}(T_{mm})$ znázorněny vodorovnými přerušovanými čarami a jejich průměr vodorovnou plnou čarou. Této průměrné hodnoty dosahuje termochromický povlak během vyhřívání a během chlazení při dvou různých teplotách (teplotní hystereze), označených prázdnými body. Výsledná teplota přechodu T_{tr} (plný bod na Obr. 4.7) je pak průměrem těchto dvou hodnot („střed“ hysterezních křivek).

Veškerá spektrofotometrická měření prováděl disertant na spektrofotometru CARY 7000 společnosti Agilent.

4.2.2. Měření optických konstant a tloušťky

K určení optických konstant připravených vrstev a jejich tlouštěk byla použita metoda elipsometrie. Metoda spočívá v ozařování měřeného vzorku paprskem polarizovaného světla, které při odrazu od vzorku mění svou polarizaci. Odražený paprsek je následně detekován. Analýzou naměřené změny polarizace pak lze při zvolení příslušného optického modelu (počet a charakter vrstev) určit požadované optické konstanty: index lomu n a extinkční koeficient k měřených vrstev a jejich tloušťky.

Měření vzorků na elipsometru VASE společnosti J. A. Woollam Co. a následnou analýzu naměřených dat v softwaru WVASE provedl na Katedře fyziky FAV doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D.

4.2.3. Měření prvkového složení

K určování prvkového složení termochromických vrstev byla v této práci využita skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Princip této metody spočívá v bombardování měřeného vzorku svazkem elektronů. V důsledku toho dochází na povrchu vzorku ke vzniku sekundárních elektronů a charakteristického rentgenového záření. Část dopadajících elektronů je od povrchu substrátu také odražena. Sekundární i odražené elektrony a rentgenové záření jsou následně snímány jedním nebo více detektory.

Měření vzorků prováděl na Katedře fyziky FAV RNDr. Stanislav Haviar, Ph.D. na skenovacím elektronovém mikroskopu SU-70 společnosti Hitachi. K určení prvkového složení byl použit analyzátor Magnaray společnosti Thermo Scientific, který provádí rozklad rentgenového záření podle vlnové délky (WDS z anglického wavelength dispersive spectrometer). Díky tomu, že má každý prvek své charakteristické záření, je možné touto metodou určit kvalitativně i kvantitativně prvkové složení měřeného vzorku.

4.2.4. Měření morfologie povrchu

Morfologie povrchu vybraných vrstev byla měřena pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM z anglického atomic force microscopy). Jde o metodu, při níž získáváme obraz povrchu materiálu. K měření je využit hrot umístěný na ohebném nosníku, který se systematicky pohybuje v blízkosti zkoumaného povrchu. Působením sil mezi atomy hrotu a měřeného vzorku dochází k ohýbání nosníku, jehož detekováním získáme obraz povrchu vzorku.

V této práci byl využit polokontaktní mód AFM. Při něm je měřicí hrot rozkmitáván a nosník je navíc v pravidelných intervalech přibližován a oddalován od měřeného vzorku. Při kontaktu hrotu s povrchem vzorku dochází ke změně v amplitudě kmitavého pohybu hrotu a k fázovému posunu těchto oscilací. Obraz povrchu vzorku je pak získáván detekováním a vyhodnocováním těchto změn.

Měření morfologie povrchu vybraných vrstev pomocí mikroskopu atomárních sil SmartSPM společnosti AIST-NT a následnou analýzu naměřených dat v software Gwyddion 2.41 provedl na Katedře fyziky FAV Ing. Jiří Rezek, Ph.D.

4.2.5. Měření fázového složení

K určení fázového složení připravených vrstev byla použita metoda rentgenové difraktometrie (XRD z anglického X-ray diffraction). Tato metoda využívá pravidelného uspořádání atomů v krystalických pevných látkách. Povrch měřeného vzorku je ozařován svazkem rentgenového záření. Rentgenové záření rozptýlené na různých atomových rovinách krystalické mřížky měřeného materiálu vzájemně interaguje a při splnění podmínek Braggovy rovnice

$$2d \sin \theta = n_d \lambda,$$

kde d je mezivětinová vzdálenost, θ úhel dopadu rentgenového záření na systém rovnoběžných krystalových rovin, n_d řád difrakce a λ vlnová délka dopadajícího záření, dochází ke konstruktivní interferenci (difrakci). Záznamem rozptýleného rentgenového záření získáme difraktogram znázorňující interferenční maxima (tzv. difrakční píky) v závislosti na dvojnásobku úhlu θ . Fázové složení měřeného vzorku pak získáme porovnáním příslušného difraktogramu se standardy z databáze mezinárodního centra difrakčních dat.

Měření vzorků prováděl na Katedře fyziky FAV Ing. Radomír Čerstvý, Ph.D. na difraktometru X'Pert PRO společnosti Malvern PANalytical.

4.2.6. Měření mikrostruktury

K měření mikrostruktury připravených vrstev byla použita transmisní elektronová mikroskopie TEM. Metoda je, stejně jako SEM, založena na bombardování měřeného vzorku svazkem elektronů. Na rozdíl od SEM jsou však detekovány elektrony, které měřeným vzorkem projdou. Dle umístění detektoru rozlišujeme dva základní zobrazovací režimy.

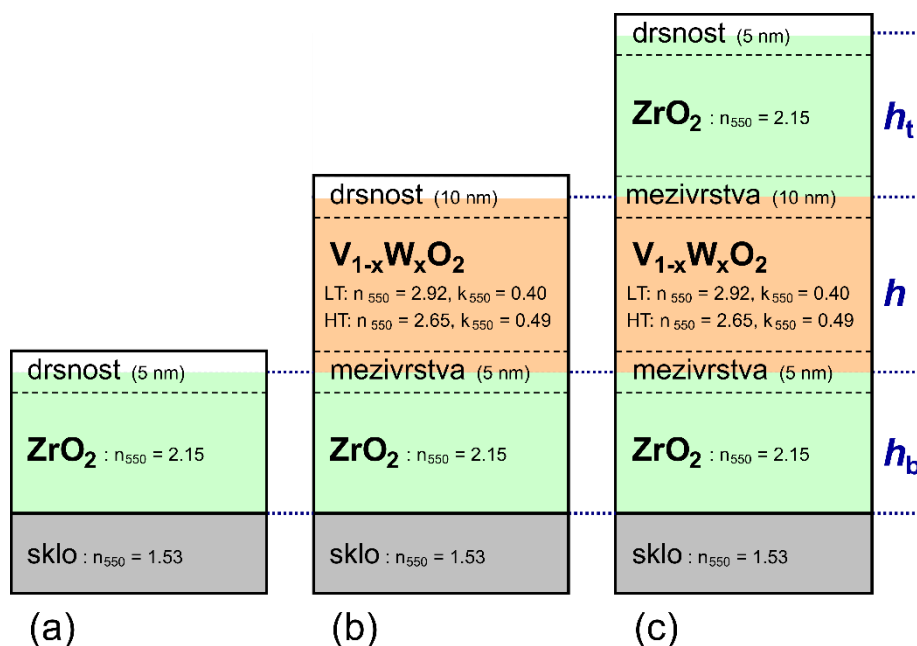
Přímý obraz, který zachycuje zvětšený obraz prosvíceného vzorku, vzniká v zadní obrazové rovině elektromagnetické objektivové čočky transmisního elektronového mikroskopu, kde se protínají paprsky rozptýlené ze stejného bodu objektu. Pokud je zvětšení dostatečně velké, aby umožňovalo přímé zobrazení atomové struktury měřených vzorků, mluvíme o transmisní elektronové mikroskopii s vysokým rozlišením (HRTEM z anglického high-resolution transmission electron microscopy). Analýzou HRTEM snímku krystalického materiálu lze s využitím rychlé Fourierovy transformace (FFT z anglického fast Fourier transform) získat informace o krystalové orientaci a mezivzrostech, díky čemuž lze daný krystal identifikovat.

Difrakční obraz vybrané oblasti (SAED z anglického selected area electron diffraction) vzniká v zadní ohniskové rovině elektromagnetické objektivové čočky transmisního elektronového mikroskopu, kde se protínají paprsky rozptýlené měřeným krystalickým vzorkem pod stejným úhlem. Difrakční obrazec v sobě nese informaci o mezivzrostech a krystalové orientaci daného vzorku (stejně jako FFT).

Transmisní elektronová mikroskopie byla provedena v rámci mezinárodní spolupráce v zahraniční laboratoři (The University of Texas at Arlington, USA) na elektronovém mikroskopu H-9500 společnosti Hitachi.

4.3. Optický model

Za účelem dosažení co nejlepší kombinace vlastností termochromických povlaků byl na Katedře fyziky FAV vyvinut doc. Ing. Jiřím Houškou Ph.D. optický model využívající dolní (mezi substrátem a aktivní termochromickou vrstvou) a horní (na termochromické vrstvě) antireflexní vrstvy [I]. Struktura modelovaného povlaku a jednotlivé stupně jeho přípravy jsou zobrazeny na Obr. 4.8.



Obr. 4.8 Struktura modelovaného povlaku a jednotlivé stupně jeho přípravy [1].

Abychom dosáhli co nejlepšího antireflexního efektu, je potřeba použít antireflexní vrstvu s co nejnižším extinkčním koeficientem k (extinkční koeficient popisuje jaká část záření je při průchodu daným materiálem absorbována či rozptýlena), ideálním indexem lomu n a ideální tloušťkou h . Lidské oko je nejcitlivější na záření o vlnové délce 550 nm (viz Obr. 2.5). Výběr materiálu a optimální tloušťky antireflexní vrstvy jsou proto závislé zejména na chování této vrstvy právě pro $\lambda = 550$ nm.

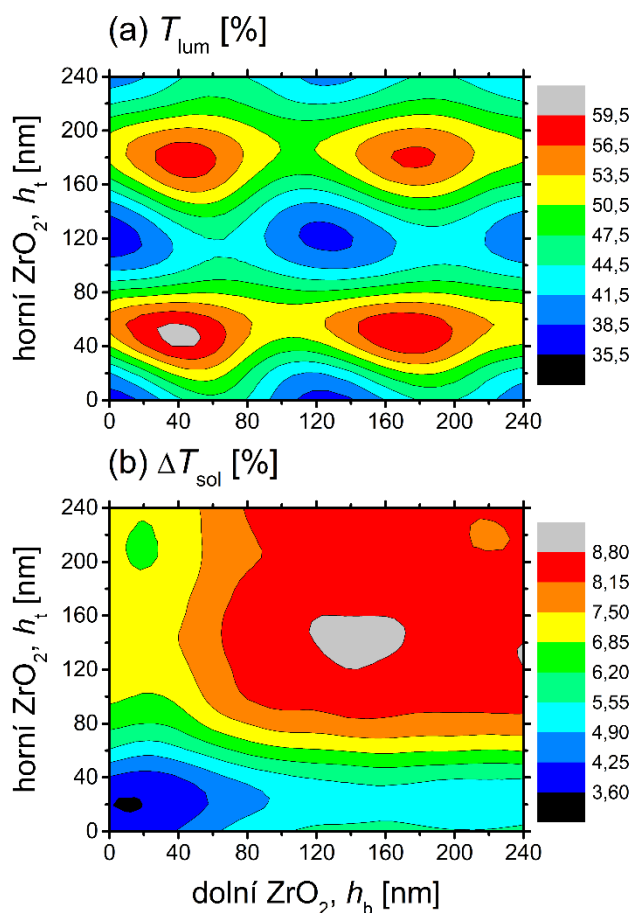
Z Fresnelových vzorců lze vyjádřit, že index lomu ideální antireflexní vrstvy s nulovou absorpcí záření ve viditelné a infračervené oblasti je přibližně roven geometrickému průměru indexů lomu dvou prostředí, které tuto vrstvu obklopují [65,I]. Index lomu naší připravené vrstvy VO₂ dopovaného wolframem naměřený pomocí elipsometrie, jenž byl použit pro tento model, je $n_{550} = 2,92$. Index lomu substrátu (sodnovápenatého skla) je 1,53 a index lomu vzduchu je 1. Snadno tedy můžeme vyjádřit ideální index lomu dolní antireflexní vrstvy jako $n_{550} = \sqrt{2,92 \cdot 1,53} = 2,11$ a ideální index lomu horní antireflexní vrstvy jako $n_{550} = \sqrt{2,92 \cdot 1,00} = 1,71$.

Vezmeme-li v úvahu téměř nulovou absorpci záření ve vrstvách ZrO₂ (extinkční koeficient $k_{550} < 10^{-3}$), jde o ideálního kandidáta pro materiál dolní antireflexní vrstvy. Jeho index lomu, naměřený pro vrstvy připravené na Katedře fyziky FAV je $n_{550} = 2,15$. Další výhodou ZrO₂ oproti jiným materiálům s podobným indexem lomu (např. Ta₂O₅) je jeho schopnost krystalizovat za nízkých teplot substrátu během depozice. Krystalický substrát

pak může sloužit jako strukturální šablona během depozic VO_2 a výrazně tak pomáhat jeho růstu a krystalizaci.

Přestože ideálním kandidátem z pohledu indexu lomu je například Al_2O_3 , byl v představovaném modelu jako materiál horní antireflexní vrstvy zvolen rovněž ZrO_2 . Nevýhoda méně vhodného (ale stále přijatelného) indexu lomu byla převážena výhodou významného zjednodušení procesu přípravy termochromického povlaku (stejný materiál pro obě antireflexní vrstvy). Další výhodou pro použití ZrO_2 jako horní antireflexní vrstvy je skutečnost, že se v praxi často používá jako ochranná vrstva [66].

Po určení materiálu antireflexních vrstev je pro dosažení co nejlepších optických vlastností termochromického povlaku potřeba následně optimalizovat jejich tloušťku. Na Obr. 4.9 můžeme vidět výpočty hodnot T_{lum} a ΔT_{sol} modelovaných povlaků s tloušťkou termochromické vrstvy 50 nm v závislosti na tloušťkách jednotlivých antireflexních vrstev.



Obr. 4.9 Vypočítané hodnoty T_{lum} a ΔT_{sol} modelovaných povlaků s tloušťkou termochromické vrstvy 50 nm v závislosti na tloušťkách jednotlivých antireflexních vrstev [1].

Z obrázku je patrné, že k dosažení co nejvyšší hodnoty T_{lum} je třeba zvolit tloušťky dolní antireflexní vrstvy h_b a horní antireflexní vrstvy h_t mírně vyšší než 40 nm (využití

interferenčního maxima prvního řádu), či přibližně 180 nm (využití interferenčního maxima druhého řádu).

Využití interferenčního maxima prvního řádu má dvě mírné výhody. První z nich je nepatrně vyšší hodnota T_{lum} . Druhou je pak větší šířka interferenčního maxima, která umožňuje dosáhnout vysokých hodnot T_{lum} i v případě mírné chyby v odhadu depoziční rychlosti ZrO_2 . Tyto dvě výhody v praxi vedou k časté preferenci interferenčního maxima prvního řádu. Z Obr. 4.9 je však patrné, že zatímco využití interferenčního maxima prvního řádu vede k velmi nízkým hodnotám ΔT_{sol} , využitím interferenčního maxima druhého řádu dosáhneme téměř maximálních hodnot ΔT_{sol} . Pro dosažení co nejlepší kombinace požadovaných vlastností termochromických povlaků je proto zásadní využití interferenčního maxima druhého řádu. Detailní popis modelu lze najít v [I].

5. Výsledky

V páté kapitole bude nejprve experimentálně ověřena správnost optického modelu popsaného v části 4.3. Následně bude optimalizována technika přípravy termochromických vrstev za účelem dosažení požadované teploty přechodu výsledných povlaků. V poslední části kapitoly bude technika přípravy termochromických povlaků dále modifikována s cílem dosáhnout přenositelnosti této depoziční techniky na velké depoziční zařízení umožňující přípravu termochromických povlaků na substráty o velkých plochách. Úplný závěr kapitoly pak bude patřit ukázce realizace tohoto přenosu.

5.1. Ověření správnosti optického modelu

Pro ověření správnosti uvedeného optického modelu, byla u třívrstvých povlaků $ZrO_2/V_{1-x}W_xO_2/ZrO_2$ experimentálně zkoumána zejména oblast v okolí interferenčního maxima druhého řádu viz Obr. 4.9. Výsledky dosažené v této části práce byly publikovány v [I].

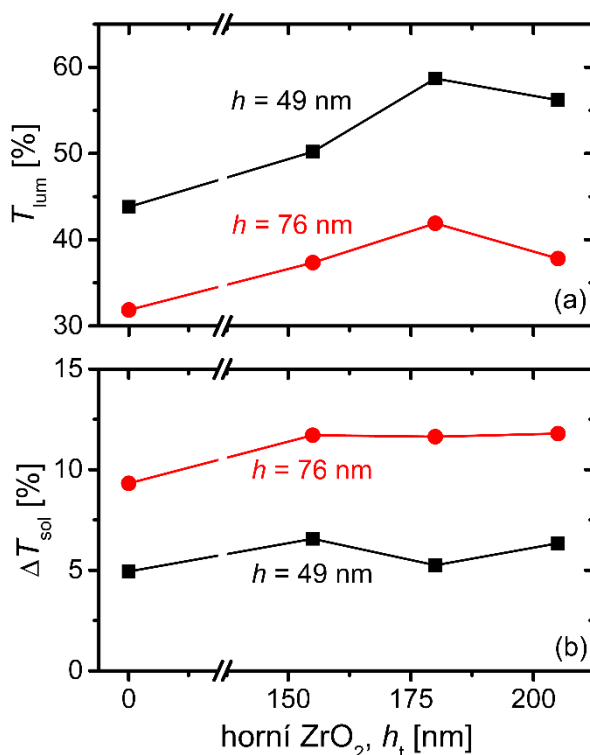
Termochromické vrstvy $V_{1-x}W_xO_2$ byly připraveny metodou reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového rozprašování vanadového terče současně s pulzním magnetronovým rozprašováním wolframového terče. Substrát měl během těchto depozic teplotu 330 °C. Zatímco pro argon byl nastaven fixní tok 60 sccm vedoucí na parciální tlak kyslíku $p_{ar} = 1$ Pa, tok kyslíku Φ_{ox} se střídavě měnil mezi hodnotami 0,6 a 1,5 sccm. Jako řídicí parametr určující délky pulzů toku kyslíku byla použita průměrná hodnota výbojového proudu během jedné periody zdroje napětí \bar{I}_d . Délka výbojového pulzu byla 50 μs , frekvence zdroje napětí 200 Hz (střída 1%) a průměrná hodnota hustoty výkonu během depozice $\langle S_d \rangle$ přibližně 13 Wcm^{-2} .

V případě wolframového terče byla délka výbojového pulzu 16 μs , frekvence zdroje napětí 5 kHz (střída 8%) a průměrná hodnota hustoty výkonu během depozice $\langle S_d \rangle$ přibližně 24 $mWcm^{-2}$. To vedlo k nahrazení $1,2 \pm 0,1$ % atomů vanadu atomy wolframu, což mělo za následek snížení teploty přechodu termochromických vrstev na 39 - 40 °C. Na přípravě těchto vrstev se disertant podílel ve spolupráci s Ing. Davidem Kolenatým, Ph.D.

Dolní i horní vrstvy ZrO_2 byly připraveny pomocí reaktivního magnetronového naprašování ze dvou zirkonových terčů (tloušťka 6 mm a průměr kruhové rozprašované plochy 100 mm) v „otráveném“ módu. Parciální tlak argonu byl 1 Pa a parciální tlak kyslíku 0,35 Pa. Během těchto depozic nebyl substrát vyhříván a jeho teplota byla nižší než 100 °C (mírně zvýšená teplota substrátu je způsobena dopadem atomů a iontů s vysokou

energií na jeho povrch). Magnetrony byly napájeny zdrojem střídavého napětí TruPlasma MF 3010 společnosti TRUMPF Huettinger. Průběh napětí měl tvar sinusoidy o frekvenci 85 kHz a průměrná hodnota hustoty výkonu během depozice byla $15,5 \text{ Wcm}^{-2}$. Více detailů lze nalézt v [67]. Přípravu těchto vrstev provedl na Katedře fyziky FAV Ing. Jiří Rezek, Ph.D.

Na Obr. 5.1 můžeme vidět závislost hodnot T_{lum} a ΔT_{sol} připravených termochromických povlaků na zvolené tloušťce horní antireflexní vrstvy. Zobrazeny jsou vlastnosti povlaků s tloušťkou h_b dolní antireflexní vrstvy 180 nm, tloušťkou h termochromické vrstvy 49 nm a 76 nm a tloušťkou h_t horní antireflexní vrstvy 0 nm, 155 nm, 180 nm a 205 nm. Z obrázku je patrné, že přítomnost obou antireflexních vrstev využívajících interferenčního maxima druhého řádu vede k současnému výraznému zvýšení hodnot T_{lum} a ΔT_{sol} . Nejvyšší hodnoty T_{lum} je dosaženo pro $h_t = 180 \text{ nm}$, což potvrzuje správnost optického modelu uvedeného v části 4.3.



Obr. 5.1 Závislost hodnot T_{lum} (a) a ΔT_{sol} (b) na tloušťce horní antireflexní h_t . Zobrazeny jsou vlastnosti povlaků s tloušťkou spodní antireflexní vrstvy 180 nm, tloušťkou termochromické vrstvy 49 nm a 76 nm a tloušťkou horní antireflexní vrstvy 0 nm, 155 nm, 180 nm a 205 nm [1].

Dvě různé tloušťky termochromické vrstvy byly použity pro demonstraci potřeby nalezení vhodného kompromisu při snaze dosáhnout co nejlepší kombinace vlastností termochromických povlaků. Zatímco tloušťka termochromické vrstvy $h = 49 \text{ nm}$ vedla k velmi vysoké hodnotě T_{lum} téměř 59% (58,9% pod a 58,5% nad teplotou přechodu)

a nižší hodnotě ΔT_{sol} přibližně 6%, použití větší tloušťky termochromické vrstvy $h = 76$ nm mělo za následek snížení hodnoty T_{lum} na přibližně 42% (43,9% pod a 40,0% nad teplotou přechodu) a významné zvýšení hodnoty ΔT_{sol} na téměř 12%. V obou případech však vykazují připravené povlaky $\text{ZrO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ výrazně vyšší hodnoty T_{lum} a ΔT_{sol} , než 30 nm tlustá vrstva čistého VO_2 (bez příměsí wolframu) připravená stejnou metodou viz část 2.1.3 ($T_{\text{lum}} = 40,3\%$, $\Delta T_{\text{sol}} = 2,3\%$).

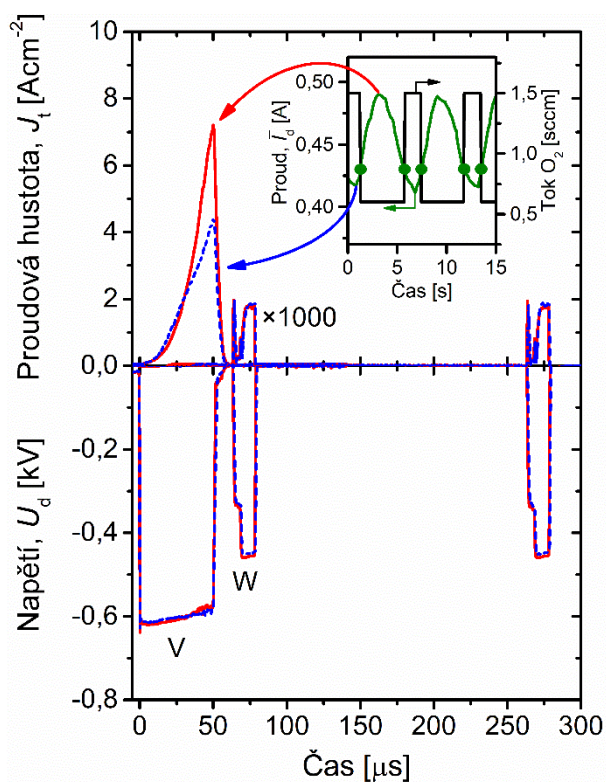
5.2. Termochromické povlaky s nízkou teplotou přechodu

Po ověření správnosti optického modelu a dosažení výrazně lepší kombinace hodnot T_{lum} a ΔT_{sol} u připravených termochromických povlaků bylo dalším cílem optimalizovat přípravu termochromických vrstev $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ tak, aby bylo dosaženo požadované teploty přechodu blízké 20 °C. Výsledky dosažené v této části práce byly publikovány v [II].

5.2.1. Příprava jednotlivých vrstev

Termochromické vrstvy $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ byly podobně jako v části 5.1 připraveny metodou reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového rozprašování vanadového terče současně s pulzním magnetronovým rozprašováním wolframového terče. Teplota substrátu byla během těchto depozic 330 °C. Parciální tlak kyslíku byl $p_{\text{ar}} = 1$ Pa (fixní tok 60 sccm) a tok kyslíku Φ_{ox} se střídavě měnil mezi hodnotami 0,6 a 1,5 sccm. Jako řídicí parametr určující délky pulzů toku kyslíku byla znovu použita průměrná hodnota výbojového proudu během jedné periody zdroje napětí \bar{I}_d . Kritická hodnota tohoto parametru byla nastavena na $(\bar{I}_d)_{\text{cr}} = 0,43$ A. Délka výbojového pulzu byla 50 μs , frekvence zdroje napětí 200 Hz (střída 1%), průměrná hodnota hustoty výkonu během depozice $\langle S_d \rangle = 12,9$ Wcm^{-2} a maximální hodnota hustoty výkonu během výbojového pulzu $(S_d)_{\text{max}} = 4,1$ kWcm^{-2} .

V případě wolframového terče byla délka výbojového pulzu 16 μs , frekvence zdroje napětí 5 kHz (střída 8%) a průměrná hodnota hustoty výkonu během depozice $\langle S_d \rangle = 33$ mWcm^{-2} . Výbojové charakteristiky na obou magnetronech jsou znázorněny na Obr. 5.2, kde můžeme rovněž vidět časový průběh nastavené hodnoty toku kyslíku určené aktuální hodnotou řídicího parametru \bar{I}_d . Na přípravě těchto vrstev se disertant podílel ve spolupráci s Ing. Davidem Kolenatým, Ph.D.

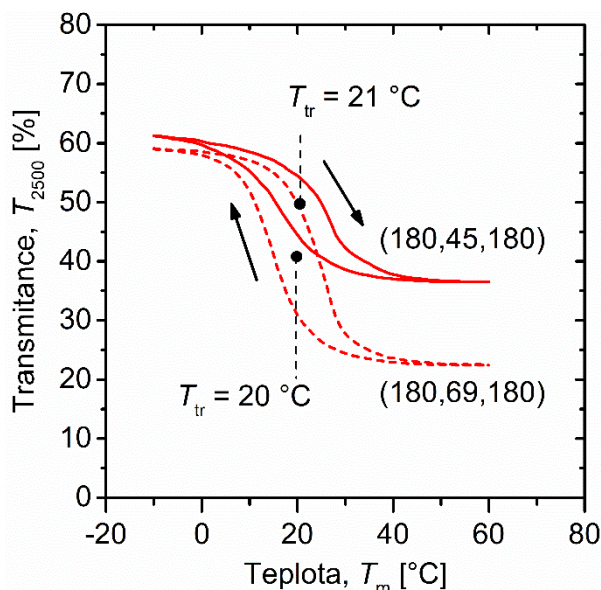


Obr. 5.2 Výbojové charakteristiky na obou magnetronech během depozic vrstev $V_{1-x}W_xO_2$ (v případě wolframového terče jsou hodnoty J_t pro přehlednost vynásobeny hodnotou 1000) a časový průběh nastavené hodnoty toku kyslíku určené aktuální hodnotou řídicího parametru [II].

Antireflexní vrstvy ZrO_2 byly připraveny stejným způsobem jako v části 5.1.

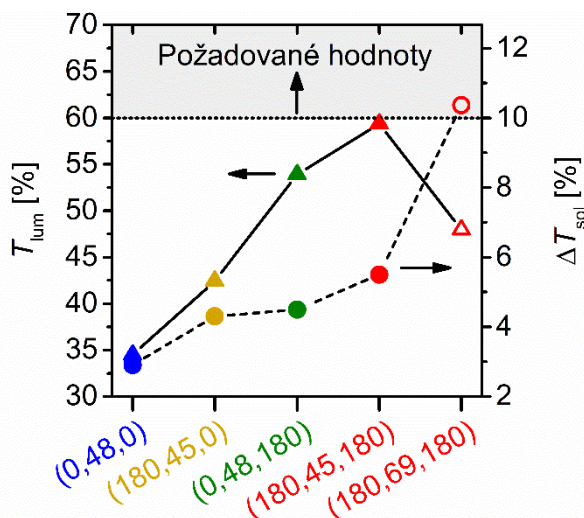
5.2.2. Vlastnosti termochromických povlaků

Použité nastavení depozičních parametrů vedlo k nahrazení $1,8 \pm 0,6$ % atomů vanadu v termochromických vrstvách atomy wolframu. Výsledkem pak byla teplota přechodu $20 - 21$ °C viz Obr. 5.3. Velmi důležité je, že použité dopování VO_2 wolframem nevedlo k negativnímu ovlivnění optických vlastností termochromických vrstev, jak tomu často bývá viz [27,68,69].

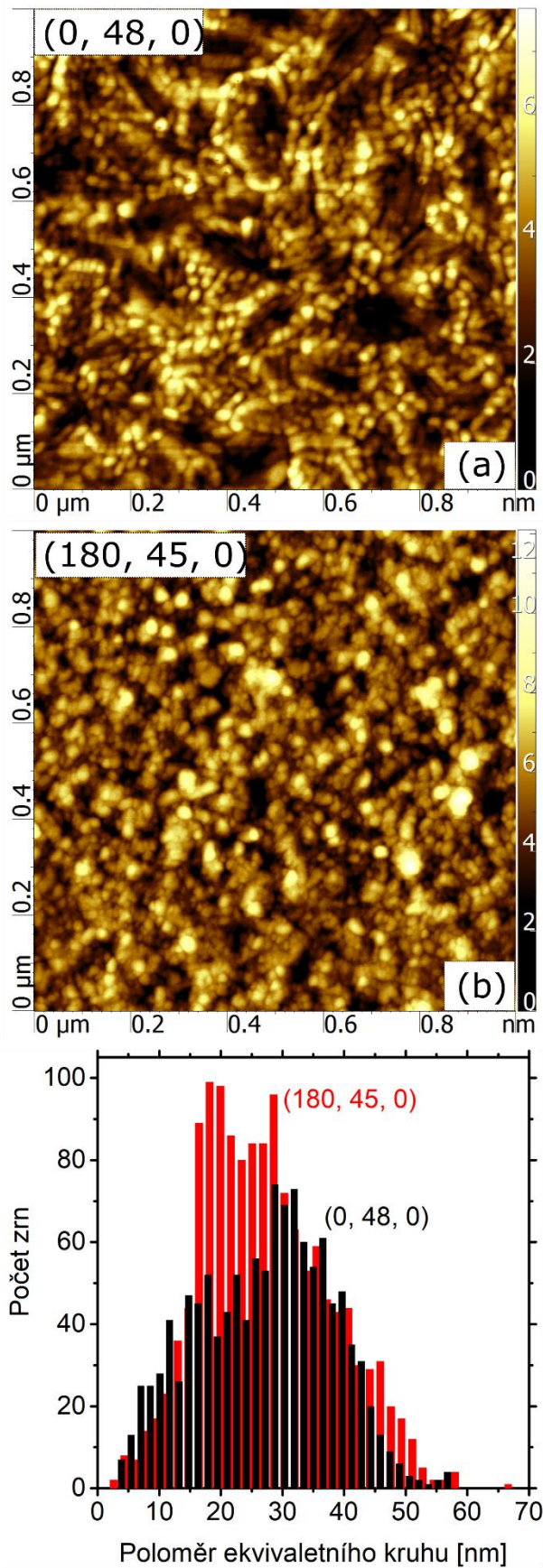


Obr. 5.3 Teplotní závislost transmittance elektromagnetického záření o vlnové délce 2500 nm připravených termochromických povlaků [II].

Dosažené hodnoty T_{lum} a ΔT_{sol} připravených termochromických povlaků a vliv obou antireflexních vrstev na tyto hodnoty jsou znázorněny na Obr. 5.4 a shrnuty v Tab. 1. Použitím pouze dolní antireflexní vrstvy (žluté symboly na Obr. 5.4) dosáhneme zvýšení obou hodnot T_{lum} a ΔT_{sol} oproti samostatné vrstvě $V_{0,982}W_{0,018}O_2$ (modré symboly). Další efekt použití dolní antireflexní vrstvy můžeme vidět na Obr. 5.5, na kterém je znázorněna morfologie povrchu $V_{0,982}W_{0,018}O_2$ vrstev bez horní antireflexní vrstvy.



Obr. 5.4 Porovnání hodnot T_{lum} a ΔT_{sol} připravených termochromických povlaků a vliv použitých antireflexních vrstev. Jednotlivé povlaky jsou označeny trojicí čísel (h_b, h, h_t) , kde h_b a h_t jsou tloušťky spodní a horní antireflexní vrstvy a h je tloušťka termochromické vrstvy [II].



Obr. 5.5 Morfologie povrchu termochromických vrstev $V_{0,982}W_{0,018}O_2$ připravených na (a) amorfním skle a (b) na spodní ZrO_2 vrstvě a (c) rozdělovací funkce horizontální velikosti krystalických zrn (aproximované poloměrem ekvivalentního kruhu) [II].

Ačkoliv představená metoda umožňuje přípravu krystalické termochromické vrstvy na amorfním sodnovápenatém skle, použití krystalické dolní vrstvy ZrO_2 výslednou krystalinitu vrstvy $V_{0,982}W_{0,018}O_2$ ještě zlepšuje. Zatímco krystalická zrna tvoří 80% zobrazeného povrchu vrstvy $V_{0,982}W_{0,018}O_2$ připravené přímo na skle (Obr. 5.5a), u termochromické vrstvy připravené na spodní ZrO_2 vrstvě tvoří krystalická zrna 94% jejího povrchu (Obr. 5.5b). Použití spodní antireflexní vrstvy má navíc za následek větší horizontální velikost krystalických zrn VO_2 (Obr. 5.5c).

Ještě výraznější antireflexní efekt než v případě použití pouze dolní vrstvy ZrO_2 můžeme pozorovat při použití pouze horní antireflexní vrstvy (zelené symboly na Obr. 5.4). Nejlepších výsledků pak (v souladu s představeným optickým modelem) dosáhneme využitím obou antireflexních vrstev zároveň (plné červené symboly).

Tab. 1 Porovnání termochromických vlastností připravených termochromických povlaků a vliv použitých antireflexních vrstev [II].

h_b [nm]	h [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} [%]
0	48	0	23	33,5	35,5	-2,0	34,6	31,7	2,9
180	45	0	20	41,8	43,1	-1,3	40,4	36,1	4,3
0	48	180	25	54,3	53,5	0,8	46,3	41,8	4,5
180	45	180	21	59,7	59,1	0,6	49,9	44,4	5,5
180	69	180	20	49,9	46,0	3,9	42,4	32,0	10,4

Porovnání plných a prázdných červených symbolů na Obr. 5.4 nám ukazuje vliv tloušťky termochromické vrstvy na vlastnosti připraveného povlaku. Zatímco povlak s tloušťkou termochromické vrstvy 45 nm vykazuje hodnotu T_{lum} téměř 60% a hodnotu $\Delta T_{sol} = 5,5\%$, povlak s tloušťkou termochromické vrstvy 69 nm vykazuje nižší hodnotu T_{lum} (49,9% pod a 46,0% nad teplotou přechodu) a vyšší hodnotu $\Delta T_{sol} = 10,4\%$.

Tab. 2 ukazuje porovnání vlastností termochromických povlaků, které je možné dohledat v literatuře, připravených na skle či PET fóliích, které mohou být následně na sklo aplikovány, a vykazujících nejlepší kombinace termochromických vlastností (uvažovány byly pouze povlaky s teplotou přechodu 40 °C a nižší). V tabulce jsou také uvedeny metody přípravy těchto povlaků.

Tab. 2 Srovnání vlastností a metod přípravy termochromických povlaků publikovaných v literatuře [II].

$(T_s)_{\max}$ [°C]	T_{tr} [°C]	$T_{lum}(T_{ms})$ [%]	$T_{lum}(T_{mm})$ [%]	ΔT_{sol} [%]	h [nm]	Metoda přípravy	Reference
Substráty: sodnovápenaté sklo, SiO ₂ *, křemenné sklo ⁺							
330	20	49,9	46,0	10,4	69	Magnetronové naprašování	Tato práce, část 5.2
330	21	59,7	59,1	5,5	45	Magnetronové naprašování	Tato práce, Část 5.2
330	40	43,9	40,0	11,6	76	Magnetronové naprašování	Tato práce, část 5.1
400	32	60,9	65,0	3,6	Nanočástice	Hydrotermální syntéza	[25]
450	29	61,8	61,0	5,2	100	Magnetronové naprašování	[26]
450	34	36,2	32,3	14,6	145	Magnetronové naprašování	[27]
450	38	45,2	39,0	12,8	150	Magnetronové naprašování	[68]
500*	28	44,6	45,7	6,9	100	sol-gel	[23]
600 ⁺	35	71,6	70,1	8,6	392	sol-gel	[70]
Substrát: PET fólie							
50	35	48,7	45,9	10,7	Nanočástice	Hydrotermální syntéza	[57]
100	36	56,0	-	12,7	Nanočástice	Hydrotermální syntéza	[71]

Povlaky V_{0,958}Tb_{0,031}W_{0,011}O₂ [25] byly připraveny na sodnovápenatém skle pomocí hydrotermální syntézy a následně vyhřáty po dobu 60 minut na 400 °C za účelem dosažení lepší adheze a krystalinity. Termochromická vrstva V_{0,872}Sr_{0,119}W_{0,009}O₂, která byla základem pro výsledný povlak V_{0,872}Sr_{0,119}W_{0,009}O₂/SnO₂ [26] byla deponována pomocí radiofrekvenčního magnetronového naprašování z kompozitního V-Sr-W terče ve směsi plynů argon-kyslík na substrát o teplotě 450 °C. Vrstvy V_{0,931}Fe_{0,069}O₂ [27] a V_{0,878}Fe_{0,092}Mg_{0,030}O₂ [68] byly připraveny pomocí stejnosměrného magnetronového naprašování z kompozitního V-Fe, respektive V-Fe-Mg, terče ve směsi plynů argon-kyslík na substrát o teplotě 60 °C s následným vyhřátím vzorků na 450 °C po dobu 30 minut. Vrstva V_{0,98}W_{0,02}O₂ [23] byla připravena na SiO₂ metodou sol-gel s následným výhřevem v NH₃ atmosféře na 500 °C po dobu 30 minut. Vrstva V_{0,99}W_{0,01}O₂ [70] byla připravena na křemenném skle metodou sol-gel a následně vyhřáta v argonové atmosféře na 600 °C po dobu 30 minut.

Termochromické materiály připravené na polyethylentereftalátových (PET) substrátech [57,71] byly syntetizovány a následně velmi pomalým procesem nanášeny na PET fólie pomocí komplexních hydrotermálních reakcí. Zde je třeba zmínit, že dopování VO₂ fluorem [57] i wolframem [71] za účelem snížení teploty přechodu vedlo k výraznému snížení hodnoty ΔT_{sol} (z 13,1% na 10,7% pro dopování fluorem a z 22,3% na 12,7% pro dopování wolframem).

Na základě porovnání výsledků z dostupné literatury můžeme říct, že námi připravené povlaky vykazují špičkovou kombinaci požadovaných vlastností (ideální T_{tr} a vysoké hodnoty T_{lum} a ΔT_{sol}). Velkou výhodou je navíc časově mnohem méně náročná metoda přípravy (zejména oproti dlouhým a komplikovaným chemickým procesům přípravy povlaků na PET substrátech [57,71]) a relativně nízká teplota substrátu během depozic.

5.3. Optimalizace procesu přípravy termochromických povlaků pro přenos na velké depoziční zařízení

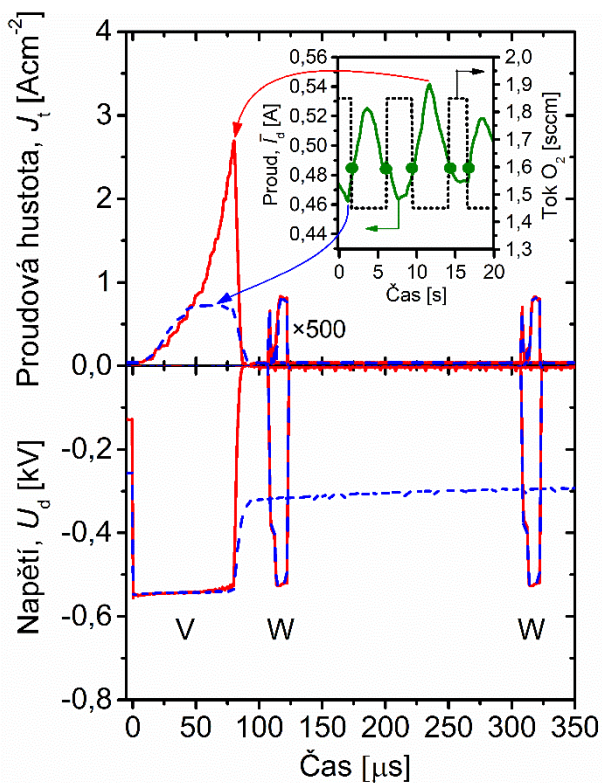
Po zvládnutí techniky přípravy vysoce kvalitních termochromických povlaků v laboratorních podmínkách na substráty o ploše v řádu jednotek centimetrů čtverečních bylo další výzvou modifikovat tuto techniku tak, aby ji bylo možné přenést na depoziční zařízení umožňující depozice na substráty o ploše v řádu metrů čtverečních. Zde je třeba zmínit, že termochromické povlaky na bázi VO₂ nejsou nikde na světě průmyslově vyráběny, ani se je zatím nepodařilo připravit na velkých plochách. Příslušné změny v technice přípravy jednotlivých vrstev budou představeny v částech 5.3.1 a 5.3.2. Výsledky dosažené v této části práce byly publikovány v [III,IV].

5.3.1. Příprava termochromických vrstev V_{1-x}W_xO₂

Výhodou vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování je jeho přenositelnost do průmyslových podmínek pouhou výměnou zdroje napětí v běžně využívaných průmyslových magnetronových depozičních zařízeních [72]. Depoziční podmínky použité v části 5.2, zejména vysoká maximální hodnota hustoty výkonu na vanadovém terči během výbojového pulzu $(S_d)_{\text{max}} = 4,1 \text{ kWcm}^{-2}$, kladou při přenosu techniky přípravy do depozičního zařízení s velkou plochou rozprašovaného terče poměrně vysoké požadavky na použitý zdroj napětí. Z toho důvodu byla disertantem provedena rozsáhlá studie procesu přípravy termochromických vrstev, jejíž cílem bylo hodnotu $(S_d)_{\text{max}}$ minimalizovat. Zde je nutno podotknout, že snížením hodnoty $(S_d)_{\text{max}}$ je snížena také energie částic dopadajících na substrát. Důsledkem toho je užší rozmezí nastavených

depozičních parametrů, při nichž je dosaženo růstu krystalického VO₂. Hledání takových parametrů bylo proto časově mnohem náročnější než v předchozích částech práce a k dosažení požadovaného výsledku bylo potřeba provést více než 100 depozic a následných analýz připravených vrstev. Výsledkem této studie byly následující depoziční podmínky.

Termochromické vrstvy V_{1-x}W_xO₂ byly stejně jako v předchozích případech připraveny metodou řízeného reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového rozprašování vanadového terče současně s pulzním magnetronovým rozprašováním wolframového terče. Výbojové charakteristiky na obou magnetronech a časový průběh hodnoty toku kyslíku určené aktuální hodnotou řídicího parametru \bar{I}_d jsou znázorněny na Obr. 5.6.



Obr. 5.6 Výbojové charakteristiky na obou magnetronech během optimalizovaných depozic vrstev V_{1-x}W_xO₂ (v případě wolframového terče jsou hodnoty J_t pro přehlednost vynásobeny hodnotou 500) a časový průběh hodnoty toku kyslíku určené aktuální hodnotou řídicího parametru [III].

Teplota substrátů byla během těchto depozic opět 330 °C. Parciální tlak argonu byl $p_{ar} = 1$ Pa (fixní tok 60 sccm) a tok kyslíku Φ_{ox} se střídavě měnil mezi hodnotami 1,45 a 1,85 sccm, což mělo za následek oscilaci parciálního tlaku kyslíku p_{ox} mezi hodnotami 0,02 – 0,05 Pa. Kritická hodnota řídicího parametru určujícího délky pulzů toku kyslíku byla nastavena na $(\bar{I}_d)_{cr} = 0,485$ A. Délka výbojového pulzu byla

tentokrát 80 μs a frekvence zdroje napětí 625 Hz (střída 5%). Zatímco průměrná hodnota hustoty výkonu během depozice byla podobná jako v části 5.2 ($\langle S_d \rangle = 13,5 \text{ Wcm}^{-2}$), použití vyšší střídy vedlo k téměř třikrát nižší maximální hodnotě hustoty výkonu během výbojového pulzu $(S_d)_{\text{max}} = 1,4 \text{ kWcm}^{-2}$.

V případě wolframového terče byla délka výbojového pulzu opět 16 μs , frekvence zdroje napětí 5 kHz (střída 8%) a průměrná hodnota hustoty výkonu během depozice $\langle S_d \rangle = 35 \text{ mWcm}^{-2}$. Výsledkem bylo nahrazení $1,6 \pm 0,6 \%$ atomů vanadu v termochromické vrstvě atomy wolframu.

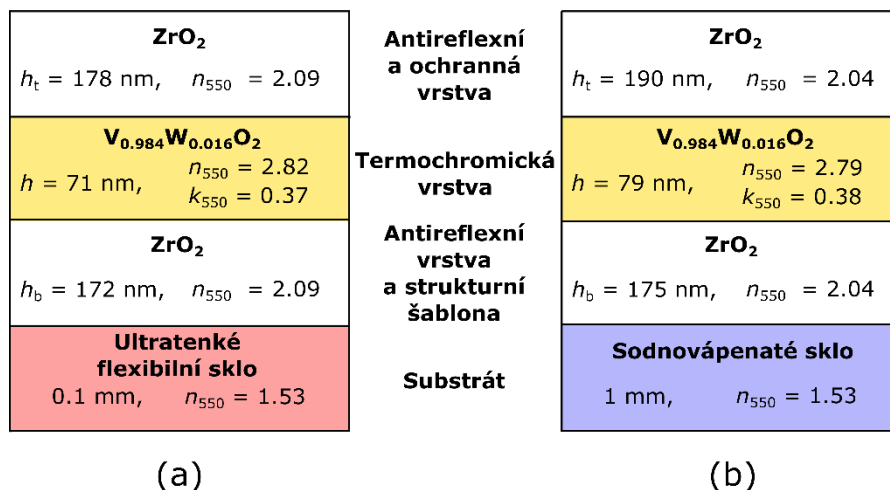
5.3.2. Příprava antireflexních vrstev ZrO_2

Další změnou oproti části 5.2 je metoda přípravy antireflexních vrstev ZrO_2 , které byly v tomto případě deponovány disertantem ve stejné depoziční komoře jako termochromické vrstvy. Díky tomu došlo k výraznému zkrácení celkové doby přípravy termochromických povlaků. Vzorok navíc nebyly mezi jednotlivými depozicemi vystaveny atmosféře, čímž se předešlo případné kontaminaci povrchů jednotlivých vrstev jinými prvky.

Dolní i horní antireflexní vrstvy ZrO_2 byly připraveny pomocí reaktivního pulzního magnetronového naprašování bez ohřevu substrátů ($T_s < 60 \text{ }^\circ\text{C}$) v „otráveném“ módu. Parciální tlak argonu byl 1 Pa ($\Phi_{\text{ar}} = 60 \text{ sccm}$) a parciální tlak kyslíku byl 0,12 Pa ($\Phi_{\text{ox}} = 9 \text{ sccm}$). Nevyvážený magnetron byl vybaven zirkonovým terčem o čistotě 99,9%, tloušťce 6 mm a průměru rozprašované kruhové plochy 50 mm a byl napájen zdrojem asymetrického bipolárního pulzního stejnosměrného napětí TruPlasma Bipolar 4010 společnosti TRUMPF Huettinger. Délka výbojového pulzu byla 6,25 μs , frekvence zdroje napětí 80 kHz (střída 50%) a průměrná hodnota hustoty výkonu během depozice $\langle S_d \rangle = 12,6 \text{ Wcm}^{-2}$. Po záporném pulzu napětí bylo na magnetron automaticky přivedeno kladné napětí o velikosti přibližně 10% absolutní hodnoty záporného napětí v první části. Díky tomu byly ionty deponovaného materiálu urychlovány směrem k substrátu, čímž docházelo k denzifikaci a lepší krystalizaci rostoucích vrstev.

5.3.3. Design termochromických povlaků

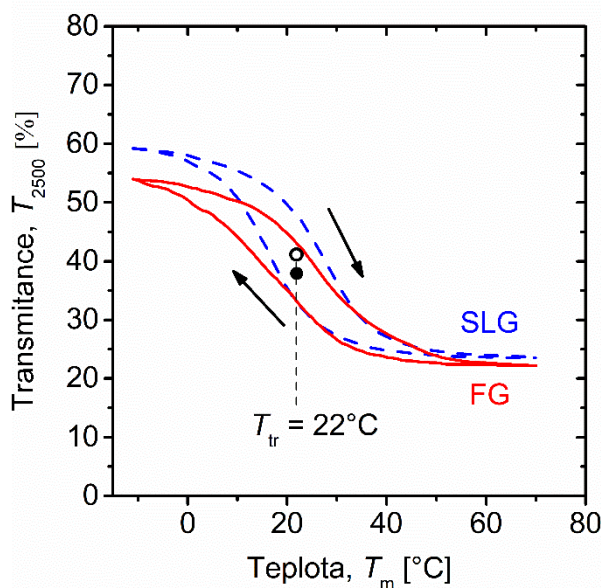
Jako substrát bylo kromě sodnovápenatého skla (tloušťka 1 mm) zároveň použito také ultratenké flexibilní sklo (tloušťka 0,1 mm), které je považováno za mimořádně perspektivní pro depozice vrstev, včetně termochromických na bázi VO_2 , pomocí metody roll-to-roll (viz část 2.6). Výsledný design připravených třívrstevých termochromických povlaků je znázorněn na Obr. 5.7.



Obr. 5.7 Design připravených třívrstevých termochromických povlaků [III].

5.3.4. Teplota přechodu

Na Obr. 5.8 můžeme vidět teplotní závislost transmittance elektromagnetického záření o vlnové délce 2500 nm termochromických povlaků připravených na sodnovápenatém skle a na ultratenkém flexibilním skle. Nahrazení $1,6 \pm 0,6$ % atomů vanadu v termochromické vrstvě atomy wolframu vedlo v obou případech ke snížení teploty přechodu na 22 °C.



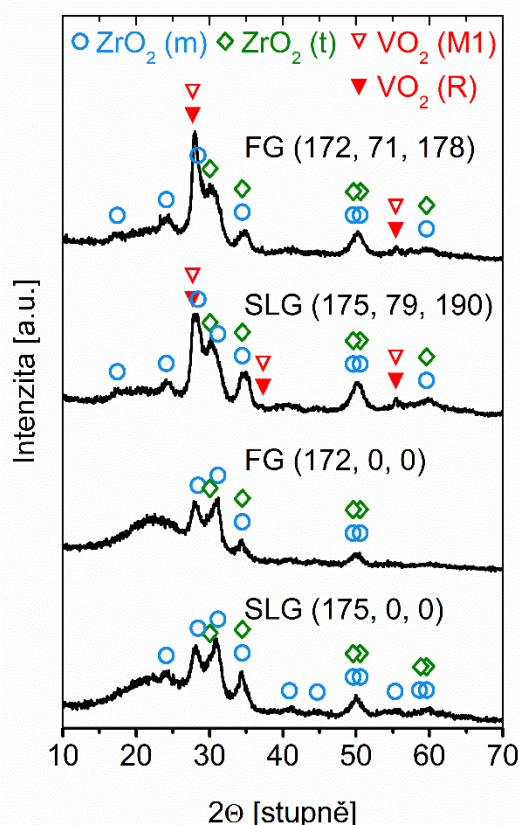
Obr. 5.8 Teplotní závislost transmittance elektromagnetického záření o vlnové délce 2500 nm termochromických povlaků připravených na sodnovápenatém skle (modré křivky) a na ultratenkém flexibilním skle (červené křivky)[III].

5.3.5. Fázové složení a mikrostruktura povlaků

Krystalová struktura dolních antireflexních vrstev a kompletních třívrstevých termochromických povlaků je znázorněna na Obr. 5.9. Jak můžeme vidět, obě dolní

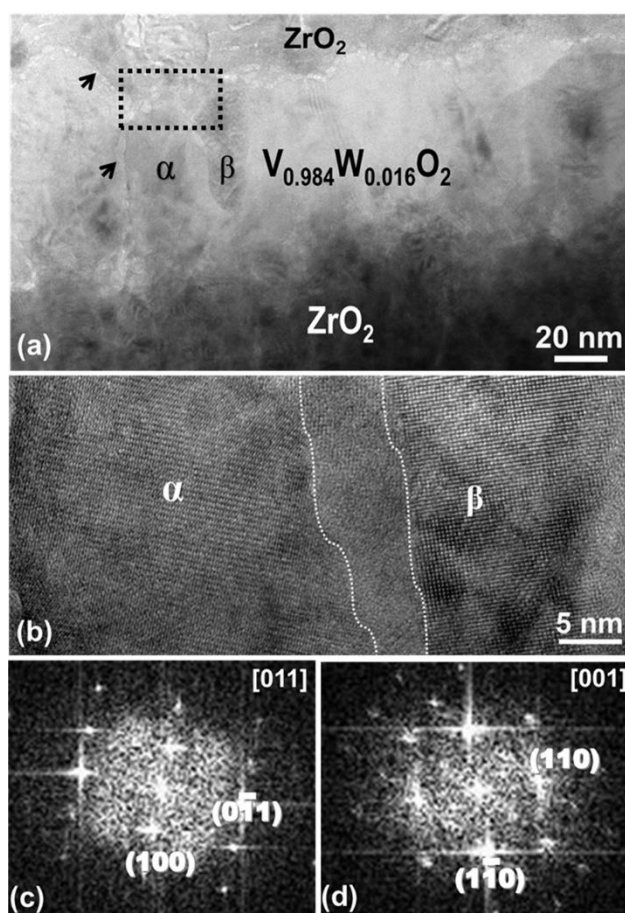
antireflexní vrstvy jsou tvořeny především monoklinickými krystaly ZrO_2 (PDF#04-013-6875 [73]) s přispěním tetragonálních krystalů ZrO_2 (PDF#01-081-1544 [73]). Díky své krystalinitě hrají tyto dolní vrstvy ZrO_2 důležitou roli strukturální šablony během depozic termochromických vrstev.

V případě vrstev $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ jsou všechny identifikované difrakční píky buď nízkoteplotní termochromické fáze $VO_2(M1)$ (PDF#04-003-2035 [73]) nebo vysokoteplotní termochromické fáze $VO_2(R)$ (PDF#01-073-2362 [73]). Tyto dvě fáze je těžké rozlišit (viz např. pozice nejsilnějšího difrakčního píku přibližně $2\theta = 27,8^\circ$, která odpovídá teoretické pozici $2\theta = 27,80^\circ$ pro roviny (011) fáze $VO_2(M1)$, ale i $2\theta = 27,91^\circ$ pro roviny (110) fáze $VO_2(R)$). Uvážíme-li blízkost teploty měření $25^\circ C$ a teploty přechodu $T_{tr} = 22^\circ C$, lze konstatovat, že ve vrstvě $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ jsou současně přítomny obě termochromické fáze. Žádné nežádoucí fáze VO_x nebyly detekovány. Zobrazené difraktogramy navíc nevykazují žádný zřetelný rozdíl mezi povlaky připravenými na sodnovápenatém a ultratenkém flexibilním skle.



Obr. 5.9 Difraktogramy termochromických povlaků ZrO_2 (172 nm)/ $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ (71 nm)/ ZrO_2 (175 nm) na ultratenkém flexibilním skle a ZrO_2 (175 nm)/ $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ (79 nm)/ ZrO_2 (190 nm) na sodnovápenatém skle a odpovídajících spodních ZrO_2 vrstev naměřené při teplotě $25^\circ C$ [III].

Na Obr. 5.10a je znázorněn TEM snímek průřezu termochromické vrstvy $V_{0,984}W_{0,016}O_2$, která je součástí povlaku připraveného na ultratenkém flexibilním skle. Tato vrstva se skládá z těsně uspořádaných vertikálně orientovaných nanosloupců. Většina nanosloupců má strukturu tvořenou jedním krystalem a bezprostředně navazuje na dolní i horní ZrO_2 vrstvu. Výška těchto nanosloupců je přibližně 70 nm (a je tedy rovna tloušťce $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ vrstvy) a horizontální rozměr těchto sloupců je přibližně 15 nm až 40 nm. Na Obr. 5.10a jsou šipkami znázorněny přibližně 2 nm - 4 nm široké amorfnní nanodomény, které se zformovaly na rozhraní mezi jednotlivými zrny $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ a na rozhraních mezi $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ vrstvou a vrstvami ZrO_2 .

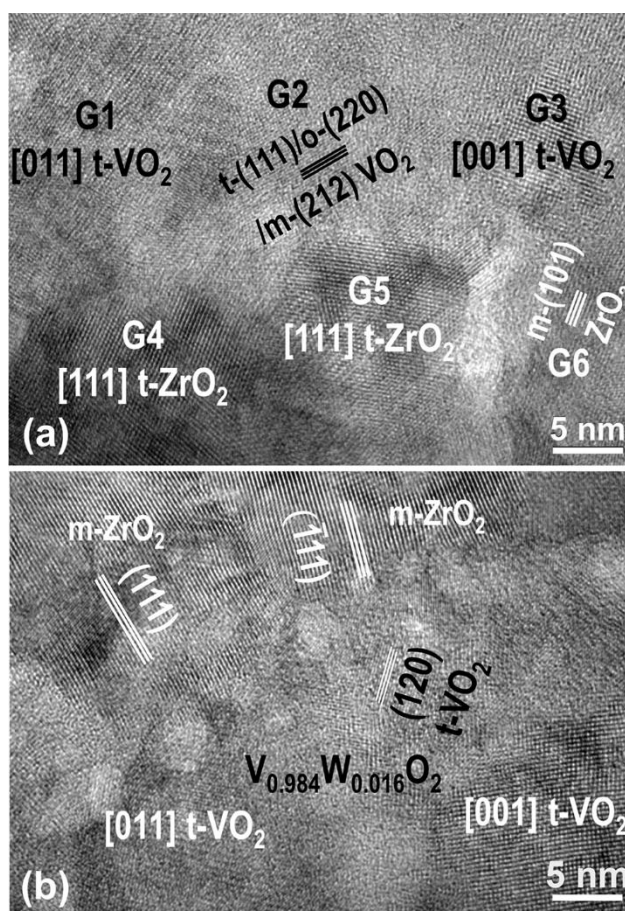


Obr. 5.10 TEM snímek termochromické vrstvy $V_{0,984}W_{0,016}O_2$, která je součástí povlaku připraveného na ultratenkém flexibilním skle (a), HRTEM snímek oblasti zahrnující zrna α a β (viz (a)) a FFT krystalických zrn α (c) a β (d) [IV].

Na Obr. 5.10b je zobrazen HRTEM snímek oblasti zahrnující zrna α a β z Obr. 5.10a, kde můžeme vidět atomovou strukturu tetragonálního $VO_2(R)$ ve dvou různých krystalografických orientacích a amorfnní strukturu nanodomény mezi těmito dvěma zrny. Na Obr. 5.10c je znázorněna FFT zrna α ukazující difrakční obrazec

tetragonálního $\text{VO}_2(\text{R})$ podél osy $[011]$ a FFT zrna β na Obr. 5.10d představuje difrakční obrazec tetragonálního $\text{VO}_2(\text{R})$ podél osy $[001]$.

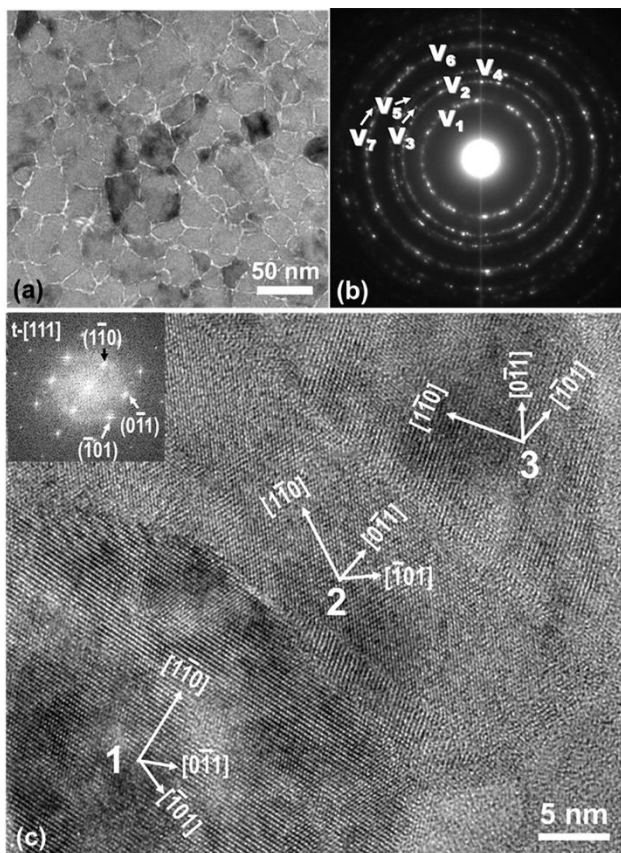
Na Obr. 5.11a je na HRTEM snímku znázorněno rozhraní mezi dolní ZrO_2 vrstvou a vrstvou $\text{V}_{0,984}\text{W}_{0,016}\text{O}_2$. Krystalická zrna termochromické vrstvy $G1$, $G2$ a $G3$ bezprostředně navazují na ZrO_2 zrna $G4$, $G5$, respektive $G6$. Na tomto rozhraní je ve srovnání s rozhraním mezi vrstvou $\text{V}_{0,984}\text{W}_{0,016}\text{O}_2$ a horní ZrO_2 vrstvou (viz HRTEM snímek na Obr. 5.11b) přítomno mnohem nižší množství amorfních nanodomén.



Obr. 5.11 HRTEM snímky rozhraní dolní antireflexní a termochromické vrstvy (a) a rozhraní termochromické a horní antireflexní vrstvy (b) [IV].

Na Obr. 5.12a můžeme vidět TEM snímek pořízený v rovině vrstvy $\text{V}_{0,984}\text{W}_{0,016}\text{O}_2$ znázorňující rovnoměrnou strukturu této vrstvy. Okolo většiny VO_2 zrn můžeme pozorovat přibližně 1 nm - 2 nm tlusté amorfní rozhraní. Světlá barva těchto rozhraní je důsledkem nižší hustoty materiálu. Průměr zrn se pohybuje mezi přibližně 10 nm a 50 nm, přičemž většina z nich má průměr zhruba 20 nm – 30 nm. To je v souladu s výsledky prezentovanými v části 5.2 viz Obr. 5.5. Na základě Obr. 5.10, Obr. 5.11 a Obr. 5.12a tedy

můžeme říct, že $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ vrstva je tvořena VO_2 zrny, jež jsou propojena amorfními rozhraními.

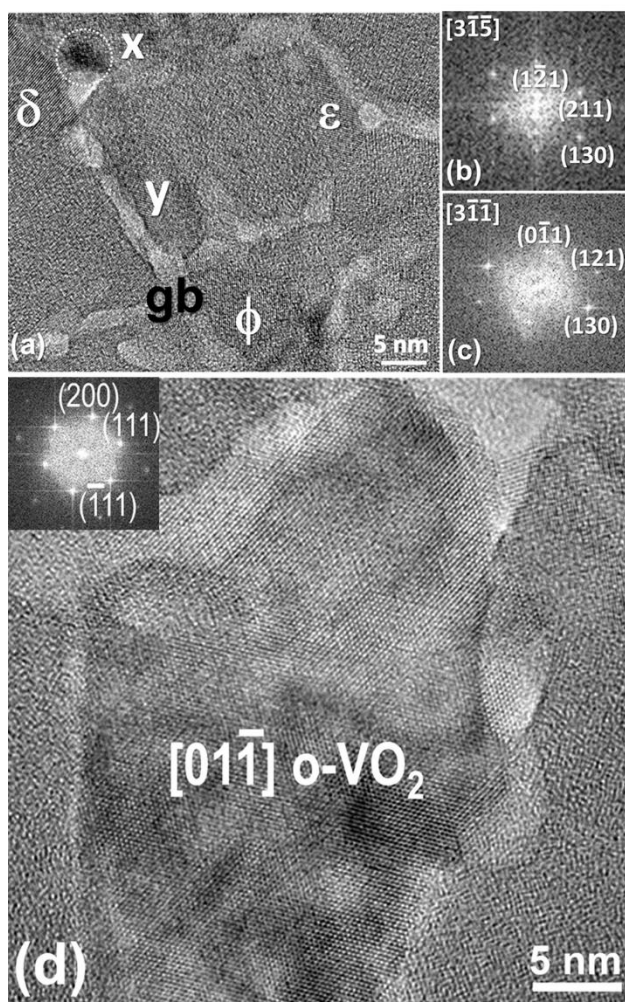


Obr. 5.12 TEM snímek pořízený v rovině vrstvy $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ (a), SAED snímek (b) pořízený z oblasti (a) a HRTEM snímek tří krystalových zrn (c) [IV].

Obr. 5.12b představuje SAED snímek pořízený z $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ vrstvy na Obr. 5.12a. Výrazné difrakční kruhy V_1 , V_2 , V_4 a V_6 mohou být označeny jako (110), (011), (111) a (121) termochromického $VO_2(R)$ a méně výrazné kruhy V_3 , V_5 a V_7 jako (020), (120) a (220) $VO_2(R)$. Mezirovinné vzdálenosti a intenzity difrakčních kruhů na Obr. 5.12b jsou v téměř dokonalém souladu s tabulkovými hodnotami pro $VO_2(R)$ viz [73]. Mezirovinné vzdálenosti difrakčních kruhů $V_1 - V_7$ také přibližně odpovídají některým tabulkovým hodnotám pro monoklinický a ortorombický VO_2 . Výsledky z Obr. 5.10b-d a Obr. 5.12b ukazují, že dominantní strukturou $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ je požadovaná termochromická fáze (kombinace tetragonální a monoklinické fáze, přičemž při dále zmíněné zvýšené teplotě měření je přítomna zejména tetragonální fáze) s možnou malou přítomností netermochromické ortorombické fáze. Zde je nutno připomenout, že během měření je vzorek po několik minut vystaven působení svazku elektronů s vysokou energií (až 300 keV), přičemž dojde k jeho zahřátí nad relativně nízkou teplotu přechodu $T_{tr} = 22$ °C.

Na Obr. 5.12c můžeme vidět HRTEM snímek oblasti vrstvy $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ zahrnující tři různá krystalická zrna, identifikovaná pomocí FFT jako $VO_2(R)$. Podobrázek Obr. 5.12c ukazuje FFT vypočítanou ze zrna 1 ve směru osy $[111]$. FFT zrn 2 a 3 vykazují stejnou strukturu, pouze pootočenou kolem osy $[111]$ o různé úhly.

Na Obr. 5.13a je znázorněn další reprezentativní HRTEM snímek pořízený v rovině vrstvy $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ ukazující několik zrn a amorfni rozhraní mezi nimi o šířce přibližně 2 nm. Na Obr. 5.13b pak můžeme vidět FFT snímku zrna x podél osy $[3\bar{1}5]$ a na Obr. 5.13c FFT snímku zrna y podél osy $[3\bar{1}\bar{1}]$. Obě tato zrna byla identifikována jako tetragonální $VO_2(R)$. Na Obr. 5.13d je pak zobrazen HRTEM snímek další oblasti obsahující krystalické zrno identifikované pomocí FFT (viz podobrázek) jako ortorombické VO_2 .



Obr. 5.13 HRTEM snímek pořízený v rovině vrstvy $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ (a), FFT snímku zrna x (b) a zrna y (c) a HRTEM snímek zrna ortorombického VO_2 [IV].

Ze zkoumání mikrostruktury připravených termochromických vrstev vyplývá, že většina přítomných krystalů vykazuje tetragonální fázi $VO_2(R)$ s výskytem velmi malého

množství zrn s ortorombickou fází. Nepřítomnost (či přítomnost velmi malého počtu) zrn monoklinické fáze VO₂ je dána výše zmíněným zvýšením teploty vzorku během měření.

Netermochromická ortorombická fáze VO₂ je metastabilní fáze, která při zahřátí na 350 °C nevratně přechází na tetragonální fázi VO₂(R). V našem případě, kdy je teplota substrátu během depozice pouze $T_s = 330$ °C, může při jejím formování hrát roli použité dopování VO₂ wolframem. V literatuře byl pozorován vznik této fáze v důsledku dopování VO₂ iridiem [74].

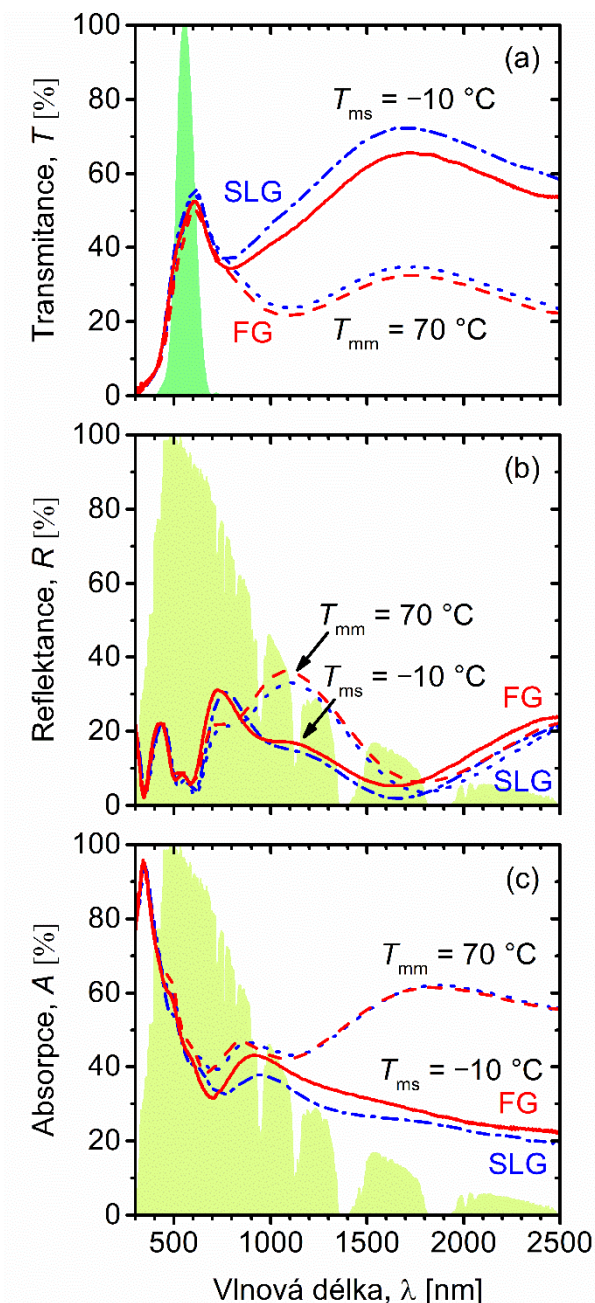
5.3.6. Optické vlastnosti připravených povlaků

Na Obr. 5.14 je znázorněna spektrální transmitance, reflektance a absorpce termochromických povlaků připravených na ultratenkém flexibilním skle (FG) a sodnovápenatém skle (SLG). Příslušné integrální hodnoty jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3 Termochromické vlastnosti povlaků ZrO₂/V_{0,984}W_{0,016}O₂/ZrO₂ připravených na ultratenkém flexibilním skle (FG) a sodnovápenatém skle (SLG) [IV].

Substrát	$T_{lum}(T_{ms})$ [%]	$T_{lum}(T_{mm})$ [%]	ΔT_{lum} [%]	$T_{sol}(T_{ms})$ [%]	$T_{sol}(T_{mm})$ [%]	ΔT_{sol} [%]
FG	45,7	42,2	3,5	39,6	30,0	9,6
SLG	48,6	45,5	3,1	43,1	32,4	10,7
Substrát	$R_{lum}(T_{ms})$ [%]	$R_{lum}(T_{mm})$ [%]	ΔR_{lum} [%]	$R_{sol}(T_{ms})$ [%]	$R_{sol}(T_{mm})$ [%]	ΔR_{sol} [%]
FG	8,2	8,3	-0,1	16,6	18,9	-2,3
SLG	6,4	7,1	-0,7	15,1	16,9	-1,8
Substrát	$A_{lum}(T_{ms})$ [%]	$A_{lum}(T_{mm})$ [%]	ΔA_{lum} [%]	$A_{sol}(T_{ms})$ [%]	$A_{sol}(T_{mm})$ [%]	ΔA_{sol} [%]
FG	46,1	49,5	-3,4	43,8	51,1	-7,3
SLG	45,0	47,4	-2,4	41,8	50,7	-8,9

Na Obr. 5.14a můžeme vidět požadovaný termochromický efekt. Povlaky vykazují velký rozdíl v optické transmitanci v blízké infračervené oblasti, kde je stále poměrně vysoká hodnota φ_{sol} (viz výpočet hodnoty ΔT_{sol} v části 2.1.3) zatímco změna transmitance ve viditelné oblasti je minimální (viz hodnoty ΔT_{lum}), což dává termochromickým povlakům velkou výhodu oproti povlakům elektrochromickým. Obr. 5.14b ukazuje efektivitu použitých antireflexních vrstev. Reflektance elektromagnetického záření je téměř nulová pro vlnovou délku přibližně 550 nm (viz nízké hodnoty R_{lum} díky interferenčnímu maximu druhého řádu zaručujícímu vysoké hodnoty T_{lum}) a pro vlnovou délku přibližně 1650 nm (interferenční maximum prvního řádu zaručující vyšší hodnotu ΔT_{sol}), přičemž poloha interferenčních maxim transmitance odpovídá poloze interferenčních minim reflektance.



Obr. 5.14 Spektrální transmittance T , reflektance R a absorpce A povlaků $\text{ZrO}_2/\text{V}_{0,984}\text{W}_{0,016}\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ připravených na ultratenkém flexibilním skle (FG) a sodnovápenatém skle (SLG) [III].

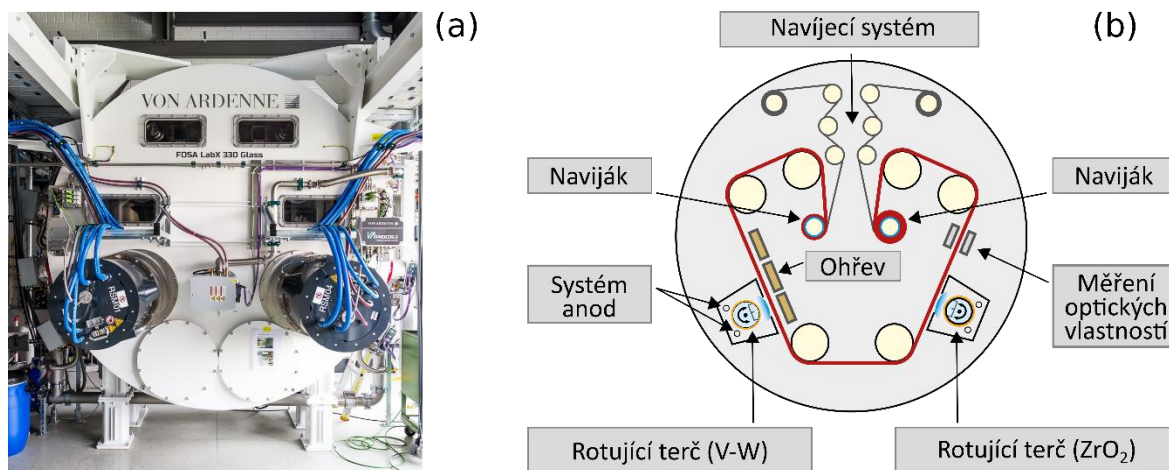
Termochromické povlaky připravené na sodnovápenatém skle dosahují hodnot T_{lum} téměř 50% a ΔT_{sol} více než 10%. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s výsledky dosaženými v části 5.2. Naměřené hodnoty transmittance povlaku připraveného na ultratenkém flexibilním skle jsou mírně nižší než v případě sodnovápenatého skla (viz Obr. 5.14a). Tuto skutečnost nelze vysvětlit žádnou ze změřených vlastností připravených povlaků. Jde o důsledek spektrofotometrického měření. Pro zajištění homogenního rozložení teploty měřeného vzorku bylo ultratenké flexibilní sklo s termochromickým povlakem během

měření přiloženo k 1 mm tlustému sodnovápenatému sklu. Mezi flexibilním a sodnovápenatým sklem pak vznikla velmi tenká vzduchová vrstva, která měla za následek zkreslení naměřených hodnot. Optický model, který bere tuto vzduchovou vrstvu v úvahu, ukázal, že naměřená hodnota T_{lum} může být kvůli přítomnosti této vrstvy přibližně o 4% nižší. V případě ΔT_{sol} je tento efekt slabší (transmitance se sníží pod i nad přechodovou teplotou).

Obr. 5.14 a Tab. 3 navíc ukazují, jak je změna v transmitanci rozložena mezi změny v reflektanci a absorpci. Hodnota ΔT_{sol} přibližně 10% odpovídá hodnotám ΔR_{sol} přibližně 2% (v souladu s efektivitou antireflexních vrstev) a ΔA_{sol} přibližně 8%.

5.3.7. Přenos depoziční techniky na velké depoziční zařízení

Nově nalezené depoziční podmínky, popsané v částech 5.3.1 a 5.3.2, byly základem přenosu metody přípravy termochromických povlaků z laboratorních podmínek na velké poloprůmyslové depoziční zařízení FOSA LabX 330 Glass společnosti Von Ardenne (jehož fotografii a schéma můžeme vidět na Obr. 5.15), umožňující pomocí metody roll-to-roll depozice na ultratenké flexibilní sklo o ploše v řádu jednotek metrů čtverečních. Přenos proběhl ve spolupráci s Fraunhoferovým institutem FEP v Drážďanech. Disertant provedl depozice vrstev v laboratořích ZČU a měření termochromických povlaků připravených na obou pracovištích.



Obr. 5.15 Fotografie (a) a schéma (b) depozičního zařízení ve Fraunhoferově institutu FEP v Drážďanech. Převzato a přeloženo z [75].

Porovnání depozičních aparatur použitých na Západočeské univerzitě v Plzni a na Fraunhoferově institutu FEP v Drážďanech je shrnuto v Tab. 4. V Tab. 5 je pak porovnání příslušných výbojových charakteristik.

Tab. 4 Porovnání depozičních aparatur použitých na Západočeské univerzitě v Plzni (ZČU) a na Fraunhoferově institutu FEP v Drážďanech (FEP), d je průměr a l je délka. Převzato a přeloženo z [75].

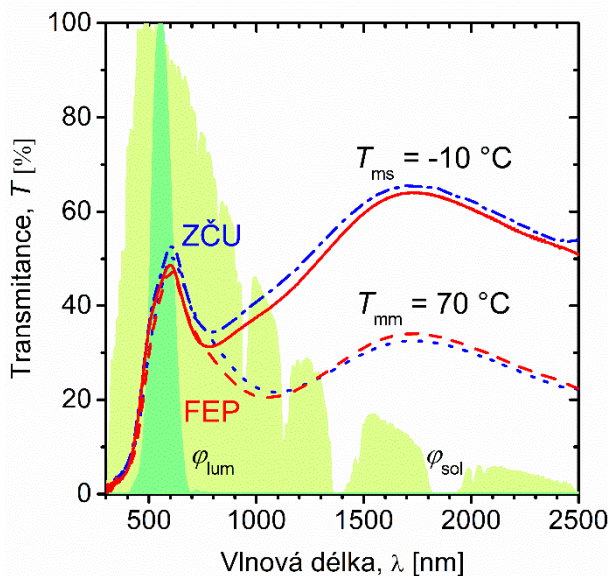
	Laboratorní zařízení (ZČU)	Zařízení roll-to-roll (FEP)
Rozměry vakuové komory	$d = 560 \text{ mm}, l = 430 \text{ mm}$	$d = 2760 \text{ mm}, l = 1170 \text{ mm}$
Terče	Rovinné V, W a Zr ($d = 50 \text{ mm}$)	Rotující válcový V dopovaný W (1.5 at.%) ($d = 139 \text{ mm}, l = 665 \text{ mm}$) a ZrO ₂ ($d = 139 \text{ mm}, l = 679 \text{ mm}$)
Substrát	Obdélník ($25 \times 50 \text{ mm}^2$) připevněný na rotujícím (20 rmp) držáku	Navíječící se role ($300 \times 20\,000 \text{ mm}^2$)
Vzdálenost terč-substrát	145 mm	90 mm

Tab. 5 Porovnání výbojových charakteristik během depozic na Západočeské univerzitě v Plzni (ZČU) a na Fraunhoferově institutu FEP v Drážďanech (FEP). P_{av} je průměrný výkon na terči během depozice, P_{max} je maximální výkon na terči během výbojového pulzu, t_{on} je délka výbojového pulzu, f_r je frekvence zdroje napětí ($f_r = 1/T_p$, kde T_p je perioda výbojového pulzu), t_{on}/T_p je střída, p_{ar} je parciální tlak argonu, p_{ox} je parciální tlak kyslíku, Φ_{ar} je tok argonu a Φ_{ox} je tok kyslíku. Převzato a přeloženo z [75].

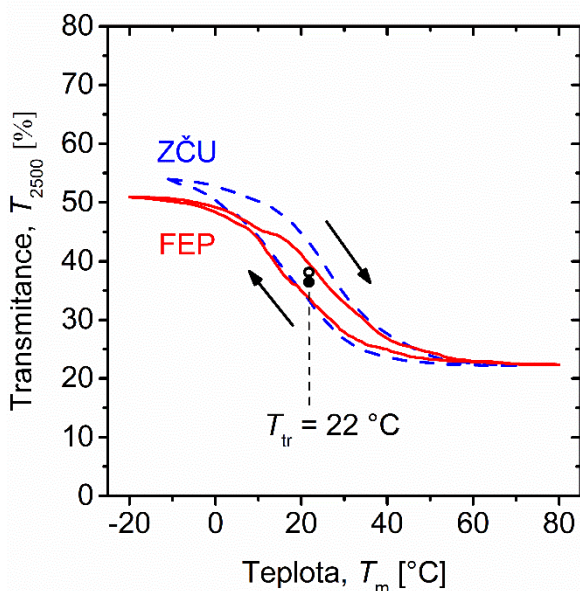
Zařízení	Terč	P_{av} [kW]	P_{max} [kW]	t_{on} (μs)	f_r [Hz]	t_{on}/T_p [%]	p_{ar} [Pa]	p_{ox} [Pa]	Φ_{ar} [sccm]	Φ_{ox} [sccm]
ZČU	V	0,27	27,49	80	625	5,00	1,00	0,02- 0,05	60	1,45- 1,85
	W	$0,69 \cdot 10^{-3}$	$16,02 \cdot 10^{-3}$	16	5000	8,00	1,00	0,02- 0,05	60	1,45- 1,85
FEP	V-W	6,00	289,70	70	750	5,25	0,20	0,00- 0,20	250	0-50

Úspěšný přenos metody přípravy na poloprůmyslové depoziční zařízení je demonstrován porovnáním termochromických vlastností třívrstevných povlaků připravených na depozičním zařízení roll-to-roll (při teplotě substrátu $T_s = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ a průměrné hodnotě hustoty výkonu během depozice přibližně 10 Wcm^{-2}) a na laboratorním zařízení (při teplotě substrátu $T_s = 330 \text{ }^\circ\text{C}$ a průměrné hodnotě hustoty výkonu během depozice přibližně 14 Wcm^{-2}). Porovnání spektrálních transmitancí a teplot přechodu můžeme vidět

na Obr. 5.16, resp. Obr. 5.17.. Srovnání příslušných integrálních hodnot je uvedeno v Tab. 6.



Obr. 5.16 Porovnání spektrálních trasmitancí termochromických povlaků ZrO_2 (167 nm)/ $V_{1-x}W_xO_2$ (69 nm)/ ZrO_2 (167 nm) připraveného v depozičním zařízení roll-to-roll (FEP) a ZrO_2 (178 nm)/ $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ (71 nm)/ ZrO_2 (172 nm) připraveného v laboratorním zařízení (ZČU). Oba povlaky jsou deponované na ultratenkém flexibilním skle.



Obr. 5.17 Porovnání teplot přechodu termochromických povlaků ZrO_2 (167 nm)/ $V_{1-x}W_xO_2$ (69 nm)/ ZrO_2 (167 nm) připraveného v depozičním zařízení roll-to-roll (FEP) a ZrO_2 (178 nm)/ $V_{0,984}W_{0,016}O_2$ (71 nm)/ ZrO_2 (172 nm) připraveného v laboratorním zařízení (ZČU). Oba povlaky jsou deponované na ultratenkém flexibilním skle.

Tab. 6 Termochromické vlastnosti třívrstevných povlaků ZrO_2 (167 nm)/ $V_{1-x}W_xO_2$ (69 nm)/ ZrO_2 (167 nm) připraveného v depozičním zařízení roll-to-roll (FEP) a ZrO_2 (178 nm)/ $N_{0,984}W_{0,016}O_2$ (71 nm)/ ZrO_2 (172 nm) připraveného v laboratorním zařízení (ZČU). Oba povlaky jsou deponované na ultratenkém flexibilním skle. Skutečné hodnoty T_{lum} jsou přibližně o 4% vyšší.

Zařízení	$T_{lum}(T_{ms})$ [%]	$T_{lum}(T_{mm})$ [%]	ΔT_{lum} [%]	$T_{sol}(T_{ms})$ [%]	$T_{sol}(T_{mm})$ [%]	ΔT_{sol} [%]
FEP	43,2	40,5	2,7	37,0	28,3	8,7
ZČU	45,7	42,2	3,5	39,6	30,0	9,6

Na základě dosažených výsledků můžeme konstatovat, že přenos depoziční techniky vyvinuté na Katedře fyziky FAV ZČU v Plzni na velké depoziční zařízení ve Fraunhoferově institutu v Drážďanech, umožňující deponování termochromických povlaků na velké plochy, proběhl úspěšně. Připravené povlaky vykazují požadovanou teplotu přechodu $T_{tr} = 22$ °C a velmi kvalitní kombinaci hodnot T_{lum} a ΔT_{sol} . Povlaky byly deponovány při poměrně nízkých teplotách 350 °C a při poměrně nízkých hodnotách průměrné hustoty výkonu během depozice 10 Wcm^{-2} . To má zásadní význam pro budoucí průmyslovou aplikaci. Více detailů lze nalézt v [75].

6. Závěr

Disertační práce se zabývá přípravou termochromických povlaků na bázi VO₂ pomocí reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování a jejich charakterizací se zaměřením na jejich využití na tzv. chytrá okna. Cíle disertační práce představené v kapitole 3 jsou naplňovány výsledky prezentovanými v kapitole 5. Dosažené výsledky lze shrnout následovně:

1. Byla ověřena správnost optického modelu vyvinutého doc. Ing. Jiřím Houškou, Ph.D. za účelem dosažení co nejlepší kombinace hodnot integrální transmitance viditelného světla T_{lum} a modulace integrální propustnosti sluneční energie ΔT_{sol} . Představený model využívá dvou antireflexních vrstev ZrO₂. Dolní vrstva ZrO₂ (mezi substrátem a termochromickou vrstvou) plní kromě funkce antireflexní vrstvy také funkci strukturální šablony, která pomáhá krystalizaci vrstev VO₂ během jejich přípravy. Horní antireflexní vrstva (na termochromické vrstvě) plní také ochrannou funkci. Optický model využívá, na rozdíl od většiny modelů publikovaných v literatuře, interference druhého řádu na obou antireflexních vrstvách a předpovídá, že nejlepší kombinace hodnot T_{lum} a ΔT_{sol} bude dosaženo při použití tloušťky obou antireflexních vrstev 180 nm. Tato skutečnost byla ověřena v části 5.1.
2. V části 5.2 byla provedena optimalizace metody přípravy termochromických vrstev za účelem snížení teploty přechodu až na hodnotu $T_{tr} = 25$ °C. Toho bylo dosaženo pomocí dopování VO₂ vrstev wolframem. Bylo ukázáno, že nahrazení $1,8 \pm 0,6$ % atomů vanadu atomy wolframu vede k teplotě přechodu 20 – 21 °C bez degradace optických vlastností vrstev. Termochromické povlaky byly připraveny na běžném sodnovápenatém skle bez předpětí na substrátu a při poměrně nízké teplotě povrchu substrátu $T_s = 330$ °C. V kombinaci s použitými antireflexními vrstvami vykazovaly připravené povlaky vynikající kombinaci termochromických vlastností. Zatímco povlak s tloušťkou termochromické vrstvy 45 nm vykazoval hodnotu T_{lum} téměř 60% a hodnotu $\Delta T_{sol} = 5,5\%$, povlak s tloušťkou termochromické vrstvy 69 nm vykazoval nižší hodnotu T_{lum} (49,9% pod a 46,0% nad teplotou přechodu) a vyšší hodnotu $\Delta T_{sol} = 10,4\%$.
3. V části 5.3 byla provedena rozsáhlá, časově velmi náročná, studie procesu přípravy termochromických povlaků s cílem zvýšit aplikační potenciál navržené depoziční techniky. Výsledkem byly nové depoziční parametry pro přípravu termochromických vrstev V_{1-x}W_xO₂, které díky nižší maximální hodnotě hustoty výkonu na vanadovém

terči během výbojového pulzu $(S_d)_{\max}$ kladou mnohem nižší nároky na použitý zdroj napětí v případě přenosu metody přípravy na depoziční zařízení používající terče o velkých plochách. Dalšího zdokonalení procesu přípravy termochromických povlaků bylo dosaženo deponováním antireflexních vrstev ve stejné komoře, ve které byly deponovány termochromické vrstvy. Kromě urychlení procesu tím bylo také zabráněno možné kontaminaci povrchů vrstev mezi jednotlivými depozicemi vlivem jejich vystavení atmosféře. Všechny termochromické povlaky v této části byli kromě klasického sodnovápenatého skla připraveny také na ultratenkém (0,1 mm) flexibilním skle, které je považováno za mimořádně perspektivní pro přípravu termochromických povlaků na bázi VO_2 ve velkých depozičních zařízeních využívajících metodu roll-to-roll. Povlaky připravené na obou substrátech vykazovaly dobré termochromické vlastnosti zejména s ohledem na nízkou přechodovou teplotu $T_{\text{tr}} = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ a významně nižší (oproti většině laboratoří) teplotu substrátu $T_s = 330 \text{ }^\circ\text{C}$. Kromě termochromických vlastností připravených povlaků bylo zkoumáno také jejich fázové složení a mikrostruktura. Nově nalezené depoziční podmínky se staly základem pro první přenos metody přípravy termochromických povlaků z laboratorních podmínek (ZČU) na velké depoziční zařízení (Fraunhofer Institute FEP). Tento výsledek byl příslušným orgánem (Innovation Radar team) Evropské komise vybrán v roce 2022 mezi nejvýznamnější vynikající inovace (Highlighting excellent innovations).

7. Seznam použité literatury

- [1] RITCHIE, H., ROSER, M., ROSADO, P., CO₂ and Greenhouse Gas Emmisions. *Our World in Data*. 2020. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
- [2] OMER, A. M. Energy, environment and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008, **12**(9), 2265-2300. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2007.05.001
- [3] JELLE, B. P., KALNÆS, S. E., GAO, T. Low-emissivity materials for building applications: A state-of-the-art review and future research perspectives. *Energy and Buildings*. 2015, **96**, 329-356. Dostupné z: doi:10.1016/j.enbuild.2015.03.024
- [4] GRANQVIST, C. G. Recent progress in thermochromics and electrochromics: A brief survey. *Thin Solid Films*. 2016, **614**, 90-96. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2016.02.029
- [5] KIRI, P., HYETT, G., BINIONS, R. Solid state thermochromic materials. *Advanced Materials Letters*, 2010, **1**(2), 86-105. Dostupné z: doi:10.5185/amlett.2010.8147
- [6] MORIN, F. J. Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature. *Physical Review Letters*. 1959, **3**(1), 34-36. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.3.34
- [7] BARKER, A. S., VERLEUR, H. W., GUGGENHEIM, H. J. Infrared Optical Properties of Vanadium Dioxide Above and Below the Transition Temperature. *Physical Review Letters*. 1966, **17**(26), 1286-1289. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.17.1286
- [8] CAVALLERI, A., DEKORSY, T., CHONG, H. H. W., KIEFFER, J. C., SCHOENLEIN, R. W. Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale. *Physical Review B*. 2004, **70**(16), 161102(R). Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.70.161102
- [9] KUMAR, C. V. S., MAURY, F., BAHLOWANE, N. Vanadium Oxide as a Key Constituent in Reconfigurable Metamaterials. *Metamaterials and Metasurfaces*. 2019, 151-169. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.80476
- [10] GOODENOUGH, J. B. Direct Cation-Cation Interactions in Several Oxides. *Physical Review*. 1960, **117**(6), 1442-1451. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.117.1442
- [11] GOODENOUGH, J. B. The two components of the crystallographic transition in VO₂. *Journal of Solid State Chemistry*. 1971, **3**(4), 490-500. Dostupné z: doi:10.1016/0022-4596(71)90091-0
- [12] ZYLBERSZTEJN, A., MOTT, N. F. Metal-insulator transition in vanadium dioxide. *Physical Review B*. 1975, **11**(11), 4383-4395. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.11.4383
- [13] KE, Y., WANG, S., LIU, G., LI, M., WHITE, T. J., LONG, Y. Vanadium Dioxide: The Multistimuli Responsive Material and Its Applications. *Small*. 2018, **14**(39), 1802025. Dostupné z: doi:10.1002/sml.201802025

- [14] LIU, K., LEE, S., YANG, S., DELAIRE, O., WU, J. Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide. *Materials Today*. 2018, **21**(8), 875-896. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2018.03.029
- [15] SHI, R., SHEN, N., WANG, J., WANG, W., AMINI, A., WANG, N., CHENG, C. Recent advances in fabrication strategies, phase transition modulation, and advanced applications of vanadium dioxide. *Applied Physics Reviews*. 2019, **6**(1), 011312. Dostupné z: doi:10.1063/1.5087864
- [16] Dostupné z: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/efficacy.html>
- [17] FORTIER, J.-P., BALOUKAS, B., ZABEIDA, O., KLEMBERG-SAPIEHA, J. E., MARTINU, L. Thermochromic VO₂ thin films deposited by HiPIMS. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014, **125**, 291-296. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2014.03.007
- [18] AIJAZ, A., JI, Y.-X., MONTERO, J., NIKLASSON, G. A., RANQVIST, C. G., KUBART, T. Low-temperature synthesis of thermochromic vanadium dioxide thin films by reactive high power impulse magnetron sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016, **149**, 137-144. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2016.01.009
- [19] SUN, G., CAO, X., LI, X., BAO, S., LI, N., LIANG, M., GLOTER, A., GU, H., JIN, P. Low-temperature deposition of VO₂ films with high crystalline degree by embedding multilayered structure. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017, **161**, 70-76. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2016.11.036
- [20] CHANG, T., CAO, X., LI, N., LONG, S., GAO, X., DEDON, L. R., SUN, G., LUO, H., JIN, P. Facile and Low-Temperature Fabrication of Thermochromic Cr₂O₃/VO₂ Smart Coatings: Enhanced Solar Modulation Ability, High Luminous Transmittance and UV-Shielding Function. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017, **9**(31), 26029-26037. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.7b07137
- [21] SAELI, M., PICCIRILLO, C., PARKIN, I. P., BINIONS, R., RIDLEY, I. Energy modelling studies of thermochromic glazing. *Energy and Buildings*. 2010, **42**(10), 1666-1673. Dostupné z: doi:10.1016/j.enbuild.2010.04.010
- [22] GAO, Y., LUO, H., ZHANG, Z., KANG, L., CHEN, Z, DU, J., KANEHIRA, M., CAO, C. Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing. *Nano Energy*. 2012, **1**(2), 221-246 [cit. 2022-06-14]. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2011.12.002
- [23] HU, L., TAO, H., CHEN, G., PAN, R., WAN, M., XIONG, D., ZHAO, X.. Porous W-doped VO₂ films with simultaneously enhanced visible transparency and thermochromic properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2016, **77**(1), 85-93. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-015-3832-z

- [24] BALOUKAS, B., LOQUAI, S., MARTINU, L. VO₂-based thermally active low emissivity coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018, **183**, 25-33. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2018.03.048
- [25] WANG, N., GOH, Q. S., LEE, P. L., MAGDASSI, S., LONG, Y. One-step hydrothermal synthesis of rare earth/W-codoped VO₂ nanoparticles: Reduced phase transition temperature and improved thermochromic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, **711**, 222-228. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.012
- [26] DIETRICH, M. K., KUHLE, F., POLITY, A., KLAR, P. J. Optimizing thermochromic VO₂ by co-doping with W and Sr for smart window applications. *Applied Physics Letters*. 2017, **110**(14), 141907. Dostupné z: doi:10.1063/1.4979700
- [27] LU, L., WU, Z., JI, C., SONG, M., FENG, H., MA, X., JIANG, Y. Effect of Fe doping on thermochromic properties of VO₂ films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018, **29**(7), 5501-5508. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-018-8518-1
- [28] CHANG, T.-C., CAO, X., BAO, S. H., JI, S. D., LUO, H.-J., JIN, P. Review on thermochromic vanadium dioxide based smart coatings: from lab to commercial application. *Advances in Manufacturing*. 2018, **6**(1), 1-19. Dostupné z: doi:10.1007/s40436-017-0209-2
- [29] LOQUAI, S., BALOUKAS, B., KLEMBERG-SAPIEHA, J. E., MARTINU, L. HiPIMS-deposited thermochromic VO₂ films with high environmental stability. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017, **160**, 217-224. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2016.10.038
- [30] CHANG, T., CAO, X., DEDON, L. R., LONG, S., HUANG, A., SHAO, Z., LI, N., LUO, H., JIN, P. Optical design and stability study for ultrahigh-performance and long-lived vanadium dioxide-based thermochromic coatings. *Nano Energy*. 2018, **44**, 256-264. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2017.11.061
- [31] LONG, S., CAO, X., LI, N., XIN, Y., SUN, G., CHANG, T., BAO, S., JIN, P. Application-oriented VO₂ thermochromic coatings with composite structures: Optimized optical performance and robust fatigue properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019, **189**, 138-148. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2018.09.023
- [32] SUN, C., YAN, L., YUE, B., LIU, H., GAO, Y. The modulation of metal-insulator transition temperature of vanadium dioxide: a density functional theory study. *J. Mater. Chem. C*. 2014, **2**(43), 9283-9293. Dostupné z: doi:10.1039/C4TC00778F
- [33] LI, S.-Y., NIKLASSON, G. A., GRANQVIST, C. G. Thermochromic fenestration with VO₂-based materials: Three challenges and how they can be met. *Thin Solid Films*. 2012, **520**(10), 3823-3828. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2011.10.053
- [34] DIETRICH, M. K., KRAMM, B. G., BECKER, M., MEYER, B. K., POLITY, A., KLAR, P. J. Influence of doping with alkaline earth metals on the optical properties of thermochromic

- VO₂. *Journal of Applied Physics*. 2015, **117**(18), 185301. Dostupné z:
doi:10.1063/1.4919433
- [35] ROMANYUK, A., STEINER, R., MAROT, L., OELHAFEN, P. Temperature-induced metal–semiconductor transition in W-doped VO₂ films studied by photoelectron spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007, **91**(19), 1831-1835. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2007.06.013
- [36] CHEN, L., CUI, Y., LUO, H., GAO, Y. Atomic and electronic structures of charge-doping VO₂: first-principles calculations. *RSC Advances*. 2020, **10**(32), 18543-18552. Dostupné z: doi:10.1039/D0RA02420A
- [37] MULCHANDANI, K., SONI, A., PATHY, K., MAVANI, K. R. Structural transformation and tuning of electronic transitions by W-doping in VO₂ thin films. *Superlattices and Microstructures*. 2021, **154**, 106883. Dostupné z: doi:10.1016/j.spmi.2021.106883
- [38] KAKIUCHIDA, H., JIN, P., TAZAWA, M. Control of thermochromic spectrum in vanadium dioxide by amorphous silicon suboxide layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008, **92**(10), 1279-1284. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2008.04.025
- [39] JIN, P., XU, G., TAZAWA, M., YOSHIMURA, K. Design, formation and characterization of a novel multifunctional window with VO₂ and TiO₂ coatings. *Applied Physics A*. 2003, **77**(3-4), 455-459. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-002-1460-2
- [40] XU, G., JIN, P., TAZAWA, M., YOSHIMURA, K. Optimization of antireflection coating for VO₂-based energy efficient window. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2004, **83**(1), 29-37. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2004.02.014
- [41] JI, Y.-X., LI, S.-Y., NIKLASSON, G. A., GRANQVIST, C. G. Durability of thermochromic VO₂ thin films under heating and humidity: Effect of Al oxide top coatings. *Thin Solid Films*. 2014, **562**, 568-573. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2014.03.043
- [42] WRIEDT, H. A. The O-V (Oxygen-Vanadium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1989, **10**(3), 271-277. Dostupné z: doi:10.1007/BF02877512
- [43] NINGYI, Y., JINHUA, L., CHENGLU, L. Valence reduction process from sol–gel V₂O₅ to VO₂ thin films. *Applied Surface Science*. 2002, **191**(1-4), 176-180. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-4332(02)00180-0
- [44] WANG, S., LIU, M., KONG, L., LONG, Y., JIANG, X., YU, A. Recent progress in VO₂ smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties. *Progress in Materials Science*. 2016, **81**, 1-54. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2016.03.001
- [45] LI, M., MAGDASSI, S., GAO, Y., LONG, Y. Hydrothermal Synthesis of VO₂ Polymorphs: Advantages, Challenges and Prospects for the Application of Energy Efficient Smart Windows. *Small*. 2017, **13**(36), 1701147. Dostupné z: doi:10.1002/smll.201701147

- [46] XU, F., CAO, X., LUO, H., JIN, P. Recent advances in VO₂ -based thermochromic composites for smart windows. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018, **6**(8), 1903-1919. Dostupné z: doi:10.1039/C7TC05768G
- [47] GUDMUNDSSON, J. T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges. *Plasma Sources Science and Technology*. 2020, **29**(11), 113001. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6595/abb7bd
- [48] ANDERS, A. Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2011, **205**, S1-S9. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2011.03.081A
- [49] LUNDIN, D., SARAkinOS, K. An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering. *Journal of Materials Research*. 2012, **27**(5), 780-792. Dostupné z: doi:10.1557/jmr.2012.8
- [50] SARAkinOS, K., ALAMI, J., KONSTANTINIDIS, S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface and Coatings Technology*. 2010, **204**(11), 1661-1684. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2009.11.013
- [51] ANDERS, A. Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS). *Journal of Applied Physics*. 2017, **121**(17), 171101. Dostupné z: doi:10.1063/1.4978350
- [52] SAFI, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*. 2000, **127**(2-3), 203-218. Dostupné z: doi:10.1016/S0257-8972(00)00566-1
- [53] SPROUL, W. D., CHRISTIE, D. J., CARTER, D.C. Control of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*. 2005, **491**(1-2), 1-17. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2005.05.022
- [54] JUNGHÄHNEL, M., WESTPHALEN, J., Processing on flexible glass – Challenges and opportunities. *SVC Bulletin Fall/Winter*. 2017, 31-39.
- [55] JUNGHÄHNEL, M., FAHLTEICH, J., Thin-film deposition on flexible glass by plasma processes. *Flexible Glass: Enabling Thin, Lightweight, and Flexible Electronics*, Scrivener Publishing LLC:Beverly, CA, USA, 2017, 129-180.
- [56] FAHLAND, M., ZYWITZKI, O., MODES, T., VONDKAR, K., WERNER, T., OTTERMANN, C., BERENDT, M., POLLACK, G. Roll-to-roll sputtering of indium tin oxide layers onto ultrathin flexible glass. *Thin Solid Films*. 2019, **669**, 56-59. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2018.10.032
- [57] DAI, L., CHEN, S., LIU, J., et al. F-doped VO₂ nanoparticles for thermochromic energy-saving foils with modified color and enhanced solar-heat shielding ability. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013, **15**(28), 11723-11729. Dostupné z: doi:10.1039/c3cp51359a
- [58] VLČEK, J., REZEK, J., HOUŠKA, J., KOZÁK, T., KOHOUT, J. Benefits of the controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering of stoichiometric ZrO₂ films. *Vacuum*. 2015, **114**, 131-141. Dostupné z: doi:10.1016/j.vacuum.2014.12.004

- [59] KOZÁK, T., VLČEK, J. A parametric model for reactive high-power impulse magnetron sputtering of films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016, **49**(5), 055202. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/49/5/055202
- [60] KOZÁK, T., VLČEK, J. Dynamics of processes during the deposition of ZrO₂ films by controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering: A modelling study. *Journal of Applied Physics*. 2017, **122**(4), 043304. Dostupné z: doi:10.1063/1.4996186
- [61] VLČEK, J., KOLENATÝ, D., HOUŠKA, J., KOZÁK, T., ČERSTVÝ, R. Controlled reactive HiPIMS—effective technique for low-temperature (300 °C) synthesis of VO₂ films with semiconductor-to-metal transition. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017, **50**(38), 38LT01. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6463/aa8356
- [62] VLČEK, J., KOLENATÝ, D., KOZÁK, T., HOUŠKA, J., ČAPEK, J., KOS, Š. Ion-flux characteristics during low-temperature (300 °C) deposition of thermochromic VO₂ films using controlled reactive HiPIMS. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2019, **52**(2), 025205. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6463/aae9c6
- [63] BUGYI, R. VLČEK, J., REZEK, J., LAZAR, J., High-rate reactive sputtering of dielectric stoichiometric films. Patent Nos. EP 2770083B1 (2015), US 9637814B2 (2017), CN 105264107B (2018), JP 6328150B2 (2018).
- [64] AIEMPANAKIT, M., AIJAZ, A., LUNDIN, D., HELMERSSON, U., KUBART, T. Understanding the discharge current behavior in reactive high power impulse magnetron sputtering of oxides. *Journal of Applied Physics*. 2013, **113**(13), 133302. Dostupné z: doi:10.1063/1.4799199
- [65] RAUT, H. K., GANESH, V. A., NAIR, A. S., RAMAKRISHNA, S. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy & Environmental Science*. 2011, **4**(10), 3779-3804. Dostupné z: doi:10.1039/c1ee01297e
- [66] OBERSTE-BERGHAUS, J., VAN NUFFEL, R., GOBIN, G., DE JAEGER, K., DAS, A., DE BOSSCHER, W. Film properties of zirconium oxide top layers from rotatable targets. *Proceedings of the 58th Annual Technical Conference SVC 2015*, Santa Clara, CA, USA. 2015; pp. 228–234.
- [67] REZEK, J., VLČEK, J., HOUŠKA, J., ČAPEK, J., BAROCH, P.. Enhancement of the deposition rate in reactive mid-frequency ac magnetron sputtering of hard and optically transparent ZrO₂ films. *Surface and Coatings Technology*. 2018, **336**, 54-60. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2017.09.015
- [68] JI, C., WU, Z., LU, L., et al. High thermochromic performance of Fe/Mg co-doped VO₂ thin films for smart window applications. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018, **6**(24), 6502-6509. Dostupné z: doi:10.1039/C8TC01111G

- [69] ZHANG, J., HE, H., XIE, Y., PAN, B. Theoretical study on the tungsten-induced reduction of transition temperature and the degradation of optical properties for VO₂. *The Journal of Chemical Physics*. 2013, **138**(11), 114705. Dostupné z: doi:10.1063/1.4795431
- [70] LIANG, Z., ZHAO, L., MENG, W., et al. Tungsten-doped vanadium dioxide thin films as smart windows with self-cleaning and energy-saving functions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, **694**, 124-131. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.315
- [71] CHEN, Z., GAO, Y., KANG, L., CAO, C., CHEN, S., LUO, H. Fine crystalline VO₂ nanoparticles: synthesis, abnormal phase transition temperatures and excellent optical properties of a derived VO₂ nanocomposite foil. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014, **2**(8), 2718-2727. Dostupné z: doi:10.1039/c3ta14612j
- [72] GUDMUNDSSON, J. T. On reactive high power impulse magnetron sputtering. *Plasma Physics and Controlled Fusion*. 2016, **58**(1), 014002. Dostupné z: doi:10.1088/0741-3335/58/1/014002
- [73] The International Centre for Diffraction Data. PDF-4+ Database; The International Centre for Diffraction Data: Newtown Square, PA, USA, 2015.
- [74] BRAHAM, E. J., ANDREWS, J. L., ALIVIO, T. E. G., FLEER, N. A., BANERJEE, S. Stabilization of a Metastable Tunnel-Structured Orthorhombic Phase of VO₂ upon Iridium Doping. *Physica status solidi (a)*. 2018, **215**(16), 1700884. Dostupné z: doi:10.1002/pssa.201700884
- [75] REZEK, J., SZELWICKA, J., VLČEK, J., ČERSTVÝ, R., HOUŠKA, J., FAHLAND, M., FAHLTEICH, J. Transfer of the sputter technique for deposition of strongly thermochromic VO₂-based coatings on ultrathin flexible glass to large-scale roll-to-roll device. *Surface and Coatings Technology*. 2022, **442**, 128273. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2022.128273

8. Seznam prací disertanta

8.1. Články v impaktovaných časopisech

- [I] HOUSKA, J., KOLENATÝ, D., VLČEK, J., **BÁRTA, T.**, REZEK, J., CERSTVÝ, R. Significant improvement of the performance of $ZrO_2/V_{1-x}W_xO_2/ZrO_2$ thermochromic coatings by utilizing a second-order interference. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019, **191**, 365-371. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2018.12.004
- [II] KOLENATÝ, D., VLČEK, J., **BÁRTA, T.**, REZEK, J., HOUSKA, J., HAVIAR, S. High-performance thermochromic VO_2 -based coatings with a low transition temperature deposited on glass by a scalable technique. *Scientific Reports*. 2020, **10**(1), 11107. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-68002-5
- [III] **BÁRTA, T.**, VLČEK, J., HOUSKA, J., HAVIAR, S., ČERSTVÝ, R., SZELWICKA, J., FAHLAND, M., FAHLTEICH, J. Pulsed Magnetron Sputtering of Strongly Thermochromic VO_2 -Based Coatings with a Transition Temperature of 22 °C onto Ultrathin Flexible Glass. *Coatings*. 2020, **10**(12), 1258. Dostupné z: doi:10.3390/coatings10121258
- [IV] JIANG, J. C., **BÁRTA, T.**, VLČEK, J., HOUSKA, J., MELETIS, E. I. Microstructure of high-performance thermochromic $ZrO_2/V_{0.984}W_{0.016}O_2/ZrO_2$ coating with a low transition temperature (22 °C) prepared on flexible glass. *Surface and Coatings Technology*. 2021, **424**, 127654. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127654

8.2. Příspěvky na mezinárodních vědeckých konferencích

- [V] HOUSKA, J., KOLENATÝ, D., **BÁRTA, T.**, REZEK, J., VLČEK, J. Design of high-performance VO_2 -based thermochromic coatings, and pathway for their low-temperature preparation. *7th International Symposium on Transparent Conductive Materials*, 14. - 19. 10. 2018, Chania, Řecko. (spoluautor ústní prezentace)
- [VI] VLČEK, J., KOLENATÝ, D., HOUSKA, J., **BÁRTA, T.**, REZEK, J. High-Performance Thermochromic VO_2 -Based Coatings Prepared on Glass by a Low-Temperature (330 °C) Scalable Deposition. *62nd Annual SVC Technical Conference (TechCon 2019)*, 27. 4. - 2. 5. 2019, Long Beach, USA. (spoluautor ústní prezentace)
- [VII] VLČEK, J., KOLENATÝ, D., **BÁRTA, T.**, REZEK, J., HOUSKA, J., HAVIAR, S. High-performance thermochromic VO_2 -based coatings prepared on glass by a low-temperature (330 °C) scalable technique. *HiPIMS 2019*, 19. – 20. 6. 2019, Braunschweig, Německo. (spoluautor ústní prezentace)
- [VIII] HOUSKA, J., KOLENATÝ, D., **BÁRTA, T.**, REZEK, J., VLČEK, J. Design of high-performance VO_2 -based thermochromic coatings, and pathway for their low-temperature

- preparation. *21st International Vacuum Congress (IVC 21)*, 1. - 5. 7. 2019, Malmö, Švédsko. (spoluautor ústní prezentace)
- [IX] **BÁRTA, T.**, VLČEK, J., KOLENATÝ, D., REZEK, J., HOUŠKA, J., HAVIAR, S. A low-temperature (330 °C) deposition of high-performance thermochromic VO₂-based coatings for smart-window applications. *Plasma Thin Film International Union Meeting (PLATHINIUM 2019)*, 23. - 27. 9. 2019, Antibes, Francie. (autor posteru)
- [X] VLČEK, J., **BÁRTA, T.**, HOUŠKA, J. Low-Temperature Deposition of High-Performance Thermochromic VO₂-Based Coatings for Energy Saving Smart Windows. *10th International Conference on "Power Electronics for Plasma Engineering"*, 24. – 26. 9. 2019, Zielonka, Polsko. (spoluautor ústní prezentace)
- [XI] VLČEK, J., **BÁRTA, T.**, HOUŠKA, J. Low-Temperature Deposition of High-Performance Thermochromic VO₂-based Coatings for Energy Saving Smart Windows. *TACT 2019*, 17. - 20. 11. 2019, Taipei, Taiwan. (spoluautor ústní prezentace)
- [XII] **BÁRTA, T.**, VLČEK, J., KOLENATÝ, D., REZEK, J., HOUŠKA, J., HAVIAR, S. Low-temperature deposition of high-performance thermochromic VO₂-based coatings for energy-saving windows. *18th International Conference on Reactive Sputter Deposition (RSD 2019)*, 5. - 6. 12. 2019, Braunschweig, Německo. (autor ústní prezentace).
- [XIII] **BÁRTA, T.**, VLČEK, J., KOLENATÝ, D., REZEK, J., HOUŠKA, J., HAVIAR, S. High-performance Thermochromic VO₂-based Coatings Prepared on Glass by a Low-temperature Scalable Deposition. *Workshop on Plasma-Based Synthesis of Nanomaterials*, 10. - 11. 2. 2020, Praha, Česká republika. (autor posteru).
- [XIV] **BÁRTA, T.**, VLČEK, J., KOLENATÝ, D., REZEK, J., HOUŠKA, J., HAVIAR, S. High-performance thermochromic VO₂-based coatings prepared on glass by a low-temperature scalable deposition. *47th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2021)*, 26. - 30. 4. 2021, San Diego, USA (online). (autor ústní prezentace)
- [XV] HOUŠKA, J., KOLENATÝ, D., **BÁRTA, T.**, REZEK, J., VLČEK, J. Design of high-performance VO₂-based thermochromic coatings, and pathways for their industry-friendly preparation. *47th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2022)*, 22. - 27. 5. 2022, San Diego, USA. (spoluautor ústní prezentace)
- [XVI] SZELWICKA, J., **BÁRTA, T.**, KAUFMAN, M., HOUŠKA, J., REZEK, J., VLČEK, J., MUNNIK, F., FAHLAND, M., VO₂ on ultra-thin glass in roll-to-roll proces. *18th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2022)*, 12. - 15. 9. 2022, Erfurt, Německo. (spoluautor posteru)

Anotace

Disertační práce se zabývá přípravou a charakterizací termochromických povlaků na bázi VO₂ se zaměřením na jejich použití na tzv. chytrá okna. Celá práce je členěna do osmi kapitol. První a druhá kapitola jsou věnovány úvodu a shrnutí současného stavu poznání. Ve třetí kapitole jsou stanoveny cíle disertační práce.

Ve čtvrté kapitole je detailně představena použitá metoda založená na reaktivním vysokovýkonovém pulzním magnetronovém naprašování s řízeným pulzním napouštěním kyslíku do depoziční komory, která umožňuje přípravu vysoce účinných VO₂ vrstev za relativně nízkých teplot substrátu (330 °C) a bez předpětí na substrátu. Dále jsou zde popsány použité metody charakterizace připravených povlaků. V závěru kapitoly je představen optický model využívající dvou antireflexních ZrO₂ vrstev, který byl vyvinut za účelem dosažení co nejlepších optických vlastností termochromických povlaků.

Pátá kapitola je věnována dosaženým výsledkům a je členěna do tří částí. V první části byla experimentálně ověřena správnost zmíněného optického modelu. Využití dvou antireflexních ZrO₂ vrstev o tloušťce 180 nm vedlo k významnému zvýšení hodnot T_{lum} a ΔT_{sol} připravených povlaků.

Druhá část je věnována optimalizaci metody přípravy za účelem snížení teploty přechodu termochromických povlaků. Toho bylo dosaženo dopováním VO₂ wolframem. Výsledkem pak byl termochromický povlak s teplotou přechodu 20 °C a excelentní kombinací hodnot T_{lum} téměř 50% a $\Delta T_{sol} > 10\%$.

Ve třetí části byla provedena rozsáhlá studie procesu přípravy termochromických povlaků s cílem zvýšit aplikační potenciál navržené depoziční techniky. Výsledkem byly nové depoziční parametry pro přípravu termochromických vrstev V_{1-x}W_xO₂, které díky nižší maximální hodnotě hustoty výkonu na vanadovém terči během výbojového pulzu kladou mnohem nižší nároky na použitý zdroj napětí v případě přenosu metody přípravy na depoziční zařízení používající terče o velkých plochách. Dalšího zdokonalení procesu přípravy termochromických povlaků bylo dosaženo deponováním antireflexních vrstev ve stejné komoře, ve které byly deponovány termochromické vrstvy. Kromě urychlení procesu tím bylo také zabráněno možné kontaminaci povrchů vrstev mezi jednotlivými depozicemi vlivem jejich vystavení atmosféře. Všechny termochromické povlaky v této části byli kromě klasického sodnovápenatého skla připraveny také na ultratenkém (0,1 mm) flexibilním skle, které je považováno za mimořádně perspektivní pro přípravu termochromických povlaků na bázi VO₂ ve velkých depozičních zařízeních využívajících

metodu roll-to-roll. Povlaky připravené na obou substrátech vykazovaly dobré termochromické vlastnosti zejména s ohledem na nízkou přechodovou teplotu $T_{tr} = 22 \text{ °C}$ a významně nižší (oproti většině laboratoří) teplotu substrátu $T_s = 330 \text{ °C}$. Nově nalezené depoziční podmínky se staly základem pro první přenos metody přípravy termochromických povlaků z laboratorních podmínek (ZČU) na velké depoziční zařízení (Fraunhofer Institute FEP).

V šesté kapitole jsou shrnuty dosažené výsledky. Sedmá a osmá kapitola pak obsahují seznam použité literatury a seznam prací disertanta.

Annotation

The thesis deals with the preparation and characterization of VO₂-based thermochromic coatings with a focus on their use on smart windows. The whole work is structured into eight chapters. The first and second chapters are devoted to the introduction and overview of the current state of knowledge. The third chapter defines the aims of this thesis.

In the fourth chapter, the used preparation method based on reactive high-power impulse magnetron sputtering with controlled pulsed oxygen injection into the deposition chamber is presented. This method allows us to deposit high-performance VO₂ layers at relatively low substrate temperatures (330 °C) and without any substrate bias voltage. The next part describes the methods used to characterize the prepared coatings. At the end of the chapter, an optical model using two anti-reflection ZrO₂ layers is presented. The model was developed to optimize the optical properties of thermochromic coatings.

The fifth chapter is devoted to the achieved results. In the first part, the correctness of the aforementioned optical model was verified experimentally. The use of two anti-reflection ZrO₂ layers with a thickness of 180 nm led to a significant increase in the T_{lum} and ΔT_{sol} values of the prepared coatings.

The second part is devoted to the optimization of the preparation method to reduce the transition temperature of thermochromic coatings. This was achieved by doping VO₂ with tungsten. The result was a thermochromic coating with a transition temperature of 20 °C and an excellent combination of T_{lum} (almost 50%) and ΔT_{sol} (more than 10%).

In the third part, an extensive study of the preparation process of thermochromic coatings was carried out to increase the application potential of the proposed deposition technique. It led to new deposition parameters for the preparation of thermochromic V_{1-x}W_xO₂ layers. The lower maximum value of the power density on the vanadium target during the discharge pulse places much lower demands on the used power supply in the case of transfer of the preparation method to the large-scale deposition devices. Further improvement of the preparation process was achieved by depositing anti-reflection layers in the same chamber as the thermochromic layer. In addition to speeding up the process, this also prevented possible contamination of the surfaces of the layers between individual depositions due to their exposure to the atmosphere. All thermochromic coatings in this section were, in addition to soda-lime glass, also prepared

on ultra-thin (0.1 mm) flexible glass, which is considered extremely promising for the preparation of VO₂-based thermochromic coatings in large roll-to-roll deposition devices. The coatings prepared on both substrates exhibited good thermochromic properties, with regard to the low transition temperature $T_{tr} = 22$ °C and significantly lower (compared to most laboratories) substrate temperature $T_s = 330$ °C. The newly found deposition conditions became the basis for the first transfer of the preparation method from laboratory conditions (University of West Bohemia) to a large deposition device (Fraunhofer Institute FEP).

The sixth chapter summarizes the achieved results. The seventh chapter contains the list of the used literature and the eighth chapter contains the list of publications of the doctoral candidate.