



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Pulzní reaktivní magnetronové
naprašování termochromických povlaků
na bázi VO₂**

Vedoucí Práce:

Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Vypracoval:

Bc. Pavel Čurda

Plzeň, 2020

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Pavel ČURDA**
Osobní číslo: **A18N0030P**
Studijní program: **N3918 Aplikované vědy a informatika**
Studijní obor: **Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**
Téma práce: **Pulzní reaktivní magnetronové naprašování termochromických povlaků na bázi VO₂**
Zadávací katedra: **Katedra fyziky**

Zásady pro vypracování

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

Rozsah diplomové práce: **50-80 stran**
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího diplomové práce.

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

Datum zadání diplomové práce: **1. října 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **31. května 2020**

Radová

Doc. Dr. Ing. Vlasta Radová
děkanka



Jaroslav Vlček

Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.
vedoucí katedry

Čestné prohlášení

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

V Plzni dne 31. 5. 2020

.....

Pavel Čurda

Poděkování

Rád bych poděkoval prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, Csc. za odborné vedení diplomové práce a vstřícné chování v průběhu celého studia. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Tomáši Bártovi za odborný dohled při přípravě vzorků pro diplomovou práci a také množství absolvovaných konzultací. Také bych chtěl poděkovat doc. Ing. Jirímu Houškovi Ph.D. za provedení a vyhodnocení elipsometrických měření, Ing. Radomírovi Čerstvému Ph.D. za provedení rentgenové difrakce vzorků a Ing. Stanislavu Haviarovi Ph.D. za provedení WDS analýzy. Rád bych také poděkoval své rodině a blízkým za podporu v průběhu mého studia.

Anotace

Tato práce je zaměřena na reaktivní depozici $V_{1-x}W_xO_2$ termochromických povlaků pomocí vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování. Jsou uvedeny průmyslové nároky na termochromické povlaky a jejich možné dosažení využitím dopování dalších prvků a antireflexní vrstvy. Mezi často dopované prvky patří wolfram, který efektivně snižuje přechodovou teplotu. Antireflexní vrstvy slouží zejména k vylepšení optických vlastností. Popsána je také depoziční aparatura a analytické metody, jako jsou rentgenová difrakce, elipsometrie, spektrofotometrie a vlnově disperzní spektroskopie. V experimentální části byly připraveny vzorky $ZrO_2/V_{1-x}W_xO_2/ZrO_2$. Je ukázán průběh transmitance a porovnání vlivu depozičních parametrů na technologickou náročnost procesu.

Klíčová slova:

oxid vanadičitý, termochromické povlaky, antireflexní vrstvy, dopování wolframem, chytrá okna

Abstract

This thesis deals with reactive deposition of $V_{1-x}W_xO_2$ thermochromic films using High Power Impulse Magnetron Sputtering. The industrial requirements are given for the thermochromic films alongside with possibilities on how to reach them, like doping of other elements and antireflection coating. Tungsten is often used as co-doped element as an effective way how to decrease the transition temperature. Antireflection coating is used mainly to improve the optical properties. The description of deposition system is given as well as the description of analytical methods such as X-ray diffraction, ellipsometry, spectrophotometry and wavelength dispersive spectroscopy. Samples of $ZrO_2/V_{1-x}W_xO_2/ZrO_2$ were prepared in experimental part. The transmittance and the comparison of the influence of deposition parameters on the technological difficulty of deposition process are given.

Keywords:

vanadium dioxide, thermochromic coatings, antireflection layers, doping of tungsten, smart windows

Obsah

1 Úvod	10
2 Současný stav problematiky	12
2.1 Využití energie	12
2.2 Chování chytrých oken	12
2.3 Fázový přechod polovodič-kov	15
2.4 Struktura VO ₂	16
2.4.1 Pásová struktura VO ₂	18
2.5 Fázový diagram V-O	19
2.6 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování	20
2.7 Požadované vlastnosti pro průmyslovou aplikaci VO ₂ povlaků	24
2.8 Dopování VO ₂	25
2.9 Optimalizace optických vlastností	27
2.9.1 Antireflexní vrstva	27
2.9.2 Modelování antireflexního povlaku	30
2.9.3 Povlaky s nízkou emisivitou	33
2.10 Hydrotermální syntéza	37
2.11 V současnosti dosažené výsledky	37
3 Cíle diplomové práce	39
4 Experimentální část	40
4.1 Depoziční systém	40
4.1.1 Zdroje použité při depozici termochromických povlaků	41
4.1.2 Vakuová aparatura	41
4.1.3 Depoziční komora	43
4.1.4 Řídicí systém	44
4.2 Postup přípravy termochromického povlaku	46
4.3 Analýza tenkých vrstev	48
4.3.1 Rentgenová difrakce	48
4.3.2 Elipsometrie	49

4.3.3	Spektrofotometrie	50
4.3.4	Měření prvkového složení	51
5	Výsledky	52
5.1	Výbojové charakteristiky	52
5.2	Fázové a strukturní vlastnosti	55
5.3	Optické vlastnosti	57
5.4	Snížení technologické náročnosti depozičního procesu	59
6	Závěr	61

1 Úvod

V současné době se ve společnosti často řeší otázka globálního oteplování a ochrany životního prostředí. Bez ohledu na jistou globální roztržitost názorů na tato témata je žádoucí hledat způsoby, jak snížit celkovou spotřebu energie při zachování stejné životní úrovně. Ať už je motivací k optimalizaci energetické spotřeby ekonomický zisk nebo ochrana životního prostředí, vede tato snaha k rozvoji moderních technologií. Jedním z mnoha odvětví moderních technologií jsou inteligentní materiály, které jsou schopné měnit své vlastnosti na základě změny vnějšího prostředí.

Jednou skupinou materiálů vykazující inteligentní vlastnosti jsou materiály termochromické, které na změnu teploty reagují změnou optických vlastností. V souvislosti s termochromismem bývá často zmiňován oxid vanadičitý - VO_2 , na který se zaměřuje i tato práce. Konkrétně na jeho potenciální aplikaci ve formě termochromických povlaků na tzv. chytrá okna. Chytrá okna optimalizují energetickou výměnu s okolním prostředím svojí schopností regulace procházejícího infračerveného záření. Tím snižují celkovou energetickou náročnost budov a přispívají tak k ekologické šetrnosti.

Strukturně se tato práce dělí do tří hlavních částí na současný stav problematiky, experimentální část a zpracování výsledků. V úvodní části je nejprve rozvedena problematika využívání energie a její možné úspory s využitím chytrých oken, včetně popisu principu jejich funkce a způsobu kvantifikace jejich účinnosti. Dále je popsán princip fázového přechodu VO_2 z jednodílné do tetragonální soustavy při překročení přechodové teploty. Uvedeny jsou také možné metody přípravy tenkých vrstev VO_2 jako je vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS), které je součástí fyzikálních metod depozice.

Před průmyslovou aplikací termochromických povlaků je však třeba dosáhnout požadovaných vlastností jako je dostatečně nízká přechodová teplota, dobrá průhlednost povlaků doprovázena dostatečnou energetickou úsporou. Tyto požadavky společně s možností optimalizace HiPIMS procesu, kterou se zabývá i experimentální část práce, jsou rozebrány v druhé polovině úvodní kapitoly. Nejsou opomenuty ani způsoby, jak je možné dosáhnout zlepšení požadovaných vlastností. Mezi ně patří

dopování dalších prvků do vrstvy VO₂ zejména za účelem snížení přechodové teploty a využití systému multivrstev za účelem optimalizace optických vlastností. Na závěr kapitoly jsou uvedeny dosud dosažené výsledky. Veškeré informace pro zpracování současného stavu problematiky jsou čerpány výhradně z vědeckých článků, jejichž seznam je uveden na konci diplomové práce.

V druhé části je uveden popis experimentálního zařízení pro přípravu termochromických povlaků. Jedná se o depoziční systém pro HiPIMS vybavený depoziční komorou, vakuovou aparaturou, řídicím systémem a vysokovýkonovými zdroji. Také je uveden postup laboratorní přípravy termochromických povlaků a metody pro jejich následnou analýzu jako jsou elipsometrie, spektrofotometrie, rentgenová difrakce a vlnová disperzní spektroskopie.

Jedním z cílů této diplomové práce je experimentálně připravit a následně analyzovat termochromické povlaky s důrazem na snížení technologické náročnosti depozičního procesu při zachování požadovaných vlastností. Zajímavá je možnost aplikace termochromických povlaků na tenké flexibilní sklo, které může být následně umístěno na již nainstalované okenní tabule bez nutnosti jejich výměny. Právě tomu je věnována poslední část práce, kde jsou uvedeny a v závěru shrnuty dosažené výsledky.

2 Současný stav problematiky

2.1 Využití energie

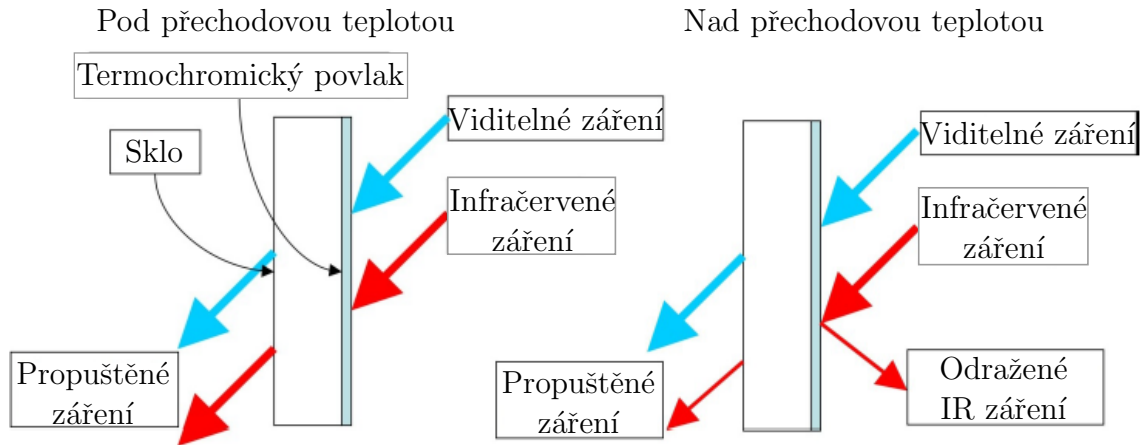
V posledních letech dochází k nárůstu spotřeby energie v budovách. Tento růst je způsoben jak přibývajícím počtem lidí a časem, který lidé tráví uvnitř, tak zvýšenými nároky na enviromentální pohodlí. Většina lidí tráví v současné době 90% svého času v budovách a spoléhají tak na topení, respektive klimatizaci. Spotřeba primární energie v budovách dosahuje v EU a USA až 40%. Část spotřebované energie je možné ušetřit s využitím moderních technologií a optimalizací energetické náročnosti budov. Snížení nároků na energii by mohlo výrazně ovlivnit problém s globálním oteplováním a městskými tepelnými ostrovy. Kromě větší ekologické šetrnosti, je možné očekávat také nižší celkové náklady na provoz budov a zvýšení jejich tržní ceny [1, 2].

Součástí každé budovy jsou okna, která poskytují jak vizuální kontakt s okolím, tak zdroj denního světla. Skrz okna také dochází k energetické výměně s okolním prostředím. Tato energetická výměna není optimální a dochází k tomu, že v zimě projde příliš mnoho tepla ven a v létě naopak dovnitř. Žádoucí energetická bilance musí být dorovnána topením, respektive klimatizací. Důležitým krokem na cestě k úspornějším budovám by byla možnost přizpůsobení propustnosti tepelného a světelného záření oken podle aktuálních podmínek. Řeč je o tzv. chytrých nebo přepínatelných oknech, pomocí kterých je možné snížit množství procházejícího tepelného záření. Materiály, které vykazují změny optických vlastností se označují jako chromogenické. Nejběžnější jsou materiály fotochromické, termochromické a elektrochromické. Jejich změna optických vlastností je vyvolána světelným zářením, změnou teploty a elektrickým polem. Jedním z materiálů vykazující termochromické vlastnosti je VO₂ [2].

2.2 Chování chytrých oken

Termochromické povlaky mohou být nanесeny na okna, čímž ovlivní množství propuštěného světla a energie v závislosti na teplotě vnějšího prostředí. Schéma fungování takového povlaku je na Obr. 2.1. Pro teploty pod přechodovou teplotou

má materiál nízkou reflektanci, a tak skrz povlak prochází do místnosti jak viditelné, tak infračervené záření, které ohřívá místnost. Pro teploty nad přechodovou teplotou dojde vlivem strukturní změny ke zvýšení reflektance a odražení části infračerveného záření. Tímto způsobem je možné dosáhnout většího množství získané energie v zimě a menšího v létě [3].



Obrázek 2.1: Princip fungování chytrých oken [3]

Pro určení účinnosti a kvality naneseného termochromického povlaku se využívají optické veličiny. Na Obr. 2.2 je shora závislost reflektance R na vlnové délce λ ve viditelné a blízké infračervené oblasti. Naměřená červená křivka značí kovovou fázi pro teplotu při měření $T_m > T_{tr}$. Výsledek měření pro $T_m < T_{tr}$ je vyznačen modrou křivkou, která odpovídá polovodičové fázi. Dále je shodnými barvami vyznačena transmittance T obou fází, ve stejném rozsahu vlnových délek. Poslední část Obr. 2.2 zobrazuje závislost spektrální intenzity slunečního záření atmosférou ϕ_{sol} (červeně) a spektrální citlivost lidského oka ϕ_{lum} (modře), pro vlnové délky v rozsahu viditelného světla a blízkého infračerveného záření [2].

Pro analýzu termochromických vrstev se pomocí ϕ_{lum} a ϕ_{sol} zavádí integrální veličiny T_{lum} a T_{sol} . T_{lum} jako vážený průměr optické transmittance s ohledem na spektrum slunečního vyzařování a citlivost lidského oka a T_{sol} jako vážený průměr optické transmittance s ohledem na spektrum slunečního vyzařování. Dále se zavádí rozdíl ΔT_{sol} pro teplotu měření pod a nad přechodovou teplotou. Výše uvedené

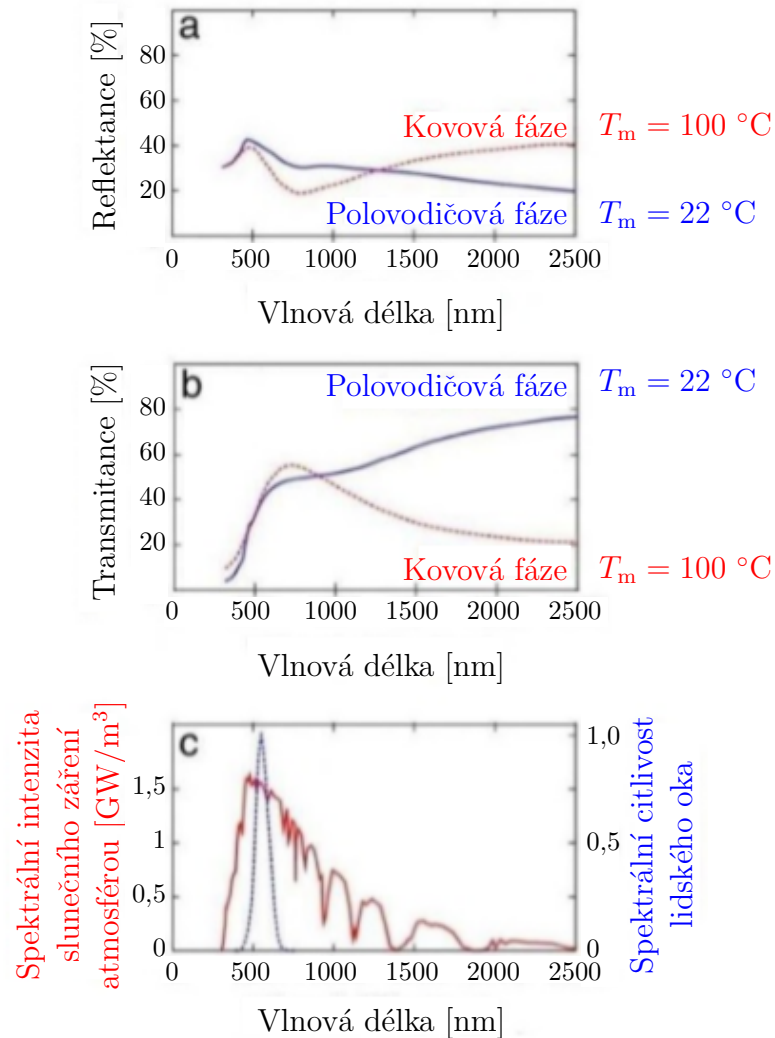
veličiny jsou dány rovnicemi 2.1, 2.2 a 2.3:

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

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

$$\Delta T_{\text{sol}} = T_{\text{sol}}(T_m < T_{\text{tr}}) - T_{\text{sol}}(T_m > T_{\text{tr}}), \quad (2.3)$$

kde T_m značí teplotu při měření, T_{tr} přechodovou teplotu a rozsah vlnových délek je v nanometrech [4].



Obrázek 2.2: Závislost reflektance R , transmittance T , spektrální intenzity slunečního záření atmosférou ϕ_{sol} a spektrální citlivosti lidského oka ϕ_{lum} na vlnové délce λ [2]

2.3 Fázový přechod polovodič-kov

Fázový přechod spočívá ve změně vnitřní struktury materiálu. U přechodu polovodič-kov se jedná o otevření, případně uzavření zakázaného pásu. Jednou z příčin nevodivého chování je lokalizace Coulombického odpuzování mezi dvěma elektrony s opačným spinem, které se nacházejí v 3d pásu stejného iontu. Se zmenšující se mřížkovou konstantou klesá také energie potřebná k vytvoření páru elektron-díra. Pro malé hodnoty mřížkové konstanty je tedy materiál vodivý a pro vysoké hodnoty polovodičový. Tato fázová přeměna, zvaná Mottova, se navíc pro každý materiál objevuje při přesně dané hodnotě mřížkové konstanty [5].

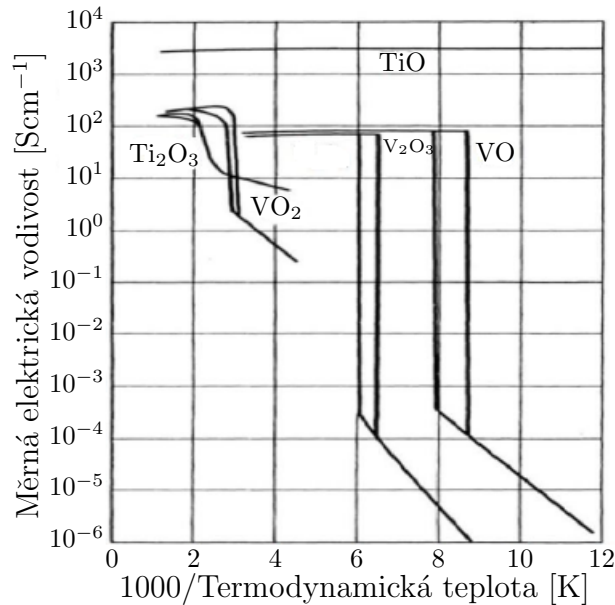
Dalším možným mechanismem vytvoření zakázaného pásu jsou změny v krystalické struktuře. V roce 1967 byly navrženy dva obecné modely pro fázový přechod polovodič-kov, ve kterých se velikost zakázaného pásu lineárně zmenšuje s rostoucím počtem excitovaných elektronů. V prvním modelu vzniká zakázaný pás rozdělením první Brillouinovi zóny antiferomagnetickou výměnnou interakcí, tomu odpovídá fázový přechod druhého druhu. V druhém modelu je příčinou přeuspořádání krystalické struktury na nižší symetrii a vytvoření iontových párů, tomu odpovídá fázová přeměna prvního druhu. Kovové oxidy s fázovou přeměnou jako jsou Ti_2O_3 , V_2O_3 , VO_2 a VO se pro nízké teploty chovají jako polovodiče a vykazují fázovou přeměnu do kovového stavu při Néelově teplotě [6].

Druh fázové přeměny je možné určit z Gibbsova termodynamického potenciálu a jeho derivace v průběhu fázového přechodu. Gibbsův potenciál je dán jako

$$G = H - TS, \quad (2.4)$$

kde H je volná entalpie, T je teplota a S je entropie. Pro materiály je výhodné zaujmout fázovou strukturu, při které bude mít Gibbsův termodynamický potenciál minimální hodnotu. Fázový přechod prvního druhu tedy nastane, když při dané teplotě entropie kovové fáze převyší volnou energii polovodičové fáze a pro materiál je tak výhodnější zaujmout strukturu s vyšší volnou entalpií a vyšší entropií. Obecně je fázová přeměna prvního druhu doprovázena hysterezním chováním a uvolněním energie ve formě latentního tepla. Řád fázového přechodu může být určen z měření elektrické vodivosti v závislosti na reciproké teplotě. Na Obr. 2.3 je z přítomnosti

hysterezního chování patrné, že oxidy V_2O_3 , VO a VO_2 podléhají fázové přeměně prvního druhu [6].

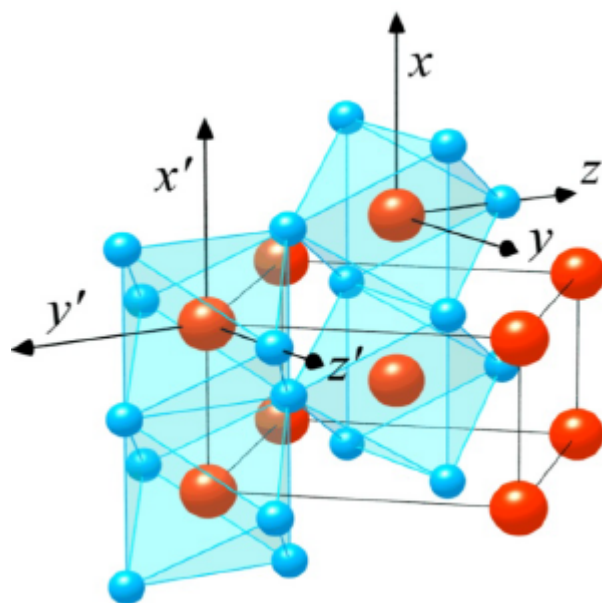


Obrázek 2.3: Závislost elektrické vodivosti na reciproké teplotě [6]

2.4 Struktura VO_2

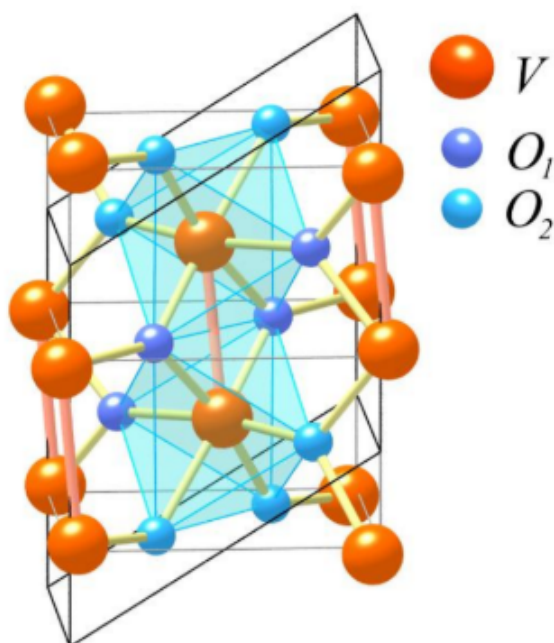
Z výše uvedených oxidů vanadu je oxid vanadičitý ze všech nejstudovanější. Díky svým vlastnostem přislubuje možnost aplikace jako termochromický povlak. Teplota fázového přechodu T_{tr} je pro monokrystal VO_2 asi $T_{tr} \cong 68 \text{ }^\circ\text{C}$. Ačkoliv se má monokrystal při opakovaném přechodu tendenci rozpadat, pro tenkou vrstvu je fázová přeměna velice reverzibilní. Pro teploty $T > T_{tr}$ je vysokoteplotní struktura VO_2 založena na tetragonální mřížce s prostorovou grupou $P4_2/mnm$, která je znázorněna na Obr. 2.4. Atomy vanadu se nacházejí na ekvidistantních Wyckoffových pozicích $(0, 0, 0)$ a $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Okolo každého vanadového atomu je 6 atomů kyslíku, které tvoří oktahedron. Kyslíkové atomy jsou navzájem sdíleny s nejbližšími sousedy [7]. Kovové vlastnosti tetragonální fáze jsou zaručeny částečně zaplněným nejnižším vanadovým d-orbitalem. Ten je obsazen vnějším elektronem, který se nezúčastní V-O vazeb [8].

Pod přechodovou teplotou se VO_2 chová jako polovodič a nachází se v jedнокlonném uspořádání s prostorovou grupou $P2_1/C$. Konfigurace jedнокlonné fáze je na Obr. 2.5.



Obrázek 2.4: Vysokoteplotní tetragonální fáze, červeně jsou znázorněny kationty V^{4+} a modře anionty O^{2-} [7]

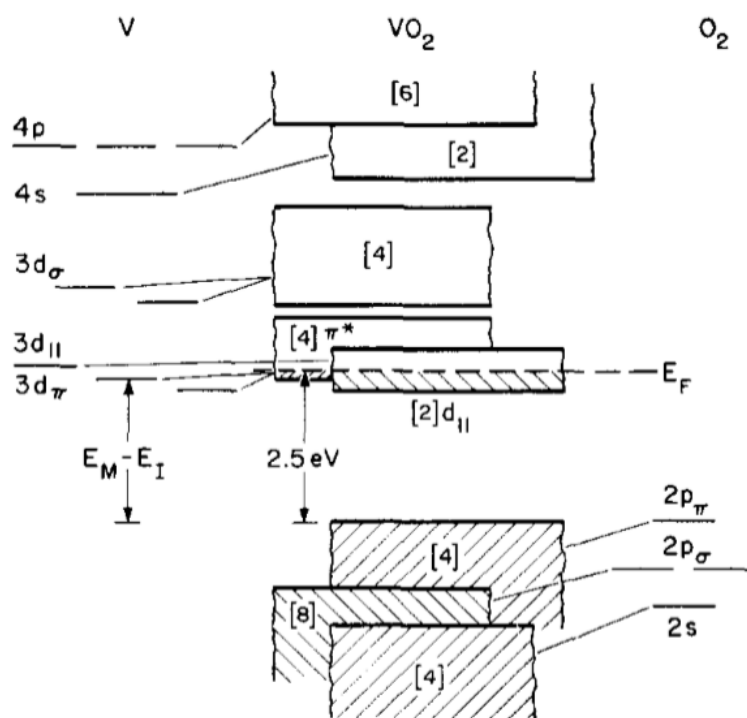
Pro teplotu $T = 25^\circ \text{C}$ jsou mřížkové parametry $a = 5,75 \text{ \AA}$, $b = 4,52 \text{ \AA}$, $c = 5,38 \text{ \AA}$ a $\beta = 122,60^\circ$. Příčinnou výsledné struktury je distorze kovové tetragonální fáze. Kratší ($0,265 \text{ nm}$) a delší ($0,312 \text{ nm}$) $V^{4+}-V^{4+}$ vazby se střídají podél jednoklonné a osy a sklopením podél c osy rutilu [7].



Obrázek 2.5: Nízkoteplotní jednoklonná fáze VO_2 [7]

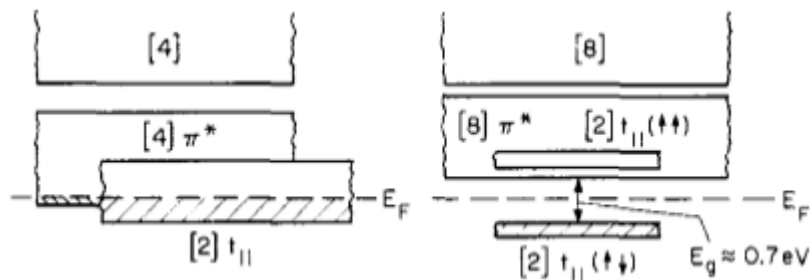
2.4.1 Pásová struktura VO₂

Pro sestavení pásové struktury tetragonální fáze je důležité, že elektrostatická Madelungova energie E_M , pro efektivní náboje iontu, stabilizuje $O^{2-}:2p$ orbitály vzhledem k $V^{4+}:3d$ orbitalům i po uvážení ionizační energie kationtu a elektronové afinity aniontu, vedoucí ke snížení stabilizační energie na $E_M - E_I$. Na Obr. 2.6 vlevo, je schéma jednoelektronové pásové struktury $3d$, $4s$, a $4p$ energetických hladin V^{4+} iontů, a vpravo jsou energetické hladiny $2s$ a $2p$ O^{2-} iontů [9]. Dále je



Obrázek 2.6: Jednoelektronová pásová struktura tetragonální fáze VO₂ [9]

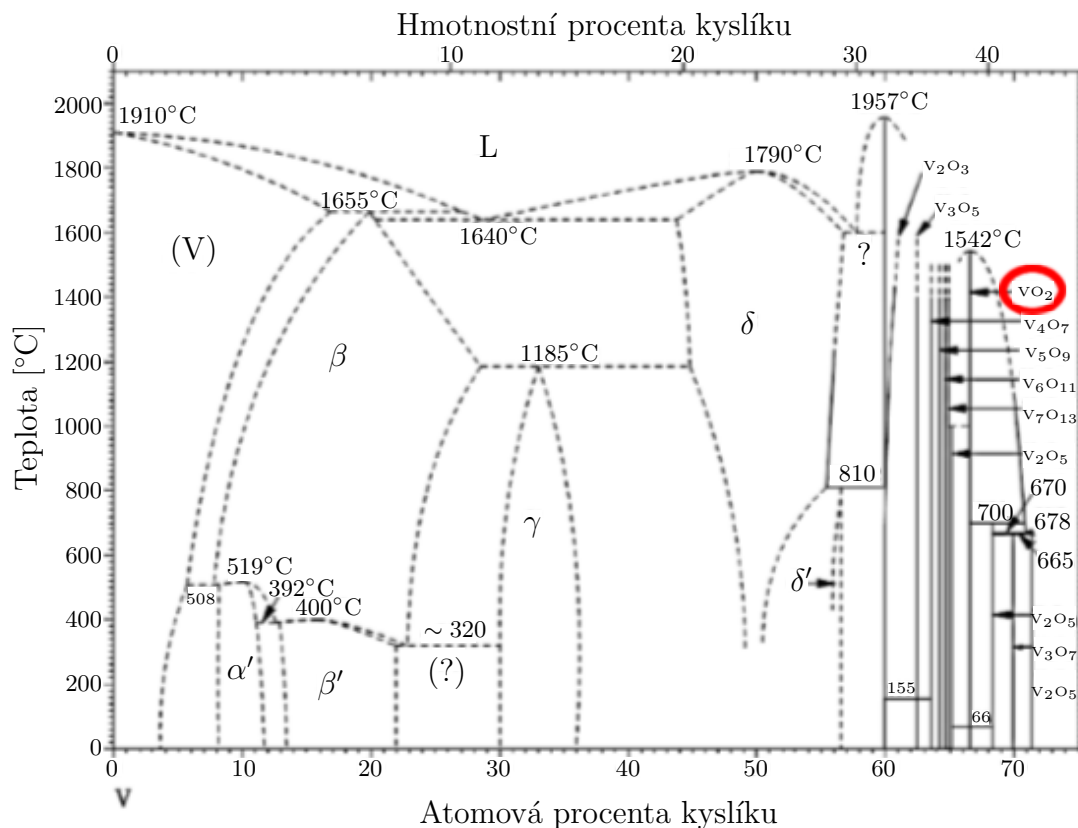
znázorněno rozdělení $3d$ a $2p$ energetických hladin. Po poklesu teploty na $T < T_{tr}$ je potřeba k dosažení polovodičové fáze dvou jevů. Za prvé zvednutí π^* pásu nad Fermiho hladinu E_F , a tím zanechání z poloviny zaplněného $d_{||}$ pásu a za druhé rozdělení $d_{||}$ pásu. Změna v pásové struktuře po fázovém přechodu je znázorněna na Obr. 2.7. Potenciální hnací silou pro změnu fáze z nízkoteplotní polovodičové k vysokoteplotní kovové by mohl být antiferoelektrický přechod. Dále bylo pozorováno, že antiferoelektrický a krystalografický přechod, které obecně probíhají při různých teplotách jsou pro VO₂ sloučeny. Navíc přechodová teplota T_{tr} není řízena teplotní excitací elektronů do anti-vazebných pásů, ale entropií vibračních módů krystalické mřížky [7, 9].



Obrázek 2.7: Pásová struktura tetragonální fáze VO₂ okolo Fermiho meze vlevo, jednoklonná struktura se vzniklým zakázaným pásem vpravo [9]

2.5 Fázový diagram V-O

Oxidy vanadu vytváří komplexní krystalický systém, který se skládá z různých kompozitů vanadu a kyslíku, rozeznatelných podle krystalické struktury a prostorových grup. Další rozdělení přináší rozdílná stechiometrie u některých fází. Obr. 2.8 zachycuje komplexnost možných V-O fází. Příprava tenkých vrstev se stechiometrií VO₂ je složitá kvůli stabilitě okolních oxidů jako jsou V₃O₅ a V₂O₅, při podmínkách



Obrázek 2.8: Fázový diagram V-O při tlaku 0,1 MPa [10]

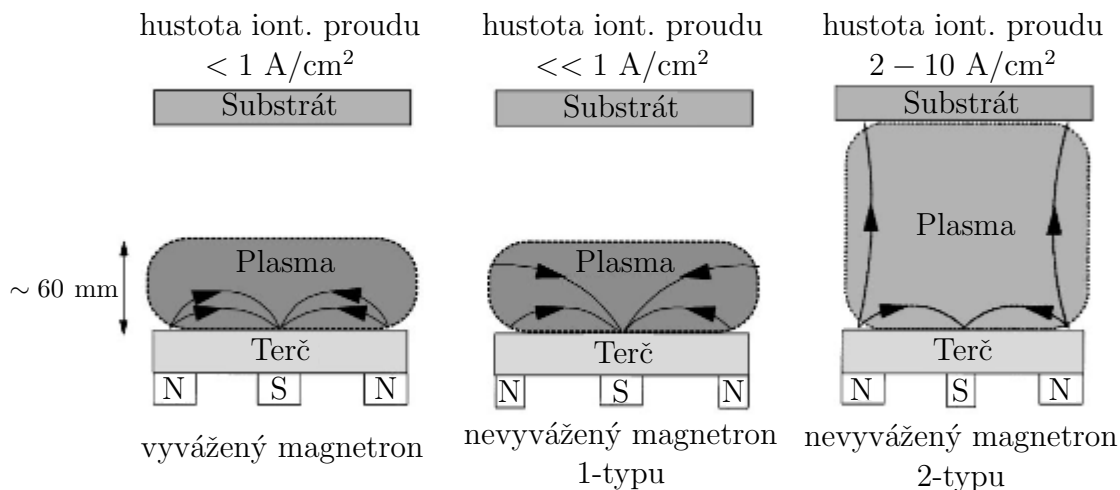
podobných těm při syntéze VO_2 . Samotné VO_2 se navíc vyskytuje ve více stechiometriích jako jsou $\text{VO}_2(R)$, $\text{VO}_2(M)$, $\text{VO}_2(B)$ a $\text{VO}_2(A)$, z nichž žádoucí je díky nejlepším termochromickým vlastnostem fáze $\text{VO}_2(R)$ [11, 12].

2.6 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování

Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování je součástí fyzikálních metod depozice tenkých vrstev zvaných PVD (physical vapor deposition). Znakem PVD metod depozice je buď tepelné odpařování terče, nebo jeho rozprašování pomocí iontového bombardu. Rozprašování je desítky let známá spolehlivá a efektivní povlakovací metoda. V šedesátých a sedmdesátých letech došlo k rozvoji magnetronového naprašování, a to se stalo hnací silou plazmových naprašovacích technologií. V rovinném uspořádání magnetronového naprašování je použita diodová konfigurace s přidáním magnetů přímo za katodu. Využití magnetického pole k zachycení elektronů, které jsou stěžejní pro vznik iontů pracovního plynu, umožňuje udržovat výboj za nižšího tlaku. To vede ke zvýšení depoziční rychlosti a také zlepšení kvality naprašovaných vrstev díky menším energetickým ztrátám rozprašovaných částic [13].

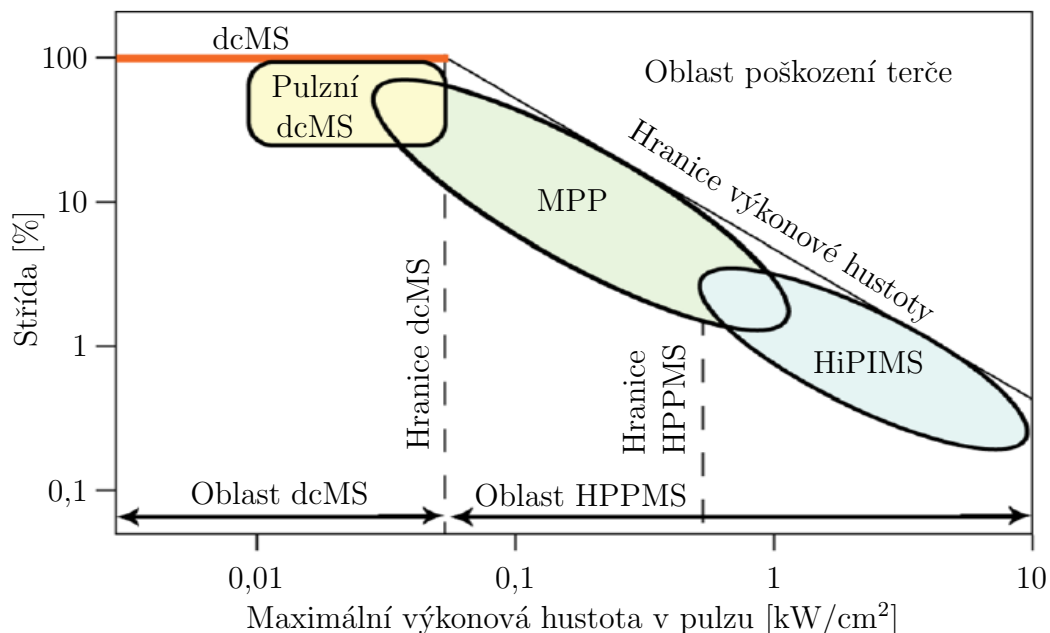
V dnešní době je nejrozšířenější využití nevyváženého magnetronu druhého typu. Ten se vyznačuje využitím silnějšího vnějšího magnetu vzhledem k centrálnímu magnetu. Při této konfiguraci nejsou všechny magnetické indukční čáry uzavřeny u magnetronu, ale některé z nich směřují k substrátu. Plazma není tak silně koncentrováno u terče, ale teče i k substrátu. To dovoluje veliký iontový proud z plazmatu směrem na substrát bez využití externího předpětí na substrátu. Jak je vidět na Obr. 2.9, kde je schematicky zobrazeno rozložení plazmatu pro vyvážený a nevyvážený magnetron, je pomocí nevyváženého magnetronu druhého typu možno dosáhnout řádového zesílení hustoty iontového proudu na substrát [14].

Pro mnoho aplikací je žádoucí vysoký stupeň ionizace rozprašovaných částic, protože iontový proud na substrát má významný vliv na kvalitu naprašované vrstvy. Pro jev s vysokým stupněm ionizace, kdy tok rozprašovaných částic obsahuje více ionizovaných než neutrálních částic, je používán termín IPVD (ionized physical vapor deposition). Využití běžného stejnosměrného magnetronového naprašování není



Obrázek 2.9: Schematické zobrazení rozložení plazmatu pro různé typy magnetronů [14]

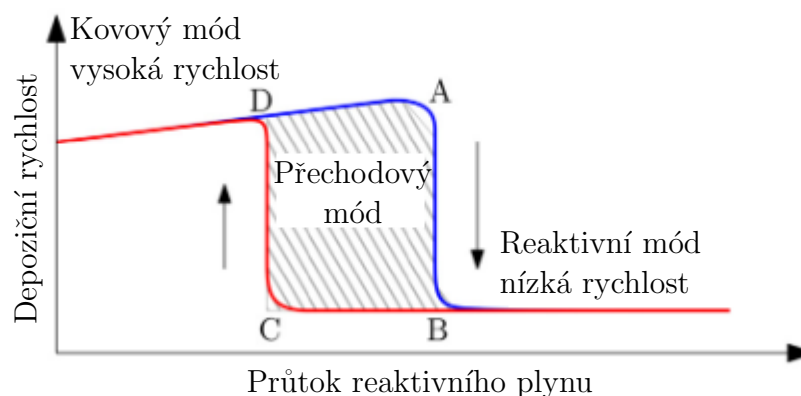
možné kvůli limitované výkonové hustotě na terči, omezené maximálním tepelným zatížením terče. IPVD lze dosáhnout vytvořením hustého plazmatu pomocí vysokovýkonového pulzu nízké frekvence a střídavy v kombinaci s magnetronem (HiPIMS). Výhodou této technologie je její relativně jednoduchá implementace díky využití standardního naprašovacího systému s jiným zdrojem. Na Obr. 2.10 je schematicky znázorněno rozdělení výbojů podle maximální výkonové hustoty a střídavy.



Obrázek 2.10: Rozdělení pulzních výbojů podle střídavy a maximální výkonové hustoty v pulzu [13]

Zleva začíná klasický stejnosměrný výboj (dcMS), se zvyšujícím se maximálním výkonem v pulzu dojde k přechodu v pulzní výboj s modulovaným výkonem (MPP). Dalším snižováním střídavy a zvyšováním maximálního výkonu v pulzu se výboj posune do oblasti HiPIMS. HiPIMS výboje se vyznačují rozsahem napětí na katodě 500–2000 V, proudovou hustotu až 4 A/cm², maximální výkonovou hustotu v pulzu 0,5–10 kW/cm², opakovací frekvencí 50–5000 Hz a střídou 0,5–5% [13].

Při reaktivní depozici se využívá kromě pracovního plynu také plyn reaktivní. Při depozici na substrát dopadají jak částice rozprašovaného terče, tak reaktivního plynu a dochází zde k chemickým reakcím. Přidáním reaktivního plynu lze připravit vrstvy oxidů a nitridů příslušných kovů, bez nutnosti využití křehkých keramických terčů. Reaktivní depozice vyžadují vyšší nároky na řízení celého procesu, díky své složitosti, a depozici je možné provádět ve třech módech charakterizovaných hysterezním chováním. Schéma závislosti depoziční rychlosti na průtoku reaktivního plynu a různých depozičních módů je na Obr. 2.11.



Obrázek 2.11: Průběh depoziční rychlosti v závislosti na průtoku reaktivního plynu, hysterezní chování je značeno přechodem A-B a C-D [15]

Pro malé hodnoty průtoku reaktivního plynu je proces v kovovém módu s vysokou depoziční rychlostí, vzniká substechiometrická kovová vrstva a všechny reaktivní plyn přítomen u substrátu je začleněn do rostoucí vrstvy. Depoziční rychlost mírně roste s rostoucím průtokem reaktivního kyslíku, protože na substrát dopadá více částic. Dále se zvyšujícím se průtokem reaktivního plynu dojde ke skokovému přechodu z kovového do reaktivního módu po křivce A-B, doprovázeného významným snížením depoziční rychlosti. Na substrátu se vytváří stechiometrická vrstva díky dostatku reaktivního plynu. Nadbytečné částice reaktivního plynu pokrýv-

vají terč a vytvářejí s terčovými částicemi sloučeniny. Při následném poklesu průtoku reaktivního plynu je proces udržován v reaktivním módu až do bodu C, kde dojde k úplnému očištění terče od vzniklých sloučenin a přechodu do kovového módu po křivce C-D. Narušením depozičního procesu může docházet k přechodům mezi jednotlivými módy. Tím je charakterizován přechodový mód, který je často žádoucí díky možnosti řízení požadované stechiometrie při dosažení relativně velkých depozičních rychlostí [15].

Na katedře fyziky Západočeské univerzity v Plzni bylo týmem Prof. Jaroslava Vlčka navrženo pulzní zpětnovazebné řízení průtoku reaktivního plynu (RGFC), za účelem udržení depozičního procesu v přechodovém módu. Díky zpětnovazebnému řízení je možné dosáhnout:

1. intenzivního rozprašování atomů terče a dosažení vyšší depoziční rychlosti,
2. vysokého stupně disociace molekul reaktivního plynu a dosažení požadované stechiometrie,
3. silného rozředění plynu před terčem tzv. "sputtering wind" - snížený tok částic reaktivního plynu na terč a zvýšený tok na substrát,
4. vysoce ionizovaného toku částic na substrát a zvýšení energie dopadajících iontů vedoucích k denzifikaci rostoucí vrstvy bez použití předpětí na substrátu.

Dále se ke snížení stupně otrávenosti¹ terče při reaktivní depozici využívá:

1. orientace vstupu reaktivního plynu směrem na substrát,
2. umístění vstupu reaktivního plynu blízko terče, kde má plazma vysokou hustotu.

To vede ke zvýšenému stupni disociace molekul reaktivního plynu a dosažení požadované stechiometrie i při velmi nízkém parciálním tlaku reaktivního plynu [16].

¹stupeň pokrytí terče sloučeninami reaktivního plynu

2.7 Požadované vlastnosti pro průmyslovou aplikaci VO₂ povlaků

K průmyslové aplikaci termochromických povlaků na bázi VO₂ je potřeba dosáhnout optických vlastností, které jedna čistá vrstva VO₂ nemůže poskytnout. Dále je žádoucí dosáhnout co nejlepších technologických parametrů. Mezi požadované vlastnosti patří:

- optická transmitance T_{lum} by měla být alespoň 50% [17], podle některé literatury i větší než 60% [18],
- vysoká hodnota solární modulace ΔT_{sol} větší než 10% [2], v některé literatuře i větší než 15% [17],
- teplota fázového přechodu T_{tr} v rozmezí 20 – 25 °C [17],
- posunutí hnědožlutého zbarvení směrem k modrým nebo šedým barvám [19].

Vysoká hodnota T_{lum} umožňuje osvětlit místnost pomocí denního světla. V případě nutnosti využití vnitřního osvětlení by spotřebovaná energie negativně ovlivnila celkovou energetickou úsporu. Pro významnou energetickou úsporu je důležitá co největší hodnota solární modulace ΔT_{sol} . Pro praktickou aplikaci je nutný povlak nejen s požadovanými optickými vlastnostmi, ale také s teplotou fázového přechodu blízkou pokojové teplotě. Tenká vrstva VO₂ má esteticky nepříjemné hnědožluté zbarvení, které narušuje komfortní vizuální kontakt s okolním prostředím. Důležitým faktorem je také odolnost připraveného povlaku proti vlivům vnějšího prostředí a dlouholetá stabilita povlaku při opakovaných fázových přeměnách [17]. Při využití PVD metod je žádoucí dosáhnout:

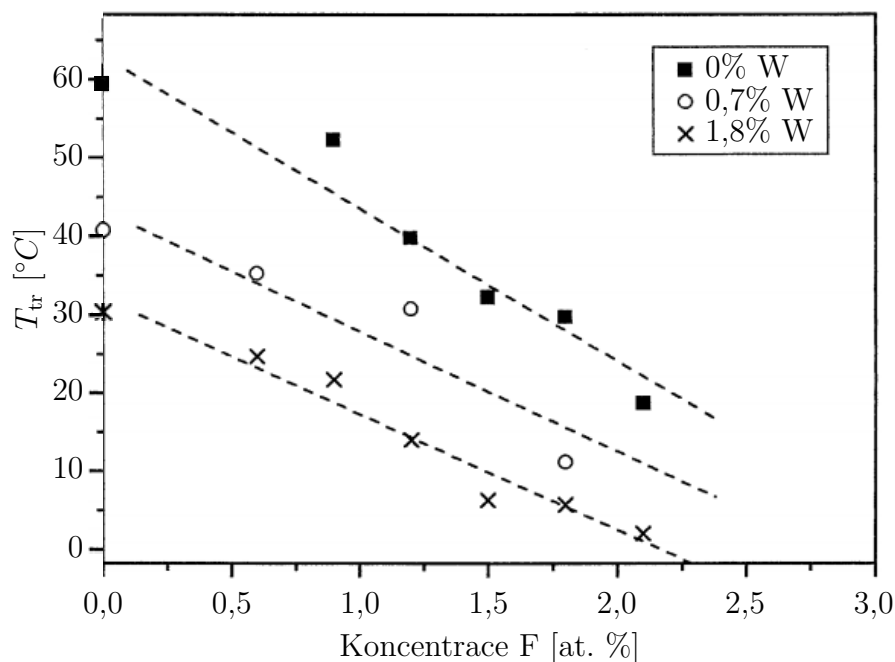
- nízké depoziční teploty v průběhu výrobního procesu,
- vysoké depoziční rychlosti,
- depozice bez využití předpětí na substrátu.

Nízká teplota substrátu v průběhu depozice umožňuje snížení energetických nákladů na přípravu povlaků v případě hromadné produkce, zjednodušuje průběh zahřívání

a ochlazování substrátu a zmenšuje problém s nehomogenitou teplotního pole u velkých substrátů. Dále může umožnit udržení chemické stability použitého substrátu. Vysoká depoziční rychlost usnadňuje hromadnou produkci povlaků. Pro Hi-PIMS technologii je jednou z možností, jak zvýšit depoziční rychlost, prodloužení délky pulzu, při kterém je ze zdroje do systému dodáván výkon. Větší délka pulzu umožňuje kromě zvýšení depoziční rychlosti také snížení maximálního napětí v pulzu. S nižším napětím je jednodušší udržet homogenitu výboje i na velkých průmyslových terčích. Technologický proces bez využití předpětí na substrátu je významný pro depozice povlaků na velké nevodivé skleněné substráty, u kterých je využití radiofrekvenčního výboje, pro vytvoření předpětí na substrátu, technologicky problematické [17, 20, 21].

2.8 Dopování VO₂

Dopování neboli přidávání dalších prvků do tenké vrstvy VO₂ se ukazuje jako velmi účinný prostředek k modifikaci výsledných vlastností. Obzvláště účinné je pak dopování při snižování přechodové teploty T_{tr} . Na Obr. 2.12 je vidět pokles přechodové teploty při dopování wolframem a fluorem. Wolfram snižuje T_{tr} o 23 °C

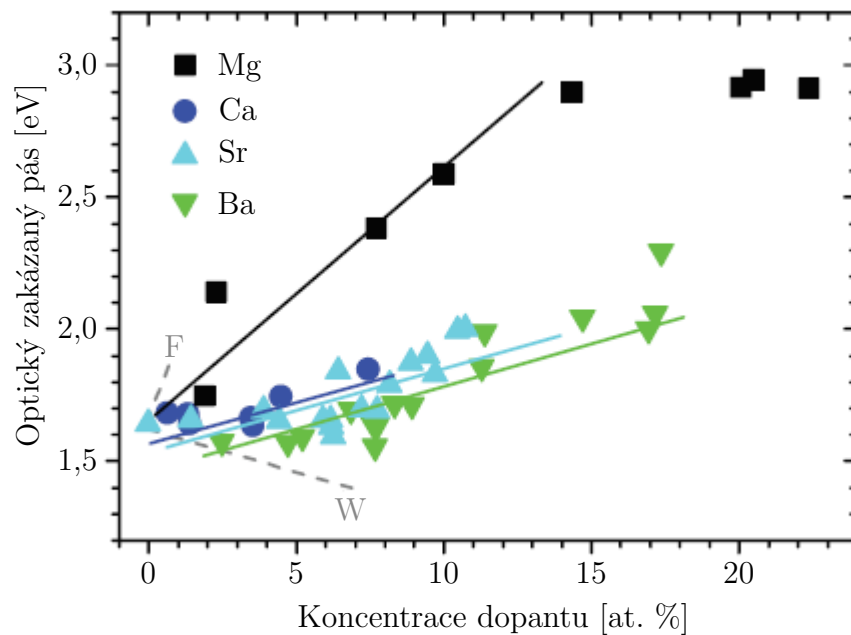


Obrázek 2.12: Přechodová teplota T_{tr} dopované VO₂ tenké vrstvy [22]

s každým atomárním procentem. Dalším vhodným prvkem je molybden s poklesem

T_{tr} o 15 °C s každým atomárním procentem a fluor s poklesem T_{tr} o 20 °C s každým atomárním procentem [23, 22].

Další oblastí, kde dopování může výrazně pomoci, jsou optické vlastnosti T_{lum} , T_{sol} resp. ΔT_{sol} a zbarvení vrstvy. Změna barvy spočívá v rozšíření zakázaného pásu, a tím posunutí absorpční hrany λ_k směrem ke kratším vlnovým délkám. Mezi prvky, u kterých bylo experimentálně ověřeno rozšíření zakázaného pásu, se řadí např. stroncium, baryum, vápník, hořčík a fluor. Experimentální výsledky rozšíření optického zakázaného pásu jsou na Obr. 2.13, kde je patrné, že jako nejlepší prvky pro rozšíření zakázaného pásu se jeví fluor a hořčík [24].



Obrázek 2.13: Energie zakázaného optického pásu v závislosti na atomárních procentech dopantů Mg, Ca, Sr, a Ba, šedá čára představuje spočítaný vliv F resp. W na zakázaný pás [24]

Mezi prvky experimentálně používané na zvýšení hodnoty T_{lum} a ΔT_{sol} se využívá například hořčík, stroncium nebo zirkon. Dopováním 11,9 at. % Sr do VO₂ vrstvy bylo dosaženo hodnoty $T_{lum} = 63,8\%$, $\Delta T_{sol} = 6,7\%$ a $T_{tr} = 46,4$ °C [19]. Další možností je dopování 8,5 at. % Zr do VO₂ vrstvy. Výsledná hodnota $\Delta T_{sol} = 14,6\%$ je velmi vysoká, doprovázena vysokou hodnotou $T_{lum} = 55,1\%$, ale teplotou přechodu $T_{tr} = 65,2$ °C. Obohacení stejné vrstvy o 2,4 at. % W sice vede ke snížení přechodové teploty na $T_{tr} = 28,6$ °C, ale také k výraznému poklesu ΔT_{sol} na 4,9% a T_{lum} na 47,6% [23]. To poukazuje na možnou překážku využití většího množství do-

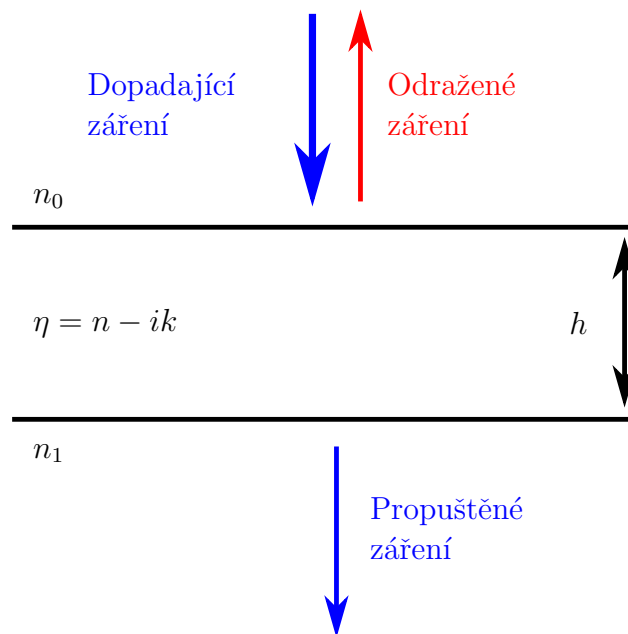
pantů. Kromě zvýšené technologické náročnosti může docházet k tomu, že jednotlivé dopanty působí ve vrstvě proti sobě a neumožní tak simultánní vylepšení všech požadovaných vlastností. Při volbě dopantů je také třeba dbát na riziko možných ekologických a zdravotních následků, které by mohly nastat při využití například fluoru nebo stroncia.

2.9 Optimalizace optických vlastností

Využitím jedné tenké vrstvy VO_2 nelze simultánně dosáhnout požadovaných optických vlastností. K vylepšení optických vlastností se proto, jako jedna z účinných metod, používá antireflexní multivrstva.

2.9.1 Antireflexní vrstva

Princip fungování antireflexní vrstvy spočívá ve využití tenké vrstvy s komplexním indexem $\eta = n - ik$, kde k je extinkční koeficient. Tato tenká vrstva je z obou stran obklopena opticky průhledným prostředím s indexy lomu n_0 a n_1 . Schéma této konfigurace je na Obr. 2.14.



Obrázek 2.14: Reflektance a transmittance světelného záření na tenké vrstvě [25]

S uvažováním světla jednotkové amplitudy dopadajícího pod úhlem 90° je amplituda

propuštěného světla dána vztahem

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

kde t_1 , t_2 , r_1 a r_2 jsou transmisní, resp. reflektanční koeficienty na obou rozhraních a h je tloušťka vrstvy. Transmittance tenké vrstvy je dána vztahem

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

Pokud je absorpce světla slabá, platí $k^2 \ll (n - n_0)^2$ a zároveň $k^2 \ll (n - n_1)^2$ a extinkční koeficient lze zanedbat. Dosazením rovnice 2.5 do 2.6, vyjádřením optických koeficientů a použitím $\eta = n$, protože $k \approx 0$, lze rovnici pro transmittanci přepsat do tvaru

$$T = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{C_1^2 + C_2^2 \alpha^2 + 2C_1 C_2 \alpha \cos\left(\frac{4\pi n h}{\lambda}\right)}, \quad (2.7)$$

kde $C_1 = (n + n_0)(n_1 + n)$, $C_2 = (n - n_0)(n_1 - n)$ a $\alpha = e^{-\frac{4\pi k h}{\lambda}} = e^{-Kh}$, kde K je absorpční koeficient tenké vrstvy. Maxima a minima transmittance v rovnici 2.7 je dosaženo, pokud je splněna podmínka

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

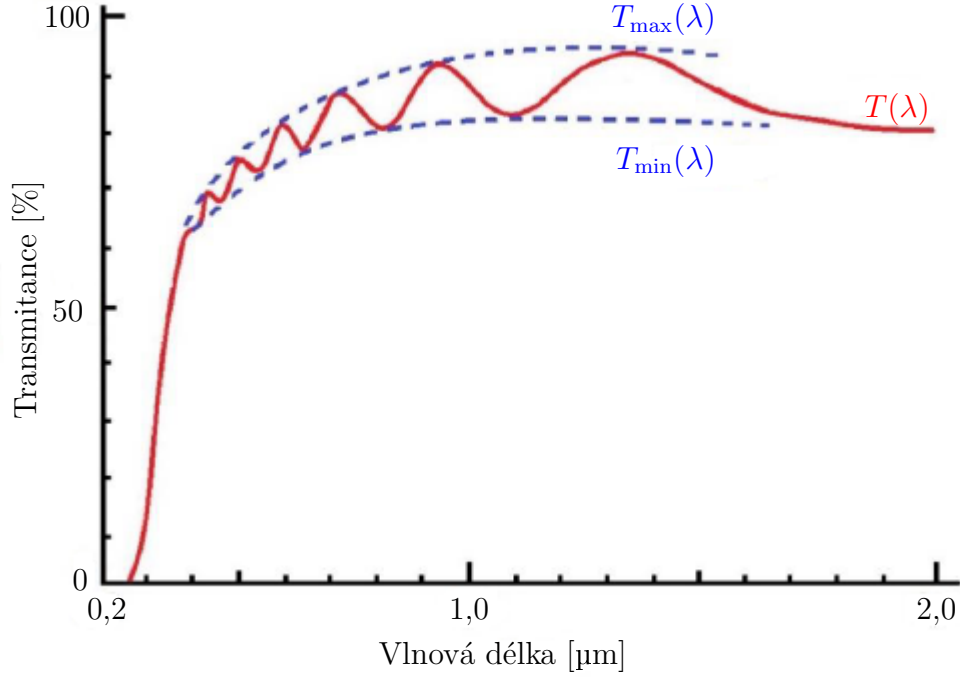
kde m je číslo interferenčního řádu. Pokud je $n_0 < n < n_1 \Rightarrow C_2 > 0$, pak jsou hodnoty maxima a minima transmittance dány vztahy

$$T_{\max} = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{(C_1 - C_2 \alpha)^2}, \quad (2.9)$$

$$T_{\min} = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{(C_1 + C_2 \alpha)^2}. \quad (2.10)$$

Lze předpokládat, že T_{\max} a T_{\min} jsou spojitě funkce, protože $n(\lambda)$ a $\alpha(\lambda)$ jsou spojitě závislé na vlnové délce. Funkce T_{\max} a T_{\min} tvoří horní a dolní hranici maxim a minim transmisního spektra, znázorněného na Obr. 2.15.

Pomocí vztahu 2.9 je možné určit optimální hodnotu indexu lomu n pro dosažení



Obrázek 2.15: Transmisní spektrum tenké vrstvy SnO_2 o tloušťce $h = 0,9 \mu\text{m}$ [25]

maximální transmittance. Řekněme, že antireflexní vrstva s indexem lomu n se nachází na substrátu s indexem lomu n_1 a dopadá na ni světlo z okolního vzduchu, tedy $n_0 = 1$. Extinkční koeficient je pro zjednodušení zvolen $k = 0$. Maximální možná hodnota transmittance je 100%, proto $T_{max} = 1$. Aplikací zmíněných předpokladů a dosazením koeficientů $C_1 = (n + 1)(n_1 + n)$ a $C_2 = (n - 1)(n_1 - n)$ do 2.9 dostaneme

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

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

a po následné úpravě

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

V oblasti největší citlivosti lidského oka, kde $\lambda \sim 550 \text{ nm}$, je index lomu VO_2 roven 3,2 [4]. Využitím 2.11 je při $k = 0$ hodnota ideálního indexu lomu antireflexní vrstvy stanovena jako $n = \sqrt{3,2} \doteq 1,8$. K dosažení maximální transmittance je nutné splnit podmínku maxima vyjádřenou v rovnici 2.8. Antireflexní vrstvu je možné aplikovat také jako mezivrstvu mezi substrát a vrstvou VO_2 . Výpočet lze provést obdobným způsobem. Antireflexní vrstva s indexem lomu n se nachází na substrátu s indexem

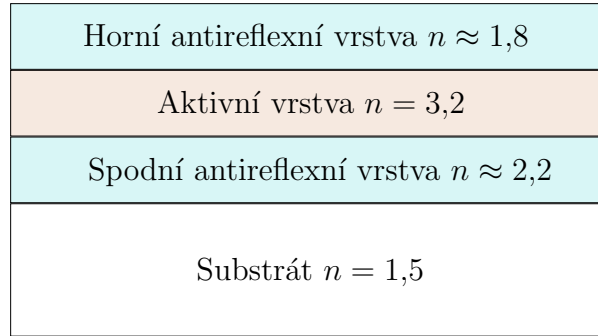
lomu n_1 a dopadá na ní světlo skrze VO_2 vrstvu s $n_0 = 3,2$. Ostatní podmínky zůstávají stejné. Dosazením do 2.9 je

$$\begin{aligned}
 1 &= \frac{16 \cdot 3,2n_1n^2}{(C_1 - C_2)^2} \Rightarrow 16 \cdot 3,2n_1n^2 = (C_1 - C_2)^2 \Rightarrow 16 \cdot 3,2n_1n^2 - (2n^2 + 6,4n_1)^2 \Rightarrow \\
 &\Rightarrow 12,8n_1n^2 = n^4 + 6,4n_1n^2 + 10,24n_1^2 \Rightarrow 0 = n^4 - 6,4n_1n^2 + 10,24n_1^2 \Rightarrow \\
 &\Rightarrow 0 = (n^2 - 3,2n_1)^2,
 \end{aligned}$$

a po finální úpravě

$$n = \sqrt{3,2n_1}. \quad (2.12)$$

Jako substrát lze použít sodnovápenaté sklo s indexem lomu $n_1 = 1,5$ [26]. Dosazením do 2.12 je při $k = 0$ hodnota ideálního indexu lomu spodní antireflexní vrstvy $n = \sqrt{3,2 \cdot 1,5} \approx 2,2$. Nesmí být opomenuta podmínka z rovnice 2.8. Výsledná konfigurace je znázorněna na Obr. 2.16 Jako spodní antireflexní vrstvu je možné využít

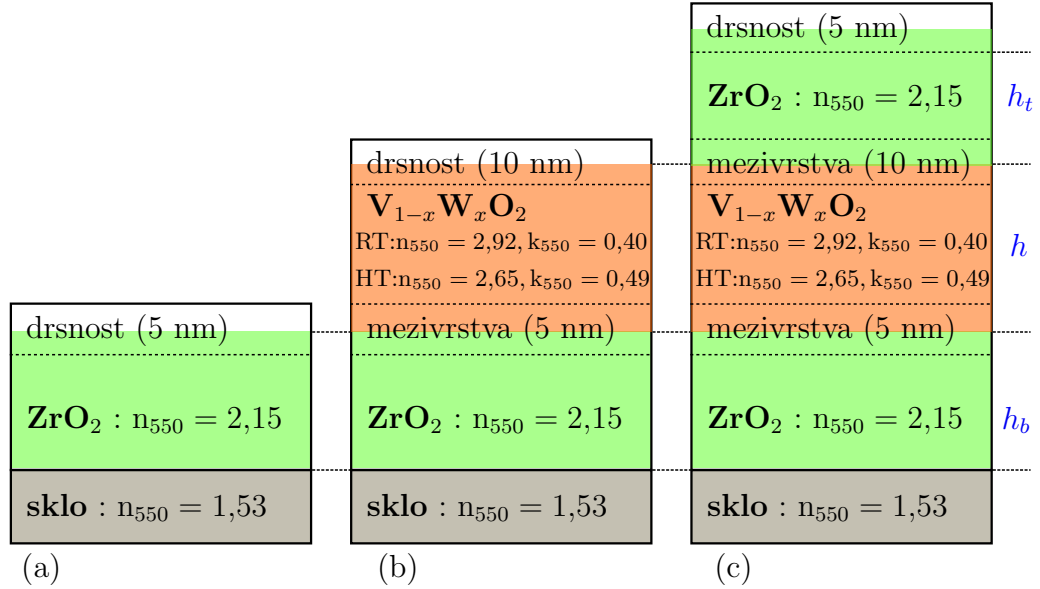


Obrázek 2.16: Schéma optického povlaku složeného ze dvou antireflexních a jedné aktivní vrstvy aplikovaného na substrát

ZrO_2 s indexem lomu $n = 2,2$ pro vlnovou délku $\lambda = 550$ nm [27]. Pro horní antireflexní vrstvu je vhodný například materiál Al_2O_3 s indexem lomu $n = 1,6$ pro vlnovou délku $\lambda = 550$ nm [28, 25].

2.9.2 Modelování antireflexního povlaku

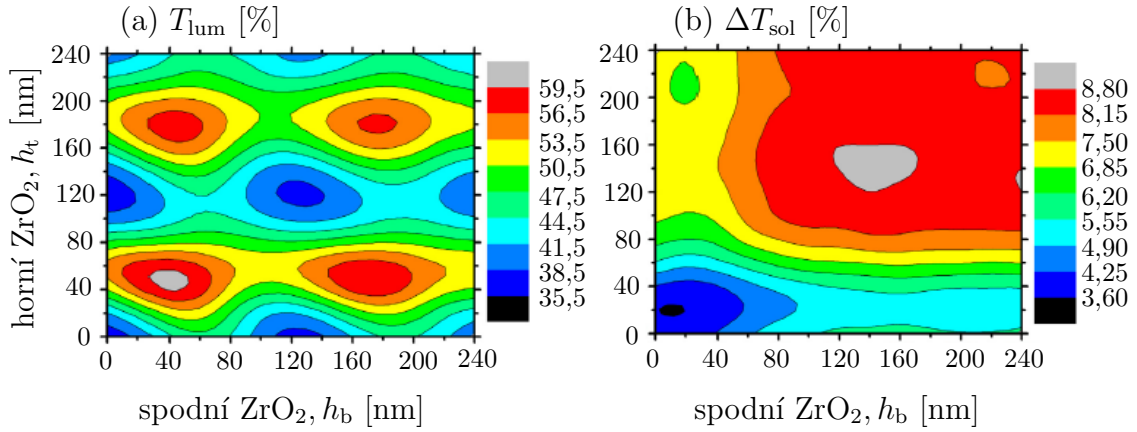
Pro výrazné zlepšení optické propustnosti v oblasti viditelného světla je výhodné využít dvou antireflexních vrstev. Využitím interference druhého řádu lze dosáhnout i simultánního zlepšení solární modulace ΔT_{sol} . Schéma modelu optického povlaku s $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ vrstvou je na Obr. 2.17. Povlak se skládá ze skelného substrátu, spodní



Obrázek 2.17: Optický model jednotlivých fází přípravy multivrstvy s optickými konstantami n a k pod a nad přechodovou teplotou T_{tr} (RT respektive HT) [29]

vrstvy ZrO_2 s tloušťkou h_b , aktivní vrstvy $V_{1-x}W_xO_2$ s tloušťkou h a vrchní vrstvy ZrO_2 s tloušťkou h_t . Dále se model skládá z vrstev daných povrchovou drsností 5 nm, resp. 10 nm, pro ZrO_2 , resp. $V_{1-x}W_xO_2$, a mezivrstev jejichž tloušťka je dána drsností příslušné spodní vrstvy [29].

Index lomu je $n_{550} = 3,0 \pm 0,2$ pro čisté VO_2 při pokojové teplotě a $n_{550} = 2,92$ při $k_{550} = 0,40$ pro lehce dopované $V_{1-x}W_xO_2$. Index lomu skelného substrátu je 1,53. Podle rovnice 2.12 je pro maximální posun horní obálky ideální index lomu $n_{550} = \sqrt{2,92 \cdot 1,53} = 2,11$ pro spodní a $n_{550} = \sqrt{2,92 \cdot 1,00} = 1,71$ pro horní antireflexní vrstvu, při zanedbání k_{550} . ZrO_2 je tak s $n_{550} = 2,15$ vhodným kandidátem na spodní antireflexní vrstvu a přijatelným kandidátem na horní antireflexní vrstvu. Spodní vrstva ZrO_2 navíc pozitivně ovlivňuje nukleaci $V_{1-x}W_xO_2$ při nízké depoziční teplotě. Po volbě materiálu antireflexních vrstev je třeba optimalizovat jejich tloušťku h_b , resp. h_t . T_{lum} souvisí s T_{550} , které má maximum pro $h_{b,t} = \frac{\lambda}{4n_{550}} = 64$ nm, $\frac{3\lambda}{4n_{550}} = 192$ nm atd., při zanedbání k_{550} . Výsledek numerických výpočtů T_{lum} bez zanedbání k_{550} , zprůměrovaných přes $T_m = 25$ °C a $T_m = 100$ °C je na Obr. 2.18a. Výpočet byl proveden pro optické vlastnosti $V_{1-x}W_xO_2$ vrstvy s přechodovou teplotou $T_{tr} = 39$ °C. Oproti dříve uvedeným hodnotám při zanedbání k_{550} jsou numericky spočtené optimální tloušťky nižší, s hodnotou lehce přes 40 nm,

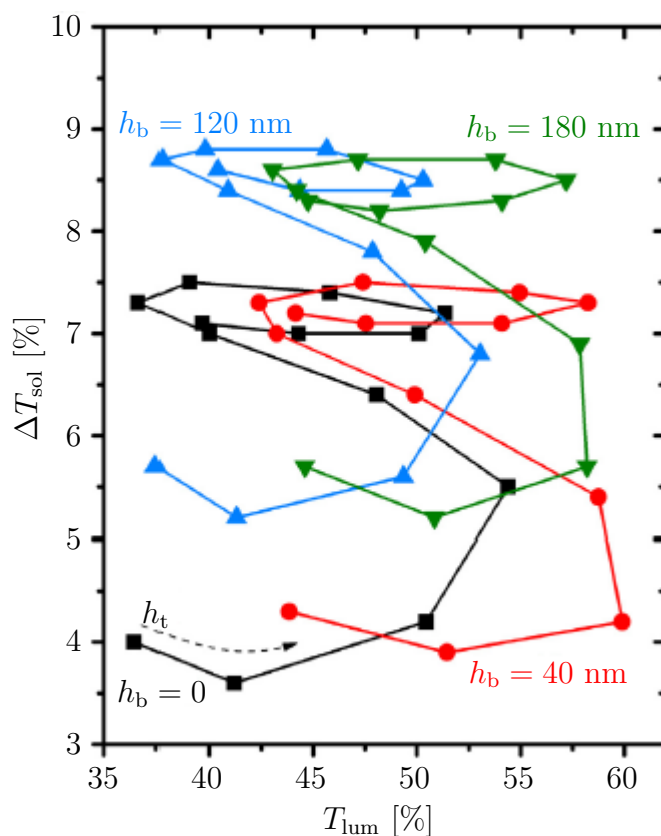


Obrázek 2.18: Hodnoty T_{lum} zprůměrované přes $T_m = 25\text{ °C}$ a $T_m = 100\text{ °C}$ (a) a solární modulace ΔT_{sol} (rozdíl T_{sol} pod a nad přechodovou teplotou T_{tr}) (b) pro $h = 50\text{ nm}$ [29]

a okolo 180 nm pro interferenční maximum prvního, resp. druhého řádu [29].

Pro maximální hodnoty T_{lum} se tak jako nejlepší volba jeví využití interferenčního maxima prvního řádu, které má vyšší hodnotu $T_{\text{lum}} = 59,9\%$ pro $h_b = h_t = 40\text{ nm}$ oproti $T_{\text{lum}} = 57,2\%$ pro $h_b = h_t = 180\text{ nm}$. Navíc jsou hodnoty T_{lum} okolo interferenčního maxima prvního řádu méně náchylné na změnu $\frac{\Delta h_{b,t}}{h_{b,t}}$, a umožňují tak větší odchylku depoziční rychlosti. S přihlédnutím k solární modulaci ΔT_{sol} na Obr. 2.18b je patrné, že maximum prvního interferenčního řádu pro T_{lum} se téměř překrývá s minimální hodnotou ΔT_{sol} . Oproti tomu maximum druhého interferenčního řádu pro T_{lum} je blízko oblasti maximálních hodnot ΔT_{sol} . Vzhledem k nutnosti dosažení požadovaných vlastností obou optických parametrů T_{lum} i ΔT_{sol} je vhodné využít právě maximum druhého interferenčního řádu. Za cenu malého snížení hodnoty T_{lum} tak lze dosáhnout téměř dvojnásobných hodnot ΔT_{sol} [29].

Přímý vztah veličin T_{lum} a ΔT_{sol} je možné vynést do grafu. Na Obr. 2.19 je závislost T_{lum} a ΔT_{sol} pro různé tloušťky horní a spodní antireflexní vrstvy. Z grafu je vidět, že pro danou hodnotu h_b vede zvyšování hodnoty h_t k tvaru křivky připomínající laso. Maximální hodnoty T_{lum} je dosaženo nejprve v dolní části křivky (interferenční maximum prvního řádu), ale také v horní části, kde je zároveň vyšší hodnota ΔT_{sol} (interferenční maximum druhého řádu). Je zřejmé, že nejlepších optických parametrů lze dosáhnout využitím antireflexních vrstev s tloušťkou $h_b = h_t = 180\text{ nm}$ [29].



Obrázek 2.19: Hodnoty T_{lum} zprůměrované přes $T_m = 25$ °C a $T_m = 100$ °C a hodnoty solární modulae ΔT_{sol} (rozdíl T_{sol} pod a nad přechodovou teplotou T_{tr}). Data jsou získána pro $h = 50$ nm, čtyři různé hodnoty h_b a h_t 0 – 240 nm s krokem 20 nm [29]

2.9.3 Povlaky s nízkou emisivitou

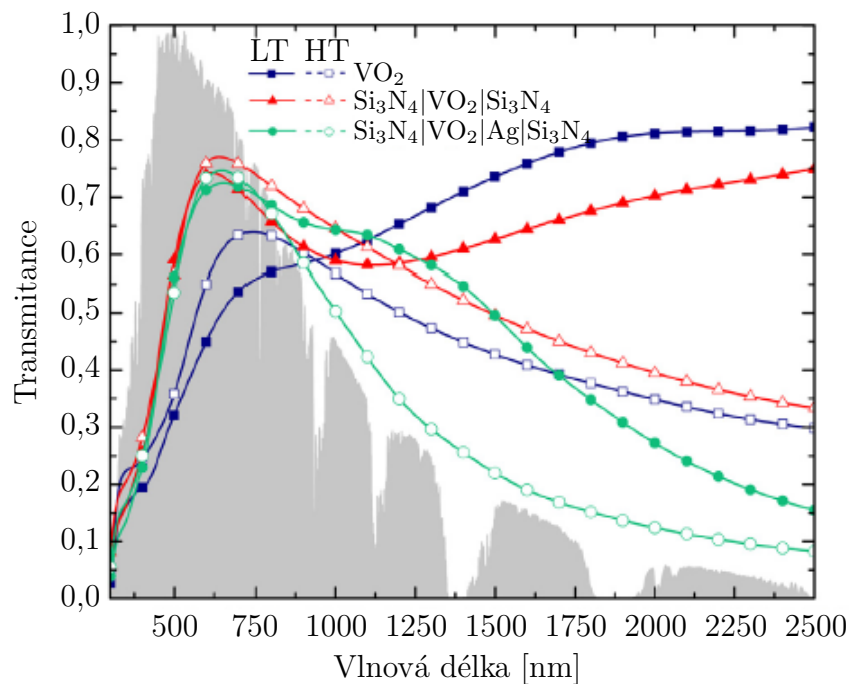
Další možnou modifikací optického povlaku je snížení emisivity využitím tenké stříbrné vrstvy v uspořádání dielektrikum-kov-dielektrikum (DMD). Nízká tepelná emisivita způsobuje vysokou reflektanci v oblasti infračerveného záření. Vysoká IR reflektance je zásadní pro zamezení zpětného vyzáření sluneční energie do interiéru, ke kterému by došlo přirozenou radiací absorbované energie ve vrstvě VO_2 . Schéma konfigurace DMD povlaku s nízkou emisivitou, navržené v [30], je na Obr. 2.20.

Antireflexní vrstva Si_3N_4
Ag vrstva s nízkou emisivitou
Termochromická vrstva VO_2
Antireflexní vrstva Si_3N_4
Skelný substrát B270

Obrázek 2.20: Schéma DMD povlaku s nízkou emisivitou

Antireflexní vrstvy Si_3N_4 byly zvoleny z procesních důvodů. Spodní antireflexní vrstva funguje zároveň jako difúzní bariéra mezi skelným substrátem a VO_2 vrstvou při depozici za vysoké teploty a horní vrstva je díky využití nitridu snáze nanositelná na stříbrnou vrstvičku [30].

Optické vlastnosti zmíněného povlaku byly spočteny pomocí modelování a porovnány s povlakem bez využití stříbrné vrstvy a s jednoduchou vrstvou VO_2 . Model byl optimalizován pro tloušťku VO_2 vrstvy $h = 30$ nm a výsledná transmittance pro teploty pod (LT) a nad (HT) přechodovou teplotou je na Obr. 2.21. Podle očekávání



Obrázek 2.21: Závislost modelované transmittance na vlnové délce pod přechodovou teplotou (plné symboly) a nad přechodovou teplotou (prázdné symboly) pro tři konfigurace: a) 30 nm tenká vrstva VO_2 na B270 substrátu (modrá), b) 30 nm tenká vrstva VO_2 mezi dvěma dielektrickými vrstvami Si_3N_4 (červená) a c) stejná jako b) konfigurace obohacená o 8 nm tenkou vrstvu stříbra mezi VO_2 a horní Si_3N_4 vrstvou, šedá oblast představuje spektrální intenzitu slunečního záření atmosférou ϕ_{sol} [30]

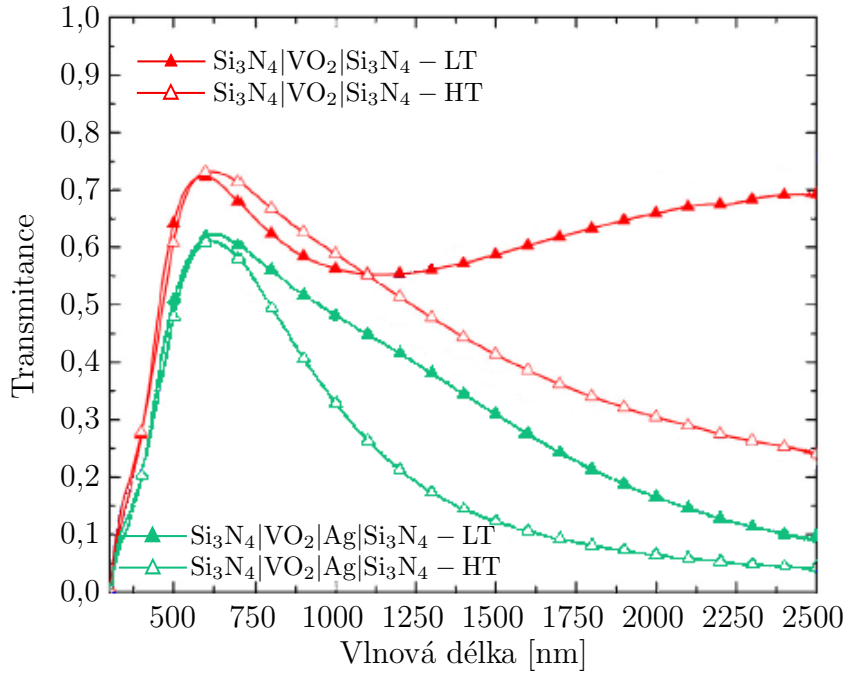
vykazuje jednoduchá vrstva VO_2 (Obr. 2.21 modrá) nejnižší transmittanci s hodnotou $T_{\text{lum}} = 39,4\%$, ačkoliv se nad přechodovou teplotou zvedne hodnota T_{lum} na 46,8%, jsou obě hodnoty pod požadovanou 60% hranicí. Také hodnota $\Delta T_{\text{sol}} = 1,2\%$ je nízká, protože největší rozdíl transmittance je v oblasti okolo $\lambda = 2500$ nm kde je ϕ_{sol} nejnižší. Přidáním dvou antireflexních vrstev (Obr. 2.21 červená) doj-

de k výraznému zvýšení T_{lum} na 68,7%. Bohužel to samé neplatí pro ΔT_{sol} . Hlavní rozdíl v transmitanci zůstává stále okolo $\lambda = 2500$ nm, kde je transmitance vysokoteplotní fáze výrazně nižší. Navíc pro vysoké teploty je transmitance v oblasti $\lambda = 600 - 1200$ nm vyšší a tyto efekty působí proti sobě a $\Delta T_{\text{sol}} \approx 0$. Na Obr. 2.21 je vidět, že přidáním 8 nm tenké stříbrné vrstvy (zelená) dojde k ovlivnění průběhu transmitance. Posunutím největšího rozdílu transmitancí, pro různé teploty, do oblasti $\lambda = 800 - 1200$ nm, kde je vyzařováno více sluneční energie, dojde k navýšení hodnoty ΔT_{sol} na 6,1%. Navýšení hodnoty ΔT_{sol} je navíc doprovázeno pouze mírným poklesem průměrné hodnoty T_{lum} o 3% na $T_{\text{lum}} = 65,7\%$. Dále je patrný výrazný pokles transmitance pro obě teploty v oblasti okolo $\lambda = 2500$ nm, ten je způsoben právě stříbrnou vrstvou, která se vyznačuje nízkou emisivitou [30].

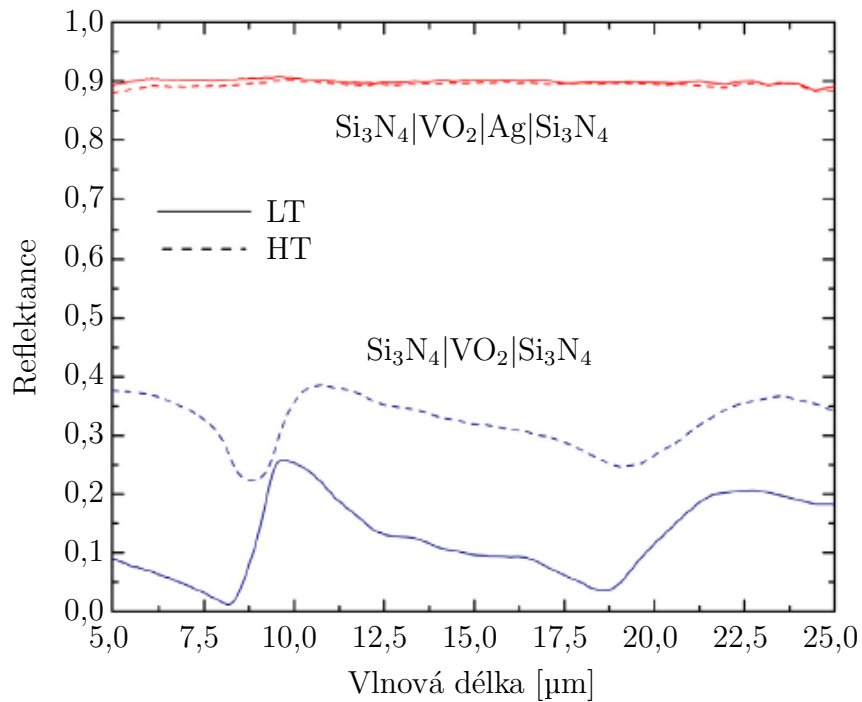
Tabulka 2.1: Experimentální hodnoty získané pro teploty pod T_{tr} (LT) a nad T_{tr} (HT) pro vzorky A a B [30]

Vzorek	Konfigurace	T_{lum} [%]		T_{sol} [%]		ΔT_{sol} [%]
		LT	HT	LT	HT	
A	B270 Si ₃ N ₄ [58 nm] VO ₂ [26 nm] Si ₃ N ₄ [76 nm]	69,7	69,0	59,5	57,2	2,3
B	B270 Si ₃ N ₄ [57 nm] VO ₂ [27 nm] Ag[11 nm] Si ₃ N ₄ [66 nm]	58,2	56,8	47,3	40,2	7,1

Modelované konfigurace byly následně experimentálně ověřeny přípravou vzorků pomocí HiPIMS metody. Vlastnosti vzorků jsou v Tab. 2.1. Pro vzorek A se experimentální hodnota $T_{\text{lum}} = 69,4\%$ shoduje s modelovanou hodnotou $T_{\text{lum}} = 68,7\%$. Také obecný trend průběhu transmitance, zobrazen na Obr. 2.22 červeně, se shoduje s předpovězeným průběhem. Tloušťka stříbrné vrstvy $h = 11$ nm byla záměrně zvýšena oproti původnímu modelu z důvodu zamezení vytvoření částečně nespojitě vrstvy. Výsledná experimentální hodnota $T_{\text{lum}} = 57,3\%$ je tak nižší, oproti původní předpovědi, ale $\Delta T_{\text{sol}} = 7,1$ je o 1% vyšší. Na Obr. 2.22 zeleně je znázorněn průběh transmitance pro vzorek B, který potvrzuje posunutí největších rozdílů transmitance pro různé teploty směrem ke kratším vlnovým délkám. Na Obr. 2.23 je reflektance pro delší vlnové délky ($\lambda = 5 - 25$ μm) pro oba vzorky a různé teploty. Z průběhu reflektance je patrné, že povlak obsahující stříbrnou vrstvu vykazuje nízkou emisivitu, která se projevuje vysokou reflektancí v IR oblasti [30].



Obrázek 2.22: Transmisní křivky pro vzorky A (červená) a B (zelená) pro teploty pod (plné symboly) a nad (prázdné symboly) T_{tr} [30]



Obrázek 2.23: Polokulovitá reflektance měřená nepolarizovaným světlem pod úhlem 7° pro vzorky A a B při dvou různých teplotách [30]

2.10 Hydrotermální syntéza

Jednou z možných metod přípravy VO₂ je využití hydrotermální syntézy. Princip metody spočívá v uskutečnění chemických reakcí použitých přísad ve vodném roztoku za zvýšené teploty a tlaku. Výsledné možnosti připravených materiálů zahrnují mikroporézní krystaly, nadzvukové vodiče, chemické senzory, komplexní kyslíkovou keramiku a magnetické materiály. Další možností přípravy pomocí této metody jsou také nanočástice a tenké vrstvy [31].

Postup, jak připravit fluorem dopované vrstvy VO₂, spočívá v přidání V₂O₅ prášku a přiměřeného množství dopantu NH₄F do 0,15 M roztoku H₂C₂O₄·H₂O za vzniku nažloutlé břěčky. Břěčka je poté 10 minut kontinuálně míchána a přenesena do teflonem pokrytého autoklávu² z nerezové oceli. Autokláv je udržován na teplotě 240 °C po dobu 24 hodin a následně schlazen vzduchem na pokojovou teplotu. Výsledný produkt je extrahován pomocí centrifugy, opakovaně opláchnut v deionizované vodě a usušen ve vakuové sušárně při 50 °C po dobu 12 hodin. K nanesení vzniklé substance na substrát se využívá disperze nanočástic VO₂ v polyuretanu a její aplikace na polyethylentereftalátový (PET) substrát [32].

Podobnou metodou lze připravit také wolframem dopované vzorky. Do vodného roztoku s částicemi V₂O₅ se přidá roztok koncentrované HCL s N₂H₄·HCl. Do roztoku se následně přidává V₂O₅ nebo N₂H₄·HCl, dokud roztok neobsahuje žádné ionty VO₂⁺ nebo V₃⁺. V případě dopování wolframem se do roztoku přidává také (NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)₆. Roztok se poté filtruje a 10 minut promíchává před přesunem do autoklávu. Hydrotermální reakce probíhá při 180 – 400 °C po dobu 15 hodin. Nanočástice VO₂ jsou z roztoku získány pomocí centrifugace a opět nanесeny na PET substrát v homogenní disperzi s polyuretanem a vysušeny při 100 °C [33].

2.11 V současnosti dosažené výsledky

Syntéza termochromických povlaků na bázi VO₂ je komplexní problematika, ke které je možné přistoupit pomocí různých metod. Z technologického hlediska je důležité zvládnout celý výrobní proces při co možná nejnižší teplotě se zvolenou metodou, která umožňuje snadné škálování výroby. Také je třeba dosáhnout

²reaktor pro chemické reakce za zvýšené teploty a tlaku

Tabulka 2.2: Porovnání hodnot maximální teploty substrátu v průběhu přípravy $(T_s)_{\max}$, přechodové teploty T_{tr} , optické propustnosti pod, resp. nad T_{tr} $T_{\text{lum}}(T_{\text{ms}})$, resp. $T_{\text{lum}}(T_{\text{mm}})$, solární modulace ΔT_{sol} , tloušťky aktivní vrstvy h a použité metody, kde ACMS, RFMS, DCMS značí postupně AC, RF a DC magnetronové naprašování ze současné literatury [21]

$(T_s)_{\max}$ [°C]	T_{tr} [°C]	$T_{\text{lum}}(T_{\text{ms}})$ [%]	$T_{\text{lum}}(T_{\text{mm}})$ [%]	ΔT_{sol} [%]	h [nm]	Metoda přípravy
substrát: sklo, oxid křemičitý* a quartz ⁺						
330	20	49,9	46,0	10,4	69	HiPIMS + ACMS
330	21	59,7	59,1	5,5	45	HiPIMS + ACMS
330	40	43,9	40,0	11,6	76	HiPIMS + ACMS
400	32	60,9	65,0	3,6	Nanop.	Hydrot. + Výchřev
450	29	61,8	61,0	5,2	100	RFMS
450	34	36,2	32,3	14,6	145	DCMS + Výchřev
450	38	45,2	39,0	12,8	150	DCMS + Výchřev
500*	28	44,6	45,7	6,9	100	Sol-Gel + Výchřev
600 ⁺	35	71,6	70,1	8,6	392	Sol-Gel + Výchřev
substrát: PET fólie						
50	35	48,7	45,9	10,7	Nanop.	Hydrot. + Disper.
100	36	56,0	–	12,7	Nanop.	Hydrot. + Disper.

současně všech požadovaných optických vlastností a nízké přechodové teploty. V Tab. 2.2 jsou uvedeny výsledky ze současné literatury pro vzorky s přechodovou teplotou $T_{\text{tr}} \leq 40$ °C. Vzorky byly připraveny pomocí různých metod jako je hydrottermální syntéza, sol-gel metoda nebo některá z modifikací PVD metod. Pomocí HiPIMS metody se podařilo dosáhnout dobrých optických vlastností při maximální teplotě substrátu $(T_s)_{\max} = 330$ °C. Právě tato metoda se tak díky své environmentální šetrnosti, možné škálovatelnosti a snadné implementaci do konvenčních průmyslových magnetronů jeví jako vhodný kandidát pro průmyslovou aplikaci termochromických povlaků na bázi VO₂ [21].

3 Cíle diplomové práce

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

4 Experimentální část

4.1 Depoziční systém

K vytvoření všech vzorků pro tuhle diplomovou práci byl použit komerční depoziční systém ATC2200-V Sputter System od společnosti AJA International, Inc., speciálně upravený pro potřeby HiPIMS reaktivního naprašování. Depoziční systém, zobrazen na Obr. 4.1, se skládá ze tří hlavních částí. Vysokovýkonového zdroje napětí, vakuové aparatury s možností osazení až čtyř nevyvážených planárních magnetronů a řídicího systému. K magnetronům lze také v případě potřeby připojit externí zdroj napájení. Magnetrony byly v průběhu depozic osazeny vanadovým, wolframovým a zirkonovým terčem. V této depoziční aparatuře byly vytvořeny nejen všechny termochromické vrstvy $W_xV_{1-x}O_2$, ale také spodní a horní antireflexní vrstvy ZrO_2 .



Obrázek 4.1: ATC 2200-V Sputter System

4.1.1 Zdroje použité při depozici termochromických povlaků

Vanadový terč byl připojen na integrovaný vysokovýkonový zdroj TruPlasma HighPulse 4002 společnosti TRUMPF Hüttinger, který je schopen generovat plazma o vysoké hustotě. Hlavní části zdroje jsou: stejnosměrná nabíjecí jednotka, vysokovýkonový pulzní generátor a nízkovýkonový adaptér. Vysokovýkonový pulzní zdroj disponuje výstupním napětím až 2 kV, výstupním proudem až 1 kA, maximálním výkonem v pulzu 2 MW a průměrným výkonem 10 kW. Frekvence pulzů je možné nastavit v rozmezí 2 – 500 Hz a jejich délka je nastavitelná v rozmezí 1 – 200 μ s. Zdroj pracuje s účinností okolo 90% a pomocí ventilátorů je aktivně chlazen vzduchem. Výstupní napětí má zápornou polaritu. Generátor je vybaven detektorem mikrooblouků a také polovodičovým přepínačem, který zdroj vypne v případě překročení maximální povolené hodnoty proudu v pulzu.

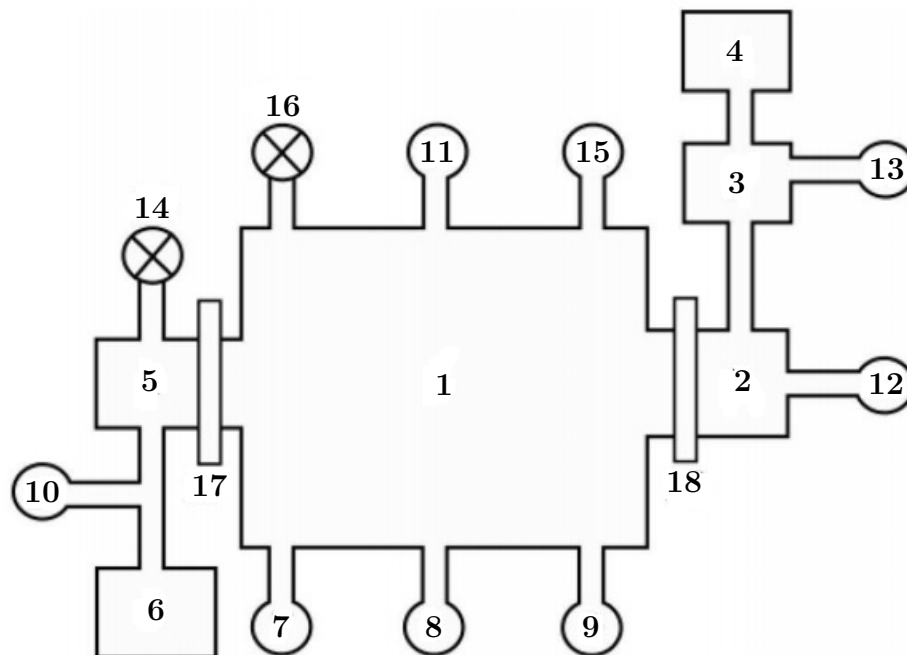
Wolframový terč byl připojen na externí vysokovýkonový zdroj IAP-1010 od společnosti EN Technologies. Ten je schopný pracovat nejen ve stejnosměrném ale i pulzním režimu, který umožňuje na výstup přivést nesymetrické bipolární pulzy. Maximální výstupní pulzní napětí může být nastaveno až na 1 kV, výstupní proud na 20 A pro pulzní režim a 10 A pro stejnosměrný režim. Frekvenci je možné regulovat v rozmezí 5 – 50 kHz a střidu mezi 5 – 90 %. Průměrný výkon zdroje dosahuje až 10 kW.

Zirkonový terč byl připojen na integrovaný vysokovýkonový zdroj TruPlasma Bipolar 4010 společnosti TRUMPF Hüttinger, jehož předností je možnost nezávislé modulace bipolárních pulzů. Zdroj se skládá ze stejnosměrné a přepínací jednotky, která je zodpovědná za vytváření pulzního výstupního signálu. Zdroj disponuje výstupním napětím o hodnotě až 1 kV, výstupním proudem 25 A a výstupním výkonem 10 kW. Nastavení opakovací frekvence je možné v rozmezí 20 – 80 kHz se střidou 10 – 90%. Zdroj pracuje s účinností větší než 90% a je chlazen pomocí integrovaného vodního okruhu. Zdroj je vybaven ochranou detekcí mikrooblouků.

4.1.2 Vakuová aparatura

Vakuová aparatura, jejíž schéma je na Obr. 4.2, se skládá z velké depoziční komory ve tvaru válce (1) s průměrem 558 mm a výškou 419 mm a malé předčerpávací

komůrky zvané "load-lock"(2). Depoziční komora je před depozicí vyčerpána na základní tlak 10^{-4} Pa pomocí dvou sériově zapojených vývěv. Rootsova suchá mechanická vývěva Adixen ACP 28 (6) společnosti Alcatel Vacuum technology s maximální rychlostí sání 7,5 l/s. Použitím této vývěvy je tlak v depoziční komoře snížen řádově na desítky pascalů. Takový tlak umožní efektivně pracovat turbomolekulární vývěvě HiPace 1200 (5) společnosti Pfeiffer Vacuum, která má maximální čerpací rychlost až 1200 l/s. Sériově zapojené vývěvy jsou od hlavní komory odděleny deskovým ventilem (17), který je regulován řídicí jednotkou. Druhý deskový ventil (18), který je regulován ručně, slouží k oddělení hlavní depoziční komory od "load-locku". Ten umožňuje výměnu vzorku bez nutnosti otevření a zavzdušnění velké depoziční komory. "Load-lock" je také čerpán dvojicí sériově zapojených vývěv. Membránovou vývěvou MVP 070-3 (4) s čerpací rychlostí 0,9 l/s a malou turbomolekulární vývěvou HiPace 80 (3) s maximální čerpací rychlostí 67 l/s. Obě vývěvy jsou od společnosti Pfeiffer Vacuum.



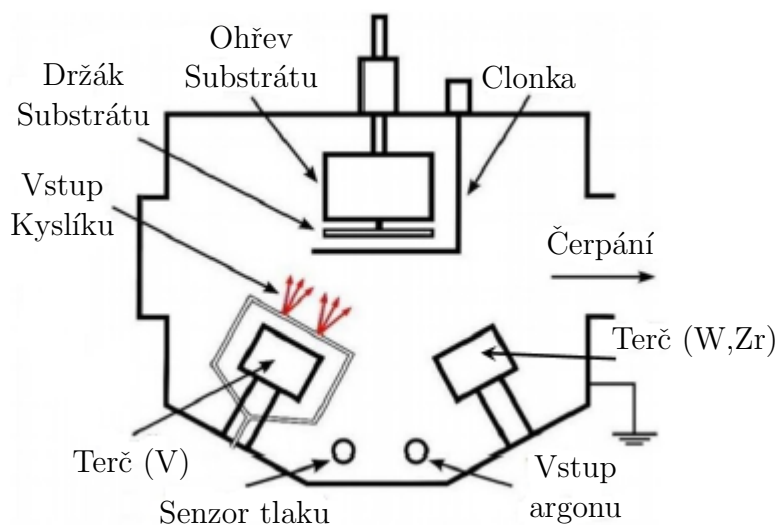
Obrázek 4.2: Schéma vakuové komory: (1) depoziční komora, (2) "load-lock", (3) turbomolekulární vývěva HiPace 80, (4) membránová vývěva MVO 070-3, (5) turbomolekulární vývěva HiPace 1200, (6) Rootsova vývěva Adixen ACP 28, (7) kapacitní manometr BARATRON, (8) Piraniho měrka, (9) Bayard-alpertova měrka, (10) a (12) měrky The 974 QuadMag, (11) vstup pracovního plynu, (13) vstup N_2 pro ochranné zavzdušňování "load-locku", (14) a (16) zavzdušňovací ventily, (15) vstup reaktivního plynu, (17) a (18) deskové ventily

Po vyčerpání komory na základní tlak se komora napustí argonem na tlak 1 Pa. Hodnota tlaku je kontrolována pomocí tří manometrů. Jedním z manometrů je kapacitní BARATRON (7), s rozsahem měřených hodnot řádově 0,1 – 10 Pa. Tento manometr měří absolutní hodnoty tlaku a výsledek tedy nezávisí na druhu měřeného plynu. Dále k měření tlaku slouží Piraniho měrka (8) od firmy MKS Instruments, schopná měřit tlak známého plynu v rozmezí od 10^{-5} – 10^{-2} Pa a Bayard-Alpertovův ionizační manometr (9), společnosti Granville-Phillips, s rozsahem měření 10^{-8} – 10^0 Pa. Měření tlaku v oblastech oddělených od hlavní komory pomocí deskových ventilů je realizované pomocí dvou měrek QuadMag (10), (12) s rozsahem měření 10^{-5} – 10^5 Pa. Napouštění argonu je realizováno vstupem reaktivního plynu (11) a jeho průtok může být regulován v rozsahu 0 – 100 cm³/min. Pokud je při depozici potřeba reaktivní plyn, jeho vstup (15) lze regulovat v rozmezí 0 – 20 cm³/min. Průtoky jednotlivých plynů jsou monitorovány průtokoměry M100B od společnosti MKS Instruments, které jsou napojeny na řídicí jednotku. Pomocí řídicí jednotky je možné přesně regulovat tok jednotlivých plynů, a tím dosáhnout správného řízení depozičního procesu.

4.1.3 Depoziční komora

Na Obr. 4.3 je znázorněno schéma hlavní depoziční komory. Ta je vybavena uzemněným pláštěm a čtyřmi magnetrony s držáky terčů, přičemž v průběhu depozic byly využívány tři. Magnetron s vanadovým terčem byl vybaven soustavou korundových trubiček o průměru 2 mm umístěných 20 mm od terče. Z trubiček přitéká reaktivní plyn O₂ od terče směrem k substrátu. Použitý vanadový terč má kruhový tvar s průměrem 50 mm a tloušťkou 6 mm. Terč se skládá z 99,99% čistého vanadu. Na druhém magnetronu byl kruhový wolframový terč, s průměrem 50 mm a tloušťkou 6 mm, složen z 99,95% čistého wolframu. Třetí magnetron byl osazen kruhovým zirkonovým terčem o průměru 50 mm a tloušťce 6 mm a čistotou 99,9%. Samotné magnetrony jsou osazeny permanentními magnety, které jsou vyrobeny ze slitiny Nd-Fe-B a jejich Curieova teplota je 347 °C. Část kinetické energie iontů dopadajících na terč je přeměněna na teplo. Pokud by teplota magnetronu stoupla nad Curieovu teplotu, došlo by k narušení požadovaných magnetických vlastností. Proto je k magnetronům připojeno externí chlazení využívající směs vody a etylenglykolu

jako chladicí kapaliny. Ve vzdálenosti 150 mm od terčů se nachází držák substrátu. Před držákem substrátu se nachází ještě ochranná clonka, která zakrývá substrát při nastavování depozičních parametrů. S držákem substrátu je možné v průběhu de-
 pozice rotovat pomocí rotačního stolku, a tím zajistit rovnoměrnější rozložení prvků a homogenní tloušťku vrstvy. Substrát je také možno vyhřívat na požadovanou te-
 lotu pomocí halogenových lamp. Na spodní straně komory se nachází tlaková měrka a vstup pracovního plynu Ar.



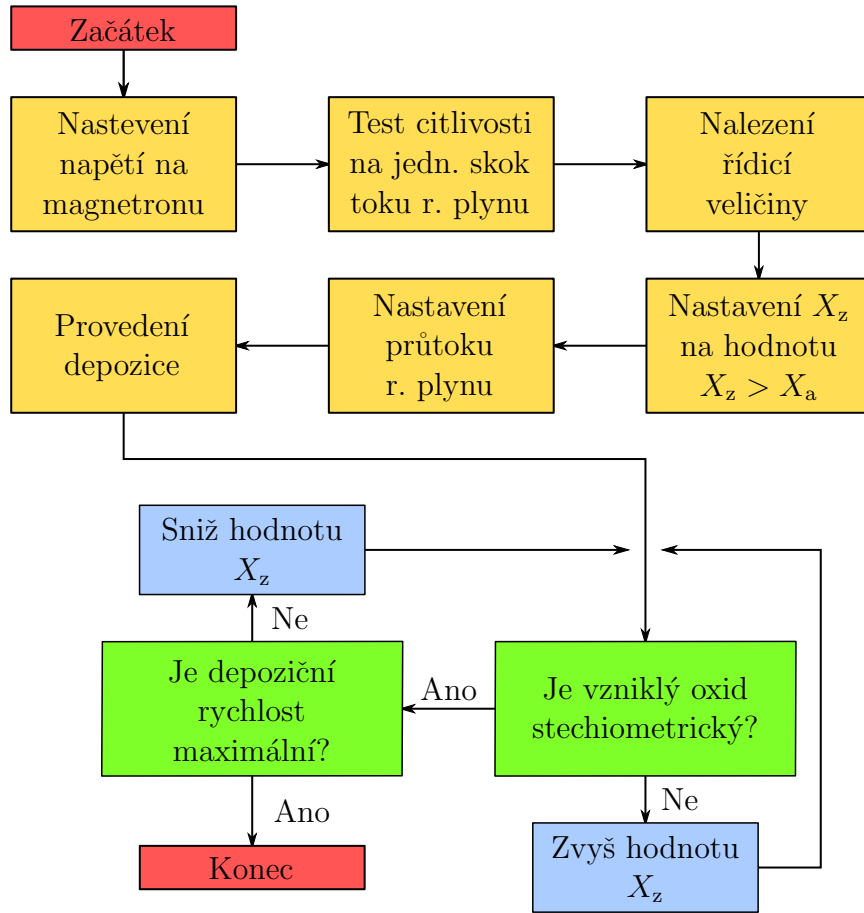
Obrázek 4.3: Schéma vakuové komory

4.1.4 Řídicí systém

Při reaktivní depozici je třeba přesně kontrolovat množství přítomného reaktivního plynu. Tím je možné udržet reakci v přechodovém módu a dosáhnout tak relativně velké depoziční rychlosti při získání požadované stechiometrie rostoucí vrstvy. V přechodovém módu dochází k částečnému pokrytí terče reaktivním plynem a ke vzniku chemických sloučenin na jeho povrchu. Pokud je vznikající chemická sloučenina nevodivá, dochází v její oblasti k hromadění náboje přítomného v okolním plazmatu. Takto vzniká rovinný kondenzátor mezi podpovrchovou vrstvou terče a nábojem nahromaděným na povrchu nevodivé vrstvy. Při průrazu nevodivé vrstvy dojde ke vzniku lokálního výboje tzv. mikrooblouku, který může způsobit poškození terče nebo rostoucí vrstvy.

K dosažení požadované stechiometrie při relativně velké depoziční rychlosti a za-

mezení přílišného vzniku mikrooblouků je používáno zpětnovazebné řízení. Algoritmus řídicího procesu je na Obr. 4.4. Důležitou částí řídicího algoritmu je otestování



Obrázek 4.4: Vývojový diagram zobrazující algoritmus řízení depozičního procesu

citlivosti systému na jednotkový skok průtoku reaktivního plynu. Mezi zkoumané parametry patří parciální tlak reaktivního plynu a střední hodnota proudu na terč během jedné periody pulzního zdroje. Citlivější z těchto dvou veličin, je vybrána jako řídicí parametr. Průtok reaktivního plynu je řízen dle podmínek:

$$X_a \geq X_z \implies \Phi_r = Y_1, \quad (4.1)$$

$$X_a \leq X_z \implies \Phi_r = Y_2, \quad (4.2)$$

kde X_a je aktuálně naměřená hodnota řídicí veličiny, X_z je zvolená hodnota řídicí veličiny, Φ_r je průtok reaktivního plynu a Y_1, Y_2 jsou nastavované hodnoty průtoku reaktivního plynu. Optimální hodnoty depozičního procesu se získají provedením konečného počtu kalibračních depozic.

4.2 Postup přípravy termochromického povlaku

Prvním krokem při laboratorní přípravě termochromických povlaků je očištění substrátů. Ty je třeba zbavit mastnot a nečistot v ultrazvukové čističce. Připravené substráty se potom na držáku substrátů vloží do přechodové komůrky. Po vyčerpání vzduchu z "load-locku" je držák přesunut do depoziční komory. První část z celé struktury, která se nanáší na sodnovápenaté sklo nebo flexibilní sklo je antireflexní vrstva ZrO_2 . Depoziční komora se nejprve vyčerpá na základní tlak 10^{-4} Pa a poté je otevřen průtok pracovního plynu. Po ustálení tlaku na 10^0 Pa se pomocí plazmatu očistí zirkonový terč. Po očištění terče se do výbojové směsi přidá kyslík a dojde k nastavení depozičních parametrů. Po celou dobu této přípravy je před substráty umístěna clonka, která je chrání před nežádoucí depozicí. Po ustálení depozičních parametrů se spustí samotná depozice. Depoziční parametry jsou podrobně popsány v

Tabulka 4.1: Hodnoty parametrů pro depozici spodní a horní ZrO_2 antireflexní vrstvy

Pracovní plyn:	argon (Ar)
Reaktivní plyn:	kyslík (O_2)
Průtok reaktivního plynu:	$\Phi_{ox} = 9$ sscm
Celkový tlak:	$p_{tot} \cong 1,1$ Pa
Terč magnetronu:	zirkon (99,9%)
Průměr terče:	$d = 50$ mm
Vzdálenost terč - substrát:	$d = 145$ mm
Průměrný výkon:	$P_{avg} = 300$ W
Opakovací frekvence pulzů:	$f_r = 80$ kHz
Délka pulzů:	$t_{on} = 6,25$ μ s
Střída:	$\frac{t_{on}}{T} = 50$ %
Substrát:	sodnovápenaté sklo, flexibilní sklo
Teplota substrátu:	$T_s \leq 100$ °C
Rotace substrátu:	20 ot./min
Předpětí substrátu:	plovoucí potenciál
Délka depozice:	3000 s

Tab. 4.1. Depozice spodní antireflexní vrstvy probíhá bez nutnosti výhřevu substrátů a bez využití předpětí. Po ukončení první depozice jsou substráty opět zakryty clonkou a je zapnuto halogenové vyhřívání, které zvýší jejich teplotu na $T_s \cong 330$ °C.

Před samotnou depozicí termochromické vrstvy $V_{1-x}W_xO_2$ je pomocí plazmatu očištěn vanadový a wolframový terč. Po očištění je otevřen přívod kyslíku a jeho hodnota, stejně jako zvolená hodnota řídicí veličiny jsou dány z předchozích kalibračních depozic. Samotná depozice opět začíná po ustálení depozičních parametrů otevřením clonky, která dosud chránila substráty.

Tabulka 4.2: Hodnoty parametrů pro depozice $V_{1-x}W_xO_2$ vzorků pomocí HiPIMS zdroje

Pracovní plyn:	argon (Ar)
Reaktivní plyn:	kyslík (O_2)
Řídicí parametr:	$I_d = 0,485A$
Průtok reaktivního plynu:	$\Phi_{ox} = 1,45 \text{ sscm}$, $\Phi_{ox} = 1,85 \text{ sscm}$
Celkový tlak:	$p_{tot} \cong 1 \text{ Pa}$
Terč magnetronu:	vanad (99,99%), wolfram (99,95%)
Průměr terčů:	$d = 50 \text{ mm}$
Vzdálenost terč - substrát:	$d = 145 \text{ mm}$
Napětí (vanad):	$U_d = 525 \text{ V}$
Průměrný výkon (wolfram):	$P_{avg} = 690 \text{ mW}$
Opakovací frekvence pulzů (vanad):	$f_r = 625 \text{ Hz}$
Délka pulzu (vanad):	$t_{on} = 80 \mu\text{s}$
Střída (vanad):	$\frac{t_{on}}{T} = 5 \%$
Opakovací frekvence pulzů (wolfram):	$f_r = 5 \text{ kHz}$
Délka pulzu (wolfram):	$t_{on} = 16 \mu\text{s}$
Střída (wolfram):	$\frac{t_{on}}{T} = 8 \%$
Substrát:	sodnovápenaté, flexibilní sklo + ZrO_2
Teplota substrátu:	$T_s \cong 330 \text{ }^\circ\text{C}$
Rotace substrátu:	20 ot./min
Předpětí substrátu:	plovoucí potenciál
Délka depozice:	2500 s

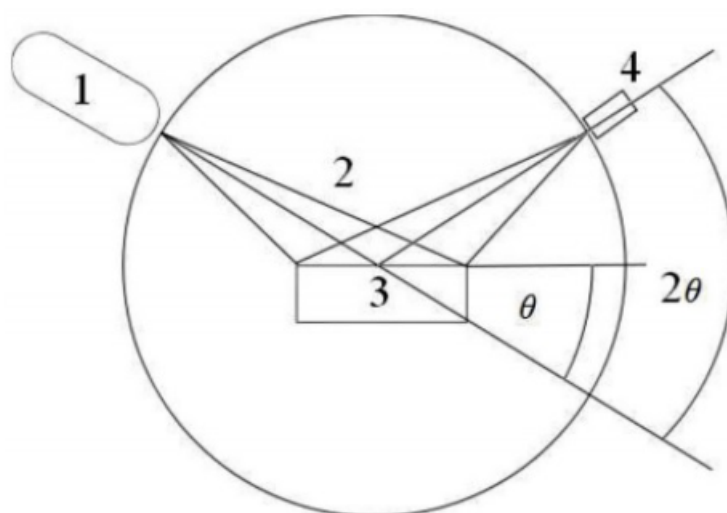
Podrobné depoziční parametry jsou uvedeny v Tab. 4.2. Výhodou využití HiPIMS zdroje, který generuje husté plazma je, že vznikající termochromická vrstva má dobré stechiometrické a krystalografické vlastnosti i bez využití radiofrekvenčního předpětí na substrátu. Po ukončení depozice termochromické vrstvy se substráty ochladí zpět na teplotu depoziční komory. Následuje aplikace horní antireflexní vrstvy ZrO_2 , která

plní zároveň i ochranou funkci. Samotnou depozici opět předchází očištění terče a stabilizace depozičních parametrů. Vzhledem ke stejné požadované tloušťce a stejnému složení jsou depoziční parametry shodné se spodní antireflexní vrstvou a jejich hodnoty jsou v Tab. 4.1. Výhodou uspořádání depoziční komory se čtyřmi magnetrony je možnost provedení depozice v jedné aparatuře. To umožňuje připravit celý termochromický povlak aniž by vzorek přišel do kontaktu s atmosférickým tlakem a běžnou atmosférou. V opačném případě je možné vzorek po jednotlivých depozicích přes přechodovou komůrku vyndat a provést před další depozicí dílčí laboratorní měření.

4.3 Analýza tenkých vrstev

4.3.1 Rentgenová difrakce

Fázové složení připravených povlaků bylo určeno pomocí rentgenové difrakce. Princip metody spočívá v interakci rentgenového záření s atomy měřeného materiálu a umožňuje určovat polohu atomů v rámci mřížky, jejich vzdálenosti a úhly mezi jednotlivými rovinami. K měření byl použit rentgen PANalytical PRO, který je vybaven měděnou rentgenkou s maximálním napětím až 40 kV a proudem 40 mA. Difraktované záření pak dopadá na detektor, schéma rentgenového difraktometru je na Obr. 4.5. Z rentgenky dopadá na vzorek krystalického materiálu rentgenové



Obrázek 4.5: Schéma rentgenového difraktometru: (1) rentgenka, (2) RTG záření, (3) měřený vzorek, (4) detektor

záření o známé vlnové délce. Záření je difraktováno v krystalických rovinách vzorku a difraktované fotony dopadají na detektor. Pokud je splněna Braggova podmínka, objeví se na detektoru interferenční maximum.

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4.3)$$

kde n je přirozené číslo odpovídající interferenčnímu maximu n -tého řádu, λ je vlnová délka, d je vzdálenost mezi rovinami a θ je úhel difrakce. Pomocí rovnice 4.3 je tak možné určit vzdálenost mezi rovinami d a identifikovat fázové složení měřené látky. K identifikaci se využívá porovnání získaných dat se standardy, naměřenými pomocí práškových vzorků. V případě měření tenkých vrstev je tak kromě fázového složení možné určit také texturu, neboli preferovanou orientaci krystalických rovin. Měření vzorků provedl Ing. Radomír Čerstvý Ph.D.

4.3.2 Elipsometrie

Pomocí elipsometrie byly stanoveny optické konstanty, index lomu n a extinkční koeficient k , a tloušťka jednotlivých tenkých vrstev. Měření byla provedena na elipsometru VASE od společnosti J. A. Woollam, který byl doplněn stolkem s možností ohřevu a chlazení vzorků. Data byla získána měřením na odraz pod úhly 55° , 60° a 65° pod i nad přechodovou teplotou T_{tr} . Elipsometrií nelze měřit přímo hodnoty optických konstant nebo tloušťku vrstev. Měří se změna polarizace ρ vyjádřená složkou amplitudy Ψ a fázovým rozdílem Δ jako

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}, \quad (4.4)$$

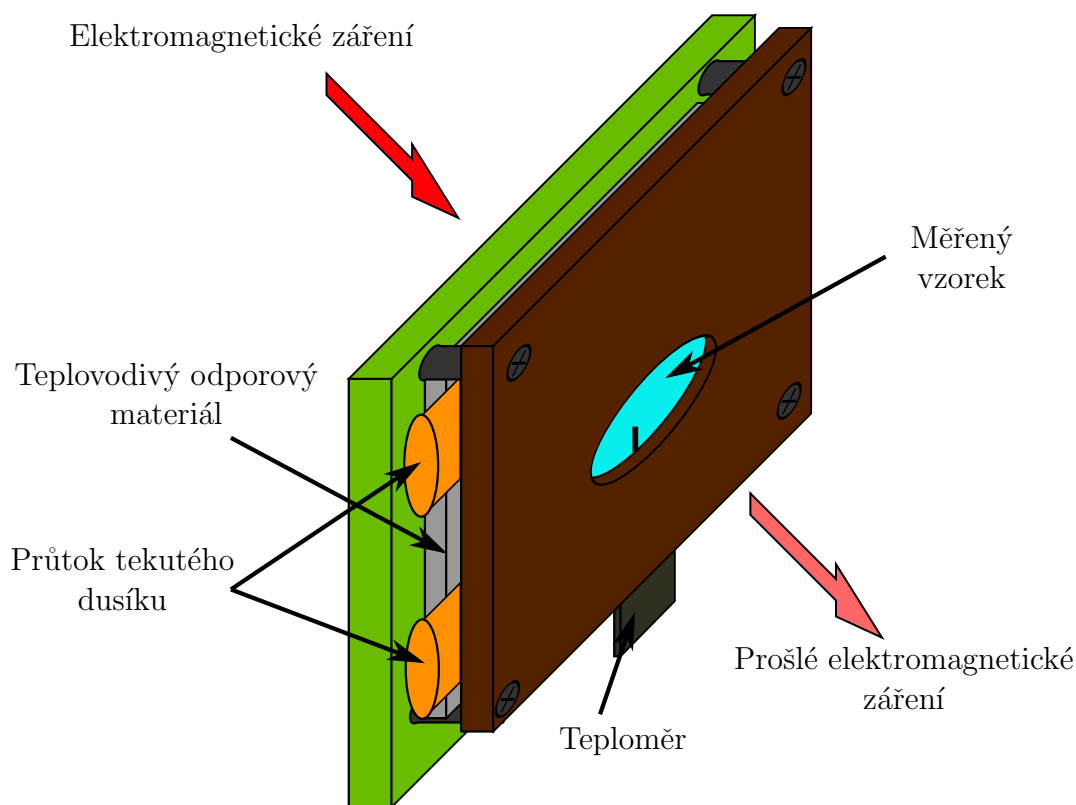
kde r_p je komplexní Fresnelův koeficient odrazu p-složky a r_s je komplexní Fresnelův koeficient odrazu s-složky. Výsledné hodnoty optických konstant a tloušťky vrstev se získávají fitováním naměřených dat pomocí disperzních stavů a minimalizací rozdílu mezi fitem a naměřenými daty. Měření a fitování dat pro diplomovou práci provedl doc. Ing. Jiří Houška Ph.D.

4.3.3 Spektrofotometrie

Pomocí spektrofotometrie byla zjišťována transmitance termochromických povlaků v závislosti na vlnové délce podle vztahu

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (4.5)$$

kde I je propuštěné záření a I_0 je záření dopadající na vzorek. Dále byla naměřena data využita k určování přechodové teploty z hysterezního chování měřených vzorků. K měření byl použit spektrofotometr Agilent Cary 7000 Universal Measurement s rozsahem vlnových délek 300–2500 nm, doplněný o speciálně vyrobený stolek, který umožňuje ohřev a chlazení měřeného vzorku. Schéma stolku je vidět na Obr. 4.6. Vyhřívání je ohmické a probíhá pomocí průtoku elektrického proudu skrz teplo-



Obrázek 4.6: Model vyhřívacího, resp. chladícího stolku

divý odporový materiál. Dodávaný výkon je regulován pomocí zdroje elektrického napětí s rozsahem 0–24 V. K chlazení je využíván tekutý dusík, jehož páry protékají kovovou trubičkou přiloženou k teplovodivému materiálu. Průtok je regulován po-

mocí pumpy LN2-P od společnosti INSTEC. Mezi další části stolku patří upevňovací kryt, který stabilizuje vzorek při měření a sonda teploměru, kterou je kontrolována teplota vzorku při měření transmitance. Transmitance vzorků byla měřena pro vlnové délky $\lambda = 300 - 2500$ nm pro teplotu měření $T_m = -10$ °C a $T_m = 70$ °C tedy pod a nad přechodovou teplotou T_{tr} . Měření hysterezního chování bylo provedeno pro konstantní vlnovou délku $\lambda = 2500$ nm nejprve při ohřevu vzorku z $T_m = -10$ °C na $T_m = 70$ °C s krokem 1 °C a následným ochlazením z teploty $T_m = 70$ °C na $T_m = -10$ °C.

4.3.4 Měření prvkového složení

Prvkové složení $V_{1-x}W_xO_2$ bylo určeno pomocí vlnově disperzní spektroskopie (WDS). WDS detektor je součástí skenovacího elektronového mikroskopu a jako primární čidlo tak byly použity elektrony. Získané RTG záření prochází nejprve skrz polykapilární optiku a následně přes monochromátor na detektor. Vhodným nastavením monochromátoru, tak lze postupně proměřit spektrum různých vlnových délek RTG záření. Každý prvek má jinou charakteristickou vlnovou délku (energii) RTG záření a jednotlivé prvky ve vzorku je tak možné rozlišit. Získané spektrum se vyhodnocuje porovnáním se standardy čistých prvků, nebo sloučenin, u kterých je známé chemické složení. Měření prvkového složení provedl Ing. Stanislav Haviar Ph.D.

5 Výsledky

Vzorky pro tuto diplomovou práci byly vybrány ze série depozic termochromických povlaků $\text{ZrO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ provedených na katedře fyziky pod odborným dohledem Mgr. Tomáše Bárty. Vzorky byly připraveny pomocí reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování. Vybrané vzorky byly nadeponovány na sodnovápenaté nebo flexibilní sklo se spodní antireflexní vrstvou ZrO_2 s tloušťkou $h_b \sim 160$ nm, aktivní vrstvou $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ o tloušťce $h \sim 70$ nm a horní antireflexní vrstvou ZrO_2 s tloušťkou $h_t \sim 190$ nm. Tloušťky jednotlivých tenkých vrstev byly stanoveny pomocí elipsometrie. Podrobný postup přípravy povlaků včetně depozičních parametrů je uveden v Kapitole 4.2.

5.1 Výbojové charakteristiky

Časový průběh elektrického proudu $I_d(t)$ a elektrického napětí $U_d(t)$ byl zaznamenán pomocí proudové a napěťové sondy připojené k osciloskopu Picoscope 6402C od společnosti Pico Technology. Hodnoty veličin popisujících výbojovou charakteristiku byly spočteny pomocí níže uvedených vztahů. Okamžitá hodnota proudové hustoty na terč je dána vztahem:

$$J_t(t) = \frac{I_d(t)}{S_t}, \quad (5.1)$$

kde $I_d(t)$ je celkový proud na terč a $S_t = \frac{\pi d^2}{4} = 19,63 \text{ cm}^2$ je plocha terče. Hodnota středního proudu na terč je dána vztahem:

$$\bar{I}_d = \frac{1}{T} \int_0^T I_d(t) dt, \quad (5.2)$$

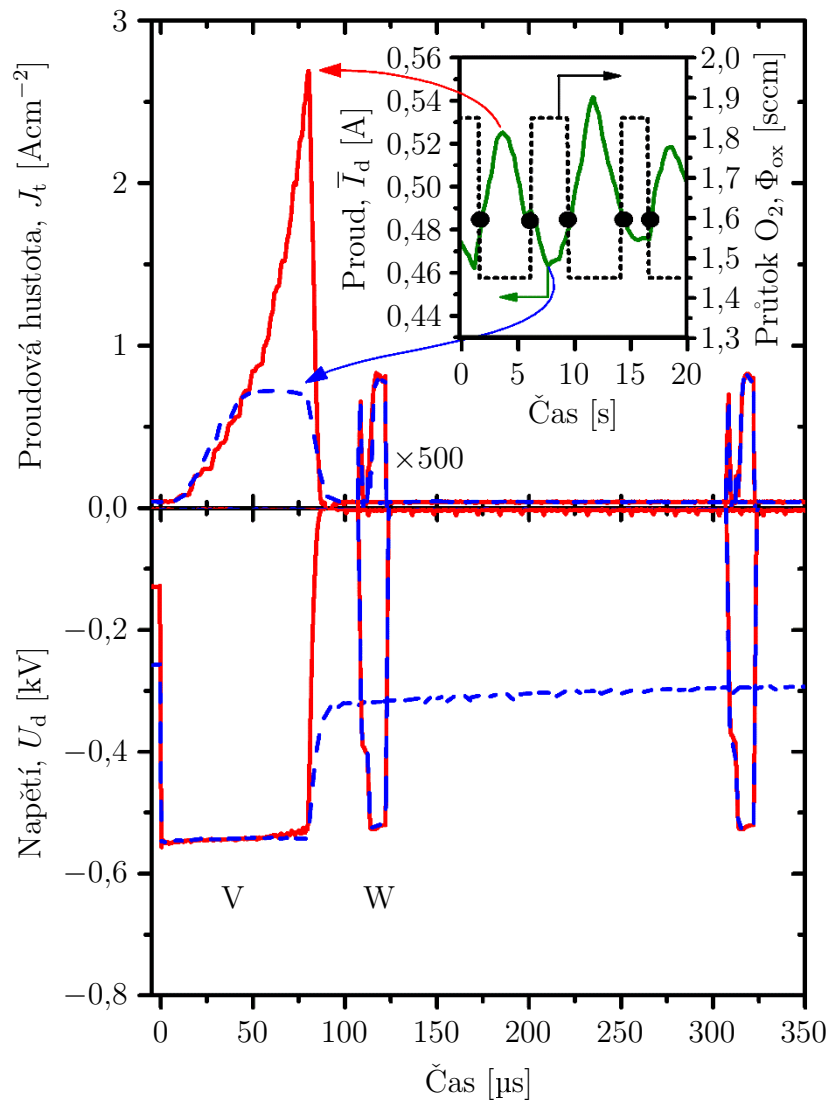
kde $T = \frac{1}{f}$ je doba periody a f je opakovací frekvence pulzů. Hodnota středního proudu na vanadový terč byla zvolena jako řídicí parametr v průběhu depozice. Další veličinou využívanou k charakterizaci pulzního výboje je střední hodnota výkonové hustoty v pulzu, která je dána vztahem:

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

kde t_{on} je délka pulzu. Dále se zavádí střední hodnota výkonové hustoty přes celou dobu depozice, která je dána vztahem:

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

kde t_s , resp. t_e je čas začátku, resp. konce depozice. Časový průběh napětí U_d , řídicího proudu \bar{I}_d , průtok kyslíku Φ_{ox} a proudové hustoty J_t zaznamenaný pomocí osciloskopu je na Obr. 5.1. Ve vnořeném grafu je zelenou barvou vyznačen



Obrázek 5.1: Vlnové charakteristiky napětí na magnetronech U_d a proudové hustoty na terčích J_t pro vanad a wolfram v závislosti na čase, proudová hustota pro wolfram je $500\times$ zvětšená, vnořený graf obsahuje průběh řídicího proudu \bar{I}_d a průtok kyslíku Φ_{ox} v závislosti na čase

průběh \bar{I}_d na vanadovém terči. Podmínka pro přepnutí průtoku kyslíku byla nastavena na $\bar{I}_d = 0,485$ A. Pokud je hodnota \bar{I}_d menší než nastavená podmínka je průtok kyslíku do depoziční komory nastaven na $\Phi_{\text{ox}} = 1,85$ sscm. Pro případ vyšší hodnoty řídicího proudu je hodnota průtoku kyslíku nastavena na $\Phi_{\text{ox}} = 1,45$ sscm. Průběh průtoku kyslíku je ve vnořeném grafu znázorněn černě. Množství reaktivního plynu přítomného v depoziční komoře výrazně ovlivňuje hodnotu proudové hustoty na vanadový terč. Proudová hustota je rozdílná díky různé vodivosti plazmatu. Stupeň ionizace plazmatu, od kterého se odvíjí jeho vodivost, je dán zejména množstvím sekundárních elektronů vyražených z terče, které nejvíce přispívají k ionizaci plazmatu. Právě koeficient emise sekundárních elektronů se mění podle množství přítomného kyslíku. Na povrchu terče totiž vznikají oxidy vanadu, které mají vyšší koeficient sekundární emise než samotný vanad. Výslednou vodivost plazmatu a tím proudovou hustotu na terč tak určuje stupeň pokrytí terče tzv. "otrávenosti" těmito oxidy. Nejvyšší hodnotě středního proudu \bar{I}_d tak odpovídá i nejvyšší hodnota proudové hustoty J_t na vanadovém terči, na kterou odkazuje červená šipka. Naopak nejnižší hodnotě \bar{I}_d odpovídá nejnižší hodnota J_t na vanadovém terči, označena modrou šipkou. Dále jsou na grafu zobrazeny dva pulzy přivedené na wolframový terč. Hodnota napětí i proudové hustoty je $500\times$ zvětšena.

Tabulka 5.1: Hodnoty veličin popisující výbojovou charakteristiku pro oba terče, délka pulzu t_{on} , střední hodnota výkonové hustoty přes celou dobu depoziice $\langle S_d \rangle$, střední hodnota výkonové hustoty v pulzu S_{da} a maximální výkonová hustota v daném čase $(S_d)_{\text{max}}$, * značí pulz při maximálním průtoku kyslíku $\Phi_{\text{ox}}^{\text{max}}$ a + při minimálním průtoku kyslíku $\Phi_{\text{ox}}^{\text{min}}$

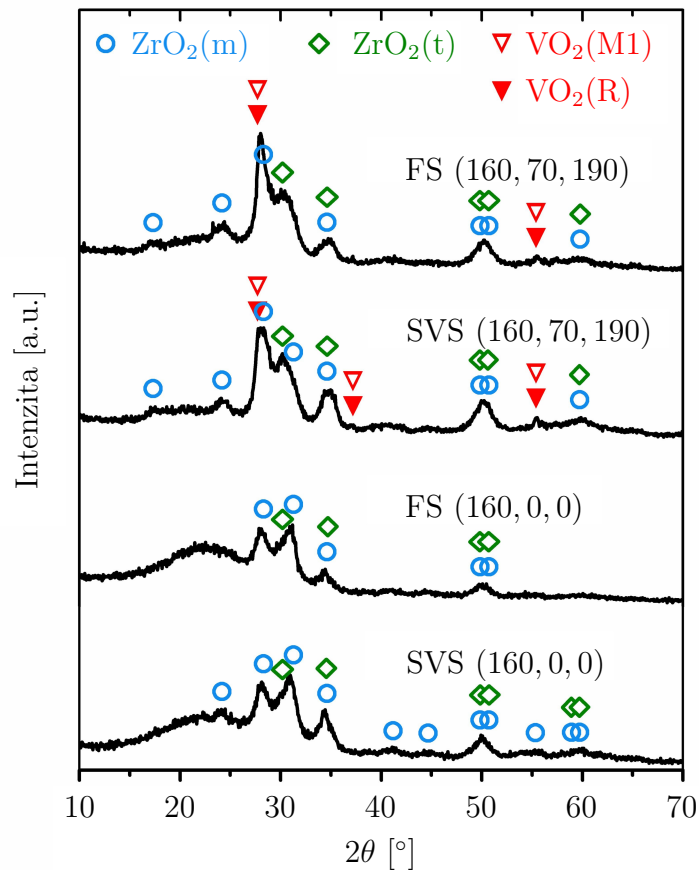
Terč	t_{on} [μs]	$\langle S_d \rangle$ [Wcm^{-2}]	S_{da} [Wcm^{-2}]	$(S_d)_{\text{max}}$ [Wcm^{-2}]
Vanad	80	13,5	420*	1400*
			260+	390+
Wolfram	16	0,035	0,43	0,86

Pomocí vztahů 5.3 a 5.4 byly spočteny hodnoty střední výkonové hustoty přes celou dobu depoziice $\langle S_d \rangle$ a střední výkonové hustoty v pulzu S_{da} . Dále byla stanovena ještě maximální výkonová hustota v daném čase $(S_d)_{\text{max}}$, což je maximální hodnota součinu J_t a U_d v daném čase. Výsledné hodnoty jsou zapsány v Tab. 5.1. Je potřeba,

aby hodnota $(S_d)_{\max}$ na vanadovém terči byla dostatečně vysoká, protože ionty dopadající na substrát s dostatečnou energií výrazně zvyšují chemisorpci kyslíku. Vysoká chemisorpce kyslíku je důležitá pro vznik tetragonální fáze VO_2 . Nadruhou stranu potřeba příliš vysoké hodnoty $(S_d)_{\max}$ by znesnadnila možnost škálování zvolené metody přípravy pro velké depoziční systémy, kde jsou terče s mnohonásobně větší plochou S_t . Technologicky je totiž náročné na terč rovnoměrně přivést velký pulzní výkon a zajistit tak homogenní růst termochromické vrstvy na substrátu [4, 21].

5.2 Fázové a strukturní vlastnosti

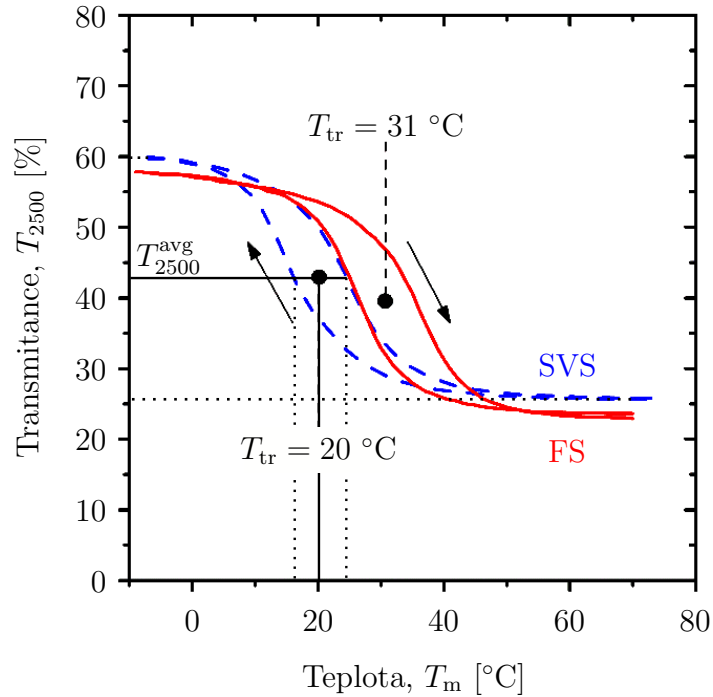
Fázové složení připravených povlaků bylo určeno pomocí rentgenové difrakce. Napětí na rentgence bylo v průběhu měření nastaveno na 40 kV a proud na 40 mA.



Obrázek 5.2: Rentgenogramy povlaků nadeponovaných na sodnovápenaté (SVS) a flexibilní (FS) sklo, na dvou spodních křivkách jsou substráty pokryté vrstvou ZrO_2 s tloušťkou $h_b \sim 160$ nm, na horních křivkách je povlak $\text{ZrO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ s tloušťkou $h \sim 70$ nm a $h_t \sim 190$ nm, barevně jsou zobrazeny vrcholy fází VO_2 a ZrO_2

Úhel dopadajícího rentgenového záření na vzorek byl 1° . Výsledné rentgenogramy jsou na Obr. 5.2. V grafu jsou označeny vrcholy jednotlivých fází $\text{VO}_2(\text{M1})$, $\text{VO}_2(\text{R})$, $\text{ZrO}_2(m)$ a $\text{ZrO}_2(t)$. Je důležité, že v termochromické vrstvě se nachází pouze fáze $\text{VO}_2(\text{M1})$ a $\text{VO}_2(\text{R})$ (červená), které vykazují termochromické vlastnosti. Vrcholy $\text{ZrO}_2(m)$ (modré) a $\text{ZrO}_2(t)$ (zelené) se nachází ve spodní a horní antireflexní vrstvě. Spodní antireflexní vrstva podporuje krystalizaci a vznik správné fáze VO_2 díky své podobné struktuře.

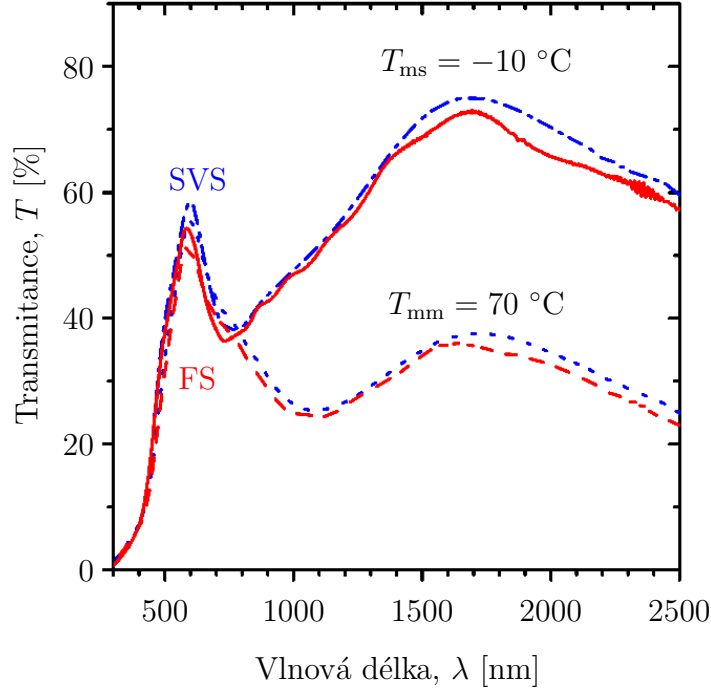
Důležitou strukturální vlastností je procentuální podíl wolframu v kovové části termochromické vrstvy. Podíl wolframu udává hodnota parametru x v chemickém vzorci tenké vrstvy $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$. Hodnota parametru x tak udává podíl atomárního obsahu wolframu ku celku a je vyjádřena pomocí vztahu $x = \frac{W}{V+W}$, kde W reprezentuje obsah wolframu a V obsah vanadu. Atomární obsah wolframu byl stanoven pomocí skenovací elektronové mikroskopie a detektoru WDS na $x = 0,016 \pm 0,006$. Termochromická vrstva tedy obsahuje $1,6 \pm 0,6$ at. procent wolframu. U tak malého obsahu dopantu je přesnost určení relativně malá a relativní chyba je zde větší než 30%. Měření bylo provedeno na vzorku $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ připraveném s využitím stejných depozičních parametrů. Výrazně byla ale prodloužena doba depozice tak, aby měl vzorek dostatečnou tloušťku a výsledek měření nebyl ovlivněn substrátem. Wolfram se do termochromické vrstvy přidává výhradně za účelem snížení přechodové teploty T_{tr} . Přechodovou teplotu je tak možné využít jako nepřímý ukazatel množství wolframu ve výsledné vrstvě. Přechodová teplota se určuje z hysterezního chování transmittance T_{2500} , měřené pro $\lambda = 2500$ nm v intervalu teplot -10 až 70 °C při zahřívání, resp. ochlazování pomocí spektrofotometru. Graf výsledné hysterezní smyčky je na Obr. 5.3. Pro určení přechodové teploty se nejprve stanoví aritmetický průměr T_{2500}^{avg} z minimální a maximální hodnoty transmittance. Následně jsou nalezeny hodnoty teploty odpovídající průsečíkům hysterezní smyčky s vodorovnou osou, která prochází T_{2500}^{avg} . Hodnota přechodové teploty T_{tr} je pak výsledkem aritmetického průměru získaných teplot. Postup nalezení T_{tr} je graficky znázorněn na Obr. 5.3. Výsledná přechodová teplota povlaku na sodnovápenatém skle $T_{tr} = 20$ °C tedy spadá do intervalu rozmezí teplot $20 - 25$ °C vymezeného v Kapitole 2.7. Přechodová teplota tak poukazuje na správné množství wolframu přítomného v termochromické vrstvě.



Obrázek 5.3: Závislost transmittance T_{2500} na teplotě pro termochromický povlak $\text{ZrO}_2\text{V}_{0,984}\text{W}_{0,016}\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ na sodnovápenatém (SVS) a flexibilní (FS) skle, spodní část křivky byla získána při ochlazování, horní při zahřívání, T_{tr} značí přechodovou teplotu

5.3 Optické vlastnosti

Průběh transmittance, připravených termochromických povlaků, v závislosti na vlnové délce λ byl změřen pomocí optické spektrofotometrie. Měření polovodičové fáze proběhlo při teplotě $T_m = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ a kovové fáze při teplotě $T_m = 70 \text{ }^\circ\text{C}$. Výsledný průběh transmittance je na Obr. 5.4. Důležité je, aby měl výsledný termochromický povlak co největší transmittanci v oblasti viditelného světla od 380 do 780 nm. Zejména potom pro $\lambda = 550 \text{ nm}$, kde je největší citlivost lidského oka (Obr. 2.2). Velká transmittance ve viditelné oblasti znamená vysokou hodnotu T_{lum} , která je definována v rovnici 2.1. Na grafu je patrné, že povlak má lokální maximum právě v oblasti viditelného světla s maximální transmittancí až $T \sim 55\%$ a to pro oba využití substráty. Navíc jsou v této oblasti přítomna lokální maxima pro nízkoteplotní i vysokoteplotní fázi. To znamená, že dojde jen k malému ovlivnění optické průhlednosti při fázovém přechodu. Pro delší vlnové délky od 780 do 2500 nm je naopak důležité dosáhnout co největšího rozdílu v transmittanci pro jednotlivé



Obrázek 5.4: Závislost transmittance termochromických povlaků na vlnové délce, červenou barvou je vyznačen povlak $\text{ZrO}_2/\text{V}_{0,984}\text{W}_{0,016}\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ nadeponován na flexibilní sklo (FS), modrou barvou je vyznačen povlak $\text{ZrO}_2/\text{V}_{0,984}\text{W}_{0,016}\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ nadeponován na sodnovápenaté sklo (SVS)

fáze. Velký rozdíl průběhu transmittancí obou fází znamená vysokou hodnotu ΔT_{sol} , která je definována v rovnici 2.3.

Tabulka 5.2: Hodnoty optických veličin pro povlaky $\text{ZrO}_2/\text{V}_{0,984}\text{W}_{0,016}\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ na sodnovápenatém, nebo flexibilním skle, vážený průměr optické transmittance s ohledem na spektrum slunečního vyzařování a citlivost lidského oka pod $T_{\text{lum}}(T_{\text{ms}})$, resp. nad $T_{\text{lum}}(T_{\text{mm}})$ přechodovou teplotou, $\Delta T_{\text{lum}} \equiv T_{\text{lum}}(T_{\text{ms}}) - T_{\text{lum}}(T_{\text{mm}})$, vážený průměr optické transmittance s ohledem na spektrum slunečního vyzařování pod $T_{\text{sol}}(T_{\text{ms}})$, resp. nad $T_{\text{sol}}(T_{\text{mm}})$ přechodovou teplotou, $\Delta T_{\text{sol}} \equiv T_{\text{sol}}(T_{\text{ms}}) - T_{\text{sol}}(T_{\text{mm}})$, přechodová teplota T_{tr}

Substrát	$T_{\text{lum}}(T_{\text{ms}})$ [%]	$T_{\text{lum}}(T_{\text{mm}})$ [%]	ΔT_{lum} [%]	$T_{\text{sol}}(T_{\text{ms}})$ [%]	$T_{\text{sol}}(T_{\text{mm}})$ [%]	ΔT_{sol} [%]	T_{tr} [°C]
SVS	50,6	46,8	3,8	44,7	33,9	10,8	20
FS	47,7	44,4	3,5	42,7	31,9	10,4	31

V Tab. 5.2 jsou uvedeny spočítané hodnoty veličin, které se používají ke kvantifikaci kvality termochromických povlaků. Pro charakterizování T_{lum} lze využít

průměrné hodnoty nízkoteplotní a vysokoteplotní fáze definované jako

$$T_{\text{lum}}^{\text{avg}} = \frac{T_{\text{lum}}(T_{\text{ms}}) + T_{\text{lum}}(T_{\text{mm}})}{2}. \quad (5.5)$$

Porovnáním s požadovanými vlastnostmi pro průmyslovou aplikaci uvedenými v Kapitole 2.7 lze říci, že oba připravené vzorky mají vysoce kvalitní optické vlastnosti. Oba vzorky jsou blízko k požadované hodnotě $T_{\text{lum}} > 50\%$ s hodnotami $T_{\text{lum}}^{\text{avg}} = 48,7\%$ pro povlak na sodnovápenatém, resp. $T_{\text{lum}}^{\text{avg}} = 46,1\%$ pro povlak na flexibilním skle. T_{lum} charakterizuje optickou průhlednost připravených povlaků. Pro stanovení potenciální energetické úspory se používá ΔT_{sol} , která musí být $> 10\%$. Této hodnoty dosahují vzorky na obou substrátech s $\Delta T_{\text{sol}} = 10,8\%$ pro SVS, resp. $\Delta T_{\text{sol}} = 10,4\%$ pro FS. Také přechodová teplota u vzorku připraveném na sodnovápenatém skle v požadovaném rozmezí. Přechodová teplota $T_{\text{tr}} = 31 \text{ } ^\circ\text{C}$ je vyšší než požadovaný interval $20 - 25 \text{ } ^\circ\text{C}$. Ta ale může být dále snížena přidáním většího množství wolframu v průběhu depozice bez výrazného vlivu na optické vlastnosti. Připravené vzorky obstojí i v porovnání s výsledky vzorků z dostupné literatury připravených pomocí hydrotermální syntézy. Chen Z., et al. ve své práci uvádějí velmi vysokou hodnotu $\Delta T_{\text{sol}} = 22,3\%$ při hodnotě $T_{\text{lum}}^{\text{avg}} = 42,8\%$ ovšem pro vrstvu vytvořenou z nanočástic VO_2 s vysokou přechodovou teplotou $T_{\text{tr}} = 91 \text{ } ^\circ\text{C}$. Přidáním wolframu do nanočástic VO_2 sice dosáhli snížení přechodové teploty na $T_{\text{tr}} = 46 \text{ } ^\circ\text{C}$, ale došlo k výraznému poklesu na $\Delta T_{\text{sol}} = 12,7\%$ [33]. I tak je tato přechodová teplota příliš vysoká a při přípravě průmyslově využitelného VO_2 povlaku je nutné dosáhnout všech požadovaných vlastností zároveň.

5.4 Snížení technologické náročnosti depozičního procesu

Zbývá už jen kvantifikovat vliv zvolených depozičních parametrů na technologickou náročnost depozičního procesu. K tomuto účelu byl pro porovnání vybrán, ve stejné depoziční aparatuře, dříve připravený vzorek $\text{ZrO}_2/\text{V}_{0,982}\text{W}_{0,018}\text{O}_2/\text{ZrO}_2$, publikovaný v [21]. Náročnost technologického procesu je do značné míry dána parametry pulzního výboje, používaného v průběhu depozice. Mezi ně patří hodnota maximální výkonové hustoty v daném čase $(S_d)_{\text{max}}$ a střední hodnota výkonové hustoty v pulzu S_{da} . Dále je žádoucí dosáhnout větší rychlosti depozice a tím dalšího

Tabulka 5.3: Porovnání hodnot charakterizujících výboj v průběhu depozice a hodnot charakterizujících optické vlastnosti pro vzorek z této diplomové práce a dříve připravený vzorek na katedře fyziky ZČU

Výbojové charakteristiky, * pro $\Phi_{\text{ox}}^{\text{max}}$, + pro $\Phi_{\text{ox}}^{\text{min}}$				
Vzorek	t_{on} [μs]	$\langle S_{\text{d}} \rangle$ [Wcm^{-2}]	S_{da} [Wcm^{-2}]	$(S_{\text{d}})_{\text{max}}$ [Wcm^{-2}]
Tato práce	80	13,5	420*	1400*
			260+	390+
Dříve	50	12,9	1250*	4100*
			990+	2600+
Optické vlastnosti				
Vzorek	$T_{\text{lum}}(T_{\text{ms}})$ [%]	$T_{\text{lum}}(T_{\text{mm}})$ [%]	ΔT_{sol} [%]	T_{tr} [$^{\circ}\text{C}$]
Tato práce	50,6	46,8	10,8	20
Dříve	49,9	46,0	10,4	20

usnadnění průmyslové výroby. Zásadní ovšem je, aby měly připravené povlaky požadované optické a strukturní vlastnosti bez ohledu na hodnoty procesních parametrů v průběhu depozice. V Tab. 5.3 jsou porovnány hodnoty dvou vzorků připravených s odlišnými depozičními parametry. Je patrné, že připravené vzorky mají stejnou přechodovou teplotu $T_{\text{tr}} = 20$ $^{\circ}\text{C}$ a srovnatelné optické vlastnosti T_{lum} a ΔT_{sol} . U vzorku $\text{ZrO}_2/\text{V}_{0,984}\text{W}_{0,016}\text{O}_2/\text{ZrO}_2$, uvedeného v této práci, se podařilo snížit hodnotu $(S_{\text{d}})_{\text{max}}$ o 66% z původní hodnoty $(S_{\text{d}})_{\text{max}} = 4100$ Wcm^{-2} na hodnotu $(S_{\text{d}})_{\text{max}} = 1400$ Wcm^{-2} . Úměrně tomu došlo také ke snížení hodnoty S_{da} o 66% z hodnoty $S_{\text{da}} = 1250$ Wcm^{-2} na hodnotu $S_{\text{da}} = 420$ Wcm^{-2} . Zajímavé je, že i přes výrazný pokles dodávaného výkonu v pulzu došlo k navýšení střední hodnoty výkonové hustoty o 4% z $\langle S_{\text{d}} \rangle = 12,9$ Wcm^{-2} na $\langle S_{\text{d}} \rangle = 13,5$ Wcm^{-2} . Toho bylo dosaženo prodloužením délky pulzů z $t_{\text{on}} = 50$ μs na $t_{\text{on}} = 80$ μs a zvýšení střídly z 1% na 5%. Změnou depozičních parametrů došlo také k nárůstu depoziční rychlosti. Pro přípravu termochromické vrstvy s tloušťkou $h \sim 70$ nm byla doba depozice snížena o 30% z původních 3600 s na 2500 s. Jednou z možných příčin nárůstu depoziční rychlosti je jednak zvýšení hodnoty $\langle S_{\text{d}} \rangle$ a také snížení proudové hustoty na terč J_{t} v průběhu pulzu, které vede k výraznému omezení návratu vyražených terčových částic zpět na terč, tzv. "return" efektu.

6 Závěr

Tato diplomová práce má v Kapitole 3 uvedeny čtyři cíle diplomové práce. Úvodní seznámení se s problematikou a současným stavem v oblasti termochromických povlaků na bázi VO_2 a jejich přípravy pomocí pulzního reaktivního magnetronového naprašování je řešeno v Kapitole 2. Kromě problematiky samotné syntézy a principu fungování VO_2 jsou uvedeny také požadované vlastnosti pro průmyslovou aplikaci a možné metody jejich dosažení, jako je dopování dalších prvků nebo využití antireflexní vrstvy.

Seznámení se s experimentálním zařízením pro přípravu tenkých vrstev s pulzním řízením toku a reaktivního plynu a s přístroji pro analýzu tenkých vrstev je věnována Kapitola 4. Je uveden detailní popis použité depoziční aparatury včetně zpětnovazebného řízení průtoku reaktivního plynu a metody analýzy tenkých vrstev mezi které patří rentgenová difrakce, elipsometrie, spektrofotometrie a WDS analýza. V této kapitole je také uveden postup přípravy termochromických povlaků podle kterého byla provedena série depozic povlaků $\text{ZrO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{ZrO}_2$, ze které byly pro diplomovou práci vybrány dva vzorky k podrobné analýze.

Kapitola 5 je věnována dosaženým výsledkům. V té jsou uvedeny dva povlaky $\text{ZrO}_2/\text{V}_{0,984}\text{W}_{0,016}\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ připravené na sodnovápenatém a flexibilním skle. Pomocí rentgenogramu bylo zjištěno, že při depozici vrstvy VO_2 došlo ke vzniku pouze $\text{VO}_2(M1)$, resp. $\text{VO}_2(R)$ fáze, která vykazuje termochromické vlastnosti. Tloušťka jednotlivých vrstev byla stanovena pomocí elipsometrie na hodnoty $h_b \sim 160$ nm, $h \sim 70$ nm a $h_t \sim 190$ nm. Ačkoliv antireflexní vrstvy nemají přesnou tloušťku požadovaných 180 nm, jsou tloušťky stále v oblasti interference druhého řádu, kde dochází k nárůstu požadovaných optických vlastností T_{lum} a ΔT_{sol} . Optické vlastnosti byly stanoveny pomocí spektrofotometrie. Povlak na sodnovápenatém skle má hodnoty $T_{\text{lum}}^{\text{avg}} = 48,7\%$, $\Delta T_{\text{sol}} = 10,8\%$ a $T_{\text{tr}} = 20$ °C. Povlak na flexibilním skle má hodnoty $T_{\text{lum}}^{\text{avg}} = 46,1\%$, $\Delta T_{\text{sol}} = 10,4\%$ a $T_{\text{tr}} = 31$ °C. Oba připravené povlaky se svými vlastnostmi velmi blíží požadovaným vlastnostem pro praktickou aplikaci, zároveň jsou velice kvalitní i v porovnání s jinými vzorky uvedenými v současné literatuře.

Důležité je, že se termochromické povlaky podařilo připravit i při relativně nízké

teplotě substrátu v průběhu depozice $T_s \cong 330$ °C, maximální hodnoty proudové hustoty na terč v pulzu $J_t < 3$ Acm⁻² a maximální výkonové hustoty v průběhu pulzu $(S_d)_{\max} = 1400$ Wcm⁻². Bylo tak dosaženo technologické optimalizace depozičních parametrů oproti dříve připraveným vzorkům. Z výsledků dosažených v této práci se dá říct, že zvolená metoda HiPIMS je vhodná pro přípravu termochromických povlaků s potenciální možností dosažení všech požadovaných vlastností. Mezi další výhody této metody patří možná škálovatelnost i na velké substráty, jako jsou okenní tabule a také možnost nanesení termochromických povlaků na flexibilní sklo. Termochromické povlaky na tenkém flexibilním skle mohou být aplikovány na již osazené okenní tabule a výrazně tak rozšiřují potenciální praktickou aplikaci těchto povlaků.

Reference

- [1] X. Cao, X. Dai, and J. Liu, “Building energy-consumption status worldwide and the state-of-the-art technologies for zero-energy buildings during the past decade,” *Energy and buildings*, vol. 128, pp. 198–213, 2016.
- [2] S.-Y. Li, G. A. Niklasson, and C.-G. Granqvist, “Thermochromic fenestration with VO₂-based materials: Three challenges and how they can be met,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 10, pp. 3823–3828, 2012.
- [3] M. Saeli, C. Piccirillo, M. Warwick, and R. Binions, “Thermochromic thin films: synthesis, properties and energy consumption modelling,” *Formatex Res. Cent*, pp. 736–746, 2013.
- [4] J. Houška, D. Kolenatý, J. Rezek, and J. Vlček, “Characterization of thermochromic VO₂ (prepared at 250° c) in a wide temperature range by spectroscopic ellipsometry,” *Applied Surface Science*, vol. 421, pp. 529–534, 2017.
- [5] N. Mott, “Metal-insulator transition,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 40, no. 4, p. 677, 1968.
- [6] D. Adler and H. Brooks, “Theory of semiconductor-to-metal transitions,” *Physical Review*, vol. 155, no. 3, p. 826, 1967.
- [7] P. Kiri, G. Hyett, and R. Binions, “Solid state thermochromic materials,” *ChemInform*, vol. 44, no. 11, pp. no–no, 2013.
- [8] A. Zylbersztein and N. F. Mott, “Metal-insulator transition in vanadium dioxide,” *Physical Review B*, vol. 11, no. 11, p. 4383, 1975.
- [9] J. B. Goodenough, “The two components of the crystallographic transition in VO₂,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, no. 4, pp. 490–500, 1971.
- [10] H. Wriedt, “The OV (oxygen-vanadium) system,” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 10, no. 3, pp. 271–277, 1989.

- [11] Y. Ningyi, L. Jinhua, and L. Chenglu, “Valence reduction process from sol–gel V_2O_5 to VO_2 thin films,” *Applied surface science*, vol. 191, no. 1-4, pp. 176–180, 2002.
- [12] C. Leroux, G. Nihoul, and G. Van Tendeloo, “From $VO_2(B)$ to $VO_2(R)$: Theoretical structures of VO_2 polymorphs and in situ electron microscopy,” *Physical review B*, vol. 57, no. 9, p. 5111, 1998.
- [13] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, and U. Helmersson, “High power impulse magnetron sputtering discharge,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 30, no. 3, p. 030801, 2012.
- [14] P. J. Kelly and R. D. Arnell, “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,” *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000.
- [15] T. Kubart, J. T. Gudmundsson, and D. Lundin, “Reactive high power impulse magnetron sputtering,” in *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, pp. 223–263, Elsevier, 2020.
- [16] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, R. Čerstvý, and R. Bugyi, “Process stabilization and a significant enhancement of the deposition rate in reactive high-power impulse magnetron sputtering of ZrO_2 and Ta_2O_5 films,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 236, pp. 550–556, 2013.
- [17] T.-C. Chang, X. Cao, S.-H. Bao, S.-D. Ji, H.-J. Luo, and P. Jin, “Review on thermochromic vanadium dioxide based smart coatings: from lab to commercial application,” *Advances in Manufacturing*, vol. 6, no. 1, pp. 1–19, 2018.
- [18] X. L. Zhao, Y. Z. Zhang, Y. Z. Cao, L. Yan, and X. Wang, “Thermochromic properties of VO_2 films deposited on quartz glass,” *Advanced Materials Research*, vol. 734, pp. 2420–2425, 2013.
- [19] M. K. Dietrich, F. Kuhl, A. Polity, and P. J. Klar, “Optimizing thermochromic VO_2 by co-doping with W and Sr for smart window applications,” *Applied Physics Letters*, vol. 110, no. 14, p. 141907, 2017.

- [20] J. Houška, D. Kolenatý, J. Vlček, and R. Čerstvý, “Properties of thermochromic VO₂ films prepared by HiPIMS onto unbiased amorphous glass substrates at a low temperature of 300° c,” *Thin Solid Films*, vol. 660, pp. 463–470, 2018.
- [21] D. Kolenatý, J. Vlček, T. Bárta, J. Rezek, J. Houška, and S. Haviar, “High-performance thermochromic VO₂-based coatings with a low transition temperature prepared on glass by a low-temperature scalable deposition technique,” *Scientific Reports*, 2020.
- [22] W. Burkhardt, T. Christmann, S. Franke, W. Kriegseis, D. Meister, B. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, and A. Scharmann, “Tungsten and fluorine co-doping of VO₂ films,” *Thin Solid Films*, vol. 402, no. 1-2, pp. 226–231, 2002.
- [23] N. Shen, S. Chen, Z. Chen, X. Liu, C. Cao, B. Dong, H. Luo, J. Liu, and Y. Gao, “The synthesis and performance of Zr-doped and W–Zr-codoped VO₂ nanoparticles and derived flexible foils,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 36, pp. 15087–15093, 2014.
- [24] M. K. Dietrich, B. G. Kramm, M. Becker, B. K. Meyer, A. Polity, and P. J. Klar, “Influence of doping with alkaline earth metals on the optical properties of thermochromic VO₂,” *Journal of Applied Physics*, vol. 117, no. 18, p. 185301, 2015.
- [25] J. Manifacier, J. Gasiot, and J. Fillard, “A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film,” *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 9, no. 11, p. 1002, 1976.
- [26] A. Sharma, S. Aggarwal, *et al.*, “Optical investigation of soda lime glass with buried silver nanoparticles synthesised by ion implantation,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 485, pp. 57–65, 2018.
- [27] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, T. Kozák, and J. Kohout, “Benefits of the controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering of stoichiometric ZrO₂ films,” *Vacuum*, vol. 114, pp. 131–141, 2015.

- [28] P. Patil, D. Bendale, R. Puri, and V. Puri, “Refractive index and adhesion of Al_2O_3 thin films obtained from different processes—a comparative study,” *Thin solid films*, vol. 288, no. 1-2, pp. 120–124, 1996.
- [29] J. Houška, D. Kolenatý, J. Vlček, T. Bárta, J. Rezek, and R. Čerstvý, “Significant improvement of the performance of $\text{ZrO}_2/\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2/\text{ZrO}_2$ thermochromic coatings by utilizing a second-order interference,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 191, pp. 365–371, 2019.
- [30] B. Baloukas, S. Loquai, and L. Martinu, “ VO_2 -based thermally active low emissivity coatings,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 183, pp. 25–33, 2018.
- [31] S. Feng and R. Xu, “New materials in hydrothermal synthesis,” *Accounts of chemical research*, vol. 34, no. 3, pp. 239–247, 2001.
- [32] L. Dai, S. Chen, J. Liu, Y. Gao, J. Zhou, Z. Chen, C. Cao, H. Luo, and M. Kanehira, “F-doped VO_2 nanoparticles for thermochromic energy-saving foils with modified color and enhanced solar-heat shielding ability,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 28, pp. 11723–11729, 2013.
- [33] Z. Chen, Y. Gao, L. Kang, C. Cao, S. Chen, and H. Luo, “Fine crystalline VO_2 nanoparticles: synthesis, abnormal phase transition temperatures and excellent optical properties of a derived VO_2 nanocomposite foil,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 8, pp. 2718–2727, 2014.