

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Plzeň 2016

Michal Tichý



Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

Diplomová práce

**Vysokovýkonová pulzní reaktivní magnetronová depozice
vrstev VO₂ na skle**

Michal Tichý

Plzeň 2016

Prohlášení

Předkládám k posouzení diplomovou práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod odborným dohledem Ing. Davida Kolenatého a s použitím pramenů, jejichž seznam je uveden na konci této práce.

V Plzni dne 23. 5. 2016

.....

Michal Tichý

Poděkování

Rád bych zde poděkoval prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za velmi ochotné poskytnutí rad a intenzivní odborné konzultace při vedení této práce. Dále děkuji Ing. Davidu Kolenatému za poskytnuté odborné rady a nedocenitelnou úroveň spolupráce. Rovněž děkuji Ing. Radku Čerstvému za provedení XRD difrakční analýzy a doc. Ing. Jirímu Houškovi, Ph.D. za provedení elipsometrického měření. V neposlední řadě patří můj vděk celé mé rodině, přátelům a kolegům za nehynoucí podporu během celého studia.

Anotace

Práce se zabývá problematikou vysokovýkonové pulzní reaktivní magnetronové depozice (HiPIMS) vrstev oxidu vanadičitého VO₂ na skleněných substrátech. Cílem je vytvořit termochromické tenké vrstvy VO₂ pomocí řízeného procesu HiPIMS depozice a vyšetřit vliv depozičních parametrů na výbojové charakteristiky a materiálové vlastnosti připravených vrstev. Vrstvy byly připraveny v atmosféře argonu a kyslíku, parciální tlak argonu $p_{\text{ar}} = 1$ Pa, průtok argonu komorou byl 60 sccm. Hodnota parciálního tlaku p_{ox} sloužila jako kritická hodnota pro řídicí systém pulzního napouštění reaktivního plynu (O₂). Naprašování probíhalo z vanadového terče (99,999 %) o průměru 50 mm na skleněný substrát umístěný na otočném držáku ve vzdálenosti 150 mm od terče. Substrát byl ohříván na depoziční teploty $T_s = 250\text{--}400$ °C. Reaktivní plyn byl přiváděn korundovou trubičkou do vzdálenosti 20 mm od terče a ústí trubiček směřovalo směrem k substrátu. Terč byl zatěžován průměrnou výkonovou hustotou při depozici $\langle S_d \rangle = 11\text{--}13$ Wcm⁻². Napětí na terči bylo $U_d = 570\text{--}595$ V, délka napěťového pulzu $t_{\text{on}} = 50$ a 80 μs, opakovací frekvence pulzů $f = 200$ a 125 Hz, střída konstantně $t_{\text{on}}/T = 1$ %.

Fázové složení vrstev bylo určeno pomocí XRD analýzy. Pomocí spektroskopické elipsometrie byla určena tloušťka vrstev a spektrální závislosti optických konstant jako index lomu n a extinkční koeficient k . Měřením spektrální závislosti transmitance vrstev bylo určeno jejich termochromické chování a hodnoty integrální transmitance ve viditelném spektru T_{lum} , integrální transmitance reálného dopadajícího záření T_{sol} a modulace dopadajícího záření ΔT_{sol} . Pomocí spektrofotometru bylo dále určeno hysterezní chování transmitance T_{2500} v infračervené oblasti při ohřevu a chlazení vrstev. Hysterezní chování bylo obdobně určeno i z rezistivity ρ vrstev změřené pomocí čtyřbodové metody. Hodnoty přechodové teploty T_{tr} byly určeny dvěma metodami z tvaru zmíněných hysterezních křivek.

Klíčová slova:

HiPIMS, oxid vanadičitý, termochromické vrstvy, reaktivní magnetronové naprašování

Abstract

This thesis deals with reactive High-Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) of vanadium dioxide thin films on glass substrates. The aim is to create VO₂ thermochromic thin films through controlled HiPIMS deposition and investigate the influence of deposition parameters on discharge characteristics and material properties of prepared films. Thin films were prepared in argon and oxygen atmosphere, the partial pressure of argon $p_{\text{ar}} = 1$ Pa, the argon flow through chamber was 60 sccm. The value of the oxygen partial pressure p_{ox} served as the critical value for the control system used for pulsed filling of the reactive gas (O₂). The sputtering was carried out from the vanadium target (99,999 %) with the diameter of 50 mm on glass substrate placed on the rotating table in the distance of 150 mm from the target. The substrate was heated to the deposition temperature $T_s = 250\text{-}400$ °C. Reactive gas was distributed via sapphire tubes to 20 mm distance from the target and the orifice of tubes directed towards the substrate. The target was loaded with an average power density during the deposition $\langle S_d \rangle = 11\text{-}13$ Wcm⁻². The voltage on target was $U_d = 570\text{-}595$ V, the voltage pulse length was $t_{\text{on}} = 50$ and 80 μs, the frequency of pulses was $f = 200$ and 125 Hz, the duty cycle was constantly at $t_{\text{on}}/T = 1$ %.

Phase composition of layers was determined by XRD analysis. Using spectroscopic ellipsometry the thickness of layers and the spectral dependence of optical constants such as the refractive index n and the extinction coefficient k was determined. By measuring of the spectral dependence of transmittance, the thermochromic behaviour of films was determined and values of integral transmittance in the visible spectra T_{lum} , integral transmittance of real incident radiation T_{sol} and modulation of incident radiation ΔT_{sol} were obtained. Using the spectrophotometer the hysteresis behaviour of transmittance T_{2500} was determined in the infrared range during heating and cooling of layers. Hysteresis behaviour was similarly determined for the resistivity ρ of films measured using the four-point method. Values of the transition temperature T_{tr} were determined by two methods from the shape of mentioned hysteresis curves.

Keywords:

HiPIMS, vanadium dioxide, thermochromic thin films, reactive magnetron sputtering

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Současný stav problematiky.....	3
2.1	Magnetronové naprašování	3
2.2	Reaktivní magnetronová depozice	5
2.2.1	Problém hystereze při reaktivní depozici.....	5
2.2.2	Vznik mikrooblouků na terči	8
2.2.3	Efekt mizení anody	10
2.3	Pulzní magnetronové naprašování	12
2.4	Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování	13
2.4.1	Nereaktivní HiPIMS naprašování	13
2.4.1.1	Průběhy napětí a proudu u HiPIMS	14
2.4.1.2	Samorozprašování.....	16
2.4.2	Reaktivní HiPIMS naprašování.....	17
2.5	Termochromické vlastnosti VO ₂	19
2.5.1	Motivace.....	19
2.5.2	Termochromické materiály na bázi oxidů kovů.....	21
2.5.3	Struktura materiálu VO ₂	21
2.5.4	Základní problémy termochromických vrstev VO ₂	24
2.5.5	Optické vlastnosti VO ₂	26
2.5.6	Snahy o řešení hlavních problémů	27
2.5.7	Řešení problému pomocí HiPIMS depozice	30
3	Cíle diplomové práce.....	34

4	Experimentální zařízení	35
4.1	Depoziční systém	35
4.1.1	Vysokovýkonový zdroj	36
4.1.2	Vakuová aparatura	36
4.1.2.1	Depoziční komora	38
4.1.2.2	Terč a substrát	39
4.1.3	Řídicí systém	40
4.2	Analýza vrstev	42
4.2.1	Měření tloušťky vrstev a depoziční rychlosti	42
4.2.2	Měření napětí a proudu v pulzu	42
4.2.3	Strukturní analýza	42
4.2.3.1	Rentgenová difrakce	42
4.2.4	Optické vlastnosti - elipsometrie	44
4.2.5	Transmitance	46
5	Výsledky	47
5.1	Parametry depozic	48
5.2	Výbojové charakteristiky	49
5.3	Strukturní složení vrstev	52
5.4	Optické vlastnosti	54
5.4.1	Spektrofotometrie	54
5.4.2	Spektroskopická elipsometrie	61
5.5	Rezistivita vrstev	63
5.6	Určení přechodové teploty	66
6	Závěr	70
7	Literatura	72

1 Úvod

Žijeme v období vzniku mnoha nových materiálů s unikátními vlastnostmi a mnoha tzv. „smart materials“ neboli chytrých či inteligentních materiálů. Inteligentní materiály jsou schopné reagovat na vnější stimuly a podmínky, případně vyhodnocovat podmínky svého prostředí. Možnosti využití těchto materiálů jsou velmi rozličné a již v dnešní době nacházejí využití v komerční praxi.

Tato práce je zaměřena na jeden konkrétní příklad inteligentního materiálu, konkrétně na vlastnosti oxidu vanadičitého VO_2 a jeho unikátní termochromické chování. Bude stručně shrnut současný stav problematiky termochromického chování materiálů, jejich využití v praxi a dále bude představen materiál VO_2 z hlediska vhodného kandidáta na povlaky tzv. chytrých oken. Následně bude představena metoda přípravy unikátních tenkých vrstev tohoto materiálu, která je cílena na jeho jednodušší aplikovatelnost do praxe a zhodnoceny vlastnosti tenkých vrstev připravených zmiňovanou metodou.

Mezi metody vytváření tenkovrstvých povlaků se v dnešní době v průmyslové praxi používá nejčastěji metod CVD (Chemical Vapor Deposition), tedy chemické depozice z plynné fáze. Tato skutečnost je dána poměrně dobře zvládnutým teoretickým základem metod a jejich plynulou aplikací do praxe. Stále častěji se však pro depozici vrstev, především v elektronickém průmyslu, využívají metody PVD (Physical Vapor Deposition), tedy fyzikální depozice z pevné fáze. To je dáno především větší čistotou vrstev, menšími provozními náklady a mimo jiné i z ekologických důvodů. CVD metody totiž často produkují toxické nebo karcinogenní látky a jejich účinná dekompozice je nákladná.

Jednou ze základních metod PVD, jejíž použití je v dnešní době spíše omezené, je diodové naprašování. Diodové naprašování probíhá za stejnosměrného elektrického napětí v řádu stovek V až jednotek kV při velmi nízkém tlaku, řádově jednotky Pa. Při nižších hodnotách tlaku není možné výboj udržet, naopak při vyšších hodnotách tlaku ztrácejí vlivem četnějších srážek částice energii a depoziční proces tak ztrácí na účinnosti. Proto byl vyvinut magnetron, jehož využití tyto nedostatky odstraňuje.

Naprašování lze dosáhnout přivedením záporného napětí na katodu, která je tvořena terčem s rozprašovaným materiálem a uzemněním anody. Do pracovní komory je napouštěn pracovní plyn, který je inertní. Z důvodu nižší ceny a poměrně dobrého rozprašovacího účinku je jako reaktivní plyn nejčastěji využíván argon. V pracovní komoře se mezi elektrodami po přiložení napětí uzavře elektrický obvod a vzniká doutnavý výboj. Vlivem ionizace je výboj tvořen převážně elektrony a dále kladnými ionty inertního plynu, které jsou přitahovány ke katodě a díky nízkému tlaku v komoře mají ionty vysokou energii dodanou elektrickým polem. Takto urychlené ionty narážejí s velkou energií do terče a předávají svou kinetickou energii jeho atomům. Zde může dojít k několika procesům, jako je například implantace dopadajícího iontu do terčového materiálu, narušení struktury terče nebo odprášení atomů terče a jejich následné kondenzaci na stěnách komory a na substrátu. Substrát je umístěn ve vhodné vzdálenosti a s vhodnou orientací vůči terči. Na povrchu terče dále dochází k emitování dalších částic, jako například sekundárních elektronů nebo kladných a záporných iontů terčového materiálu. Tvorba sekundárních elektronů je mimořádně důležitá z hlediska energetické bilance výboje. Tyto velmi lehké částice jsou silně odpuzovány od terče, čímž získávají vysokou energii, kterou mohou v nepružných srážkách téměř celou předat těžším částicím, jako jsou ionty a neutrální částice a tím udržovat vysokou ionizaci výboje.

Jedním z cílů práce je nastítnit problematiku termochromických vlastností tenkých vrstev VO_2 , uvést limity omezující zavedení tohoto materiálu do praxe a nastítnit a zhodnotit možné řešení vedoucí k odstranění těchto limitů. V práci bude detailně popsán postup přípravy tenkých vrstev VO_2 pomocí vysokovýkonového pulzního reaktivního magnetronového naprašování. Dále bude představen řídicí systém depozic, umožňující připravit vrstvy unikátních vlastností ve srovnání s vlastnostmi vrstev připravených konvenčním reaktivním magnetronovým naprašováním. Primární motivací je připravit vrstvy VO_2 za podmínek, které budou použitelné z hlediska univerzálnosti depozičních metod a nízkých nároků na komerční využití.

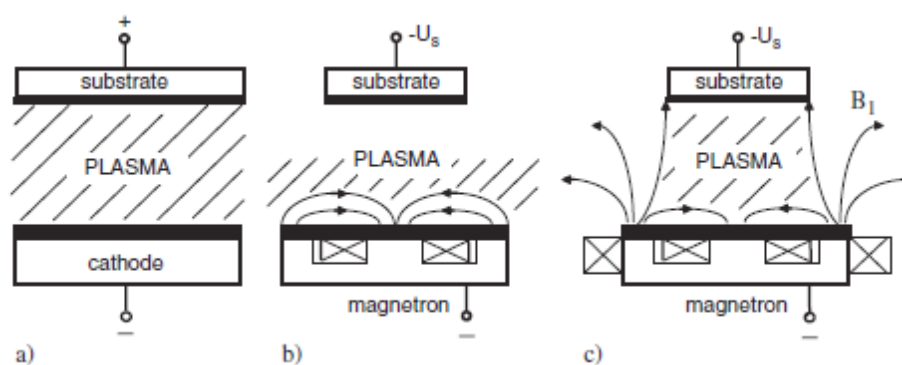
2 Současný stav problematiky

2.1 Magnetronové naprašování

Alternativou ke klasickému DC naprašování je radiofrekvenční (RF) naprašování. Klasickým DC naprašováním je obtížné vytvářet dielektrické vrstvy, protože materiál katody musí být elektricky vodivý a pokud není, celý terč se chová jako kondenzátor a udržení výboje tak není možné. Při překročení určitého napětí na této vrstvě dochází k elektrickému průrazu vrstvy a může dojít i k poškození terče či zdroje napětí. Jako jedno z možných řešení pro potlačení tohoto efektu se pro naprašování dielektrických vrstev používá střídavé napětí s velmi vysokou frekvencí, která je často volena na hodnotu 13,56 MHz z důvodu rušení radiokomunikace. Vlivem rozdílné hybnosti elektronů a kladně nabitých částic jsou při přivedení napětí ustáleny toky těchto částic na terč a ten se postupně nabije záporně vlivem vyšší hybnosti elektronů. Díky tomuto jevu dochází k téměř kontinuálnímu rozprašování terče.

Využití tradičního diodového naprašování je limitováno poměrně vysokým tlakem nutným k udržení výboje a nižšími depozičními rychlostmi. Zakomponováním magnetického pole do výboje se ukázalo jako vhodné řešení těchto problémů. Vložením magnetů ve vhodné konfiguraci k terči dojde k vytvoření magnetického pole v blízkém okolí terče. Na nabitě částice tak působí mimo Coulombovy síly ještě síla Lorentzova. Zkřížené magnetické a elektrické pole působí především na lehké elektrony vzniklé ionizací nebo sekundární emisí a prodlužuje jejich dráhy letu vlivem zakřivení jejich dráhy do tvaru šroubovice. Tím se zvýší počet srážek těchto vysokoenergetických částic a dosahuje se vyšší ionizace plazmatu a lepšího přenosu energie. Právě díky tomuto efektu lze dosáhnout stejné ionizace při nižších tlacích. Současně klesá výkon potřebný na udržení výboje a to vlivem větší hustoty plazmatu v okolí terče, která je způsobena zadržením elektronů na drahách magnetických siločar [1]. S rostoucí hustotou plazmatu je také možno výrazně zvýšit depoziční rychlost. Tento nárůst depoziční rychlosti a vyšší čistota vrstev, která je způsobena mimo jiné poklesem tlaku, jsou hlavními důvody, proč se magnetronové naprašování používá na úkor klasického diodového naprašování.

Na Obr. 1 je znázorněno schéma využití planárního magnetronu při naprašování. Na obrázku je znázorněno uspořádání terče a substrátu při klasickém diodovém naprašování (a) a uspořádání při použití vhodné konfigurace pro vytvoření vyváženého (b) nebo nevyváženého (c) magnetronu. Na magnetron je ve všech případech přivedeno záporné napětí. Vyvážený magnetron se často využívá pro zvýšení depozičních rychlostí, protože váže plazma do blízkosti terče. Použití nevyváženého magnetronu umožňuje lepší kontrolu nad mikrostrukturou rostoucí vrstvy. Protože výboj není koncentrován pouze u terče, mohou kondenzující částice na substrátu díky ionizaci získat dodatečnou energii. Pro další zlepšení kontroly mikrostruktury vrstev je možné přivést na substrát předpětí, nebo substrát zahřát.



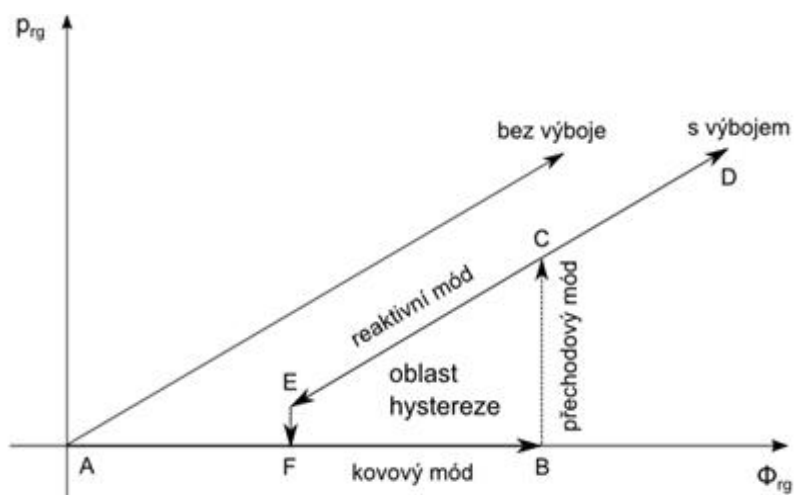
Obr. 1: Uspořádání a konfigurace magnetického pole pro a) diodové naprašování bez využití vlivů magnetického pole, b) vyvážený magnetron, c) nevyvážený magnetron, převzato z [2].

2.2 Reaktivní magnetronová depozice

Metodami PVD je možné vytvářet kromě vrstev čistých kovů či jiných prvků také sloučeniny. Jedním přístupem je naprašovat přímo z terče o určitém prvkovém složení. Druhým přístupem je pak reaktivní depozice, která spočívá v přivedení dalšího plynu (kromě pracovního) do depoziční komory, který je již reaktivní a tvoří s materiálem terče sloučeniny. Mezi nejvíce využívané chemické reakce reaktivního plynu s rozprášenými atomy terče se řadí reakce, jejichž produktem jsou oxidy (reaktivním plynem je O_2), nitridy (N_2), karbidy (CH_4) nebo sulfidy (H_2S). Průtok reaktivního plynu je třeba regulovat, aby vznikající vrstvy byly pokud možno stechiometrické. Reaktivní naprašování lze použít jak u diodového naprašování, tak u magnetronového naprašování. Hlavním omezením tohoto způsobu naprašování je tzv. otrávení terče, neboli vytvoření nevodivé vrstvy reaktivního plynu na povrchu terče a jeho celé pokrytí touto sloučeninou. Tato situace nastane, pokud je do depoziční komory přiváděno větší množství reaktivního plynu, než kolik je ho efektivně využito na vytváření sloučeninového depozitu nebo vyčerpáno vývěvou. To vede k nárůstu parciálního tlaku reaktivního plynu a často k poklesu rozprašovacího výtěžku a koeficientu emise sekundárních elektronů. Tím pádem je pro udržení výkonu potřeba modifikovat napětí výboje. Pokles hodnoty rozprašovacího výtěžku vede také ke snížení depoziční rychlosti a změně stechiometrie vznikající vrstvy. Při otrávení terče navíc hrozí jeho poškození, pokud hodnota nahromaděného náboje na povrchu nevodivé vrstvy překročí průrazné napětí a vznikne mikrooblouk. Při otrávení terče je nutné snížit průtok reaktivního plynu, při tomto snížení se však výboj nechová jako při zvyšování průtoku, ale vzniká hysterezní efekt. Problematika hysterezního efektu i vzniku mikrooblouků bude probrána v následující kapitole.

2.2.1 Problém hystereze při reaktivní depozici

V důsledku příliš vysokého průtoku reaktivního plynu komorou dochází k otrávení větší části povrchu terče a ve snaze průtok měnit se při reaktivním naprašování objevuje efekt hystereze. V grafu závislosti parciálního tlaku reaktivního plynu na jeho průtoku komorou tak vzniká hysterezní křivka. Zmíněná závislost je znázorněna na Obr. 2.



Obr. 2: Hysterezní křivka způsobená změnou průtoku reaktivního plynu do depoziční komory. Na vodorovné ose je znázorněn průtok reaktivního plynu, na svislé ose parciální tlak reaktivního plynu.

Pokud dochází k nárůstu průtoku reaktivního plynu na intervalu A-B znázorněném na Obr. 2, pak tento nárůst nezpůsobí žádný přírůstek parciálního tlaku reaktivního plynu, protože všechny částice reaktivního plynu stíhají reagovat s rozprašenými částicemi terčového materiálu, se substrátem nebo se stěnami komory a s povrchem terče reagují minimálně. Sloučenina vznikající na terči je dostatečně rychle rozprašována. Pokud se pracovní bod depozice nachází v této oblasti, jedná se o tzv. kovový mód. V tomto módu se zachovává poměrně vysoká depoziční rychlost, tato výhoda je však kompenzována slabou dotací rostoucí tenké vrstvy atomy reaktivního plynu a vznikající vrstvy jsou tudíž podstechiometrické nebo jsou tvořeny čistě jen kovovým materiálem.

V bodě B je nastoleno maximum průtoku reaktivního plynu, při kterém je plyn ještě efektivně odčerpáván vývěvou a spotřebováván na reakce s terčovými částicemi. Pokud dojde v bodě B ke zvýšení průtoku reaktivního plynu, nastane skokový nárůst parciálního tlaku plynu z důvodu pokrytí terče sloučeninou s nižším rozprašovacím výtěžkem. Částice reaktivního plynu tak mohou reagovat s daleko menším počtem terčových částic, tím dojde k opětovnému nárůstu parciálního tlaku reaktivního plynu a ke zvýšení stupně otrávení terče. Strmý nárůst parciálního tlaku reaktivního plynu probíhá až do okamžiku, kdy je čerpací rychlost systému vývěv dostatečná pro udržení

parciálního tlaku reaktivního plynu. Schematicky znázorněno tak dochází k prudkému nárůstu parciálního tlaku reaktivního plynu z bodu B do bodu C (Obr. 2). Pokrytí terče se již efektivně neodprašuje, což je způsobeno poklesem rozprašovacího výtěžku sloučeniny na terči. Otrávení terče je u reaktivního naprašování (především oxidů, kde je tendence k otrávení terče výrazná) problematický jev, ale pro vznik stechiometrické sloučeniny je tento proces nezbytný. Pokud probíhá depozice v tomto režimu, je často označována za naprašování v reaktivním nebo také sloučeninovém módu. Rozdílností oproti kovovému módu je, že vzniklé vrstvy obsahují daleko větší podíl atomů reaktivního plynu, ale je patrný značný pokles depoziční rychlosti daný výrazně nižším rozprašovacím výtěžkem sloučeniny na povrchu terče ve srovnání s čistým terčem. Snahy o zvýšení depoziční rychlosti mají za následek přechod do kovového módu, a tím dochází ke tvorbě podstechiometrických vrstev [3].

Pokud v tomto stavu dojde k dalšímu zvýšení průtoku reaktivního plynu (interval C-D), proces setrvává v reaktivním módu. Nedochozí k nárůstu ani poklesu depoziční rychlosti, koeficient rozprašování setrvává nízký a parciální tlak reaktivního plynu roste přibližně lineárně.

Obdobně při poklesu průtoku reaktivního plynu z bodu D do bodu C dochází zpětně k lineárnímu poklesu tlaku, ale jakmile tlak klesne pod hodnotu bodu C, nedojde k okamžitému poklesu parciálního tlaku zpět do bodu B, ale pokles je nadále lineární, až do bodu E. Zde nastává odklon od původní křivky a vznik křivky hysterezní. Protože je rozprašovací výtěžek terče pokrytého sloučeninou reaktivního plynu nízký, odstranění sloučeniny na povrchu terče je pomalé, a systém nadále zůstává v reaktivním módu, kdy je terč z větší části pokryt sloučeninou. V bodě E je již sloučeninová vrstva z povrchu terče kompletně odstraněna a dochází k nárůstu depoziční rychlosti a skokovému poklesu parciálního tlaku reaktivního plynu do bodu F. Hysterezní křivka je tímto uzavřena.

Zajímavým módem, ve kterém je možné depozici provozovat je tzv. přechodový mód znázorněný na Obr. 2, a sice jako přechodná oblast mezi módem kovovým a reaktivním. Tento mód je nestabilní a vyniká kombinací vlastností obou zmíněných módů. Tím je míněno, že je možné vytvářet plně stechiometrické vrstvy, aniž by docházelo k výraznějšímu poklesu depoziční rychlosti. Díky těmto vlastnostem je přechodový mód považován za velmi vhodný pro reaktivní naprašování, právě díky

poměrně vysoké hodnotě depoziční rychlosti, která je důležitým faktorem pro vyhodnocení efektivity tvorby tenkovrstvých povlaků v průmyslové výrobě. Zásadní nevýhodou použití přechodového módu pro depozice je jeho velká nestabilita. Ta způsobuje, že při absenci vnějšího dynamického řízení procesu napouštění reaktivního plynu, za účelem zabránění otrávení terče, je ve většině případů téměř nemožné tento mód udržet.

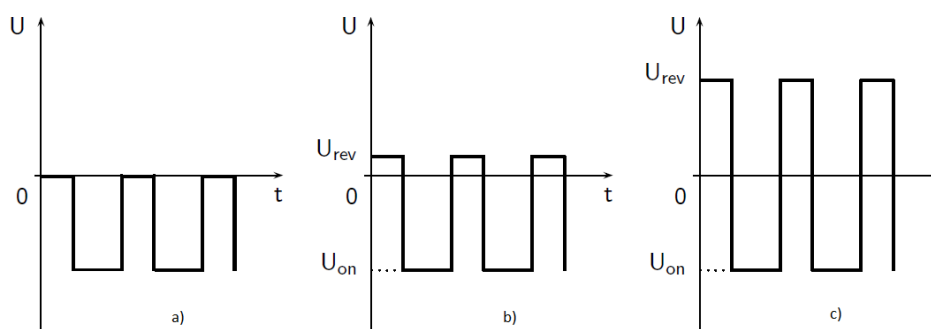
Zmíněným způsobem řízení průtoku reaktivního plynu je v praxi nejčastěji zpětnovazebná stabilizace pracovního bodu. Této stabilizace se dosahuje pomocí měření složení plazmatu nebo sledováním změn vodivosti plazmatu. Metoda měření složení plazmatu je v praxi často založena na měření složení plazmatu optickou emisní spektroskopií nebo hmotnostní spektroskopií. Mezi nevýhody obou způsobů řízení patří finanční náročnost provozu spektroskopických aparatur a nepříliš dobrá dynamická odezva [4, 5]. Šířku hysterezní křivky lze zmenšit zvýšenou čerpací rychlostí systému pomocí vývěv, nicméně nárůst čerpací rychlosti musí být významný a tudíž není tato metoda příliš využívána [6].

2.2.2 Vznik mikrooblouků na terči

Při depozici probíhající v reaktivním nebo přechodovém módu dochází k pokrytí terče nevodivou sloučeninou, na jejímž povrchu se hromadí náboj z dopadajících kladných iontů. Právě tento nahromaděný náboj je původcem vzniku tzv. mikrooblouků, které jsou negativním projevem reaktivních depozic a jejich existence ve výboji může výrazně ovlivnit strukturu vznikajících vrstev nebo poškodit terč či zdroj napětí. Jedná se o nežádoucí výboj, pro který platí vyšší hodnoty proudu při nízkém napětí – tedy opak doutnavého výboje. Nahromaděný náboj způsobí buď vyhasnutí výboje, nebo průraz dielektrické vrstvy. Po překročení hranice kritického náboje, který je nahromaděn na povrchu dielektrické vrstvy na terči, dochází k elektrickému průrazu této vrstvy a vzniká mikrooblouk mezi kladným nábojem nahromaděným na terči a jeho vodivou částí. Vlivem průrazu a vzniku mikrooblouku dojde k uvolnění makročásteček z povrchu terče. Tyto makročástečky po dopadu na substrát znehodnocují strukturní vlastnosti vznikající tenké vrstvy, vlivem své velikosti a vysoké energie [7].

Mikrooblouky je možné omezit nebo eliminovat několika způsoby. Jednou z možností je využití RF zdroje napětí, který vlivem vysoké frekvence v řádech MHz zabráňuje situaci, kdy se na terči nahromadí kritické množství náboje a dojde ke vzniku mikrooblouku. Častým způsobem eliminace mikrooblouků je použití unipolárního zdroje pulzního napětí. Frekvence pulzů takového zdroje je dostatečně vysoká k tomu, aby nedocházelo k hromadění kritického náboje na terči [8], a tím pádem ke vzniku mikrooblouků.

Jinou variantou je využití bipolárního asymetrického pulzního zdroje napětí. Princip použití tohoto zdroje spočívá v přivedení záporného pulzu napětí stejně jako u unipolárního zdroje, který je však následován krátkým kladným pulzem napětí. Hodnota kladného napětí bývá obvykle volena jako 10 % hodnoty záporného napětí (viz Obr. 3 (b)). Během tohoto kladného pulzu dochází k očištění povrchu terče od kladného náboje, který se zde nahromadil během předcházejícího záporného pulzu [9].



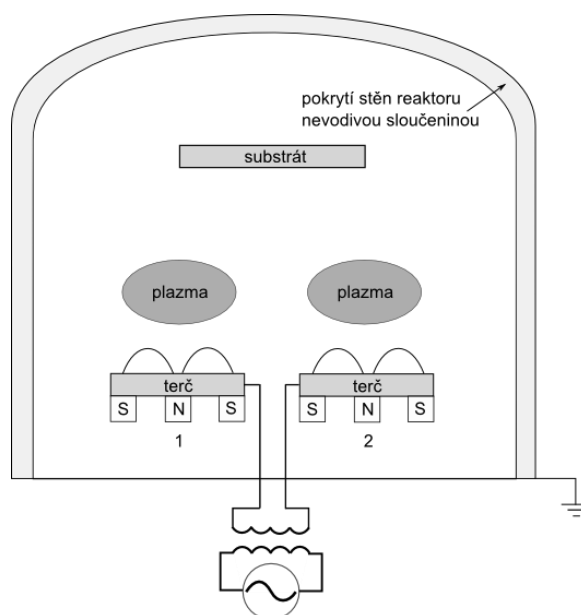
Obr. 3: Časový průběh napětí pulzního zdroje při využití a) unipolárního zdroje napětí, b) bipolárního asymetrického zdroje napětí, c) bipolárního symetrického zdroje napětí, převzato z [10].

U pulzních depozic, které budou diskutovány níže, zamezuje výskytu mikrooblouků zvýšení frekvence pulzu, tudíž čas pro nahromadění kritického množství náboje není dostatečný [11]. Žádný princip z výše zmíněných nedokáže dokonale potlačit nebo eliminovat vznik mikrooblouků a tato problematika je intenzivně zkoumána. Ideálním řešením by byla včasná elektronická detekce podmínek spějících ke vzniku mikrooblouku v reálném čase a efektivní změna těchto podmínek s cílem mikrooblouk utlumit.

2.2.3 Efekt mizení anody

Podobně jako je otrávení terče způsobeno pokrytím terče nevodivou sloučeninou, dochází při reaktivním naprašování nevodivých sloučenin i k pokrytí stěn depoziční komory dielektrickou vrstvou. Tento efekt se nazývá mizení anody. Od chvíle, kdy je doutnavý výboj zapálen, dochází při reaktivním procesu ke kondenzaci často nevodivé sloučeniny nejen na substrátu, ale také na všech vnitřních površích. Protože stěny komory tvoří ve většině depozičních procesů anodu, je vlivem depozice sloučeniny na stěny zmenšován její vodivý povrch. Tím se mění vlastnosti plazmatu a procesní parametry výboje. Jakmile se anoda pokryje dielektrikem, stává se nedosažitelnou pro elektrony a není možné uzavřít elektrický obvod [9, 12]. Zmenšování vodivého povrchu anody má negativní vliv především na nestabilitu výboje a strukturu vznikající vrstvy, která bude odlišná pro různé stupně pokrytí anody. To je způsobeno rozdílným výkonem, který je nutno dodat do výboje s menší plochou anody pro zachování procesních podmínek. V krajním případě může dojít i k úplnému vyhasnutí výboje. Změna procesních podmínek je nutná, bohužel při ní ve většině případů dochází ke zhoršení reprodukovatelnosti vrstev.

Efektu mizení anody lze bránit použitím tzv. pulzního asynchronního duálního magnetronu, což je speciální zapojení dvou magnetronů, jejichž konfigurace je nastavena tak, aby se během jedné části periody pulzu jeden nabil nezáporně a choval se jako anoda a druhý nabil záporně a choval se tak jako katoda. Ve druhé části pulzu dojde k prohození napětí na jednotlivých magnetronech. Tímto přístupem nedochází k efektu mizení anody, protože nevodivá sloučenina vzniklá na jednom z magnetronů během fáze, kdy zastává funkci katody, je efektivně odstraněna během fáze, kdy je magnetron nabíjen kladně. Rozprášené atomy terče se sice neustále usazují na stěnách komory, ale díky střídavým funkcím magnetronů nedojde k úplnému vyhasnutí výboje. Schéma takového uspořádání je na Obr. 4.



Obr. 4: Ilustrativní schéma použití duálních magnetronů. Magnetrony označené jako 1 a 2 si během pulzu střídají polaritu svých napětí.

Jednou z dalších možností zamezení vyhasnutí výboje spočívá ve vložení přídavné anody do prostoru depoziční komory. Tato přídavná anoda je po depozici mechanicky očištěna od nevodivého materiálu, který je na ní nanesen během depozice. Pokud je takto použita přídavná anoda je nutné zajistit, aby se sama neúčastnila rozprašovacího procesu a aby její atomy nekontaminovaly jak výboj, tak vznikající vrstvu.

V dnešní době se pro zabránění efektu mizení anody často v aparaturách využívají vyměnitelné kovové výstelky, které je možno vyjmout z komory pro očištění. Toto řešení však není dokonalé. Často dochází ke kontaminaci výboje a očištění větších výsterek může být z dlouhodobého hlediska finančně náročné.

2.3 Pulzní magnetronové naprašování

Pulzní magnetronové naprašování se liší od klasického magnetronového naprašování ve způsobu distribuce stejnosměrného napětí do depozičního systému. Pro pulzní naprašování jsou specifické stejnosměrné obdélníkové pulzy napětí, které jsou přiváděny na terč. Jedná se o velmi efektivní způsob naprašování, který zároveň částečně potlačuje vznik mikrooblouků, které byly zmíněny v předchozích kapitolách. Pulz je rozdělen na dva režimy - „pulse on“ a „pulse off“ [10]. V režimu „pulse on“ je na katodu přivedeno napětí často 200-2000 V. Probíhá zapálení výboje a klasické rozprašování terčového materiálu. Pokud je depozice provozována za přítomnosti reaktivního plynu, dochází k hromadění náboje na dielektrické vrstvě vzniklé na povrchu terče, což je nebezpečné z hlediska vzniku výše zmíněných mikrooblouků. Proto musí být doba trvání režimu „pulse on“ dostatečně omezena natolik, aby nedošlo k překročení kritické hodnoty nahromaděného náboje na terči, při které dochází k průrazu dielektrika a často k uvolnění makročásteček terče, která kontaminuje rostoucí vrstvu na substrátu.

Po skončení režimu „pulse on“ následuje režim „pulse off“. Při tomto režimu je napětí přivedené na katodu nulové, respektive kladné pro případ bipolárního zdroje (viz. Obr. 3). Tím je dielektrická vrstva efektivně odstraněna z povrchu terče a cyklus se může opakovat. Mezi důležité parametry pulzního magnetronového naprašování patří například délka napěťového pulzu, frekvence pulzů, střída (doba „pulse on“/perioda cyklu), hodnoty napětí v „pulse on“ a „pulse off“ režimu, elektrického proudu a s ním související proudové hustoty [13].

2.4 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování

2.4.1 Nereaktivní HiPIMS naprašování

Mezi hlavní důvody použití vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování (High - Power Impulse Magnetron Sputtering), zkráceně HiPIMS, lze jednoznačně zařadit vysoký stupeň ionizace, což přináší větší podíl iontů v toku rozprášených atomů terče na substrát. U DC magnetronového naprašování je stupeň ionizace rozprášených částic terče většinou maximálně 1 %. Většinu iontů plazmatu tedy tvoří ionty pracovního plynu. Pro HiPIMS jsou typické hodnoty ionizace rozprášených částic až 70 % a téměř o dva řády vyšší hustota plazmatu než u klasického DC magnetronového naprašování. Vyšší stupeň ionizace má za následek vyšší počet sekundárních elektronů, díky kterým je výboj výrazně více energetický [14]. Bylo například prokázáno, že pomocí HiPIMS lze připravit optické vrstvy o vyšší hustotě, vyšším indexu lomu a nižší povrchové drsnosti ve srovnání s klasickým DC magnetronovým naprašováním [14]. Ionizované částice jsou akcelerovány rozdílem potenciálů směrem k substrátu a získávají tak další kinetickou energii. Výsledkem je vyšší densifikace vznikajících vrstev, kterou doprovází zlepšení vlastností vznikajícího materiálu.

Dále takové energetické částice zlepšují svým tokem na substrát adhezi vrstvy k substrátu a dochází ke zvýšení depoziční rychlosti při zachování výhod klasické magnetronové depoziice. Pulzní magnetronové naprašování je využíváno jako metoda depoziice tenkovrstvých materiálů při podmínkách značně vyšších hodnot hustoty plazmatu než jaké jsou běžné u DC naprašování. Vyšší hodnoty hustoty plazmatu mohou mít vliv na odstranění anisotropie vrstev, nebo na zlepšení nehomogenit povrchu a pórovitosti vrstev [15]. Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování, má oproti klasickému pulznímu naprašování několik odlišností. Mezi nejvýznamnější patří především malé hodnoty střídý (často pod 10 %) a vysoké hodnoty výkonové hustoty v pulzu, S_{da} (stovky až tisíce Wcm^{-2}), to vše při zachování průměrné výkonové hustoty při depoziici $\langle S_d \rangle$ srovnatelné s DC naprašováním (jednotky až desítky Wcm^{-2}) [16]. Vztahy pro výpočet uvedených parametrů jsou uvedeny v rovnicích (1) a (2).

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

$$\langle S_d \rangle = \frac{1}{t_e - t_s} \int_{t_s}^{t_e} U_d(t) J_t(t) dt \quad (2)$$

V rovnici (1) t_{on} značí délku pulzu, $U_d(t)$ je napětí na terči, $J_t(t)$ je proudová hustota na terči. V rovnici (2) je t_e čas konce depozice, t_s je čas začátku depozice.

První zmínka o HiPIMS pochází z práce Kouznetsova et al. [17] z roku 1999. K depozicím byl použit měděný terč a hodnoty výkonové hustoty v pulzu dosahovaly až $2,8 \text{ kWcm}^{-2}$. Dosažené hodnoty jsou výrazně vyšší než u srovnatelných výbojů pomocí klasického pulzního naprašování. V důsledku takto vysokých hodnot výkonové hustoty dosahovala ionizace terčových částic až 70 %, což je hodnota, které DC nebo klasickým pulzním naprašováním prakticky nelze dosáhnout.

2.4.1.1 Průběhy napětí a proudu u HiPIMS

HiPIMS pracuje se stejným standardním uspořádáním magnetronu jako klasické magnetronové naprašování, liší se pouze ve zdroji napětí. Ten musí být schopen vytvářet vysokovýkonové pulzy o výkonu řádu několika kWcm^{-2} a přitom zachovávat průměrnou výkonovou hustotu v periodě, která bude srovnatelná s DC naprašováním ($1\text{-}50 \text{ Wcm}^{-2}$), aby nedošlo k tepelnému poškození nebo zničení magnetronu [13]. Zdroj by měl být také schopen regulovat frekvenci a délku pulzů. Doba takového pulzu je často volena na $10\text{-}500 \mu\text{s}$ [18, 19] a frekvence se pohybuje od desítek Hz po maximálně několik jednotek kHz [20, 21]. Hodnota stejnosměrného napětí přiváděného zdrojem je obvykle kolem $500\text{-}2000 \text{ V}$ a maximální proudová hustota vzrůstá až na několik Acm^{-2} [21], což je hodnota přibližně tisíckrát vyšší než u DC naprašování. Obr. 5 znázorňuje typický průběh jednoho pulzu HiPIMS výboje.

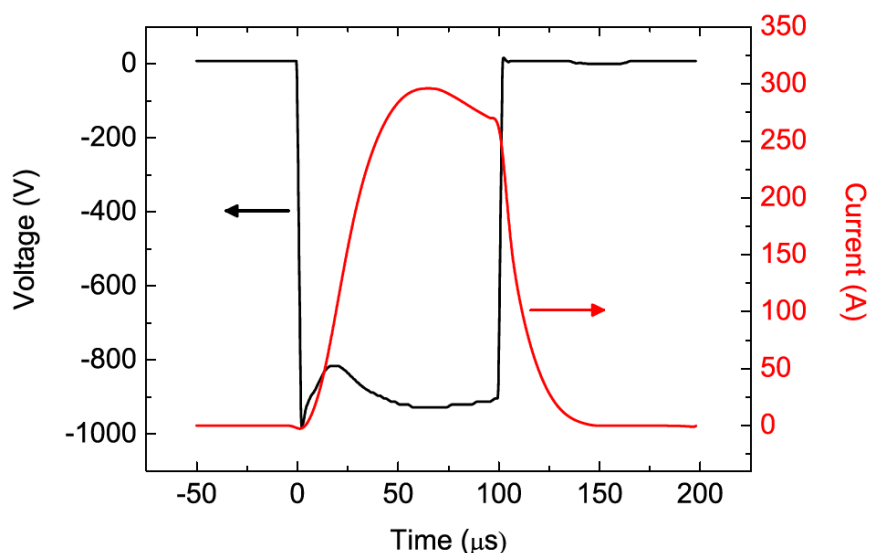
Tento průběh je poměrně idealistickým příkladem průběhu napětí a pulzu. Ve skutečnosti dochází ke zpoždění proudového pulzu vzhledem k napětíovému, jak ukázal například Kouznetsov et al. [17]. Byly provedeny depozice pro výkonové hustoty v pulzu v rozmezí $0,6\text{-}2,8 \text{ kWcm}^{-2}$ a hodnoty tlaku $0,06\text{-}5 \text{ Pa}$. Konkrétně pro hodnotu tlaku $0,065 \text{ Pa}$ bylo naměřeno časové zpoždění proudu vůči napětí přibližně $50 \mu\text{s}$, což je

patrné i z Obr. 6. Toto zpoždění je dáno součtem dvou dílčích časových zpoždění. První z nich je statistická doba zpoždění t_s potřebná pro vznik prvních elektronů mezi elektrodami a tedy pro prvotní ionizaci a dále z formační doby zpoždění t_f potřebné na zapálení výboje pomocí právě zmíněných prvotních elektronů. Pokud se nejedná o první pulz, je v prostředí stále několik elektronů z předchozího pulzu (pokud není střída extrémně nízká), proto je doba potřebná na zapálení výboje výraznějším faktorem opoždění. Omezením t_i a t_e je možné zpoždění potlačit a většina moderních zdrojů napětí již nabízí efektivní způsoby jak toho dosáhnout a zpoždění je tak minimalizováno.

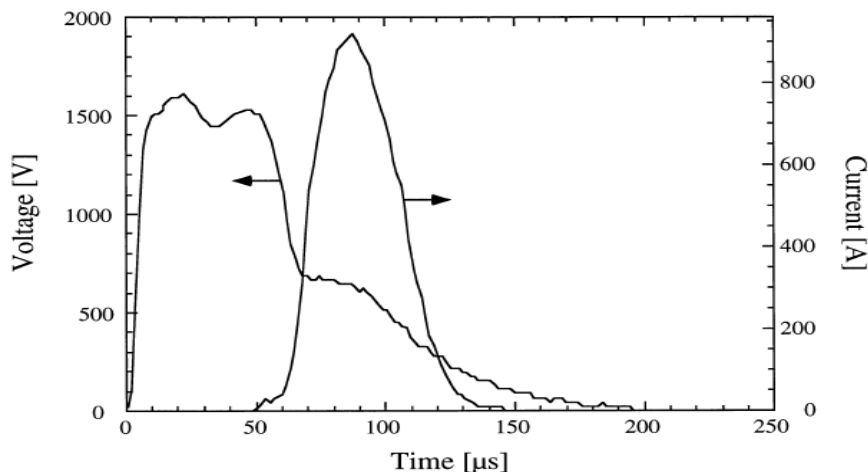
Formační dobu zpoždění lze vyjádřit následovně:

$$t_f = t_i + t_e \cong \sqrt{\frac{2sm_i}{E_i q_i}} + \sqrt{\frac{m_e}{2E_e}} \left(\frac{kT_a}{\sigma_{ea}(E_e)p} \right) \quad (3)$$

kde t_i je doba, za kterou ionty dorazí na terč, t_e je doba ionizaci plynu pomocí sekundárních elektronů, s je typická vzdálenost mezi místem ionizace a terčem, m_i je hmotnost iontu, q_i je náboj iontu, E_i je charakteristická energie iontu, m_e je hmotnost elektronu, E_e je charakteristická energie elektronu, k je Boltzmannova konstanta, T_a je teplota plynu, σ_{ea} je účinný průřez ionizace plynu elektronem a p je tlak.



Obr. 5: Průběh napětí a proudu během jednoho pulzu typického HiPIMS výboje. Jedná se o rozprašování Cu terče, při tlaku argonu 1,33 Pa a hodnotách proudové hustoty přibližně $1,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, převzato z [13].



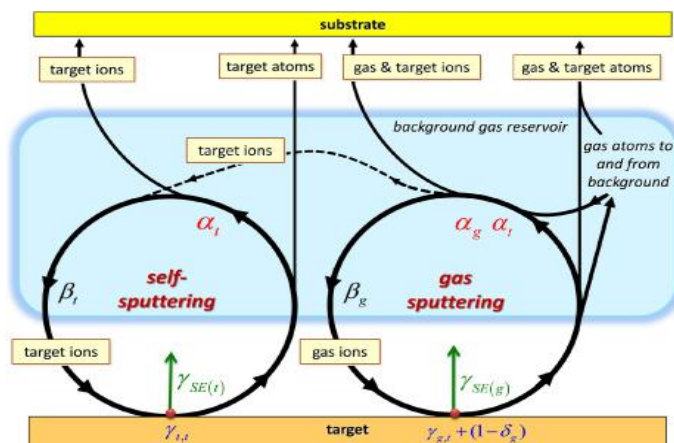
Obr. 6: Průběh napětí a proudu při HiPIMS depozici provedenou Kouznetsovem, převzato z [17].

2.4.1.2 Samorozprašování

Vlivem vyšší ionizace plazmatu dosahované při HiPIMS depozicích je nutné vzít v potaz také rozprašování terče jeho vlastními odprášenými a ionizovanými atomy. Zpětný tok těchto terčových částic na katodu je označován jako samorozprašování (z angl. self-sputtering). Samorozprašování může mít negativní vliv na pokles depoziční rychlost a způsobuje horší adhezi vrstev na substrátu [13]. Naopak výhodou je, že při HiPIMS samorozprašování vznikají jednou i vícenásobně ionizované atomy materiálu terče, které se ve většině ostatních typů magnetronových výbojů vyskytují ve velmi malém zastoupení a ty participují na udržení výboje a pokračují v odprašování terče.

Podle prací Andersona a Anderse [22, 23] může pro materiály s vysokými hodnotami rozprašovacího výtěžku nastat situace, kdy k udržení výboje stačí pouze ionizované terčové atomy a přítomnost pracovního plynu není vyžadována. Počáteční výboj může být zapálen bez přítomnosti pracovního plynu například pomocí laserového pulzu. To s sebou nese mnoho výhod. Při možnosti deponovat bez pracovního plynu by bylo možné provozovat depozici za nižších tlaků a tím zvýšit především čistotu rostoucích vrstev, do kterých se již nezabudovávají atomy pracovního plynu.

Významná podmínka pro samorozprašování je, aby rozprašovací výtěžek byl dostatečně vysoký a sice tak, aby statisticky jeden atom terče rozprášil alespoň jeden atom terče. Dalším důležitým parametrem je energie elektronů, které způsobují při svých srážkách ionizaci. Zde jsou nejvýraznější sekundární elektrony, které jsou velmi energetické díky průchodu oblastí katodového spádu, a proto je pro rozprašování dostatečná emise sekundárních elektron naprosto klíčová.



Obr. 7: Ilustrace procesu samorozprašování, převzato z [24].

2.4.2 Reaktivní HiPIMS naprašování

Na rozdíl od reaktivního DC naprašování nebo reaktivního pulzního naprašování je reaktivní HiPIMS naprašování výrazně odlišný proces. U HiPIMS metod může při vhodné konfiguraci a vhodném rozprašovaném materiálu dojít i úplnému vymizení hystereze a přechodový mód je tak stabilní [25]. Pro většinu materiálů je však hysterezní křivka zachována, ale pokles depoziční rychlosti ve sloučeninovém nebo přechodovém módu je oproti klasickému magnetronovému naprašování nižší [26].

Problematikou hystereze u HiPIMS depozice se intenzivně zabývali Kubart et al. [25] u depozic oxidů. Depozice probíhaly z titanového terče v atmosféře Ar a O₂. Výsledky byly porovnány se srovnatelnými depozicemi oxidů hliníku [29]. Bylo zjištěno, že hysterezi lze vhodnou volbou podmínek naprosto eliminovat. Dále bylo z depozic s rozdílnou frekvencí pulzů zjištěno, že modifikací frekvence pulzu je možné hysterezi pouze omezit. Tento fakt může být způsoben právě vlivem zpětného toku částic reaktivního plynu nebo vlivem jeho dalšího napouštění.

Využití tenkých vrstev oxidů či nitridů například v optice nebo optoelektronice je podmíněno velmi dobrou transparentností vrstev, které je většinou dosaženo, jen pokud je vrstva dokonale stechiometrická [27]. Stechiometrické vrstvy mohou být klasickým magnetronovým naprašování vytvořeny pouze ve sloučeninovém módu, nebo v přechodovém módu za současného zpětnovazebného řízení procesu. Práce ve sloučeninovém módu však znamená pokles depoziční rychlosti.

Vlivem vysokých hodnot proudové hustoty v pulzu a dalších vlastností, které jsou specifické pouze pro HiPIMS, se mohou v průběhu depozic vyskytovat jevy zcela odlišné od nízkovýkonových depozic. Jedná se například o vysoký stupeň disociace a ionizace reaktivního plynu [28]. Kromě hystereze a nízké depoziční rychlosti ve sloučeninovém módu zůstává ještě zmiňovaný problém mikrooblouků na terči, který při vysokých výkonových hustotách při HiPIMS depozicích získává na významu a to především pro délky napěťových pulzů delší než 40 μs [16]. Z důvodu omezení vzniku mikrooblouků je tak nutné provozovat depozice při sníženém výkonu. Za účelem omezení jednotlivých výše zmíněných problémů reaktivní HiPIMS depozice byl na Katedře fyziky, Fakulty aplikovaných věd, Západočeské univerzity vyvinut řídicí systém, který je podrobně popsán v kapitole 4.2.

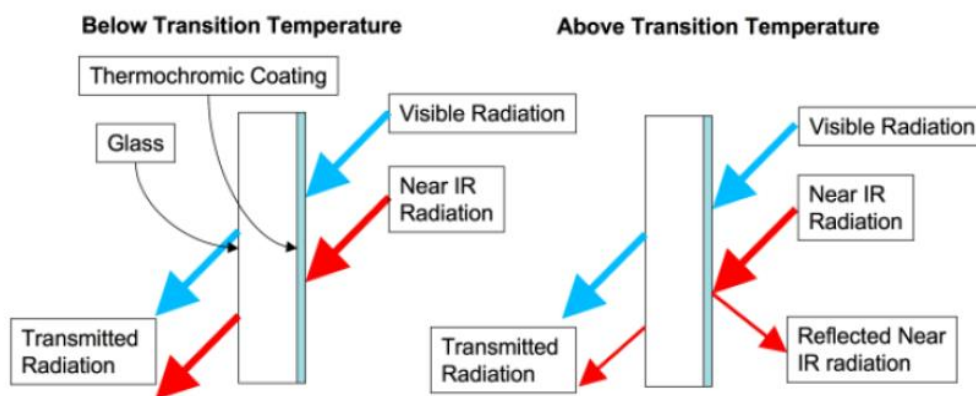
2.5 Termochromické vlastnosti VO₂

2.5.1 Motivace

Globální nárůst spotřeby energie je z dlouhodobého hlediska celosvětový problém. Podle výzkumu je 30-40 % energie využito v budovách [30] a jedná se tak o výrazný příspěvek k problematice globálního oteplování, městských tepelných ostrovů a energetické bezpečnosti. Vyspělé země se v posledních dekadách pokoušejí kromě snahy o nalezení nových zdrojů energie, také o co největší úsporu energie z dnes již známých zdrojů. Mezi nejslibnější možnosti úspory energie patří například snaha o nalezení materiálů umožňujících, díky svým tepelným vlastnostem, efektivnější spalování paliva v motorech nebo vývoj inteligentních materiálů s tepelně izolačními vlastnostmi, které by snížily náklady spojené s vytápěním budov.

Snížování energetické náročnosti budov je v dnešní době řešeno především pasivními technologiemi, jako jsou tzv. „low - emissivity windows“. Naproti tomu použití aktivních technologií jako jsou tzv. „smart windows“ poskytuje mnohem účinnější energetické řešení, především v oblastech s velmi proměnným klimatem. Mezi tento druh aktivního materiálu se mohou řadit různé chromogenické materiály, mezi které patří materiály fotochromické, termochromické, elektrochromické a gasochromické. Jedněmi z nejslibnějších materiálů v této oblasti jsou termochromické materiály s možností změny propustnosti různých vlnových délek záření se změnou teploty a materiály elektrochromické, u kterých dochází k modifikaci propustnosti záření pomocí přiloženého elektrického napětí. Optické vlastnosti těchto inteligentních materiálů závisí obecně na intenzitě dopadajícího záření, teplotě, chemickém prostředí a dalších parametrech. Elektrochromické materiály slibují nevyšší úsporu energie, ale jejich výroba je velmi náročná vzhledem k nutnosti vytváření až pěti funkčních vrstev materiálu [31]. Termochromické materiály jsou jednodušší na výrobu a velmi často na bázi oxidů kovů, jejichž fyzikální podstata je poměrně dobře prozkoumána. Tenká vrstva takového materiálu nanesená například na sklo může kontrolovat propustnost tepelného záření v závislosti na okolní teplotě a propustnost viditelného záření zachovat nezměněnou. Ukázková aplikace termochromického materiálu je uvedena na Obr. 8. Tato ilustrace uvádí schematicky princip fungování tzv. „smart windows“ s termochromickou vrstvou, která mění své optické tepelné vlastnosti podle okolní teploty – propustnost infračervené

složky záření je rozdílná pro nízké a vysoké teploty. Podrobněji bude problematika termochromických vrstev použitelných pro regulaci tepelného toku probrána v následujících kapitolách.



Obr. 8: Ilustrace funkcionality inteligentních oken potažených tenkou vrstvou termochromického materiálu, převzato z [33].

Velkým příslibem do budoucna je možnost aplikace těchto materiálů jako pasivní inteligentní radiátor a sluneční štít pro vesmírná plavidla a družice poháněná pomocí solárních článků [32]. Tato plavidla podléhají výrazným tepelným cyklům a elektronické a funkční komponenty uložené uvnitř musejí být, pro zachování své správné funkčnosti, ochráněny od takto výrazných teplotních změn. Povlaky na bázi termochromických materiálů by mohly výrazně snížit vynaložené úsilí za cílem uchládit tyto články. Hlavní výhodou použití termochromického materiálu jako aktivního filtru regulujícího transmitanci v oblasti infračerveného záření, je možnost samostatného provozu bez nutnosti spotřeby elektrické energie a možnost deponovat tento materiál přímo na hliníkovou a polymerní strukturu plavidel, což znamená prakticky nulové zvýšení hmotnosti plavidla.

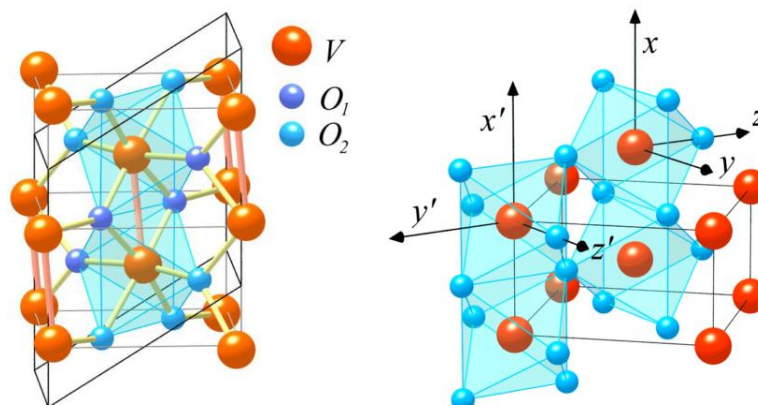
2.5.2 Termochromické materiály na bázi oxidů kovů

Materiál lze nazvat termochromickým, pokud u něj se změnou teploty dochází ke změně optických vlastností, jako je například propustnost nebo pohltivost záření různých vlnových délek. Obvykle existuje jedna teplota nebo úzký rozsah teplot, při kterých dochází k prudké změně optických a často i elektrických vlastností. Tato teplota se nazývá přechodová a liší se pro každý materiál. Obecně se fázová přeměna u termochromických materiálů, ke které dochází při přechodové teplotě, popisuje jako přechod mezi polovodičovou a kovovou fází [34].

Pro kovové materiály platí, že s rostoucí teplotou lineárně klesá jejich vodivost, která je za pokojové teploty poměrně vysoká. Na druhou stranu polovodiče mají za pokojové teploty často velmi vysokou rezistivitu a jejich vodivost s rostoucí teplotou roste. Přechod mezi polovodičovou a kovovou fází je tedy poměrně výrazný z hlediska elektrických vlastností a doprovází ho změna mikrostruktury materiálu spojená se změnou pásové struktury. Tato problematika je v současné době intenzivně zkoumána [33, 35]. Mezi tyto materiály patří například Ti_2O_3 a sloučeniny vanadu a kyslíku, konkrétně V_2O_5 , VO_2 a VO . Právě oxidy vanadu jsou v současnosti mezi termochromickými materiály zkoumány nejvíce, mimo jiné vzhledem ke značnému počtu známých oxidačních čísel, kterých tento prvek může nabývat (-1, 1, 2, 3, 4, 5).

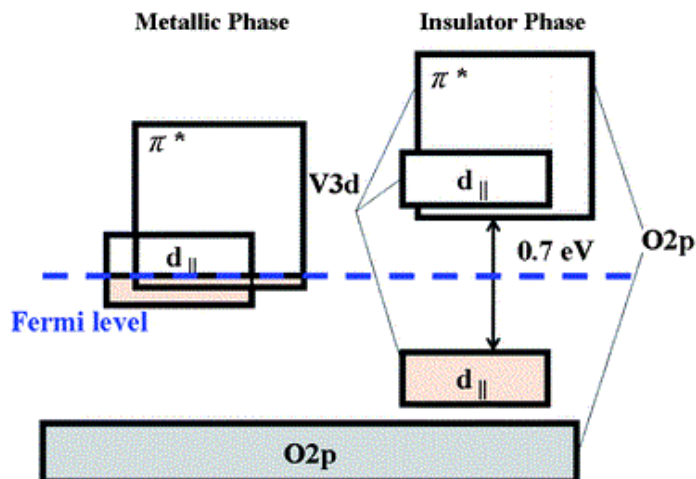
2.5.3 Struktura materiálu VO_2

Významným a v dnešní době asi nejlépe prozkoumaným zástupcem termochromických oxidů vanadu je oxid vanadičitý VO_2 . Za pokojové teploty se jedná o polovodič, krystalizující v monoklinické krystalové soustavě. Po překročení přechodové teploty T_{tr} , která je přibližně $68\text{ }^\circ\text{C}$ a tedy nepříliš vzdálená od pokojové teploty, dochází ke vratné změně krystalové struktury na tetragonální. Proces může být dokonale reverzibilní [36]. V této formě vykazuje VO_2 vlastnosti polokovu či kovu. V původní práci na téma termochromického chování VO_2 byl zkoumán objemový materiál a později bylo zjištěno, že termochromické vlastnosti mají i tenké vrstvy tohoto materiálu [37].



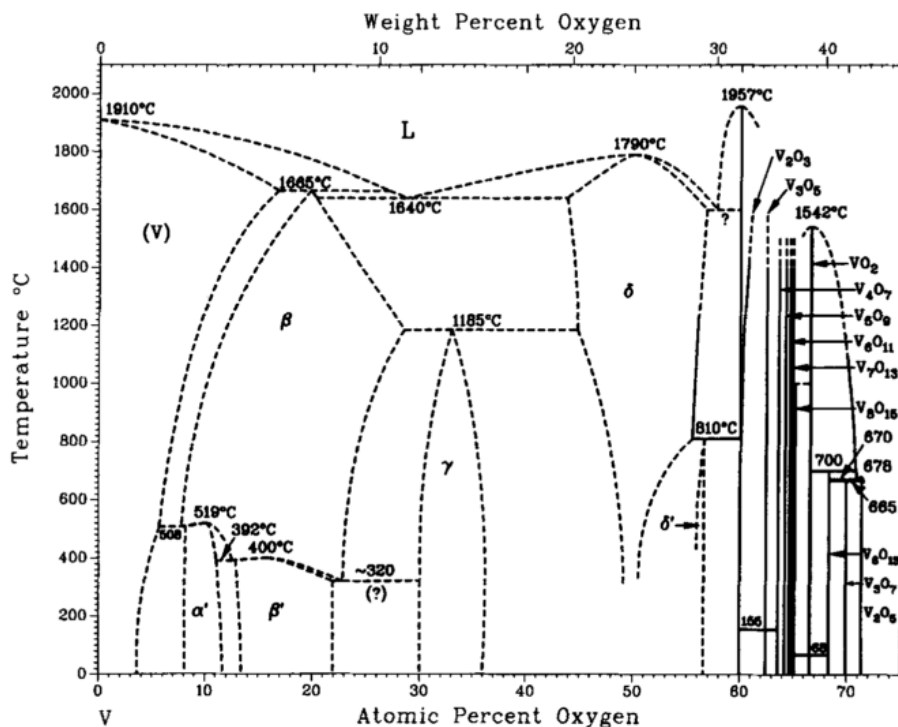
Obr. 9: Struktura krystalové mřížky VO_2 , vlevo mřížka monoklinická s dvěma typy poloh atomů O, vpravo mřížka tetragonální, převzato z [38].

Na Obr. 9 je znázorněna struktura krystalové mřížky VO_2 . Vlevo je nízkoteplotní fáze s monoklinickou mřížkou s parametry $a = 5,75 \text{ \AA}$, $b = 4,52 \text{ \AA}$, $c = 5,38 \text{ \AA}$ a $\beta = 122,6^\circ$. Tato mřížka je výsledkem zakřivení a zvětšení vysokoteplotní tetragonální mřížky, která je znázorněna na obrázku napravo a jejíž parametry jsou $a = 4,55 \text{ \AA}$ a $c = 2,85 \text{ \AA}$. Monoklinická mřížka obsahuje pár $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$ se střídací se vzdáleností $0,265 \text{ nm}$ a $0,312 \text{ nm}$, což zapříčiňuje existenci dvou typů poloh O^{2-} . V tetragonální mřížce, jsou atomy vanadu lokalizovány v ekvidistantních polohách a každý je obklopen atomy kyslíku, které tvoří oktahedron se sdílenými hranami. S vysvětlením procesů, ke kterým dochází při fázové přeměně VO_2 , přišel Goodenough [34] v roce 1971. Svá zkoumání založil na struktuře molekulárních orbitalů a diagramu pásové struktury, který je znázorněn na Obr. 10. Na něm lze pozorovat d_{Π} orbitály u monoklinické fáze, které vznikají překryvem atomových orbitalů u páru $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$. Při podmínkách spějících k fázové přeměně, dojde k posunu vrstev atomů vanadu s Millerovými indexy (100) o $0,043 \text{ nm}$ paralelně se směrem (001) a to způsobí přerušení $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$ párů, které již nejsou při vyšších teplotách stabilní. Přerušením těchto páru vzniká tetragonální struktura s vlastnostmi kovu a zaniká rozdělení d_{Π} orbitalu. Anti feroelektrický přechod spolu se zakřivením tvaru krystalové mřížky byly Goodenoughem určeny jako hnací síla procesu fázové přeměny z polovodiče na kov. Dále určil, že hodnota přechodové teploty T_{tr} není kontrolována termální excitací elektronů, ale entropií vibračních stavů mřížky. Zároveň autor zdůrazňuje, že problematika procesů této fázové přeměny není stále dokonale pochopena.



Obr. 10: Schéma diagramu pásové struktury VO₂ pro tetragonální (vlevo) a monoklinickou (vpravo) fázi, převzato z [39].

Z termodynamického hlediska je nesmírně náročné připravit monoklinickou vrstvu VO₂, protože se jedná o jednu z více než dvaceti stabilních fází, které může vanad a kyslík tvořit. I při vytvoření zárodků požadované fáze v raném stádiu depozice stále dochází k nežádoucím tendencím o růst ostatních fází a je velmi technologicky náročné udržet požadovaný pracovní bod. Na Obr. 11 je uveden rovnovážný fázový diagram oxidů vanadu v závislosti na teplotě a atomovém zastoupení kyslíku při tlaku 0,1 MPa. Je na něm patrná velice úzká oblast parametrů odpovídajících tvorbě VO₂. V současné odborné literatuře je často uveden vícekrokový způsob přípravy vrstev VO₂, který obsahuje procedury jako je například předdepoziční úprava substrátu nebo žíhání na vysoké teploty po depozici, což znesnadňuje zavedení těchto technologií do průmyslové praxe.



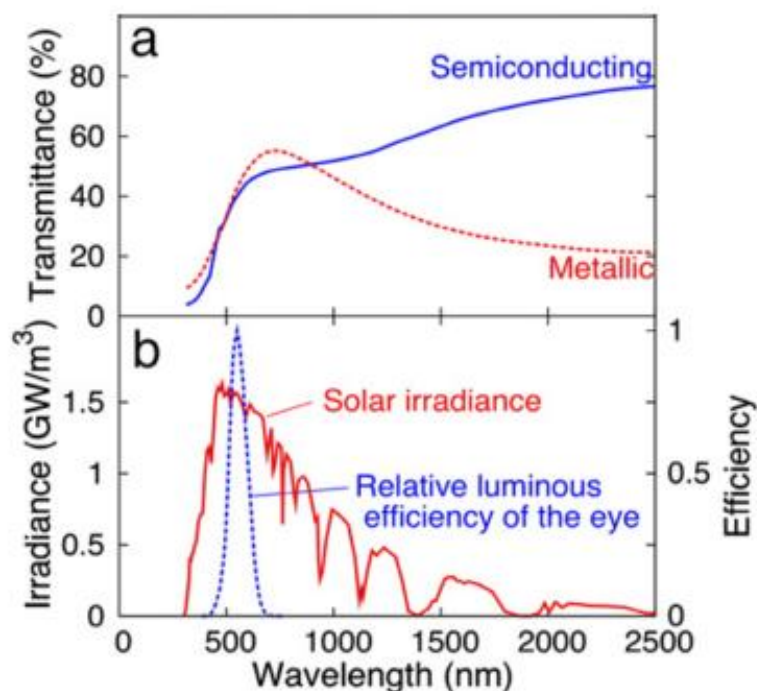
Obr. 11: Fázový diagram oxidů vanadu, převzato z [40].

2.5.4 Základní problémy termochromických vrstev VO₂

Na Obr. 12 (b) je modře znázorněna spektrální citlivosti lidského oka φ_{lum} pro vlnové délky $0,4 < \lambda < 0,7 \mu\text{m}$ a červeně průběh záření procházejícího atmosférou φ_{sol} pro vlnové délky $0,3 < \lambda < 3 \mu\text{m}$. Pro získání hodnot transmittance realističtější odpovídající těmto průběhům je nutné provést integraci transmittance T podle rovnice (4).

$$T_{lum,sol}(\tau) = \int d\lambda \varphi_{lum,sol}(\lambda) T(\lambda, \tau) / \int d\lambda \varphi_{lum,sol}(\lambda) \quad (4)$$

T_{lum} a T_{sol} zde značí hodnoty transmittance integrované podle průběhů φ_{lum} a φ_{sol} . Označení transmittance T v této práci značí hodnoty transmittance v závislosti na vlnové délce záření neupravené do integrálního tvaru tak, jako například T_{sol} a T_{lum} (například T_{2500} značí hodnotu neintegrální transmittance při vlnové délce 2500 nm).



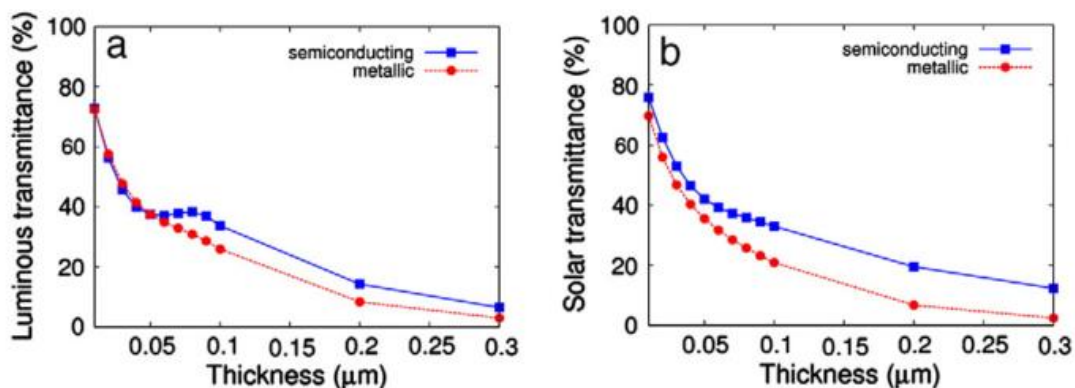
Obr. 12: Typická závislost (a) transmittance T tenké vrstvy na vlnové délce dopadajícího záření, (b) průběh závislosti ozáření na vlnové délce, které prochází skrze atmosféru, převzato z [31].

Termochromické vrstvy VO_2 mají vyšší hodnoty transmittance pro infračervené záření pod přechodovou teplotou T_{tr} než nad touto teplotou (viz Obr. 12 (a)) a mohou tak být využity jako regulátory procházejícího záření například v energeticky úsporných oknech. Pohledem na Obr. 13, kde jsou znázorněny hodnoty T_{lum} a T_{sol} v závislosti na tloušťce vrstvy, lze zjistit, že použití vrstev čistého VO_2 pro tyto aplikace se nezdá být příliš vhodné. Především je to vzhledem k velmi nízké modulaci transmittance ΔT_{sol} (pojem modulace zde značí rozdíl integrální transmittance T_{sol} při teplotách pod přechodovou teplotou a při teplotách nad přechodovou teplotou, tento pojem je v literatuře často zaměňován za rozdíl neintegrální transmittance při jedné zvolené vlnové délce infračerveného spektra, často 2500 nm) po překročení T_{tr} , která je přibližně 10 % pro vrstvy nižších tlouštěk [31], viz Obr. 13. Dále z důvodu příliš nízké hodnoty integrální transmittance ve viditelném spektru T_{lum} (přibližně 40 % pro dostatečně vysoké hodnoty T_{sol} [31]) a v neposlední řadě z důvodu neprakticky vysoké hodnoty přechodové teploty T_{tr} (přibližně 68 °C [31]). V ideálním případě by hodnoty ΔT_{sol} i T_{lum} měly být co nejvyšší

a přechodová teplota T_{tr} cca 25 °C. Toto jsou tři hlavní důvody, které brání využití vrstev čistého VO₂ jako termochromických povlaků na chytrá okna. V současné době jsou zkoumány možnosti jak zvýšit hodnoty ΔT_{sol} a T_{lum} například pomocí vytváření nanokompozitních vrstev a možnosti snížení přechodové teploty T_{tr} na hodnoty blížíící se pokojovým teplotám kupříkladu pomocí dopování vrstev [31]. Některé z těchto metod budou důkladněji probrány v následujících kapitolách.

2.5.5 Optické vlastnosti VO₂

Za běžných podmínek dochází u objemového materiálu VO₂ k výraznější absorpci záření ve viditelné oblasti, což způsobuje jeho zbarvení. Podle Beer-Lambertova zákona je propustnost záření závislá na tloušťce materiálu, což vysvětluje vyšší pohltivost viditelného spektra pro tlustší vrstvy nebo objemový materiál. Při dostatečně nízkých tloušťkách VO₂ vrstev byla pozorována vysoká propustnost viditelného i infračerveného spektra v nízkoteplotní polovodičové fázi. Naopak při vyšších tloušťkách docházelo k většímu pohlcování jak viditelného, tak infračerveného spektra [40]. Proto je třeba kompromisně vybrat tloušťku vrstev, která se pohybuje v intervalu 50-100 nm [41].



Obr. 13: Vypočítaná závislost transmittance (a) T_{lum} a (b) T_{sol} na tloušťce vrstvy pro polovodičovou a kovovou fázi VO₂, převzato z [42].

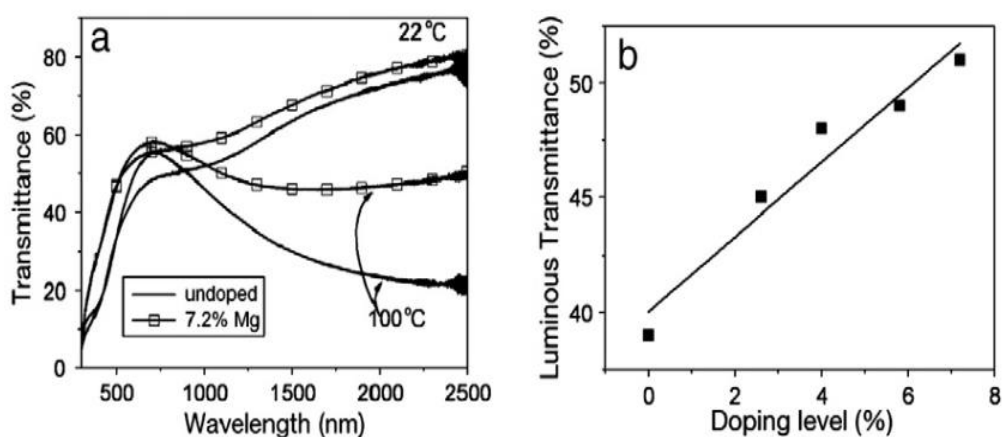
Li et al. [42] spočítaly průběh závislosti transmittance T_{lum} a T_{sol} na tloušťce vrstvy za použití standartních rovnic optiky tenkých vrstev [43] a za použití hodnot optických konstant (n a k) kalibrovaných pro vrstvy tloušťky 50 nm pro vrstvy nanosené

konvekčním DC naprašováním. Výsledky tohoto výpočtu jsou znázorněny na Obr. 13 a potvrzují předpoklad Beer-Lambertova zákona.

Li et al. [31] prezentují ve své práci obecný tvar závislosti transmitance tenkých vrstev VO₂ tloušťky 50 nm na vlnové délce dopadajícího záření v polovodičové a kovové fázi. Vrstvy byly vytvářeny reaktivním DC magnetronovým naprašováním a optické vlastnosti byly měřeny spektrofotometrem. Vypočítané hodnoty modulace ΔT_{sol} byly vyšší než 10 % zmíněných jako nedostačující hodnota pro aplikovatelnost těchto vrstev v praxi. Je tedy patrné, že velikost modulace ΔT_{sol} je možné modifikovat pouhou změnou způsobu depozice nebo modifikací depozičních parametrů.

2.5.6 Snahy o řešení hlavních problémů

Li et al. [31] uvádějí depozici dielektrických vrstev s vysokými hodnotami indexu lomu na vrstvy VO₂ jako možnost zlepšení hodnoty T_{lum} . Mezi tyto vrstvy se řadí například SiO₂, TiO₂, ZrO₂ a jejich multivrstevné kombinace. Zároveň ale Li et al. uvádějí, že tyto úpravy nevedou ke zlepšení, které by bylo postačující pro praktické využití vrstev. Jako další možnost zlepšení hodnot transmitance T_{lum} a modulace transmitance ΔT_{sol} uvádějí autoři tvorbu nanočástic VO₂ v dielektrické tenké vrstvě, čímž vzniká nanokompozitní struktura s vlastnostmi, které jsou kombinací jak pojiva, tak matrice. Tato problematika je podrobněji probrána v pracích [42, 44].



Obr. 14: (a) Závislost transmitance T na vlnové délce záření pro vrstvu VO₂ dopovanou Mg i nedopovanou, (b) závislost transmitance T na stupni dopování Mg při vlnové délce 600 nm, převzato z [45].

Jiný způsob jak modifikovat T a potažmo T_{lum} nastiňují Mlyuka et al. [45] a jedná se o dopování vrstev VO_2 atomy nebo shluky atomů Mg. Autoři popisují výrazný pokles T pro vlnové délky menší než 600 nm znázorněný na Obr. 14 (a) dole jako vliv mezipásové absorpce. Dopování materiálu atomy Mg dojde k rozšíření zakázaného pásu a tím pádem k nárůstu T . Vliv dopování je znatelný i pro hodnoty vlnové délky záření větší než 600 nm jak je patrné z Obr. 14 (a). Ten znázorňuje závislost transmitance T na vlnové délce dopadajícího záření pro nedopované tenké vrstvy VO_2 a pro vrstvy dopované 7,2 at. % Mg. Vrstvy byly připraveny reaktivním DC magnetronovým naprašováním a jejich tloušťka činila 50 nm. Autoři provedli dopování tenkých vrstev různým množstvím Mg od 0 do 7,2 at. % a vliv množství dopovaného Mg na hodnotu T_{lum} vynesli do grafu na Obr. 14 (b). Z něj je patrné, že s rostoucí dotací Mg do vrstvy VO_2 roste také hodnota T_{lum} spočítaná pro konkrétní hodnotu vlnové délky 600 nm.

Li et al. [31] se zabývali i možnostmi změny přechodové teploty T_{tr} pomocí dopování základního materiálu VO_2 . Bylo zjištěno, že pro materiálové složení $M_xV_{1-x}O_2$ lze u objemového materiálu měnit hodnotu T_{tr} změnou koncentrace dopantu M. V případech, kdy M je W^{6+} , Mo^{6+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} a Ru^{4+} , došlo k poklesu T_{tr} . Naopak v případech, kdy M je Ge^{4+} , Al^{3+} a Ga^{3+} , T_{tr} narůstá [34]. Tenké vrstvy prokazují obdobné chování, ale na hodnoty T_{tr} mohou mít vliv další parametry, jako například tloušťka vrstvy [46], mechanická deformace [47], nestechiometrie, stupeň nanokrystalinity [48] a další. Jako nejúčinnější pro snížení T_{tr} se ukázal wolfram. Autoři zavádějí faktor poklesu R , který uvádí pokles T_{tr} [°C] vztažený k atomárnímu procentu dopovaného prvku. Pro objemový materiál $W_xV_{1-x}O_2$ je hodnota R uváděna mezi 21 a 27 °C/at. % W [49, 50], což znamená, že pro potřebný pokles T_{tr} by stačila ~ 2 at. % W. Pro tenké vrstvy jsou hodnoty R z důvodu výše uvedených parametrů, které mají na T_{tr} vliv, velmi rozdílné v závislosti na depozičních podmínkách. Rozsah hodnot R je pro tenké vrstvy mezi 7 a 26 °C/at. % W [51, 52]. Li et al. [31] připisují toto chování především vlivu krystalinity, velikosti zrna, sklonu mřížky a podmínkám na rozhraní tenké vrstvy. Jako další obtíž zmiňují vliv neurčitosti stanovení přesné hodnoty T_{tr} vzhledem k hystereznímu chování při změně fáze. Jako velmi významný parametr považují teplotu substrátu T_s během depozice tenkého filmu a teplotu T_a , která značí teplotu žhání vrstvy po skončení depozice.

Kupříkladu Sobhan et al. [53] vytvořili vrstvy dopované wolframem pomocí naprašování při teplotě substrátu $T_s = 400$ °C a stanovili hodnotu $R = 8$ °C/at. % W. Za stejných podmínek naprášili vrstvy Mlyuka et al. [45] ale s teplotou substrátu 450 °C a hodnota R byla stanovena na 25 °C/at. % W. Jako další příklad lze uvést práce Burkhardta et al. [54, 55] kde byly vrstvy vytvořeny také naprašováním při teplotách substrátu 330 a 530 °C. Zjištěné hodnoty R odpovídající těmto teplotám substrátu byly 16 a 21 °C/at. % W. Jiným způsobem než naprašováním provedli depozici tenké vrstvy VO₂ dopované wolframem Soltani et al. [56, 57] a sice pulzní laserovou depozicí. Při teplotě substrátu $T_s = 520$ °C byla hodnota $R = 23$ °C/at. % W zatímco při teplotě $T_s = 300$ °C vůbec nedošlo k vytvoření ostrého fázového přechodu při překročení T_{tr} . Obecný závěr zní, že u tenkých vrstev je možné dosáhnout obdobných hodnot R jako pro objemový materiál pokud je teplota substrátu T_s nebo teplota následného žíhání T_a dostatečně vysoká. Vhodnou volbou depoziční metody lze hodnoty R dále modifikovat. Vrstvy dopované Mg zmíněné z počátku této kapitoly mohou mít kromě modifikované hodnoty T_{lum} také změněnou hodnotu T_{tr} , která klesá s faktorem $R = 3$ °C/at. % W [45]. Závěrem lze z výše uvedených úvah konstatovat, že pro účinné snížení přechodové teploty fázového přechodu T_{tr} je materiál potřeba dopovat ideálně wolframem a zároveň deponovat při teplotách substrátu v rozmezí 400-500 °C, nebo vrstvu následně vyžítat na tyto teploty. To je problematické vzhledem k teplotní stabilitě uvažovaných substrátů, kterými budou pro praktické využití sklo nebo flexibilní polymery.

Častou variantou zlepšení růstu VO₂ a jeho stabilizace je použití tzv. „seed layer“, neboli základní tenké vrstvy vytvořené na substrátu. Materiál této vrstvy by měl mít podobné mřížkové parametry jako VO₂ a v ideálním případě zlepšuje kromě epitaxního růstu vrstvy také její optické vlastnosti. Pro termochromické materiály je zajímavá možnost zlepšení hodnoty T_{lum} . Příkladem materiálu pro takovou vrstvu je TiO₂ nebo ZrO₂ [58]. Tvorba přídavné vrstvy je z hlediska průmyslové výroby nepraktická, a proto jsou snahy o její omezení, čehož lze podle posledních prací docílit například pomocí HiPIMS depozice [59].

2.5.7 Řešení problému pomocí HiPIMS depozice

Depozicí termochromických vrstev VO₂ pomocí HiPIMS a snahou o zlepšení jejich vlastností se zabývali Fortier et al. [59] a zaměřili se především na snížení depoziční teploty T_s , případně žíhací teploty T_a po skončení depozice. Jedním z hlavních předpokladů, od kterého si autoři slibovali zlepšení dosavadních výsledků, bylo právě použití HiPIMS a tím tvorby vrstev s výrazně vyšší hustotou danou vysokým stupněm ionizace při HiPIMS depozicích ve srovnání s DC nebo RF magnetronovým naprašováním. Další výhodou je možnost potlačení hysterezních jevů při reaktivní depozici a v neposlední řadě lepší možnost řídit tok ionizovaných atomů terče na substrát pomocí napětí na substrátu (bias). Především díky tomuto vlivu je možné kontrolovat napětím na substrátu mikrostrukturu vznikající vrstvy a pro úspěšnou depozici budou stačit nižší teploty.

Autoři zmiňují velmi významné omezení dosavadních depozičních technik. Tím je nutnost připravovat krystalické vrstvy VO₂ za zvýšených depozičních teplot. V současné době je velmi obtížné připravit termochromické vrstvy VO₂ při depozičních teplotách nižších než 400 °C, což je teplota pro praktické depozice nevhodná. Při takto vysokých teplotách je velmi obtížné udržet uniformní tepelné zatěžování větších substrátů, vyvstává otázka účinného ohřevu a chlazení těchto substrátů a v neposlední řadě i ekonomická zátěž takto prováděných depozic. Z výše zmíněných důvodů probíhá snaha o snížení depoziční teploty například využitím unikátních vlastností HiPIMS depozice a umožnění tak deponovat na tepelně citlivé substráty a snížit cenu depozičního procesu.

Tvorba vrstev v práci [59] probíhala v depoziční komoře vybavené magnetronem a zdrojem schopným zásobovat obvod vysokovýkonovými pulzy napětí. Substráty velikosti 5x5 cm byly umístěny ve vzdálenosti 15 cm od terče a byly indukčně vyhřívány na teploty 300 °C a nižší. Teplota na substrátu byla měřena před zahájením depozice pomocí termočlánku a vzhledem k vlivům během depozice, mezi které patří iontový bombard substrátu a tepelná radiace, byla přesnost měření teploty stanovena na ± 5 °C. Frekvence pulzního zdroje byla 13,56 MHz a mezi HiPIMS pulzy bylo na substrát přivedeno napětí -200 V. Záření plazmatu bylo měřeno optickou emisní spektroskopií se sondou umístěnou 5 cm od terče a proudové a napěťové charakteristiky byly měřeny

pomocí digitálního osciloskopu. Depozice probíhala z terče vanadu o čistotě 99,5 % a průměrná výkonová hustota na terči byla 875 W, při tlaku v komoře 10 mTorr, délce napěťového pulzu 45 μ s, frekvenci pulzů 200 Hz a napětí na terči 900 V. Kyslík byl do komory napouštěn kontinuálně v poměru 0,06 k napouštění argonu, který byl pracovním plynem. Průměrná depoziční rychlost za těchto podmínek byla $0,8 \pm 0,1$ Å/s. Za těchto podmínek byly vytvořeny vrstvy s rozdílem transmitance při vlnové délce 2500 nm, označené jako ΔT_{2500} , dosahujícím hodnot 61 % a s propustností viditelného světla až 40 %. V kapitole výsledků budou tyto hodnoty porovnány s výsledky dosaženými v rámci této diplomové práce.

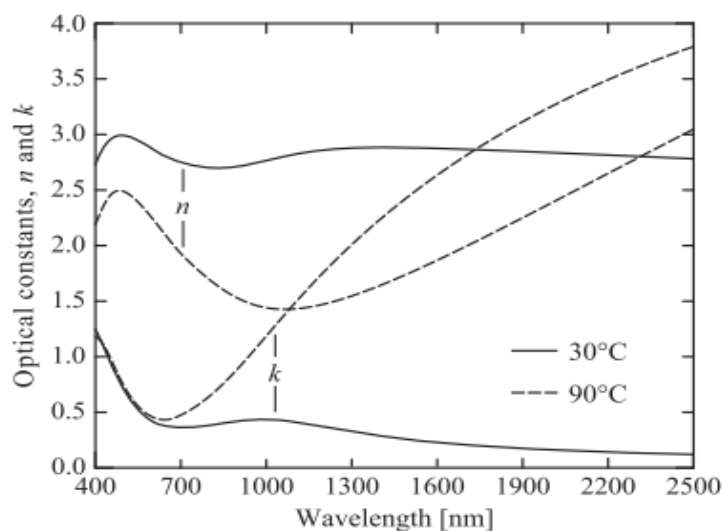
Deponované vrstvy byly podrobeny sérii metod charakterizace vrstev jako je spektrofotometrie, optická elipsometrie, rentgenová difrakce (XRD), mikroskop atomárních sil (AFM), Ramanova spektroskopie a skenovací elektronový mikroskop (SEM) za použití uhlíkového povlakování. Pomocí spektrofotometrie byla stanovena hystereze fázového přechodu a přibližně určena přechodová teplota T_{tr} . Elipsometrie byla provedena za různých teplot za účelem určení optických konstant n a k a přibližné tloušťky vrstev. Byly vytvořeny série vrstev tloušťky 75 nm a 185 nm z důvodu porovnání růstových trendů pomocí AFM.

XRD analýza ukázala, že deponované vrstvy jsou polykrystalické a je zastoupena pouze monoklinická mřížka VO_2 , žádné další krystalické formy VO_2 nebyly patrné. Toto zjištění potvrdilo také měření Ramanovou spektroskopií, kde nalezené píky odpovídají pouze vibračním módům VO_2 , přestože V_2O_5 je chemicky nejstabilnější. Za použití Sherrerovy rovnice byla pro vrstvu tloušťky 75 nm průměrná velikost krystalu stanovena na 23 nm, což je značná hodnota v porovnání s celkovou tloušťkou filmu. Měření vrstev tloušťky 185 nm pomocí AFM odhalilo hustě uspořádaná krystalová zrna velikosti 0,2 - 0,8 μ m. V kombinaci se SEM byla zjištěna uniformní struktura s poměrně vysokou průměrnou hrubostí povrchu vůči nepotaženému sklu, a sice 13 nm, což je přibližně 7 % tloušťky. Autoři tuto vlastnost připisují omezení difuzních procesů, které je způsobeno poklesem depoziční teploty [60]. Zároveň je ale hodnota hrubosti nižší než pro vrstvy nanesené klasickým RF magnetronovým naprašováním za stejných teplot, což je dáno vlivem iontového bombardu terče, který omezuje růst krystalizačních ostrůvků v raných fázích depozice [61]. Existují i práce s vrstvami s nižší hrubostí

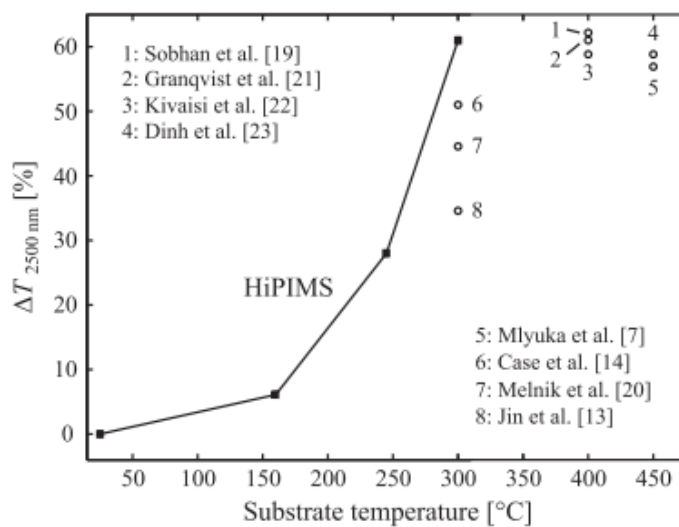
povrchu vytvořené DC magnetronovým naprašováním [62], ale zde je většinou nechtěná sloupcovitá struktura s nízkou hustotou.

Elipsometrické měření umožnilo stanovit profil optických konstant n a k v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření při různých teplotách materiálu. Dále byla určena tloušťka vrstvy na přibližně 68 nm a hrubost povrchu na 7 nm, což je ve shodě s daty z analýzy SEM. Ukázka zmíněného profilu optických konstant je pro tenkou vrstvu tloušťky 75 nm za teploty 30 a 90 °C uvedena na Obr. 15. Takto získané hodnoty jsou ve shodě s další literaturou [41, 63]. Hodnota rozdílu ΔT_{2500} dosahující 61 % při vlnové délce 2500 nm byla porovnána s dalšími pracemi a vyhodnocena jako mimořádná vzhledem k nízké depoziční teplotě substrátu – podobné hodnoty vykazují v literatuře vrstvy deponované při teplotách minimálně o 100 °C vyšších. Shrnutí hodnot rozdílu ΔT_{2500} z literatury pro 2500 nm vlnové délky záření je uvedeno na Obr. 16 jako závislost na teplotě substrátu během depozice.

Autoři dále zkoumali přesné hodnoty přechodové teploty T_{tr} měřením tvaru hysterezní křivky při spektrofotometrickém měření. Zaměřili se na vliv mikrostruktury filmu a mechanického napětí vnesenému do vrstvy na výsledný tvar hysterezní křivky. Zjistili, že vnesením jak vnitřního nebo teplem vyvolaného napětí může být výrazně změněn charakter fázového přechodu a tím ovlivněna hodnota T_{tr} . Z jejich měření plyne, že zmenšením vzdálenosti mezi jednotlivými atomy vanadu v krystalové struktuře VO₂ dochází k přímému překryvu d orbitalů a tím ke stabilizaci kovové fáze za nižší hodnoty T_{tr} . Změna vzdálenosti byt' jen o desetinu procenta má za následek pokles T_{tr} až o 7 °C. Tento výsledek je pro depozice pomocí HiPIMS velmi důležitý, protože vrstvy vytvořené touto metodou se vyznačují zvýšenými hodnotami vneseného pnutí způsobené vlivem intenzivního iontového bombardu [27].



Obr. 15: Závislost optických konstant vrstev VO₂ vytvořených pomocí HiPIMS na vlnové délce za různých teplot, převzato z [59].



Obr. 16: Závislost rozdílu ΔT_{2500} na teplotě substrátu vytvořená na základě odkazů z literatury, převzato z [59].

3 Cíle diplomové práce

- Seznámit se s problematikou a současným stavem vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování se zaměřením na reaktivní depozici vrstev oxidů vanadu.
- Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu a analýzu tenkých vrstev na Katedře fyziky.
- Provést pod dohledem přípravu vybraných sérií vrstev a jejich charakterizaci.
- Kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry magnetronového výboje, depoziční rychlostí a vlastnostmi připravených vrstev.

4 Experimentální zařízení

4.1 Depoziční systém

Všechny vzorky vytvořené v rámci této práce byly připraveny pomocí komerčního systému ATC 2200-V Sputter System od společnosti AJA International, Inc. upraveným pro konkrétní potřeby reaktivních vysokovýkonových depozic. Celý depoziční systém sestává z vysokovýkonového zdroje napětí, vakuové aparatury (čerpačí systém a depoziční komora s load-lockem) a řídicího systému. Fotografie popsaného systému je na Obr. 17.



Obr. 17: Fotografie systému ATC 2200-V Sputter System od společnosti AJA International, Inc. používaného na KFY ZČU.

4.1.1 Vysokovýkonový zdroj

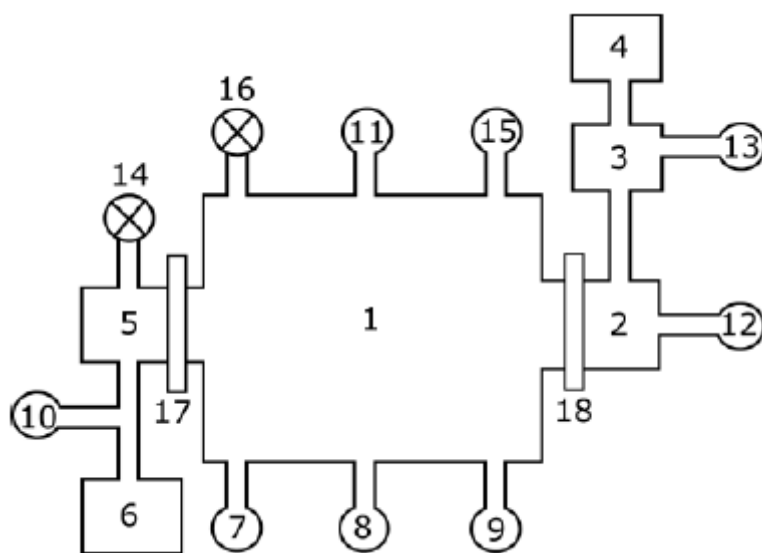
Jako zdroj napětí byl pro systém použit vysokovýkonový zdroj TruPlasma Highpulse 4002 od společnosti TRUMPF Hüttinger Elektronik schopný dodávat pulzy napětí s hodnotami až 2000 V, proudu až 1000 A a maximálním výkonem v pulzu 10 000 W. Zdroj je schopný dodávat pulzy s frekvencí 2-500 Hz, jejichž délku lze volit v rozmezí 1-200 μ s. Generátor zdroje je schopen detekovat mikrooblouky během výboje a je vybaven automatickým vypínačem při překročení maximální povolené hodnoty proudu v pulzu.

4.1.2 Vakuová aparatura

Vakuová aparatura je tvořena velkou depoziční komorou o rozměrech 558 mm a 419 mm a malou předčerpávací komůrkou, tzv. load-lock pro možnost výměny vzorku bez nutnosti otevírání hlavní komory. Tato soustava je čerpána pomocí čtveřice vývěv. Hlavní komora je čerpána na základní tlak 10^{-4} Pa pomocí suché mechanické Rootsovy vývěvy Adixen ACP 28 od firmy Alcatel Vacuum Technology a pomocí turbomolekulární vývěvy HiPace 1200 od firmy Pfeiffer Vacuum, které jsou zapojeny sériově. Malá load-lock komora je čerpána v sérii zapojenými membránovou vývěvou MVP 070-3 a menší turbomolekulární vývěvou HiPace 80, obě od firmy Pfeiffer Vacuum. Sériové zapojení prvních dvou zmíněných vývěv umožňuje turbomolekulární vývěvě efektivně pracovat při tlacích nižších než přibližně 10 Pa, na které komoru vyčerpá Rootsova vývěva. Na Obr. 18 je schematicky znázorněn čerpací systém připojený na vakuovou komoru. Rychlost primárního čerpání komory pomocí Rootsovy vývěvy (6) byla maximálně 7,5 l/s, rychlost velké turbomolekulární vývěvy (5) byla pak až 1200 l/s. Malá turbomolekulární vývěva (3) určená pro load-lock (2) zajišťuje čerpání komůrky rychlostí až 67 l/s poté, co je load-lock předčerpán membránovou vývěvou (4) s rychlostí 0,9 l/s.

Na Obr. 18 lze pozorovat, že depoziční komora (1) je od load-locku (2) a hlavních vývěv (5,6) oddělena pomocí dvou deskových ventilů (17, 18). Polohu ventilu u vývěv (17) lze regulovat pomocí ovládacího systému, ventil u load-locku (18) je ovládán ručně při výměně vzorku. Po vyčerpání komory na 10^{-4} Pa dojde k napouštění komory argonem až do tlaku 1 Pa. Hodnoty tlaku v hlavní komoře jsou měřeny pomocí kapacitní měřky

BARATRON (7), pracující v rozmezí tlaků 1-100 mTorr. Výhodou této měrky je, že měří tlak absolutně a tudíž naměřené údaje nezávisí na druhu měřeného plynu. Dále je tlak v komoře při vypnuté depozici měřen Piraniho měrkou od firmy MKS Instruments (8) a Bayard-Alpertovou měrkou od firmy Granville-Phillips (9). Piraniho měrka měří tlak známého plynu v rozmezí 10^{-2} - 10^5 Pa. Bayard-Alpertova měrka určuje tlak plynu měřením elektrického proudu, který teče obvodem na měrce po ionizaci malého množství plynu v komůrce měrky a pracuje v rozmezí 10^{-8} -1 Pa. Tlak v load-locku a v potrubí mezi Rootsovou a turbomolekulární vývěvou měří The 974 QuadMag měrky od firmy MKS Instruments (10, 12) pracující v rozmezí 10^{-5} - 10^5 Pa. Tyto měrky fungují na principu měření tepelné vodivosti plynu, měření deformace membrány a měřením ionizačního proudu.

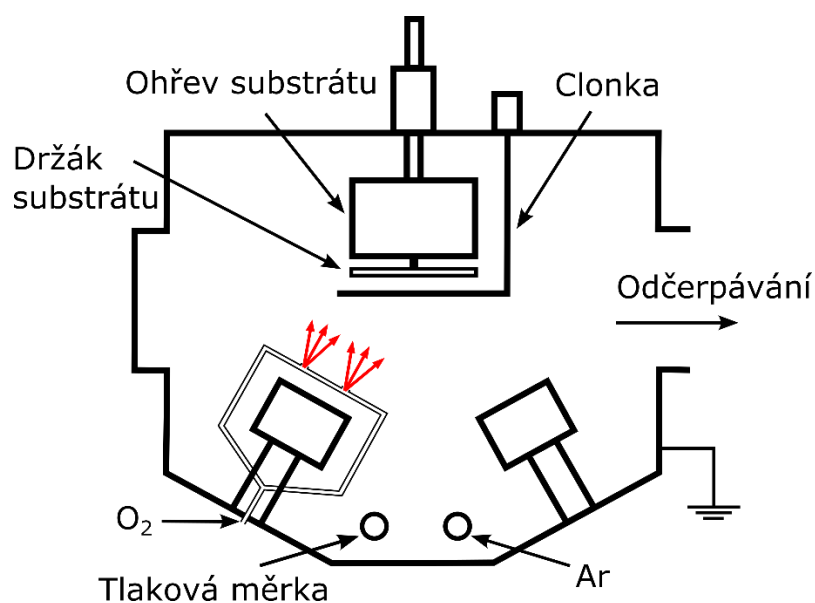


Obr. 18: Schéma vakuové komory s čerpacím systémem: (1) depoziční komora, (2) load-lock, (3) turbomolekulární vývěva HiPace 80, (4) membránová vývěva MVO 070-3, (5) turbomolekulární vývěva HiPace 1200, (6) Rootsova vývěva Adixen ACP 28, (7) kapacitní měrka BARATRON, (8) Piraniho měrka, (9) Bayard-Alpertova měrka, (10) a (12) měrky The 974 QuadMag, (11) vstup pracovního plynu, (13) vstup N₂ pro ochranné zavzdušňování load-locku, (15) vstup reaktivního plynů, (14) a (16) zavzdušňovací ventily, (17) a (18) deskové ventily.

Napouštění pracovního plynu probíhá přes vstup (11) znázorněný na Obr. 18 a je kontrolováno průtokoměrem M100B od firmy MKS Instruments s možností volby průtoku 0-100 sccm. Obdobně je kontrolován vstup reaktivního plynu (15) stejným průtokoměrem s možností volby průtoku 0-20 sccm. Průtokoměry jsou spojeny s ovládacím panelem a řídicím systémem, který bude zmíněn níže, což zaručuje možnost zpětnovazebně regulovat průtok reaktivního i pracovního plynu za cílem např. potlačení hystereze či vzniku mikrooblouků.

4.1.2.1 Depoziční komora

Detailní schéma hlavní depoziční komory je znázorněno na Obr. 19, včetně prostorové konfigurace jednotlivých objektů v ní. Jedná se o osový řez komorou, celkově jsou v komoře čtyři držáky terčů s magnetrony, přičemž při depozicích provedených v rámci této práce byl využíván pouze jeden. Ten byl vybaven soustavou korundových trubiček o průměru 2 mm, která umožnila napouštění reaktivního plynu (O_2) přímo do blízkosti terče a to konkrétně ve směru k substrátu ve vzdálenosti 20 mm od terče. Substrát byl umístěn na držák substrátu ve vzdálenosti 145 mm od terče, který umožňoval rotaci vzorků kvůli zajištění homogenní tloušťky vrstev. Držák substrátu byl opatřen clonkou umožňující zakrytí substrátů před nechtěnou depoziicí a dále možností vyhřívání pomocí halogenových lamp. Na spodní straně komory bylo umístěno ústí přítoku pracovního plynu (Ar) a tlaková měrka. Plášť komory byl během depozicí uzemněn.



Obr. 19: Schéma vnitřku hlavní depoziční komory.

4.1.2.2 Terč a substrát

Při depozicích byl využit vanadový terč s čistotou 99,999 % o poloměru 50 mm a tloušťce 6,3 mm upevněný na nepřímo chlazeném nevyváženém magnetronu. Magnetron sestával ze dvou soustředných permanentních magnetů tvořených slitinou Nd-Fe-B. Z důvodu intenzivního toku energetických částic bylo nutné magnetron chladit, avšak zmíněné nepřímé chlazení vodou omezuje maximální možný výkon, který lze do plazmatu dodat. Maximální provozní teplota tohoto magnetronu by neměla překročit 347 °C, což je Curriova teplota pro materiál magnetů, při které ztrácí své feromagnetické vlastnosti.

Jako substráty byly použity destičky křemíku a sodnovápenatého skla s orientací (100) a s rozměry přibližně 25x20 mm. Před samotnou depozicí byly substráty očištěny v acetonu pomocí ultrazvuku po dobu 10 minut. Ohřev substrátů byl realizován pomocí halogenových lamp, které jsou situovány v boxu nad samotným držákem substrátů a chráněny křemenným sklem. Ačkoliv je ochranné křemenné sklo zakryto držákem substrátů, při procesu depozice se postupně pokrývalo vrstvami materiálu, které snižovaly jeho propustnost pro tepelné záření. Kvůli nenulové tepelné vodivosti substrátů, tepelným ztrátám na rozhraní držák substrátů - substrát a výše zmíněného problému s naprašováním ochranného skla, teplota udávaná měrkou v boxu blízko halogenových lamp neodpovídala vždy přesně skutečné teplotě na povrchu substrátů. Za účelem zjištění přesných teplot na povrchu křemíkového i skleněného substrátu byly provedeny kalibrační depozice, při kterých byla teplota měřena pomocí termočlánků přímo na povrchu substrátů. Výsledkem těchto depozic byla kalibrační křivka používaná u samotných depozic VO₂. Ačkoliv je na držák substrátu možno přivést předpětí, v této práci byly substráty vždy na plovoucím potenciálu s cílem vytvořit termochromické vrstvy VO₂ bez použití v jiných pracích používaného RF předpětí, které je z hlediska uplatnitelnosti vrstev v průmyslové praxi často ekonomickou i technickou překážkou.

4.1.3 Řídicí systém

Jak bylo zmíněno v kapitole 2.4.2, reaktivní HiPIMS depozici provází řada problémů jako je například přítomnost hystereze při napouštění reaktivního plynu nebo zvýšený výskyt mikrooblouků daný vyšší výkonovou hustotou, kterou se HiPIMS vyznačuje. Aby bylo možné efektivně řídit proces reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování, bylo ve spolupráci s firmou Hüttinger Elektronik vyvinuto řešení pomocí zpětnovazebného řídicího systému a patentováno v rámci evropského patentu (EP 2770083 A1). Cílem řídicího procesu je zajistit co nejvyšší stabilitu výboje, nastavit adekvátní hodnoty průtoku reaktivního plynu pro vytvoření stechiometrických vrstev a zároveň dosáhnout co nejvyšších depozičních rychlostí. Zpětnovazebné řízení bylo realizováno za předpokladu nalezení řídicí veličiny, kterou byla hodnota parciálního tlaku reaktivního plynu, nebo hodnota průměrného proudu v periodě. Při stanovení kritické hodnoty jedné z těchto veličin, která nejlépe zachycuje chování výboje, dochází po překročení této hodnoty k pulznímu zapnutí nebo vypnutí toku reaktivního plynu. Konkrétní volba řídicí veličiny není triviální, liší se podle chování částic reaktivního plynu vzhledem k částicím materiálu terče. Hodnotu řídicí veličiny je často potřeba nastavit individuálně pro každou depozici, aby u strukturních fází citlivých na množství reaktivního plynu byla zachována stechiometrie a byla vytvořena požadovaná fáze.

Výsledkem zavedení tohoto řízení do procesu HiPIMS depozice bylo umožnění přípravy dielektrických vrstev s výbornou stechiometrií a minimálním výskytem mikrooblouků. Toto zlepšení bylo dosaženo především z důvodu udržení depozice v přechodovém módu hysterezní křivky a tím byly naplno využity následující výhody HiPIMS depozice: (i) intenzivní rozprašování atomů terče, které vede k nárůstu depoziční rychlosti, (ii) vysoký stupeň disociace molekul reaktivního plynu tekoucího na substrát a tudíž jeho snadnější zakomponování do vznikající vrstvy, (iii) výraznější tok rozprášených terčových částic, který omezuje tok reaktivního plynu na terč a naopak ho usměřňuje na substrát, (iv) zvýšený tok ionizovaných částic na substrát, čímž dochází k efektivnímu předání kinetické energie iontů substrátu a vznikající vrstvě, což má za následek zvýšenou densifikaci a strukturní stabilitu vrstvy [16]. Především bod (iv) je klíčový pro tvorbu stechiometrických a strukturně požadovaných vrstev bez nutnosti použití předpětí na substrát. Nezanedbatelnou výhodou řídicího procesu je, že nevyžaduje

žádné přídavné měřicí nebo monitorovací zařízení a tudíž je možné ho provozovat na libovolném zařízení pro magnetronové naprašování.

Pro vrstvy připravené v rámci této práce byl jako řídicí proměnná použit parciální tlak reaktivního plynu, jeho hodnoty se pro jednotlivé vrstvy lišily a budou patrné z obrázků uvedených v kapitole o experimentálních výsledcích. V některých případech bylo nutné i v průběhu depozice upravit kritickou hodnotu pro udržení požadované míry otrávení terče, a tudíž stechiometrie vznikající vrstvy. I rozdíl kritické hodnoty řídicí veličiny v řádu tisíců Pa mohl zapříčinit vznik podstechiometrické nebo nadstechiometrické vrstvy. To potvrzuje, jak obtížné je nalezení vhodného pracovního bodu a úspěšná tvorba požadované stechiometrické vrstvy.

4.2 Analýza vrstev

4.2.1 Měření tloušťky vrstev a depoziční rychlosti

Tloušťka deponovaných vrstev měla být primárně určena pomocí profilometru Dektak Stylus od firmy Veeco Company. Předpokládaná tloušťka vrstev však byla mimo rozlišovací schopnost profilometru a rozptyl hodnot změřených na tomto přístroji byl v některých případech větší, než samotná tloušťka vrstvy. Proto byla tloušťka vrstev určována primárně pomocí spektroskopické elipsometrie. Depoziční rychlost pak byla určena pomocí tloušťky vrstvy a depoziční doby.

4.2.2 Měření napětí a proudu v pulzu

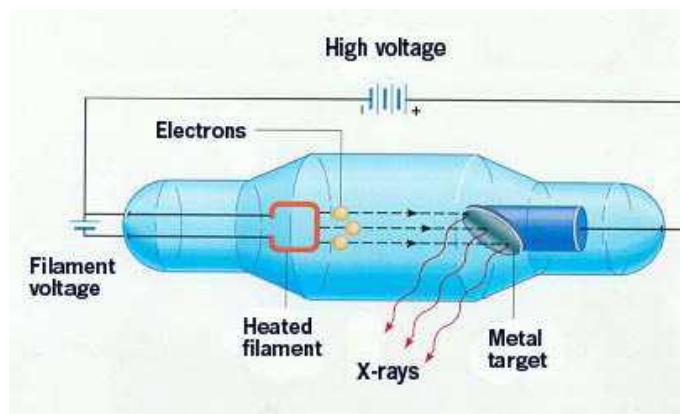
Časové průběhy elektrického proudu a napětí během jednotlivých pulzů byly zaznamenávány pomocí digitálního osciloskopu Picoscope 6402C od společnosti Pico Technology, do kterého jsou údaje přivedeny z napěťových a proudových sond. Napěťová sonda snímá napětí na magnetronu, proudové sondy snímají elektrický proud procházející výbojem. Data jsou zpracována programem do grafické formy a uloženy po jednotlivých pulzech.

4.2.3 Strukturní analýza

Stanovení struktury deponovaných tenkých vrstev bylo nutným faktorem pro určení úspěšnosti vytvoření požadované fáze VO₂. Fázové složení bylo určeno pomocí rentgenové difrakce a Ramanovy spektrometrie.

4.2.3.1 Rentgenová difrakce

Difrakce spočívá v interakci elektromagnetického záření s atomy krystalové mříže materiálu a umožňuje určovat polohu atomů v rámci mříže, jejich vzájemné vzdálenosti a úhly mezi jednotlivými atomy. Aby bylo možné určit tyto vzdálenosti, které jsou v řádu Å, je nutné, aby dopadající záření mělo podobnou vlnovou délku a nedocházelo tak ke ztrátě rozlišovací schopnosti. Tyto podmínky jsou splněny při použití rentgenového záření (RTG). Tento typ záření využívaný pro diagnostiku materiálů vzniká nejčastěji v rentgence a jeho vznik je schematicky znázorněn na Obr. 20.

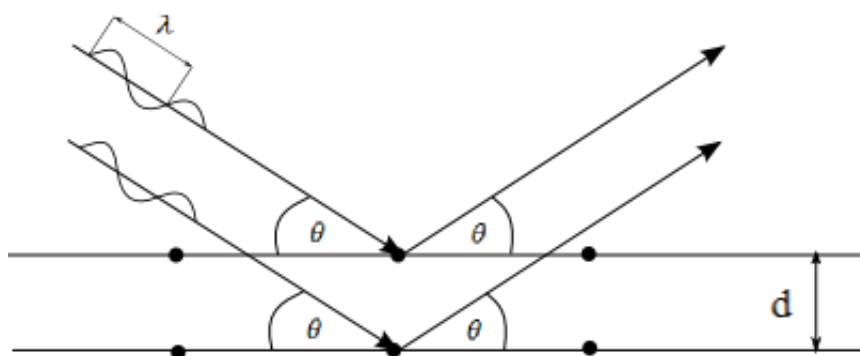


Obr. 20: Schéma vzniku rentgenového záření v elektronce.

RTG záření vzniká po dopadu vysokoenergetického elektronu urychleného silným elektrickým. Vzniklé záření prochází materiálem a vytváří difrakční záznam. Z tohoto záznamu lze porovnáním se standardy identifikovat fázové složení látky. K interferenci difraktovaného záření dochází pouze, pokud je splněna podmínka definovaná pomocí Braggovy rovnice ve tvaru:

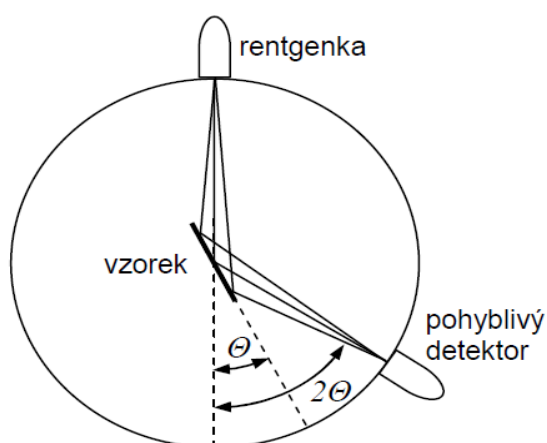
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5)$$

kde n je přirozené číslo, které odpovídá interferenčnímu maximu n -tého řádu, λ je vlnová délka, d je vzdálenost mezi rovinami a θ je úhel difrakce.



Obr. 21: Schematické zobrazení difrakce záření na krystalové mřížce.

Vytvořené vrstvy byly analyzovány pomocí multifunkčního práškového rentgenového difraktometru X'Pert Pro MPD od firmy PANalytical. Přístroj obsahuje měděnou rentgenku pracující při napětí až 40 kV a proudu 40 mA a umožňuje měření fázového složení v Bragg-Brentanově uspořádání, které je znázorněno na Obr. 22. Vzorek je umístěn na pohyblivém stolku, který rovnoměrně rotuje. Vzorek je vystaven dopadu polarizovaného a monochromatického záření z rentgenky a intenzita difrakčního paprsku je snímána pomocí pohyblivého detektoru.



Obr. 22: Schéma difraktometru s Bragg-Brentanovo uspořádáním, převzato z [64].

4.2.4 Optické vlastnosti - elipsometrie

Pro zjištění některých optických vlastností materiálu, jeho tloušťky, uniformity a drsnosti povrchu se na katedře fyziky využívá spektroskopická elipsometrie. Jedná se o optickou metodu, která měří změnu stavu (obecně eliptické) polarizace záření po odrazu od přední strany materiálu nebo po průchodu materiálem. Vyhodnocením měření dojde k určení elipsometrických úhlů Ψ a Δ : $\rho = r_p/r_s = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$, kde ρ je změna polarizace po odrazu r_p je Fresnelův koeficient odrazu p-složky (složka v rovině dopadu) a r_s je Fresnelův koeficient odrazu s-složky (složka kolmá na rovinu dopadu). Změna úhlů Ψ a Δ probíhá v závislosti na úhlu dopadu polarizovaného záření a jeho energii. Interakce dopadajícího záření s rozhraním je popsána pomocí komplexní relativní permitivity ϵ_r nebo komplexním indexem lomu n_r , jejichž reálné a imaginární části jsou popsány následujícími rovnicemi:

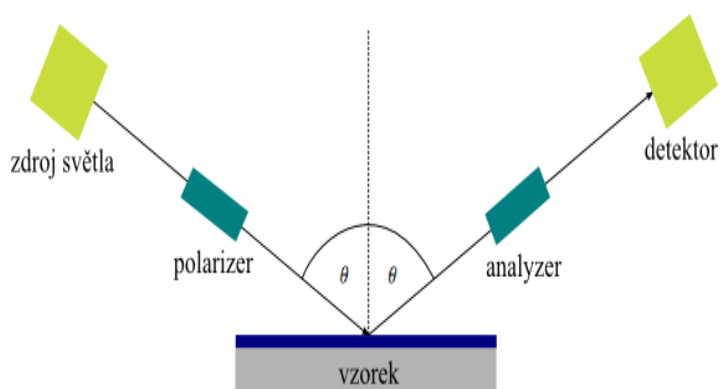
$$\varepsilon_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (6)$$

$$n_r = n_1 + ik \quad (7)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = n_r^2 = (n_1 + ik)^2 \quad (8)$$

kde ε_1 je reálná relativní permitivita (statická pro frekvence blízké nule), ε_2 je komplexní část, která popisuje dielektrické ztráty pro vysoké frekvence, reálná část n_1 je index lomu, který popisuje fázovou rychlost a imaginární k se nazývá extinkční koeficient a indikuje ztráty útlumem při průchodu elektromagnetické vlny materiálem. Index lomu n a extinkční koeficient k se označují jako optické konstanty a jsou závislé na hustotě materiálu a frekvenci dopadajícího záření.

Pro spektroskopické měření byl použit elipsometr VASE od firmy J. A. Woolam jehož základní konfigurace je schematicky znázorněna na Obr. 23. Z monochromatického zdroje světla prochází paprsek polarizerem, ve kterém dojde k lineární polarizaci záření. Takto polarizované záření dopadá na vzorek a odráží se do pohyblivého analyzeru, který paprsek dále směřuje na detektor. Pro měření lze zvolit úhel dopadajícího světla a krok energie záření.



Obr. 23: Schéma konfigurace elipsometru při měření, θ je úhel dopadu záření.

Závislost naměřených dat na frekvenci dopadajícího záření způsobuje, že pro N neznámých hodnot vlnových délek je třeba hledat $2N+1$ neznámých pomocí $2N$ rovnic. Řešení tohoto problému se v praxi řeší pomocí numerických disperzních vztahů, jejichž vhodná volba je stěžejní pro přesnost vyhodnocení daného modelu. Pomocí disperzních vztahů je stanoven model předpokládaného profilu optických konstant měřeného materiálu v závislosti na vlnové délce. Porovnání tohoto modelu s naměřenými daty probíhá za numerického přepočtu parametrů disperzních vztahů s cílem nastavit tyto parametry tak, aby model co nejlépe popisoval reálné výsledky. Zpřesnění modelu je možné pomocí širokého spektra dalších parametrů, které je možné zahrnout do výpočtu. Jako příklad lze uvést započtení odrazu světla od zadní strany vzorku, což je používáno pro materiály leštěné z obou stran, možnost započtení neuniformity tloušťky vrstvy, nebo možnost provedení tzv. uniqueness fit, což je postup umožňující zaměřit se přesněji na výpočet libovolného parametru disperzního stavu, který je očekáván jako důležitý.

4.2.5 Transmittance

Pro měření spektrální transmittance T byl použit spektrofotometr Agilent Cary 7000 Universal Measurement s volbou rozsahu vlnových délek 300-2500 nm a možností vyhřívání substrátů pomocí, pro tyto potřeby vyrobeného, stolku pro substráty. Stolek byl vybaven termočlánkem připojeným na digitální multimetr a napěťovým zdrojem pro ohřev stolku pomocí elektrického proudu. Měření transmittance probíhalo při teplotách vzorků 25 °C a 90 °C. Dále byl spektrofotometr použit pro měření hysteretního chování transmittance v závislosti na okolní teplotě T_m . Vzorky byly plynule ohřívány z teploty 25 °C na teplotu 90 °C a poté opět plynule chlazeny na 25 °C. Při tomto měření byly zaznamenávány hodnoty transmittance pro diskrétní hodnoty teploty a z výsledků byla sestavena hysteretní křivka, která byla následně použita pro určení přechodové teploty vrstev.

5 Výsledky

V rámci diplomové práce bylo provedeno přibližně 30 depozic tenkých vrstev VO₂ za použití řízeného procesu reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování. Cílem této kapitoly je prezentovat výsledky depozic z hlediska výbojových a depozičních charakteristik a parametrů. Dále bude charakterizována struktura a vlastnosti vzniklých tenkých vrstev VO₂ pomocí analytických a diagnostických metod uvedených v předešlé kapitole. Poté budou dosažené výsledky porovnány se závěry dostupných vědeckých prací, které se zabývají problematikou termochromických vrstev VO₂ připravených pomocí reaktivní HiPIMS depozice.

Přípravou termochromických vrstev VO₂ pomocí HiPIMS se zabývají z dostupných zdrojů pouze dvě vědecké práce a sice Fortier et al. [59] a Aijaz et al. [65]. V obou případech se autorům podařilo připravit vrstvy vykazující termochromické chování za snížených teplot depozice. V případě Fortiera et al. [59] bylo těchto výsledků dosaženo pomocí využití RF předpětí na substrátu, čímž bylo do vrstev dodáno pro potřebnou krystalizaci dostatečné množství energie i za snížené depoziční teploty. Tento přístup je z hlediska průmyslové produkce vrstev VO₂ na substráty větší velikosti, jako jsou například okenní tabulová skla, obtížně překonatelná překážka. Především vysoké pořizovací náklady RF zdrojů napětí a technologicky náročná procedura udržení homogenního elektrického pole na celé ploše substrátu zabraňuje větší rozšíření této techniky do průmyslové praxe. V případě Aijaze et al. [65] je obdobně limitující překážkou předdepoziční procedura, kterou autoři využili. Tato procedura spočívá v depozici tzv. „seed layer“ - tenké vrstvy vodivého oxidu ITO (indium thin oxide) na základní substrát za účelem možnosti přivedení neradiofrekvenčního předpětí na substrát. Vrstvy VO₂ deponované na ITO také vykazují, kvůli epitaxnímu růstu, lepší krystalizaci [66], což také umožňuje snížení depoziční teploty. Tento přístup také není příliš vhodný pro průmyslovou praxi, jelikož je potřeba z finančního hlediska náročné předpětí a další procedura zahrnující depozici ITO vrstvy.

5.1 Parametry depozic

Depozice probíhaly v prostředí Ar a O₂, kde parciální tlak Ar $p_{\text{ar}} = 1$ Pa a parciální tlak reaktivního plynu O₂ (p_{ox}) byl kontrolován pomocí řídicího systému. Řídicím parametrem reaktivní depozice byl právě parciální tlak kyslíku p_{ox} . Kritickou hodnotu p_c řídicího parametru bylo potřeba měnit pro každou depozici, aby byly započteny všechny vlivy, které od sebe jednotlivé depozice odlišují. Mezi tyto vlivy patří například rozdílné pokrytí stěn depoziční komory nebo změna intenzity magnetického pole poblíž magnetronu daná zvyšujícím se stupněm rozprášení používaného terče. Depoziční parametry byly voleny tak, aby byla nastolena stabilní depozice s minimálním množstvím mikrooblouků a omezením maximálního výkonu na 300 W.

Po provedení kalibračních depozic, které byly zmíněny v kapitole 4.1.2 za účelem zjištění přesných teplot na površích substrátů, byly provedeny depozice s teplotou skleněných substrátů $T_s = 400$ °C. Z důvodu výkonového omezení byly hodnoty napětí na terči na terči $U_d < 600$ V. Při všech depozicích nebylo na substrát přivedené žádné předpětí, substrát tak byl na plovoucím potenciálu. Probíhala snaha o udržení průměrné výkonové hustoty na terči v průběhu depozice na hodnotách 11-14 W.cm⁻². Frekvence pulzů byla volena tak, aby střída byla zachována na hodnotě 1 %. Hodnota průtoku kyslíku Φ_{ox} byla vlivem pulzního napouštění $\Phi_{\text{ox}} = 0$ sccm v době vypnutého pulzu ($p_{\text{ox}} > p_c$) a $\Phi_{\text{ox}} = 1,5$ sccm v době sepnutého pulzu ($p_{\text{ox}} < p_c$). Průběhy pulzního napouštění jsou znázorněny společně s průběhy napěťových pulzů na Obr. 24 a 25 v následující kapitole, kde jsou také důkladněji rozebrány.

Po dosažení stabilní depozice byl zkoumán vliv délky napěťového pulzu t_{on} na výbojové charakteristiky a především na strukturní vlastnosti vrstev. Z hlediska nejlepší stability výboje a dobrých strukturních vlastností vrstev bylo stanoveno, že nejvhodnější délky napěťového pulzu jsou, pro daný depoziční systém, $t_{\text{on}} = 50$ a $t_{\text{on}} = 80$ μs. Po ověření termochromického chování vrstev byla dále teplota substrátu T_s snižována až na teploty $T_s < 300$ °C. Bylo dosaženo výborných výsledků v oblasti reprodukovatelnosti termochromických vrstev. Pro podrobnější diskuzi výsledků byly vybrány čtyři nejlepší vrstvy – dvě připravené při depoziční teplotě $T_s = 400$ °C a dvě při depoziční teplotě $T_s = 300$ °C lišící se délkou napěťového pulzu, a sice $t_{\text{on}} = 50$ μs a

$t_{on} = 80 \mu s$. Konkrétní hodnoty depozičních parametrů jsou pro tyto čtyři vrstvy uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1: Parametry depozic: T_s je teplota skleněného substrátu během depozice, t_{on} je délka napěťového pulzu, U_d je napětí na terči, $\langle S_d \rangle$ je průměrná výkonová hustota na terč při depozici, S_{da} je výkonová hustota v pulzu, f je opakovací frekvence pulzů, Φ_{ox} je průtok kyslíku komorou, d je tloušťka vrstev a a_d je depoziční rychlost.

T_s (°C)	t_{on} (μs)	U_d (V)	$\langle S_d \rangle$ (Wcm^{-2})	S_{da} (Wcm^{-2})	f (Hz)	Φ_{ox} ($sccm$)	d (nm)	a_d (nm/min)
400	50	595	13	1230-1410	200	0 nebo 1,5	80	1,78
400	80	570	11	1000-1330	125	0 nebo 1,5	77	1,71
300	50	585	12	755-1310	200	0 nebo 1,5	88	1,96
300	80	570	13	800-1475	125	0 nebo 1,5	85	1,89

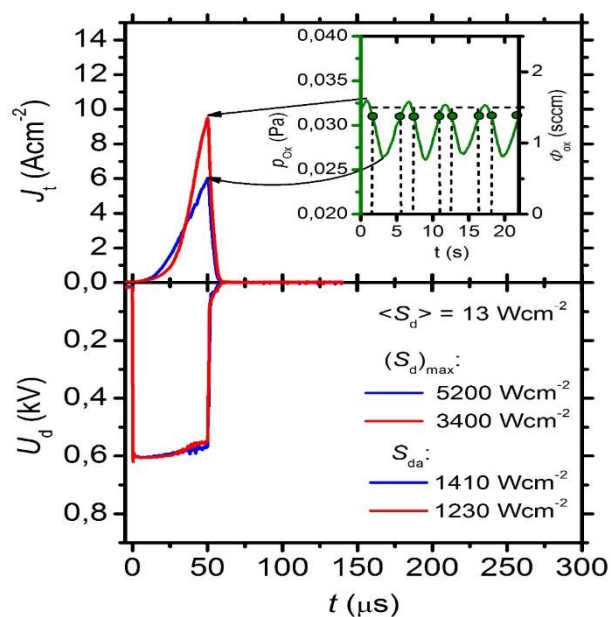
5.2 Výbojové charakteristiky

Kritickým parametrem řídicího systému byl zvolen parciální tlak kyslíku p_{ox} , jehož hodnoty nejlépe reagovaly na změny výboje a nejpřesněji tak refletovaly chování výboje. Po počátečním zapálení výboje a jeho ustálení, je pro každou depozici nutné zvolit konkrétní hodnotu p_{ox} jako kritickou hodnotu pro sepnutí nebo vypnutí průtoku kyslíku. Pokud je aktuální hodnota p_{ox} nižší než kritická hodnota, dojde k zapnutí průtoku kyslíku Φ_{ox} . Pokud je naopak hodnota p_{ox} vyšší než kritická hodnota, průtok kyslíku je vypnut. Tento způsob pulzního napouštění kyslíku způsobuje oscilaci parciálního tlaku p_{ox} kolem jeho kritické hodnoty p_c a vhodnou volbou kritické hodnoty p_c umožňuje udržet reaktivní depozici v přechodovém módu hysterezní křivky a využít tak veškeré výhody tohoto módu. Vliv pulzního napouštění kyslíku je patrný i na výbojových charakteristikách, jakými jsou například průběhy napětí a proudové hustoty v pulzu. Typická ukázka vlivu pulzního napouštění na zmíněné výbojové charakteristiky je pro $t_{on} = 50 \mu s$ a $t_{on} = 80 \mu s$ znázorněna na Obr. 24 a 25. Uvedené závislosti jsou platné pro vzorky deponované při $T_s = 400 \text{ } ^\circ C$. Pro vzorky deponované při $T_s = 300 \text{ } ^\circ C$ jsou trendy obdobné.

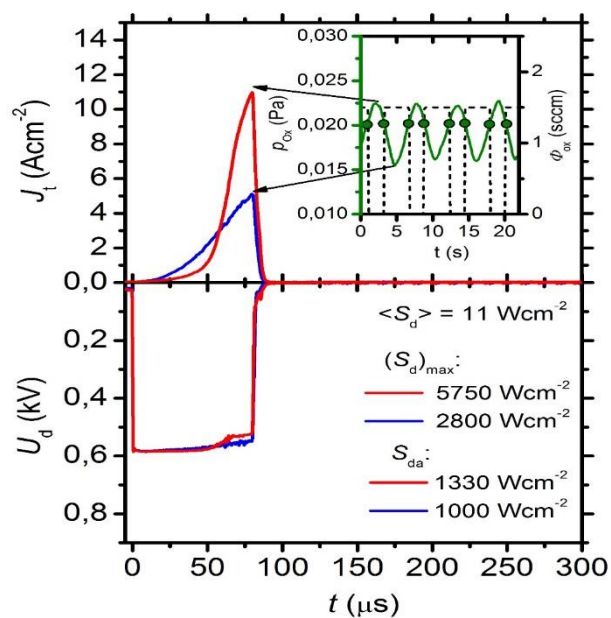
Průběh proudové hustoty v pulzu J_t udává informaci o stavu terče a plazmatu. Právě tyto informace určují množství atomů reaktivního plynu, které je možné využít na tvorbu vrstvy, proto mají zásadní vliv na formaci vznikající vrstvy a její stechiometrii. Na tvar průběhu J_t má výrazný vliv kritická hodnota řídicího parametru a právě její modifikací je při depozici dosahováno požadovaného tvaru průběhu J_t .

Na Obr. 24 je znázorněn průběh napětí U_d a proudové hustoty J_t pro pulz $t_{on} = 50 \mu s$, konkrétně pro minimální a maximální hodnotu řídicí veličiny p_{ox} . Průběh hodnot řídicí veličiny p_{ox} a průtoku reaktivního plynu Φ_{ox} je znázorněn na vnořeném obrázku. Porovnáním vnořených obrázků na Obr. 24 a 25 je možné pozorovat, že průběhy p_{ox} i Φ_{ox} jsou velmi podobné pro obě délky napěťového pulzu. Jediné co je odlišné, je kritická hodnota p_c , při které dochází k zapnutí či vypnutí přítoku kyslíku. Tato hodnota se pro všechny depozice pohybovala v řádu setin Pa a její změna, byť jen o několik tisícín Pa, měla výrazný vliv na strukturu i vlastnosti vrstev. Samotný parciální tok kyslíku se tak pohyboval v řádu setin Pa. Jak bylo zmíněno, kritická hodnota řídicího parametru byla nastavena po zapálení výboje, ale v některých případech ji bylo nutné nepatrně modifikovat i v průběhu depozice. To je dáno změnou podmínek ve výboji, které nejsou pro každou depozici naprosto stejné (například větší odprášení terče vede na změnu magnetického pole magnetronu). Dodatečnou modifikaci kritické hodnoty řídicího parametru lze eliminovat použitím velkých průmyslových depozičních systémů používaných pro komerční přípravu tenkých vrstev (cívkové magnety magnetronů lze jednoduše regulovat).

Z průběhů napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty na Obr. 24 a 25 je patrný rozdíl ve vodivosti plazmatu popsáný rozdílnými průběhy proudové hustoty J_t . Ten je způsoben rozdílným složením atmosféry výboje v konkrétním okamžiku depozice. Při vyšších hodnotách p_{ox} dochází k vyššímu stupni pokrytí terče sloučeninou, která má vyšší hodnotu koeficientu sekundární emise elektronů než samotný kov. Tím dojde k vyššímu stupni ionizace samotného plazmatu, jelikož sekundární elektrony jsou hlavním ionizačním prvkem v blízké oblasti nad terčem. Zvýšená ionizace plazmatu má za následek nárůst vodivosti plazmatu. Porovnáním křivek proudové hustoty pro obě délky napěťového pulzu lze vidět, že kratší, 50 μs dlouhý pulz, vykazuje rychlejší nárůst proudové hustoty J_t v rané fázi pulzu ve srovnání s napěťovým pulzem $t_{on} = 80 \mu s$.



Obr. 24: Průběh napětí na terči U_d a proudové hustoty J_t během pulzu délky 50 μ s. Vnořený obrázek: průběh parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a průtoku kyslíku Φ_{ox} během depozice.



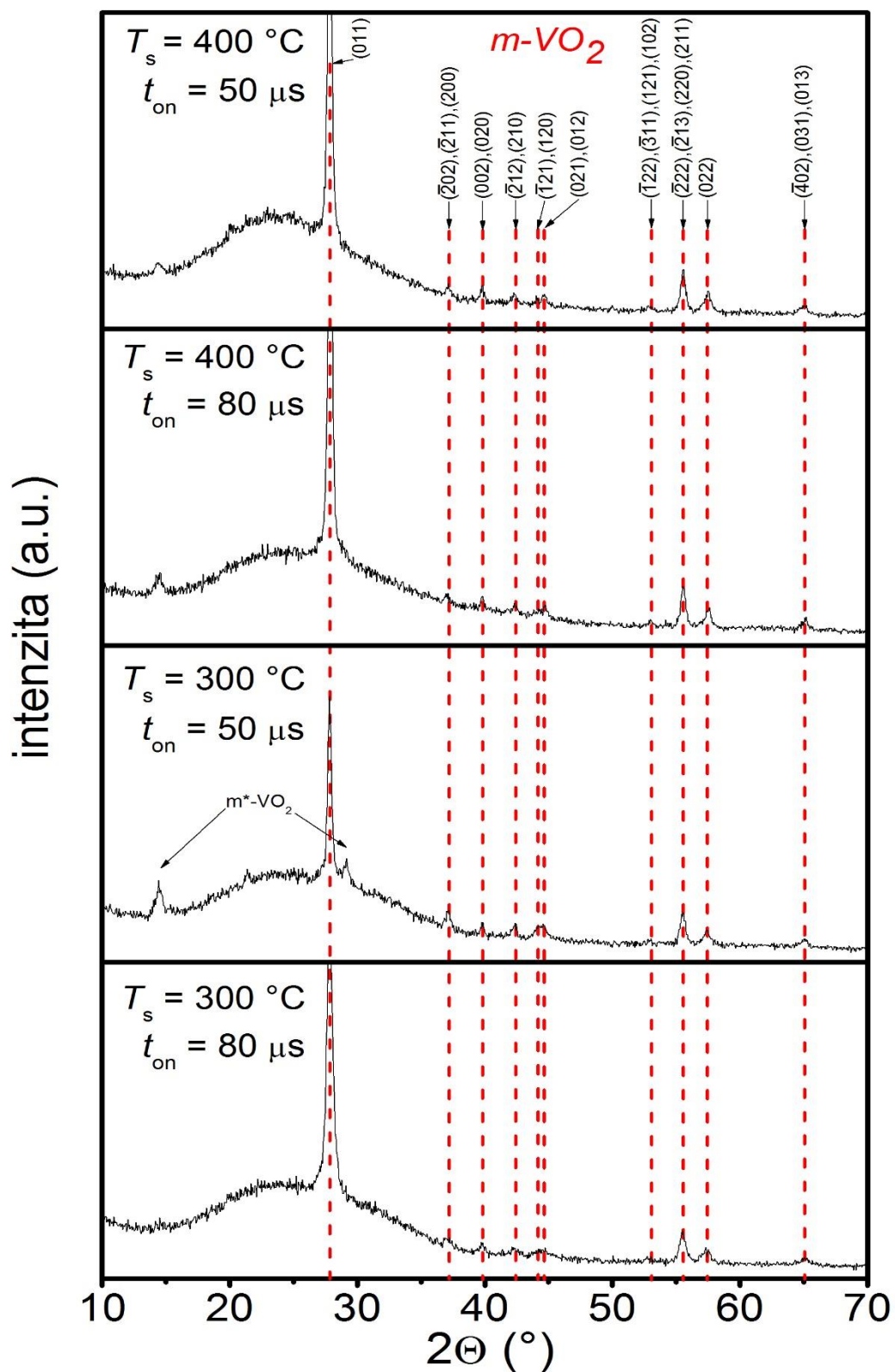
Obr. 25: Průběh napětí na terči U_d a proudové hustoty J_t během pulzu délky 80 μ s. Vnořený obrázek: průběh parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a průtoku kyslíku Φ_{ox} během depozice.

Rychlejší nárůst J_t je možné pozorovat společně s dalším rozdílným rysem obou vzorků, kterým je menší rozdíl mezi hodnotami $(S_d)_{\max}$ pro extrémní hodnoty parciálního tlaku reaktivního plynu p_{ox} pro pulz $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$, než pro pulz $t_{\text{on}} = 80 \mu\text{s}$. Hodnoty $(S_d)_{\max}$ jsou uvedeny na Obr. 24 a 25. Vysvětlení rozdílných nárůstů hodnot J_t je možné nalézt v porovnání času, po který je napěťový pulz vypnutý, tedy t_{off} . Ten je vzhledem k velikosti střídny (1 %) větší pro pulz $t_{\text{on}} = 80 \mu\text{s}$, konkrétně $t_{\text{off}} = 7920 \mu\text{s}$ v porovnání s $t_{\text{off}} = 4950 \mu\text{s}$ pro pulz $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$. Po pulzu $t_{\text{on}} = 80 \mu\text{s}$ stihne mnohem více nabitých částic rekombinovat na stěnách nebo v objemu komory než v případě pulzu $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$. Existence většího množství nabitých částic z předchozího pulzu tím pádem více usnadňuje zapálení výboje a z toho plyne rychlejší náběh proudové hustoty J_t . U délky pulzu $80 \mu\text{s}$ je vlivem tohoto efektu náběh J_t pomalejší. Jelikož hodnota J_t v případě $t_{\text{on}} = 80 \mu\text{s}$ narůstá pomaleji (až po 40 mikrosekundách pro oxidový mód) a výkonová hustota v pulzu S_{da} je pro obě délky pulzu podobná, jsou hodnoty $(S_d)_{\max}$ pulzu $t_{\text{on}} = 80 \mu\text{s}$ oproti hodnotám $(S_d)_{\max}$ pulzu $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$ vyšší.

Vlivem řízení napouštění reaktivního plynu bylo možné do výboje dodat větší průměrný výkon v průběhu depozice $\langle S_{\text{da}} \rangle$ a tím lépe kontrolovat mikrostrukturu vznikající vrstvy, aniž by bylo nutné použití předpětí na substrátu.

5.3 Strukturní složení vrstev

Pro určení fázového složení byla použita metoda rentgenové difrakce XRD. Vzhledem k obtížnějšímu určení struktury několik desítek nanometrů tlustých vrstev bylo pro zpřesnění výsledků nutné provést difrakci pod velmi malými úhly (1°). Zde bych chtěl poděkovat Ing. Radomíru Čerstvému za provedení tohoto měření. Vyhodnocení difrakčního záznamu probíhalo porovnáním výsledků s difrakčními spektry z databáze ICDD – PDF4+ (2014). Záznam měření pod úhlem dopadu 1° je znázorněn na Obr. 26.



Obr. 26: Záznam rentgenové difrakce pro určení fázové struktury vrstev. Označená jsou maxima náležící monoklinické fázi VO_2 .

Z obrázku je patrné, že u všech čtyř prezentovaných vrstev bylo možné identifikovat deset pozic difrakčních maxim, které byly přiřazeny nízkoteplotní monoklinické mřížce VO₂ (groupa P21/c), u které nastává fázový přechod do tetragonální mřížky při cca 68 °C. Jedná se o velmi dobrý výsledek vzhledem k tloušťce vrstev a tím pádem ke značnému šumu od skleněného substrátu na pozadí difrakčního záznamu. Ostatní identifikovatelná méně intenzivní difrakční maxima (na difraktogramu značené m* - VO₂) patří jiné monoklinické mřížce VO₂ (groupa C2/m) s téměř dvojnásobným objemem primitivní buňky. Existence stopového množství této struktury není překážkou pro termochromické chování vrstev. Důležitým zjištěním je, že pokles T_s neměl vliv na fázové složení vrstev a vytvořené vrstvy byly v obou případech stechiometrické s požadovanou monoklinickou fází VO₂. Vzhledem k překryvu difrakčních maxim nízkoteplotní monoklinické fáze s difrakčními maximy vysokoteplotní tetragonální fáze nebylo možné provést přesnou identifikaci fázové struktury při provedení rentgenové difrakce za teplot nad přechodovou teplotou. K určení termochromického chování vrstev bylo tedy nutné použít jiné metody, jejichž výsledky jsou uvedeny v následujících kapitolách. Výsledek získaný měřením XRD ukazuje, že vrstvy jsou tvořeny prakticky pouze monoklinickou fází VO₂ navzdory existenci snáze připravitelné a mnohem stabilnější fáze V₂O₅. To je velmi dobře vypovídající faktor o stabilitě procesu udržení přechodového módu při reaktivní depozici pomocí pulzního řízení průtoku reaktivního plynu.

5.4 Optické vlastnosti

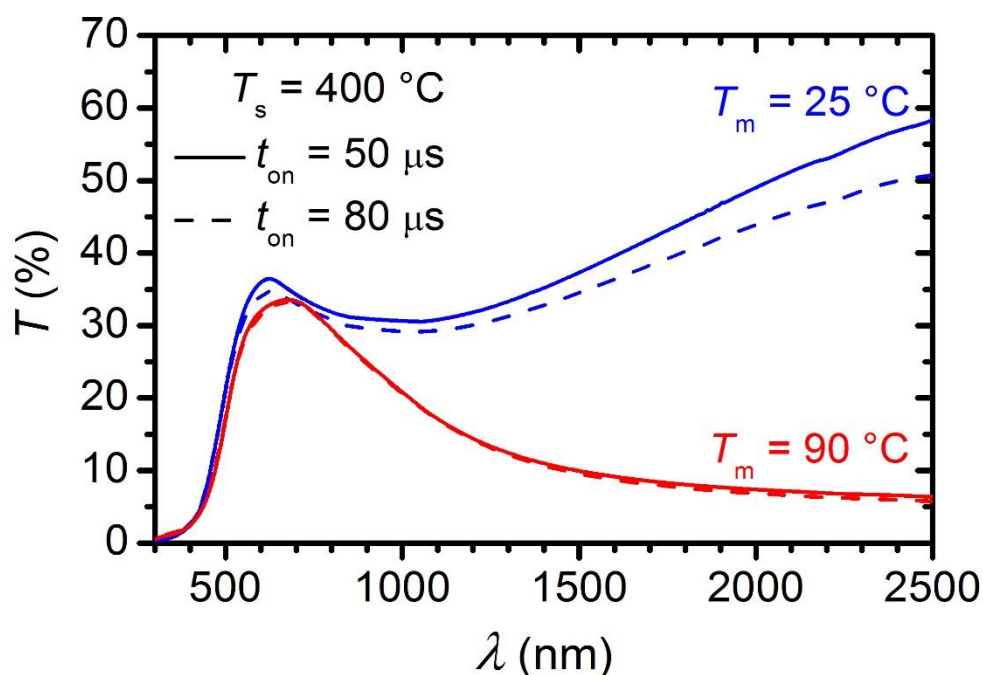
Prozkoumání termochromického chování připravených vrstev bylo provedeno díky informacím o jejich optických vlastnostech. Stanovení optických vlastností bylo provedeno měřením transmitance na spektrofotometru a měřením optických konstant pomocí spektroskopické elipsometrie. Zde bych rád poděkoval doc. Ing. Jiřímu Houškovi, Ph.D. za provedení elipsometrického měření.

5.4.1 Spektrofotometrie

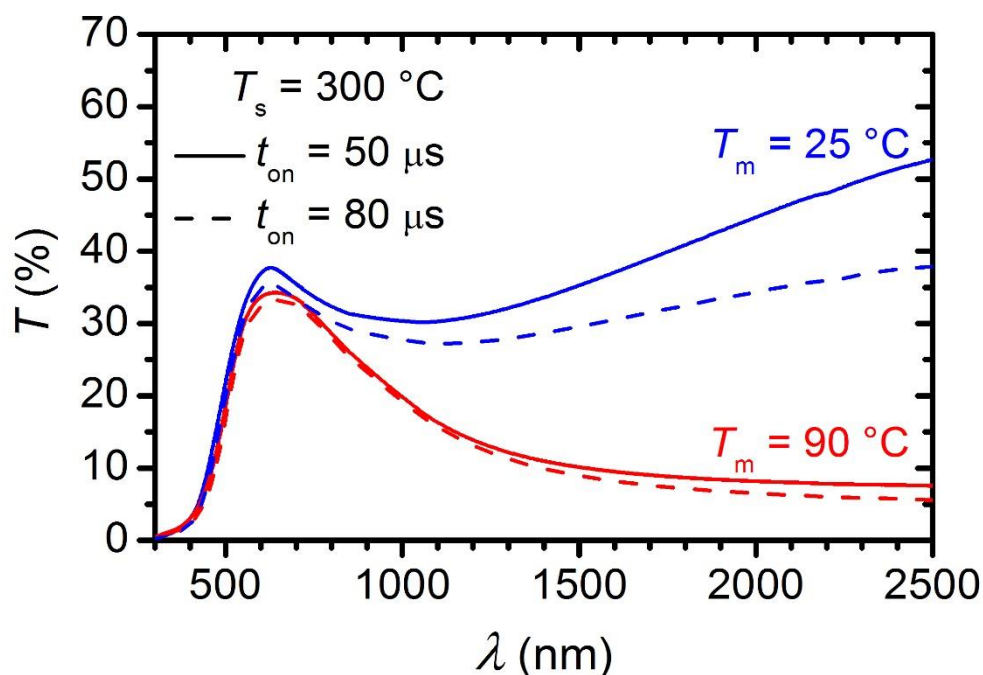
Výsledky měření spektrální transmitance vrstev jsou znázorněny na Obr. 27 a 28. Modrou křivkou jsou znázorněny spektrální transmitance naměřené při pokojové teplotě $T_m = 25$ °C, červeně závislosti při teplotě $T_m = 90$ °C. Plnou čarou jsou vyznačena data

odpovídající vrstvám připraveným při délce pulzu $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$, čárkovaná čára odpovídá vrstvám připraveným při délce pulzu $t_{\text{on}} = 80 \mu\text{s}$. Tvar závislostí na těchto obrázcích je prakticky shodný s obdobnými závislostmi uváděnými v literatuře [59, 65].

Je patrné, že v oblasti vlnové délky 630 nm dosahuje průběh transmitance svého lokálního maxima s hodnotami blízcími se 40 % jak pro pokojovou teplotu $T_m = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, tak pro teplotu $T_m = 90 \text{ }^\circ\text{C}$. Konkrétní hodnoty transmitance při vlnové délce 630 nm, T_{630} , jsou uvedeny v Tab. 2. Zde je zajímavý velmi malý rozdíl mezi $T_{630} (25 \text{ }^\circ\text{C})$ a $T_{630} (90 \text{ }^\circ\text{C})$ značený ΔT_{630} , který se pohyboval mezi 2-3 %. To je hodnota menší, než měly například vrstvy připravené Fortierem et al [59]. Menší hodnota ΔT_{630} je žádoucí, protože pozorovateli se tak ve viditelném spektru vrstva jeví opticky stejná pod i nad přechodovou teplotou. Dá se tudíž očekávat, že pro komerční využití vrstev bude vznesen požadavek na co nejmenší hodnotu ΔT_{630} . Nízká hodnota ΔT_{630} u prezentovaných vrstev se dá vysvětlit velmi homogenní fázovou strukturou, která byla zjištěna pomocí XRD.



Obr. 27: Závislost transmitance T vzorku na vlnové délce dopadajícího záření λ pro dvě různé teploty měření T_m .



Obr. 28: Závislost transmittance T vzorku na vlnové délce dopadajícího záření λ pro dvě různé teploty měření T_m .

Termochromické chování je u všech vrstev nejvíce patrné z rozdílu hodnot transmittance při vlnové délce 2500 nm, tedy z hodnot ΔT_{2500} . Hodnoty transmittancí T_{2500} pro jednotlivé vrstvy a teploty $T_m = 25$ a 90 °C jsou uvedeny v Tab. 2, lze je také určit z Obr. 27 a 28. Je patrné, že transmittance infračerveného spektra měřená při pokojové teplotě T_{2500} (25 °C) vrstev připravených při $t_{on} = 50$ μs je vyšší než vrstev připravených při $t_{on} = 80$ μs a to pro obě depoziční teploty. Hodnoty T_{2500} (90 °C) jsou pro obě délky pulzu prakticky srovnatelné. Z toho plyne, že změna transmittance (ΔT_{2500}) po zahřátí z pokojové teploty $T_m = 25$ °C na teplotu $T_m = 90$ °C je větší pro vrstvy připravené při $t_{on} = 50$ μs , což je potvrzeno v Tab. 2. Fakt, že vrstvy připravené při $t_{on} = 50$ μs vykazovaly lepší termochromické vlastnosti je možné vysvětlit tím, že vrstvy byly více stechiometrické. Nižší hodnoty infračervené transmittance měřené při pokojové teplotě $T_m = 25$ °C značí kovovější charakter vrstev. To znamená, že při deposici s délkou pulzu $t_{on} = 50$ μs bylo možné do vrstev dopravit více atomů reaktivního plynu a přitom zachovat monoklinickou fázi.

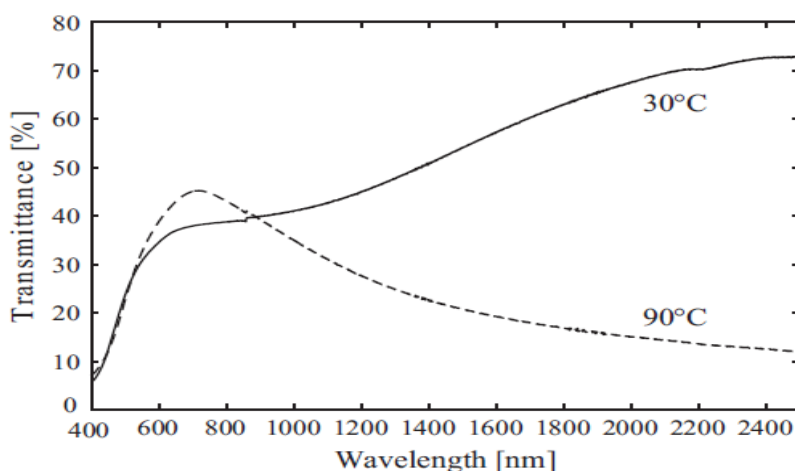
Z Obr. 27 a 28 je dále patrné, že při zachování délky pulzu a snížení depoziční teploty dochází k poklesu hodnoty ΔT_{2500} . Tento pokles však není natolik výrazný a sama skutečnost, že termochromické chování vrstev zůstává zachováno i při depoziční teplotě 300 °C je výborným výsledkem. Na téma depoziční termochromických vrstev VO₂ při teplotě substrátu 300 °C pomocí reaktivní HiPIMS depoziční jsou dostupné pouze dvě vědecké práce zmíněné v kapitole 5. Porovnáním hodnot z Tab. 2 s odbornou literaturou lze kvalitativně posoudit výhody či nevýhody přípravy vrstev VO₂ řízenou HiPIMS depoziční.

Tab. 2: Hodnoty transmittance vrstev pro významné vlnové délky. Styl zápisu je následující: T_x (y °C), kde T_x je hodnota transmittance při vlnové délce x nm, a y značí teplotu T_m . ΔT_x je rozdíl transmittancí na vlnové délce x nm při teplotě 25 a 90 °C.

vzorek	T_{630} (25 °C), (%)	T_{630} (90 °C), (%)	T_{2500} (25 °C), (%)	T_{2500} (90 °C), (%)	ΔT_{630} (%)	ΔT_{2500} (%)
400°C, 50 μ s	36,4	33,0	58,5	6,4	3,4	52,1
400°C, 80 μ s	34,7	32,6	50,8	5,8	2,2	45,0
300°C, 50 μ s	37,7	34,2	52,7	7,6	3,5	45,1
300°C, 80 μ s	35,4	33,1	37,9	5,6	2,3	32,3

Fortier et al. [59] udávají pro vrstvy připravené při teplotě 300 °C lokální maximum transmittance ve viditelné oblasti na vlnové délce přibližně 700 nm tedy T_{700} (viz Obr. 29), které lze porovnat se zde uváděným T_{630} . Vzorek tloušťky 75 nm dosahoval hodnot T_{700} (30 °C) = 38 % a T_{700} (90 °C) = 45 %. Z toho plyne, že transmittance ve viditelné oblasti je při teplotách pod přechodovou teplotou naprosto srovnatelná s vrstvami prezentovanými v této práci. Pro hodnoty nad přechodovou teplotou dosáhli Fortier et al. [59] lepšího výsledku, ale jak bylo zmíněno, rozdíl mezi T_{700} (30 °C) a T_{700} (90 °C) by měl být ideálně pro komerční využití co nejmenší. Navíc maximální hodnota transmittance ve viditelné oblasti v této práci prezentovaných vrstev je blíže vlnové délce 550 nm, na kterou má lidské oko nejvyšší citlivost. Z toho důvodu by byl rozdíl ve vypočítaných hodnotách T_{lum} nižší. Relativně nízké hodnoty T_{lum} lze

do budoucna zvýšit například pomocí deponování vrstev s menší tloušťkou – viz Beer-Lambertův zákon, nebo dopováním vrstev atomy Mg.



Obr. 29: Závislost transmittance na vlnové délce záření, převzato z práce Fortiera et al. [59].

Pro hodnoty T_{2500} (30 °C) uvádějí autoři hodnotu přibližně 73 % a pro T_{2500} (90 °C) hodnotu přibližně 12 %, tedy rozdíl $\Delta T_{2500} = 61$ %. To je opět hodnota vyšší než výsledky dosažené v této diplomové práci. Autoři použili RF předpětí na substrátu, tudíž mohli efektivněji kontrolovat strukturu rostoucí vrstvy a tím dosáhnout lepšího výsledku. Nicméně, jak již bylo zmíněno, cílem této diplomové práce bylo vyhnout se nutnosti použít RF předpětí na substrátu z důvodu technologických a ekonomických překážek spojených s tímto procesem. Velkou výhodnou vrstev připravených v rámci této diplomové práce je velmi nízká hodnota transmittance T_{2500} při teplotách nad T_{tr} (přibližně 5-7 %) neboli nižší propustnost tepelného záření pod přechodovou teplotou T_{tr} . To jsou hodnoty nižší, než uvádí Fortier et al. [59] a nastiňuje to příslib do budoucna, kdy bude možné díky takto nízké hodnotě T_{2500} (25 °C) snížit tloušťku vrstev a tím tak dosáhnout zvýšení ΔT_{2500} a zachovat nízkou hodnotu T_{2500} (90 °C) pro „smart windows“ aplikace.

Nejlepší výsledek vrstev připravených za teploty 300 °C, kterého dosáhli Aijaz et al. [65] nabýval hodnot T_{630} (20 °C) i T_{630} (90 °C) přibližně 40 % pro vrstvy tloušťky 89 nm. Hodnota T_{2500} (20 °C) byla přibližně 40 % a T_{2500} (90 °C) přibližně 15 %. Rozdíl těchto hodnot je tedy $\Delta T_{2500} = 25$ %. Je tedy patrné, že ve viditelné oblasti bylo v této diplomové práci dosaženo obdobných výsledků jako v práci Aijaze et al. [65] a

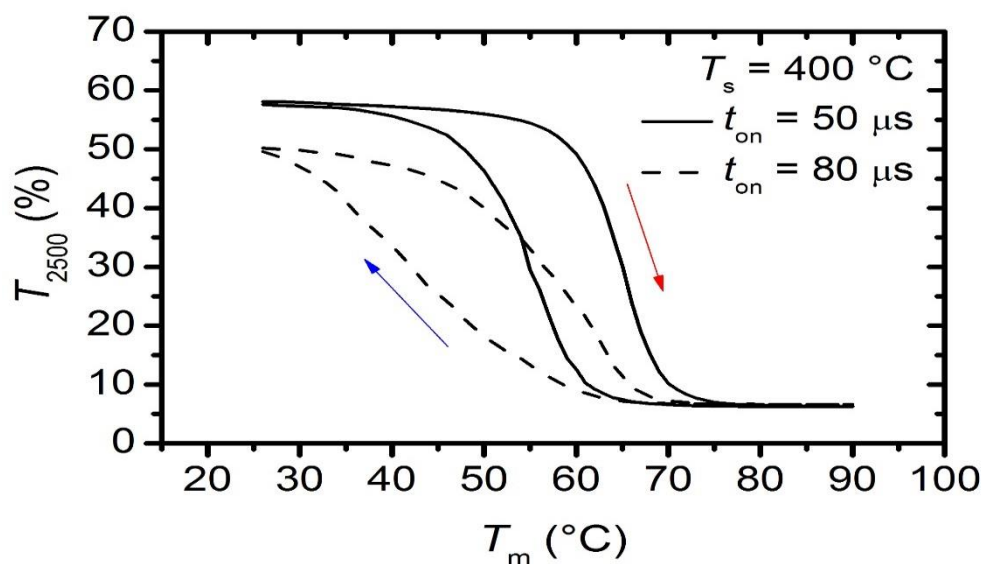
v infračervené oblasti bylo dosaženo výrazně lepších výsledků navzdory faktu, že autoři [65] využili před depozicí techniku tzv. „seed layer“, kdy na očištěný substrát deponovali vrstvu vodivého oxidu ITO. Tato vrstva umožnila použít na substrát DC předpětí a řídit tak efektivněji strukturu vrstev a zároveň zaručila částečně epitaxní růst VO₂ na ITO vlivem podobnosti mřížkových parametrů obou materiálů. Autoři tedy odstranili překážku v podobě RF předpětí substrátu, ale depozice „seed layer“ vrstev je také nežádoucí pro průmyslovou výrobu a navíc zatím nepřináší požadované výsledky.

Autoři [59] ani [65] neuvádějí hodnoty T_{sol} , ΔT_{sol} a T_{lum} , jejichž výpočet byl představen v kapitole 2.5.4 a jejichž hodnoty byly identifikovány jako vhodný porovnávací parametr pro komerční využitelnost vrstev jako povlaků na „smart windows“. Jak vyplývá z integrálního vztahu (4), veličina T_{sol} vypovídá o spektrální závislosti záření, které v reálných podmínkách dopadá na vrstvu po průchodu atmosférou. Hodnota T_{sol} tedy značí, jak je materiál efektivně transparentní pro reálnou intenzitu spektra vlnových délek slunečního záření. Obdobně T_{lum} vypovídá o transparentnosti materiálu pro vlnové délky odpovídající spektrální citlivosti lidského oka. Zmíněné hodnoty jsou pro vzorky uvedené v této práci prezentovány v Tab. 3. Odhadem lze usoudit, že vrstvy připravené Fortierem et al. [59] budou dosahovat velmi obdobných hodnot T_{lum} a nepatrně vyšších hodnot T_{sol} (pro obě teploty T_{m}) a ΔT_{sol} . U vrstev připravených Aijazem et al. [65] je hodnota T_{lum} velmi podobná výsledkům této diplomové práce a hodnota ΔT_{sol} je nižší než hodnota uvedená v této práci. Tato hodnota stále nedosahuje požadované hodnoty alespoň 10 %, což je kritérium pro komerční využití vrstev.

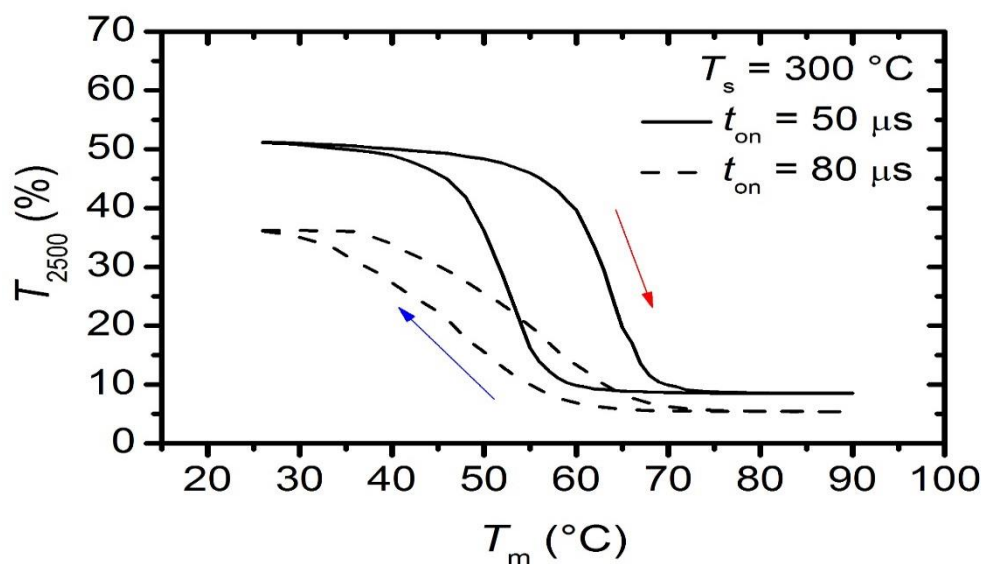
Tab. 3: Vypočtené hodnoty T_{sol} , ΔT_{sol} a T_{lum} .

vzorek	T_{sol} (25 °C), (%)	T_{sol} (90 °C), (%)	ΔT_{sol} (%)	T_{lum} (25 °C), (%)	T_{lum} (90 °C), (%)
400°C, 50 μs	25,9	21,1	4,8	31,1	27,2
400°C, 80 μs	24,8	21,0	3,8	29,9	27,0
300°C, 50 μs	26,4	21,9	4,5	31,7	28,9
300°C, 80 μs	24,2	20,7	3,5	29,7	27,4

Z důvodu získání lepších informací o průběhu termochromického chování vrstev v infračervené oblasti bylo provedeno měření hysterezní křivky závislosti transmittance při vlnové délce 2500 nm (T_{2500}) na měřené teplotě T_m . Naměřené závislosti jsou znázorněny na Obr. 30 a 31.



Obr. 30: Hysterezní křivka závislosti transmittance vrstvy při vlnové délce 2500 nm, T_{2500} , na teplotě T_m .

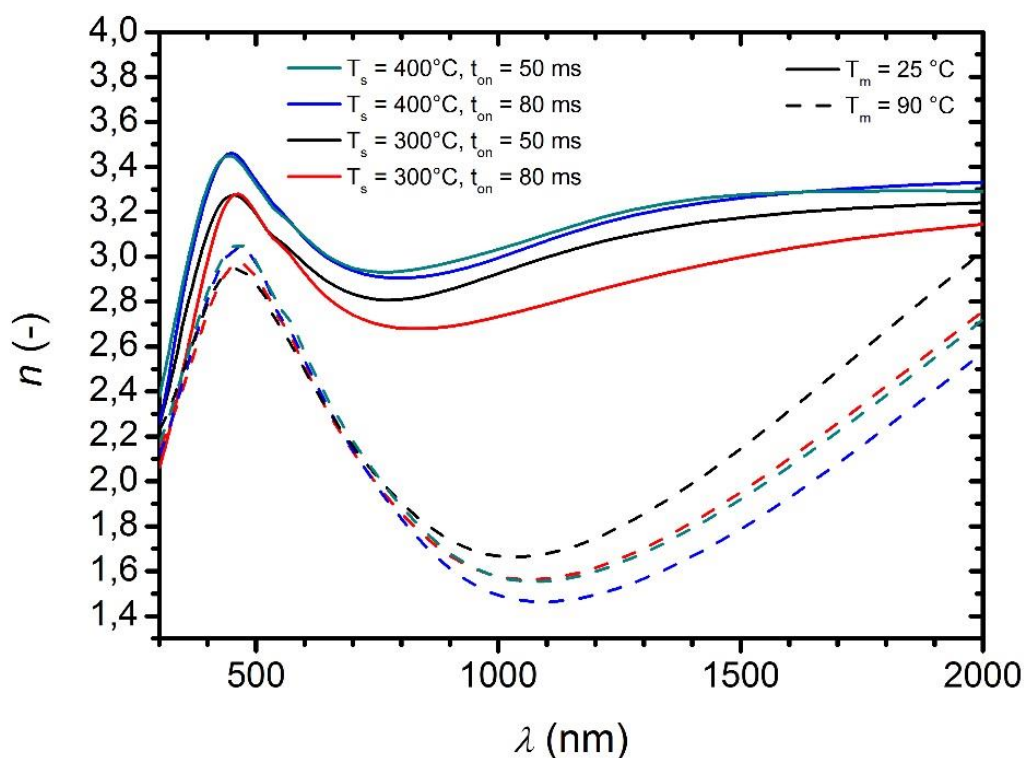


Obr. 31: Hysterezní křivka závislosti transmittance vrstvy při vlnové délce 2500 nm, T_{2500} , na teplotě T_m .

Na Obr. 30 a 31 lze pozorovat, že všechny čtyři prezentované vrstvy vykazují hysterezní chování transmitance T_{2500} . Hysterezní chování je v případě vrstev prezentovaných v této práci plně reverzibilní proces. Plnou čarou jsou značeny hysterezní křivky vrstev s $t_{on} = 50 \mu s$ a čárkovaně vrstvy s $t_{on} = 80 \mu s$. Červenou šipkou je naznačen ohřev vzorků z teploty $T_m = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ na teplotu $T_m = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ a modrou šipkou chlazení vzorků zpět na pokojovou teplotu. Porovnáním tvarů hysterezních křivek lze říci, že pro vzorky s délkou pulzu $50 \mu s$ dochází k hystereznímu chování v užším rozmezí teplot, fázový přechod je strmější. Dále je znatelné, že tvar hysterezní křivky pro délku pulzu $50 \mu s$ není příliš závislý na teplotě substrátu při depozici T_s . Jedná se o velmi dobrý výsledek, který potvrzuje, že prakticky stejného termochromického chování vrstev je možné dosáhnout i při snížené teplotě substrátu při depozici $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Odlišný tvar hysterezních křivek vzorků s rozdílnou délkou pulzu lze opět přisoudit rozdílné stechiometrii vrstev. Širší tvar hysterezních křivek vrstev s $t_{on} = 80 \mu s$ je dán jejich kovovějším charakterem a způsobuje snížení přechodové teploty T_{tr} ve srovnání s vrstvami s $t_{on} = 50 \mu s$, navíc změna probíhá ve větším teplotním intervalu. Tato veličina bude prozkoumána v kapitole 5.6.

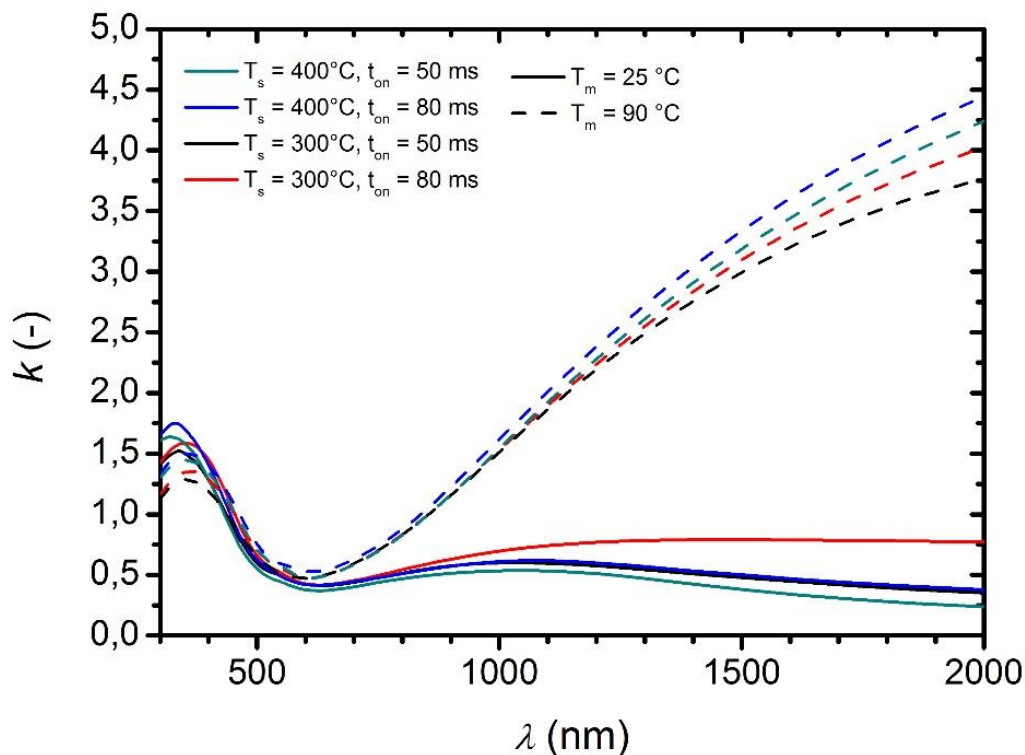
5.4.2 Spektroskopická elipsometrie

Měření vrstev pomocí spektroskopické elipsometrie bylo provedeno za účelem určení jejich optických vlastností a s tímto cílem byly stanoveny hodnoty optických konstant. Na Obr. 32 je znázorněna spektrální závislost indexu lomu n pro všechny čtyři prezentované vrstvy změřená při teplotách $T_m = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $T_m = 90 \text{ }^\circ\text{C}$. Z grafu je patrné termochromické chování všech vrstev, kdy průběh indexu lomu je odlišný pro tyto dvě teploty. Pro vlnové délky viditelného spektra nabývá n svého lokálního maxima s hodnotami přibližně 3,2-3,4 pro $T_m = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ a 2,9-3,0 pro $T_m = 90 \text{ }^\circ\text{C}$. Pro komerční využití termochromického materiálu je žádoucí co nejmenší změna n ve viditelné oblasti z důvodu neměnné hodnoty interferenčního maxima při změně teploty T_m . Barva vrstvy tak po přechodu přes T_{tr} zůstane stejná. V intervalu $\lambda = 700\text{-}2000 \text{ nm}$ s rostoucí vlnovou délkou λ pozvolna roste i hodnota n . Při zvýšení teploty měření na $T_m = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ dochází k poklesu hodnot n pro všechny vlnové délky. Nejvýraznější pokles je registrován okolo vlnové délky $\lambda = 1100 \text{ nm}$. Toto chování je v přímém souhlasu s výsledky Fortiera et al. [59] (viz Obr. 15).



Obr. 32: Závislost indexu lomu n na vlnové délce záření λ , určená pomocí spektroskopické elipsometrie pro čtyři zkoumané vrstvy.

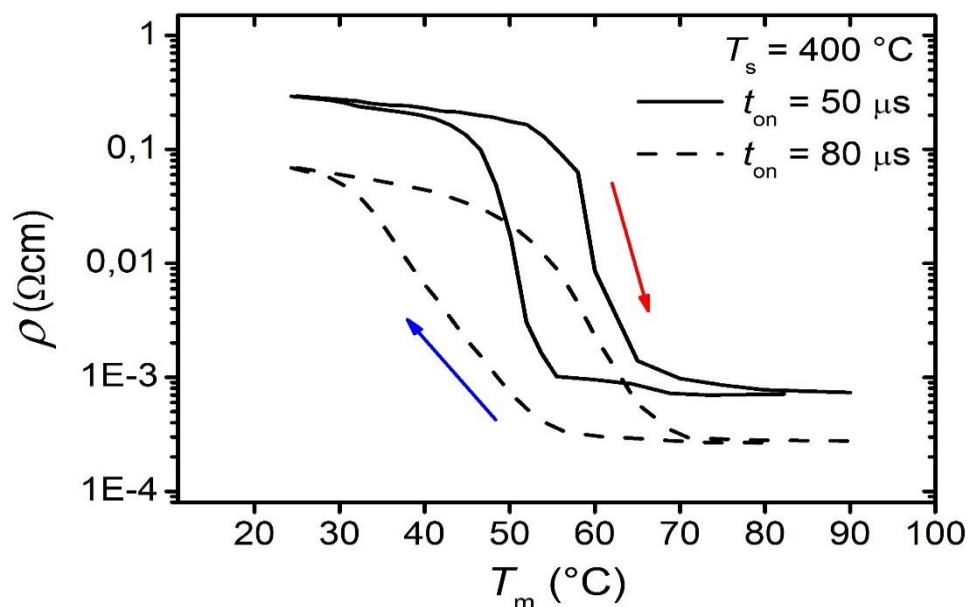
Obdobná shoda s Fortierem et al. [59] platí i pro průběh extinkčního koeficientu k , který je znázorněn na Obr. 33. Hodnoty k pro oblast kolem $\lambda = 600$ nm nabývají hodnot $k < 0,5$. Takto nízké hodnoty korespondují s dobrou transparentností vrstev ve viditelné oblasti a jsou patrné pro $T_m = 25$ °C i $T_m = 90$ °C. Pro vyšší hodnoty vlnové délky se hodnoty k příliš nemění pro $T_m = 25$ °C, naopak pro $T_m = 90$ °C dochází k výraznému nárůstu hodnot k pro vlnové délky v infračerveném spektru. Tento nárůst je ve shodě s nižší transmitancí vrstev při $T_m = 90$ °C v infračervené oblasti. Porovnáním hodnoty $k_{2000} = 4,5$ (extinkční koeficient při vlnové délce $\lambda = 2000$ nm) s hodnotami téže veličiny $k_{2000} = 3,5$ prezentovanými v práci Fortier et al. [59] dostáváme vysvětlení, proč vrstvy připravené v rámci této diplomové práce vykazují tak nízké hodnoty T_{2000} (90°C), které jsou důležité pro odfiltrování tepelného infračerveného záření. Vyšší hodnota k je slibným předpokladem do budoucna, kdy zvýšením T_{2500} při teplotě $T_m = 25$ °C (například dopováním Mg, nebo snížením tloušťky) bude možné zvýšit hodnotu ΔT_{2500} a tím i ΔT_{sol} na hodnoty, které budou lépe vyhovovat požadavkům komerční praxe.



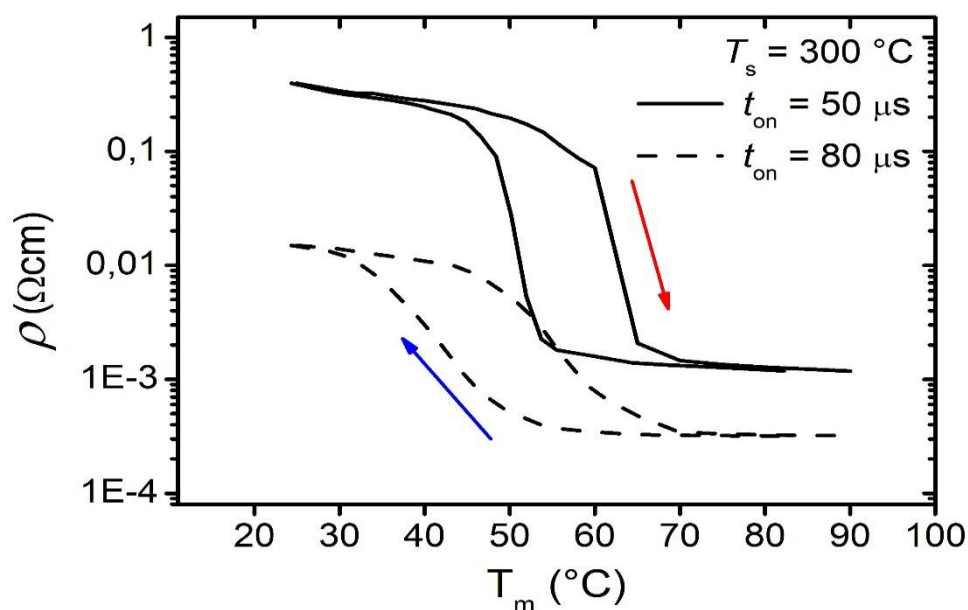
Obr. 33: Závislost extinkčního koeficientu k na vlnové délce záření λ , určená pomocí spektroskopické elipsometrie pro čtyři zkoumané vrstvy.

5.5 Rezistivita vrstev

Za účelem lepšího porovnání získaných optických vlastností bylo navíc provedeno měření vodivosti vrstvy pomocí čtyřbodové metody. Výstupem měření je hysterezní křivka závislosti rezistivity ρ na měřící teplotě T_m . Výsledky tohoto měření jsou znázorněny na Obr. 34 a 35. Porovnáním tvaru hysterezních křivek dostáváme velmi podobné průběhy jako u měření hysterezní křivky transmittance včetně rozdílů pro různé délky napěťového pulzu t_{on} . Termochromické chování vrstev určené z hysterezní křivky transmittance je potvrzeno také hysterezním chováním rezistivity, protože optické vlastnosti vrstev úzce souvisí s vlastnostmi elektrickými. Transmittanci vrstev v infračervené oblasti udává koncentrace volných nosičů náboje, proto vrstvy s nižšími hodnotami transmittance v oblasti infračerveného záření také vykazují nižší hodnoty rezistivity ρ . Měření probíhalo ohřevem z teploty měření $T_m = 25\text{ °C}$ na teplotu $T_m = 90\text{ °C}$ a následným chlazením zpět na teplotu $T_m = 25\text{ °C}$.



Obr. 34: Hysterezní křivka závislosti rezistivity vrstvy ρ na teplotě T_m .



Obr. 35: Hysterezní křivka závislosti rezistivity vrstvy ρ na teplotě T_m .

V Tab. 4 jsou uvedeny hodnoty rezistivity jednotlivých vrstev $\rho(25\text{ }^\circ\text{C})$ a $\rho(90\text{ }^\circ\text{C})$ měřených při teplotě T_m 25 a 90 °C. Při ohřevu vzorku docházelo k plynulému poklesu rezistivity, což potvrzuje předpoklad změny mřížky materiálu z polovodičové monoklinické mřížky do kovové tetragonální mřížky.

Vypovídajícím údajem o velikosti této změny je poměr rezistivity při teplotě $T_m = 25\text{ °C}$ a při teplotě $T_m = 90\text{ °C}$ označený jako $\rho(25\text{ °C})/\rho(90\text{ °C})$. Ten dosahuje hodnot až přibližně 415. Dále je patrné, že hodnoty $\rho(25\text{ °C})/\rho(90\text{ °C})$ jsou vyšší pro vrstvy deponované při teplotě substrátu $T_s = 400\text{ °C}$. Avšak to, že vrstvy připravené při nižší teplotě také vykazují termochromické chování, je považováno za nejzajímavější výsledek. Hodnota poměru $\rho(25\text{ °C})/\rho(90\text{ °C})$ pro vrstvu připravenou při $T_s = 300\text{ °C}$ a $t_{on} = 80\text{ }\mu\text{s}$ je poměrně malá, což je dáno nižší stechiometrií a tudíž kovovějším charakterem vrstvy. Stejným argumentem lze vysvětlit pokles celé hysterezní křivky vrstev připravených při $t_{on} = 80\text{ }\mu\text{s}$ do nižších hodnot rezistivity. Lze pozorovat, že poměr $\rho(25\text{ °C})/\rho(90\text{ °C})$ dosahuje vyšších hodnot pro vrstvy připravené při $t_{on} = 50\text{ }\mu\text{s}$, což opět potvrzuje lepší stechiometrii těchto vrstev a tím výraznější změnu v elektrických vlastnostech.

Tab. 4: Elektrická rezistivita vrstev měřená čtyřbodovou metodou. Hodnoty $\rho(x\text{ °C})$ značí rezistivitu při teplotě $T_m = x\text{ °C}$.

vzorek	$\rho(25\text{ °C})$, (Ωcm)	$\rho(90\text{ °C})$, (Ωcm)	$\rho(25\text{ °C})/\rho(90\text{ °C})$, (-)
400°C, 50 μs	2,94E-01	7,09E-04	414,9
400°C, 80 μs	6,89E-02	2,64E-04	260,5
300°C, 50 μs	3,96E-01	1,18E-03	335,5
300°C, 80 μs	1,50E-02	3,18E-04	47,0

Porovnání hodnot poměru $\rho(25\text{ °C})/\rho(90\text{ °C})$ s pracemi [59] a [65] není možné, protože autoři neprovedli měření rezistivity svých vrstev. Pro srovnání je však možné uvést práci Soltaniho et al. [32], ve které autoři uvádějí rezistivity vrstev VO_2 deponovaných na Al_2O_3 připravených reaktivní pulzní laserovou depozicí. Pro tyto vrstvy platila změna rezistivity s teplotou přibližně o dva řády a poměr $\rho(25\text{ °C})/\rho(90\text{ °C})$ dosahoval přibližně hodnot 150-200. Problematikou rezistivity vrstev VO_2 se zabývali také Lee et al. [67]. Jejich vrstvy připravené pulzní laserovou depozicí dosahovaly hodnot $\rho(25\text{ °C})/\rho(90\text{ °C})$ přibližně 700, ale pouze u vrstev žíhaných na teploty vyšší než 300 °C po dobu 10 minut. Kato et al. [68] ve své práci připravili pomocí RF magnetronového naprašování vrstvy VO_2 na skleněném substrátu s ZnO „seed layer“ vrstvou. Termochromické chování vykazovaly pouze vrstvy

s tloušťkou 390 nm a větší. Hodnoty $\rho(25\text{ °C})/\rho(90\text{ °C})$ těchto vrstev se pohybovaly v rozmezí 10-100, ale značná tloušťka minimalizovala jejich optickou transparentnost. Srovnáním těchto poznatků lze říci, že při volbě vhodných podmínek lze HiPIMS depozicí bez nutnosti žíhání dosáhnout kvalitativně obdobných nebo lepších výsledků co se týče rezistivity vrstev.

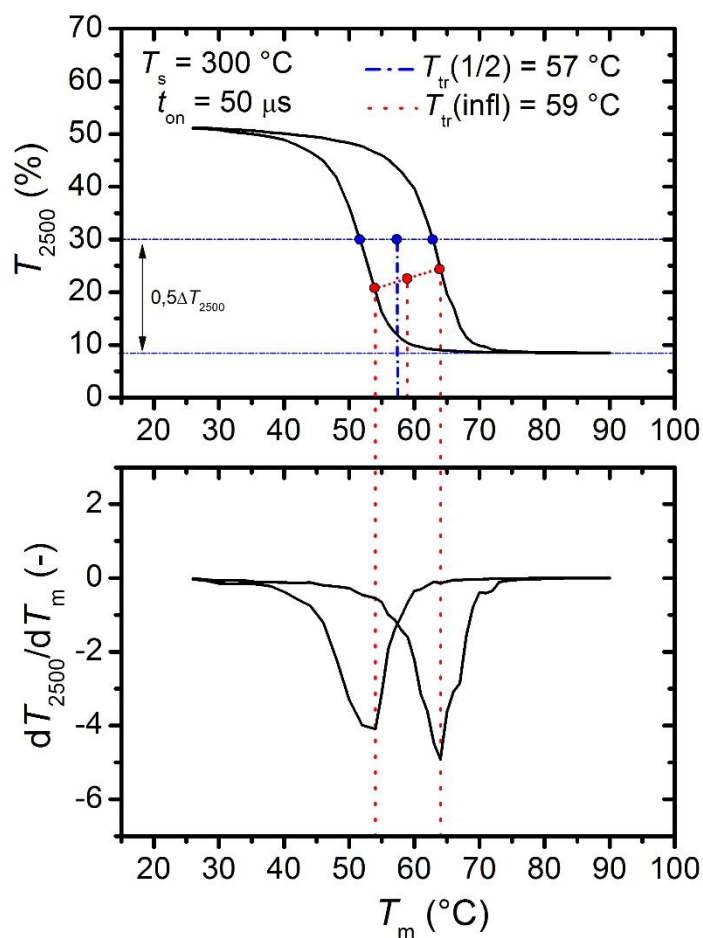
5.6 Určení přechodové teploty

Hysterezní křivky zmíněné v kapitole 5.4 a 5.5 mohou být použity k určení přechodové teploty T_{tr} pomocí nalezení jejich středu. Z grafů hysterezních křivek (Obr. 30, 31, 34 a 35) lze pozorovat, že střed hysterezní křivky, a tedy předpokládaná přechodová teplota T_{tr} , je nižší než 68 °C platných pro objemový materiál. Pro určení přechodové teploty z tvaru hysterezních křivek byly využity dva přístupy používané v odborné literatuře. Oba přístupy jsou schematicky znázorněny na Obr. 36 pro hysterezní křivku transmitance. Níže popsané postupy byly aplikovány i na hysterezní křivky rezistivity.

První přístup spočívá v nalezení minimální a maximální hodnoty hysterezní křivky a jejich průměrováním je získána střední hodnota (na obrázku $0,5 \Delta T_{2500}$). Pro tuto střední hodnotu veličiny (transmitance nebo rezistivity) jsou nalezeny odpovídající teploty a jejich zprůměrováním je určena přechodová teplota označená jako $T_{tr}(1/2)$. Tento postup je na Obr. 36 znázorněn modrými vodíci čarami.

Druhým přístupem je provedení derivace obou částí hysterezní křivky – ohřevu i chlazení, čímž jsou získány křivky popisující konvexnost či konkávnost hysterezní křivky. Tyto křivky jsou znázorněny ve spodní části Obr. 36. Nalezením minim křivek vzniklých derivací jsou určeny inflexní body hysterezní křivky. Zprůměrováním obou inflexních bodů je určena přechodová teplota označená jako $T_{tr}(infl)$. Tento způsob určení přechodové teploty je na obrázku označen červenými vodíci čarami.

Přechodové teploty všech prezentovaných vzorků jsou přehledně uvedeny v Tab. 4. Tabulka obsahuje hodnoty přechodových teplot pro oba způsoby jejich určení a pro oba typy hysterezních křivek – jak transmitance, tak rezistivity.



Obr. 36: Znázornění dvou principů určení přechodové teploty T_{tr} z hysterezních křivek.

Tab. 5: Přechodové teploty vrstev VO_2 stanovené z hysterezních křivek. $T_{tr}(1/2)$ značí přechodovou teplotu určenou nalezením $0,5\Delta T_{2500}$, $T_{tr}(infl)$ značí přechodovou teplotu určenou pomocí inflexních bodů.

vzorek	z hystereze T_{2500}		z hystereze ρ	
	$T_{tr}(1/2)$, ($^\circ\text{C}$)	$T_{tr}(infl)$, ($^\circ\text{C}$)	$T_{tr}(1/2)$, ($^\circ\text{C}$)	$T_{tr}(infl)$, ($^\circ\text{C}$)
400 $^\circ\text{C}$, 50 μs	60	60	57	58
400 $^\circ\text{C}$, 80 μs	50	53	51	50
300 $^\circ\text{C}$, 50 μs	57	59	59	61
300 $^\circ\text{C}$, 80 μs	50	52	50	51

Z hodnot v Tab. 4 lze usoudit, že přechodové teploty všech vrstev jsou nižší než 68 °C platných pro objemový materiál. Tento pokles přechodové teploty oproti objemovému materiálu lze vysvětlit větším tokem iontů na substrát během HiPIMS depozice. Ten způsobuje růst více densifikovaných vrstev a vnesení vnitřního pnutí, které má na přechodovou teplotu nezanedbatelný vliv [31]. T_{tr} je ovlivněna také velikostí zrn, ta jsou v případě tenkých vrstev vytvořených pomocí HiPIMS depozice obecně menší než v případě objemového VO₂ [31]. Dále je možné pozorovat, že rozdíl přechodových teplot není příliš odlišný pro dva různé způsoby jejich určení. Z tabulky je patrné, že teplota substrátu při depozici T_s nemá na hodnotu přechodové teploty T_{tr} výrazný vliv. Naopak je potvrzen vliv délky napěťového pulzu t_{on} na hodnotu T_{tr} , což bylo patrné již z tvaru hysterezních křivek. Vrstvy připravené při $t_{on} = 80 \mu s$ díky pozvolnější fázové přeměně vykazovaly nižší hodnoty T_{tr} . Toto chování je pravděpodobně způsobeno horší stechiometrií, nižším stupněm krystalinity a menší velikostí jednotlivých zrn ve struktuře vrstev připravených při $t_{on} = 80 \mu s$. Klimov et al. [69] ve své práci uvádí, že nejefektivnější a nejostřejší přechod mezi fázemi VO₂ je dosažen pro monokrystal či pro hrubozrnný materiál. Jako výrazný faktor, který má vliv na rozmezí přechodových teplot je uveden stupeň krystalinity materiálu, čím vyšší je, tím ostřeji nastává fázový přechod v celém materiálu.

Ze všech hodnot T_{tr} získaných z obou veličin (transmitance, rezistivita) oběma způsoby stanovení vychází, že T_{tr} vrstev deponovaných při $t_{on} = 50 \mu s$ byly v rozmezí 57-60 °C a T_{tr} vrstev deponovaných při $t_{on} = 80 \mu s$ se nacházely v intervalu 50-53 °C. Vzhledem k tomu, že fázová přeměna materiálu neprobíhá při jedné konkrétní hodnotě T_{tr} , jsou tyto intervaly postačující pro odhad přechodové teploty. Samotné zjištění, že pouhou změnou parametrů depozice lze měnit přechodovou teplotu T_{tr} i bez použití dopování vrstvy je velmi přínosné.

Fortier et al. [59] určili hodnotu T_{tr} pro jejich vrstvy s tloušťkou 75 a 185 nm z hysterezní křivky transmitance metodou nalezení hodnoty $0,5 \Delta T_{2500}$. Pro vrstvu tloušťky 75 nm byla $T_{tr} = 63 \text{ °C}$ a pro vrstvu tloušťky 185 nm byla $T_{tr} = 50 \text{ °C}$, nicméně transmitance 185 nm tlusté vrstvy byla velmi nízká v celém měřeném teplotním rozsahu T_m . V obou případech se tedy podařilo snížit přechodovou teplotu oproti teplotě objemového materiálu. Jako důvod výrazného poklesu T_{tr} vrstvy s tloušťkou 185 nm

uvádějí autoři vliv vnitřního pnutí vneseného do vrstvy. To je u vrstev připravených HiPIMS depozicemi často značné, což je dáno mimo jiné větším tokem energetických částic na substrát. V případě práce Fortiera et al. [59] je pnutí navíc výrazně podpořeno RF předpětím na substrátu. Závěrem lze tedy usoudit, že snížení přechodové teploty T_{tr} u vrstev prezentovaných v této diplomové práci, je obdobné jako v práci [59]. Pomocí řídicího systému bylo možné efektivněji využít výhod HiPIMS depozice a snížit tak teplotu T_{tr} bez využití RF předpětí na substrátu či dopantů.

6 Závěr

Diplomová práce měla čtyři hlavní cíle shrnuté v kapitole 3. Prvním cílem práce bylo seznámit se s problematikou a současným stavem vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování a shrnout problematiku termochromických vrstev VO₂. Tento cíl byl splněn v kapitole 2, kde bylo rozebráno vysokovýkonové pulzní reaktivní magnetronové naprašování (HiPIMS) včetně známých problémů provázejících tento typ depozic. Dále byla shrnuta problematika termochromického chování VO₂ zaměřená na chování tenkých vrstev tohoto materiálu. Byly zmíněny základní problémy provázející depozice tenkých vrstev VO₂ a uvedeny snahy o jejich eliminaci. Závěrem bylo představeno řešení některých problémů pomocí HiPIMS depozice.

Splnění druhého cíle - seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu a analýzu tenkých vrstev - bylo dosaženo společně s třetím cílem - provést pod dohledem přípravu vybraných sérií vrstev a jejich charakterizaci. Cíl byl splněn aktivní účastí na depozicích, následovanou samostatnou přípravou vrstev VO₂ pomocí depozičních zařízení a dále provedením a vyhodnocením analytických metod s cílem diagnostikovat stěžejní vlastnosti vzniklých vrstev a procesů jejich přípravy. Popis experimentálního zařízení a zařízení pro analýzu vlastností vrstev je uveden v kapitole 4.

Čtvrtým cílem bylo kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry magnetronového výboje a vlastnostmi připravených vrstev. Tento cíl byl splněn v kapitole 5, kde byly prezentovány parametry provedených depozic a výbojové charakteristiky společně s detailním rozбором procesů probíhajících ve výboji. Dále jsou v této kapitole prezentovány strukturní vlastnosti deponovaných vrstev určené pomocí XRD a je popsána jejich spojitost s výbojovými parametry. Optické vlastnosti vrstev byly analyzovány měřením transmitance spektrofotometrií a optických konstant spektroskopickou elipsometrií. Vyhodnocené výsledky byly porovnány s požadovaným termochromickým chováním vrstev. Bylo zjištěno, že dominantní vliv na vlastnosti i strukturu vrstev měla délka napěťového pulzu.

Nad rámec cílů této diplomové práce byla prozkoumána možnost vytvořit termochromické vrstvy VO₂ při nižších depozičních teplotách, než je obecně prezentováno v odborné literatuře. Dosaženo tak bylo pomocí unikátního řídicího systému, který byl vyvinut na KFY ZČU za účelem stabilizovat reaktivní HiPIMS depozice. Využitím tohoto řídicího systému bylo možné minimalizovat nevýhody reaktivního HiPIMS naprašování a naopak využít jeho výhod jako je vysoký stupeň ionizace, vysoký tok nabitých energetických částic na substrát a vysoká hustota rozprášených částic. Právě díky značnému toku energetických částic na substrát je možné dodat energii nutnou pro tvorbu krystalických struktur pomocí kinetické energie dopadajících částic. Tím odpadá nutnost dodávat energii tepelně vysokým ohřevem substrátu nebo dodatečně pomocí předpětí na substrátu či žiháním po depozici.

Výše zmíněné skutečnosti umožnily vytvořit termochromické vrstvy VO₂ s vlastnostmi srovnatelnými s odbornou literaturou. Vytvořeny byly plně stechiometrické vrstvy VO₂ při depoziční teplotě 300 °C bez RF předpětí na substrátu - ten byl na plovoucím potenciálu, bez nutnosti žihání vrstev po depozici a bez využití techniky „seed layer“. Vytvoření vrstev, bez alespoň jednoho ze zmíněných omezení, dosud nebylo pomocí reaktivní HiPIMS depozice dosaženo. Tím byly odstraněny zmiňované významné překážky pro aplikaci těchto vrstev v průmyslové praxi. To je klíčové pro depozici na velkoplošná tabulová skla určená do oken budov či na teplotně citlivé polymerní substráty. Dalším úspěchem je snížení přechodové teploty T_{tr} bez použití dopantů o přibližně 10-15 °C.

Tato práce může sloužit jako materiál pro budoucí výzkum termochromických vrstev VO₂ na KFY ZČU nebo na jiných pracovištích. Do budoucna zde vyvstává možnost využití dopantů, zmíněných v teoretické části práce, pro snížení přechodové teploty T_{tr} a zlepšení hodnot T_{lum} . Dalším zajímavým postupem může být snaha o depozici vrstev VO₂ na flexibilní substráty, jakým je například Kapton. Možnost zlepšení převážně optických vlastností pro různé aplikace představuje depozice na substráty monokrystalického nebo polykrystalického Al₂O₃.

7 Literatura

- [1] P. M. Martin. Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology. 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009. ISBN 9780815520313.
- [2] V. Sirotek, Plzeň, 20010. *Bakalářská práce*. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd.
- [3] Q. M. Wang, Se-Hun Kwon, Kwun Nam Hui, *Vacuum*, 89, 2013, 90-95.
- [4] E. Wallin, U. Helmersson, *Thin Solid Films*, 516 (18), 2008, 6398 – 6401.
- [5] M. Aiempnakit, T. Kubart, P. Larsson, K. Sarakinos, J. Jensen, U. Helmersson, *Thin Solid Films*, 519 (22), 2011, 7779 – 7784.
- [6] A. Okamoto, T. Serikawa, *Thin Solid Films*, 137, 1986, 143.
- [7] A. Anders, *Thin Solid Films*, 502, 2006, 22 – 28.
- [8] G. Este, W. D. Westwood, *Journal of Vacuum Science & Technology*, A6 3, 1845, 1988.
- [9] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, *Thin Solid Films*, 475 (1-2), 2005, 208-218.
- [10] P. Kelly, R. Arnell, *Vacuum*, 56 (3), 2000, 159 – 172.
- [11] A. Belkind, A. Freilich, R. Scholl, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 17, 1999, 1934.
- [12] H. Bartzsch, P. Frach, K. Goedicke, *Surface and Coatings Technology*, 132 (2-3), 2000, 244 – 250.
- [13] D. Lundin, K. Sarakinos, *Journal of Materials Research*, 27, 2012, 780-792.
- [14] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, T. Kozák, J. Kohout, *Vacuum*, 114, 2015, 131–141.
- [15] K. Sarakinos, D. Music, S. Mráz, M. Baben, K. Jiang, F. Nahif, A. Braun, C. Zilkens, S. Konstantinidis, F. Renaux, D. Cossement, F. Munnik, J. Schneider, *Journal of Applied Physics*, 108, 2010.
- [16] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, U. Helmersson, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 30, 2012.
- [17] V. Kouznetsov, K. Macak, J. M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, *Surface and Coatings Technology*, 122 (2-3), 1999, 290-293.
- [18] S. Konstantinidis, J. P. Dauchot, M. Ganciu, A. Ricard, M. Hecq, *Journal of Applied Physics*, 99, 2006.
- [19] D. Lundin, N. Brenning, D. Jädernäs, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, M. A. Raadu, U. Helmersson, *Plasma Sources Science and Technology*, 18, 2009.

- [20] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, J. T. Gudmundsson, *Thin Solid Films*, 513, 2006.
- [21] J. Alami, K. Sarakinos, F. Uslu, M. Wuttig, *Journal of Physics*, D42, 2009.
- [22] A. Anders, J. Andersson, A. Ehiasarian, *Journal of Applied Physics*, 102, 2007.
- [23] A. Anders, *Applied Physics Letters*, 92, 2008.
- [24] A. Anders, J. Čapek, M. Hála, L. Martinu, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45, 2012.
- [25] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, *Surface and Coatings Technology*, 204, 2010, 1661 – 1684.
- [26] T. Kubart, M. Aiempanakit, J. Andersson, T. Nyberg, S. Berg, U. Helmersson, *Surface and Coatings Technology*, 205, 2011, 303-306.
- [27] E. Wallin, U. Helmersson, *Thin Solid Films*, 516, 2008, 6398.
- [28] A. P. Ehiasarian, P. E. Hovsepian, L. Hultman, U. Helmersson, *Thin Solid Films*, 457, 2004, 270-277.
- [29] J. Lin, B. Wang, W. D. Sproul, Y. Ou, I. Dahan, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46, 2013.
- [30] UNEP, Buildings and Climate Change: Status, Challenges and Opportunities, United Nations Environment Programme, Paris, France, 2007.
- [31] S. Y. Li, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Thin Solid Films*, 10, 2012, 3823–3828.
- [32] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, *Applied Physics in the 21st Century*, 2, 2008.
- [33] P. Kiri, G. Hyett, R. Binions, *Adv. Mat. Lett.*, 1(2), 2010, 86-105.
- [34] J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4), 1971, 490.
- [35] M. E. A. Warwick, R. Binions, *Journal of Solid State Chemistry*, 214, 2014, 53–66.
- [36] C. Ko, S. Ramanathan, *J. Appl. Phys.*, 104, 2008.
- [37] F.J. Morin, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, 34.
- [38] V. Eyert, *Annalen der Physik*, 2002, 650-704.
- [39] J. M. Wu, L. B. Liou, *Journal of Materials Chemistry*, 21(14), 2011, 5499.
- [40] H. A. Wriedt, *Bulletin of alloy phase diagram*, 10 (3), 1989, 271–277.
- [41] N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 2009, 1685–1687.

- [42] S. Y. Li, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, 108, 2010.
- [43] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th edition Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999.
- [44] S. Y. Li, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, 109, 2011.
- [45] N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 2009.
- [46] E. W. Babkin, A. A. Charyev, A. P. Dolgarev, H. O. Urinov, *Thin Solid Films*, 150, 1987, 11.
- [47] J. C. Rakotoniaina, R. Mokrani-Tamellin, J. R. Gavarri, G. Vacquier, A. Casalot, G. Calvarin, *J. Solid State Chem.*, 103, 1993, 81.
- [48] L. Whittaker, C. Jaye, Z. Fu, D. A. Fischer, S. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 2009, 8884.
- [49] M. Nygren, M. Israelsson, *Mater. Res. Bull.*, 4, 1969, 881.
- [50] J. M. Reyes, G. F. Lynch, M. Sayer, S. L. McBride, T. S. Hutchinson, *J. Can. Ceram. Soc.*, 41, 1972, 69.
- [51] K.-D. Ufert, K. Steenbeck, E. Steinbeiss, *Krist. Tech.*, 12, 1977, 603.
- [52] M. Fukuma, S. Zembutsu, S. Miyazawa, *Appl. Opt.*, 22, 1983, 265.
- [53] M. A. Sobhan, R. T. Kivaisi, B. Stjerna, C. G. Granqvist, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, 44, 1996, 451.
- [54] W. Burkhardt, T. Christmann, B. K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, *Thin Solid Films*, 345, 1999, 229.
- [55] W. Burkhardt, T. Christmann, S. Franke, W. Kriegseis, D. Meister, B. K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, *Thin Solid Films*, 402, 2002, 226.
- [56] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, *J. Margot, Appl. Phys. Lett.*, 85, 2004, 1958.
- [57] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, D. Nikanpour, *J. Vac. Sci. Technol.*, 22, 2004, 859.
- [58] H. Kakiuchida, P. Jin, S. Nakao, M. Tazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 2007, 113–116.
- [59] J.-P. Fortier, B. Baloukas, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 125, 2014, 291–296.
- [60] P. Jin, K. Yoshimura, S. Tanemura, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 1997, 1113–1117.
- [61] F. C. Case, *J. Vac. Sci. Technol.*, 8, 1990, 1395–1398.

- [62] X.-B. Wei, Z.-M. Wu, X.-D. Xu, J.-J. Tang, W.-Z. Li, Y.-D. Jiang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 2008.
- [63] M. Tazawa, P. Jin, S. Tanemura, *Appl. Opt.*, 37, 1998, 1858–1861.
- [64] J. Blažek, Plzeň, 2009. *Diplomová práce*. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd.
- [65] A. Aijaz, Y. Ji, J. Montero, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, T. Kubart, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 149, 2016, 137-144.
- [66] J. Montero, Y.-X. Ji, S.-Y. Li, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *J. Vac. Sci. Technol.*, 33, 2015, 031805.
- [67] S. Lee, T. L. Meyer, S. Park, T. Egami, H. N. Lee, *Applied Physics Letters*, 105 (22), 2014.
- [68] K. Kato, P. K. Song, H. Odaka, Y. Shigesato, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 42 (10), 2003, 6523–6531.
- [69] V. Klimov, I. O. Timofeeva, S. D. Khanin, E. B. Shadrin, V. Ilinskii, F. Silva-Andrade, *Tech. Phys.*, 47, 2002, 1134–1139.