



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA A STRUKTUROVÁNÍ TENKÉ VRSTVY OXIDU VANADIČITÉHO PRO NANOFOTONIKU

FABRICATION AND STRUCTURING OF A THIN VANADIUM DIOXIDE LAYER FOR NANOPHOTONICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jiří Spousta

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Katarína Rovenská

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Jiří Spousta**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Katarína Rovenská**
Akademický rok: 2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Příprava a strukturování tenké vrstvy oxidu vanadičitého pro nanofotoniku

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Oxid vanadičitý (VO₂) podléhá při 67°C fázové přeměně z dielektrického do kovového stavu, díky čemuž je stále častěji využíván při návrhu laditelných metapovrchů. V současnosti je většina laditelných metapovrchů s VO₂ realizována užitím celistvé vrstvy VO₂ pokryté nano- nebo mikro-strukturami z různých kovů/dielektrik. Tato bakalářská práce se bude zabývat možnostmi strukturování samotné vrstvy oxidu vanadičitého, zejména pomocí reaktivního iontového leptání funkční vrstvy VO₂ nebo napařování VO₂ na předem strukturované povrchy a vytváření struktur metodou lift-off. Fázová přeměna vyrobených polí VO₂ nanostruktur bude ověřena užitím spektroskopických metod.

Cíle bakalářské práce:

1. Výroba tenké vrstvy oxidu vanadičitého a ověření její fázové přeměny.
2. Optimalizace výroby struktur z oxidu vanadičitého, charakterizace jejich morfologie.
3. Testování vlivu morfologie VO₂ struktur na jejich optické vlastnosti s ohledem na potenciální aplikace v nanofotonice.

Seznam doporučené literatury:

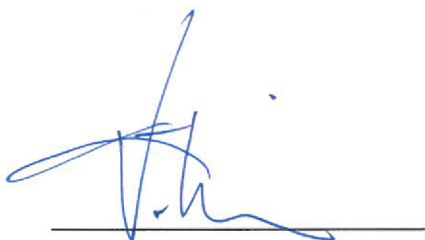
KEPIČ, P.; LIGMAJER, F.; HRTOŇ, M.; REN, H.; MENEZES, L.; MAIER, S.; ŠIKOLA, T., 2021: Optically Tunable Mie Resonance VO₂ Nanoantennas for Metasurfaces in the Visible. ACS PHOTONICS 8(4), p. 1048 - 10. Dostupné z: doi:10.1021/acsp Photonics.1c00222

LEE, T.-H.; EFREMOV, A. M.; HAM, Y.-H.; YUN, S. J.; MIN, N.-K.; HONG M.; KWON, K.-H., 2009: Etching characteristics and mechanism of vanadium dioxide in inductively coupled Cl₂/Ar plasma. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS 8(2), 021110. Dostupné z: doi: 10.1117/1.3100423

LIGMAJER, F., 2018: Advanced plasmonic materials for metasurfaces and photochemistry. Brno. Dizertační práce. VUT v Brně

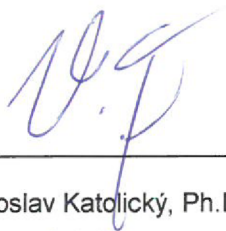
Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku.

V Brně, dne 2. 11. 2021



prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

L. S.

v z. 

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty



Abstrakt

Oxid vanadičitý je stále častěji používaný materiál pro výrobu laditelných metapovrchů díky své jednoduše dosažitelné fázové přeměně z nevodiče na kov nastávající okolo 67 °C. V této bakalářské práci jsme se zabývali optimalizací přípravy tenké vrstvy VO₂ získané dvěma depozičními metodami; napařováním elektronovým svazkem a iontově asistovaným napařováním. Vrstvy získané napařováním jsme dále pomocí elektronové litografie a leptání reaktivními ionty strukturovali a pozorovali vliv morfologie struktur na jejich optické vlastnosti. Fázovou přeměnu vyrobených vrstev a nanostruktur jsme ověřovali užitím spektroskopických metod, zejména pak měřením transmise vzorků v závislosti na teplotě. Pro iontově asistované napařování jsme zavedli nový proces získávání tenké vrstvy VO₂, který během depozice využívá žíhání in situ. U vrstev depozitovaných tímto novým procesem byla úspěšně prokázána fázová přeměna typická pro VO₂.

Summary

Vanadium dioxide is becoming frequently used in tunable metasurfaces, mainly due to its easily achievable insulator to metal phase-transition, occurring at around 67 °C. This thesis deals with the optimization of thin VO₂ layer fabrication process and specifically with e-beam evaporation and ion beam-assisted sputtering. The phase change of VO₂ layers was optically characterized – mostly, we measured the thermally-dependent transmissivity of our layers. In ion beam-assisted sputtering, we implemented a new process for yielding thin VO₂ layers which uses in situ annealing during the deposition. Layers fabricated with this newly implemented process demonstrate a clear phase transition typical for VO₂.

Klíčová slova

oxid vanadičitý, napařování elektronovým svazkem, iontově asistované napařování, PVD, metapovrch, EBL

Keywords

vanadium dioxide, e-beam evaporation, ion beam-assisted sputtering, PVD, metasurface, EBL

SPOUSTA, J. *Příprava a strukturování tenké vrstvy oxidu vanadičitého pro nanofotoniku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2022. 37 s. Vedoucí práce Ing. Katarína Rovenská.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Příprava a strukturování tenké vrstvy oxidu vanadičitého pro nanofotoniku“ vypracoval samostatně a s použitím uvedené literatury a pramenů.

Jiří Spousta

V první řadě bych rád poděkoval své vedoucí, Ing. Kataríně Rovenské, za její ochotu, vedení a veškeré předané teoretické i praktické poznatky. Neumím si představit, že bych s někým jiným prožíval všechny extrémy spojené s touto cestou. Mít vedoucí tak ochotnou, bezprostřední, disponující veškerými odbornými znalostmi, co si člověk může přát a tak přístupnou a výbornou kamarádku v jednom bylo opravdu to nejhezčí, co mě na bakalářském studiu potkalo.

Dále bych rád poděkoval Ing. Petru Báborovi, Ph.D., za zapůjčení PbN ohřevu, Ing. Zdeňku Nováčkovi, Ph.D., za veškerou pomoc s elektrotechnikou a výbornou práci s uzeměným šroubovákem, Ing. Petru Dvořákovi, Ph.D., za pondělní BeziFans a odborné připomínky a Didovi za dobře odvedenou práci na fréze.

V neposlední řadě bych rád poděkoval rodině a přátelům za veškerou podporu, zázemí, ochotu a nezištnou pomoc, které se mi po celou dobu studia dostávalo a dostává. Všem spolužákům děkuji za vytvoření příjemného ostrůvku pozitivní deviace.

Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Jiří Spousta

Obsah

Úvod	3
1 Teorie oxidu vanadičitého	5
1.1 Dielektrická funkce	5
1.1.1 Maxwellovy rovnice v látkovém prostředí	5
1.1.2 Drudeho model dielektrické funkce	6
1.1.3 Lorentzův model dielektrické funkce	7
1.2 Materiály s fázovou přeměnou	8
1.3 Laditelné metapovrchy	8
1.4 Fyzikální podstaty fázové přeměny oxidu vanadičitého	9
1.4.1 Mottův nevodič	10
1.4.2 Peierlsova distorze	11
2 Metody přípravy a optické charakterizace vzorků	13
2.1 Depozice tenkých vrstev VO ₂	13
2.1.1 Napařování pomocí elektronového svazku	13
2.1.2 Napařování asistujícím iontovým svazkem	15
2.1.3 Žíhání vrstev	17
2.2 Strukturování vrstev VO ₂	17
2.2.1 Elektronová litografie	18
2.2.2 Leptání reaktivními ionty	18
2.3 Spektroskopická elipsometrie	19
3 Výsledky	21
3.1 Optimalizace výroby a optická charakterizace vrstev VO ₂	21
3.1.1 Vrstvy získané napařováním	21
3.1.2 Vrstvy připravené iontově asistovaným napařováním.	26
3.2 Strukturování funkčních vrstev VO ₂	30
Závěr	31
Literatura	33
Seznam zkratk	37

Úvod

Vědní obor nanofotonika popisuje interakci mezi světlem a látkou v nanometrovém měřítku a umožňuje tak řadu technologických inovací. Mezi klíčová témata nanofotoniky patří mimo jiné i zmenšování optických prvků užitím tzv. metapovrchů [1]. Toto promyšlené strukturování povrchu (v rozměrech menších, než odpovídá difrakčnímu limitu světla) umožňuje dosáhnout nespojitosti ve fázi světla, které s povrchem interagovalo [2]. Vhodným návrhem metapovrchu lze v praxi získat libovolnou dvoudimenzionální optickou komponentu, například barevné filtry [3], metačočky [4], polarizační prvky [5] a jiné. Pro komplexnější ovlivnění světla v nanometrovém měřítku můžeme využít tzv. laditelného metapovrchu, tedy metapovrchu, který je i po tom, co byl vyroben, schopen řízeně měnit svou funkcionalitu [6]. Jedním z materiálů vhodných pro tvorbu laditelného metapovrchu je oxid vanadičitý. VO_2 vykazuje fázovou přeměnu při teplotě přibližně 67°C , kdy významným způsobem změní své elektrické a optické vlastnosti přechodem z nevodivé fáze ($T < 67^\circ\text{C}$) do fáze kovové ($T > 67^\circ\text{C}$) [7]. Laditelný metapovrch tedy můžeme získat vhodným strukturováním funkčních vrstev VO_2 . Získáme tak nanofotonickou komponentu s ostrým, tzv. digitálním, přepínáním vlastností elektromagnetické vlny.

V předkládané práci se věnujeme možnostem a optimalizaci výroby tenké vrstvy VO_2 s cílem přiblížit se k implementaci VO_2 do laditelného metapovrchu. V první kapitole popisujeme dielektrickou funkci, která charakterizuje odezvu materiálu na elektromagnetickou vlnu [8]. Dále popisujeme materiály, které díky fázové přeměně tuto odezvu mohou měnit (PCM, z angl. *Phase Change Material*). V následujícím textu se věnujeme popisu laditelných metapovrchů, které můžeme získat nanostrukturováním PCM vrstev. Závěr první kapitoly je věnován konkrétnímu zástupci PCM, oxidu vanadičitému, který je hlavním zájmem této bakalářské práce. Díky fyzikálním vlastnostem spojeným s fázovou přeměnou VO_2 pak ukazujeme, proč je právě VO_2 vhodným kandidátem pro výrobu laditelných metapovrchů.

Druhá kapitola je věnována metodám přípravy a optické charakterizace vzorků VO_2 . Nejprve představujeme dvě depoziční techniky z plynné fáze, napařování elektronovým svazkem a iontově asistované napařování; rovněž popisujeme přístroje, na kterých jsme prováděli depozice v rámci této bakalářské práce. Další odstavec popisuje oxidaci žíháním, kterou jsme využívali pro získání funkčních (vykazujících fázovou přeměnu) napařených vrstev VO_2 . Následně popisujeme techniky, kterými jsme z napařených funkčních vrstev VO_2 získávali nanostruktury; elektronovou litografii a leptání reaktivními ionty. Závěr druhé kapitoly se věnuje metodě pro optickou charakterizaci vrstev a přístroji Woollam-VASE v laboratořích CEITEC Nano, na kterém jsme toto měření prováděli.

Ve třetí kapitole představujeme dosažené výsledky této bakalářské práce. Nejprve popisujeme optimalizační proces růstu vrstev připravovaných napařováním a prezentujeme výsledky ověřování jejich funkčnosti. Dále ukazujeme změny, které jsme provedli v depoziční aparatuře „Kaufman“ v laboratoři 518 na ÚFI FSI VUT. Rovněž popisujeme vývoj depozičního procesu iontově asistovaného napařování s těmito změnami spojený. Díky tomuto vývoji jsme připravili funkční vrstvy VO₂ bez potřeby jejich následného žíhání.

1. Teorie oxidu vanadičitého

Tato kapitola pojednává o podstatných konceptech souvisejících s fyzikou VO₂. Nejdříve definujeme základní model pro popis optické odezvy látek – dielektrickou funkci. Dále uvádíme třídu materiálů s fázovou přeměnou, abychom lépe porozuměli potenciálu, který se skrývá v laditelných metapovrších. Závěrem kapitoly diskutujeme, proč se pro aplikace v tomto odvětví hodí právě oxid vanadičitý.

1.1 Dielektrická funkce

Dielektrická funkce popisuje odezvu materiálu na elektrické pole. V této kapitole si odvodíme její tvar pro dva modely pevné látky – pro kovy a nevodíče. O tzv. **Dru- deho** modelu, který je užitečný pro popsání odezvy kovů, pojednává část 1.1.2. Druhý, tzv. **Lorentzův** model, který je užitečný pro popsání odezvy nevodíčů, je zpracován v podkapitole 1.1.3. Obě tyto podkapitoly vychází z [9].

1.1.1 Maxwellovy rovnice v látkovém prostředí

Při hledání tvaru dielektrické funkce sáhneme, jak je v záležitostech elektřiny a magnetismu běžné, po Maxwellových rovnicích v látkovém prostředí. Tyto čtyři diferenciální rovnice popisují chování elektromagnetické vlny v látce a mají následující tvar:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_v, \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j}, \quad (1.4)$$

kde vektory \mathbf{E} a \mathbf{D} jsou elektrická intenzita a elektrická indukce a vektory \mathbf{B} a \mathbf{H} jsou magnetická indukce a magnetická intenzita. Dále ρ_v je objemová hustota volného elektrického náboje a \mathbf{j} je hustota proudů. Rovnice (1.1) resp. (1.2) nazýváme Gaussovým zákonem pro elektrické resp. magnetické pole. Rovnici (1.3) nazýváme Faradayovým zákonem elektromagnetické indukce, který popisuje vztah mezi elektrickou intenzitou a časovou změnou magnetické indukce. Poslední rovnici (1.4) nazýváme Ampérovým-Maxwellovým zákonem, který říká, jak je magnetická intenzita propojena s hustotou

proudů a časovou změnou elektrické indukce.

Vektorová pole \mathbf{D} a \mathbf{E} , respektive \mathbf{B} a \mathbf{H} , jsou spolu dále provázána polarizací \mathbf{P} , respektive magnetizací \mathbf{M} . Platí:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (1.5)$$

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}, \quad (1.6)$$

kde ε_0 je elektrická permitivita vakua a μ_0 je magnetická permeabilita vakua. Dále pro vektory polarizace, resp. magnetizace, platí vztahy odvozené přes lineární odezvu na vektor elektrické, resp. magnetické intenzity:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_E \mathbf{E}, \quad (1.7)$$

$$\mathbf{M} = \chi_M \mathbf{H}, \quad (1.8)$$

$$1 + \chi_E = \varepsilon_r, \quad (1.9)$$

$$1 + \chi_M = \mu_r, \quad (1.10)$$

kde χ_E , resp. χ_M , je elektrická, resp. magnetická, susceptibilita, ε_r je relativní permitivita a μ_r je relativní permeabilita látky.

Pro další úvahy již uvažujme, že látkové prostředí je lineární (tj. závislosti všech veličin jsou v prvních mocninách), izotropní (tj. závislosti veličin jsou ve všech směrech stejné) a nemagnetické (tj. $\mu_r = 1$). Rovnice (1.5) a (1.6) dky tomu můžeme přepsat takto:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}, \quad (1.11)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}. \quad (1.12)$$

Obecnější skutečností však je, že relativní permitivita látkového prostředí závisí na frekvenci dopadajícího elektromagnetického záření (to stejné v obecném případě platí i pro relativní permeabilitu, my jsme se však omezili na nemagnetické látkové prostředí). Zavádíme tedy $\varepsilon_r = \varepsilon(\omega)$, přičemž $\varepsilon(\omega)$ nazýváme **dielektrickou funkcí**. Různými modely dielektrické funkce se budeme zabývat v níže uvedených podkapitolách.

1.1.2 Drudeho model dielektrické funkce

Uvažujme plazmový model elektronového plynu. Takový model nazýváme Drudeho modelem. Ukažme, že Drudeho model je vhodný pro popis chování elektronů v kovu. Mějme plyn elektronů o koncentraci n , který se pohybuje vůči pevnému pozadí kladných iontů. Předpokládáme, že elektrony interagují a zpomalují se výhradně formou srážek. Dobu, po kterou se elektron nesrazí s jiným elektronem, nazýváme relaxační dobou. Převrácená hodnota relaxační doby je frekvence srážek elektronů, označme ji γ . Vektor polarizace \mathbf{P} systému elektronů (a jim odpovídajících jader) je dán vztahem:

$$\mathbf{P} = \frac{\sum_i \mathbf{p}_i}{V}, \quad (1.13)$$

kde \mathbf{p}_i jsou jednotlivé dipólové momenty, V je objem systému. Pro velikost polarizace systému dále platí:

$$P = nex, \quad (1.14)$$

kde n je hustota elektronů, e je elementární náboj a x je vychýlení elektronu od kladného jádra. Pokud takový plyn elektronů umístíme do vnějšího elektrického pole o intenzitě $E = E_0 \exp(-i\omega t)$, platí pohybová rovnice:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = -eE. \quad (1.15)$$

Předpokládáme-li řešení rovnice (1.15) ve tvaru: $x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$ (pozn.: x_0 je komplexní amplituda), získáme:

$$x(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} E(t). \quad (1.16)$$

Po dosazení vztahu pro vychýlku (1.16) do vztahu pro polarizaci systému elektronů (1.14) a porovnáním s výše odvozeným vztahem pro polarizaci (1.7) získáme dielektrickou funkci volného elektronového plynu:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (1.17)$$

kde jsme definovali tzv. plazmovou frekvenci $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$. Získáváme tak cenný vztah pro počítání odezvy kovů na elektromagnetické záření.

1.1.3 Lorentzův model dielektrické funkce

Koncem 19. století formuloval Hendrik Antoon Lorentz klasickou teorii optických vlastností pevných látek, ve které popsal chování elektronů a iontů hmoty pomocí modelu harmonických oscilátorů. Na hmotu se tedy nahlíží jako na hmotné body spojené harmonickými oscilátory, které můžeme ovlivňovat silami spojenými s elektromagnetickým polem. Výsledky modelu harmonických oscilátorů jsou překvapivě formálně totožné s výsledky, které získáme aplikací kvantové mechaniky (kvantová mechanika, jak je známo, řeší některé problémy klasickou teorií nevysvětlitelné). Lorentzův model pro dielektrickou funkci má tedy značnou výhodu, protože modely vycházející z klasické teorie jsou často pochopitelnější než ty, které vycházejí z kvantové mechaniky.

Uvažujme tedy o pohybu elektronu jako o harmonicky se pohybující hmotě m s nábojem $-e$. Na tento oscilátor působí: tlumicí síla $F_d = -b \frac{dx}{dt}$, kde b je konstanta tlumení, a lineární síla s vratnými účinky (odvozená od pomyslné pružiny, která tvoří vazbu) $F_p = -Kx$, kde K je tuhost vazby. Elektron umístíme do elektrického pole o daném

$E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$. Pohybová rovnice oscilujícího elektronu bude tedy:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + Kx = -eE. \quad (1.18)$$

Předpokládáme-li řešení této diferenciální rovnice opět ve tvaru: $x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$, získáme:

$$x(t) = \frac{e}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} E(t), \quad (1.19)$$

kde $\omega_0^2 = \frac{K}{m}$ a $\gamma = \frac{b}{m}$. Po dosazení vztahu pro výchylku (1.19) do vztahu pro polarizaci systému elektronů (1.14) a porovnáním s výše uvedeným vztahem pro polarizaci (1.7), získáme dielektrickou funkci dle Lorentzova modelu:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}. \quad (1.20)$$

Odvozením vztahu pro dielektrickou funkci Lorentzova modelu získáváme cenný aparát pro počítání a modelování odezvy dielektrických materiálů na elektromagnetické záření. Nyní se můžeme zabývat bohatou fyzikou VO₂.

1.2 Materiály s fázovou přeměnou

Možnost měnit fyzikální vlastnosti použitého materiálu by výrazně rozšířilo aplikační potenciál nanofotonických metapovrchů [10]. Materiály, které po vnějším působení změni svou fázi (PCM, z angl. *Phase Change Material*) a tím také své fyzikální vlastnosti, se v poslední době těší velké pozornosti odborníků a vědců z celého světa [11].

Známe celou řadu materiálů s fázovou přeměnou [18]. Většina pevných látek při překročení určité teploty roztaje, dojde tak ke změně z fáze pevné na fázi kapalnou (přeměna *solid-liquid*). Taková fázová změna sice zapříčiní odlišné fyzikální a optické vlastnosti látky, ale pro většinu technických aplikací se nehodí (představme si, že roztaje čočka v dalekohledu – sice se jí změní ohnisková vzdálenost, ale nalezneme ji v kapalném skupenství na dně tubusu).

Pro využití v nanotechnologiích je výhodná fázová přeměna pevných látek, při které nedojde ke změně skupenství, ale krystalické mřížky. Změna krystalické mřížky způsobí změnu fyzikálních vlastností materiálu (přeměna *solid-solid*). Jedním z materiálů vykazujících fázovou přeměnu krystalické mřížky je VO₂, který je hlavním zájmem této bakalářské práce, jehož vlastnosti popisujeme v části 1.4.

1.3 Laditelné metapovrchy

Jednou z klíčových úloh moderní optiky a fotoniky [10] je tvarování elektromagnetické vlny po interakci s aktivním optickým prvkem. Tradiční způsoby pro ovlivňování tvaru elektromagnetických vln spoléhají na průchod a lom světla, což ale značně omezuje možnosti jejich aplikací [12]. Příkladem může být velký objem nutný pro dosažení kýženého efektu na elektromagnetickou vlnu – minimální velikost tradiční optické komponenty

je tedy limitována. Metapovrchy, které se skládají ze struktur menších, než odpovídá difrakčnímu limitu, mohou sloužit jako vhodná alternativa pro manipulaci elektromagnetických vln. Těmto strukturám se říká stavební kameny metapovrchu [13].

Vhodnou volbou materiálů, velikostí a symetrií stavebních kamenů metapovrchu můžeme dosáhnout libovolné změny amplitudy, fáze a polarizace elektromagnetických vln – světla – i přes velmi malý interakční objem světla v materiálu [14]. Pokud optické vlastnosti metapovrchu po procesu výroby již nelze změnit, jedná se o tzv. pasivní metapovrch. Takový metapovrch tedy tvaruje elektromagnetické vlny daným způsobem a pro manipulaci odlišnou bychom museli tento metapovrch – optickou komponentu – nahradit metapovrchem jiným.

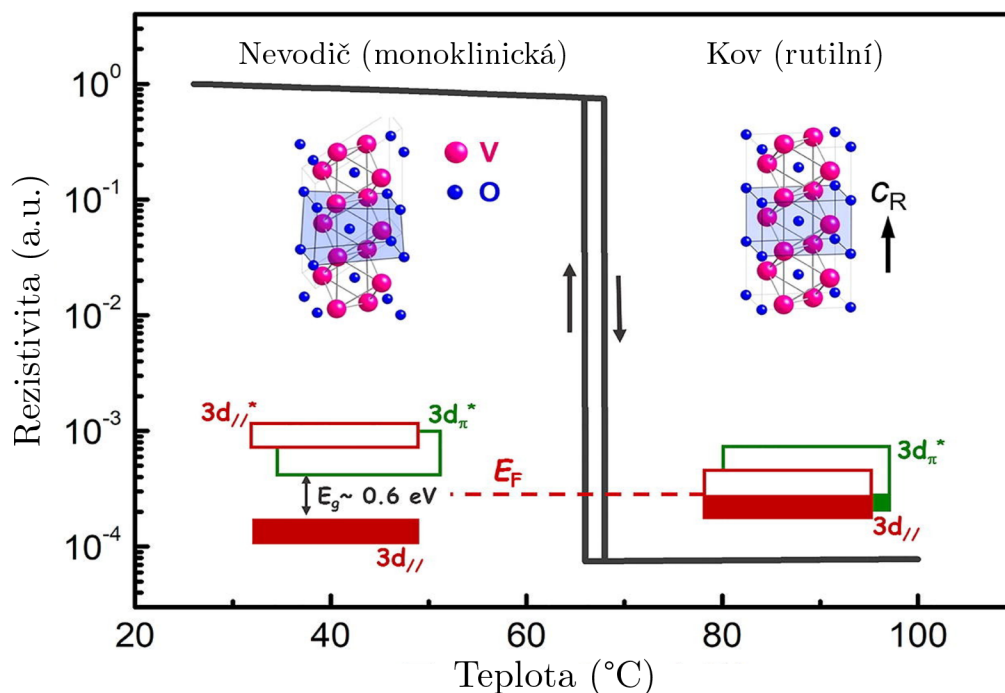
Chceme-li vyrobit optickou komponentu komplexnějšího charakteru, můžeme připravit metamateriál z třídy tzv. adaptivních metapovrchů. Adaptivní metapovrchy mají (na rozdíl od pasivních) větší škálu možností tvarovat elektromagnetickou vlnu. Podle rozsahu této škály rozlišujeme dle [15] následující adaptivní metapovrchy:

- **přepínatelné metapovrchy**, které indukují změnu elektromagnetické vlny z jejího jednoho stavu do stavu jiného binárně (metapovrch je tedy buď ve stavu 1, nebo nula),
- **lineárně laditelné metapovrchy**, které nabízejí spojitou změnu vlastností elektromagnetické vlny mezi pevně daným počátečním a koncovým stavem (metapovrch je tedy buď ve stavu 1, nebo nula, nebo v nějakém daném stavu mezi nimi),
- **volně laditelné metapovrchy**, které mezi těmito body mají libovolnou spojitou, ohraničenou křivku.

Adaptivní metapovrch můžeme připravit několika způsoby, nejpříměji mechanickou aktuací [16], nebo přivedením hradlového napětí [17]. Klíčové pro naše účely jsou adaptivní metapovrchy vzniklé užitím materiálů s fázovou přeměnou, které jsme si představili v předchozím textu. Právě námi zkoumaný materiál VO₂ se řadí mezi PCM a při určitých vnějších podmínkách, o kterých si řekneme více níže, vykazuje adaptivní, přepínatelné vlastnosti [18].

1.4 Fyzikální podstaty fázové přeměny oxidu vanadičitého

Hlavní výhodou VO₂ je snadná dosažitelnost jeho fázové přeměny z nevodiče na kov (IMT, z angl. *Insulator to Metal Transition*), která nastává okolo 67 °C. Tato IMT VO₂ zapříčiní změnu ve vodivosti materiálu až o 4 řády [19] a výraznou změnu optických vlastností. V nanofotonice je zajímavá například změna propustnosti světla (výrazná zejména v blízké infračervené oblasti [20]). Změna vodivosti VO₂ byla sice objevena již v roce 1959 F. J. Morinem [21], její příčina stále není jednoznačně vysvětlená. Zabývejme se nyní dvěma nejrozšířenějšími pohledy na přeměnu VO₂ z nevodiče na kov.



Obrázek 1.1: Fázová přeměna VO_2 , při které se z monoklinické nevodivé fáze stane rutilní kovová fáze. K této přeměně dochází okolo 67°C a doprovází ji změna ve vodivosti materiálu až o 4 řády.

1.4.1 Mottův nevodič

Pro kovy jsme ve výše uvedené části 1.1.2 našli dielektrickou funkci. Vycházeli jsme přitom z pásové teorie kovů; uvažovali jsme o „moři volných elektronů“ v poli zbývajících iontů. Tyto elektrony sice do krystalické mřížky jednotlivé atomy kovu přinesly, ale již není poznat, který elektron patřil kterému iontu. Pásová teorie kovů říká, že v krystalických látkách jsou elektronové stavy o energiích tak blízkých, že tvoří pásy povolených energií kovu. Klíčové pro pochopení problematiky vazeb, vodičů a izolantů jsou pásy vodivostní, tzn. pás nejnižší energie, který není zcela zaplněn, a pás valenční, tzn. pás nejvyšší energie, který zcela zaplněn je.

Nemá-li materiál zakázaný pás (tedy dotýkají-li se pásy vodivostní a valenční) hovoříme o vodiči, při „malém“ zakázaném pásu (okolo 1 eV) hovoříme o polovodiči a materiály s velkými zakázanými pásy energií nazýváme nevodiče. V kvantové mechanice je tato problematika výstižně charakterizována Fermiho energií.

Pásová teorie se pro VO_2 však ukáže neplatnou kvůli silné coulombovské odpudivé interakci elektronů. Tato interakce jednotlivých elektronů je u VO_2 odpudivá natolik, že každý elektron materiálu je uvržen do potenciálové jámy, ze které (zejména při nízkých teplotách) není schopen uniknout, a nemůže tedy přispívat k vedení elektrického proudu.

Silně korelované materiály (materiály se silnou coulombovskou interakcí mezi elektrony), které by se měly podle klasické pásové teorie chovat jako vodič, se nazývají Mottovy izolátory. U VO_2 dojde při překročení $T_C = 67^\circ\text{C}$ k vytržení elektronu z jeho potenciálové jámy a elektron se tak může znovu chovat jako přenašeč náboje. Z VO_2 se tedy stává vodič a můžeme jej opatrně zařadit jako silně korelovaný materiál a zpochybnit tak jeho fázovou přeměnu. A proč opatrně? To popisuje druhý, v této době ekvivalentní, pohled na příčinu fázové přeměny VO_2 , tzv. Peierlsova distorze.

1.4.2 Peierlsova distorze

V roce 1930 formuloval Rudolf Peierls model 1D řetízku atomů – iontů s jeho jedním volným elektronem [25]. Podle jeho teorie v takovém 1D řetízku dojde k deformaci mřížky krystalu. Pro krystal je totiž energeticky výhodnější shlukovat dvojice atomů – iontů k sobě a změnit tak délky jednotlivých vazeb mezi nimi. Nestabilní dlouhé vazby jsou převáženy vysoce stabilními vazbami krátkými. Vlivem rozdílných vzdáleností mezi atomy – ionty vznikne zakázaný pás energií elektronů v periodickém potenciálu těchto atomů – iontů. 1D kovový řetízek pak již nedisponuje klasickými fyzikálními vlastnostmi, jakými je např. elektrická a tepelná vodivost. Tento efekt nazýváme Peierlsovou distorzí. Tato distorze je pozorovatelná při nízkých teplotách, mimo jiné například u oxidu vanadičitého.

2. Metody přípravy a optické charakterizace vzorků

V této kapitole se budeme zabývat použitými metodami přípravy tenkých vrstev a nanostruktur oxidu vanadičitého. Vysvětlíme rozdíly mezi napařováním a naprašováním. Seznámíme se s přístroji, pomocí kterých byly vrstvy nanášeny (deponovány). Rovněž si uvedeme některé problémy, které byly s přípravou tenkých vrstev spojeny, a objasníme, jak byly tyto problémy v rámci předložené bakalářské práce řešeny. Rovněž popíšeme způsoby optické charakterizace funkčnosti vrstev. V dalších částech se zaměříme na metody, kterými jsme z funkčních vrstev VO₂ připravovali nanostruktury.

2.1 Depozice tenkých vrstev VO₂

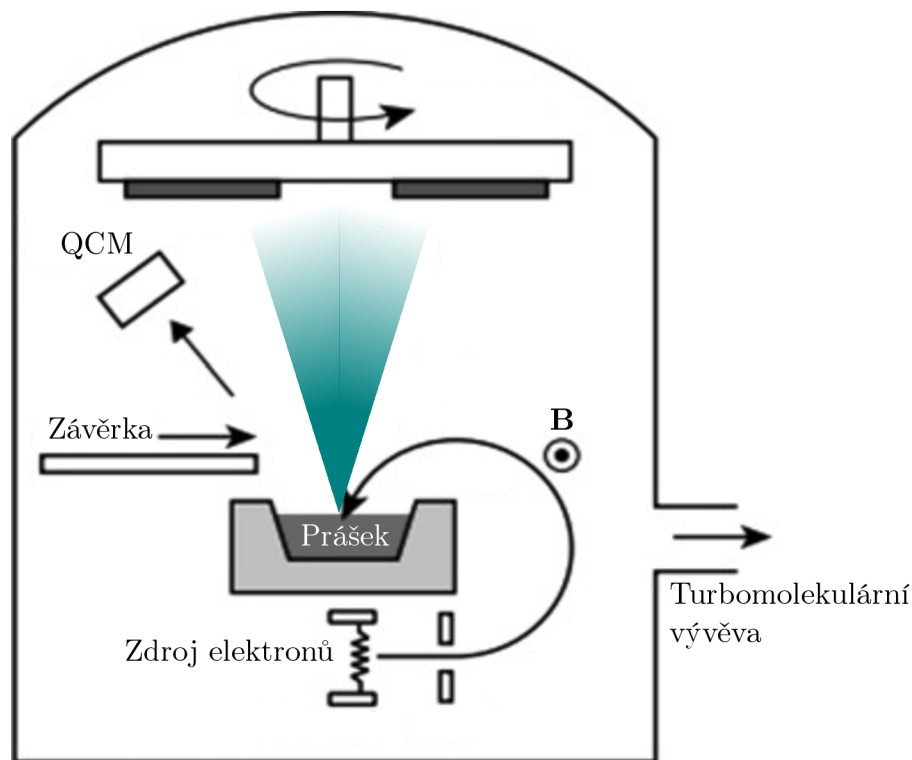
Pro výrobu tenkých vrstev jsme využili dvě metody ze skupiny technologií **fyzikálních depozic z plynné fáze** (PVD, z angl. *Physical Vapor Deposition*). S metodou **napařování** se seznámíme v podkapitole 2.1.1. S metodou **naprašování** se seznámíme hned v následující části 2.1.2. U obou metod si vysvětlíme jejich fyzikální princip, možnosti, jak ovlivnit rychlost růstu vrstvy, a v neposlední řadě se seznámíme s přístroji, na kterých jsme v rámci této bakalářské práce experimenty prováděli.

2.1.1 Napařování pomocí elektronového svazku

Napařování je jednou z nejčastěji používaných PVD metod pro výrobu tenkých vrstev [26]. Jeho fyzikální podstata je lehce uchopitelná; materiál, který chceme deponovat, uložíme do kalíšku, který odolává vysokým teplotám. Materiál v kalíšku dále zahřejeme tak, že se začne vypařovat. Vzniklá pára pak stoupá k substrátu, na kterém chladne a mění se zpět v tuhou látku. Tímto na substrátu vzniká tenká, celistvá vrstva.

Podle způsobu ohřevu materiálu rozlišujeme dva hlavní druhy napařování. Pokud materiál zahříváme například průchodem elektrického proudu kalíškem, který následně v něm uložený materiál ohřeje, hovoříme o termálním napařování. Pokud materiál zahříváme svazkem elektronů, hovoříme o napařování pomocí elektronového svazku. Při termálním napařování ohříváme celý objem materiálu uloženého v kalíšku. Ovládat depoziční rychlost (rychlost růstu vrstvy) tedy můžeme pouze změnou proudu, který do kalíšku pustíme. Naproti tomu při napařování elektronovým svazkem nezahříváme celý objem, ale pouze blízké okolí stopy, kam elektronový svazek dopadá.

Při napařování materiálů z prášku je vhodné využít maximální stopy elektrono-



Obrázek 2.1: Schematický náčrt evaporátoru, zařízení pro napařování elektronovým svazkem.

vého svazku. Vyvarujeme se tak perforace celého objemu prášku uloženého v kalíšku, která vede k nestabilitě depozičního procesu, který se tak stává těžce reprodukovatelný. Parametry elektronového svazku, které významně ovlivňují rychlost růstu vrstvy materiálů (uložených v práškové formě) jako je např. VO_2 , jsou tedy urychlovací napětí (tj. energie) a proud (tj. počet) elektronů.

Víme, jak můžeme ovlivňovat depoziční rychlost – jak ale zjistíme její velikost? Můžeme využít mikrováhy křemenného krystalu (QCM, z angl. *Quartz Crystal Microbalance*). QCM měří změnu hmotnosti vztaženou na plochu pomocí změněné rezonanční frekvence křemenného krystalu. Při známé hustotě materiálu můžeme časovou závislost hmotnosti vrstvy, která se na známé ploše vytváří, převést na časovou závislost tloušťky vrstvy [27]. Křemenný krystal vykazuje piezoelektrické vlastnosti, tj. vlivem mechanických deformací krystalu se generuje elektrické napětí [28]. Kde však časovou závislost tloušťky vrstvy měříme? Samozřejmě tam, kde jsme v našem přístroji QCM umístili. Toto místo zpravidla není totožné s místem, kde se nacházejí vzorky.

Zavádí se tedy tzv. „*tooling factor*“, který převádí rychlost růstu odpovídající poloze QCM na polohu substrátů. Je zřejmé (již ze závislosti na hustotě deponovaného materiálu), že pro různé materiály budou údaje získané pomocí QCM jinak přesné. Vhodné je výsledky získané „teoreticky“ – pomocí QCM – podrobit analýze. Pokud překryjeme část vzorku tenkou páskou, můžeme využít profilometru nebo mikroskopu atomárních sil (AFM, z angl. *Atomic Force Microscope*). Obě techniky (profilometr a AFM) pracují na podobném principu: změří „schodek“ vzniklý po sejmutí pásky po depozici. Další vhodná metoda pro zjištění tloušťky vrstvy spočívá v analýze obrazu

vhodně zlomeného vzorku získaného pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM, z angl. *Scanning Electron Microscope*) a změřit v něm tloušťku vrstvy.

Některou z výše popsaných metod ověření tloušťky je vhodné využít alespoň po prvním deponování nového materiálu. Získáme tak představu, jak se v daném přístroji depozice zvoleného materiálu „chová“. Přístroj, který jsme používali pro napařování vrstev v rámci bakalářské práce, byl E-beam Evaporator firmy BESTEC nacházející se v laboratořích Středoevropského technologického institutu (CEITEC VUT). Jeho schématické znázornění je na Obr. 2.1.

Evaporátor využívá pro napařování materiálu elektronový svazek s urychlovacím napětím (6–10) kV. Můžeme tedy využít všech metod pro stanovení depoziční rychlosti VO₂, jak bylo popsáno výše. Pro měření tloušťky využívá evaporátor QCM jednotku v samostatné části hlavní komory oddělené závěrkou (angl. *shutter*). Clona je před QCM z důvodu zaručení přesnějšího a dlouhodobě udržitelnějšího měření. Je totiž nežádoucí, aby se na křemenný krystal dostávaly nečistoty z okolí, nebo na něj dosedaly při prvotním zahřívání materiálu v kalíšku.

Pro správnou činnost QCM je mimo jiné klíčové, aby se neodlupoval materiál, který na něj nadeponujeme. Větší vrstvy takového materiálu nebo špatná přilnavost dvou materiálů deponovaných po sobě mohou způsobit odpadnutí vrstvy z QCM a nepřesné měření.

Z podobného důvodu má clonu i držák substrátu. Pro zajištění homogenity deponovaných vrstev na jednotlivých vzorcích je možné držákem substrátu rotovat. Rotace je obzvláště užitečná, pokud máme na držáku substrátu umístěno více vzorků.

Pro deponování vrstev VO₂ má evaporátor zdánlivou výhodu; jeho zásobník materiálů obsahuje kalíšek s práškem VO₂. Při zahřívání takového prášku však dojde k několika nežádoucím jevům. Vlivem většího počtu částic, které při deponování uvolníme do komory, značně stoupne v komoře tlak (až o 2 – 3 řády). Vyšší tlak zmenší střední volnou dráhu částic (tj. vzdálenost, ve které nedochází mezi částicemi ke srážkám). Při srážkách částic přestává být námi deponovaný materiál VO₂ a na substrát dopadají mimo VO₂ také fragmenty V₂O₅ a jiné stochiometrie oxidu vanadu, které souhrnně označíme jako V_xO_y. V_xO_y obecně nevykazuje fyzikální vlastnosti popsané ve výše uvedené části (odst. 1.4). Výroba vrstvy VO₂ napařováním bude proto vyžadovat ještě jeden krok, a to žíhání, které popíšeme v části 2.1.3.

2.1.2 Naprašování asistujícím iontovým svazkem

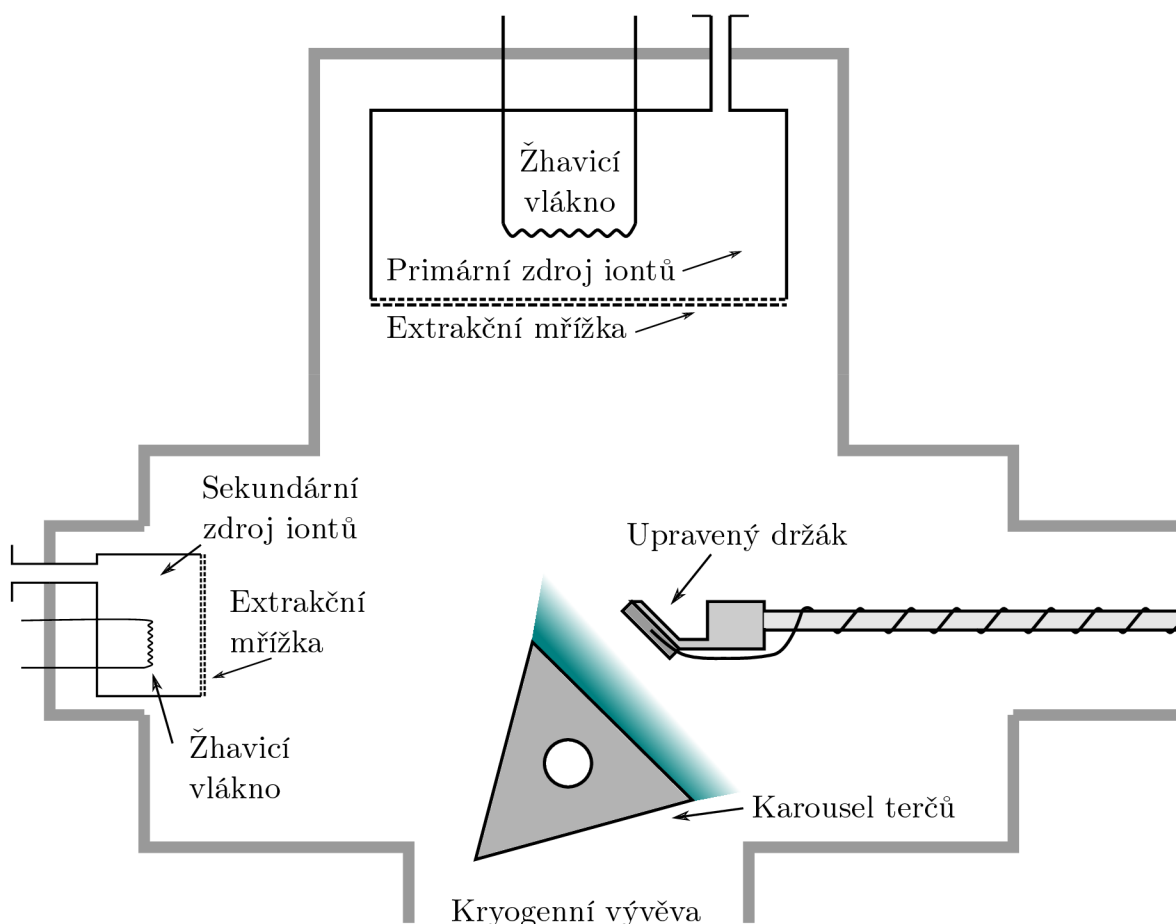
Další velmi často užívanou PVD metodou depozice tenkých vrstev je naprašování iontovým svazkem (IBAD, z angl. *Ion Beam Assisted Deposition*). Pro depozici se zde využívá urychlených těžkých iontů inertního plynu (například argonu), které po dopadu na terč z vybraného materiálu odprašují částice z jeho povrchu. Tyto částice pak dopadají na substrát a spojují se ve vrstvu. Zabývejme se nyní depoziční aparaturou Kaufman, kterou jsme v rámci této bakalářské práce k depozici VO₂ vrstev využívali. Pro popsání fyzikálních principů depoziční aparatury Kaufman a tedy sepsání této části jsme čerpali z [29].

Depoziční rychlost tohoto procesu můžeme ovlivnit několika způsoby. Při ionizaci

žhaveným vláknem je nejpravděpodobnější, že elektron (o energii desítek elektronvoltů) emitovaný ze žhaveného vlákna vyrazí elektron z valenčního pásu Ar. Tím dochází ke kaskádové reakci a počty ionizujících elektronů se zvětšují. Připuštěním většího množství argonu do ionizační komory tedy zvýšíme počet iontů, které dopadají na terč, čímž zvýšíme depoziční rychlost. Dále můžeme ovlivňovat rychlost (tj. jejich energii), se kterou ionty na terč dopadnou, a to nastavením hodnoty urychlovacího napětí mezi ionizační komorou a terčem. V neposlední řadě (specificky pro přístroj Kaufman, se kterým jsme pracovali v laboratoři 518 na ÚFI FSI VUT v Brně), můžeme zvolit takové držáky substrátu, které lze k terči vhodně přiblížit a tím zvýšit hustotu toku částic dopadajících na vzorek. Schematický náčrt depoziční aparatury Kaufman je na Obr. 2.2.

Depoziční aparatura Kaufman neobsahuje terč z VO_2 (rozdíl od evaporátoru), ale terč z čistého vanadu (99,99%). Výhodou rozprašování vanadového terče je, že nedepojujeme z prášku, tedy nedojde k řádovému zvětšení tlaku v depoziční komoře a parametry depozice jsou snadněji opakovatelné, než v případě použití evaporátoru. V průběhu experimentů se ukázalo, že touto technikou lze funkční VO_2 připravit, i když podle dostupných zdrojů tento způsob přípravy dosud nebyl popsán.

Je zřejmé, že pouhé odprašování z vanadového terče však k tvorbě funkčního VO_2 nemůže bez dalších úprav vrstvy vést (tedy bez následného žíhání). V rámci předložené

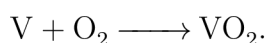


Obrázek 2.2: Schematický náčrt depoziční aparatury Kaufman.

bakalářské práce se však podařilo upravit depoziční aparaturu a samotnou technologii přípravy tenké vrstvy tak, že je možné funkční vrstvy připravit přímo v aparatuře. O těchto úpravách a způsobu přípravy funkčních VO₂ vrstev pojednává část 3.1.2.

2.1.3 Žíhání vrstev

Oxidace se využívá pro přípravu tenké oxidové vrstvy na povrchu vzorku. Celý děj oxidace se odehrává v teplotní peci, kde za vysoké teploty a přístupu kyslíku žíháme tenké vrstvy získané metodami z výše uvedené části 2.1.1. Podle přítomnosti vodních par rozlišujeme dva procesy oxidace: suchou a mokrou [30]. Při suché oxidaci protéká pecí pouze kyslík a ve vrstvě vanadu dojde k reakci:



Popsaný proces je vhodnější pro tvorbu zoxidované vrstvy do řádu stovek nanometrů. Při mokré oxidaci protéká oxidační pecí čistá vodní pára, která vzniká hořením vodíku a kyslíku. Ve vrstvě vanadu dojde k reakci:



Tento proces je vhodnější pro oxidaci tlustší vrstvy. Mokrá oxidace je však energeticky a přístrojově náročnější, pro žíhání jsme tedy využili oxidace suché. Parametry žíhání, které můžeme u suché oxidace měnit a hledat tak ideální podmínky pro získání vrstvy VO₂, jsou tedy maximální teplota procesu, doba, po kterou žíhání na zvolené maximální teplotě provádíme, hodnota průtoku kyslíku do žíhací komory a teplota substrátu s vrstvou, při které kyslík do komory vpouštět začínáme a přestáváme [31].

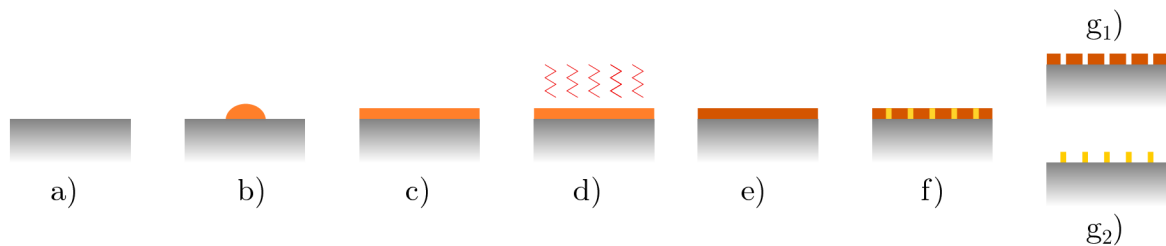
V průběhu řešení práce se ukázalo, že pro oxidaci vrstev o různé tloušťce musíme žíhací parametry měnit (jak bude ukázáno v části 3.1.1) a zdlouhavě opakovat hledání optimálních hodnot.

2.2 Strukturování vrstev VO₂

Abychom získali nanostrukturované VO₂, můžeme volit mezi dvěma postupy s využitím elektronové litografie. První způsob spočívá v nadeponování VO₂ do rezistových děr na substrátu a následném žíhání. Druhý způsob zahrnuje nadeponování tzv. masky do rezistových děr, které vytvoříme na již funkčních vrstvách. Pokud vzorek následně vhodně leptáme, např. leptáním reaktivními ionty, získáme na vzorku topografii VO₂. V této bakalářské práci jsme se rozhodli pro druhý postup, který podrobněji popisujeme níže.

2.2.1 Elektronová litografie

Litografie elektronovým svazkem (EBL, z angl. *Electron Beam Litography*) je velmi často používanou metodou pro výrobu nanostruktur, protože umožňuje zápis elektronovým svazkem s přesností několika nanometrů [32]. EBL se skládá ze sledu operací, které nyní popíšeme a které jsou pro přehlednost znázorněny na Obr. 2.3. Stěžejním krokem k úspěšné litografii je používání dokonale čistých substrátů. Nečistoty různého původu lze efektivně odstranit kombinací vícera ultrazvukových lázní vzorku v acetonu, isopropylalkoholu atd. Čistý substrát (Obr. 2.3a) je uložen na rotační hlavici, ke které je připevněn vakuem. Povrch substrátu je dále pokryt rezistem (tj. roztokem polymerní látky citlivé na ozáření elektronovým svazkem). Pro opakovatelnost experimentů je vhodné pokrýt roztokem celý povrch substrátu, viz Obr. 2.3b). Podle požadované výšky rezistu roztočíme hlavici na tabelovanou frekvenci otáček (výška vrstvy rezistu je závislá na maximální frekvenci otáček). Pro ztvrdnutí vrstvy (odpaření rozpouštědla v rezistu, viz 2.3c)) musíme vzorek zahřát, například na horké plotýnce (Obr. 2.3d)). Substrát s již pevnou vrstvou rezistu (Obr. 2.3e)) vložíme do elektronového mikroskopu. Zaostřeným svazkem elektronů pak ozáříme – exponujeme – vybraná místa rezistu na substrátu a dochází ke změně jeho vlastností (Obr. 2.3f)). Pro samotnou expozici potřebujeme: návrh vzorů, které budeme elektronovým svazkem tvořit, zaostřený svazek elektronů a často i litografický stolek s přesným interferometrickým posuvem. Po dokončení expozice vzorek z elektronového mikroskopu vyndáme a ponoříme jej do vyvolávacího roztoku (angl. *developer*). Po vyvolání na vzorku zůstanou buď pouze elektronovým svazkem neozářená místa rezistu (viz Obr. 2.3g₁), takový rezist nazýváme pozitivním, nebo zůstanou pouze místa elektronovým svazkem ozářená (



Obrázek 2.3: a) Čistý substrát. b) Rezist před odstředováním. c) Rezist po odstředování. d) Odpařování rozpouštědla. e) Rezist před litografií. f) Exponovaná vrstva rezistu. g₁) Pozitivní rezist po vyvolání. g₂) Negativní rezist po vyvolání.

2.2.2 Leptání reaktivními ionty

Leptání reaktivními ionty (RIE, z angl. *Reactive Ion Etching*) je technika, která pomocí kombinace chemických reakcí reaktivního plynu s povrchem a iontového odprašování leptá povrch [34]. Při celém procesu leptání nepoužíváme rozpouštědla, tedy techniku RIE řadíme do skupiny suchého leptání. Leptání probíhá v reakční komoře, do které připustíme chemicky aktivní plyn. Plyn je v komoře ionizován a je v kontaktu se vzorkem, kde reaguje s jeho povrchem. Produkt chemické reakce na povrchu musí být

volatilní, aby po skončení reakce nezůstal na vzorku. Proto je pro úspěšnost procesu zásadní volba vhodného plynu, kterým povrch vzorku leptáme.

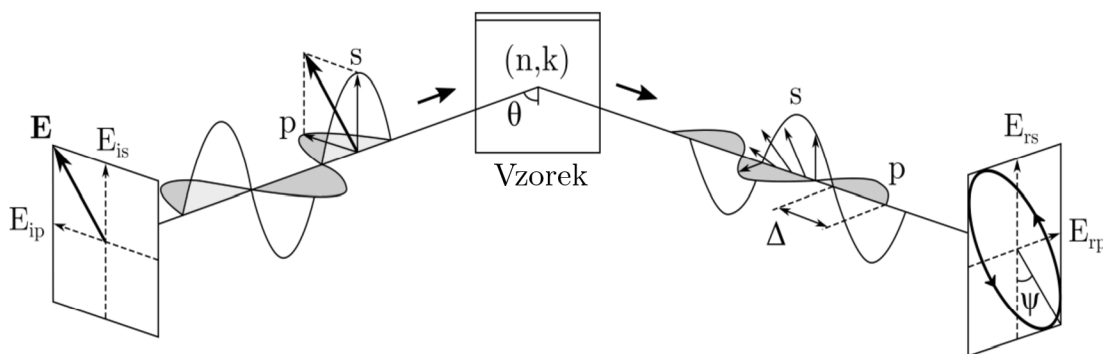
Souběžně s probíhající chemickou reakcí se dopadajícími ionty odprašuje povrch vzorku. Rychlost odprašování povrchu můžeme ovlivňovat vhodnou volbou plynu a urychlovacím napětím iontů (podobně, jak bylo popsáno v části 2.1.2). Pokud na povrch vzorku (pomocí EBL 2.2.1 a libovolné depoziční techniky) připravíme masku z jiného materiálu, můžeme využít selektivity leptání (tj. různých leptacích časů různých materiálů) k získání struktur z vrstvy pod maskou. Tento postup jsme využívali pro získání výsledků v části 3.2.

2.3 Spektroskopická elipsometrie

Při měření některých makroskopických veličin, ke kterým patří například elektrická intenzita elektromagnetické vlny, můžeme pomocí vhodných spektroskopických metod popsat atomární vlastnosti materiálu [8]. Jednou z těchto spektroskopických metod je elipsometrie, která nám umožňuje získat mimo jiné dielektrickou funkci (popsanou v části 1.1) a přesnou hodnotu tloušťky vrstvy pomocí její optické odezvy. V níže uvedených podkapitolách se s elipsometrií seznámíme podrobněji.

Princip elipsometrie je lehce uchopitelný. Ze zdroje světla vychází lineárně polarizovaná elektromagnetická vlna a dopadá pod úhlem θ na vzorek. Na povrchu vzorku dojde k odrazu vlny a definovné změně její polarizace. Odražená elektromagnetická vlna se změněnou polarizací (vlivem odrazu) dopadá na detektor. Při detekci odražené elektromagnetické vlny můžeme z její intenzity určit poměr a fázový rozdíl mezi polarizacemi (viz obrázek 2.4) s- a p- (z něm. *senkrecht* – kolmý a *parallel* – rovnoběžný).

Poměr amplitud (značíme ψ) a fázový rozdíl (značíme δ) definujeme pomocí poměru komplexních amplitud reflexních koeficientů pro polarizace p- (r_p) a s- (r_s) jako:



Obrázek 2.4: Spektroskopická elipsometrie: lineárně polarizovaná elektromagnetická vlna dopadá na vzorek. Odražená vlna dopadá na detektor. Z detekované intenzity dopočítáme poměr a fázový rozdíl polarizací s- a p-. Převzato a upraveno z [8].

$$\rho = \tan(\psi) \exp(i\delta) = \frac{r_p}{r_s} \quad (2.1)$$

Položíme-li index lomu vzduchu $n_{vz} = 1$, můžeme určit Fresnelovy reflexní koeficienty pomocí:

$$r_p = \frac{n^2 \cos \theta - \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}{n^2 \cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}, \quad (2.2)$$

$$r_s = \frac{\cos \theta - \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}. \quad (2.3)$$

Zde n je index lomu polonekonečného substrátu a θ je úhel dopadu. Obdobným způsobem lze stanovit Fresnelovy vztahy pro systém vrstvy na substrátu. Získáme pak optické charakteristiky: tloušťku vrstvy d , index lomu $n(\omega)$ a koeficient absorpce $k(\omega)$. Index lomu souvisí s dielektrickou funkcí (s modely dielektrické funkce jsme se setkali v (1.17) (1.20)) vztahem:

$$n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}. \quad (2.4)$$

Světlo však po dopadu na propustný vzorek také částečně projde podle Snellova zákona:

$$n_1 \sin \theta = n_2 \sin \phi \quad (2.5)$$

a pokračuje na rozhraní substrátu a zkoumané vrstvy, kde se znovu láme a odráží.

Pro ověřování fázové přeměny VO₂ pak stačí vzorek zahřát a pozorovat, zda se dielektrická funkce změní (viz část 1.1.1). Alternativním měřením fázové přeměny VO₂ je pozorovat teplotně závislou transmisi vzorků. Měření transmise je přístrojově a časově méně náročné nežli stanovování dielektrické funkce. Jelikož jsme při optimalizaci výrobních procesů ověření funkčnosti vrstev (pozorovatelnou fázovou přeměnu) potřebovali metodu co nejrychlejší, rozhodli jsme se místo dielektrické funkce měřit právě transmisi vzorků. Vhodný rozsah vlnových délek světla ((300 – 2500) nm) využívá pro měření relativní propustnosti elipsometr firmy J. A. Woollam V-VASE, který se nachází v laboratořích CEITEC Nano. Proto jsme tento přístroj pro měření transmise vrstev (a to za různých teplot) používali k rychlému ověřování, zda námi připravené vrstvy vykazují změnu fáze.

3. Výsledky

V následujícím textu se seznámíme s výsledky, jichž jsme v rámci předložené bakalářské práce dosáhli. Nejprve se budeme zabývat optimalizací napařování tenkých vrstev VO₂ v evaporátoru, jejich žháním a optickou charakterizací. Popíšeme nové možnosti napařování vrstev v depoziční aparatuře Kaufman. Dále představíme výsledky strukturování funkčních vrstev VO₂.

3.1 Optimalizace výroby a optická charakterizace vrstev VO₂

Užitím depozičních metod popsaných v kapitolách 2.1.1 (evaporátor) a 2.1.2 (Kaufman) můžeme vytvářet tenké vrstvy VO₂. Nejprve jsme chtěli k depoziční funkčních vrstev používat pouze napařování elektronovým svazkem (evaporátor) ve sdílených laboratořích CEITEC Nano. Avšak skutečnost, že terč VO₂ není ostatními uživateli ve sdílené laboratoři CEITEC Nano tak využíváný a je tedy často vyměňován za jiný, nás přiměla použít k přípravě vrstev méně vytíženou depoziční aparaturu – vysokovakuumové napařovací zařízení Kaufman v laboratoři 518 Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT.

3.1.1 Vrstvy získané napařováním

Pro napařování vrstev VO₂ v řádu stovek nanometrů se Electron Beam Evaporator firmy BESTEC ukázal jako velmi užitečný nástroj. Depoziční rychlost v tomto přístroji je totiž velmi dobře ovladatelná (jak jsme ukázali v odstavci 2.1.1) a může nabývat velmi přesných a vysokých hodnot. Rychlost depoziční má však zásadní omezení. VO₂ je v zásobníku kalíšku uvnitř depoziční komory uložen ve formě prášku a oproti materiálům v kompaktní podobě, jako např. Ti, Au, je velmi snadné jej odpařit. Už okolo velikosti proudu zahřívacího svazku elektronů 30 mA začínají částice odpařovaného VO₂ „vylétávat“ z kalíšku a vstupovat do komory. V depoziční komoře pak vlivem přítomnosti většího počtu částic odpařovaného VO₂ roste tlak, a právě zvýšení tlaku při deponování značně limituje rychlost růstu vrstvy.

Při prvních pokusech nadeponovat vrstvu VO₂ jsme cílili na depoziční rychlost (měřenou pomocí QCM, viz část 2.1) o hodnotě $v = 1 \text{ \AA/s}$. V depoziční komoře, ale i přes počáteční tlak v komoře řádu 10^{-7} mbar stoupal tlak až k 10^{-4} mbar. Při napařování za takto vysokého tlaku může docházet k výbojům. Zvolili jsme proto nižší depoziční

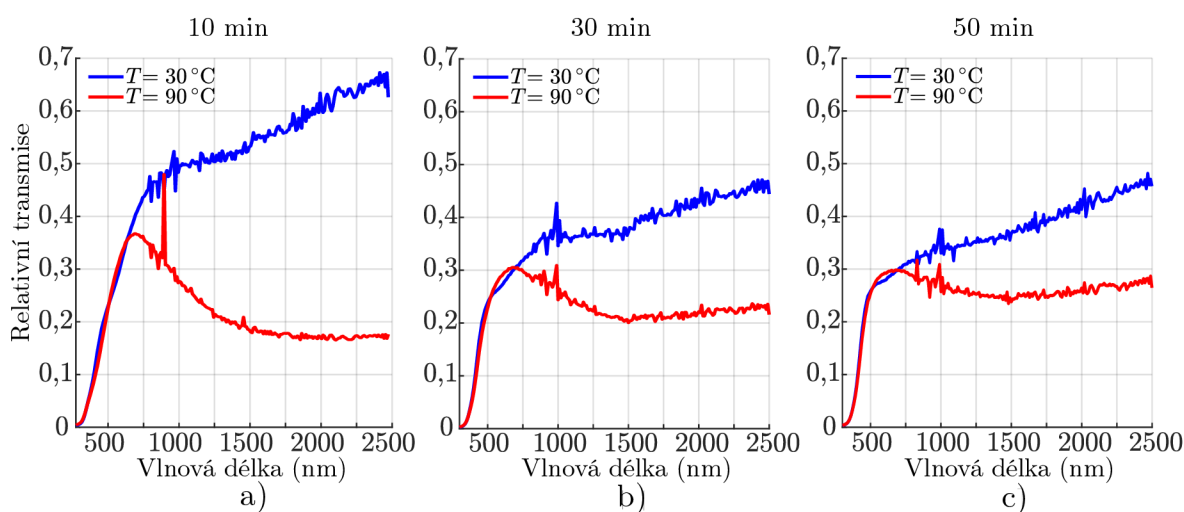
rychlost, okolo hodnoty $v = 0,8 \text{ \AA}/s$. Tato nová velikoatrychlosti růstu vrstvy se ukázala v námi prováděných experimentech jako optimální. Představovala totiž bod, kdy ještě turbomolekulární vývěva depoziční komory stačila odvádět odpařované částice a udržovat v komoře při depozici stálý tlak. Tyto podmínky vedly k deponování 200 nm tenké vrstvy na substráty z taveného křemene o tloušťce 0,3 mm.

V tomto stavu se však zřejmě nejednalo o vrstvy VO_2 , jelikož nevykazovaly fázovou přeměnu při $T_C \propto 67^\circ\text{C}$, ale nejspíš o vrstvy různých stochiometrií oxidů vanadu. Z tohoto důvodu bylo nutné pro tyto vrstvy optimalizovat žíhací proces tak, aby byla jejich fázová přeměna při 67°C znatelná.

Žíhání jsme prováděli v trubkové peci s externím ohřevem a možností přísunu kyslíku dovnitř pece během samotného zahřívání. První úspěchy, tedy vrstvy s prokazatelnou IMT (fázovou přeměnou), byly dosaženy, když byly vrstvy žíhány na 500°C za přípouštění 15 sccm (*standard cubic centimeters per minute*; jednotka cm^3/min) O_2 do žíhací komory. Při těchto podmínkách jsme hledali optimální dobu žíhání od 10 do 50 minut s 10 minutovým krokem. Poté jsme vzorky zahřáli na 30°C a měřili jejich transmissi pomocí Woollam-VASE elipsometru v laboratořích CEITEC Nano. Tento přístroj jsme zvolili, protože pracuje v intervalu vlnových délek světla od 300 do 2500 nm, což je vhodné pro měření fázové přeměny vrstev VO_2 , která je dobře pozorovatelná v blízkém infračerveném spektru (NIR, z angl. Near InfraRed). Pro každý vzorek jsme měření opakovali po zahřátí na 90°C . Tuto hodnotu teploty jsme zvolili, abychom měli jistotu, že dojde k případné fázové přeměně (která probíhá při 67°C , jak jsme popsali v části 1.2). Získané spektrální závislosti transmise jsou uvedené v grafech na Obr. 3.1. Ze získaných výsledků vyplývají optimální žíhací podmínky 200 nm tenké vrstvy VO_2 získané napařováním:

$$T_{\text{opt}} = 500^\circ\text{C}, \quad Q_{\text{opt}} = 15 \text{ sccm}, \quad t_{\text{opt}} = 10 \text{ min}, \quad (3.1)$$

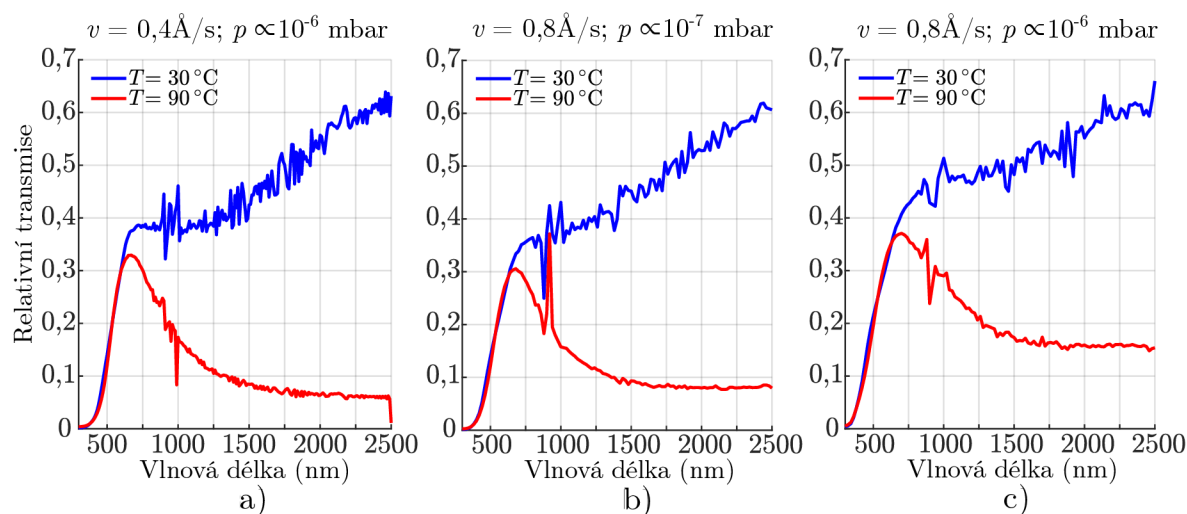
pro které je rozdíl transmise v NIR oblasti elektromagnetického spektra okolo 45 %.



Obrázek 3.1: Relativní transmise vzorků VO_2 deponovaných za stejných podmínek s dobou žíhání: a) 10 min, b) 30 min, c) 50 min.

Takový rozdíl u VO₂ již lze považovat za dobrý výsledek (jak ukazují [36] a [37]); tato první úspěšná iterace vlastností 200 nm tenkých vrstev byla zprvu špatně reprodukovatelná. Při opakování depozice a žíhacího procesu 3.1a) se nám výsledky zopakovat nepodařilo: vždy jsme získali vrstvu s menším teplotně závislým rozdílem transmise v NIR spektru, než tomu bylo u vrstvy z Obr. 3.1a). Rozhodli jsme se tedy měnit proces přípravy funkční vrstvy. Úpravou žíhacího procesu se nám fázovou přeměnu v NIR spektru stejné velikosti jako za podmínek uvedených v rovnicích (3.1) nalézt nepovedlo. Pro zopakování fázové přeměny z Obr. 3.1a) vzorku jsme se tedy museli vrátit k podmínkám samotné depozice tenké vrstvy. Všimli jsme si, že mezi **vůbec první** depozicí a **první úspěšnou** depozicí VO₂ byl rozdíl pouze v tlaku p , při kterém vrstvy rostly. Při **vůbec první** depozici se tlak p pohyboval okolo 10^{-4} mbar a při **první úspěšné** depozici se tlak p pohyboval okolo 10^{-5} mbar. I při optimálních žíhacích parametrech nevykazovaly vrstvy z **vůbec první** depozice fázovou přeměnu. V dalších depozicích jsme snižovali tlak při depozici pomocí: čerpání zakládací komory přes noc (nedojde k výraznému rozdílu tlaků mezi komorou zakládací a depoziční), čerpání depoziční (a zakládací) komory po delší časový úsek a v neposlední řadě snížením rychlosti růstu vrstvy. Vzorky získané při takto snižovaném tlaku jsme vyžíhali podle podmínek uvedených v rovnici (3.1) a naměřili jsme spektrální závislost transmise za dvou různých teplot. Výsledky tohoto experimentu jsou uvedeny v grafech na Obr. 3.2.

Z těchto grafů vyplývá, že klíčovým parametrem ovlivňujícím napařování funkční VO₂ vrstvy je pracovní tlak, při kterém vrstvu deponujeme. Pokud chceme při procesu udržet rychlost růstu $v_f = 0,8 \text{ \AA/s}$, je nutné postupně zvedat proud elektronů zahřívající materiál v kalíšku (část 2.1.1). Zjistili jsme, že pro zajištění minimálního rozdílu tlaků pracovního a počátečního je klíčový krok, se kterým proud zvyšujeme. Při postupném zvyšování proudu o 1 mA s krokem 0,5 mA/s jsme dosahovali nejlepších výsledků. S těmito poznatky jsme mohli po zajištění počátečního tlaku $p_0 \propto 10^{-8}$ mbar i nadále využívat **dvojnásobně** vyšší depoziční rychlosti v_f . Optimální depoziční proces, který



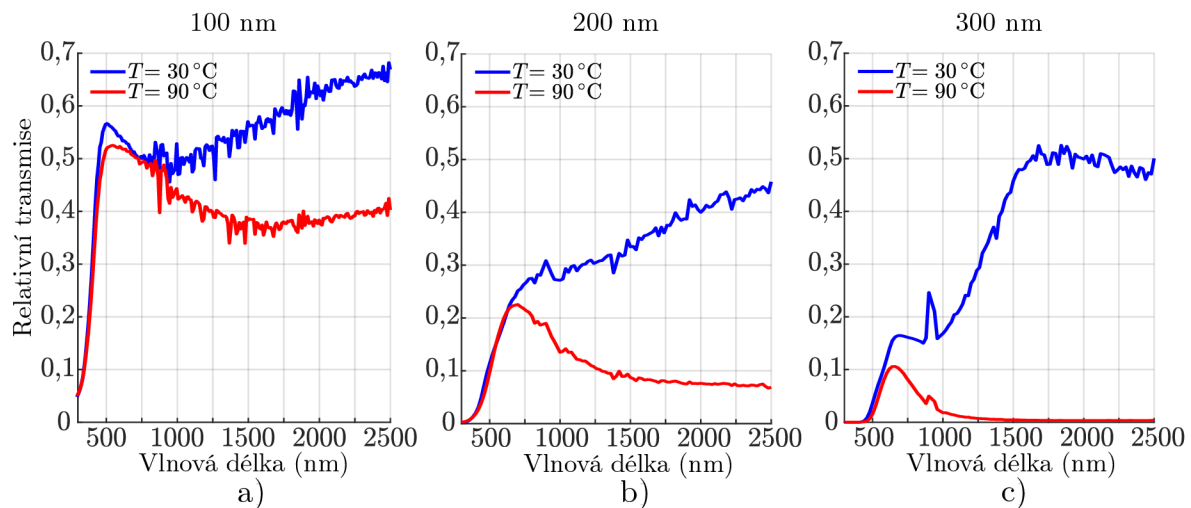
Obrázek 3.2: Relativní transmise vzorků deponovaných za různých podmínek.

bylo třeba iniciovat vždy alespoň s jednodenním předstihem, jsme našli jako:

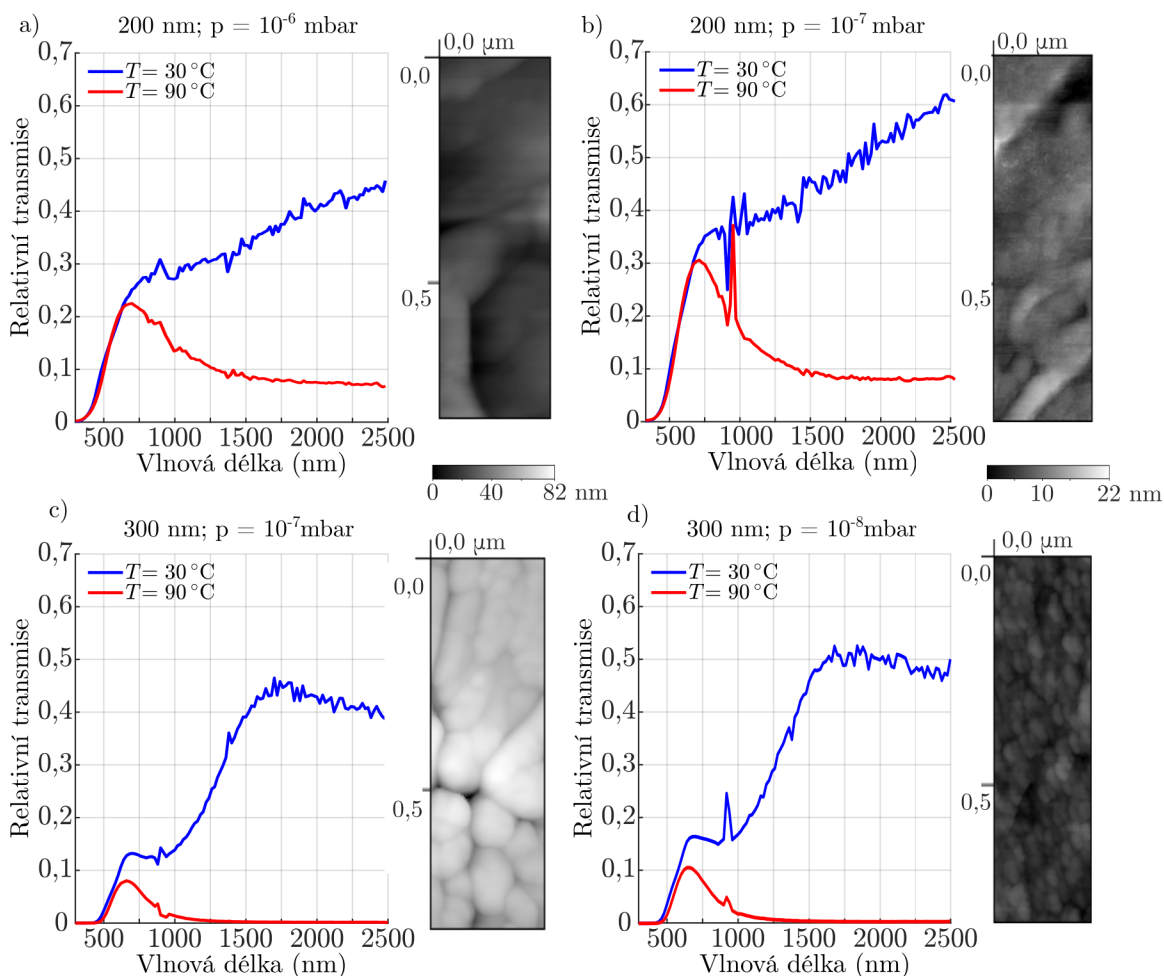
$$v_f = 0,8 \text{ \AA/s}, \quad p_0 \propto 10^{-8} \text{ mbar}, \quad p \propto 10^{-7} \text{ mbar}. \quad (3.2)$$

Pro naše účely (cílili jsme na alespoň 300 nm vysoké) jsou vhodné vrstvy alespoň 300 nm tlusté. Protože se nám dlouho nedařilo vytvořit funkční vrstvy tlusté 500 nm VO₂, jež by vykazovaly fázovou proměnu, uchýlili jsme se k optimalizaci výroby vrstev s tloušťkou 300 nm. Předpokládali jsme, že parametry žíhání vrstvy nutné pro zaručení její fázové proměny budou podobné těm pro vrstvu s tloušťkou 200 nm. Při procesu jsme v komoře udržovali podmínky uvedené v rovnicích (3.2). Po depozici jsme vzorky vyžihali parametry uvedenými v rovnicích (3.1). Při měření transmise vzorky vykazovaly charakteristickou fázovou přeměnu VO₂. Zdálo se tedy, že optimální žíhací parametry vrstvy dané tloušťky zajistí i funkčnost vrstev jiných tlouštěk. Rozhodli jsme se tuto hypotézu otestovat.

Nadeponovali jsme tedy za stejných podmínek procesu dle (3.2) vrstvy V_xO_y tenké 100, 200 a 300 nm. Tyto vrstvy jsme opět vyžihali podmínkami danými rovnicemi (3.1). Následně jsme změřili transmissi těchto vrstev – výsledky těchto měření jsou uvedeny na Obr. 3.3. Z grafů na Obr. 3.3 vyplývá, že pokud optimalizujeme žíhací proces pro danou tloušťku vrstvy (v našem případě pro 200 nm), bude stejný proces fungovat i pro tloušťky z intervalu okolo této tloušťky (v našem případě pro vrstvy o tloušťkách 100 nm a 300 nm). Jak velký tento interval bude a jak významnou fázovou přeměnu v něm budou vrstvy vykazovat, však musíme stanovit experimentálně. Toto zjištění do budoucna značně zrychlí proces optimalizace žíhání. Parametry depozice a žíhání prvního funkčního vzorku fungují jako výborný výchozí bod pro další zlepšování optických vlastností VO₂. Najít tyto parametry však není lehké (jak uvidíme v následující části 3.1.2) a urychlení tohoto procesu stanovením zmiňovaného intervalu tlouštěk je proto



Obrázek 3.3: Relativní transmise různě tenkých vrstev VO₂ na skle, žíhaných po depozici (*ex situ*) podmínkami (3.1) připravených depoziční rychlostí $v_f = 0,8 \text{ \AA/s}$. Tloušťka vrstvy a) byla profilometrem naměřena okolo 100 nm. Tloušťka vrstvy b) byla profilometrem naměřena okolo 200 nm. Tloušťka vrstvy c) byla profilometrem naměřena okolo 300 nm.



Obrázek 3.4: Relativní transmise vrstev s přidruženými snímky z AFM. Na části a) je relativní transmise a topografie 200 nm tenké vrstvy deponované za pracovního tlaku 10^{-6} mbar. Na části b) je relativní transmise a topografie 200 nm tenké vrstvy deponované za pracovního tlaku 10^{-7} mbar. Na části c) je relativní transmise a topografie 300 nm tenké vrstvy deponované za pracovního tlaku 10^{-7} mbar. Na části d) je relativní transmise a topografie 300 nm tenké vrstvy deponované za pracovního tlaku 10^{-8} mbar.

velmi cenné.

Další důležitou vlastností vrstvy určené pro následné nanostrukturování je její poréznost. Při zkoumání funkčních vzorků (jednalo se o vzorky vykazující fázovou přeměnu) pod optickým mikroskopem jsme si všimli, že se na vrstvách po žihání vytvořily póry (u vzorků nefunkčních – bez IMT – k ničemu takovému nedošlo). Velikost i četnost pórů byla přímo úměrná tlaku při depozici (viz Obr. 3.4). Pro 200 nm tenké vrstvy stačilo pro opticky hladkou vrstvu zajistit depoziční tlak $p \propto 10^{-7}$ mbar. U 300 nm byl nutný depoziční tlak $p \propto 10^{-8}$ mbar. Tak nízký depoziční tlak je v evaporátoru velmi těžko dosažitelný, kvůli charakteru depozice a meznímu tlaku vakuové vývěvy. Přesto se nám podařilo dostatečně nízkého depozičního tlaku dosáhnout a získat tak vhodné, 300 nm vysoké vrstvy.

3.1.2 Vrstvy připravené iontově asistovaným naprašováním.

Z technických důvodů, které jsou blíže popsány v části 3.1.1, jsme se rozhodli v rámci představené bakalářské práce deponovat tenké vrstvy VO₂ také iontově asistovaným naprašováním (IBAD, z angl. *Ion Beam Assisted Deposition*). Pro tyto účely jsme využili depoziční aparatury Kaufman v laboratoři 518 Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT. V následujících odstavcích rozebereme úpravy depoziční aparatury Kaufman a výsledky, kterých jsme díky těmto úpravám dosáhli.

První pokusy o naprašování vrstvy VO₂ byly značně limitované. Jak jsme popsali v části 2.1.2, depoziční komora vysokovakuové aparatury Kaufman obsahuje dva širokosvazkové iontové zdroje. Pomocí primárního (hlavního) iontového zdroje Kaufmanova typu [35] je ionty Ar⁺ odprašován terč, který je umístěn pod zdrojem (viz Obr. 2.2). Terč se nachází na otočném karuselu ve tvaru „toblerone“, takže je možné postupně rozprašovat až tři různé materiály. Atomy vyražené vysokoenergovými ionty z terče (v našem případě je terč z vanadu o čistotě 99,99 %) dosedají na substrát(y), které jsou připevněny k držáku vzorků. Ten se nachází cca patnáct centimetrů od terče mimo dosah primárních iontů. Naproti tomuto držáku terčů se nachází sekundární (asistující) iontový zdroj, který může být použitý k současnému bombardování rostoucí vrstvy pomocí asistujících iontů, nejčastěji Ar⁺, ale i N₂⁺. Tímto způsobem lze výrazně ovlivňovat fyzikální vlastnosti vytvářených vrstev. V našem případě nebyl asistující zdroj využit ke generování energetického svazku O₂⁺ iontů, ale sloužil k řízenému připouštění kyslíku do depoziční komory. K této variantě (naprašování atomů vanadu za přítomnosti kyslíkové atmosféry) jsme přistoupili až po provedení několika sérií experimentů přípravy VO₂ vrstev – jednalo se o přípravu různě tlustých vrstev čistého vanadu pouze užitím 600 eV Ar⁺ iontů z primárního zdroje a jejich následné žíhání v teplotní peci (tedy *ex situ*). Úspěšně zoxidovat vrstvu čistého vanadu vysokou řádově stovky nanometrů a získat tak funkční (tj. fázovou přeměnu vykazující) vrstvu se nám však nepodařilo. Přesto, že jsme použili vysoké žíhací teploty a dosáhli viditelné změny v barvě nadeponované vrstvy, nedocházelo při měření teplotně závislé transmise k fázové přeměně našich vzorků.

Situace se značně zlepšila po pořízení kyslíkové bomby, která byla připojena do okruhu asistujícího (sekundárního) iontového zdroje. Tento zdroj tak mohl začít sloužit k řízenému připouštění kyslíku do komory. Atomy vanadu, které vytvářely na substrátu rostoucí vrstvu, proto mohly být ovlivňovány kyslíkovými molekulami, které ulpívaly na povrchu rostoucí vrstvy. Vzhledem k charakteru celého depozičního procesu IBAD není nepravděpodobné, že i povrch rostoucí vrstvy je vystaven bombardování ionty. Z tohoto důvodu může dojít ke vzniku chemicky velmi reaktivních kyslíkových radikálů na povrchu a jejich následnému průběžnému chemickému zabudování do rostoucí vrstvy. Skutečně jsme tímto postupem vytvořili vrstvy, na kterých se objevily stochiometrie oxidů vanadu. Výsledky měření transmise na elipsometru Woollam-VASE nás utvrdily v tom, že jsme vykročili správným směrem.

Stále jsme však nenalezli vhodný způsob naprašování vrstvy VO₂. Měření tloušťek vrstev profilometrem prvních takto nadeponovaných vrstev odhalila cenu, kterou jsme museli za připouštění kyslíku do komory zaplatit – výrazně nižší depoziční rychlost

($v \propto 0,2 \text{ \AA/s}$). Nadeponování dostatečně vysoké vrstvy pro strukturování (alespoň 300 nm) by trvalo přibližně 4 hodiny. Při tak dlouhé depozici nestačí chladicí systém aparatury Kaufman dostatečně rychle odvádět teplo disipované žhaveným ionizačním vláknem a hrozí poškození přístroje. Možným východiskem bylo přerušit depozici a počkat, dokud aparatura nevychladne na pokojovou teplotu (tedy minimálně další 2 hodiny). Tento postup byl velmi časově náročný a vrstvy takto připravené ani po žíhání nevykazovaly fázovou přeměnu. Byli jsme nuceni opět přehodnotit způsob přípravy funkční (přepínatelné) VO₂ tenké vrstvy. Rozhodli jsme se pro zcela nový způsob přípravy VO₂ vrstev, a to jejich *in situ* žíhání při samotné depozici, která tak probíhá za zvýšené teploty substrátu (300 – 500 °C) a v kyslíkové atmosféře (parciální tlak kyslíku cca $8 \cdot 10^{-5}$ mbar).

K těmto účelům jsme získali od výzkumné skupiny Ing. Petra Báborna, PhD, vyhřívaný držák vzorku (PbN tělísko). PbN tělískem může procházet elektrický proud I (až 5 A), čímž dojde k jeho řízenému ohřevu. Tepelnou energii Q vyzářenou do okolí PbN tělíška vlivem disipace Jouleova tepla určíme ze vztahu:

$$Q = R I^2 t. \quad (3.3)$$

Toto teplo Q je spojené s teplotou přiléhajícího vzorku vztahem:

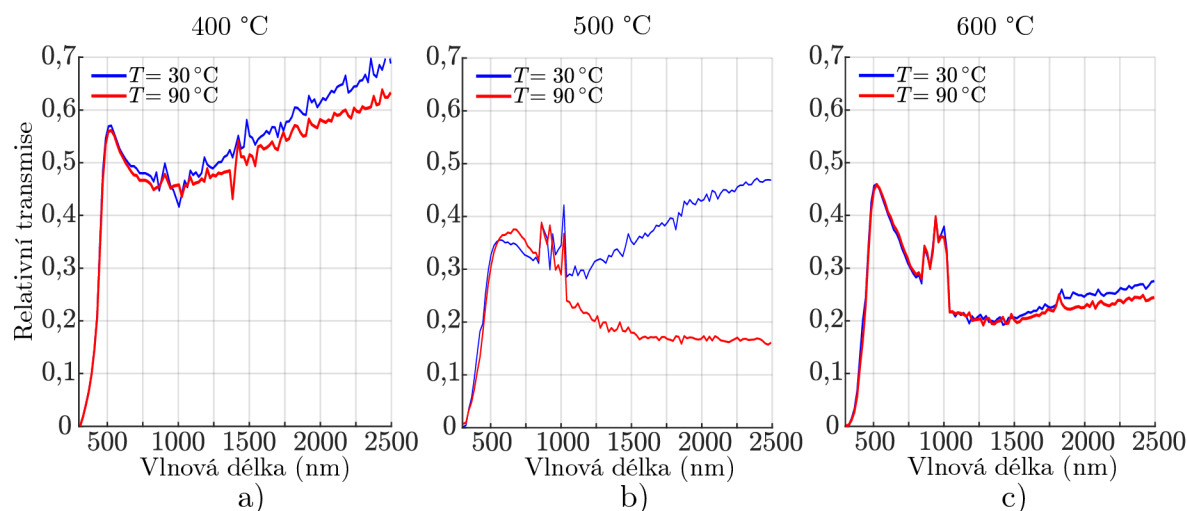
$$\Delta Q = m c \Delta T, \quad (3.4)$$

kde ΔQ je dodané teplo vzorku, m je hmotnost vzorku, c jeho měrná tepelná kapacita a ΔT je změna jeho teploty způsobená dodaným teplem ΔQ . Maximální dosažitelná teplota PbN tělíška byla pak $T_{\max} = 1000 \text{ °C}$. Aby bylo možné uskutečnit *in situ* žíhání naprašované vanadové vrstvy (pomocí zahřívání držáku s PbN tělískem), bylo nutné aparaturu Kaufman upravit. Depoziční komora obsahuje příruby s elektrickými průchodkami (které se využívají v případě nutnosti neutralizace nabíjení nevodivých terčů), ale jejich využití by vyžadovalo před každou depozicí komoru zavzdušnit, nachystat jeden vzorek a depoziční komoru opět vyčerpat na mezní tlak. Tento přístup by byl časově náročný, rozhodli jsme se proto upravit zakládací komoru, pomocí které je do komory transportní tyčí přenášen držák se vzorky. Do volné příruby, která se uvolnila po odstranění nefunkční turbomolekulární vývěvy, jsme dali novou přírubu s elektrickými průchodkami. Na ni jsme zapojili regulovatelný zdroj stejnosměrného napětí Mesit o maximálním napětí $U_{\max} = 40 \text{ V}$ a maximálním proudem $I_{\max} = 10 \text{ A}$. Pro naše účely bylo vhodné řídit teplotu PbN tělíška protékáním proudem, proto rozsah řízení napětí byl zvolen maximální a nastavován byl výstupní proud, dodávaný zdrojem do obvodu s PbN tělískem. Následovalo testování funkčnosti průchodky (vakuumová těsnost, elektrická vodivost, zapojení průchodek) a ověřování správnosti závislosti teploty PbN tělíška na proudem, který jím prochází. Bylo rovněž nutné navrhnout a vyrobit přichycení zahřívacího stolku na tyč, kterou přivádíme vzorky z komory zakládací do komory depoziční.

Při konstrukci spojovacího prvku, který je opatřen svorem a platformou pod úhlem 45°, nás napadlo řešení problému nízké depoziční rychlosti. Pokud by se nám podařilo

přiblížit vzorky k terči, došlo by zcela jistě k nárůstu rychlosti tvorby vrstvy díky větší intenzitě toku rozprašovaných vanadových atomů. Díky znalostem aparatury Kaufman jsme tedy posunuli zásobník terčů (karusel „tobleron“) směrem k primárnímu iontovému zdroji (tedy nahoru) a návrh spojovacího prvku koncipovali tak, aby snížil běžnou vzdálenost mezi substrátem a terčem o polovinu.

Pro naši první depozici jsme se inspirovali hlavně výsledky popsány v části 3.1.1, i přes rozdílný charakter depozice žíhání po procesu. Substrát jsme zahřáli na 400 °C (PbN tělískem protékal proud 1,5 A) a do depoziční komory jsme připouštěli 5 sccm O₂. Dále jsme standardním postupem odprašovali vanadový terč argonovými ionty. Celý proces naprašování s *in situ* žíháním v kyslíkové atmosféře probíhal po dobu 15 minut. Kvůli nestandardnímu charakteru depozice by byly údaje o rychlosti růstu vrstvy získané na QCM (se kterým jsme se seznámili v 2.1.1) nepřesné. Takto připravený vzorek měl výškový schodek vytvořený wolframovým drátem, který slouží k přichycení vzorku. Výšku tohoto schodku jsme změřili profilometrem v laboratořích CEITEC Nano a stanovili tak tloušťku vrstvy $d_{is} \propto 60$ nm. Díky naměřené tloušťce a znalosti doby trvání depozice jsme tak získali představu o velikosti depoziční rychlosti, kterou jsme stanovili jako $v_{is} \propto 0,65$ Å/s. Můžeme usoudit, že „nestandardní“ přiblížení držáku vzorku k terči při depozici několikanásobně zrychlilo růst vrstvy (přesnou hodnotu nevíme, protože se charakter růstu *in situ* prováděným žíháním jistě změnil). Tento slibný výsledek v nárůstu depoziční rychlosti byl navíc podpořen měřením transmise vzorku v závislosti na teplotě, které potvrdilo fázovou přeměnu takto připraveného vzorku. V dalších depozicích jsme zvyšovali teplotu substrátu na 500 °C a 600 °C. Při měření transmise (za různých teplot) těchto vzorků jsme získali výsledky, které jsou uvedeny v grafech na Obr. 3.5.



Obrázek 3.5: Relativní transmise vzorků VO₂ deponovaných 15 minut za stejných podmínek s teplotou *in situ* žíhání: a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C.

Z grafů 3.5 je viditelné, že optimální teplota při depozici je 500 °C. Výsledky 3.5a) a b) byly ovlivněny chybou nefunkčního detektoru viditelné oblasti světla použitého elipsometrem Woollam-VASE. Díky charakteru fázové přeměny VO₂, která je v transmissi dobře viditelná v NIR spektru, můžeme tyto výsledky považovat za správné (detek-

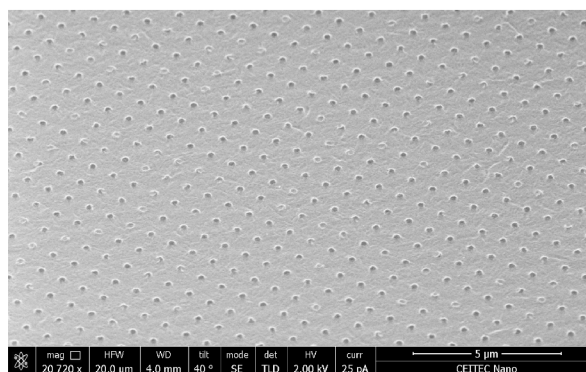
tor NIR spektra byl v době měření v pořádku). Podrobnější podmínky této optimální depozice byly:

$$T_{\text{PbN}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}, \quad Q_{\text{O}_2} = 5\text{ sccm}, \quad I_{\text{PbN}} = 2\text{ A}. \quad (3.5)$$

Z těchto výsledků rovněž vyplývá, že pro přípravu vrstev VO₂ vykazujících změnu fáze a s ní spojenou změnu optických vlastností je námi nově vyvinutá metoda IBAD naprašování se současně (*in situ*) prováděným žiháním v kyslíkové atmosféře velmi vhodná.

3.2 Strukturování funkčních vrstev VO₂

Vrstvy VO₂ 300 nm tlusté (připravené v evaporátoru způsobem, popsáným v části 3.1.1) jsme po následném žíhání a ověření, že vykazují fázovou přeměnu, strukturovali. Na již funkční vrstvu VO₂ jsme nanесли 300 nm vrstvu rezistu, ze kterého jsme pomocí elektronové litografie a následného vyvolání (viz část 2.2) vytvořili v rezistu otvory kruhových tvarů různých rozměrů. V návrhu tvarů, které jsme do rezistu otiskli, jsme využívali různé morfologie, které jsme v rámci této bakalářské práce měli v souvislosti s optickou odezvou zkoumat. Struktury jsme rozdělovali podle velikosti a vzájemných roztečí jednotlivých stavebních bloků. Na vzniklou strukturu jsme nadeponovali 15 nm tenkou vrstvu Cr. Tato vrstva slouží jako maska umožňující selektivní leptání povrchu vzorku reaktivními ionty. Kvalita a funkčnost prvních takto připravených struktur byla negativně ovlivněna porézností vrstev (o které pojednáváme v části 3.1.1), struktury tedy nevykazovaly fázovou přeměnu. V dalších pokusech jsme již strukturovali 300 nm vrstvy s optimální (nízkou) porézností. Znovu jsme na vrstvu 300 nm VO₂ pomocí EBL vytvořili v rezistu otvory kruhových tvarů různých rozměrů. Do vzniklých otvorů jsme opět nadeponovali 15 nm chromu. Po leptacím procesu jsme získali nanostruktury VO₂. Proces však proběhl s odlišnou leptací rychlostí chromu a z původně 300 nm vysokých struktur se po leptání staly struktury 150 nm vysoké (obrázek 3.6). To bylo způsobeno tím, že předpokládané leptací rychlosti VO₂ (0,59 nm/s) a Cr (0,03 nm/s) neodpovídaly reálným podmínkám.



Obrázek 3.6: Snímek struktur získaných leptáním 300 nm tlusté vrstvy VO₂ pořízený rastrovacím elektronovým mikroskopem.

Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo pomocí libovolné depoziční techniky připravit tenkou vrstvu oxidu vanadičitého a možnost vyvolat zvýšenou teplotou ($T_C = 67^\circ\text{C}$) její fázovou přeměnu z dielektrika (nevodiče) na kov. Z takovéto funkční vrstvy dále vytvořit nanostruktury a ověřit vliv morfologie vzniklých nanostruktur na optickou odezvu vzorků s výhledem na užití takovýchto struktur pro aplikace v laditelných metapovrchích.

V úvodu bakalářské práce jsme představili motivaci pro práci s oxidem vanadičitým ve výzkumném oboru nanofotonika. V první kapitole orientované na souhrn teoretických znalostí relevantních k problematice představené práce jsme se zabývali dielektrickou funkcí a metapovrchy. Vysvětlili jsme výhody laditelných metapovrchů a materiálů s fázovou přeměnou, mezi které se řadí i VO_2 . Na závěr první kapitoly jsme objasnili podstatu fázové přeměny VO_2 .

Ve druhé kapitole jsme popsali metody přípravy a optické charakterizace vzorků, které jsme si při provádění experimentů osvojili. Objasnili jsme rozdíly mezi napařováním a naprašováním tenkých vrstev a popsali aparatury, které jsme pro tyto účely používali. Následně jsme představili elektronovou litografii (EBL) a reaktivní iontové leptání RIE jako vhodné prostředky pro strukturování funkčních vrstev VO_2 . Na závěr druhé kapitoly jsme vysvětlili principy spektroskopické elipsometrie a přístroje Woollam-VASE, pomocí kterého jsme ověřovali fázovou přeměnu nevodič – kov vrstev VO_2 .

Ve stěžejní, třetí kapitole jsme prezentovali provedené experimenty a dosažené výsledky. Nejprve jsme objasnili optimalizaci procesu napařování tenké vrstvy VO_2 pomocí evaporátoru. Zde jsme ukázali, jak důležitou roli hraje tlak, při kterém deponujeme, a jak problematická je následná (*ex situ*) oxidace napařených vrstev. V rámci našeho výzkumu se povedlo nalézt optimální podmínky depozice napařováním a *ex situ* žíhání vrstev tlustých 200 a 300 nm a ukázat, že stejné žíhací podmínky fungují i pro vrstvy 100 nm tenké. Po optimalizování žíhání vrstvy jsme se zaměřili na poréznost vzorků. Pomocí dalšího snížení depozičního tlaku se nám podařilo deponovat vrstvy s vhodnou topografií pro následné strukturování, kterou jsme ověřili pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM).

V této kapitole jsou rovněž uvedeny naše výsledky přípravy VO_2 vrstev naprašovaných metodou asistujících iontových svazků (IBAD) v depoziční aparatuře Kaufman. Abychom vytvořili funkční (tj. vykazující změnu fáze) VO_2 vrstvy, vyvinuli jsme v této depoziční aparatuře zcela novou technologii přípravy vrstev. Úprava zakládání vzorků a jeho následné konstrukční řešení mělo za následek přiblížení držáku vzorku

blíže k vanadovému terči, což vedlo k výraznému nárůstu depoziční rychlosti oproti původním hodnotám (až desetinásobně, $v_{\text{dep}} = 0,6 \text{ \AA/s}$). Návrh, výroba a začlenění nového držáku vzorků, na který je připevněno PbN tělísko (umožňující řízený ohřev substrátu v průběhu depozice), vedla k uskutečnění první depozice tenkých vrstev se simultánním (tedy *in situ* prováděným) žíháním rostoucí vrstvy vanadu v kyslíkové atmosféře v tomto zařízení. Žíhání vzorku s rostoucí vrstvou tak probíhalo za definované teploty a v kyslíkové atmosféře přímo v průběhu rozprašování vanadového terče svazkem Ar^+ o energii 600 eV. Výsledky obdržené touto novou metodou přípravy vrstev VO_2 jsou velmi slibné, poněvadž se tímto způsobem podařilo deponovat přepínatelné (tedy funkční) vrstvy VO_2 bez nutnosti jejich následného žíhání. Tento způsob přípravy funkčních vrstev VO_2 podle současných znalostí autora této práce zatím nebyl publikován v žádném odborném časopise.

Závěr třetí kapitoly byl věnován tomu, jak jsme z napařených funkčních vrstev VO_2 získávali struktury pomocí elektronové litografie a leptání reaktivními ionty. Nejprve jsme strukturovali porézní vrstvy, získané nanostruktury tedy neměly požadovanou morfologii a proto nebyly opticky charakterizovány.

K úspěšnému zvládnutí cílů předložené bakalářské práce bylo třeba zvládnout několik depozičních technik (napařování vrstev pomocí evaporátoru, depozice v aparatuře Kaufman – IBAD, elektronová litografie ...) a velké množství analytických metod (elipsometrie, AFM, SEM, profilometrie ...). Mnoho depozic a následných charakterizací získaných vrstev nevedlo k cíli. K největšímu úskalí se v současné době a současnému stavu prací řadí nemožnost strukturování připravených funkčních vrstev, což bude oblast, které budeme muset věnovat zvýšenou pozornost a úsilí. Přesto se podařilo dosáhnout velmi slibných výsledků s reálným potenciálem publikovat v odborném časopise.

Literatura

- [1] MONTICONE, Francesco; ALU, Andrea. Metamaterial, plasmonic and nanophotonic devices. *Reports on Progress in Physics*, 2017, 80.3: 036401.
- [2] YU, Nanfang, et al. Light propagation with phase discontinuities: generalized laws of reflection and refraction. *science*, 2011, 334.6054: 333-337.
- [3] CHEN, Qin, et al. Nanophotonic image sensors. *Small*, 2016, 12.36: 4922-4935.
- [4] KHORASANINEJAD, Mohammadreza; CAPASSO, Federico. Metalenses: Versatile multifunctional photonic components. *Science*, 2017, 358.6367: eaam8100.
- [5] SHEN, Bing, et al. An integrated-nanophotonics polarization beamsplitter with 2.4×2.4 m² footprint. *Nature Photonics*, 2015, 9.6: 378-382.
- [6] YAO, Yu, et al. Electrically tunable metasurface perfect absorbers for ultrathin mid-infrared optical modulators. *Nano letters*, 2014, 14.11: 6526-6532.
- [7] CUEFF, Sébastien, et al. VO₂ nanophotonics. *APL Photonics*, 2020, 5.11: 110901.
- [8] FUJIWARA, Hiroyuki. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley Sons, 2007.
- [9] MAIER, Stefan A., et al. *Plasmonics: fundamentals and applications*. New York: springer, 2007.
- [10] YU, Shiwang, et al. Electromagnetic wave manipulation based on few-layer metasurfaces and polyatomic metasurfaces. *ChemPhysMater*, 2021.
- [11] ZHANG, Yanqing, et al. Recent progress on vanadium dioxide nanostructures and devices: fabrication, properties, applications and perspectives. *Nanomaterials*, 2021, 11.2: 338.
- [12] CHEN, Hou-Tong; TAYLOR, Antoinette J.; YU, Nanfang. A review of metasurfaces: physics and applications. *Reports on progress in physics*, 2016, 79.7: 076401.
- [13] KILDISHEV, Alexander V.; BOLTASSEVA, Alexandra; SHALAEV, Vladimir M. Planar photonics with metasurfaces. *Science*, 2013, 339.6125: 1232009.

- [14] JIANG, Qiang; JIN, Guofan; CAO, Liangcai. When metasurface meets hologram: principle and advances. *Advances in Optics and Photonics*, 2019, 11.3: 518-576.
- [15] HAIL, Claudio U., et al. Optical metasurfaces: evolving from passive to adaptive. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7.14: 1801786.
- [16] GUANXING, Zang, et al. Reconfigurable metasurfaces with mechanical actuations: towards flexible and tunable photonic devices. *Journal of Optics*, 2020, 23.1: 013001.
- [17] SHALTOUT, Amr M.; SHALAEV, Vladimir M.; BRONGERSMA, Mark L. Spatiotemporal light control with active metasurfaces. *Science*, 2019, 364.6441: eaat3100.
- [18] RAOUX, Simone. Phase change materials. *Annual Review of Materials Research*, 2009, 39: 25-48.
- [19] MORIN, F. J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature. *Physical review letters*, 1959, 3.1: 34.4
- [20] KAKIUCHIDA, Hiroshi, et al. Optical properties of vanadium dioxide film during semiconductive–metallic phase transition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, 46.2L: L113.
- [21] LOPEZ, R., et al. Enhanced hysteresis in the semiconductor-to-metal phase transition of VO₂ precipitates formed in SiO₂ by ion implantation. *Applied Physics Letters*, 2001, 79.19: 3161-3163.
- [22] YANG, Mengmeng, et al. Suppression of structural phase transition in VO₂ by epitaxial strain in vicinity of metal-insulator transition. *Scientific reports*, 2016, 6.1: 1-10.
- [23] KIM, Hyun-Tak, et al. Mechanism and observation of Mott transition in VO₂-based two-and three-terminal devices. *New Journal of Physics*, 2004, 6.1: 52.
- [24] JÖRDENS, Robert, et al. A Mott insulator of fermionic atoms in an optical lattice. *Nature*, 2008, 455.7210: 204-207.
- [25] PEIERLS, Rudolf; PEIERLS, Rudolf Ernst. *Quantum theory of solids*. Oxford University Press, 1955.
- [26] MAHAN, John E. *Physical vapor deposition of thin films*. 2000.
- [27] O’SULLIVAN, C. K.; GUILBAULT, G. G. Commercial quartz crystal microbalances–theory and applications. *Biosensors and bioelectronics*, 1999, 14.8-9: 663-670.
- [28] LU, Chao; CZANDERNA, Alvin Warren (ed.). *Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances*. Elsevier, 2012.

- [29] ŠIKOLA, Tomáš; SPOUSTA, Jiří; DITTRICHOVÁ, Libuše. Equipment for modification, etching and deposition of thin films based on a broad beam ion source. *Scripta fac. sci. nat. univ. Masaryk Brun.*, 1992, 119-137.
- [30] ABE, T.; YAMADA-KANETA, H. Annealing behavior of oxygen in-diffusion from SiO₂ film to silicon substrate. *Journal of applied physics*, 2004, 96.8: 4143-4149.
- [31] CASE, F. C. Simple resistance model fit to the oxidation of a vanadium film into VO₂. *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1988, 6.1: 123-127.
- [32] BROERS, Alee N.; HOOLE, A. C. F.; RYAN, Joseph M. Electron beam lithography—Resolution limits. *Microelectronic engineering*, 1996, 32.1-4: 131-142.
- [33] CHEN, Yifang. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review. *Microelectronic Engineering*, 2015, 135: 57-72.
- [34] JANSEN, Henri, et al. A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology. *Journal of micromechanics and microengineering*, 1996, 6.1: 14.
- [35] KAUFMAN, H. R.; CUOMO, J. J.; HARPER, J. M. E. Technology and applications of broad-beam ion sources used in sputtering. Part I. Ion source technology. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1982, 21.3: 725-736.
- [36] LIU, Xingxing, et al. Annealing process and mechanism of glass based VO₂ film from V oxidation in pure oxygen atmosphere. *Optical and Quantum Electronics*, 2016, 48.10: 1-10.
- [37] CHANG, Tianci, et al. Towards Commercializing Vanadium Dioxide Films: Investigation of the Impact of Different Interface on the Deterioration Process for Largely Extended Service Life. *arXiv preprint arXiv:1902.01617*, 2019.

Seznam zkratek

AFM	Atomic Force Microscopy
EBL	Electron Beam Litography
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition
IMT	Insulator to Metal Transition
PCM	Phase Change Material
PVD	Physical Vapor Deposition
QCM	Quartz Crystal Microbalance
RIE	Reactive Ion Etching
SEM	Scanning Electron Microscopy