



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

OPTICKÉ A ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI V2O3 PRO KRYOGENNÍ APLIKACE

OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF V2O3 FOR CRYOGENIC APPLICATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

David Neradilek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Filip Ligmajer, Ph.D.

BRNO 2025

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **David Neradilek**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Filip Ligmajer, Ph.D.**
Akademický rok: 2024/25

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:

Optické a elektrické vlastnosti V2O3 pro kryogenní aplikace

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

U materiálů s fázovou změnou může při určitých teplotách docházet k výrazným změnám elektrických a optických vlastností. Schopnost řídit tyto fázové přechody a manipulovat s vlastnostmi materiálů při kryogenních teplotách je klíčová pro aplikace v supravodivosti, při kvantových výpočtech a v pokročilých kryogenních senzorech. Oxid vanaditý (V2O3) je vodivý oxid přechodného kovu známý svým fázovým přechodem kolem 160 K, kdy po ochlazení přechází do nevodivého stavu. Tato práce by měla prozkoumat možnosti depozice tenkých vrstev V2O3, charakterizovat je z hlediska tepelně závislých optických a elektrických vlastností a testovat je v prostředí kryoelektronové mikroskopie. Výsledky této práce by mohly najít uplatnění v oblastech jakými jsou řízení teploty, snímání teploty nebo ukládání informací do paměti.

Cíle bakalářské práce:

1. Prozkoumat možnosti depozice tenkých vrstev V2O3 a provést optimalizaci vybrané techniky (materiál terče, teplota, tlak kyslíku, žíhání).
2. Charakterizovat topografii, morfologii a stechiometrii vyrobených vzorků. Provést teplotně závislá měření optických (odrazivost, dielektrická funkce) a elektrických (vodivost) vlastností těchto vzorků.
3. Prozkoumat chování optimalizované vrstvy V2O3 v kryo–elektronovém mikroskopu.

Seznam doporučené literatury:

LEE, M.-H.; KALCHEIM, Y.; DEL VALLE, J.; SCHULLER, I. K. Controlling Metal-Insulator Transitions in Vanadium Oxide Thin Films by Modifying Oxygen Stoichiometry. ACS applied materials & interfaces. 2021, roč. 13, č. 1, s. 887-896. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c18327>.

BROCKMAN, J.; SAMANT, M. G.; ROCHE, K. P.; PARKIN, S. S. P. Substrate-induced disorder in V2O3 thin films grown on annealed c-plane sapphire substrates. Online. Applied physics letters. 2012, roč. 101, č. 5. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4742160>.

RAMPELBERG, G.; DE SCHUTTER, B.; DEVULDER, W.; MARTENS, K.; RADU, I.;
DETAVERNIER, CH. In situ X-ray diffraction study of the controlled oxidation and reduction in the
V-O system for the synthesis of VO₂ and V₂O₃ thin films. Journal of Material Chemistry C. 2015,
roč. 3, č. 43, s. 11357-11365. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c5tc02553b>.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2024/25

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Oxidy vanadu patří mezi materiály, jejichž vlastnosti lze měnit pomocí vnějších vlivů. V případě V_2O_3 dochází při ochlazení pod teplotu přibližně 160 K ($-113\text{ }^\circ\text{C}$) ke změně optických a elektrických vlastností, přičemž materiál přechází z kovu na izolant. Tato změna je vratná a lze ji využít v technologických aplikacích, jako jsou neuromorfni výpočetní technika, rezistivní paměti nebo teplotní senzory. Výroba těchto zařízení prakticky vždy vyžaduje mimo jiné také schopnost přípravy kvalitních tenkých vrstev tohoto materiálu. Předmětem této práce je proto prozkoumání vlivu parametrů pulzní laserové depozice na kvalitu výsledné tenké vrstvy. Nadeponované vrstvy byly charakterizovány z hlediska stechiometrie rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií a z hlediska krystalové struktury rentgenovou difrakcí. Následně byla na vrstvě s nejlepšími charakteristikami provedena teplotně závislá optická a elektrická měření v kryostatu. Nalezené optimální parametry mohou být využity při výrobě složitějších zařízení nebo jako výchozí hodnoty pro další optimalizaci výrobního procesu.

Abstract

Vanadium oxides are materials whose properties can be altered by external stimuli. V_2O_3 , in particular, when cooled below approximately 160 K ($-113\text{ }^\circ\text{C}$), undergoes significant change of the optical and electrical properties, accompanied by metal-to-insulator transition. This change is reversible and can be used in technological applications such as neuromorphic computing, resistive memories or temperature sensors. Development of these devices virtually always requires, among other things, the ability to prepare high-quality thin layers of this material. The subject of this thesis is therefore to investigate the influence of parameters of pulsed laser deposition technique on the quality of the resulting thin films. The deposited layers were characterized for stoichiometry using X-ray photoelectron spectroscopy and for crystallographic structure by X-ray diffraction. Temperature-dependent optical and electrical measurements were then performed in a cryostat on the film exhibiting the most favourable characteristics. The optimal deposition parameters identified in this work provide a foundation for the fabrication of more complex devices or offer a starting point for further refinement of the process.

Klíčová slova

Mottův izolant, pulzní laserová depozice, laserová ablace, epitaxe, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, rentgenová difrakce.

Keywords

Mott insulator, pulsed laser deposition, laser ablation, epitaxy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction.

NERADILEK, D. *Optické a elektrické vlastnosti V_2O_3 pro kryogenní aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2025. 35 p. Vedoucí Ing. Filip Ligmajer, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně za odborného vedení Ing. Filipa Ligmajera, Ph.D. a veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

David Neradilek

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Filipovi Ligmajerovi, Ph.D. za odborné, metodické a pedagogické vedení při tvorbě práce. Dále děkuji Ing. Mgr. Peterovi Kepičovi za konzultování experimentálních měření a Dr. Viktorovi Danchukovi za pomoc při měření elektrického odporu vzorku v kryostatu. Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2023051, MŠMT, 2023–2026), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

David Neradilek

Obsah

Úvod	3
1 Oxid vanaditý (V_2O_3)	5
2 Metody	7
2.1 Metody depozice tenkých vrstev V_2O_3	7
2.1.1 Pulzní laserová depozice	8
2.2 Metody analýzy tenkých vrstev V_2O_3	12
2.2.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	12
2.2.2 Rentgenová difrakce	13
2.2.3 Spektroskopická reflektometrie	14
2.2.4 Měření plošného odporu čtyřbodovou metodou	16
3 Výsledky a diskuze	19
3.1 Depozice tenkých vrstev V_2O_3 metodou PLD	19
3.2 Analýza tenkých vrstev V_2O_3 metodou XPS	20
3.3 Analýza tenkých vrstev V_2O_3 metodou XRD	22
3.4 Teplotně závislé měření optických vlastností	25
3.5 Teplotně závislé měření elektrických vlastností	26
Závěr	29
Literatura	31
Seznam zkratek	35

Úvod

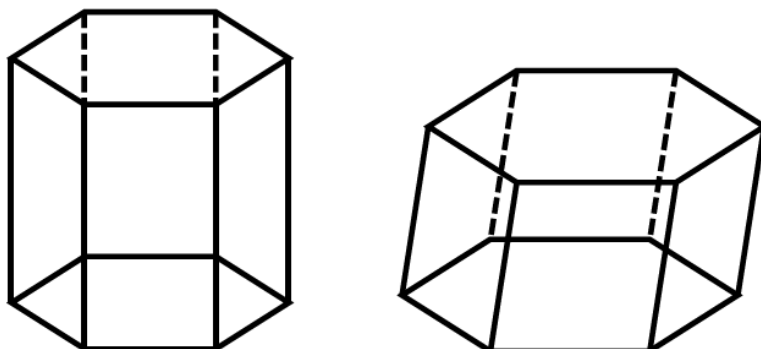
Materiály s fázovou přeměnou jsou hojně zkoumány zejména díky tomu, že lze jejich vlastnosti řízeně měnit pomocí různých vnějších vlivů. Široké využití mají zejména ty, u kterých lze vnějšími podněty ovládat jejich optické a elektrické vlastnosti. K významným materiálům vykazujícím změnu elektrické vodivosti v reakci na vnější vlivy patří tzv. Mottovy izolanty, u nichž dochází k přechodu kovu na izolant (MIT, z anglického metal-insulator transition). Do této skupiny patří mimo jiné také oxidy vanadu. Již koncem padesátých let minulého století byla u VO, VO₂ a V₂O₃ pozorována změna elektrické vodivosti v závislosti na teplotě [1]. Oxid vanaditý (V₂O₃), který je tématem této práce, prochází MIT při ochlazení pod teplotu přibližně 160 K (−113 °C). Při zvýšení teploty zpět nad teplotu MIT pak v rámci určité hystereze nastává přechod opačný. S těmito přechody je spojena změna krystalové struktury, magnetických a optických vlastností, a především změna vodivosti o několik řádů. Tyto reverzibilní změny, které mohou být vyvolány kromě změny teploty také mechanickým tlakem nebo vnějším elektrickým polem, lze pak využít v technologických aplikacích, jako jsou neuromorfí výpočetní technika [2], rezistivní paměti [2, 3, 4, 5] nebo teplotní senzory. V neuromorfí výpočetní technice se používá vlastnost MIT řízená přiloženým napětím v součástkách napodobujících neurony a synapse [2]. V rezistivních pamětech se používá změny odporu vyvolané mechanicky [4] nebo přiloženým napětím [5] k zápisu informace. Pro využití ve zmíněných aplikacích je potřeba vyrobit tenkou vrstvu materiálu. Toho lze docílit různými depozičními technikami, například radiofrekvenčním magnetronovým naprašováním [6, 7], epitaxí z molekulárního svazku [8, 9] nebo pulzní laserovou depoziicí (PLD) [10]. Neexistuje jednotný postup depoziice tenkých vrstev V₂O₃ a každá metoda s sebou přináší vlastní úskalí, výhody a nevýhody. Optimální parametry pro jednotlivé techniky se v literatuře liší, proto je vždy potřeba provést optimalizaci procesu pro konkrétní využití. Tato práce se zabývá zkoumáním vlivu depozičních parametrů techniky PLD na vlastnosti výsledné tenké vrstvy. Cílem bylo optimalizovat depoziční proces na základě stechiometrie, morfologie, topografie a optických a elektrických vlastností nadeponovaných vrstev. Byl zkoumán vliv změny tlaku během depoziice a vliv použitého substrátu měřením tenkých vrstev metodami rentgenové fotoelektronové spektroskopie a rentgenové difrakce. Na vrstvě vykazující nejlepší vlastnosti bylo následně provedeno teplotně závislé měření spektrální odrazivosti a měření odporu čtyřbodovou metodou v kryostatu.

1. Oxid vanaditý (V_2O_3)

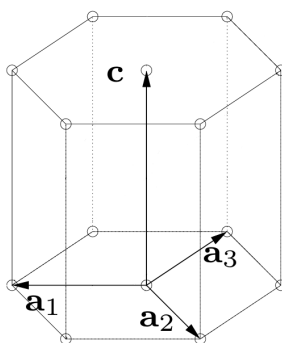
Oxid vanaditý (V_2O_3) je oxid přechodného kovu patřící do třídy materiálů zvané Mottovy izolanty. Tyto materiály by se podle základní teorie pásové struktury pevných látek založené na neinteragujících Blochových vlnových funkcích měly chovat jako kovy [11]. Ve skutečnosti ale vzájemné interakce mezi elektrony u těchto materiálů nejdou zanedbat, protože se díky nim chovají jako izolanty. Některé Mottovy izolanty mohou vykazovat fázové přeměny včetně MIT, které bývají vyvolány tlakem, změnou teploty nebo dopováním příměsemi [3]. U oxidu vanaditého dochází k MIT přibližně za teploty 160 K, kdy při ochlazení pod tuto teplotu se materiál mění z kovu na izolant a naopak, přičemž se objevuje určitá hystereze. To se projevuje pozorovatelnou změnou elektrické vodivosti a optických vlastností. S tímto přechodem je spjata i změna strukturní fáze, materiál přechází z vysokoteplotní korundové (romboedrické) struktury do nízkoteplotní monoklinické struktury (viz obrázek 1.1). Dochází tedy ke změně vzdálenosti mezi dvěma atomy vanadu, zatímco vzdálenost mezi atomy vanadu a atomy kyslíku zůstává stejná [12]. To potvrzuje, že přepínání elektrických vlastností lze docílit nejen změnou teploty, ale i mechanicky [4]. Krystalová struktura, konkrétně poměr mřížkových parametrů c/a hexagonální Bravaisovy mřížky (viz obrázek 1.2), přímo koreluje s MIT. Například pokud je poměr $c/a > 2,87$, tak k teplotně vyvolanému MIT vůbec nedochází kvůli mechanickému pnutí, zatímco při poměru $c/a = 2,78$ se při MIT rezistivita změní o tři řády [13]. Poměr mřížkových parametrů c/a také souvisí se stechiometrií materiálu. Nestechiometrický oxid vanaditý V_2O_{3+x} má jiný poměr c/a než stechiometrický V_2O_3 , dochází tedy k potlačení MIT jakmile x přesáhne přibližně hodnotu 0,03 [14]. Proto je nutné dosáhnout správné stechiometrie (a tedy i krystalové struktury), pokud chceme využít MIT pro technologické aplikace.

Vodivá korundová struktura

Izolující monoklinická struktura



Obrázek 1.1: Schéma krystalové mřížky vysokoteplotní vodivé korundové struktury a nízkoteplotní izolující monoklinické struktury. Přejato z [7], upraveno.



Obrázek 1.2: Schéma hexagonální Bravaisovy mřížky s vyznačenými parametry a_1 , a_2 , a_3 , c . Přejato z [15], upraveno.

Přepínání optických a elektrických vlastností V_2O_3 , ať už změnou teploty, mechanickým tlakem nebo vnějším elektrickým polem, lze využít v oblasti moderních technologií. Například v neuromorfní výpočetní technice, kde jsou jednotlivé prvky koncipovány tak, aby napodobovaly funkci lidského mozku. Zde lze MIT (řízený např. přiloženým napětím) použít v neuristorech (součástkách napodobujících neurony) a v synaptických tranzistorech (součástkách napodobujících synapse) [2]. Dále lze V_2O_3 využít v rezistivních pamětech, kde se využívá velké změny odporu k zápisu informace, čehož může být docíleno mechanicky [4] nebo přiložením napětí [5]. Pro výrobu zmíněných zařízení je nezbytná schopnost připravovat tenké vrstvy materiálu. Je však nutné zohlednit, že mechanické pnutí ve vrstvě ovlivňuje průběh MIT, kdy při ochlazení pod teplotu přechodu začínají vznikat izolující monoklinické domény směrem od povrchu vrstvy k substrátu, ovšem pnutí ve vrstvě blízko substrátu způsobí, že izolující domény přestanou vznikat přibližně ve vzdálenosti 50 nm od substrátu [7]. Pokud tedy chceme prakticky využít změny optických a elektrických vlastností spojené s MIT, je potřeba připravit vrstvu o větší tloušťce než 50 nm. Přípravy tenké vrstvy V_2O_3 lze dosáhnout mnoha technikami, v další kapitole následuje přehled často používaných depozičních technik a metody analýzy nadeponovaných tenkých vrstev.

2. Metody

2.1 Metody depozice tenkých vrstev V_2O_3

K depozici tenké vrstvy V_2O_3 lze použít mnoho metod. K často používaným patří radiofrekvenční magnetronové naprašování, epitaxe z molekulárního svazku a pulzní laserová depozice (PLD). V následujících tabulkách 2.1, 2.2, 2.3 jsou shrnuté základní parametry depozice tenkých vrstev V_2O_3 pomocí zmíněných metod získané na základě průzkumu dostupné literatury. U všech tří metod se jako substrát používá safír (Al_2O_3), protože má podobnou krystalovou strukturu jako V_2O_3 . Substrát bývá zahříván přibližně na teplotu $700\text{ }^\circ\text{C}$, u PLD lze použít i teplotu výrazně nižší. Nejvyšší rychlosti depozice lze dosáhnout radiofrekvenčním magnetronovým naprašováním, kde se rychlost pohybuje v rozmezí 4 až 15 nm min^{-1} . Depozice pomocí radiofrekvenčního magnetronového naprašování a pomocí epitaxe z molekulárního svazku probíhají v kyslíkové atmosféře, zatímco depozice pomocí PLD probíhá buď za vysokého vakua, nebo v argonové atmosféře. Nakonec byla pro depozici tenkých vrstev V_2O_3 zvolena metoda PLD, vzhledem k tomu, že již dříve bylo v rámci výzkumné skupiny na ÚFI FSI VUT v Brně dosaženo depozice tenkých vrstev oxidu vanadičitého (VO_2) o vysoké kvalitě [16]. Při deponování vrstev V_2O_3 technikou PLD se používají dva možné přístupy: použít při depozici terč z V_2O_3 a během ní zachovat stechiometrii tím, že depozice bude probíhat ve vysokém vakuu [17] nebo použít terč z V_2O_5 a dosáhnout V_2O_3 redukcí v argonové atmosféře při tlaku v rozmezí $0,5$ až 20 Pa [10]. V další části je podrobněji popsána technika PLD a na jejím konci jsou rozebrány dva výše uvedené přístupy.

Tabulka 2.1: Parametry depozice V_2O_3 pomocí radiofrekvenčního magnetronového naprašování [6, 7, 18, 19, 20, 21, 22]

Substrát	Rychlost [nm min^{-1}]	Teplota [$^\circ\text{C}$]	Terč	Tlak O_2 [Pa]
Al_2O_3	4,0–15,0	640–750	V_2O_3	0,53–1,07

Tabulka 2.2: Parametry depozice V_2O_3 pomocí epitaxe z molekulárního svazku [8, 9, 23]

Substrát	Rychlost [nm min^{-1}]	Teplota [$^\circ\text{C}$]	Základní tlak [Pa]	Tlak O_2 [Pa]
Al_2O_3	0,3–0,6	700	10^{-7} – $1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-4}

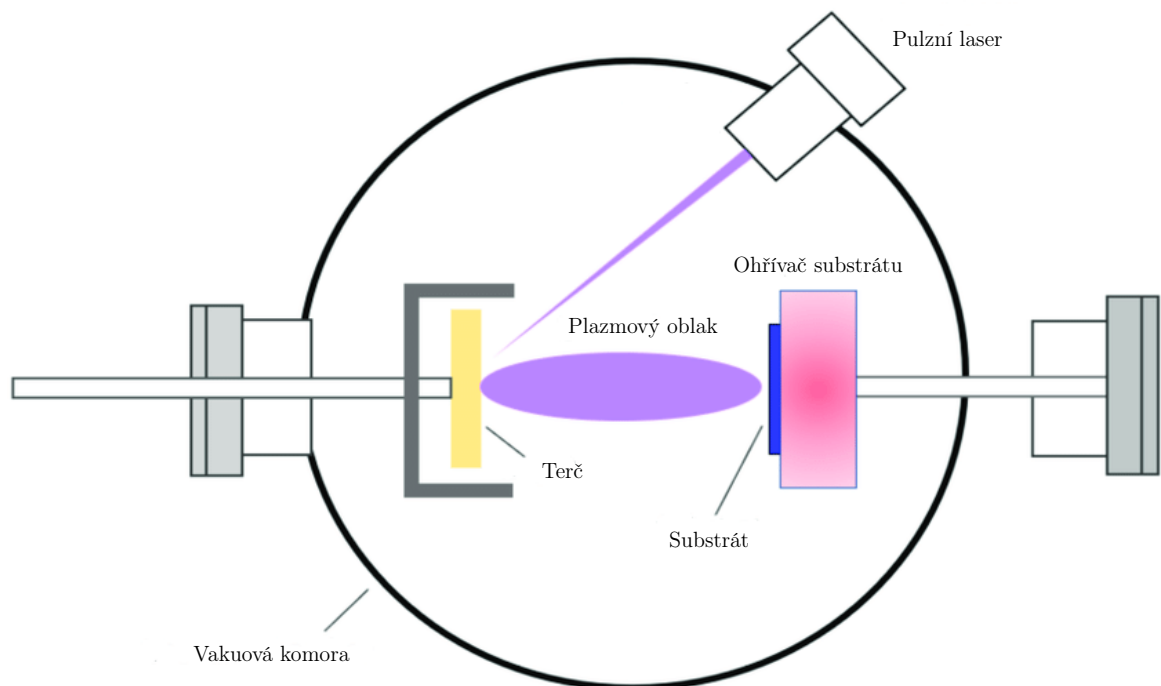
Tabulka 2.3: Parametry depozice V_2O_3 pomocí PLD [10, 17, 24, 25, 26, 27, 28]

Substrát	Rychlost [nm min ⁻¹]	Teplota [°C]	Laser	Hustota energie [J cm ⁻²]	Terč	Základní tlak [Pa]	Tlak Ar [Pa]
Al ₂ O ₃	0,1–7,2	340–750	KrF; Nd:YAG	0,7–4,0	V ₂ O ₃ V ₂ O ₅	2,3 · 10 ⁻⁶ –10 ⁻⁵ –	– 0,5–20

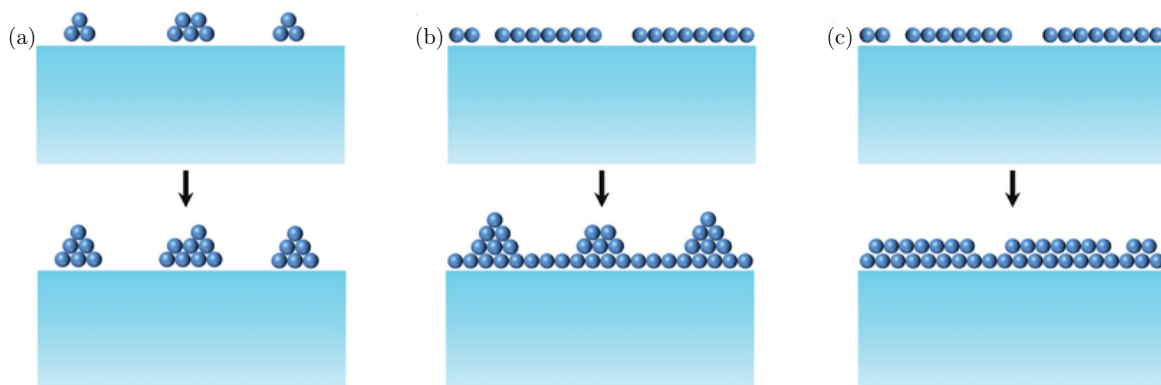
2.1.1 Pulzní laserová depozice

Následující kapitola vychází z práce Shepelin a kol. [29] a slouží pro seznámení čtenáře se základy techniky PLD používané v této práci. PLD patří k metodám fyzikálního nanášení z par, kdy je deponovaný materiál odpařován z pevného terče za pomoci laserové ablace a po krátkém letu vakuovou komorou dopadá na cílový povrch substrátu. Jedná se tedy o tzv. „bottom-up“ metodu, kde je výsledná vrstva materiálu vystavěna atom po atomu. Depoziční aparatura se skládá z vakuové komory, pulzního laseru, držáku terče, ohřívače substrátu a držáku substrátu (viz obrázek 2.1). V průběhu depozice nejdříve dochází k ablaci materiálu terče pomocí laseru, z počátku netermálním procesem a následně i termálním procesem. Při netermálním procesu dochází k excitaci elektronů dopadajícími fotony, ovšem aby k tomu mohlo dojít, musí být materiál terče schopen absorbovat laserový svazek dané vlnové délky. Následně dochází k rychlému zahřátí materiálu terče a začíná tak termální proces. K tomu dochází již v řádu pikosekund [30] a jelikož laserový pulz většiny aparatur PLD trvá řádově déle, tak termální proces během ablace převažuje. V důsledku obou procesů jsou z povrchu terče vystřeleny částice, které následně také absorbují laserový svazek, jsou tak ionizovány a vzniká plazmový oblak. Plazmový oblak dále expanduje směrem od povrchu terče, přičemž dochází k hmotnostní separaci nabitých částic, elektrony a lehké ionty jsou urychlovány více než těžké ionty. Částice dopadající na substrát se buď odrazí, nebo adsorbují na jeho povrchu. Následně adsorbované částice difundují a začínají nukleační proces tím, že se shlukují, aby snížily svou povrchovou energii. Růstem shluků mohou vznikat na substrátu ostrůvky (tzv. Volmerův-Weberův růst, viz obrázek 2.2) [29], k čemuž dochází když jsou interakce mezi atomy deponovaného materiálu silnější než interakce atomů deponovaného materiálu s atomy substrátu. Pokud jsou interakce atomů deponovaného materiálu s atomy substrátu silnější než interakce mezi atomy deponovaného materiálu, dochází k růstu vrstvy po vrstvě (tzv. Frankův-Van der Merwův růst) nebo může nastat třetí způsob růstu, kdy se v průběhu růstu vrstvy po vrstvě začnou formovat ostrůvky vlivem malé shody mřížkových parametrů materiálu substrátu a materiálu vrstvy (tzv. Stranskiho-Krastanovův růst).

PLD je vysoce všestranná metoda s mnoha proměnnými a je důležité porozumět tomu, jak jednotlivé parametry proces ovlivňují. Důležité jsou parametry týkající se laseru: vlnová délka λ , intenzita I , délka pulzu a velikost laserové stopy. Jakou vlnovou délku by měl mít laser, určují absorpční vlastnosti materiálu terče. Například kovové terče odrážejí ultrafialové záření s frekvencí nižší než je plazmová frekvence ω_p daného materiálu. Proto při použití laserů s vlnovou délkou v ultrafialové oblasti pro depozici z kovových terčů probíhá ablace v nižší míře než při použití terčů z oxidů, pro které je

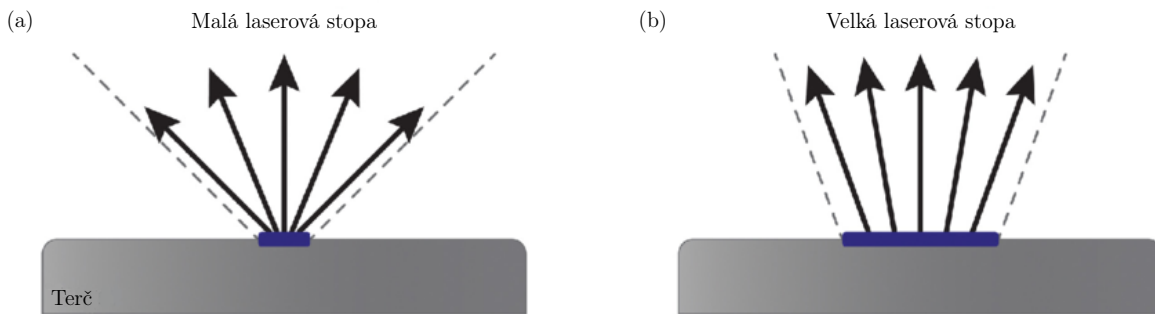


Obrázek 2.1: Schéma aparatury PLD, která se skládá z vakuové komory, pulzního laseru fokusovaného na terč, ze kterého se propaguje materiál v podobě plazmového oblaku k ohřívanému substrátu. Přejato z [31], upraveno.



Obrázek 2.2: Schematické zobrazení růstu tenké vrstvy atomů (modré kuličky) na substrátu (světle modrý obdélník) při (a) ostrůvkovém růstu (tzv. Volmerův-Weberův růst), (b) růstu vrstvy po vrstvě, kdy dojde k přechodu na ostrůvkový růst (tzv. Stranskiho-Krastanovův růst), (c) růstu vrstvy po vrstvě (tzv. Frankův-Van der Merwův růst). Přejato z [32], upraveno.

naopak ablace pomocí ultrafialového laseru ideální, protože má dostatečnou energii pro štěpení vazeb. Mezi často používané lasery patří ArF ($\lambda = 193$ nm), KrF ($\lambda = 248$ nm), XeCl ($\lambda = 308$ nm) a Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm). Přestože kovy mají vysokou odrazivost při frekvencích nižších než ω_p , dochází u nich také k absorpci záření díky povrchovému jevu. Proto lze ablaci dosáhnout například i použitím laseru s frekvencí nižší než ω_p kovů, důležité je, aby intenzita laserového svazku přesáhla prahovou hodnotu intenzity pro ablaci materiálu [33, 34]. Dále délka pulzu určuje převahu termálního procesu nad netermálním: u femtosekundových pulzů dochází k ablaci pouze netermálním procesem, zatímco u nanosekundových pulzů výrazně převažuje termální proces. Dále má na ablaci vliv velikost laserové stopy, která určuje hustotu energie na povrchu terče. Tato hodnota se většinou pohybuje v řádu jednotek J cm^{-2} , což je dostatek pro překonání prahové hodnoty pro ablaci většiny materiálů. Velikost stopy má vliv také na propagaci plazmového oblaku: Menší stopa má za následek větší rozptylový úhel vystřelených částic (viz obrázek 2.3), což může mít za následek nehomogenní rozdělení částic dopadajících na substrát.



Obrázek 2.3: Schéma změny rozptylového úhlu v závislosti na velikosti laserové stopy, (a) malá laserová stopa, (b) velká laserová stopa. Přejato z [29], upraveno.

Dále je potřeba řídit plynné prostředí ve vakuové komoře. Použitím plynného pozadí lze snížit kinetickou energii částic dopadajících na substrát nebo zakomponovat do deponované vrstvy i jiné prvky, které samy o sobě nejsou přítomny v terči, například C, N nebo O. Pokud je cílem pouze snížit kinetickou energii částic, tak se používají inertní plyny (nejčastěji argon), aby nedošlo k chemické reakci s částicemi plazmatu. Důležitým parametrem je tlak plynu v komoře, protože právě tlakem upravujeme počet srážek atomů plynného pozadí a částic vystřelených z terče. Konkrétně má tlak vliv na střední volnou dráhu ℓ , která je určena vztahem:

$$\ell = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi p d^2}, \quad (2.1)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota plynu, p je tlak plynu a d je dáno vztahem $d = \frac{d_c + d_p}{2}$, kde d_c je průměr částice a d_p je průměr atomu plynu [35]. Při nízkých tlacích ($< 5 \times 10^{-1}$ Pa), je střední volná dráha větší než vzdálenost mezi terčem a substrátem. Dochází tedy ke srážkám pouze v rámci plazmového oblaku, což způsobí větší tloušťku nadeponované vrstvy v místě směru expanze plazmového oblaku. Se zvyšujícím se tlakem potom roste homogenita tloušťky vrstvy. Zvýšení tlaku

také umožňuje výše zmíněné zakomponování dalších prvků do vrstvy tím, že je přidáme v podobě plynného pozadí. Tlak má také vliv na stechiometrii vrstvy, kdy při nízkých tlacích může být prvek terče desorbován z povrchu vrstvy naprašováním další částice s vysokou kinetickou energií. Při vyšších tlacích budou takto desorbovány spíše lehké prvky, protože naprašované částice nebudou mít dostatečnou kinetickou energii, aby desorbovaly těžší prvky. Například u oxidů prvků těžších než kyslík bude docházet k redukci (snížení oxidačního čísla).

Další parametr ovlivňující depozici je teplota substrátu. Vyšší teplotou je stimulována difúze částic, desorpce nečistot a splynutí ostrůvků při nukleaci, kdy všechny tři tyto procesy umožňují epitaxní typ růstu. To znamená, že vrstva navazuje na substrát, přičemž je zachována krystalová struktura substrátu. Také typ substrátu má vliv na růst vrstvy. Aby byla epitaxe možná, musí být shoda mřížkových parametrů substrátu a vrstvy pokud možno co největší. Při malé shodě mřížkových parametrů je velké pnutí ve vrstvě. To se projeví tvorbou dislokací v rovině rozhraní substrátu a vrstvy, což v konečném důsledku vede k polykrystalickému růstu. Proto je pro dosažení epitaxe potřeba vhodně zvolit substrát a jeho krystalovou orientaci, která ovlivňuje preferovanou krystalovou orientaci deponované vrstvy. Pokud je substrát polykrystalický nebo amorfní, výsledná vrstva bude polykrystalická.

Kvalita terče má také velký vliv na depozici. Aby byla zajištěna dobrá kvalita povrchu, je potřeba povrch terče před depozicí očistit. Toho je obvykle docíleno mechanickým broušením a následnou pre-ablací laserem těsně před depozicí. Stechiometrie materiálu terče, jak bylo zmíněno výše, nemusí být vždy při přenosu na substrát zachována, protože lehčí prvky jsou z terče více urychlovány a více rozptylovány. Navíc se složení terče může v průběhu depozice měnit vlivem různých bodů tání a vypařování různých komponent terče. Také vzdálenost mezi terčem a substrátem ovlivňuje tloušťku a kompozici vrstvy: větší vzdálenost vede k menší tloušťce a menší vzdálenost vede k odrazu částic kvůli jejich vysoké kinetické energii [29].

Jelikož jednotlivé oxidy vanadu mají odlišné vlastnosti, je při depozici důležité docílit správné stechiometrie vhodnou volbou odpovídajících parametrů depozice. Nabízejí se tři možné přístupy jak docílit výsledné stechiometrie V_2O_3 : První je použít kovový vanadový terč a deponovat v kyslíkové atmosféře, nebo-li docílit správné stechiometrie oxidací. Úskalím zmíněného přístupu je nízká účinnost ablace kovových terčů při použití laseru s vlnovou délkou v ultrafialové oblasti [29]. Navíc dochází k nadměrnému zahřívání terče, což může vést k ablaci větších shluků vanadu [10]. Druhým přístupem je deponovat z terče s přesnou cílovou stechiometrií V_2O_3 ve vysokém vakuu [17, 26] (viz tabulka 2.3). Tento elegantní přístup nebyl zvolen, protože depozice byla prováděna ve sdílených laboratořích, kde jsou z důvodu prevence nadměrného znečišťování depoziční komory povoleny depozice pouze za určitého minimálního tlaku (cca 1,33 Pa), který je pro zmíněný přístup nedostatečný. Proto byl zvolen třetí přístup: Depozice z terče se stechiometrií V_2O_5 a využití výše zmíněné redukující vlastnosti PLD během depozice při vyšším tlaku v argonové atmosféře [10, 27] (viz tabulka 2.3).

2.2 Metody analýzy tenkých vrstev V_2O_3

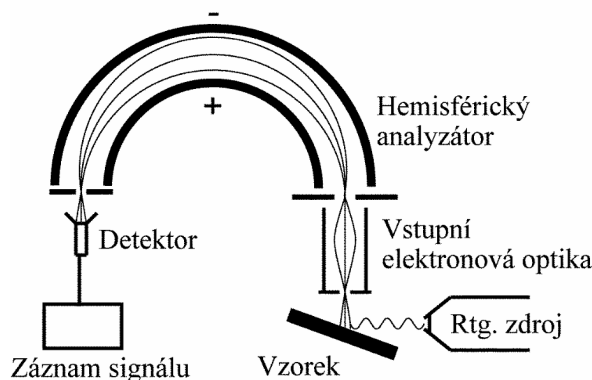
2.2.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Protože odchylky od ideální stechiometrie vedou k potlačení MIT, je vhodné před provedením teplotně závislých měření V_2O_3 v kryostatu analyzovat stechiometrii vrstvy. K tomu může například sloužit rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS, z anglického X-ray photoelectron spectroscopy). XPS je metoda analýzy povrchu umožňující charakterizaci chemického složení a stechiometrie, která funguje na principu fotoelektrického jevu. Vzorek je ozařován svazkem charakteristického rentgenového záření, které excituje elektrony ve vzorku, ty vzorek opouštějí a jejich původní chemický stav je vyhodnocován z jejich zbylé kinetické energie E_k .

$$E_B = h\nu - E_k - \phi, \quad (2.2)$$

kde E_B je vazebná energie elektronu, h je Planckova konstanta, ν je frekvence záření a ϕ je výstupní práce. Výstupem metody je intenzita fotoelektronů v závislosti na vazebné energii elektronu. Z té lze určit chemický stav atomů, protože vnitřní elektrony neekvivalentních atomů, například v různých oxidačních stavech, budou mít různou vazebnou energii. Tento jev se nazývá chemický posuv a umožňuje rozlišit atomy stejného prvku v různých vazebných stavech. Ve vzorku dochází k mnoha interakcím excitovaných elektronů, uniknout z něho proto mohou jen elektrony blízko povrchu. Vliv interakcí roste exponenciálně s hloubkou, z toho důvodu je intenzita fotoelektronů z povrchu větší než z hloubky vrstvy. Intenzita dále závisí na počtu atomů ve vzorku, což umožňuje provést kvantitativní analýzu [36]. Aby elektrony mohly doputovat do analyzátoru a následně až k detektoru, je potřeba minimalizovat srážky elektronů s atomy prostředí, proto musí analýza probíhat v ultra vysokém vakuu. Ztrátou elektronů se vzorek nabíjí, což způsobuje časově proměnlivý posun vazebné energie spektra, proto je vzorek potřeba neutralizovat. Vodivé vzorky stačí připojit k uzemnění, u nevodivých vzorků se používá neutralizátor náboje, který dodává vzorku elektrony s nízkou energií. Neutralizátor náboje vždy elektronový deficit překompenzuje, ale posun spektra je potom v čase konstantní. Před dopadem na detektor prochází elektrony systémem elektrostatických čoček a hemisférickým analyzátozem (viz obrázek 2.4). Průchodová energie analyzátoru určuje rozlišení a intenzitu spektra, vyšší průchodová energie znamená vyšší intenzitu fotoelektronů na úkor rozlišení.

Pro analýzu stechiometrie oxidů vanadu je důležitá oblast 500 až 540 eV, kde se nachází $V2p_{3/2}$, $V2p_{1/2}$ a $O1s$ píky. Nejpodstatnější je rozdíl vazebných energií ΔE_B stavů $V2p_{3/2}$ a $O1s$ a šířky píků v polovině maximální hodnoty. Kvůli posunu spektra použitím neutralizátoru náboje je jako reference brána vazebná energie kyslíku $O1s = 530$ eV. Vzhledem k tomu, že se všechny oxidy vanadu časem pokrývají vrstvou V_2O_5 [37] a spektrum je hlavně tvořeno elektrony z povrchu, je vhodné analýzu rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií provést co nejdříve po depozici. Dále se nabízí provést analýzu metodou méně náchylnou na oxidaci povrchu, například rentgenovou difrakci – právě ta bude popsána v následující části.



Obrázek 2.4: Schematický náčrt aparatury používané při XPS. Přejato z [36].

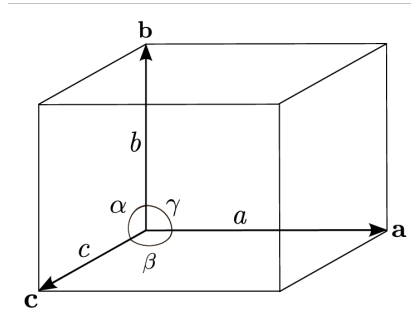
2.2.2 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce (XRD, z anglického X-ray diffraction) je metoda umožňující určit krystalovou strukturu zkoumané látky: mřížkový parametr, krystalovou orientaci, zda se jedná o amorfni nebo krystalickou látku, zda je materiál monokrystalický nebo polykrystalický, průměrnou velikost krystalových zrn a defekty krystalové mřížky [38]. XRD funguje na principu difrakce elektromagnetické vlny na periodicky opakujících se atomech krystalové mřížky. Aby mohlo k difrakci dojít, musí být vlnová délka λ dopadající elektromagnetické vlny menší než vzdálenosti rozptylujících atomů. Tyto vzdálenosti se řádově pohybují v jednotkách Å, proto se používá charakteristické rentgenové záření s podobnými nebo menšími vlnovými délkami.

Při interakci rentgenového záření se vzorkem dochází k elastickému a neelastickému rozptylu. Při elastickém rozptylu má rozptýlený foton stejnou energii jako dopadající foton. Při neelastickém rozptylu má rozptýlený foton nižší energii než dopadající a dochází ke Comptonovu rozptylu nebo k fluorescenci. U Comptonova rozptylu má rozptýlený foton výrazně nižší energii než elasticky rozptýlené fotony, proto nijak neovlivňuje měření, kdežto energie fotonů vzniklých fluorescencí je dostatečně vysoká, aby zvýšila pozadí výsledného signálu, jedná se tedy o nežádoucí jev. Elastický rozptyl rentgenového záření na vzorku lze popsat Braggovým zákonem:

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (2.3)$$

kde d je vzdálenost atomových rovin krystalu vzorku, θ je úhel, pod kterým dopadá rentgenové záření na vzorek, $m \in \mathbb{N}$ je difrakční řád a λ je vlnová délka dopadajícího rentgenového záření. Výstupem měření je závislost intenzity rozptýleného záření na úhlu 2θ , tzv. difraktogram. Pro jeho vyhodnocení jsou důležité přesné úhlové pozice intenzitních píků, jejich maximální intenzita a úhlový profil. Pozice píků vychází z Braggova zákona 2.3 a závisí tedy na vlnové délce λ a na vzdálenosti atomových rovin d . Vzhledem k tomu, že vlnová délka je parametr anody použitého rentgenového zdroje, lze z pozice píku vyhodnotit vzdálenost atomových rovin d a následně píku přiřadit Millerovy indexy $h k l$ konkrétní atomové roviny v krystalu, z toho lze následně vyhodnotit mřížkové parametry a, b, c Bravaisovy mřížky (viz obrázek 2.5). Například



Obrázek 2.5: Mřížkové parametry a , b , c Bravaisovy mřížky a úhly α , β , γ , které mezi sebou svírají. Přejato z [39].

u kubické mřížky:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (2.4)$$

Vzhledem k tomu, že mřížkové parametry a vzdálenosti atomových rovin jsou charakteristické pro každý krystalický materiál, slouží pozice píků ke kvalitativní analýze materiálu vzorku. V praxi se k identifikaci píků používají databáze (například databáze ICDD). Z profilu píku, konkrétně z šířky píku v polovině maximální hodnoty lze u polykrystalických vzorků určit průměrnou velikost krystalových zrn τ , pomocí Scherrerovy rovnice:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.5)$$

kde K je tvarová konstanta a β udává rozšíření píku vůči standardu materiálu [40].

Protože různé oxidy vanadu mají navzájem odlišné krystalové struktury, lze XRD použít k určení zda bylo během depozice dosaženo požadované stechiometrie. Dále je metoda užitečná k určení mřížkových parametrů a , c , které přímo korelují s MIT (viz kapitola 1). Při analýze pozic píků je potřeba brát ohled na použitý substrát. Pokud je substrát krystalický, projeví se v difraktogramu svými charakteristickými píky, navíc pokud je substrát monokrystalický, způsobí růst tenké vrstvy s preferovanou krystalovou orientací. Například tenké vrstvy V_2O_3 na safírových substrátech s orientacemi (0001), (11 $\bar{2}$ 0), ($\bar{1}$ 012) mají v difraktogramu různé pozice píků [41], protože dochází k difrakci na různých krystalových rovinách.

Po charakterizaci vrstev z hlediska stechiometrie a krystalové struktury se nabízí provést teplotně závislá měření jejich optických a elektrických vlastností. Ta budou popsána v následující části.

2.2.3 Spektroskopická reflektometrie

Jak bylo popsáno již v kapitole 1, MIT se projeví nejen změnou vodivosti, ale i změnou optických vlastností. Pro analýzu těchto změn lze použít celou škálu optických technik v reflexním i transmisním uspořádání. Plnohodnotnou informaci o změně dielektrické funkce můžeme získat např. pomocí spektroskopické elipsometrie [42]. Mnohem přímočařejší a méně náročně na instrumentaci je měření spektroskopické reflektometrie, které však musí z důvodu nízké teploty MIT probíhat v kryostatu. Spektroskopická reflektometrie

metrie využívá dopadu světla na vzorek, přičemž je zaznamenávána spektrální odrazivost vzorku $R(\lambda)$. Předpokládejme, že okolní prostředí, zkoumaná vrstva i substrát pod ní jsou izotropní, že všechna rozhraní jsou dokonale rovná a hladká a že prostředí je neabsorbující s pouze reálným indexem lomu n_1 . Pak lze odrazivost zkoumaného vzorku modelovat za pomoci tzv. Fresnelových koeficientů odrazivosti pro světlo polarizované kolmo k rovině dopadu r^s a světlo polarizované paralelně k rovině dopadu r^p [43]. Navíc v případě kolmého dopadu se koeficienty r^s a r^p liší jen znaménkem, odrazivost je tedy stejná pro obě polarizace světla, můžeme tedy použít vztah:

$$R = |r^s|^2 = |r^p|^2 = |r|^2. \quad (2.6)$$

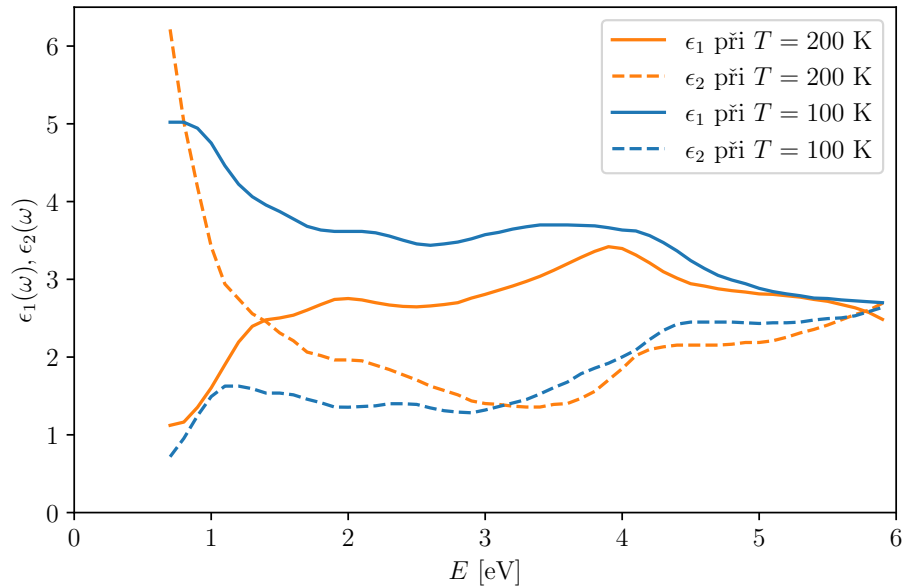
Při dopadu světla na vzorek dochází k vícenásobným odrazům světla na rozhraní prostředí a vrstvy a na rozhraní vrstvy a substrátu. Fresnelovy koeficienty lze potom vyjádřit následovně [43]:

$$r = \frac{r_{12} + r_{23} \exp(i\hat{\mathbf{x}}_1)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(i\hat{\mathbf{x}}_1)}, \quad (2.7)$$

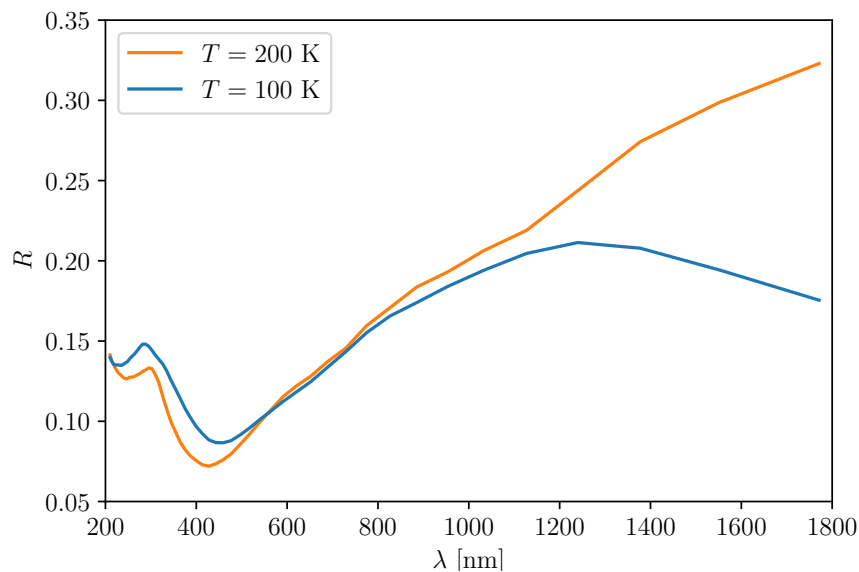
kde $r_{12} = \frac{\tilde{n}_2 - n_1}{\tilde{n}_2 + n_1}$, $r_{23} = \frac{n_3 - \tilde{n}_2}{n_3 + \tilde{n}_2}$, $\hat{\mathbf{x}}_1 = \frac{4\pi}{\lambda} \tilde{n}_2 d_1$, přičemž $\tilde{n}_2 = n_2 + ik_2$ je komplexní index lomu vrstvy, n_3 je reálný index lomu substrátu a d_1 je tloušťka vrstvy. Obecně může být index lomu substrátu komplexní (tj. zahrnovat absorpci v materiálu), ale v našem konkrétním případě provedeme aproximaci a budeme uvažovat konstantní hodnotu reálného indexu lomu substrátu (viz níže). Odrazivost tenké vrstvy V_2O_3 o známé tloušťce pak můžeme odhadnout, pokud využijeme data o spektrální závislosti indexu lomu V_2O_3 získané z literatury. V té se často místo indexu lomu pracuje s tzv. dielektrickou funkcí $\tilde{\epsilon}(\omega)$, která je také komplexní a s indexem lomu ji pojí jednoduchý vztah:

$$\tilde{n}^2(\omega) = \tilde{\epsilon}(\omega), \quad (2.8)$$

kde $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. Na obrázku 2.6 můžeme vidět ukázkou dielektrické funkce V_2O_3 získané z práce Quazilbashe a kol. [42], kde je vidět, jak se optické vlastnosti mění v rozsahu energie záření 0,7 až 5,9 eV. Tedy v široké spektrální oblasti od infračervených až po ultrafialové vlnové délky. Další naměřené dielektrické funkce V_2O_3 mohou čtenáři najít v [44]. V grafu na obrázku 2.7 je vypočtená teoretická spektrální odrazivost $R(\lambda)$ tenké vrstvy V_2O_3 pomocí rovnic 2.6, 2.7 a 2.8, přičemž byla použita komplexní dielektrická funkce $\tilde{\epsilon}(\omega)$ V_2O_3 z [42]. Pro výpočet byly použity konstantní hodnoty reálného indexu lomu prostředí $n_1 = 1$ a reálného indexu lomu safírového substrátu $n_3 = 1,77$ a tloušťka vrstvy $d = 100$ nm. V oblasti ultrafialových vlnových délek jsou změny relativně malé, ve velké části viditelné oblasti jsou změny prakticky zanedbatelné a k největším změnám odrazivosti pak dochází v oblasti infračerveného záření. Po prozkoumání optických vlastností tenké vrstvy je dále potřeba prozkoumat i elektrické vlastnosti, k tomu může sloužit například měření povrchové rezistivity čtyřbodovou metodou, která je popsána v následující části.



Obrázek 2.6: Reálná $\epsilon_1(\omega)$ a imaginární $\epsilon_2(\omega)$ část dielektrické funkce ve vodivém stavu (při $T = 200$ K) a v izolujícím stavu (při $T = 100$ K). Přejato z [42], upraveno.



Obrázek 2.7: Spektrální odrazivost $R(\lambda)$ ve vodivém a v izolujícím stavu získaná pomocí vztahů 2.7 a 2.6 z dielektrické funkce $\tilde{\epsilon}(\omega)$ uvedené v literatuře [42].

2.2.4 Měření plošného odporu čtyřbodovou metodou

Jak bylo zmíněno v kapitole 1, MIT se projeví přímo změnou elektrické vodivosti materiálu. Proto se nabízí provést teplotně závislé měření plošného odporu vzorku V_2O_3 tzv. čtyřbodovou metodou [8]. Měření probíhá přiložením čtyř sond na povrch vzorku ekvidistantně vedle sebe. Krajní dvě sondy jsou vodivě spojeny vzorkem a prochází jimi stejnosměrný proud, přičemž mezi prostředními dvěma sondami je měřeno napětí.

Rezistivita materiálu je potom dána vztahem:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} d, \quad (2.9)$$

kde U je napětí mezi prostředními dvěma sondami, I je procházející proud a d je tloušťka vrstvy [45]. Plošný odpor je potom definován jako:

$$R_s = \frac{\rho}{d}. \quad (2.10)$$

I když se plošný odpor rozměrově rovná odporu, jedná se o charakteristiku „dvoudimenzionálního“ vzorku na rozdíl od odporu, který je určen rezistivitou a poměrem délky ku průřezu vodiče. Proto se plošný odpor udává v jednotkách ohmů na čtverec (Ω/\square). Teplotně závislá změna plošného odporu tedy představuje určující parametr pro zhodnocení, zda nadeponovaná tenká vrstva splňuje požadované funkční vlastnosti.

3. Výsledky a diskuze

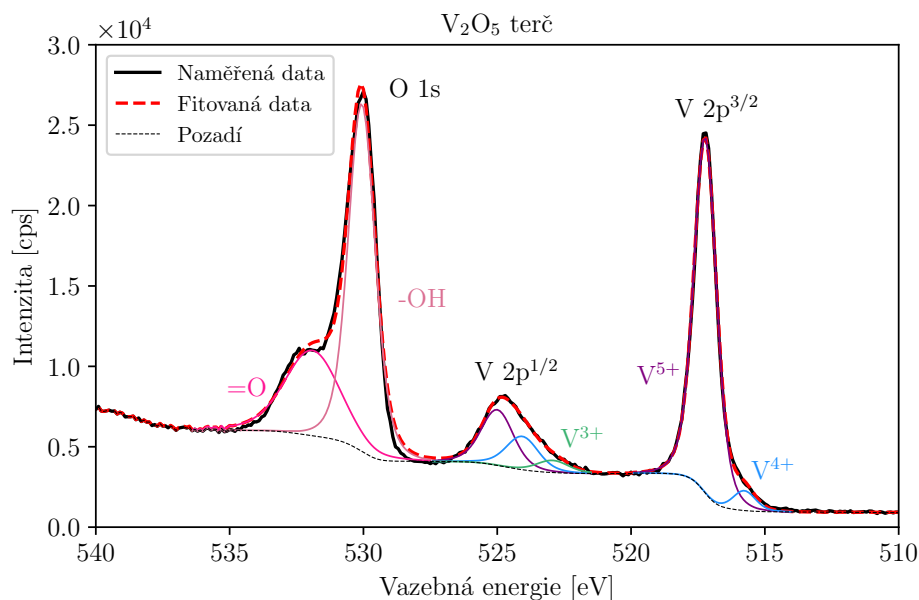
3.1 Depozice tenkých vrstev V_2O_3 metodou PLD

V našem konkrétním případě byly tenké vrstvy deponovány pomocí systému Demcon TSST PLD v laboratořích CEITEC Nano. Volba depozičních parametrů proběhla na základě informací v tabulce 2.3 v kapitole 2.1 a vzhledem k možnostem přístroje. Byl použit KrF laser o vlnové délce 248 nm s hustotou energie na povrchu terče 2 J cm^{-2} . K dosažení nejvyšší možné rychlosti depozice byla použita frekvence pulzů 10 Hz, což je nejvyšší hodnota, kterou přístroj umožňuje. Byl použit terč z V_2O_5 a dvě varianty substrátu: safír s orientací (0001) a tavený oxid křemičitý, oba o ploše $5 \times 5 \text{ mm}$ a tloušťce přibližně $300 \mu\text{m}$. Krystalová orientace safírového substrátu byla zvolena kvůli velké shodě mřížkového parametru s V_2O_3 a substrát z taveného oxidu křemičitého byl zvolen pro prozkoumání růstu vrstvy na amorfním substrátu, kde nedochází k růstu s preferovanou krystalovou orientací. Oba substráty byly před depozicí očištěny ultrazvukem v acetonu po dobu 5 min a následně ultrazvukem v izopropylalkoholu po dobu 5 min. Vzdálenost terče a substrátu byla 50 mm. Depozice probíhala v argonové atmosféře za tlaků 1,33 Pa; 2,66 Pa; a 4,00 Pa, substrát byl zahříván na teplotu $700 \text{ }^\circ\text{C}$ pomocí infračerveného laseru. Po skončení depozice byl substrát chlazen rychlostí $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ve stejné argonové atmosféře. Depozice na oba druhy substrátů probíhaly vždy současně. Teplota byla snímána pyrometrem z povrchu safírového substrátu, přičemž emisivita byla nastavena na hodnotu 0,77.

Před provedením první depozice byla zkontrolována stechiometrie terče z V_2O_5 metodou XPS. Příslušné spektrum v rozsahu vazebných energií 500 eV až 540 eV je na obrázku 3.1. V této oblasti se nacházejí $V2p_{3/2}$, $V2p_{1/2}$ a $O1s$ píky. Fitování mnou naměřených dat provedl Ing. Mgr. Peter Kepič v programu CasaXPS. Z poměrů velikostí píků oxidačních stavů V^{4+} a V^{5+} , ze kterých je složen pík $V2p_{3/2}$, bylo přibližně určeno 95 % zastoupení V_2O_5 . To se liší od hodnoty 99,9 % udávané výrobcem. Ovšem je potřeba vzít v úvahu, že XPS je pouze povrchová metoda a povrch terče před měřením nebyl nijak čištěn. Zde tedy mohlo vzniknout odchýlení hodnot.

Pnutí ve vrstvě v blízkosti substrátu zamezuje změně krystalové struktury přibližně ve vzdálenosti 50 nm od substrátu (viz konec kapitoly 1). Aby došlo k překonání této vzdálenosti, bylo cílem dosáhnout tloušťky zhruba 100 nm. Z toho důvodu nejdříve proběhla depozice zkušební tenké vrstvy 20000 pulzy s výše uvedenými parametry za tlaku 2,66 Pa na safírový substrát s orientací (0001), následně byla vrstva rozlomena a určena její tloušťka pozorováním ve skenovacím elektronovém mikroskopu. Extrapolací tloušťky zkušební vrstvy byl pak pro dosažení tloušťky 100 nm určen počet 62200 pulzů.

Tato hodnota byla poté použita během všech dalších depozic. Bezprostředně po skončení každé depozice byly vrstvy analyzovány metodou XPS, výsledné charakteristiky jsou popsány v následující části.

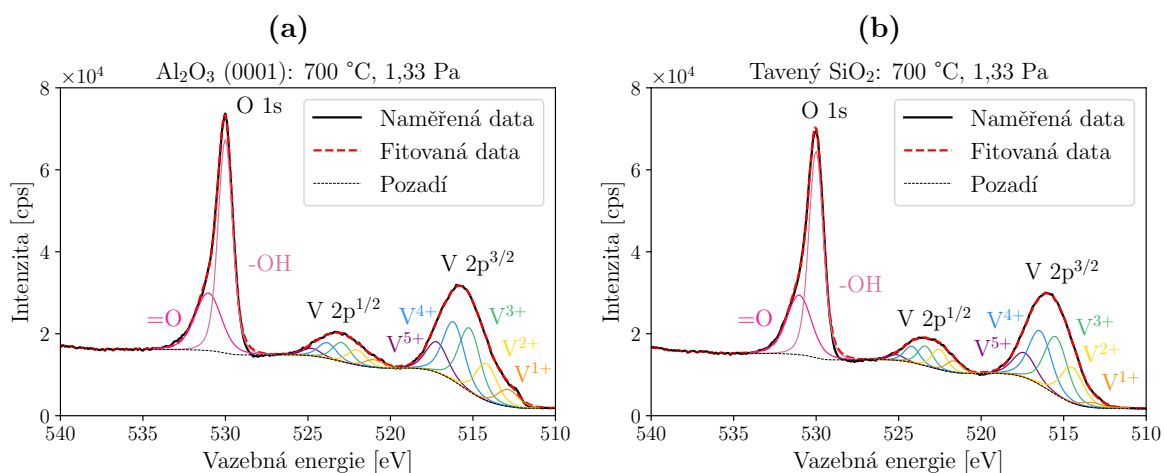


Obrázek 3.1: XPS spektrum terče z V_2O_5 v rozsahu vazebné energie 500 až 540 eV.

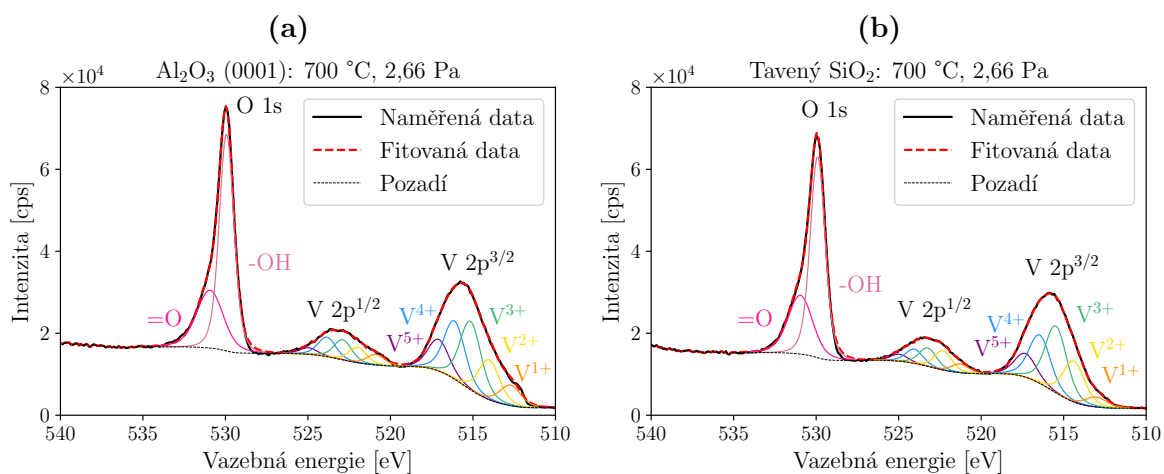
3.2 Analýza tenkých vrstev V_2O_3 metodou XPS

Analýza tenkých vrstev byla provedena v rentgenovém fotoelektronovém spektroskopu AXIS SupraTM v laboratořích CEITEC Nano. Vzorky byly do tohoto zařízení přesunuty ihned po dokončení každé depozice a byla změřena příslušná spektra v oblasti vazebné energie 500 až 540 eV, kde se nacházejí $V2p_{3/2}$, $V2p_{1/2}$ a $O1s$ píky. Energiový posun spektra byl následně korigován podle pozice vazebné energie kyslíku $O1s = 530$ eV. Spektra vrstev deponovaných při tlaku 1,33 Pa jsou na obrázku 3.2, přičemž na obrázku 3.2a je spektrum vrstvy deponované na safírový substrát a na obrázku 3.2b na substrát z taveného oxidu křemičitého. Na obrázcích 3.3 a 3.4 jsou spektra vrstev deponovaných při tlaku 2,66 Pa a 4,00 Pa opět vyobrazeny ve stejném pořadí použitých substrátů. Fitování mnou naměřených dat provedl Ing. Mgr. Peter Kepič v programu CasaXPS. Pík $O1s$ byl složen z píků kyslíku v oxidačních stavech O^{1-} a O^{2-} . Pro dobrou shodu výpočtu s naměřenými daty byly píky $V2p_{1/2}$ a $V2p_{3/2}$ fitovány pomocí píků vanadu v oxidačních stavech V^{1+} až V^{5+} , v obou oblastech byla stanovena podmínka stejné šířky píku v polovině maxima jednotlivých oxidačních stavů. Pozice píků jsou v souladu s daty uvedenými v literatuře [37]. Z poměrů píků V^{1+} až V^{5+} bylo určeno procentuální zastoupení oxidačního stavu V^{3+} (viz tabulka 3.1). Procentuální zastoupení V^{3+} vrstev deponovaných na substrát z taveného oxidu křemičitého je vždy vyšší než u jejich protějšků deponovaných na safírový substrát s orientací (0001). Pokud se na zastoupení V^{3+} podíváme z hlediska tlaku během depozice, vychází nejlépe vrstvy deponované při tlaku 2,66 Pa.

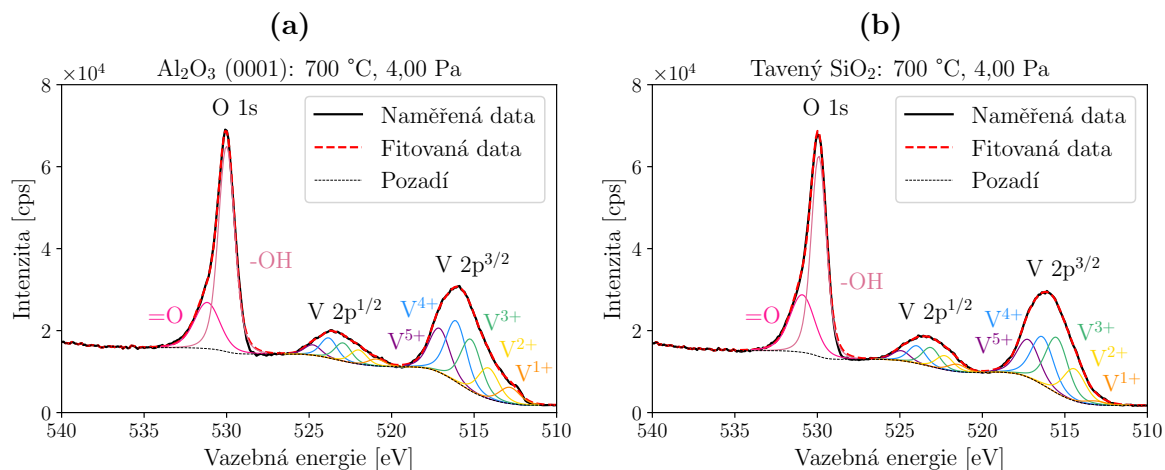
Výskyt oxidačních stavů V^{1+} a V^{2+} je pravděpodobně způsoben příliš vysokou redukcí v průběhu depozice. Oxidační stavy V^{4+} a V^{5+} jsou pravděpodobně zastoupeny kvůli oxidaci povrchu vrstvy, jak bylo zmíněno na konci kapitoly 2.2.1. Proto je vrstvy potřeba analyzovat i z hlediska krystalové struktury, kde zoxidovaný povrch nemá takový vliv. To bylo provedeno rentgenovou difrakcí.



Obrázek 3.2: XPS spektrum vrstvy deponované za teploty 700 °C při tlaku argonu 1,33 Pa (a) na safírový substrát s orientací (0001), (b) na substrát z taveného oxidu křemičitého.



Obrázek 3.3: XPS spektrum vrstvy deponované za teploty 700 °C při tlaku argonu 2,66 Pa (a) na safírový substrát s orientací (0001), (b) na substrát z taveného oxidu křemičitého.



Obrázek 3.4: XPS spektrum vrstvy deponované za teploty 700 °C při tlaku argonu 4,00 Pa (a) na safírový substrát s orientací (0001), (b) na substrát z taveného oxidu křemičitého.

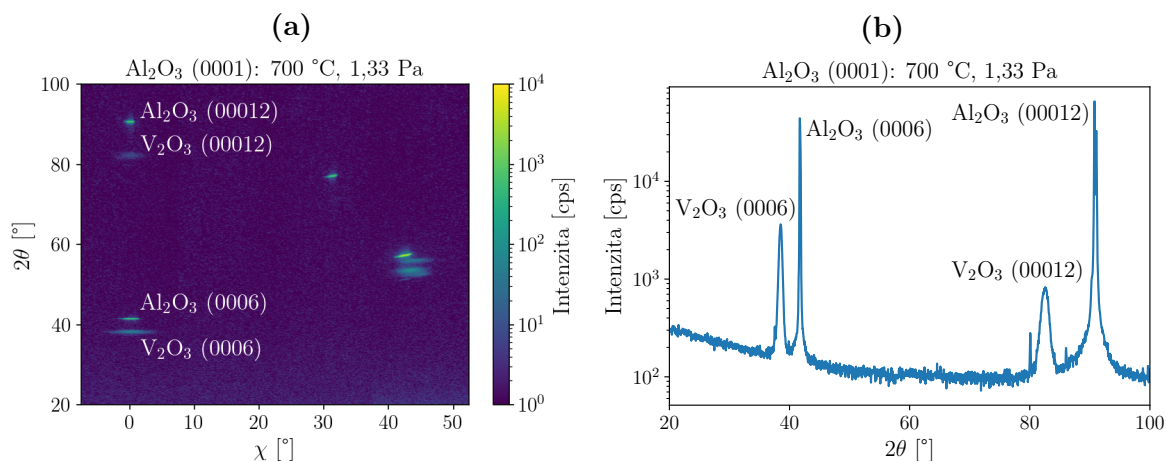
Tabulka 3.1: Procentuální zastoupení oxidačního stavu V^{3+}

Tlak [Pa]	Al_2O_3 (0001)	Tavený SiO_2
1,33	31 %	33 %
2,66	31 %	35 %
4,00	25 %	31 %

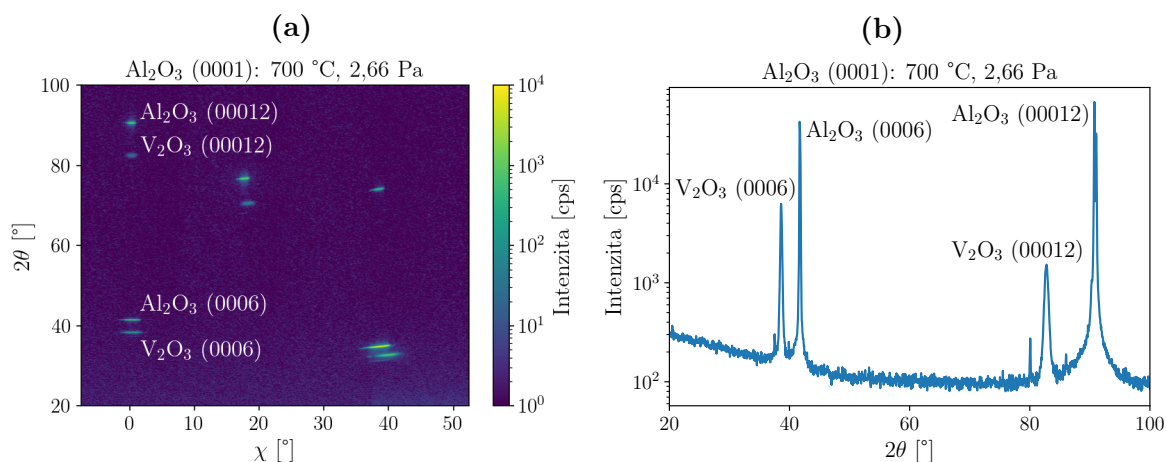
3.3 Analýza tenkých vrstev V_2O_3 metodou XRD

Tenké vrstvy byly analyzovány pomocí rentgenového difraktometru Rigaku SmartLab 9 kW v laboratořích CEITEC Nano. Přístroj generuje charakteristické rentgenové záření o vlnové délce 1,54 Å rotující měděnou anodou. Pro měření byl použit 2D detektor a bylo provedeno měření v rozsahu difrakčních úhlů $2\theta = 20^\circ$ až $2\theta = 100^\circ$ v rovině difrakce a v rozsahu úhlů $\chi = -7,5^\circ$ až $\chi = 52,3^\circ$ náklonu vzorku kolmo k rovině difrakce. To bylo provedeno, protože mapování difrakčního obrazce ve velkém rozsahu úhlů umožňuje zachytit rozptyl na více difrakčních rovinách. Potom můžeme lépe identifikovat přítomné krystalové struktury. Výsledné difrakční obrazce vrstev deponovaných na safírovém substrátu s orientací (0001) při tlacích 1,33 Pa, 2,66 Pa, a 4,00 Pa jsou vyobrazeny na obrázcích 3.5a, 3.6a a 3.7a. Jim příslušející difraktogramy pro úhel náklonu $\chi = 0^\circ$ jsou vyobrazeny na obrázcích 3.5b, 3.6b a 3.7b. Ve všech difraktogramech jsou patrné píky příslušející krystalovým rovinám V_2O_3 (0006), V_2O_3 (00012), Al_2O_3 (0006) a Al_2O_3 (00012), které jsou v souladu s literaturou [6, 26] a naznačují epitaxní růst s preferovanou orientací rovin (0001). V difraktogramu vrstvy deponované při tlaku argonu 1,33 Pa došlo k patrnému rozšíření píků V_2O_3 (0006) a V_2O_3 (00012), což může být způsobeno přítomností krystalových defektů nebo napětím v krystalové mřížce. Difraktogramy vrstev deponovaných na substrát z taveného oxidu křemičitého jsou

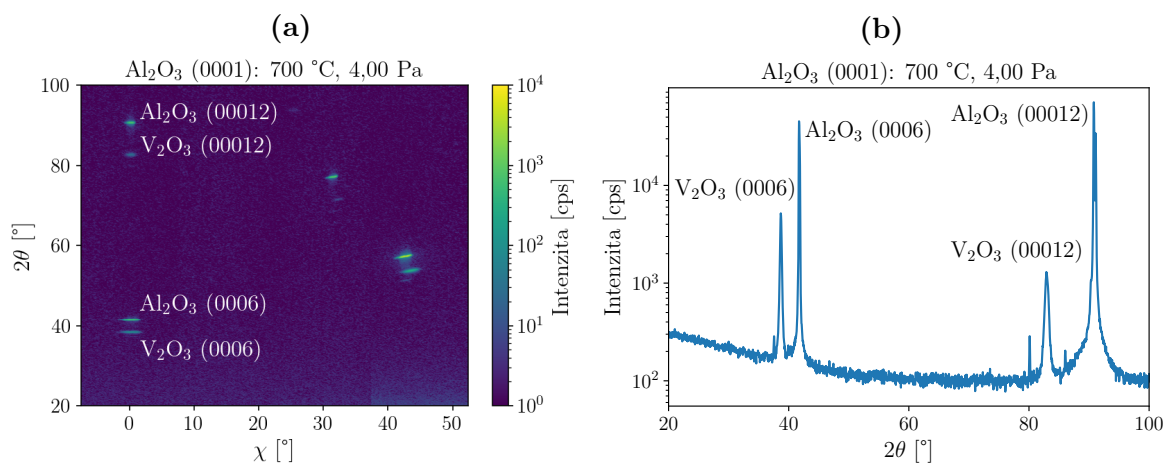
vyobrazeny na obrázku 3.8. Difraktogramy jsou tvořeny převážně signálem amorfního substrátu taveného oxidu křemičitého. V difraktogramu na obrázku 3.8b je patrný pík příslušející rovině V_2O_3 ($10\bar{1}4$), který je v souladu s literaturou [46]. Difraktogramy naznačují, že vrstvy deponované na safírový substrát s orientací (0001) lépe odpovídají struktuře V_2O_3 , a proto je u těchto vzorků opodstatněné provést teplotně závislá měření v kryostat, která budou popsána v další části.



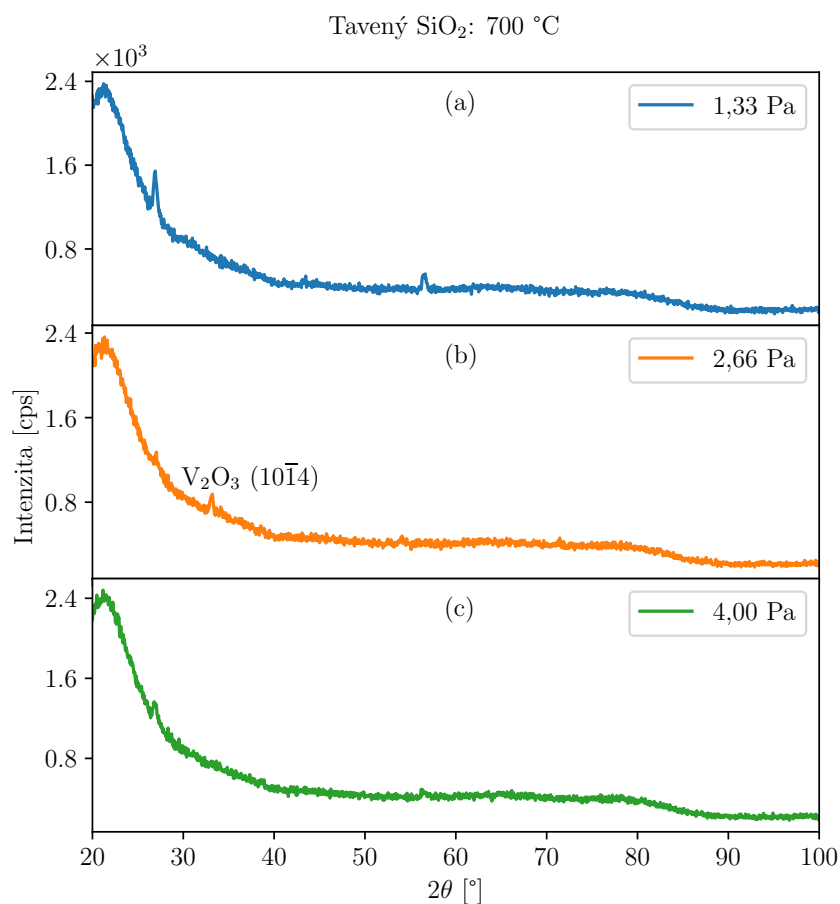
Obrázek 3.5: (a) Difrakční obrazec a (b) příslušný difraktogram vrstvy deponované na safírový substrát s orientací (0001) za teploty 700 °C při tlaku argonu 1,33 Pa.



Obrázek 3.6: (a) Difrakční obrazec a (b) příslušný difraktogram vrstvy deponované na safírový substrát s orientací (0001) za teploty 700 °C při tlaku argonu 2,66 Pa.



Obrázek 3.7: (a) Difrakční obrazec a (b) příslušný difraktogram vrstvy deponované na safírový substrát s orientací (0001) za teploty 700 °C při tlaku argonu 4,00 Pa.

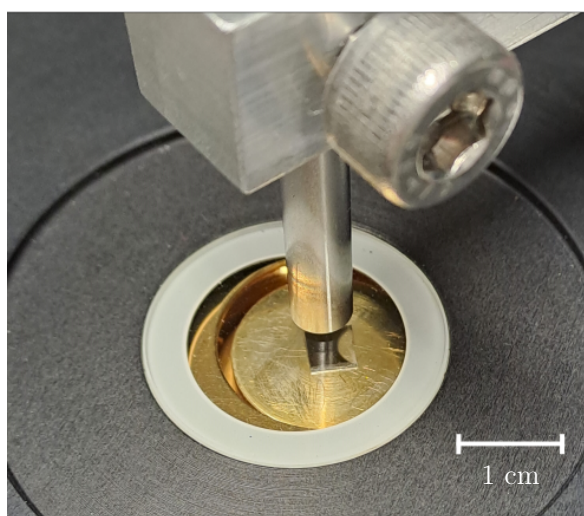


Obrázek 3.8: Difraktogram vrstvy deponované na substrát z taveného oxidu křemičitého za teploty 700 °C při tlaku argonu (a) 1,33 Pa, (b) 2,66 Pa, (c) 4,00 Pa.

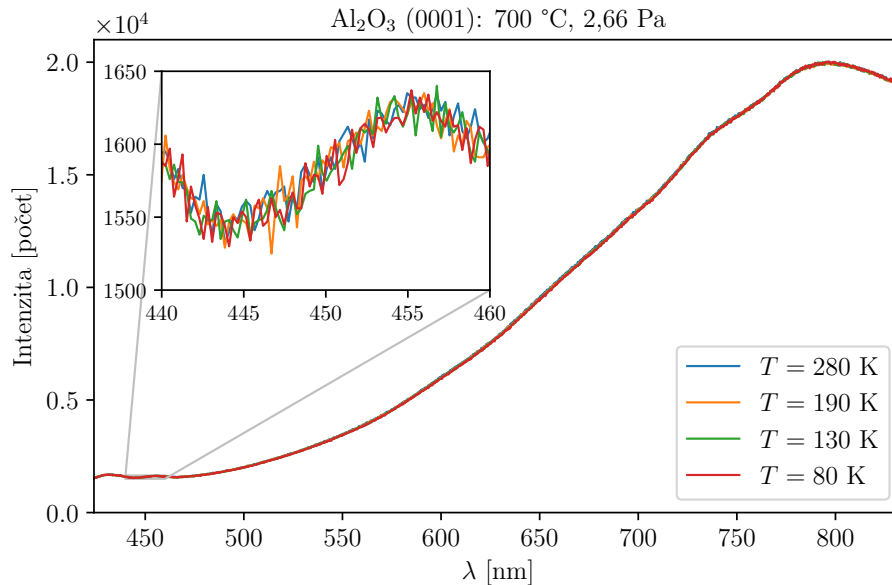
3.4 Teplotně závislé měření optických vlastností

S přihlédnutím k výsledkům analýzy metodami XPS a XRD (viz tabulka 3.1 a obrázek 3.6b) bylo provedeno teplotně závislé měření odrazivosti pouze u vrstvy deponované na safírový substrát s orientací (0001) za teploty 700 °C při tlaku argonu 2,66 Pa. Příslušný vzorek umístěný v kryostatu Cryovac Konti byl ozářen halogenovou lampou prostřednictvím optického vlákna a reflexní sondy [47] (viz obrázek 3.9). Následně byla snímána spektrální intenzita odraženého záření pomocí spektrometru Andor Shamrock v rozsahu vlnových délek 424 nm až 834 nm při chlazení z 280 K na 80 K.

Na obrázku 3.10 jsou závislosti spektrální intenzity odraženého světla pro vybrané teploty 280 K, 190 K, 130 K a 80 K. Z obrázku 3.10 je patrné, že nebyla pozorována žádná změna intenzity odraženého záření během ochlazení. To mohlo být zapříčiněno tím, že při depozici nebylo dosaženo správné stechiometrie, tedy že vrstva byla pravděpodobně z nestechiometrického V_2O_{3+x} a došlo k potlačení MIT (viz kapitola 1). To je ale v rozporu s výsledky analýzy metodami XPS a XRD. Je tedy také možné, že k MIT došlo, ale v rozsahu vlnových délek 424 nm až 834 nm dochází k příliš malým změnám odrazivosti (viz. obrázek 2.7). Tyto změny nemusely být zachyceny, protože měření mohlo být ovlivněno nedokonalým zaostřením svazku na vzorek, kdy stopa svazku přesahovala rozměry vzorku. Proto se dále nabízí provést teplotně závislé měření elektrických vlastností. Právě to bylo experimentálně provedeno a bude tedy popsáno v následující části.



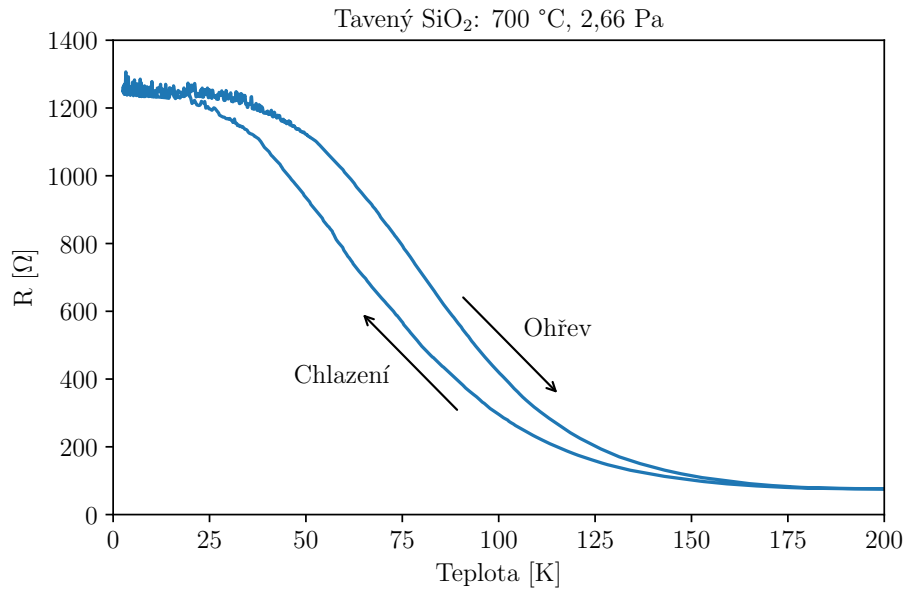
Obrázek 3.9: Vzorek tenké vrstvy deponované na safírový substrát s orientací (0001) za teploty 700 °C při tlaku argonu 2,66 Pa umístěný v kryostatu pod optickou sondou.



Obrázek 3.10: Spektrální intenzita odraženého záření tenké vrstvy deponované na safírový substrát s orientací (0001) za teploty 700 °C při tlaku argonu 2,66 Pa měřená při teplotách 280 K, 190 K, 130 K a 80 K. Vložený obrázek ukazuje zvětšený výřez měřených spekter, z kterého je evidentní, že jejich případný posun s teplotou není větší než náhodný šum.

3.5 Teplotně závislé měření elektrických vlastností

Při optických měřeních popsanych v předchozí části se MIT neprojevil, ačkoliv analýza metodou XPS resp. XRD naopak předpovídala, že jde o kvalitní V_2O_3 , které by mělo přirozeně vykazovat výrazný MIT. Abychom ověřili tento rozpor, bylo provedeno teplotně závislé měření elektrického odporu stejné vrstvy jaká byla zkoumána výše (depozice na safírový substrát s orientací (0001) za teploty 700 °C při tlaku argonu 2,66 Pa). Měření proběhlo pomocí zařízení „Cryogen-Free Magnet System“ v laboratořích CEI-TEC Nano za asistence Dr. Viktora Danchuka. K povrchu vzorku byly připojeny čtyři kontakty a vzhledem k tomu, že nebyla známa geometrie rozložení kontaktů ani přesná tloušťka vrstvy, byl pouze měřen odpor vzorku. Na obrázku 3.11 je vyobrazen odpor vzorku v závislosti na teplotě během ochlazování z teploty 200 K na teplotu 2 K a ohřívání z teploty 2 K zpět na teplotu 200 K.



Obrázek 3.11: Závislost odporu R tenké vrstvy deponované na safírový substrát s orientací (0001) za teploty 700 °C při tlaku argonu 2,66 Pa na teplotě.

Ze závislosti je patrné, že dochází k mnohonásobné změně odporu mezi teplotami 2 K a 175 K, přičemž se objevuje hystereze. To naznačuje, že u zkoumané vrstvy tedy opravdu došlo k MIT, na rozdíl od výsledků v kapitole 3.4, které MIT nepotvrzují. Je tedy pravděpodobné, že optické projevy MIT pouze v našem experimentu nebyly zachyceny, a že je tedy nejspíš nutné provést měření spektrální intenzity odraženého světla v infračervené oblasti záření, kde dochází k větší teplotně vyvolané změně (viz. obrázek 2.7).

Závěr

Předmětem této bakalářské práce bylo prozkoumat vliv parametrů PLD na výsledné vlastnosti nadeponovaných tenkých vrstev V_2O_3 a optimalizovat depoziční proces pro výrobu vysoce kvalitních vrstev s co největší změnou optických a elektrických vlastností v rámci MIT. Stechiometrie vrstev byla charakterizována pomocí metody XPS a krystalová struktura vrstev metodou XRD. Následně byla v kryostatu provedena teplotně závislá měření optických a elektrických vlastností vrstvy s nejlepšími charakteristikami.

Aby mohlo dojít k MIT, musí být během depozice dosaženo správné stechiometrie, protože nestechiometrický V_2O_{3+x} má lehce odlišnou krystalovou strukturu. Ta způsobuje mechanické pnutí ve vrstvě, které brání MIT. Proto je potřeba porozumět, jaký vliv mají jednotlivé parametry PLD na výsledek depozice. Celkem bylo nadeponováno a charakterizováno šest vrstev: tři na safírovém substrátu s orientací (0001) za teploty $700\text{ }^\circ\text{C}$ při tlacích 1,33 Pa; 2,66 Pa; a 4,00 Pa a tři vrstvy na substrátu z taveného oxidu křemičitého za teploty $700\text{ }^\circ\text{C}$ při tlacích 1,33 Pa; 2,66 Pa; a 4,00 Pa. Nejlepších charakteristik ve smyslu stechiometrie a krystalografie bylo dosaženo na vrstvě deponované na safírový substrát s orientací (0001) za teploty $700\text{ }^\circ\text{C}$ při tlaku 2,66 Pa. Proto bylo následně na této vrstvě provedeno teplotně závislé měření odražené intenzity světla ve viditelné oblasti vlnových délek. Při tomto měření nebyla změna odrazivosti pozorována, protože v dané oblasti dochází jen k malé změně. Ta nemusela být zachycena vzhledem k tomu, že při měření nebylo dosaženo přesného zaostření svazku na vzorek a stopa svazku přesahovala rozměry vzorku. Dále bylo u této vrstvy provedeno teplotně závislé měření elektrického odporu. Zde došlo za přítomnosti určité hystereze k přibližně šestnáctinásobné změně odporu vzorku mezi teplotami 2 K a 175 K, což potvrzuje MIT.

Volbou vhodných parametrů techniky PLD se tedy podařilo vyrobit tenkou vrstvu V_2O_3 vykazující velkou změnu elektrického odporu v rámci MIT. Jako možné další kroky do budoucna se nabízí provedení teplotně závislého měření odražené intenzity světla v infračervené oblasti vlnových délek nebo prozkoumání vlivu dalších depozičních parametrů na výsledné vlastnosti tenkých vrstev. Například vliv teploty substrátu nebo hustoty energie laserového paprsku na povrchu terče. Výsledky této práce otevírají možnosti pro výrobu složitějších struktur z V_2O_3 nebo mohou sloužit jako výchozí bod pro další optimalizaci výroby tenkých vrstev V_2O_3 .

Literatura

1. MORIN, F. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature. *Physical review letters*. 1959, **3**(1), 34.
2. ZHOU, Y.; RAMANATHAN, S. Mott memory and neuromorphic devices. *Proceedings of the IEEE*. 2015, **103**(8), 1289–1310.
3. JANOD, E.; TRANCHANT, J.; CORRAZE, B. et al. Resistive switching in Mott insulators and correlated systems. *Advanced Functional Materials*. 2015, **25**(40), 6287–6305.
4. SALEV, P.; DEL VALLE, J.; KALCHEIM, Y. et al. Giant nonvolatile resistive switching in a Mott oxide and ferroelectric hybrid. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2019, **116**(18), 8798–8802.
5. DEL VALLE, J.; SALEV, P.; TESLER, F. et al. Subthreshold firing in Mott nanodevices. *Nature*. 2019, **569**(7756), 388–392.
6. LEE, M.-H.; KALCHEIM, Y.; VALLE, J. d. et al. Controlling metal–insulator transitions in vanadium oxide thin films by modifying oxygen stoichiometry. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020, **13**(1), 887–896.
7. POFELSKI, A.; VALENCIA, S.; KALCHEIM, Y. et al. Domain nucleation across the metal-insulator transition of self-strained V2O3 films. *Physical Review Materials*. 2024, **8**(3), 035003.
8. BROCKMAN, J.; SAMANT, M.; ROCHE, K. et al. Substrate-induced disorder in V2O3 thin films grown on annealed c-plane sapphire substrates. *Applied Physics Letters*. 2012, **101**(5).
9. RONCHI, A.; FRANCESCHINI, P.; HOMM, P. et al. Light-assisted resistance collapse in a V2O3-based Mott-insulator device. *Physical Review Applied*. 2021, **15**(4), 044023.
10. AUTIER-LAURENT, S.; MERCEY, B.; CHIPPAUX, D. et al. Strain-induced pressure effect in pulsed laser deposited thin films of the strongly correlated oxide V2O3. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. 2006, **74**(19), 195109.
11. KITTEL, C.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
12. DERNIER, P.; MAREZIO, M. Crystal structure of the low-temperature antiferromagnetic phase of V2O3. *Physical Review B*. 1970, **2**(9), 3771.

13. LIU, J.; CHEN, W. Mechanical Bending Strain-Actuated Modulation of Metal–Insulator Transition Temperature in Flexible Epitaxial V₂O₃ Films. *ACS Applied Electronic Materials*. 2024, **6**(5), 3666–3675.
14. MCWHAN, D.; MENTH, A.; REMEIKKA, J. Metal-insulator transitions in transition metal oxides. *Le Journal de Physique Colloques*. 1971, **32**(C1), C1–1079.
15. GLÜGE, R. On the elastic energy invariance of twins. *Archive of Mechanics*. 2010, **62**, 439–462.
16. KEPIC, P.; HORÁK, M.; KABÁT, J. et al. Coexisting phases of individual VO₂ nanoparticles for multilevel nanoscale memory. *ACS Nano*. 2025, **19**(1), 1167–1176.
17. ALLIMI, B.; ALPAY, S.; GOBERMAN, D. et al. Growth of V₂O₃ thin films on a-plane (110) and c-plane (001) sapphire via pulsed-laser deposition. *Journal of Materials Research*. 2007, **22**(10), 2825–2831.
18. VALLE, J. del; KALCHEIM, Y.; TRASTOY, J. et al. Electrically induced multiple metal-insulator transitions in oxide nanodevices. *Physical Review Applied*. 2017, **8**(5), 054041.
19. GHAZIKHANIAN, N.; VALLE, J. del; SALEV, P. et al. Resistive switching localization by selective focused ion beam irradiation. *Applied Physics Letters*. 2023, **123**(12).
20. STEWART, M.; BROWNSTEAD, D.; WANG, S. et al. Insulator-to-metal transition and correlated metallic state of V₂O₃ investigated by optical spectroscopy. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. 2012, **85**(20), 205113.
21. TRASTOY, J.; KALCHEIM, Y.; DEL VALLE, J. et al. Enhanced metal–insulator transition in V₂O₃ by thermal quenching after growth. *Journal of materials science*. 2018, **53**, 9131–9137.
22. VALMIANSKI, I.; RAMIREZ, J. G.; URBAN, C. et al. Deviation from bulk in the pressure-temperature phase diagram of V₂O₃ thin films. *Physical Review B*. 2017, **95**(15), 155132.
23. DILLEMANS, L.; SMETS, T.; LIETEN, R. et al. Evidence of the metal-insulator transition in ultrathin unstrained V₂O₃ thin films. *Applied physics letters*. 2014, **104**(7).
24. GRYGIEL, C.; SIMON, C.; MERCEY, B. et al. Thickness dependence of the electronic properties in V₂O₃ thin films. *Applied Physics Letters*. 2007, **91**(26).
25. GRYGIEL, C.; PAUTRAT, A.; SHEETS, W. et al. Mesoscopic electronic heterogeneities in the transport properties of V₂O₃ thin films. *Journal of physics: Condensed matter*. 2008, **20**(47), 472205.
26. CAPUTO, M.; JANDKE, J.; CAPPELLI, E. et al. Metal to insulator transition at the surface of V₂O₃ thin films: An in-situ view. *Applied Surface Science*. 2022, **574**, 151608.

27. SAKAI, J.; LIMELETTE, P.; FUNAKUBO, H. Transport properties and c/a ratio of V2O3 thin films grown on C-and R-plane sapphire substrates by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*. 2015, **107**(24).
28. YONEZAWA, S.; MURAOKA, Y.; UEDA, Y. et al. Epitaxial strain effects on the metal–insulator transition in V2O3 thin films. *Solid state communications*. 2004, **129**(4), 245–248.
29. SHEPELIN, N. A.; TEHRANI, Z. P.; OHANNESSIAN, N. et al. A practical guide to pulsed laser deposition. *Chemical Society Reviews*. 2023, **52**(7), 2294–2321.
30. YAO, X. *An insight into the expansion of laser induced plasmas*. 2018. Dis. pr. ETH Zurich.
31. SONG, C.-M.; KWON, H.-J. Ferroelectrics based on HfO2 film. *Electronics*. 2021, **10**(22), 2759.
32. XU, X.; GUO, T.; KIM, H. et al. Growth of Two-Dimensional Materials at the Wafer Scale. *Advanced Materials*. 2022, **34**, 2108258.
33. GAMALY, E. G.; RODE, A. V.; LUTHER-DAVIES, B. et al. Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics. *Physics of plasmas*. 2002, **9**(3), 949–957.
34. LI, X.; GUAN, Y. Theoretical fundamentals of short pulse laser–metal interaction: A review. *Nanotechnology and Precision Engineering*. 2020, **3**(3), 105–125.
35. OJEDA-G-P, A.; DÖBELI, M.; LIPPERT, T. Influence of plume properties on thin film composition in pulsed laser deposition. *Advanced Materials Interfaces*. 2018, **5**(18), 1701062.
36. ČECHAL, J. *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie, dizertační práce*. 2006. Dis. pr. Vysoké učení technické v Brně.
37. HRYHA, E.; RUTQVIST, E.; NYBORG, L. Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS. *Surface and interface analysis*. 2012, **44**(8), 1022–1025.
38. KHAN, H.; YERRAMILI, A. S.; D'OLIVEIRA, A. et al. Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *The Canadian journal of chemical engineering*. 2020, **98**(6), 1255–1266.
39. HUDSPETH, J. M. et al. *Short-range order in ferroelectric triglycine sulphate*. 2012. Dis. pr. The Australian National University.
40. ERMERICH, M.; OPPER, D. *XRD for the analyst: Getting acquainted with the principles*. PANalytical, 2013.
41. YAMAGUCHI, I.; MANABE, T.; KUMAGAI, T. et al. Preparation of epitaxial V2O3 films on C-, A-and R-planes of α -Al2O3 substrates by coating-pyrolysis process. *Thin Solid Films*. 2000, **366**(1-2), 294–301.
42. QAZILBASH, M. M.; SCHAFGANS, A.; BURCH, K. et al. Electrodynamics of the vanadium oxides VO2 and V2O3. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. 2008, **77**(11), 115121.

43. FUJIWARA, H. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2007.
44. ABE, H. A. H.; TERAUCHI, M. T. M.; TANAKA, M. T. M. et al. Electron energy-loss spectroscopy study of the metal-insulator transition in V₂O₃. *Japanese journal of applied physics*. 1998, **37**(2R), 584.
45. WAREMRA, R. S.; BETAUBUN, P. Analysis of electrical properties using the four point probe method. In: *E3S Web of conferences*. EDP Sciences, 2018, sv. 73, s. 13019.
46. SUN, G.; CAO, X.; LONG, S. et al. Optical and electrical performance of thermochromic V₂O₃ thin film fabricated by magnetron sputtering. *Applied physics letters*. 2017, **111**(5).
47. LIGMAJER, F. *Depozice kovových nanočástic z roztoku a výzkum jejich optických vlastností, bakalářská práce*. 2011. Vysoké učení technické v Brně.

Seznam zkratk

MIT	Metal-insulator transition
PLD	Pulzní laserová depozice
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction