



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**

Marius Puidokas

**SKAIDRIŲ ELEKTROCHROMINIŲ ELEMENTŲ SINTEZĖ IR
TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Vytautas Stankus

KAUNAS, 2017

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**

**SKAIDRIŲ ELEKTROCHROMINIŲ ELEMENTŲ SINTEZĖ IR
TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas
Medžiagų mokslas (621J50005)

Vadovas

Doc. dr. Vytautas Stankus

Recenzentas

Prof. dr. Giedrius Laukaitis

Projektą atliko

Marius Puidokas

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ

(Fakultetas)

MARIUS PUIDOKAS

(Studento vardas, pavardė)

MEDŽIAGŲ MOKSLAS 621J50005

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Skaidrių elektrochrominių elementų sintezė ir tyrimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

_____ . _____ . _____ .
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Mariaus Puidoko**, baigiamasis projektas tema „Skaidrių elektrochrominių elementų sintezė ir tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

TURINYS

1. ĮVADAS	1
2. LITERATŪROS APŽVALGA.....	2
2.1. Optiškai skaidrus ir elektrai laidus indžio-alavo oksidas	2
2.1.1. Optinių indžio-alavo dangos savybių priklausomybė nuo atkaitinimo terpės.....	2
2.1.2. Optinio pralaidumo ir paviršinės varžos priklausomybės nuo atkaitinimo temperatūros ir terpės.....	3
2.1.3. Optinio pralaidumo ir savitosios varžos priklausomybės nuo dangos storio	5
2.1.4. Optinių ir elektrinių savybių priklausomybių atkaitinant silikoninėje alyvoje ir vakuume tyrimų rezultatai.....	7
2.1.5. Elektrinių savybių priklausomybė nuo alavo koncentracijos ir auginimo temperatūros tyrimas.....	8
2.1.6. Elektrinių savybių priklausomybės nuo išorinio magnetinio lauko sintezės metu tyrimas.....	10
2.1.7. Kristalitų dydžio priklausomybės nuo atkaitinimo temperatūros tyrimas.....	11
2.1.8. Struktūrinių, optinių ir elektrinių savybių priklausomybių nuo santykinio deguonies slėgio tyrimai.....	12
2.1.9. Dulkinimo galios įtakos dangos savybėms tyrimai	14
2.1.10. Dangos storio įtakos grūdelių dydžiui ir varžai tyrimas.....	17
2.1.11. Si padėklo orientacijos įtakos pavšiaus morfologijai tyrimas	18
2.1.12. Vandenilio / deguonies dujų plazmos įtakos ito dangoms tyrimai	19
2.1.13. Chromo įtaka ITO dangoms	22
2.2. ELEKTROCHROMINIS REIŠKINYS.....	24
2.2.1. Argono ir deguonies santykio įtaka elektrochrominio stiklo eksploatacinėms savybėms tyrimas.....	26

2.2.2. Atkaitinimo įtaka struktūrinėms, optinėms ir elektrinėms nikelio oksido/ indžio-alavo oksido dangos savybėms tyrimai.....	27
2.2.3. Nikelio oksido savybės ir jų įtaka elektrochrominiam elementui paruoštam magnetroninio dulkinimo metodu tyrimas	29
2.2.4. Nikelio oksido optinių savybių priklausomybė nuo dengimo laiko tyrimas	32
2.2.5. Elektrolito įtakos elektrochrominiam efektui tyrimas	33
2.2.6. Vandens įtaka elektrochrominei nikelio oksido dangai	36
2.2.7. Elektrochrominės nikelio oksido dangos taikymas su elektrolitais	37
3. APARATŪRA IR DARBO METODAI.....	40
3.1. Aparatūra	40
3.1.1. Mikrointerferometras MII – 4.....	40
3.1.2. Paviršinės varžos nustatymas 4-zondu metodu	41
3.1.3. Pastovios srovės magnetronas, magnetroninis dulkinimas.....	42
3.1.4. Atkaitinimo krosnis “SNOL7/1300LV”	44
3.1.5. Spektrometras „OCEAN OPTICS USB4000 UV-VIS“	45
3.1.6. Dinaminių charakteristikų nustatymo metodas	46
3.1.7. Rentgeno spindulių difraktometras.....	47
3.2. Medžiagos ir tyrimų metodai.....	49
4. REZULTATAI.....	52
4.1. Indžio-alavo oksido dangos tyrimai.....	52
4.2. Nikelio oksido / indžio-alavo oksido dangos tyrimai	53
4.3. Elektrochrominės reakcijos dinaminių savybių tyrimo rezultatai	60
4.4. XRD tyrimo rezultatai	62
5. IŠVADOS	63
6. LITERATŪROS SĄRAŠAS	64

SANTRUMPOS

Ar - argonas

AZO – aliuminio-cinko oksidas

Cr - chromas

Fe - geležis

H₂ - vandenilis

HCl – druskos rūgštis

I - srovė

ICP - indukuotos plazmos reaktorius

In₂O₃ – indžio oksidas

Ir - iridis

ITCO – indžio-alavo oksidas legiruotas chromu

ITO – indžio-alavo oksidas

KCl – kalio chloridas

Li - litis

LiClO₄ - ličio perchloratas

LiTF – ličio trifalatas

LiTFSI – ličio trifluormetansulfonitas

Mn - manganas

Mo - molibdenas

N₂ - azotas

Nb - niobis

Ni - nikelis

NiCl₂ – nikelio chloridas

NiO – nikelio oksidas

O₂ - deguonis

RF – radijo dažnio

Rh - rodis

SEM – skenuojantis elektronų mikroskopas

SnO₂ – alavo oksidas

Ta - tantalas

TBAClO₄ – tetrabutylamonio perchloratas

TBATF – tetrabutylamonio heksafluoratas

Ti – titanas

U - įtampa

UV-VIS – ultravioletinių – regimos šviesos spindulių spektroskopija

V - vanadis

W – volframas

WO₃ - volframo trioksidas

XRD – rentgeno spindulių difrakcija

Paveikslų sąrašas

- 1 pav.** Indžio-alavo oksido optinės varžos priklausomybė nuo atkaitinimo terpės, terpės iš viršaus į apačią: deguonis, neatkaitinta, oras, azotas, vakuumas [10]
- 2 pav.** Indžio-alavo oksido dangos optinio pralaidumo priklausomybė nuo atkaitinimo terpės ir temperatūros, kairėje danga atkaitinta azoto terpėje, dešinėje - oro [11]
- 3 pav.** Indžio-alavo oksido dangos varžos priklausomybė nuo atkaitinimo terpės ir temperatūros, kairėje danga atkaitinta oro terpėje, dešinėje - azoto [11]
- 4 pav.** ITO dangos krūvininkų koncentracijos priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros [11]
- 5 pav.** ITO dangos savitosios varžos priklausomybė nuo dangos storio [12]
- 6 pav.** ITO dangų optinio pralaidumo priklausomybė nuo dangos storio, 110 nm – pilna linija, 210 nm – punktyrinė linija, 360 nm – punktyrinė / taškinė linija ir 550 nm – taškinė linija [12]
- 7 pav.** ITO dangos optinio pralaidumo priklausomybė nuo atkaitinimo terpės ir temperatūros [13]
- 8 pav.** ITO dangos varžos ir krūvininkų kiekio priklausomybės nuo Alavo oksido koncentracijos [14]
- 9 pav.** ITO dangos varžos ir krūvininkų priklausomybės nuo užnešimo temperatūros [14]
- 10 pav.** ITO dangos varžos ir krūvininkų koncentracijos priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko [12]
- 11 pav.** ITO dangų, atkaitintų skirtingose temperatūrose XRD tyrimo rezultatai [15]
- 12 pav.** ITO kristalų dydžio priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros [15]
- 13 pav.** ITO dangų užaugintų skirtingų slėgių aplinkoje, XRD tyrimo rezultatai [16]
- 14 pav.** ITO dangų užaugintų skirtingų slėgių aplinkoje pralaidumo priklausomybė nuo užnešimo slėgio [16]
- 15 pav.** ITO dangos optinio pralaidumo priklausomybė nuo dulkinimo galios [17]
- 16 pav.** ITO dangos storio priklausomybė nuo dulkinimo galios [17]
- 17 pav.** ITO dangos lūžio rodiklio priklausomybė nuo dulkinimo galios [17]
- 18 pav.** ITO dangos draustinės juostos pločio priklausomybė nuo dulkinimo galios [17]
- 19 pav.** Skirtingų storių ITO dangų SEM tyrimo nuotraukos a) 200 nm; b) 250 nm; c) 300 nm; d) 350 nm; e) 400
- 20 pav.** ITO užauginto ant skirtingos orientacijos padėklų AFM tyrimo atvaizdai [19]

21 pav. ITO dangų varžos priklausomybė nuo ICP šaltinio galios ir plazmos sudėties a) argono aplinkoje; b)

22 pav. ITO dangų pralaidumo spektras, kai ITO danga auginta skirtingų reaktyvių dujų terpėje, bei apdirbta skirtingų dujų plazma [20]

23 pav. ITO dangų SEM tyrimo rezultatai, kai ITO danga auginta skirtingose dujų aplinkose, bei apdirbta skirtingų dujų plazma:: a) auginta Ar aplinkoje; b) auginta Ar aplinkoje, apdirbta H₂ dujų plazma; c) auginta Ar aplinkoje, apdirbta H₂/O₂ plazma; d) auginta Ar+O aplinkoje; e) auginta Ar+O₂ aplinkoje; apdirbta H₂ dujomis; f) auginta Ar+O₂ aplinkoje, apdirbta H₂/O₂ aplinkoje .[20]

24 pav. ITO dangos varžos priklausomybė nuo chromo kiekio [21]

25 pav. ITO dangų SEM tyrimo rezultatas: a) ITO su 2,5 % Cr priemaišomis; b) ITO be Cr priemaišų [21]

26 pav. Elektrochrominio elemento schema [22]

27 pav. Elektrochrominiai elementai [22]

28 pav. Elektrochrominis elementas [23]

29 pav. NiO/ITO grūdelių dydžio priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros [24]

30 pav. NiO/ITO optinių savybių priklausomybė (kairėje) ir draustinės juostos pločio priklausomybė (dešinėje) nuo atkaitinimo temperatūros [24]

31 pav. Nikelio oksido SEM tyrimo nuotraukos a) NiO augintas 4,5% deguonies aplinkoje; b) NiO augintas 6% deguonies aplinkoje; c) NiO augintas 7.5 % deguonies aplinkoje; d) NiO augintas 20% deguonies aplinkoje [25]

32 pav. Elektrochrominių elementų optinio pralaidumo priklausomybė nuo deguonies kiekio (a) - 4.5 %, (b) – 6 %, (c) - 7.5 %, (d) – 20 %, e) pavaizduota vidutinio optinio pralaidumo priklausomybė nuo deguonies kiekio naudojamo auginimo metu [25]

33 pav. Nikelio oksido dangų optinio atspindžio priklausomybė nuo bangos numerio, kai NiO bandiniai buvo auginti 20, 40 minučių ir iki 400 °C atkaitintos NiO dangos skirtingose temperatūrose bei . [26]

34 pav. Elektrochrominio elemento schema [27]

35 pav. Elektrochrominės reakcijos komponentų schema [27]

36 pav. Tamsėjimo našumo priklausomybė nuo elektrolito. [27]

37 pav. Nikelio oksido AFM atvaizdai, kai dangos augintos skirtinguose parcialiniuose dujų slėgiuose: a) Ar:O₂:H₂ 19:1:3; b) Ar:O₂:H₂ 19:1:5; c) Ar:O₂:H₂ 19:1:10;. [28]

38 pav. NiO optinio pralaidumo charakteristikos skirtinguose elektrolituose, kairėje – KOH, dešinėje – Li-PC [29]

39 pav. NiO dangos nusidėvėjimo skirtinguose elektrolituose tyrimo rezultatai. [29]

40 pav. Laiptelio mikrinterferogramos scheminis vaizdas[30]

41 pav. Mikrinterferometras MII – 4. 1- pagrindas ant kurio dedami paruošti bandiniai, 2 ir 3 – rankenėles reguliuojančios padėtį, 4 – interferencinių juostų įjungimas, 5 – interferencinių juostų reguliavimas, 6 – okuliaras su mikrometru, 7 – mikrometro padėties reguliavimas, 8 – šviesos šaltinis[30]

42 pav. 4-zondų matavimo prietaiso schema.[31]

43 pav. Magnetroninė sistema.[32]

44 pav. Magnetroninio dulkinimo schema [30]

45 pav. Vakuuminės sistemos ION-1B schema

46 pav. Kaitinimo krosnis „SNOL7/1300LV“ [32]

47 pav. UV-VIS spektroskopo veikimo schema [34]

48 pav. Rengeno spindulių difraktometras [35]

49 pav. Elektrochrominė reakcija, kairėje užtamsintas bandinys, dešinėje – nušviesintas [32]

50 pav. ITO/stiklas bandinio optinis pralaidumas

51 pav. ITO bandinys dengtas nikelio oksido danga po magnetroninio užnešimo

52 pav. 10 % O₂ : 90% Ar bandinių optinių savybių priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros

53 pav. 20 % O₂ : 80% Ar bandinių optinių savybių priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros

54 pav. 50 % O₂ : 50% Ar bandinių optinių savybių priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros

55 pav. 10 % O₂ : 90% Ar, atkaitinto - 200 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

56 pav. 20 % O₂ : 80% Ar, atkaitinto - 200 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

57 pav. 50 % O₂ : 50% Ar, atkaitinto - 200 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

58 pav. 10 % O₂ : 90% Ar, atkaitinto - 300 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

59 pav. 20 % O₂ : 80% Ar, atkaitinto - 300 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

60 pav. 50 % O₂ : 50% Ar, atkaitinto - 300 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

61 pav. 10 % O₂ : 90% Ar, atkaitinto - 400 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

62 pav. 20 % O₂ : 80% Ar, atkaitinto - 400 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

63 pav. 50 % O₂ : 50% Ar, atkaitinto - 400 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

64 pav. 10 % O₂ : 90% Ar, atkaitinto - 200 °C temp. bandinio optinio pralaidumo kitimo dinaminė charakteristika, raudonos linijos žymi tamsėjimo laiko intervalą santykiniais vienetais, mėlynos - šviesėjimo

65 pav. 20 % O₂ : 80% Ar, atkaitinto - 200 °C temp. bandinio optinio pralaidumo kitimo dinaminė charakteristika, raudonos linijos žymi tamsėjimo laiko intervalą santykiniais vienetais, mėlynos - šviesėjimo

66 pav. ITO/NiO XRD matavimai, trikampiui pažymėtos ITO fazės, kvadratu – NiO fazės

Lentelių sąrašas

1 lentelė ITO dangos elektrinių savybių tyrimo rezultatai. [13]

2 lentelė ITO dangų elektrinės charakteristikos. [16]

3 lentelė ITO dangų storių, grūdėlių dydžių bei paviršinės varžos rezultatai [18]

4 lentelė ITO dangos pradinės sintezės sąlygos [20]

5 lentelė. Šviesėjimo ir tamsėjimo laikai skirtinguose elektrolituose [27].

6 lentelė. NiO paviršiaus topografijos tyrimo rezultatai. [28]

7 lentelė. Elektrochrominės dangos prie skirtingų vandens koncentracijų reakcijų duomenys [28]

Puidokas, Marius. „Skaidrių elektrochrominių elementų sintezė ir tyrimas“ *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Vytautas Stankus; Kauno technologijos universitetas, matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Medžiagų inžinerija, techniniai mokslai

Reikšminiai žodžiai: *elektrochrominis, indžio alavo oksidas, nikelio oksidas, optinis pralaidumas, magnetronas.*

Kaunas, 2017. 66 p.

SANTRAUKA

Naudojantis pastovios srovės reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodu nusodintos nikelio oksido (NiO) dangos ant stiklo, dengto indžio-alavo oksidu (ITO), padėklų naudojant nikelio taikinį ir maišytą argono (Ar) ir deguonies (O₂) dujų terpę nuo 10 % deguonies iki 50 % deguonies, kambario temperatūroje. Darbinis slėgis kameroje – 1,33 Pa, dengimo srovė – 0,55 A, trukmė – 30 min. Dangos atkaitintos oro terpėje 60 min temperatūrą parenkant nuo 200 °C iki 400 °C. Optinės, elementinės ir elektrochrominės savybės buvo ištirtos naudojant UV-VIS spektrometriją, rentgeno spindulių difrakciją. Buvo tiriamos dujų santykio ir atkaitinimo temperatūrų įtakos optiniam pralaidumui ir elektrochrominiam reiškiniui.

Puidokas, Marius. *RESEARCH AND SYNTHESIS OF CLEAR ELECTROCHROMIC ELEMENTS*: Master's thesis in Material Science / supervisor assoc. prof. Vytautas Stankus The Faculty of Mathematics and natural sciences, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Material engineering, technical science

Key words: *elektrochromic, indium-tin oxide magnetron, nickel oxide, optical transmittance, megnetron*

Kaunas, 2017. 66 p.

SUMMARY

Nickel oxide (NiO) thin films were deposited onto ITO-coated glass substrates by DC reactive magnetron sputtering using a Ni target in mixture of argon (Ar) and oxygen (O₂) atmosphere between 10 % oxygen and 50% oxygen at room temperature. The chamber working pressure was kept at 1.33 Pa and deposition current was 0,55 A during the deposition processes for 30 min. The films were annealed for 60 min between 200 °C and 400 °C in air ambient. The optical, structural and electrochromic properties were investigated by UV-VIS spectrometry, X-ray diffraction measurements of the samples. Effects of the gas mixture, heat treatment on the optical constants and elektrochromic behaviour of the films were analyzed in detail.

1. ĮVADAS

Elektrochrominės medžiagos pasižymi galimybe grįžtamai keisti optines savybes. Šis reiškinys suteikia galimybes plačiam praktiniam pritaikymui – pavyzdžiui terminiams moduliatoriams palydovinėse sistemose [1] ir išmaniuosiuose languose [2] taip pat elektrochrominis reiškinys įvardinamas kaip tausojantis aplinką [3]. Pasauliui einant link švarios ir aplinką tausojančios technologijos, atsiranda poreikis tirti visas „eko-draugiškas“ sritis, nes kiekvienas atliktas tyrimas atitinkamoje srityje pagilina žinias. Tyrimas pasirinktas toks, nes tai dar nėra pilnai ištirta sritis, o sintezės, pastovios srovės magnetroninio dulkinimo, metodu - nėra populiarus. Tiriama pagrindinė nikelio oksido savybė – elektrochrominis reiškinys. Praktikoje pagrindinė charakteristika – optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės nikelio oksido dangos.

Tikslas : Sintezuoti ir ištirti elektrochrominį NiO elementą.

Uždaviniai :

1. Suformuoti elektrochromines NiO dangas keičiant dujų terpės sąlygas.
2. Išanalizuoti atkaitinimo temperatūros įtaką elektrochrominėms NiO dangoms.
3. Gauti elektrochrominį reiškinį.
4. Ištirti optines elektrochrominių elementų savybes.
5. Ištirti elektrochrominių reakcijų veikimo dinamines charakteristikas.
6. Ištirti elektrochrominius elementus rentgeno spindulių difraktometru.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

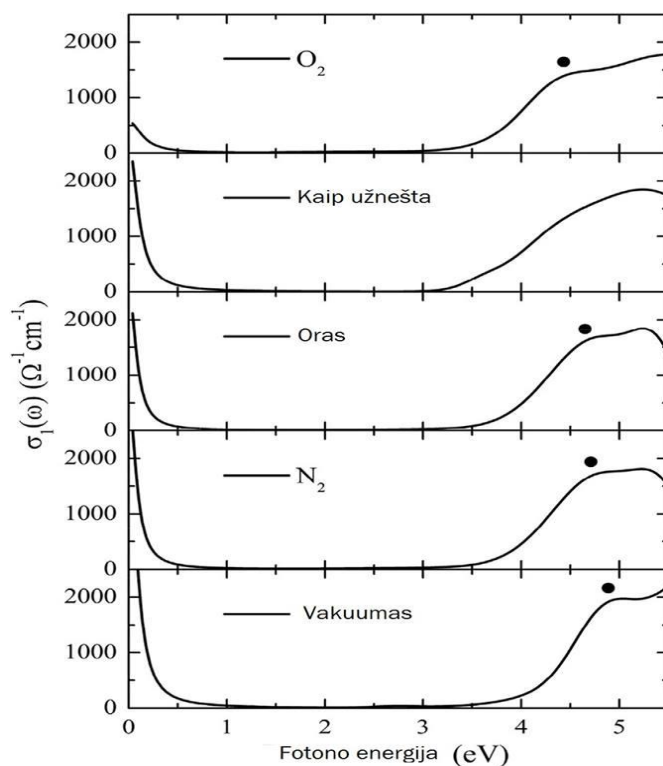
2.1. Optiškai skaidrus ir elektrai laidus indžio-alavo oksidas

Indžio-alavo oksidas (ITO) pasižymi dvejomis pagrindinėmis savybėmis – elektriniu laidumu ir optiniu pralaidumu. Dėl šių savybių jis plačiai naudojamas optoelektroniniuose prietaisuose [4], skystųjų kristalų monitoriuose [5] arba saulės elementuose [6] taip pat aviacijoje [7], kaip užšalusių langų atitirpinimo dangą, nes leidžian pastovią elektros srovę per dangą, ji šyla. Šį optiškai skaidrų laidininką nesunku sintezuoti pasirenkant vieną iš kelių metodų – garinimas elektronų spinduliu, sol-gel metodu, cheminiu nusodinimu iš garų fazės, lazerine abliacija arba magnetroninio dulkinimo nusodinimo metodu [8],[9]. Taigi dangą nėra sunkiai sintezuojama ir pritaikymas – platus. Ši dangą puikiai tinka elektrochrominei reakcijai nes yra tiek skaidrus, tiek elektrai laidus.

2.1.1. Optinių indžio-alavo dangos savybių priklausomybė nuo atkaitinimo terpės

Mokslininkai (Miru Noh, Y.S. Lee, Junghyun Park, J.S. Chung, Jin Kuk Yang, B.W. Ko, Ji Woong Kim, Sungkyun Park, Hyuk Jin Kim, Young Jun Chang) iš Korėjos Respublikos tyrė optines ITO dangos savybes keisdami atkaitinimo terpę – deguonis, oras, azotas, vakuumas. Palyginimui iširtas ir neatkaitintas bandinys . Eksperimentui panaudojo ant stiklo padėklo užaugintą, (angl. Indium Tin Oxide) (ITO) indžiu legiuotu alavo oksido dangą. Pastovios srovės magnetroniniu dulkinimo metodu, gavo 150 nm storio dangą. Užnešimo metu kameros terpė buvo sudaryta iš argono (Ar) ir deguonies (O₂) dujų santykiu 5:1, temperatūra - 250 °C. [10]

Atkaitinimo metu buvo keičiama dujinė terpė: O₂ (~3.75 * 10⁵ mTorr), N₂ (~3.75 * 10⁵ mTorr), oras (~7.6 * 10⁵ mTorr), vakuumas (~3.75 * 10⁵ mTorr). Atkaitinimo temperatūra - 400 °C, atkaitinimo laikas - 10 min. Po atkaitinimo dangos storis nepakito, tai patvirtino elipsometru išmatuoti duomenys. Po atkaitinimo mokslininkų atlikti optinės varžos nustatymo tyrimai (žr. 1 pav.) parodė, jog nepriklausomai nuo atkaitinimo terpės, optinė varža regimos šviesos spektre (400 nm – 700 nm), grafike (3eV - 1.8eV) nepakito. Pokytis matomas nuo 4eV [10].



1 pav. Indžio-alavo oksido optinės varžos priklausomybė nuo atkaitinimo terpės, terpės iš viršaus į apačią: deguonis, neatkaitinta, oras, azotas, vakuumas [10]

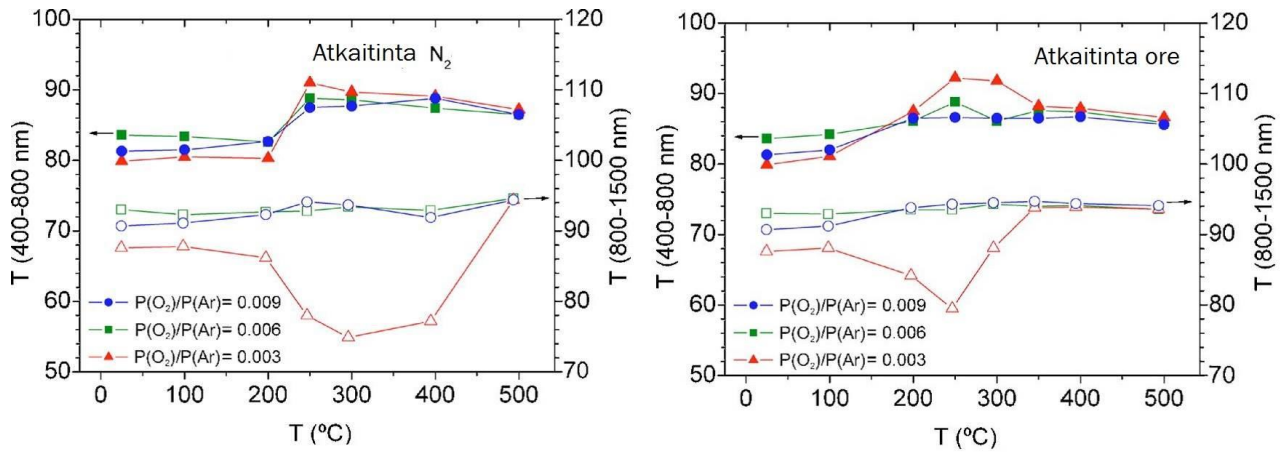
2.1.2. Optinio pralaidumo ir paviršinės varžos priklausomybės nuo atkaitinimo temperatūros ir terpės

Mokslininkai C. Guilléna ir J. Herrero iš Ispanijos Energetikos departamento atliko tyrimą susijusį su ITO dangos optinių ir elektrinių savybių priklausomybių nuo atkaitinimo temperatūros ir terpės. Dangą mokslininkai gavo iš keraminio oksido taikinio susidedančio iš 90% In_2O_3 ir 10% SnO_2 . Darbinis slėgis $4 \cdot 10^{-1}$ Pa, dengimo galios tankis - 1.5 W/cm^2 , dangos storis - 100nm. Deguonies ir Argono dujų slėgio santykis $P(\text{O}_2)/P(\text{Ar})$ atitinkamai buvo: 0.003; 0.006; 0.009. Atkaitinimo proceso metu temperatūra buvo 100°C - 500°C , tiek azoto tiek oro terpėje. Temperatūros kilimo/kritimo greitis - 10°C/min , išlaikymo laikas – 30 min. [11]

Optiniai matavimai mokslininkų atlikti naudojant nepoliarizuotą šviesą, bangos ilgio intervale (250 nm – 1500 nm) su dvigubo spindulio spektrofotometru. Elektrinei varžai ir krūvininkų tankiui nustatyti buvo naudojama ECOPIA HMS-3000 sistema. [11]

Mokslininkai nustatė neatkaitintos dangos optinį pralaidumą $81\% \pm 1\%$, kaip matoma iš pateiktų duomenų (žr. 2 pav.) pasiekus 200°C temperatūrą tiek azoto tiek oro aplinkoje atkaitinus, matomas 10 % didesnis pralaidumas, kuris tęsiasi iki 250°C . Artimam infraraudonųjų spindulių

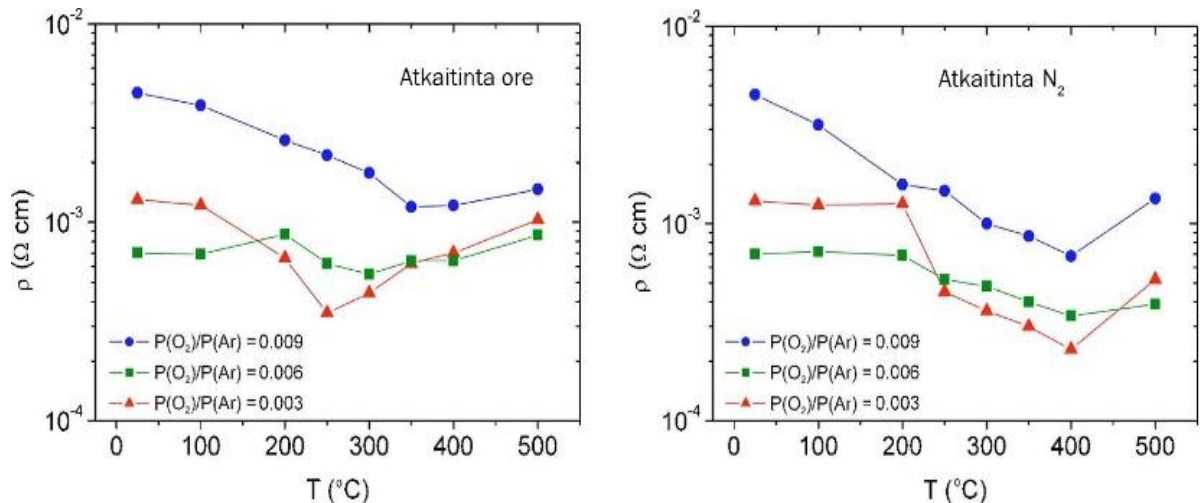
spektre vertė siekia 90 % \pm 2 % lyginant su neatkaitintos dangos pralaidumu. Neįskaitant bandinių paruoštų mažiausioje santykinėje deguonies terpėje ($P(O_2)/P(Ar)=0,003$). [11]



2 pav. Indžio-alavo oksido dangos optinio pralaidumo priklausomybė nuo atkaitinimo terpės ir temperatūros, kairėje danga atkaitinta azoto terpėje, dešinėje - oro [11]

Atkaitinti oro terpėje, kurie po atkaitinimo neigiamą pralaidumo pokytį žemiau 80 % pralaidumo, pakaitinus iki 250 °C, o atkaitinti N₂ terpėje 80 % ribą siekė 250 °C - 400 °C temperatūros intervale. Kadangi tik ši serija bandinių parodė priešingą rezultatą, pasak mokslininkų, galima teigti kad atkaitinimo terpė optiniam pralaidumui įtakos neturi, tačiau įtakos turi pirminis deguonies kiekis prieš užnešant dangą. [11]

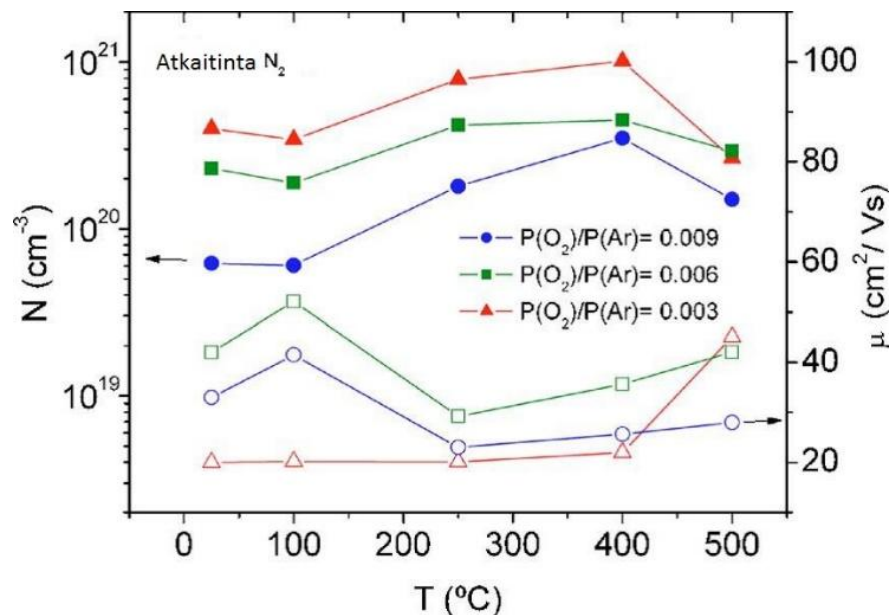
Elektrinės varžos pokytis pateiktas 3 pav. Anot mokslininkų, šiuo atveju kaitinant varža mažėja. Minimalios varžos vertės pasiekiamos ties 400 °C azoto aplinkoje atkaitintos dangos.



3 pav. Indžio-alavo oksido dangos varžos priklausomybė nuo atkaitinimo terpės ir temperatūros, kairėje danga atkaitinta oro terpėje, dešinėje - azoto [11]

Po atkaitinimo mažiausiai deguonies prisotinta danga pasiekia $2.3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ varžą. Ore atkaitinta danga pasižymėjo panašiomis savybėmis, tačiau ryškus varžos pasikeitimas nepastebėtas iki temperatūrai pasiekus $250^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$. [11]

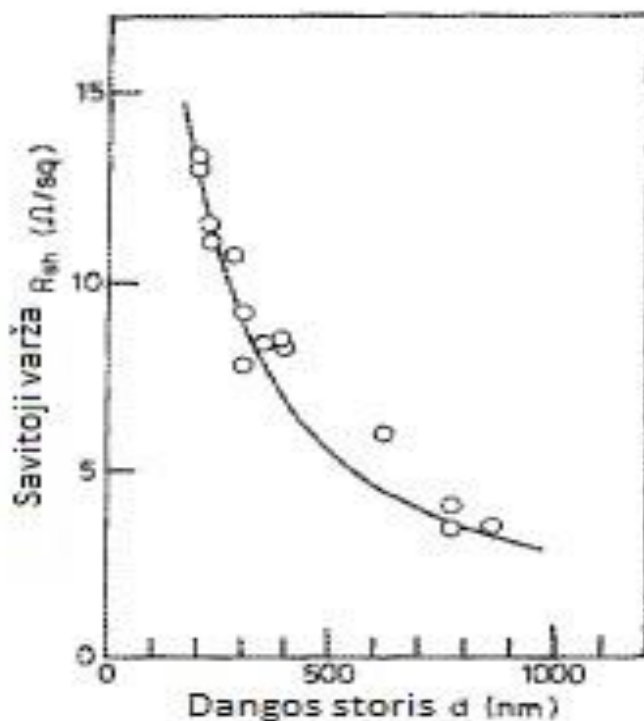
Mokslininkų teigimu gerai žinoma jog varža priklauso nuo krūvininkų koncentracijos ir jų Hallo (ang. Hall) mobilumo. Išmatuotos dangos atkaitintos Azoto terpėje, vertės pateiktos 4 pav. Deguonies aplinka ITO dangos sintezės metu yra svarbiausias faktorius lemiantis krūvininkų koncentraciją, kuri išauga kai deguonies dalinis slėgis yra sumažinamas ir todėl galima išgauti daugiau deguonies vakansijų keliant temperatūrą iki 250°C [11].



4 pav. ITO dangos krūvininkų koncentracijos priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros [11]

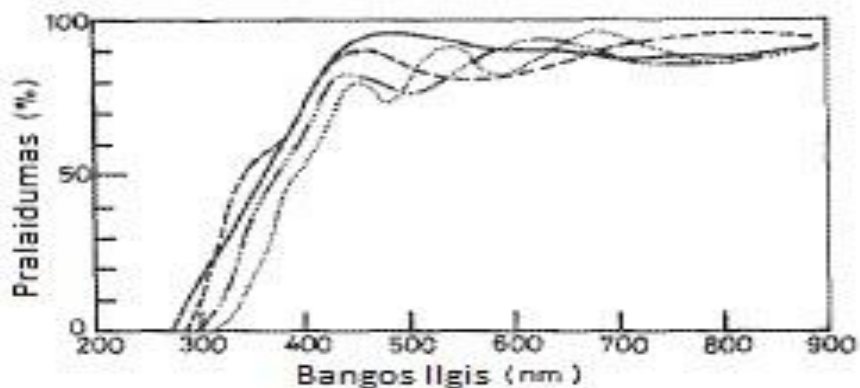
2.1.3. Optinio pralaidumo ir savitosios varžos priklausomybės nuo dangos storio

Kanazavos technologijų instituto Japonijoje mokslininkai (H. Nanto, T. Minami, S. Orito ir S. Takata) atliko ITO dangų optinių ir elektrinių savybių priklausomybės nuo dangos storio tyrimą. AD magnetrono užnešimo metodu, danga mokslininkų buvo gauta iš taikinio susidedančio tik iš 95 % In_2O_3 ir 5 % SnO_2 taikinio suteikiant 150G išorinį magnetinį lauką buvo užaugintos nuo 110 nm iki 550 nm storio. Išmatuota priklausomybė pateikta 5 pav. Iš gautų duomenų, pasak mokslininkų, galima teigti jog didėjant dangos storiui varža tiesiškai mažėja. [12]



5 pav. ITO dangos savitosios varžos priklausomybė nuo dangos storio [12]

Mokslininkams išmatavus pralaidumą dangoms, kurių storiai: 110 nm, 210 nm, 360 nm, 550 nm pateikti 6 pav. kur 110 nm – pilna linija, 210 nm – punktyrinė linija, 360 nm – punktyrinė/taškinė linija ir 550 nm – taškinė linija. Pastebėjo jog matomame šviesos spektre (nuo 400 nm iki 700 nm) dangos storis pralaidumui įtakos didelės neturėjo. Dangų kurių storis nesiekė 300 nm pralaidumas, regimos šviesos spektre, nebuvo žemesnis nei 85 %. Įvertinę rezultatus mokslininkai teigė jog siekiant išgauti kuo didesnę pralaidumą, dangos storis negali viršyti 300 nm. Taip pat šias dangas galima sintezuoti kambario temperatūroje ir turėti geras elektrines bei optines savybes [12].

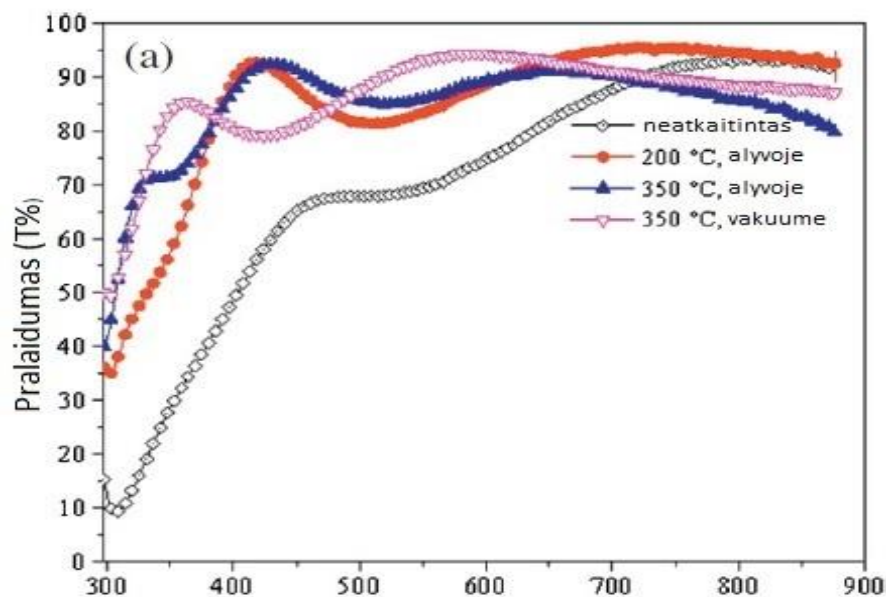


6 pav. ITO dangų optinio pralaidumo priklausomybė nuo dangos storio, 110 nm – pilna linija, 210 nm – punktyrinė linija, 360 nm – punktyrinė / taškinė linija ir 550 nm – taškinė linija [12]

2.1.4. Optinių ir elektrinių savybių priklausomybių atkaitinant silikoninėje alyvoje ir vakuume tyrimų rezultatai

Indijos technologijos instituto, Elektros inžinerijos katedros mokslininkai (Ram Narayan Chauhan R.S. Anand, Jitendra Kumar) atliko optinių ir elektrinių ITO dangos savybių priklausomybės nuo atkaitinimo sąlygų tyrimą. Danga buvo gauta, radijo bangų (RF) magnetroninio dulkinimo metodu, iš taikinio kuris susideda iš 90 % In_2O_3 ir 10 % SnO_2 . Darbinis slėgis - 0.10 Pa, dujų terpė – argonas. Galios tankis - 1.25 Wcm^{-2} , temperatūra siekė 65°C . Vidutinis dangos storis - 300nm. [13]

Atkaitinimą mokslininkai atliko vakuume ($\sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$) 350°C , kurio atkaitinimo trukmė - 90min. Kiti du bandiniai atkaitinti silikoninėje alyvoje atitinkamai 200°C ir 300°C temperatūroje. Atkaitinimo trukmė 90 min. 7 pav. pateikti pralaidumo rezultatai atkaitintų bandinių (alyvoje ir vakuume) ir neatkaitinto bandinio. Kaip matoma iš mokslininkų rezultatų, atkaitinimas žymiai pagerina pralaidumą. Atkaitinus alyvoje bet kuriuo atveju gaunamas geresnis optinis pralaidumas nei lyginant su atkaitintu vakuume. 1 lent. pateikti mokslininkų [13] optinių ir elektrinių savybių tyrimų rezultatai. Nustatyta krūvininkų koncentracija, varža, krūvininkų [13]



7 pav. ITO dangos optinio pralaidumo priklausomybė nuo atkaitinimo terpės ir temperatūros [13]

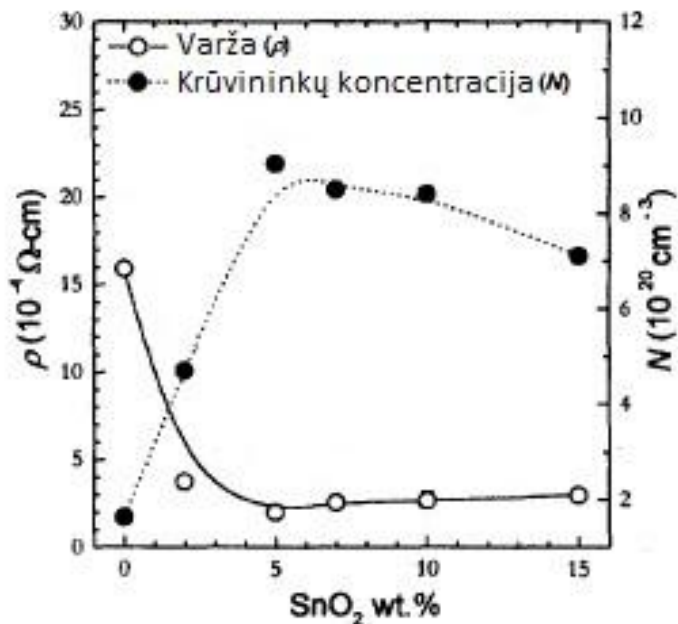
1 lentelė ITO dangos elektrinių savybių tyrimo rezultatai. [13]

Parametras	Be atkaitinimo	Atkaitinimo terpė		
		Silikono alyva		Vakuumas
		200 °C	350 °C	350 °C
Krūvininkų konc. $n(10^{20} \text{ cm}^{-3})$	2.79	5.43	6.09	6.40
Varža, $\rho (10^{-3} \Omega \cdot \text{cm})$	2.47	1.54	1.24	1.21
Krūvininkų mobilumas ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	9.10	7.50	8.30	8.10
Draustinės juostos plotis (eV)	3.80	3.97	4.01	4.02
Pralaidumas 500nm bangai(T%)	70	83	86	86

Pasak mokslininkų, optiniam pralaidumui atkaitinimo terpė neturi įtakos, pralaidumas artimas vienas kitam. Atkaitinimo terpė didelę įtaką turi krūvininkų koncentracijai, šiuo atveju naudingiausia terpė – vakuumas. Mažesnė varžos vertė gaunama atkaitinus aukštesnėje temperatūroje silikono alyvoje arba vakuume [13].

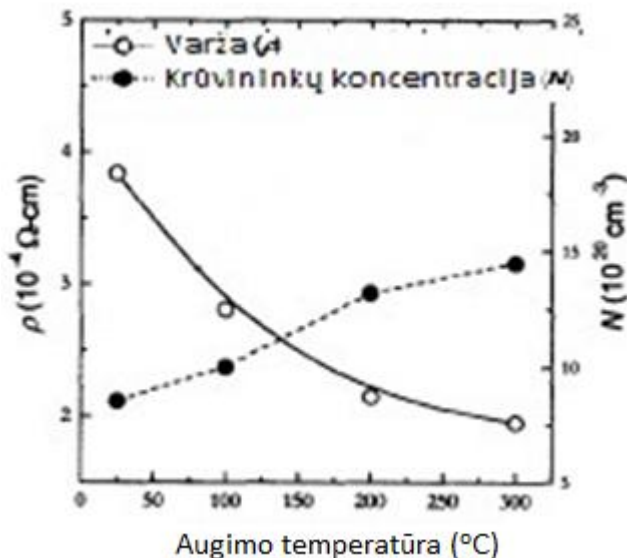
2.1.5. Elektrinių savybių priklausomybė nuo alavo koncentracijos ir auginimo temperatūros tyrimas

Džordžo Vašingtono universiteto mokslininkai (H. Kim ir C. M. Gilmore) [14] atliko elektrinių ITO dangų savybių priklausomybės nuo In koncentracijos ir užnešimo temperatūros tyrimą. Dangos buvo padengtos pasinaudojant pulsuojančio lazerio užnešimo PVD metodu (angl. Pulse Laser Deposition) ant stiklo padėklo. Taikiniai buvo paruošti iš In_2O_3 (grynumas 99.999 %) ir SnO_3 (grynumas 99.999 %) miltelių. Gauta danga - n-tipo puslaidininkis. Dengimo temperatūra - 250 °C, slėgis - 10 mTorr. 8 pav. pateikta varžos, krūvininkų priklausomybės nuo Alavo oksido koncentracijos ITO dangoje. Koncentracijos intervalas nuo 0 % iki 15 %. Iš grafiko aiškiai matyti, jog didžiausia krūvininkų koncentracija ir mažiausia varža išgaunama esant 5 % alavo oksido koncentracijos. Tai lemia padidėjęs donorinių priemaišų kiekis. Didesnė nei 5% koncentracija mažėja, nes perteklinis Alavo kiekis formuoja defektus, tokius kaip Sn_2O , Sn_2O_4 arba SnO kurie veikia labiau kaip krūvininkų slopintuvai nei donoriniai elektronai. Didėjantis Alavo kiekis skatina didesnę netvarką kristalinėje gardelėje.[14]



8 pav. ITO dangos varžos ir krūvininkų kiekio priklausomybės nuo Alavo oksido koncentracijos [14]

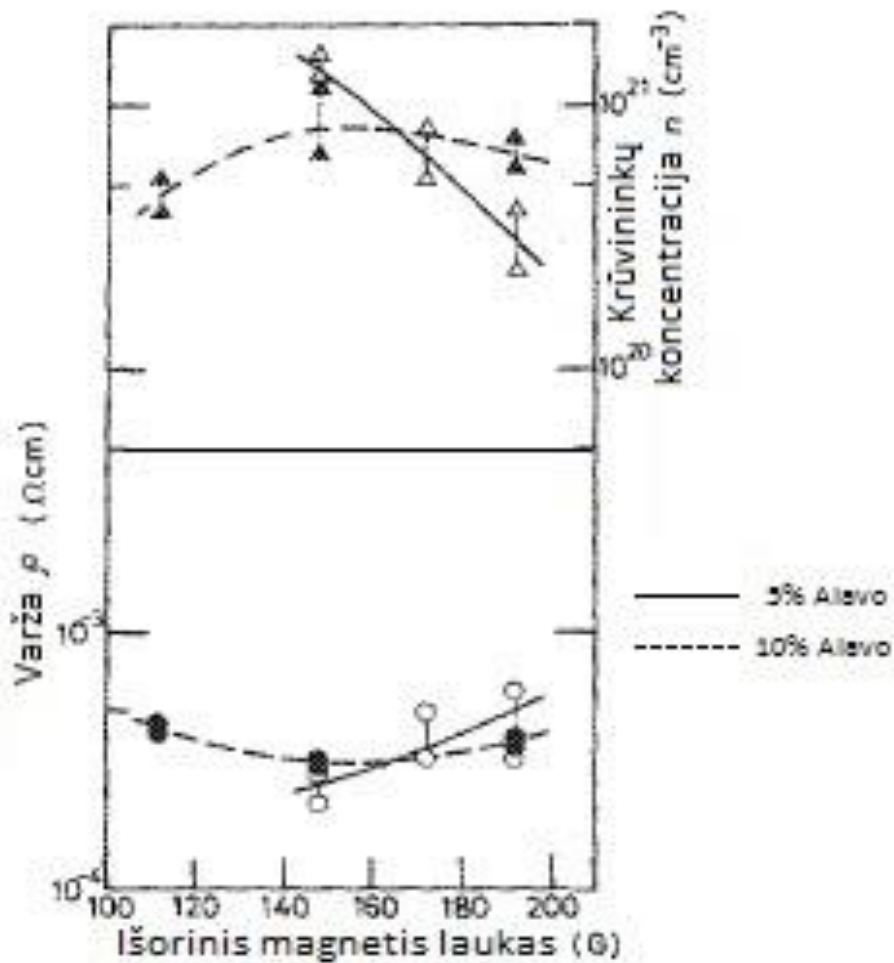
Užnešinėjant tik 5 % alavo oksido koncentracijos ITO dangą, paliekant visas kitas užnešimo sąlygas, tik keičiant užnešimo temperatūrą nuo 25 °C iki 300 °C. Mokslininkų buvo stebimas varžos mažėjimas ir krūvininkų koncentracijos didėjimas, kuris pateiktas 9 pav. Iš pateikto grafiko matoma, kad kambario temperatūroje užnešintose dangos elektrinės savybės lyginant su kitomis temperatūromis yra prasčiausios, t. y. didžiausia varža $3.8 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ir mažiausia krūvininkų koncentracija, o temperatūrai pakilus iki 300 °C varža įgyja mažiausią vertę $1.9 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$. Užnešimo temperatūros priklausomybė elektrinėms savybėms kinta tiesiškai [14].



9 pav. ITO dangos varžos ir krūvininkų priklausomybės nuo užnešimo temperatūros [14]

2.1.6. Elektrinių savybių priklausomybės nuo išorinio magnetinio lauko sintezės metu tyrimas

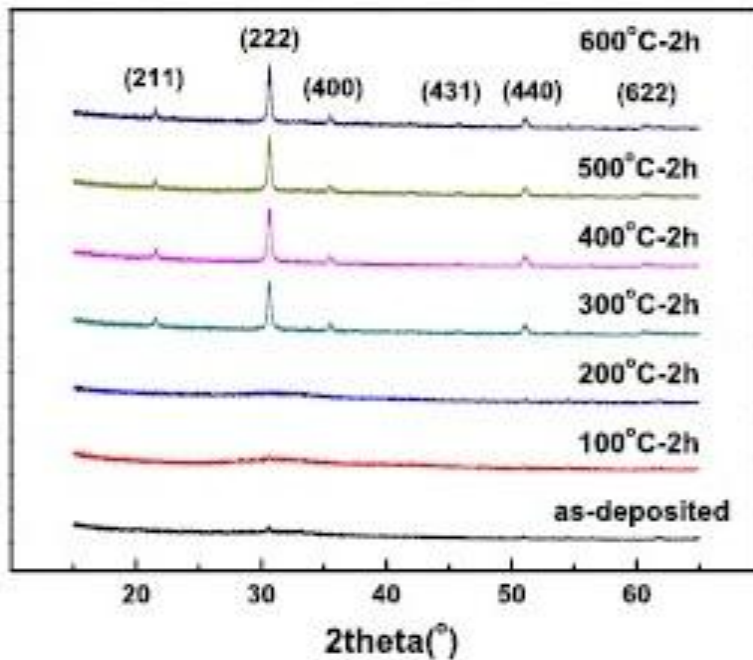
Mokslininkai, radijo bangų magnetrono užnešimo metodu, dangą gavo iš dviejų taikinių susidedančių iš 90 % In_2O_3 ir 10 % SnO_2 ir iš 95 % In_2O_3 ir 5 % SnO_2 . Darbinis slėgis - $3.4 \cdot 10^{-3}$ torr, radijo dažnio galingumas - 50W, kambario temperatūroje. Užnešimo metu padėklo temperatūra siekė nuo 80 °C iki 120 °C. Išorinis magnetinis laukas nuo 100 G iki 200 G. 10 paveiksle pateikta varžos (apačioje) ir krūvininkų koncentracijos (viršuje) priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko abiejų koncentracijų dangoms. Kaip matome, optimalus magnetinis laukas siekė 150G nepriklausomai nuo alavo koncentracijos. [12]



10 pav. ITO dangos varžos ir krūvininkų koncentracijos priklausomybė nuo išorinio magnetinio lauko [12]

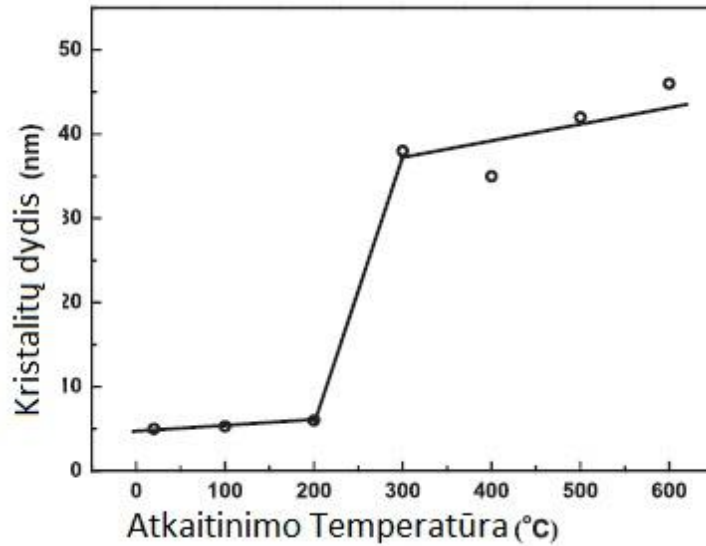
2.1.7. Kristalitų dydžio priklausomybės nuo atkaitinimo temperatūros tyrimas

Mokslininkai iš Kinijos (Qichao Li, Wenfeng Mao, Yawei Zhou, Chunhong Yang, Yong Liu, ir Chunqing Hea) [15] tyrė atkaitinimo temperatūros įtaką kristalitų dydžiui. Danga, radijo bangų magnetrono užnešimo metodu, gauta iš keraminio oksido taikinio susidedančio iš 90 % In_2O_3 ir 10 % SnO_2 . Darbinis slėgis - 1.5 Pa, dengimo dažnis - 70W, kambario temperatūroje. Po užnešimo visos dangos mokslininkų buvo atkaitintos argono terpėje 120 min, temperatūrose 100 °C - 600 °C, 100 °C intervalais. Elipsometru nustatytas dangos storis - 200 nm. Dangų kristalitų struktūra ir kristalizacijos elgesys nustatytas rentgeno spindulių difraktometru (XRD). 11 pav. pavaizduotos atkaitintų dangų ir neatkaitintos (apatinė) smailės. Matoma kad iki 300 °C ir mažiau atkaitintos dangos pasižymi mažomis nanokristalų užuomazgomis. Kaitinant aukštesnėje 300 °C kristalitų dydis auga [15].



11 pav. ITO dangų, atkaitintų skirtingose temperatūrose XRD tyrimo rezultatai [15]

Mokslininkams panaudojant XRD kreives ir pritaikius Debajaus-Širerio (Debye-Scherrer), išskaičiuotas kristalitų dydis ir 12 pav. pateikta šio dydžio priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros. Matoma kad ITO danga nuo 300 °C pradeda kristalizuotis, nes matomas staigus kristalitų padidėjimas [15].

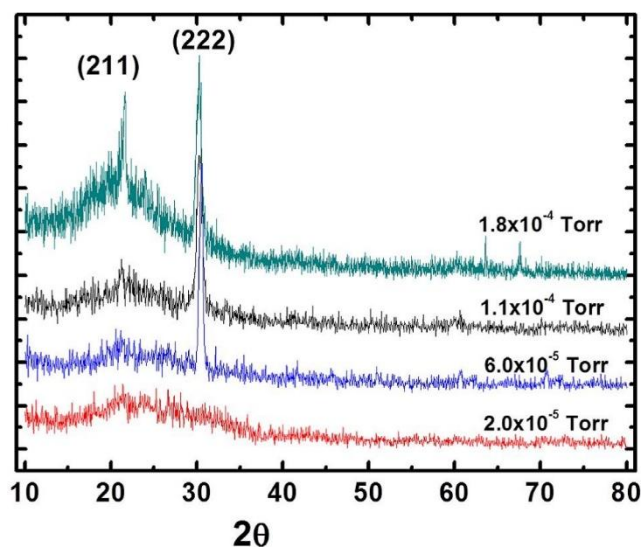


12 pav. ITO kristalų dydžio priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros [15]

2.1.8. Struktūrinių, optinių ir elektrinių savybių priklausomybių nuo santykinio deguonies slėgio tyrimai

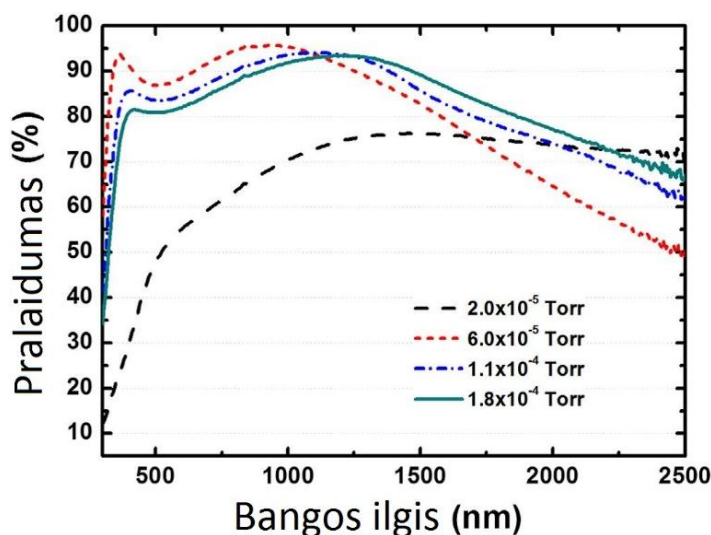
Ekspimente, kurį atliko mokslininkai (Jianhua Shi, LeileiShen, FanyingMeng, ZhengxinLiu) [16] iš Kinijos mokslų akademijos, buvo naudojamas reaktyviosios plazmos nusodinimo metodas, kambario temperatūroje, apytikslis visų dangų storis buvo 100 nm, danga gauta iš taikinio, susidedančio iš 90 % In_2O_3 ir 10 % SnO_2 . Į sistemą buvo įleidžiamos O_2 dujos ir Ar. Keičiamas buvo dalinis deguonies slėgis, kuris išreiškiamas $P(\text{O}_2)=/(Ar+ \text{O}_2)$). Danga atkaitinta deguonies plazmoje. [16]

Slėgis atitinkamai buvo toks: $2.0 \cdot 10^{-5}$ torr, $6.0 \cdot 10^{-5}$ torr , $1.1 \cdot 10^{-4}$ torr , $1.8 \cdot 10^{-4}$ torr. Mokslininkams atlikus XRD analizę pateiktą 13 pav. matome jog $2.0 \cdot 10^{-5}$ torr slėgyje smaيليų nėra, nes anot mokslininkų medžiaga pasižymi amorfinėmis savybėmis. Nuo $6.0 \cdot 10^{-5}$ torr slėgio matome (222) koordinatėje intensyviai smailes iš to galima teigti jog susidariusi kristalinės gardelės struktūra. (221) Smaile susidarė nuo per didelio $P(\text{O}_2)$ dalinio slėgio. [16]



13 pav. ITO dangų užaugintų skirtingų slėgių aplinkoje, XRD tyrimo rezultatai [16]

Mokslininkų teigimu morfologija tiesiogiai įtakoja optinį pralaidumą. Atlikti jų tyrimai parodė, kad žemiausias deguonies slėgis įtakoja mažiausią pralaidumą (žr. 14 pav.) ypač regimos šviesos spektre. Visi kiti bandiniai vidutiniškai 90 % buvo pralaidūs regimos šviesos spektre. Aukščiausias O₂ slėgis jau parodė prastesnį pralaidumą nei likusieji du. [16]



14 pav. ITO dangų užaugintų skirtingų slėgių aplinkoje pralaidumo priklausomybė nuo užnešimo slėgio [16]

2 lent. pateiktos elektrinės charakteristikos. Matoma kad didėjant daliniam deguonies slėgiui krūvininkų koncentracija didėja, esant per dideliui slėgiui sumažėja optinis pralaidumas. Optimalus dalinis deguonies slėgis $6.0 \cdot 10^{-5}$ torr. Šiuo atveju danga pasižymi didžiausia krūvininkų koncentracija, didžiausiu jų mobilumu bei mažiausia varža [16].

2 lentelė ITO dangų elektrinės charakteristikos. [16]

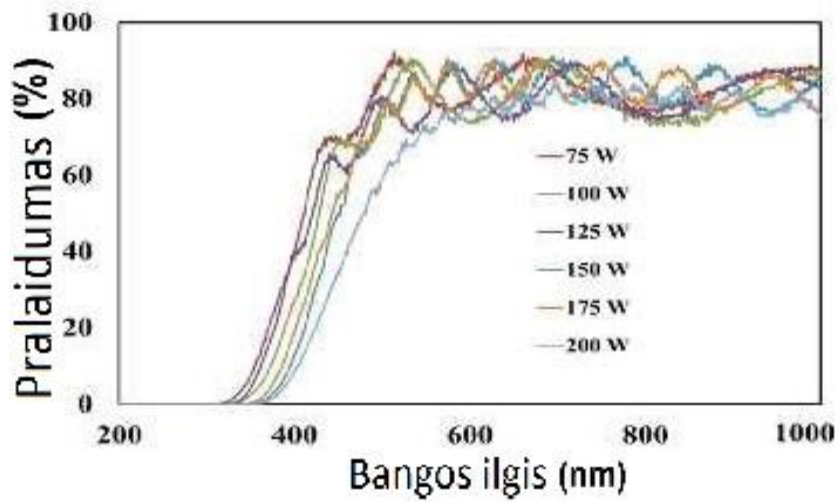
Krūvininkų koncentracija (cm^{-3})	Krūvininkų mobilumas ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Varža ($\Omega \text{ cm}$)	Dalinis O_2 slėgis (torr)
$2.0 \cdot 10^{20}$	4	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
$7.9 \cdot 10^{20}$	35	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$
$3.9 \cdot 10^{20}$	20	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
$3.3 \cdot 10^{20}$	14	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$

2.1.9. Dulkinimo galios įtakos dangos savybėms tyrimai

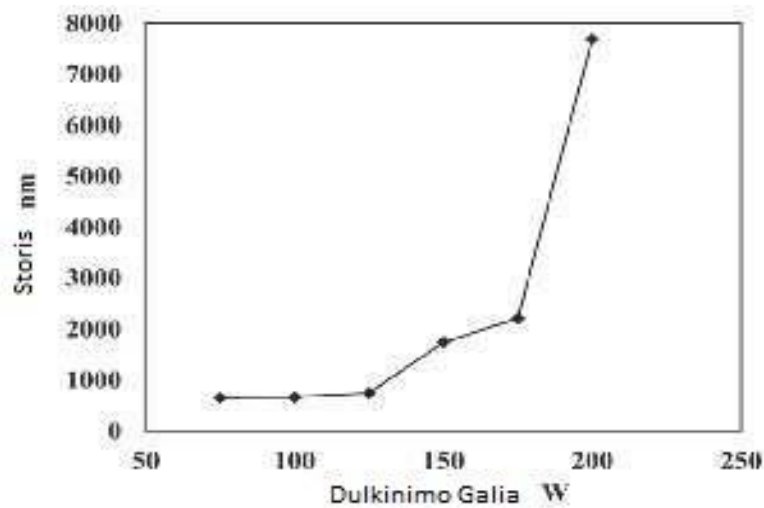
Yra daug skirtingų būdų ITO medžiagą nusodinti ant paviršiaus: purškiamos pirolizės, sol-gel metodu, lazerinis dulkinimas, tačiau našiausias yra magnetroninis dulkinimas, suteikiantis geriausias dengimo charakteristikas tokias kaip: dulkinimo galia, trukmė, padėklo temperatūra. Tai tyrė mokslininkai iš Šri Sankaros koledžo (Aijo John. K, Vineetha V. Kumar, Deepak. M and Manju) [17].

Eksperimento metu mokslininkai naudojo plokščiąjį magnetroną. Danga dengta ant stiklo padėklų. Taikinio sudėtis – 90 % In_2O_3 ir 10 % SnO_2 . Dengiama buvo atmosferiniame slėgyje $3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Dulkinimo trukmė - 60 min. Optinis pralaidumas ištirtas naudojantis UV-VIS spektroskopijos metodą. Gauti šie rezultatai: optinis pralaidumas, dangos storis, lūžio rodiklis atitinkamai 500 nm, 550 nm ir 700 nm bangos ilgiams ir draustinės juostos plotis. [17]

Mokslininkams išmatavus pralaidumą, kurio rezultatai pateikti 15 pav. matoma, kad dulkinimo galia didelės įtakos pralaidumui neturėjo. Tačiau stebimas kreivių prasislinkimas didėjant dulkinimo galiai, kuris priklauso nuo dangos storio. Dulkinimo galios ir dangos storio priklausomybė pateikta 16 pav., iš kurios matyti, kad dangos storis intensyviai pradeda didėti nuo 150 W ir stebimas eksponentinis didėjimas ties 200 W galia. [17]

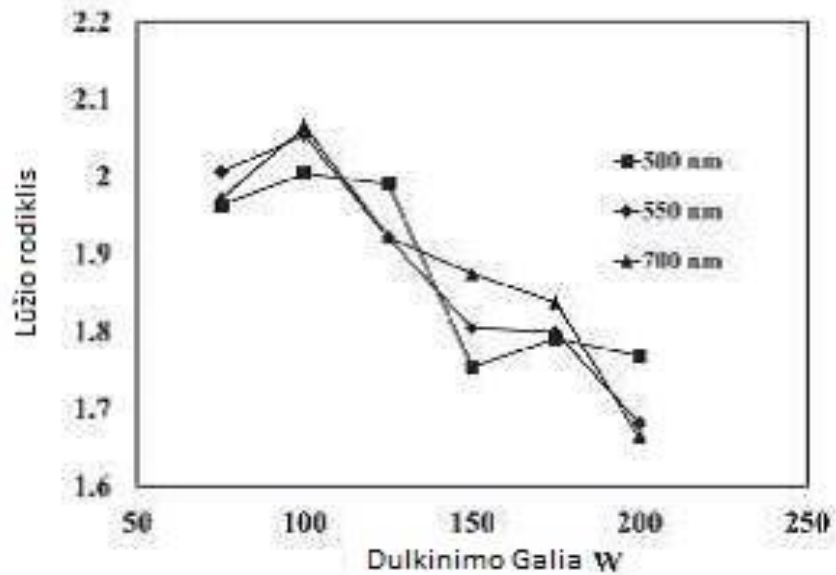


15 pav. ITO dangos optinio pralaidumo priklausomybė nuo dulkinimo galios [17]



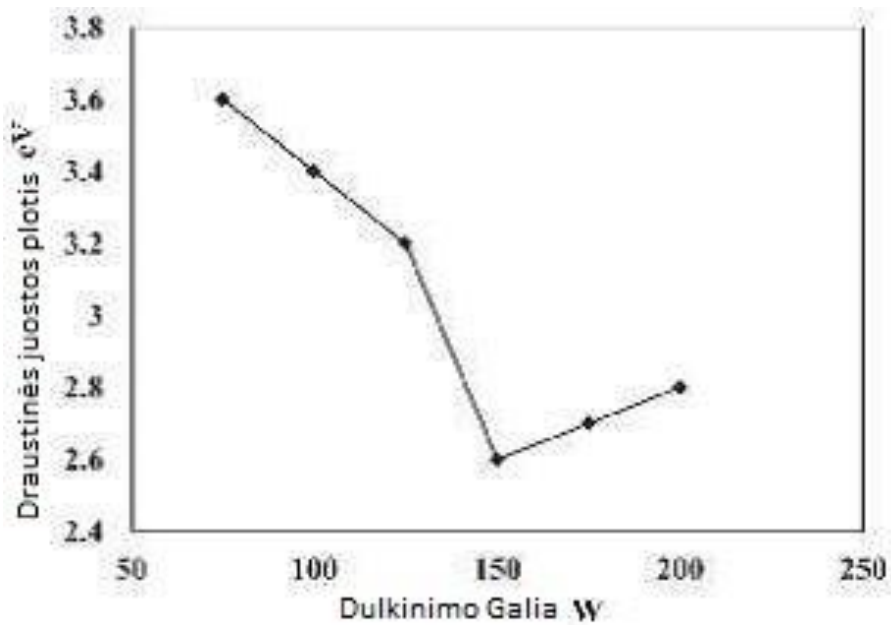
16 pav. ITO dangos storio priklausomybė nuo dulkinimo galios [17]

Tyrimo autoriams naudojantis pralaidumo spektru ir žinant padėklo (stiklo) lūžio rodiklį buvo išskaičiuoti lūžio rodikliai 500 nm, 550 nm ir 700 nm bangos ilgiams. 17 pav. pateikta lūžio rodiklio priklausomybė nuo dulkinimo galios 500 nm, 550 nm ir 700 nm bangos ilgiams. Gautuose skaičiavimuose matoma, kad visuose skaičiuotuose bangos ilgiuose keliant dulkinimo galią lūžio rodiklis mažėja. [17]



17 pav. ITO dangos lūžio rodiklio priklausomybė nuo dulkinimo galios [17]

Išskaičiuoti draustinės juostos plotis ir jo priklausomybė nuo dulkinimo galios pateikti 18 pav. iš kurio matoma, kad optimali dulkinimo galia norint išgauti siauriausią draustinę juostą yra 150 W. [17]



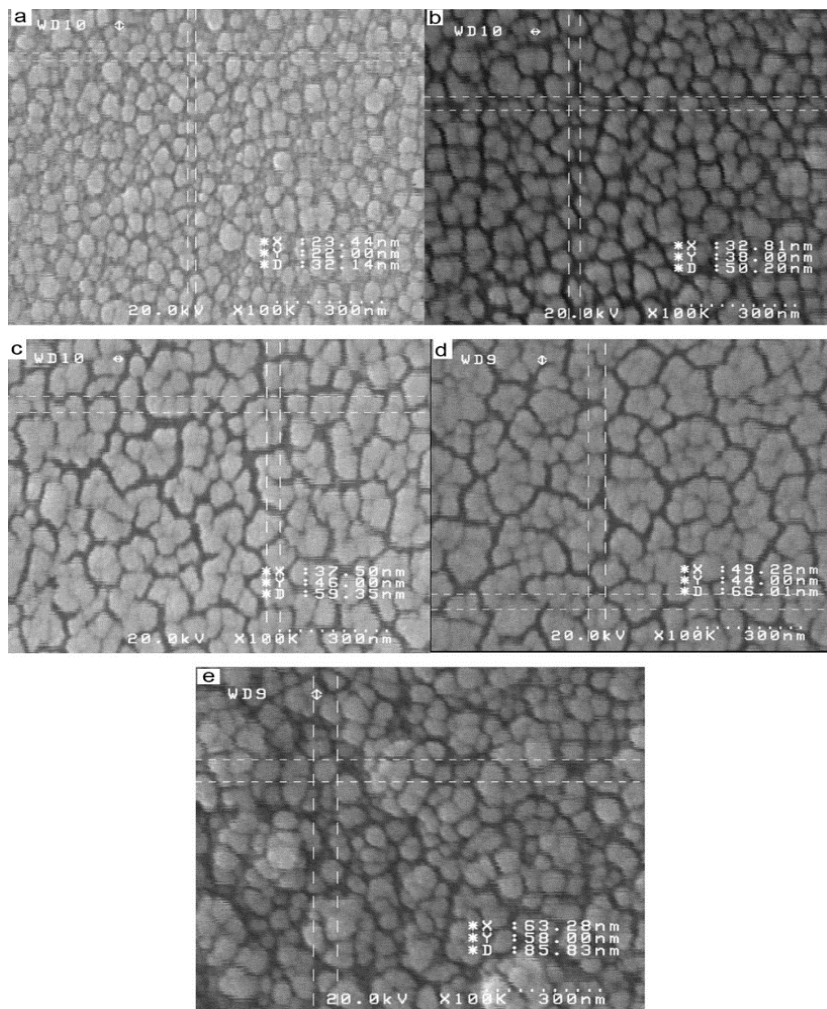
18 pav. ITO dangos draustinės juostos pločio priklausomybė nuo dulkinimo galios [17]

2.1.10. Dangos storio įtakos grūdelių dydžiui ir varžai tyrimas

Mokslininkai iš Irano ištyrė ITO dangos storio įtaką grūdelių dydžiui ir varžai. Danga, radijo bangų (RF) magnetroninio dulkinimo metodu, gauta iš taikinio kuris susideda iš 90 % In_2O_3 ir 10 % SnO_2 . Darbinis slėgis - 1.5×10^{-2} mbar, dujų terpė – argonas. Galios tankis - 2.75 Wcm^{-2} [18].

Ekspimento metu, mokslininkų teigimu, dangų storiai atitinkamai buvo: 200 nm; 250 nm; 300 nm; 350 nm; 400 nm. Dangos storis išmatuotas kvarco-kristaliniu jutikliu, grūdelių dydžio nuotraukos užfiksuotos skenuojančiuoju elektronų mikroskopu (SEM), varža išmatuota pasinaudojant 4-zondų metodą [18].

SEM nuotraukose (žr. 19 pav.) dangos (a) 200 nm; (b) 250 nm; (c) 300 nm; (d) 350 nm; (e) 400 nm. Matoma kad dangos storis tiesiogiai įtakoja paviršiaus morfologiją. Akivaizdus grūdelių augimas didėjant dangos storiui [18].



19 pav. Skirtingų storių ITO dangų SEM tyrimo nuotraukos a) 200 nm; b) 250 nm; c) 300 nm; d) 350 nm; e) 400 nm [18]

Varža ir grūdelių dydis pateikti 3 lent. matoma kad didėjant dangos storiui varža mažėja. Pasak darbo autorių galima teigti kad ITO dangos storis, ant polikarbonato padėklo turi įtakos grūdelių dydžiui – didėjant storiui didėja ir grūdeliai. Didėjant dangos storiui varža mažėja tiesiškai [18].

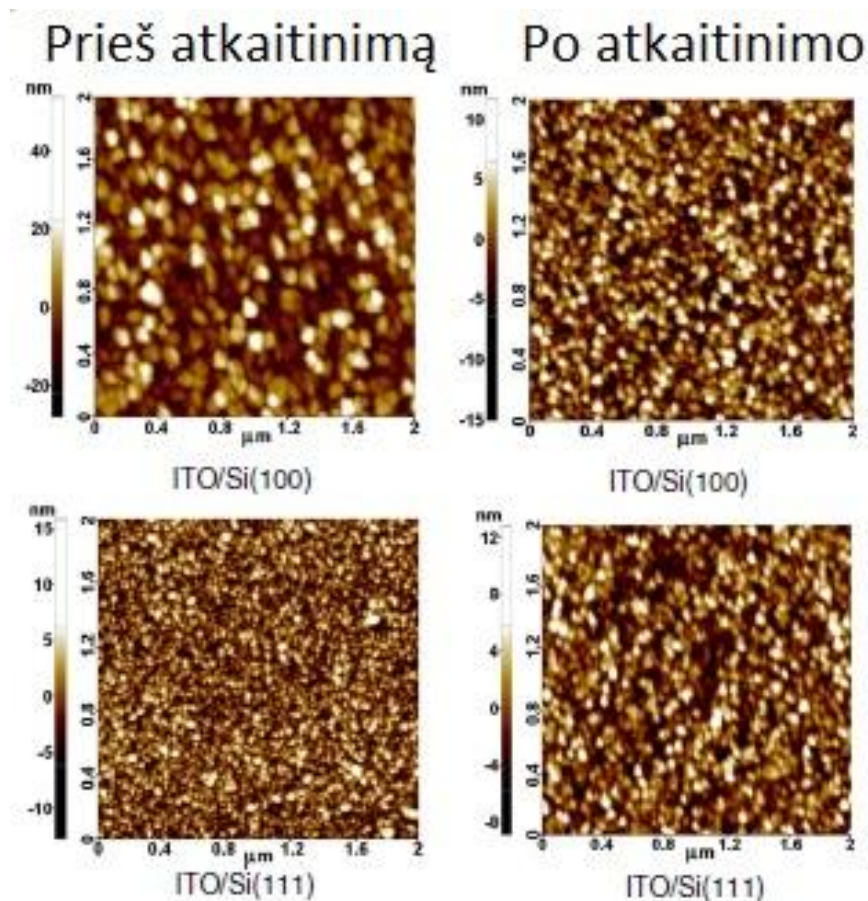
3 lentelė ITO dangų storių, grūdelių dydžių bei paviršinės varžos rezultatai [18]

Storis (nm)	Grūdelių dydis (nm)	$\rho \times 10^{-4}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
200	23	17.4
250	32	11.25
300	37	6.6
350	49	5.25
400	63	4

2.1.11. Si padėklo orientacijos įtakos paviršiaus morfologijai tyrimas

Airijos mokslininkai (H. Stroescu, M. Anastasescu, S. Preda, M. Nicolescu, M. Stoica, N. Stefan, V. Kampylafka, E. Aperathitis, M. Modreanu, M. Zaharescu, M. Gartner) ištyrė padėklo orientacijos įtaką paviršiaus morfologijai. Danga, radijo bangų (RF) plazminio užnešimo metodu, azoto (N_2) plazmoje gauta iš taikinio susidedančio iš 80 % In_2O_3 ir 20 % SnO_2 . Darbinis slėgis - 0.665 Pa, dujų terpė – argonas. Radijo dažnio galingumas – 300 W, temperatūra - 400 °C. Vidutinis dangos storis – 350 nm. Atkaitinimas vyko N_2 dujų terpėje, atkaitinimo temperatūra - 400 °C, atkaitinimo laikas - 60 min [19].

Mokslininkų eksperimente buvo naudojami p-tipo Si padėklai su skirtingomis orientacijomis Si(100) ir Si(111). Atominių jėgų mikroskopu gauti atvaizdai (žr. 20 pav.) viršuje ant Si(100) prieš atkaitinimą ir po, apačioje Si(111). Atvaizdai daryti tuo pačiu masteliu ir kaip matoma prieš atkaitinimą ant Si(100) padėklo susiformavo stambūs grūdeliai, priešingai nei ant Si(111) padėklo, kur susiformavę grūdeliai labai smulkūs. Po atkaitinimo abi dangos tampa vizualiai panašios. Taigi padėklo orientacija įtakoja paviršiaus morfologiją iki atkaitinimo [19].



20 pav. ITO užauginto ant skirtingos orientacijos padėklų AFM tyrimo atvaizdai [19]

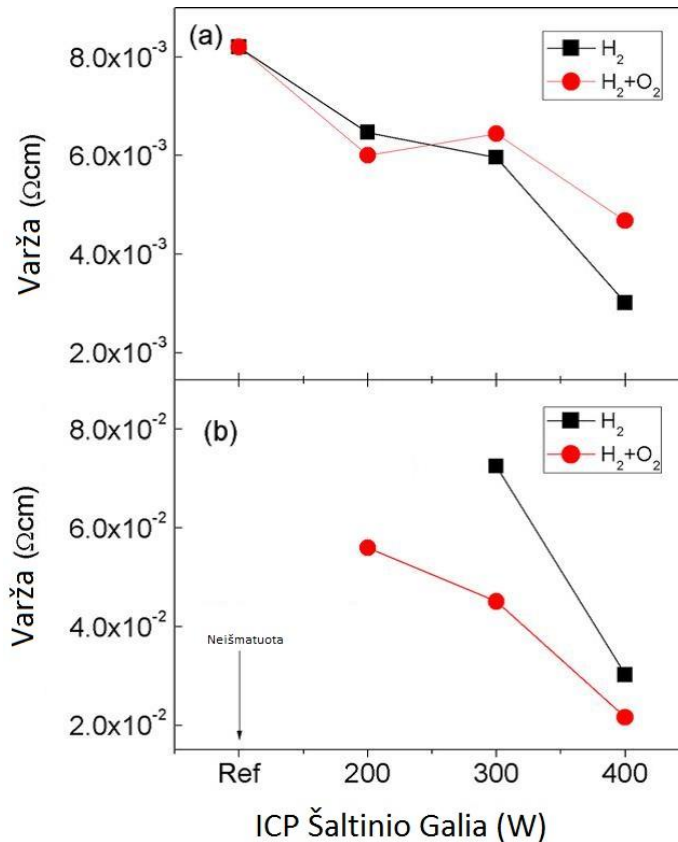
2.1.12. Vandenilio / deguonies dujų plazmos įtakos ITO dangoms tyrimai

Mokslininkai (Jun Young Kim, Dong-Min Lee, Jae-Kwan Kim, Su-Hwan Yang, Ji-Myon Lee) [20] iš Korėjos atliko tyrimą apdirbdami ITO dangą indukuota plazma ir nustatė plazmos įtaką dangai. Danga, radijo bangų (RF) magnetroninio dulkinimo metodu, gauta iš taikinio kuris susideda iš 90 % In_2O_3 ir 10 % SnO_2 . 4 lent. pateiktos atskirų bandinių užnešimo sąlygos [20].

4 lentelė ITO dangos pradinės sintezės sąlygos [20]

Bandinys	Darbinis slėgis	Galia	Temperatūra	Dujų terpė	Dangos storis
ITO(Ar)	$1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr	100W	23 °C	100% Ar	210nm
ITO(Ar/O ₂)	$1.0 \cdot 10^{-2}$ Torr	100W	23 °C	80% Ar/20% O ₂	210nm

Po užnešimo bandiniai buvo veikiami H_2 arba H_2/O_2 dujų plazmos, sugeneruotos indukuotos plazmos (ICP) reaktoriumi (angl. Inductive Coupling Plasma). ICP šaltinio galia atitinkamai buvo : 200 W; 300 W; 400 W. Išlaikymo trukmė - 1min. Dujų srautas H_2 - 65 (sccm); H_2/O_2 – 50/10 (sccm). Tyrimams buvo naudojamas SEM mikroskopas analizuojant paviršiaus morfologiją, UV-VIS spektrometras pralaidumui nustatyti, Hall'o efekto sistema varžos nustatymui [20].

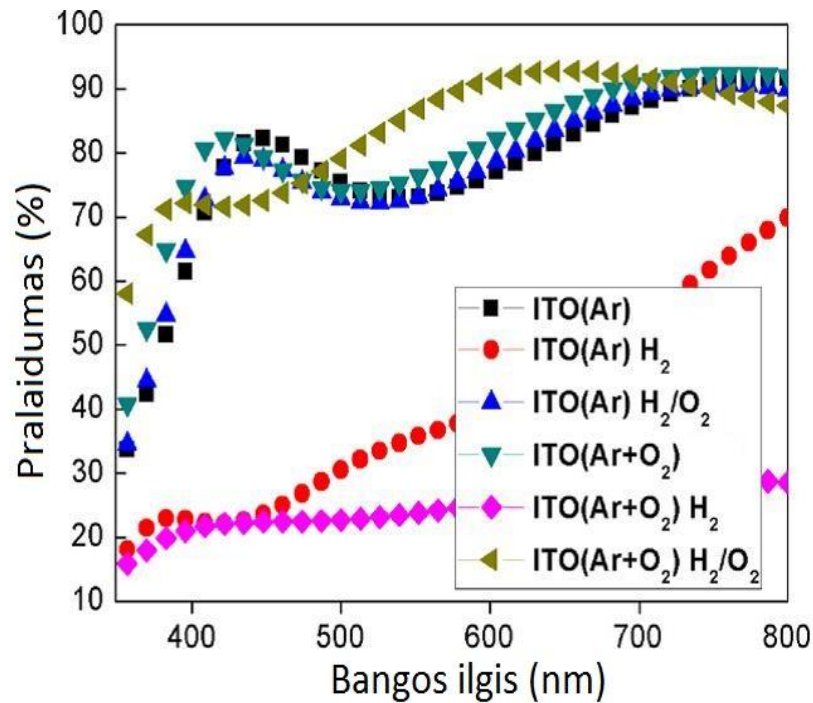


21 pav. ITO dangų varžos priklausomybė nuo ICP šaltinio galios ir plazmos sudėties a) argono aplinkoje; b) Ar/O_2 aplinkoje [20]

Paveiksle (žr. 21 pav.) pateikti ITO dangų dengtų (a) Ar terpėje ir (b) Ar/O_2 varžos priklausomybė nuo ICP šaltinio galios ir plazmos sudėties. (a) atveju matomas tolydus varžos mažėjimas didinant šaltinio galią, nepriklausomai nuo plazmos kilmės. (b) atveju neatkaitintos dangos varžos nepavyko nustatyti, taip pat ir apdirbtos H_2 plazma, kai šaltinio galia – 200 W. Didelę (b) dangos varžą galėjo įtakoti per didelis deguonies kiekis užnešimo metu. Po kurio norint įgauti geras elektrines savybes būtina apdirbti plazmoje, kurios šaltinio galia - 400W, šiuo atveju plazmos sudėtis didelę įtakos neturi [20].

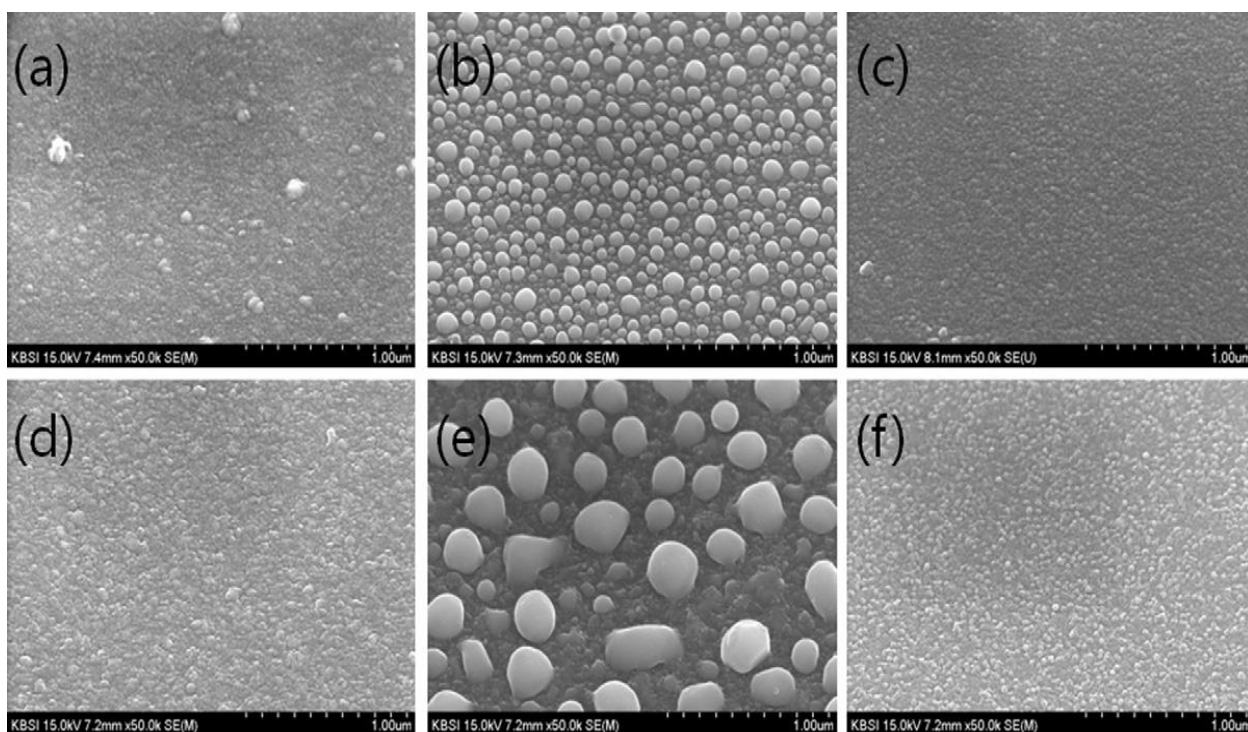
Geriausios elektrinės savybės buvo nustatytos plazmos šaltinio galiai esant - 400 W. Optiniai tyrimai buvo atlikti šiems ir neapdirbtiems bandiniams. H_2 plazmoje apdirbti bandiniai,

nepriklausomai nuo užnešimo sąlygų pasižymėjo prastu pralaidumu. Tai galima paaiškinti, kad vandenilis plazmoje reaguoja su alavo oksidu redukuodamas jį ir palikdamas tik metališką dangą. Apart bandinio dengto deguonies terpėje ir apdirbto plazmoje su deguonimi, kitų bandinių kreivės akivaizdžiai nesiskyrė lyginant su neapdirbtos dangos. ITO(Ar/O₂), apdirbta H₂/O₂ plazmoje, danga pasiekė geriausią pralaidumą. Pralaidumas pateiktas 22 pav [20].



22 pav. ITO dangų pralaidumo spektras, kai ITO danga auginta skirtingų reaktyvių dujų terpėje, bei apdirbta skirtingų dujų plazma [20]

Pateiktame atvaizde (žr. 23 pav.) (a) – ITO (Ar); (b) - ITO (Ar) + H₂ plazma; (c) - ITO (Ar) + H₂/O₂ plazma; (d) - ITO (Ar/O₂); (e) - ITO (Ar/O₂) + H₂ plazma; (f) - ITO (Ar/O₂) + H₂/O₂ plazma. Matoma jog (b) ir (e) atvejais ant paviršiaus formuojasi metališkosios alavo dangos dėl deguonies redukcijos. H₂/O₂ plazmoje apdirbti bandiniai nepakito lyginant su neapdirbtai [20].



23 pav. ITO dangų SEM tyrimo rezultatai, kai ITO danga auginta skirtingose dujų aplinkose, bei apdirbta skirtingų dujų plazma: a) auginta Ar aplinkoje; b) auginta Ar aplinkoje, apdirbta H₂ dujų plazma; c) auginta Ar aplinkoje, apdirbta H₂/O₂ plazma; d) auginta Ar+O aplinkoje; e) auginta Ar+O₂ aplinkoje; apdirbta H₂ dujomis; f) auginta Ar+O₂ aplinkoje, apdirbta H₂/O₂ aplinkoje. [20]

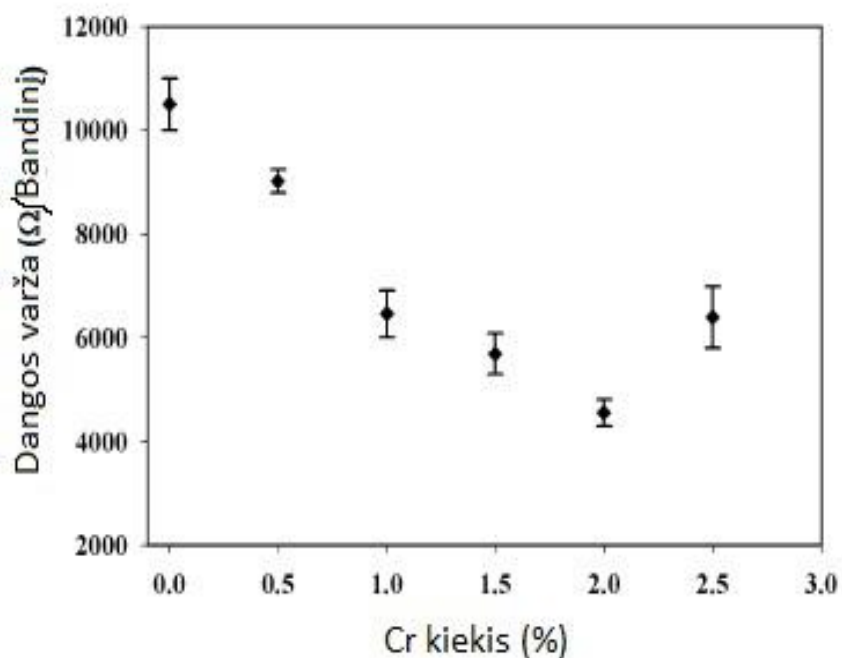
Pasak mokslininkų išanalizavus plazmos poveikį galima teigti kad nepriklausomai nuo sudėties, plazminis apdirbimas, esant 400 W šaltinio galingumui, akivaizdžiai sumažina varžą lyginant su neapdirbtai bandiniais, nepriklausomai nuo jų užnešimo sąlygų. Visgi optinėms savybėms plazmos sudėtis turi įtakos. Esant bedeguonei plazmai stebimas dangos pralaidumo mažėjimas dėl okside esančio deguonies redukcijos su plazmos vandeniliu paliekant tik alavo metalinę dangą.[20]

2.1.13. Chromo įtaka ITO dangoms

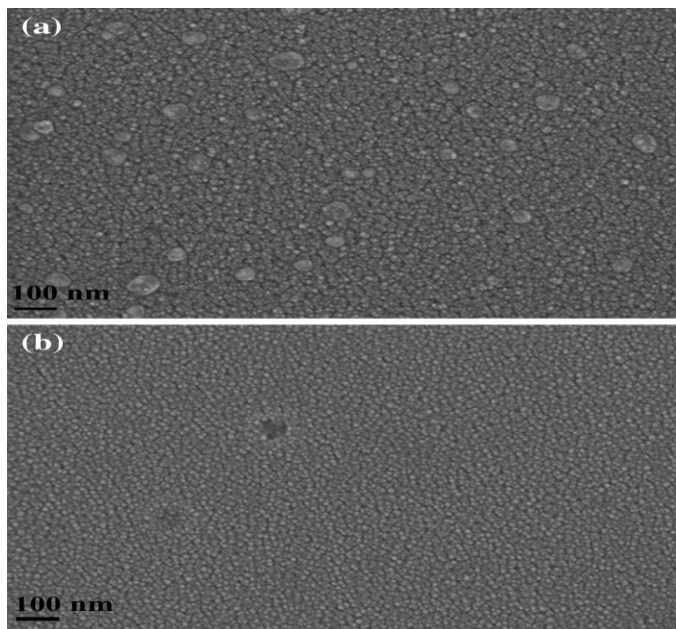
Mokslininkai (Majid Mirzaee, Abolghasem Dolati) [21] iš Berlyno atliko chromo įtakos ITO dangoms tyrimą. Jo metu dangos buvo užnešamos Sol-Gel cheminio užnešimo metodu. Tirpalai paruošti iš neorganinių metalų druskų: indžio nitrato miltelių (In(NO₃)₃+3H₂O); alavo (II) chlorido(SnCl₂+2H₂O) ir chromo nitrato (Cr(NO₃)₃+9H₂O). Grynas etanolis ir acetylacetonas buvo naudojamo kaip tirpikliai. Eksperimente naudoti padėklai pagaminti iš stiklo. Atitinkamai nuvalyti 25*25 mm matmenų bandiniai buvo nardinami į tirpalą 5cm/min greičiu 30 sekundžių. Po kiekvieno

padengto sluoksnio bandinys kaitinamas 100°C temperatūroje kad sukietėtų kiekvienas ITO sluoksnis. Atkaitinimo temperatūra - 450 °C. Dangos storis išmatuotas profilometru, kraštą nuėsdinant cinko miltelių ir druskos rūgšties (HCl) mišiniu. Morfologinės savybės tirtos pasitelkiant SEM mikroskopą, optinės UV-VIS, elektrinės pasitelkiant Hall'o efekto sistemą [21].

Procentinis Cr kiekis ITO dangoje atitinkamai buvo: 0 %, 0.5 %; 1.0 %; 1.5 %; 2.0 %; 2.5 %. Paveiksle (žr. 24 pav.) pateiktos varžos priklausomybės nuo chromo kiekio. Matoma kad didėjant Cr kiekiui varža mažėja iki kol pasiekia 2.0 %. Esant 2.5 % Cr kiekiui varža tampa panaši lyg esant 1.0 % Cr kiekiui. Bandinys pasižymėjęs mažiausia varža buvo ištirtas, SEM mikroskopu ir išanalizuoti gauti atvaizdai (žr. 25 pav. (b)) lyginant su 0 % Cr (a) koncentracija. Matoma kad abiejų dangų morfologija pasižymi homogenišku paviršiumi dengtu sferiniais lygiais grūdeliais. Vidutinis grūdelio dydis siekė 15 - 25 nm. Gerai žinoma kad didėjant legiracijos laipsniui grūdelių dydis mažėja. Priemaišos veikia kaip inhibitoriai formuojantis kristalinei gardelei. Tačiau nelegiruotoje dangoje (a) kristalai pasižymi nevienodomis formomis ir dydžiais, priešingai nei (b) kur danga pasižymi didesne tvarka ir homogenišku. Tai galima paaiškinti, jog veikiant Cr, atsiranda galimybė susiformuoti didesniai skaičiui užuomazgų ir užimti mažesnius matmenis [21].



24 pav. ITO dangos varžos priklausomybė nuo chromo kiekio [21]



25 pav. ITO dangų SEM tyrimo rezultatas: a) ITO su 2,5 % Cr priemaišomis; b) ITO be Cr priemaišų [21]

Mokslininkams ištyrus pralaidumo savybes, jie pastebėjo, kad pralaidumo vertės, regimos šviesos spektre, pasižymi 60 % - 85 % pralaidumu. Pralaidumo didėjimas stebimas Cr koncentracijai kylant iki 2.5 % kur Cr perpildė In_2O_3 matricą. [21]

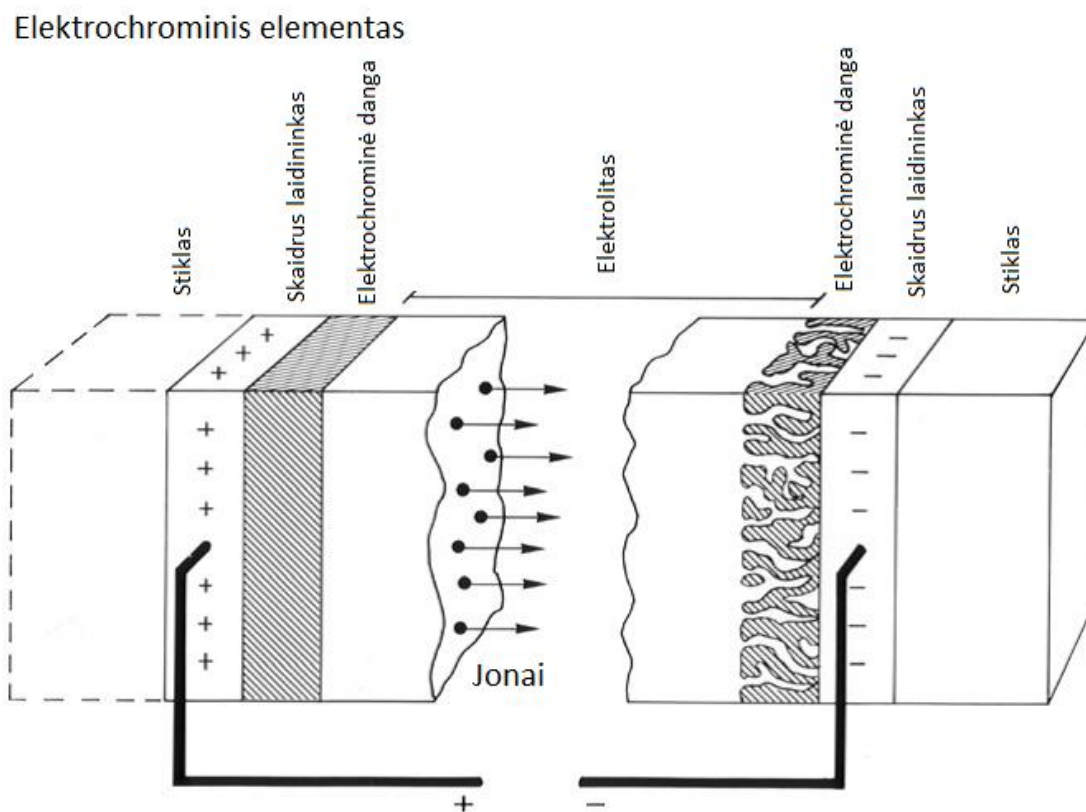
2.2. ELEKTROCHROMINIS REIŠKINYS

Švedijos mokslininkas Claes G. Granqvist [22] parašė straipsnį tema: „Oksidų elektrochromija: sdupažindinimas su prietaisais ir medžiagomis“ [22]. Straipsnyje mokslininkas apibendrina elektrochrominės reakcijos sąvokas bei gaminimo niuansus [22].

Apibrėžimas, pasak mokslininko, elektrochrominė medžiaga – medžiaga su savybe keisti savo optines savybes kai paduodama įtampa. Savybiu keitimas – grįžtamasis. Mokslininkas vertina šią technologiją kaip sudėtingą, dėl reikalingos didelės patirties įvairiuose procesuose, nes mažiausias netikslumas priveda prie netinkamų savybių tenkinimo [22].

26 paveiksle pateiktas elektrochrominis elementas susidedantis iš stiklo, skaidraus laidininko, jonų kaupimo dangos ir elektrolito. Optinės savybės keičiasi kai jonai iš elektrolito pereina į jonų kaupimo dangą. Kai naudojamas nikelio oksidas ir vandeninio tirpalo elektrolitas vyksta nikelio valentingumo pokytis $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ tamsėjant medžiagai ir $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ - šviesėjant. Suteikus teigiamą potencialą Ni^{2+} ir salytyje su vandeninio tirpalo OH^- jonais, kurie traukia protonus iš nikelio, kad išlygintų neigiamą anijonų krūvį. Tokiu būdu, pasikeitęs valentingumas lemia optinio pralaidumo sumažėjimą, nes Ni^{3+} - pasižymi mažesniu optiniu pralaidumu. [22]

Norint išgauti norimą efektą, reikia pakankamai mažų jonų, praktikoje dažniausiai naudojami vandenilio H^+ arba ličio Li^+ jonai. Elektrolitas gali būti skystos arba kietos būsenos. Tyrimam patogiau naudoti skystą elektrolitą. Jonai elektriniame lauke, kuris suteiktas pastovios srovės šaltinio, juda tarp dviejų skaidrių elektrodų. Elektrodus maitinimo šaltinio kontaktai turi liesti tiesiogiai, norint išgauti reikiamą elektros srovės pasiskirstymą ko pasekoje matomas tolygus dangos optinių savybių kitimas [22].



26 pav. Elektrochrominio elemento schema [22]

Optinės absorbcijos reiškinys stebimas kai elektronai kartu su jonais pasiekia elektrochrominę dangą ir yra lokalizuojami joje esančio metalo, kurio valentingumas pakinta. Šis papildomas elektronų kiekis absorbuoja šviesą, sumažindamas pralaidumą [22].

Pasak straipsnio autoriaus yra du elektrochrominių dangų tipai : katodinis – kai šviesos absorbcija didėja dėl jonų įsiskverbimo ir anodinis – dėl jonų išsiskverbimo. 27 pav. pateikta periodinė lentelė, kurioje pažymėti elementai galintys sudaryti anksčiau paminėtas dangas [22].

ELEKTROCHROMINIAI OKSIDAI:

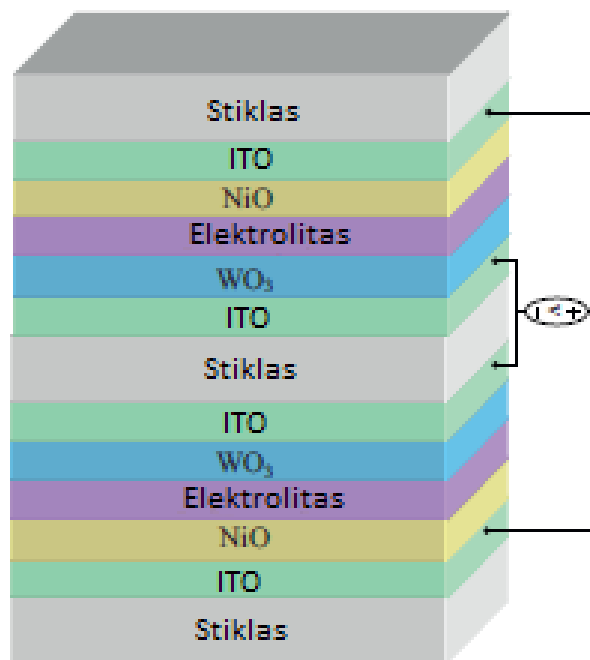
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																

27 pav. Elektrochrominiai elementai [22]

Prie katodinių medžiagų priskiriami – Ti, Nb, Mo, Ta, W. Anodinės – Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Ir. Vanadis (V) priskiriamas prie mišrių, nes gali veikti kaip katodinė arba kaip anodinė danga. Vienas brangiausių etapų pasak autoriaus yra skaidraus elektrodo sintezė. Reaktyviojo magnetroninio dulkinimo metodu gaunamos dangos tokios kaip indžio alavo oksidas (ITO), cinko aliuminio oksidas (AZO) kurios pasižymi žemomis varžos vertėmis. Ši technologija nėra pritaikyta dideliems matmenims, pavyzdžiui vitrininiam langui, kuriam naudojama pirolizės technologija, kuri negali dar pasiekti tokių mažų paviršinės varžos reikšmų [22].

2.2.1. Argono ir deguonies santykio įtaka elektrochrominio stiklo eksploatacinėms savybėms tyrimas

Taivano mokslininkai (Chien Chon Chen ir Wern Dare Jheng) [23] parašė straipsnį tema: „Argono ir deguonies santykio įtaka dvipusio elektrochrominio stiklo veikimui“ [23] kuriame aprašė atliktą tyrimą elektrochrominiam stiklui sudarytam iš indžio alavo oksido (ITO), nikelio oksido (NiO) ir volframo trioksido (WO₃). Šis elementas sudarytas iš 4 ITO, 2 NiO ir 2 WO₃ dangų ir 1M ličio perchlorato LiClO₄ elektrolito kaip parodyta paveiksle (žr. 28 pav.) [23]



28 pav. Elektrochrominis elementas [23]

Tyrimo metu buvo stebima argono ir deguonies santykio įtaka dengiant minėtas dangas reaktyviuoju magnetroniniu dulkinimu. Darbinis slėgis - $5 \cdot 10^{-4}$ Torr, dengimo galia - 100W, dengimo trukmė – 40 min. Ileidžiamų dujų santykis (Ar/O_2) atitinkamai : 1.5, 2.0, 3.0 ir 5.0 [23].

Mokslininkai [23] pastebėjo jog esant santykiui mažesniam nei 3, užtamsintos dangos pralaidumas didesnis regimos šviesos spektre. Didesnis deguonies kiekis lemia tankesnę WO_3 dangos formavimąsi, tačiau dengiant dujų terpėje kurios santykis didesnis nei 3, danga nušviesintoje būsenoje palieka pašalinį spalvos pigmentą kuris sumažina pralaidumą. Pasak mokslininkų [23] dujų santykis turi būti palaikomas tarp 2.0 ir 3.0 [23].

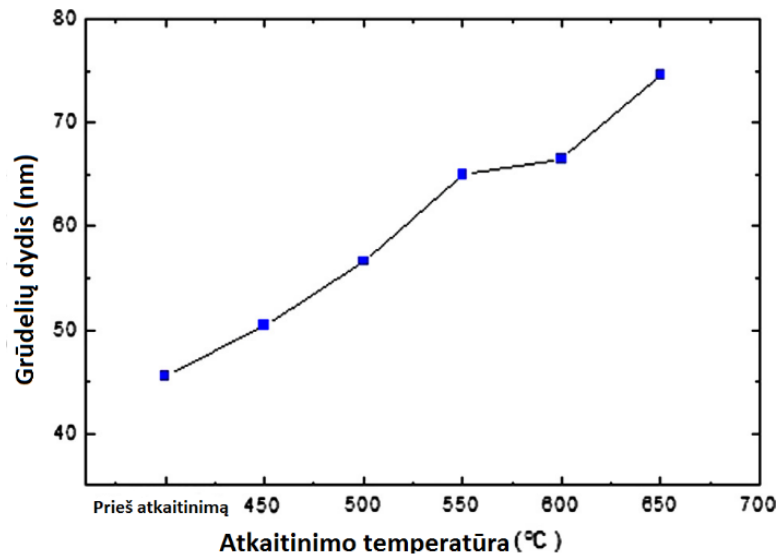
2.2.2. Atkaitinimo įtaka struktūrinėms, optinėms ir elektrinėms nikelio oksido/ indžio-alavo oksido dangos savybėms tyrimai

Malaizijos mokslininkai (M. Sobri , A. Shuhaimi, K.M. Hakim, V. Ganesh, M.H. Mamat, M. Mazwan, S. Najwa, N. Ameera, Y. Yusnizam, M. Rusop) atliko atkaitinimo įtakos tyrimą struktūrinėms, optinėms ir elektrinėms nikelio/ITO dangos savybėms. Dangos buvo padengtos reaktyviojo magnetroninio dulkinimo metodu [24].

Ekperimentui mokslininkų teigimu buvo naudojami stiklo ir silicio (111) padėklai, ITO taikiny susidedantis – In-Sn 90 % - 10 % ir Ni taikiny. Darbinis slėgis - $5 \cdot 10^{-4}$ Torr, dengimo galia ITO taikiniui – 200 W, Ni taikiniui – 50 W. Dengimo trukmė atitinkamai 60 min ITO ir 3 min Ni. Dengimo temperatūra - 200 °C. Ileidžiamų dujų santykis Ar/O_2 – 10/5 o padėklo sukimosi greitis

8 aps/min. Po padengimo atkaitinimas vykdytas atmosferinėje terpėje pasirenkant temperatūras – 450, 500, 550, 600, 650 °C [24].

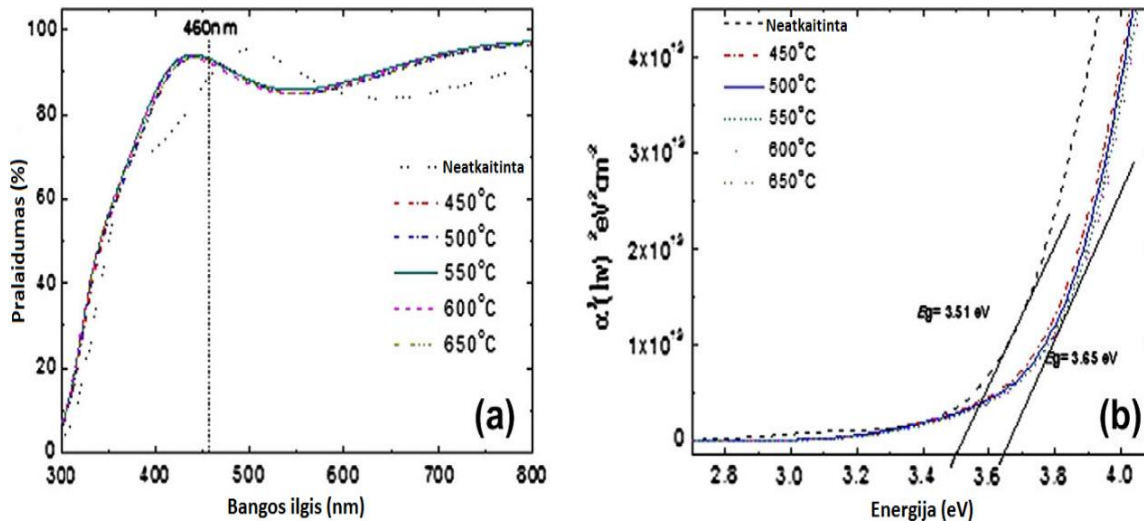
Paviršaus morfologiją mokslininkai nagrinėjo pasitelkdami SEM nuotraukas, optinį pralaidumą ištyrė naudojantis UV-VIS spektroskopija, o varžą nustatė naudjant 4-zondų metodą. Toliau pateiktame paveiksle (žr. 29 pav.) matoma jog didinant atkaitinimo temperatūrą, tiesiogiai didėja ir grūdelių dydis. [24]



29 pav. NiO/ITO grūdelių dydžio priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros [24]

Norint nustatyti krūvininkų mobilumą, grūdelių sąryšio energija turi būti pagrindinis faktorius. Pasak mokslininkų tikėtina jog krūvininkų mobilumas gali būti nustatomas parenkant grūdelių dydį. Kuo didesni grūdeliai, tuo sąryšio energija mažesnė, dėl to atsiranda daugiau laisvųjų krūvininkų ko pasekoje stebimas varžos sumažėjimas [24].

Toliau pateiktame paveiksle (žr. 30 pav.) matoma atkaitinimo įtaka optinėms savybėms bei draustinės juostos pločiui. Remiantis mokslininkų pateikta informacija matomas pralaidumo padidėjimas beveik visame regimos šviesos spektre, išskyrus nuo 480nm iki 580nm, čia stebimas nežymus pralaidumo sumažėjimas. Toliau matoma jog didinant atkaitinimo temperatūrą draustinės juostos plotis didėja nuo 3.51 eV iki 3.65 eV [24].



30 pav. NiO/ITO optinių savybių priklausomybė (kairėje) ir draustinės juostos pločio priklausomybė (dešinėje) nuo atkaitinimo temperatūros [24]

Taigi remiantis mokslininkų atliktais tyrimais galima daryti išvadą jog didinant atkaitinimo temperatūrą, grūdelių dydis auga, ko pasekoje didėja paviršiaus šiurkštumas. Optinės savybės buvo pagerintos atkaitinant, neatsižvelgiant į temperatūrą. Elektrinės savybės gerėjo didinant atkaitinimo temperatūrą, pirminė neatkaitintos dangos varža mokslininkų buvo nustatyta - $3.77 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$, o po atkaitinimo varžos vertė buvo lygi $1.09 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$. [24]

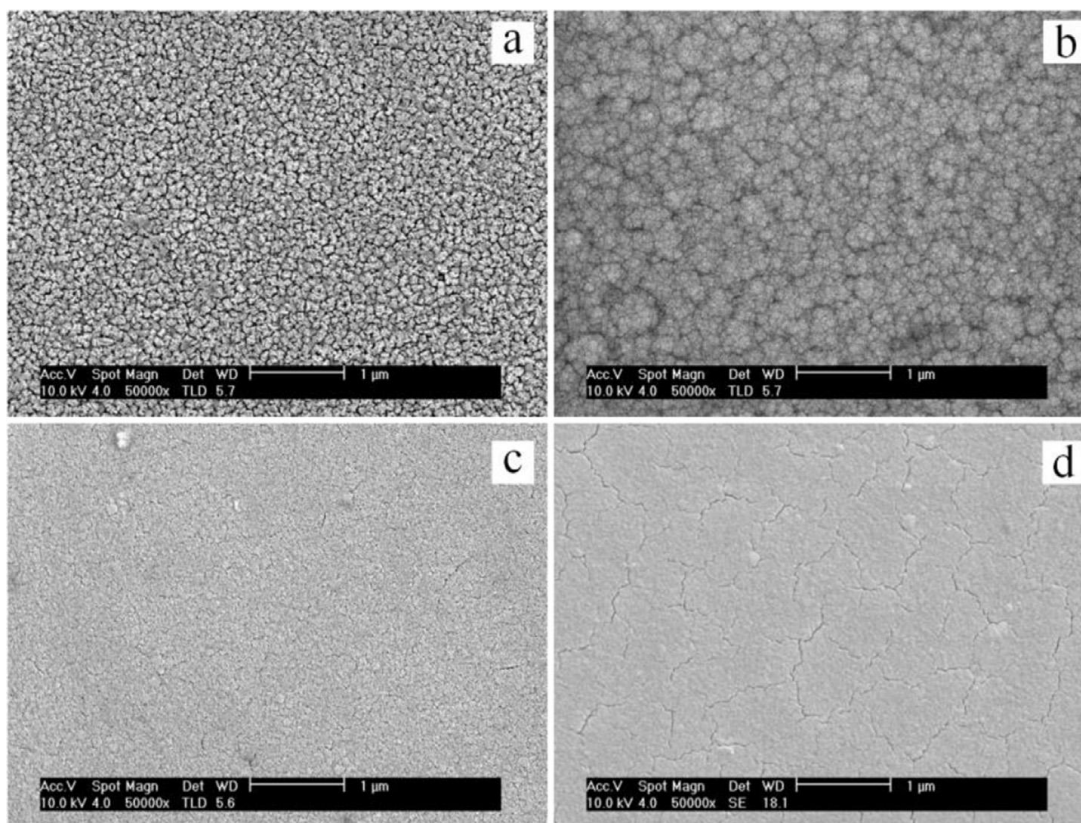
2.2.3. Nikelio oksido savybės ir jų įtaka elektrochrominiam elementui paruoštam magnetroninio dulkinimo metodu tyrimas

Kinijos mokslininkai (Xingwang Song, Guobo Dong, Fangyuan Gao, Yu Xiao, Qirong Liu, Xungang Diao) [25] sintetavo elektrochrominį elementą, kuris susideda iš ITO, nikelio oksido, volframo trioksido ir ličio tantalato. Visos dangos išskyrus LiTaO_3 sluoksnis po sluoksnio buvo padengiamos naudojant pastovios srovės reaktyvųjų magnetroninį dulkinimą, o ličio tantalatas dengiamas buvo radijo dažnio magnetroniniu dulkinimu. Darbo metu mokslininkai stebėjo deguonies įtaką NiO dangai ir kaip tai veikia viso elektrochrominio elemento veikimą [25].

Pasak mokslininkų 5 sluoksnių kombinacija yra tipinė elektrochrominio elemento struktūra, kuri susideda iš skaidraus elektrodo, jonų kaupiamojo sluoksnio, laidaus jonam sluoksnio, elektrochrominio sluoksnio ir antrinio skaidraus elektrodo. Nikelio oksidas anodinė elektrochrominė medžiaga kuri yra svarbi norint sukurti elektrochrominį elementą. Nikelio oksidas pasižymi stipriu pralaidumo mažėjimu, paveikus jį elektriniu lauku. [25].

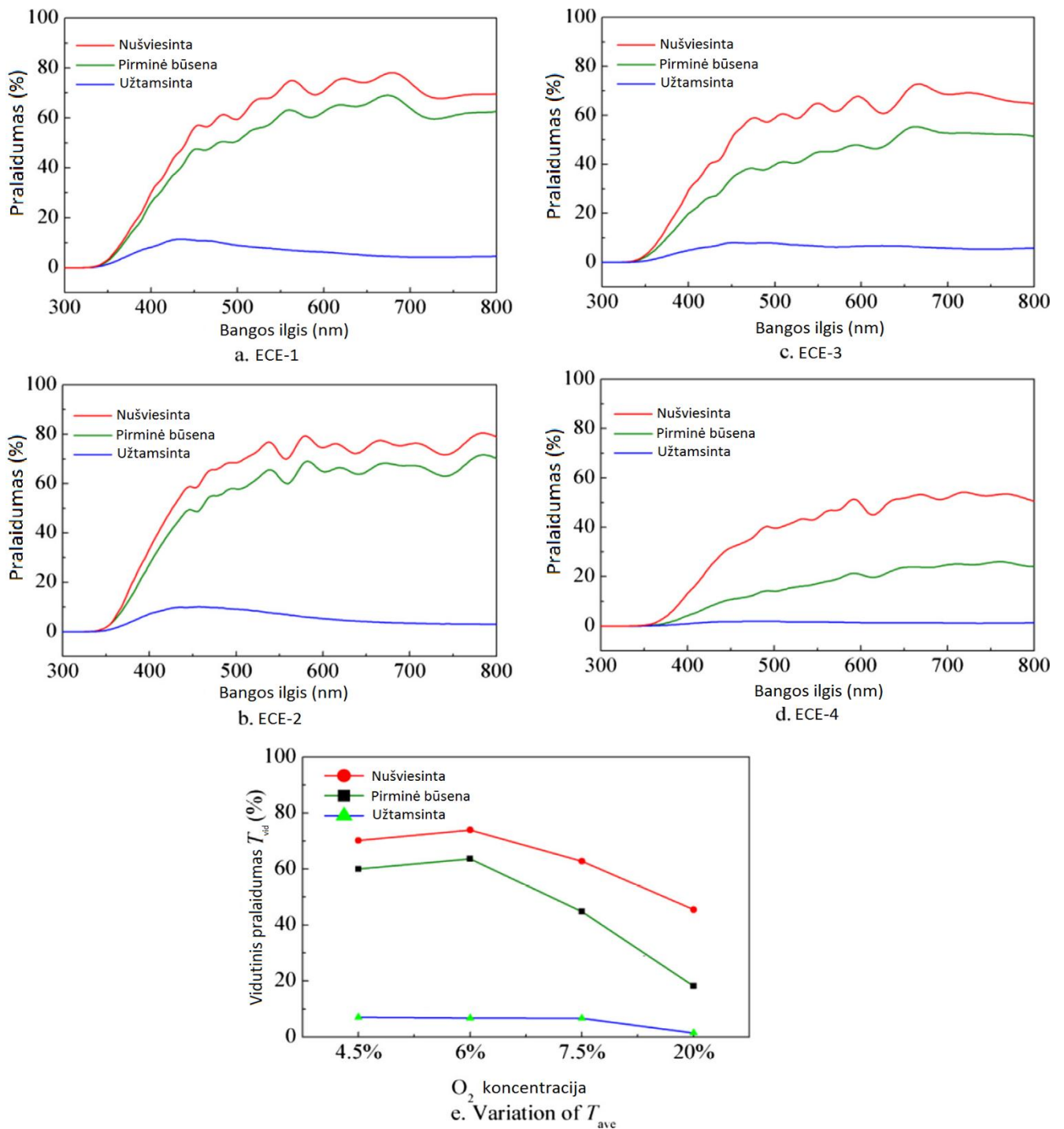
Tyrimams mokslininkai naudojo stiklo padėklus, darbinis kameros slėgis – $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$, deguonies koncentracija kameroje atitinkamai buvo parinkta – 4.5%, 6%, 7.5% ir 20%. Vidutinis

dangos storis – 440nm. Iš pateikto paveikslo (žr. 31 pav.) matome deguonies koncentracijos įtaką paviršiaus morfologijai [25].



31 pav. Nikelio oksido SEM tyrimo nuotraukos a) NiO augintas 4,5% deguonies aplinkoje; b) NiO augintas 6% deguonies aplinkoje; c) NiO augintas 7.5 % deguonies aplinkoje; d) NiO augintas 20% deguonies aplinkoje [25]

Kaip teigia mokslininkai [25] didėjant deguonies koncentracijai paviršius tampa lygesnis tačiau viršijus 6% ribą paviršiuje stebimi dangos įtrūkimai. Tyrinėdami mokslininkai nustatė kad reikalingas deguonies kiekis yra iki 6%, kaip matoma iš pateikto paveikslo (žr. 32 pav.) didėjant deguonies kiekiui prastėja elektrochrominio elemento pralaidumas [25]



32 pav. Elektrochrominių elementų optinio pralaidumo priklausomybė nuo deguonies kiekio (a) - 4.5 %, (b) – 6 %, (c) - 7.5 %, (d) – 20 %, e) pavaizduota vidutinio optinio pralaidumo priklausomybė nuo deguonies kiekio naudojamo auginimo metu [25]

Taip pat Kinijos [25] mokslininkai tyrė ar elektrochrominiam elementui deguonies kiekis turi įtakos jį eksploatuojant. Elementas buvo užtamsintas ir nušviesintas atkartojant ciklą iki 45 kartų. Tačiau eksploatacinėms savybėms tai įtakos neturėjo [25].

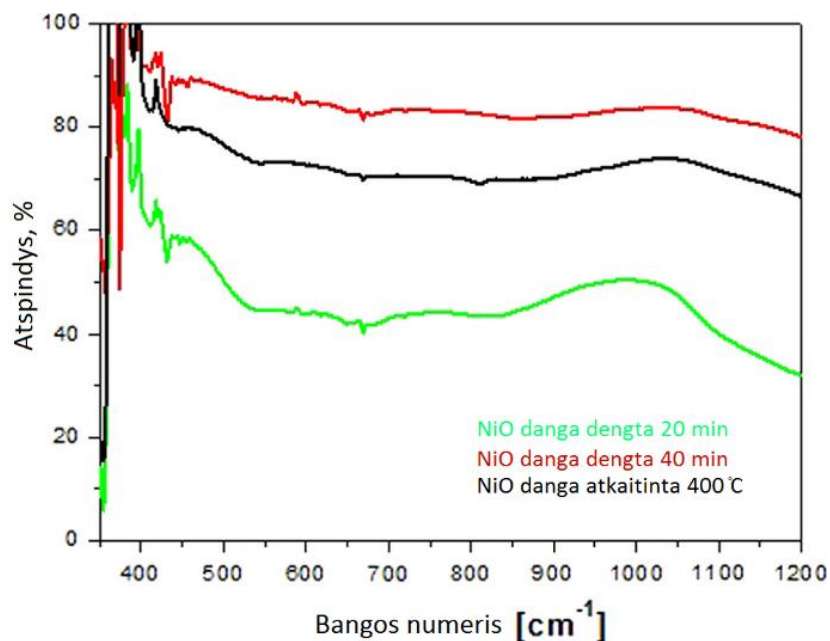
Užtamsinimo ir nušviesinimo trukmė taip pat buvo stebimas faktorius, tačiau mokslininkai pasirinko tik tuos elektrochrominius elementus, kurie buvo sudaryti iš nikelio oksido sintezės metu gavusio 4.5% ir 6.0% deguonies. Mokslininkų teigimu 6.0% deguonies kiekis nikelio okside lėmė greitesnę reakciją nei elektrochrominiame elemente su 4.0% deguonies. Taigi atsižvelgiant į mokslininkų iš Kinijos komandos darbą, galima teigti, jog optimalus, nikelio oksido sintezės metu, deguonies kiekis yra 6.0% [25].

2.2.4. Nikelio oksido optinių savybių priklausomybė nuo dengimo laiko tyrimas

Mokslininkai iš Bulgarijos (G. Bodurov, P. Stefchev, T. Ivanova, K. Gesheva) [26] tyrė nikelio oksidą nusodintą elektrocheminio nusodinimo metodu. Tyrimams buvo naudojami ITO dengti stiklo padėklai. Nusodinimo terpė – nikelio chloridas NiCl_2 (0.5M) + kalio chloride KCl (0.1M). Vieno bandinio išlaikymo laikas – 20 min, kito – 40 min. Vienas bandinys buvo atkaitintas ore 400 °C [26].

Mokslininkams išmatavus atspindį ir pralaidumą regimos šviesos ir artimos infraraudoniesiems spinduliams spektruose, pastebėjo jog pralaidumas atkaitintos dangos lyginant su neatkaitinta (50 % - 60 %) pagerėja (88 % ties 500 nm bangos ilgiu) o atspindys nukrenta nuo 20 % iki 10 % [26].

Pasak mokslininkų, kurie atliko ir Furje spektroskopijos tyrimą, kaip pateikta 33 pav., 20 min dengtas bandinys pasižymėjo mažesniu atspindžio koeficientu nei dengtas 40 min. Po atkaitinio bandinys pasižymėjo mažesniu atspindžiu. Kaip teigia staipsnio autoriai, kreivių šuoliai matavimo pradžioje galėjo būti įtakoti dėl nevisiškai nusausinto bandinio [26].

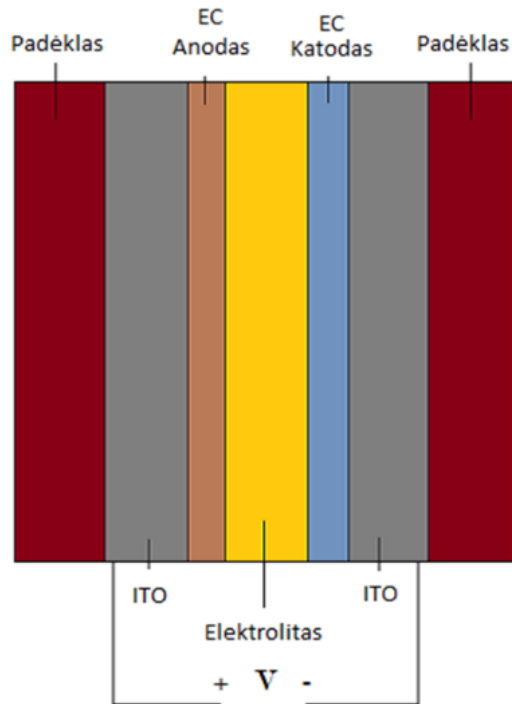


33 pav. Nikelio oksido dangų optinio atspindžio priklausomybė nuo bangos numerio, kai NiO bandiniai buvo auginti 20, 40 minučių ir iki 400 °C atkaitintos NiO dangos skirtingose temperatūrose bei . [26]

Taigi remiantis šiuo straipsniu galima teigti jog didėjant dangos storiui didėja dangos atspindys, o atkaitinimas sumažina atspindį ir padidina pralaidumą [26].

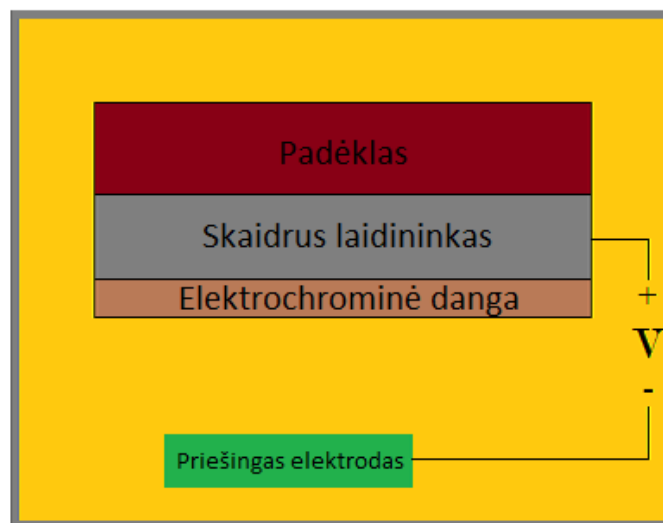
2.2.5. Elektrolito įtakos elektrochrominiam efektui tyrimas

Švedų mokslininkas Anders Stenman [27] parašė straipsnį pavadinimu „Elektrochrominės nikelio oksido savybės skirtinguose elektrolituose“ [27]. Darbe aprašoma elektrochrominės nikelio oksido reakcijos charakteristikos naudojant 9 skirtingus elektrolitus. 6 elektrolitai buvo 0.1M ne vandeninės druskos ištirpintos propileno ir etileno karbonatuose iš kurių 3 buvo ličio pagrindo ir 3 tetrabutilamonio pagrindo. Likę 3 elektrolitai – 1M KOH, 0.1M propiono rūgšties ir 0.1M fosforo rūgšties vandeniniai tirpalai. Pilnas elektrochrominis elementas pateiktas paveiksle (žr. 34 pav.). Jis susideda iš 2 padėklų dengtų skaidriu laidinku, šiuo atveju ITO, 2 elektrochrominių dangų iš kurių 1 anodinė, kita katodinė ir elektrolito tarp jų [27].

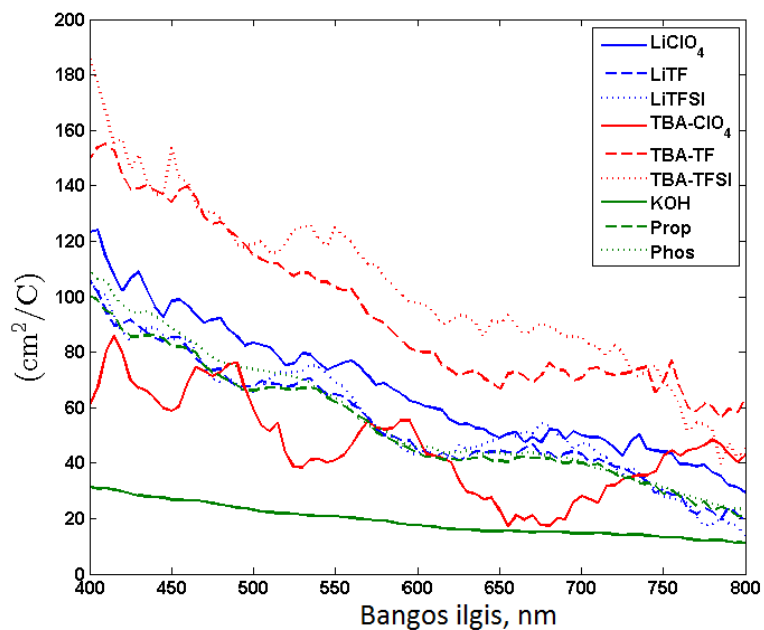


34 pav. Elektrochrominio elemento schema [27]

Tačiau straipsnio autoriaus teigimu, moksliniams tikslams nebuvo reikalingas pilno elemento kūrimas. Šiam dabui jis pasitelė pusę elemento, kadangi pasak autoriaus, turint pilną elementą, būtų sunkų charakterizuoti konkrečias medžiagas, dėl jų gausos. Todėl kaip parodyta paveiksle (žr. 35 pav.) buvo pagamintas pusinis elementas, Šis elementas sudarytas iš padėklo, skaidraus laidininko ir elektrochrominės dangos, panardintos į elektrolitą ir elektrodų [27].



35 pav. Elektrochrominės reakcijos komponentų schema [27]



36 pav. Tamsėjimo našumo priklausomybė nuo elektrolito. [27]

Kaip matoma iš pateikto paveikslo (žr. 36 pav.) elektrolito terpė įtakoja tamsėjimo našumą regimos šviesos spektre. Tetrabutilamonio pagrindo elektrolitai tinkamiausi spalvinimui, silpniausias elektrolitas – KOH [27].

Remiantis mokslininkų [27] pateiktais rezultatais, geriausias pralaidumas išgaunamas vandeniniuose tirpaluose. 5 lent. pateikti tamsėjimo ir šviesėjimo laikai skirtinguose elektrolituose iki kol nusistovi vertės [27].

5 lentelė. Šviesėjimo ir tamsėjimo laikai skirtinguose elektrolituose [27].

Elektrolitas	Šviesinimo laikas, s	Tamsinimo laikas, s
LiClO ₄	63.7	41.3
LiTF	63.6	39.7
LiTFSI	69.9	44.2
TBAClO ₄	49.8	48.8
TBATF	45.2	42.5
TBATFSI	59.7	59.1
KOH	46.7	86.6
Propiono rūgštis	56.8	86.2
Fosforo rūgštis	46.8	56.2

Kaip matoma iš pateiktos lentelės nikelio oksido šviesėjimo laikas ličio pagrindo elektrolite yra lėtesnis negu tetrabutilamonio pagrindo elektrolite. Vandeninguose tirpaluose šviesėjimo laikas panašus į TBA pagrindo elektrolitus. Tamsėjimo laikas atvirkščiai proporcingas balinimo laikui, tai yra kuo ilgiau šviesėja, tuo greičiau tamsėja [27].

Taigi remiantis mokslininkų [27] atliktais tyrimais galima teigti jog TBA pagrindo elektrolitai turi pačią didžiausią įtaką reakcijos laikui tarp skaidrios ir tamsintos medžiagos lyginant su kitais elektrolitais. Pralaidumo atžvilgiu geriausi vandeninio tirpalo pagrindo elektrolitai. [27]

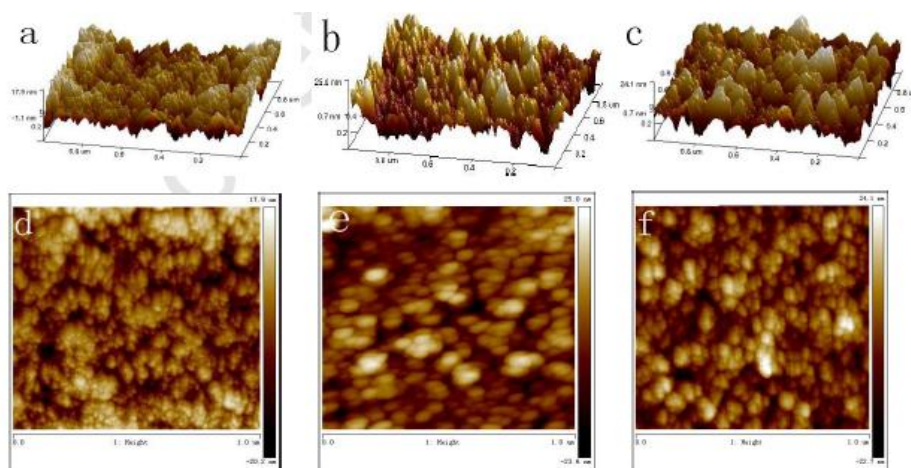
2.2.6. Vandenilio įtaka elektrochrominei nikelio oksido dangai

Kinijos mokslininkai (Dongmei Dong, Wenwen Wang, Guobo Dong, , Yuliang Zhou, Zhonghou Wu, Mei Wang, Famin Liu, Xungang Diao) [28] atliko tyrimą kurio metu nustatė vandenilio įtaką elektrochrominei nikelio oksido dangai [28].

Dangos sintezei buvo naudojamas pastovios srovės magnetroninis dulkinimas su nikelio taikiniu, kurio grynumas 99.99%. Dujų terpei buvo naudojamos deguonies, argono ir vandenilio dujos, kurių grynumas 99.99% [28].

Atitinkamai Ar:O₂:H₂ pasak mokslininkų buvo parinkti tokiomis proporcijomis – 19:1:3; 19:1:5; 19:1:10. Sintezės temperatūra – kambario, galia – 156W, dengimo laikas – 45min. Gautas dangos storis – 1000nm [28]

Paveiksle pateiktos (žr. 37 pav.) mokslininkų [28] darytos atominio jėgu mikroskopo nuotraukos. (a)/(d) – Ar:O₂:H₂ 19:1:3; (b)/(e) – Ar:O₂:H₂ 19:1:5; (c)/(f) – Ar:O₂:H₂ 19:1:10 [28]



37 pav. Nikelio oksido AFM atvaizdai, kai dangos augintos skirtinguose parcialiniuose dujų slėgiuose: a) Ar:O₂:H₂ 19:1:3; b) Ar:O₂:H₂ 19:1:5; c) Ar:O₂:H₂ 19:1:10; [28]

Paviršiaus topografijos rezultatai pateikti lentelėje (žr. 6 lent.) [28].

6 lentelė. NiO paviršiaus topografijos tyrimo rezultatai. [28]

Bandinys	A	B	C
Ar:O ₂ :H ₂	19:1:3	19:1:5	19:1:10
Vid. Šiurkštumas, nm	4.54	5.53	5.33

Toliau pateiktoje lentelėje (žr. 7 lent.) suvesti vandenilio įtakos elektrochrominėms savybėms rezultatai. T_b – pralaidumas nušviesintos dangos, T_c – pralaidumas užtamsintos dangos, ΔT – pralaidumo pokytis, ΔOD – optinio tankio pokytis, CE – spalvos sodrumas [28].

7 lentelė. Elektrochrominės dangos prie skirtingų vandenio koncentracijų reakcijų duomenys [28]

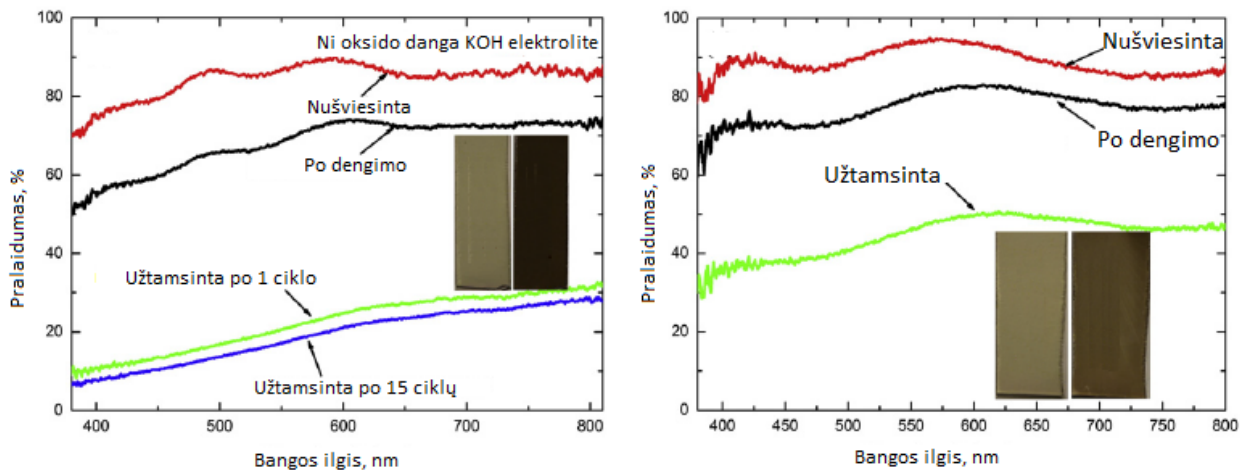
Ar:O ₂ :H ₂	T _b , %	T _c , %	ΔT, %	ΔOD	CE
2					
19:1:3	58	2	56	1.46	52.17
19:1:5	54	3	51	1.25	37.64
19:1:10	58	3	55	1.29	47.92

Taigi remiantis Kinijos mokslininkų pateiktais tyrimo rezultatais, galima daryti išvadą, jog geriausios paviršiaus morfologijos ir elektrochrominės savybės išgaunamos esant dujų santykiui 19:1:3, didesnis vandenilio dujų kiekis didina paviršiaus šiurkštumą bei prastina elektrochromines savybes [28].

2.2.7. Elektrochrominės nikelio oksido dangos taikymas su elektrolitais

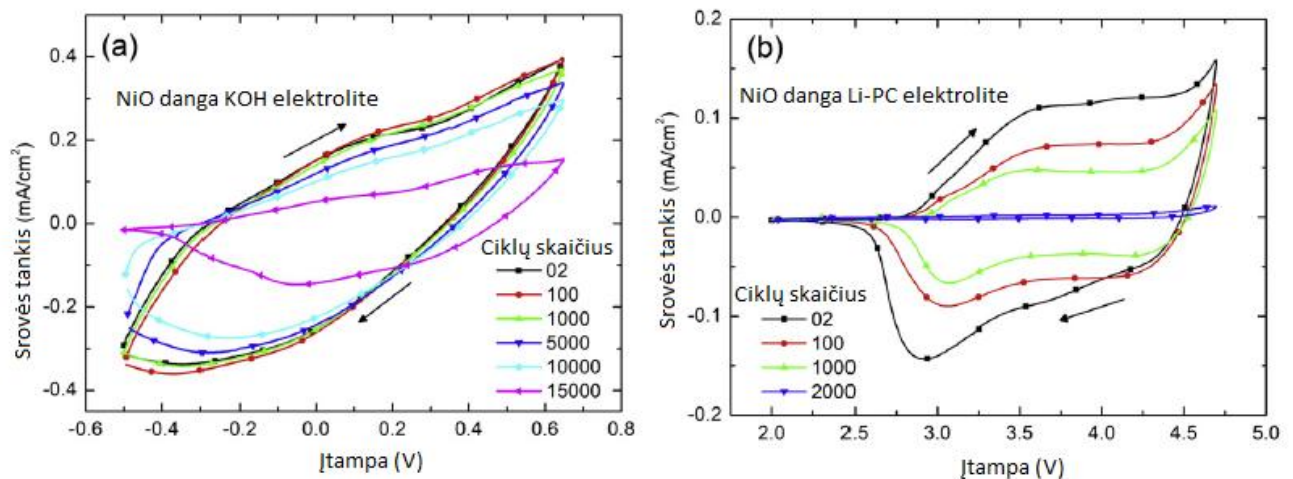
Švedijos mokslininkai (Rui-Tao Wen, Gunnar A. Nikalsson, Claers G. Granqvist) [29] išleido mokslinį straipsnį kuriame tyrė elektrochrominės nikelio oksido dangos pritaikomumą elektrolitiniams tirpalams. Šiam tyrimui mokslininkai naudojo kalio šarmo (KOH) ir ličio perchloratą propileno karbonate (Li-PC) [29].

Pasak mokslininkų [29] tyrimams buvo naudojama ITO danga padengta ant stiklo padėklo. Nikelio oksidas buvo užneštas naudojant pastovios srovės magnetroninį dulkinimą su nikelio taikiniu kambario temperatūroje. Dengimo slėgis – 4 Pa, galia 200W. Gautų dangų storis, kaip teigia mokslininkai [29], apie 500nm. Abiejų elektrolitų molinė koncentracija – 1mol. Elektrochrominei reakcijai pirminis elektrodas susidarė iš stiklo, ITO ir nikelio oksido, antrinis iš platinos. Mokslininkai tyrė optinį pralaidumą užtamsintos bei nušviesintos dangos [29].



38 pav. NiO optinio pralaidumo charakteristikos skirtinguose elektrolituose, kairėje – KOH, dešinėje – Li-PC [29]

Kaip matoma iš pateikto paveikslo gautos dangos turi panašias optines savybes. Remiantis mokslininkų pateiktais duomenimis ir lyginant nušviesintos dangos optinius pralaidumus galima teigti jog geresnės optinės savybės išgaunamos Li-PC elektrolite, nes KOH tirpale didžiausia išmatuota pralaidumo vertė nesiekia 90%, tuo tarpu Li-PC tirpale didžiausia pralaidumo vertė siekia 95%. Nutamsintos dangos optinės savybės priešingos, KOH tirpale pirmo ciklo dangos pralaidumas neviršijo 35%, o po 15 tamsinimo šviesinimo ciklų pralaidumo vertė neviršijo 30%, tuo tarpu Li-PC tirpale užtamsintos dangos pralaidumo vertė siekė 50% ir nekito nepriklausomai nuo ciklų skaičiaus.



39 pav. NiO dangos nusidėvėjimo skirtinguose elektrolituose tyrimo rezultatai. [29]

Taip pat mokslininkai [29] ištyrė dangos skirtinguose tirpaluose nusidėvėjimą, remdamiesi voltamperinių charakteristikų tyrimu pateiktu paveiksle (žr 39 pav.). Iš pateikto paveikslo matyti jog srovės tankis KOH tirpale net po 10 000 užtamsinimo nušviesinimo ciklų žymiai nepakito, atsirado

pokytis tik po 15 000 ciklų, tačiau Li-PC tirpale esantis elektrodas prarado eksploatacines savybes jau po 2000 ciklų [29].

Taigi remiantis mokslininkų [29] atliktais tyrimais galima teigti jog KOH tirpalas įtakoja tik nežymiai prastesnes pralaidumo savybes kai medžiaga yra nušviesinta ir mažesnis pralaidumas užtamsintoje dangoje. Taip pat KOH tirpalas lyginant su Li-PC tirpalu neleidžia dangai prarasti elektrinių savybių kas yra svarbus faktorius gaminant išmaniuosius langus [29].

3. APARATŪRA IR DARBO METODAI

3.1. Aparatūra

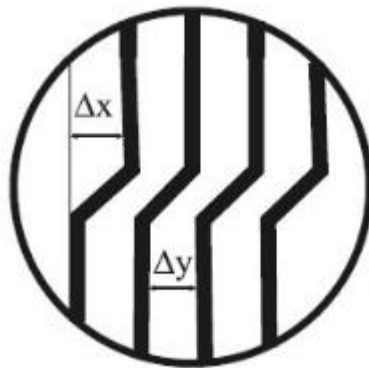
3.1.1. Mikrointerferometras MII – 4

Šiuo prietaisu dažniausiai tiriama dangų paviršinis reljefas, o taip pat interferencinės juostos. Kadangi dangos paviršiuje yra daug nelygumų – interferencinės juostos išsikreivina. Pagal šį nuokrypį yra galimybė nustatyti laiptelio, įdubimo ar defekto dydį. Būtent šiuo prietaisu galima matuoti lieptelį nuo 30 nm iki 1000 nm. [30]

Nustatinėjant dangos storį, paruoštas bandinys dedamas tiriama medžiagos puse į apačią. Bandinio padėtis reguliuojama su 2 ir 3 rankenėlėmis (žr. 41 pav.), 4 rankenėlė įjungia interferencines juostas, o 5 – nustatoma jų padėtis. 2 ir 3 rankenų pagalba nustatoma laiptelio buvimo vieta ir apskaičiuojamas laiptelis pagal formulę [30]:

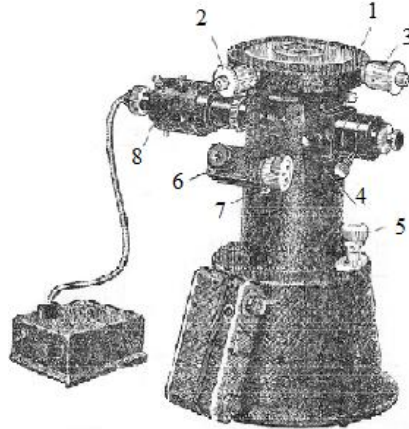
$$x = \frac{\Delta x}{\Delta y} \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (1)$$

čia: x – dangos storis, λ – šviesos šaltinio skleidžiamas bangos ilgis, Δx ir Δy – išlinkusios interferencinės juostos pločio santykis (žr. 40 pav.) [30].



40 pav. Laiptelio mikrointerferogramos scheminis vaizdas[30]

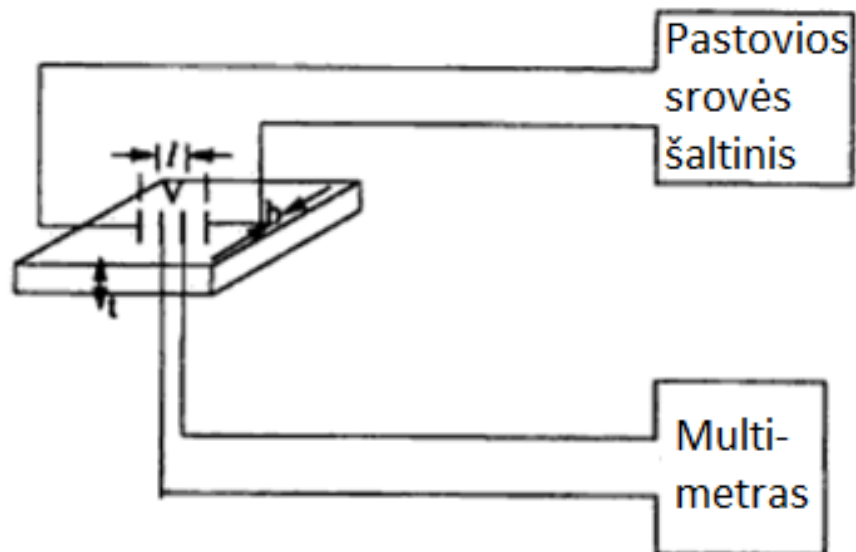
41 paveiksle pateikta mikroiinterferometro schema. [30]



41 pav. Mikroiinterferometras MII – 4. 1- pagrindas ant kurio dedami paruošti bandiniai, 2 ir 3 – rankenėles reguliuojančios padėtį, 4 – interferencinių juostų įjungimas, 5 – interferencinių juostų reguliavimas, 6 – okuliaras su mikrometru, 7 – mikrometro padėties reguliavimas, 8 – šviesos šaltinis[30]

3.1.2. Paviršinės varžos nustatymas 4-zondų metodu

Volframiniai zondai, išdėstyti vienoje tiesėje ir išdėstyti vienodais vienas nuo kito atstumu – l , iš viršaus į apačią prispaudžiami prie matuojamo bandinio tiriamojo paviršiaus. Per 1 ir 4 zondus leidžiama elektros srovė - I , o tarp 2 ir 3 zondų matuojamas įtampos kritimas U . [30]



42 pav.4-zondų matavimo prietaiso schema.[31]

3.1.3. Pastovios srovės magnetronas, magnetroninis dulkinimas

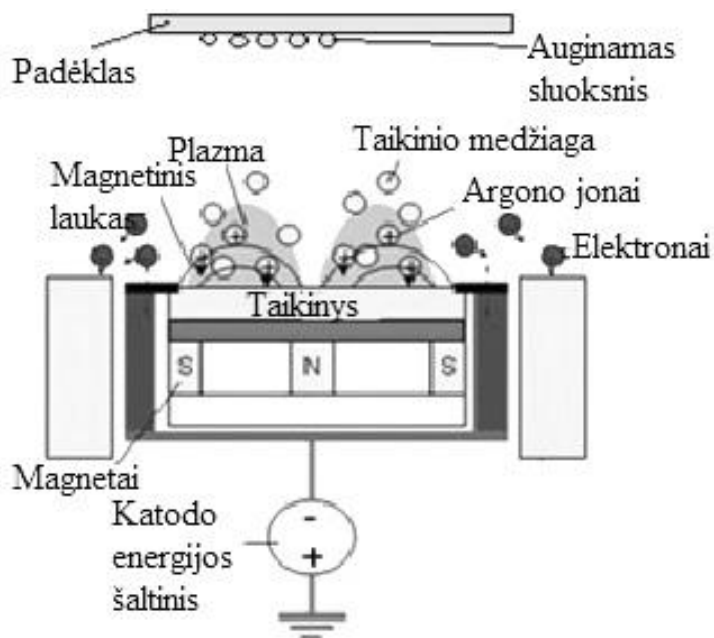


43 pav. Magnetroninė sistema.[32]

Reaktyviojo magnetroninio nusodinimo metodas – priskiriamas joniniam plazminiam nusodinimo metodui (jonai iš plazmos išplėšiami, vyksta taikinio apšaudymas). 43 paveiksle pateikta magnetroninės sistemos nuotrauka. Metodas yra pagrįstas medžiagų dulkejimo reiškiniu. Šis medžiagų nusodinimo būdas universalus, nes galima nusodinti : metalus, dielektrikus, puslaidininkius. Sintezės procesai yra reguliuojami: medžiagos koncentracija, dulkejimo greitis, temperatūra ir t.t. [30]

Metodas yra paremtas magnetroniniu efektu (žr. 44 pav.), kai žėrinčio išlydžio plazma sudaroma vienas kitam statmeniems magnetiniam ir elektriniam laukuose. Jonais apšaudomas katodas ko pasekoje išlekia antriniai elektronai, kurie veikiami elektrinio lauko juda link anodo ir jonizuoja dujas esančias kameroje. Lygiagretus katodui elektrinis laukas sukuriama statmenai magnetinio lauko, tai įtakoja antrinio elektrono judėjimo keliavimo kryptį, kuri tampa cikloidė, tokių būdu elektrono kelias didėja. Dėl didesnio kelio padidėja tikimybė susidurti su dujų atomais ir juos

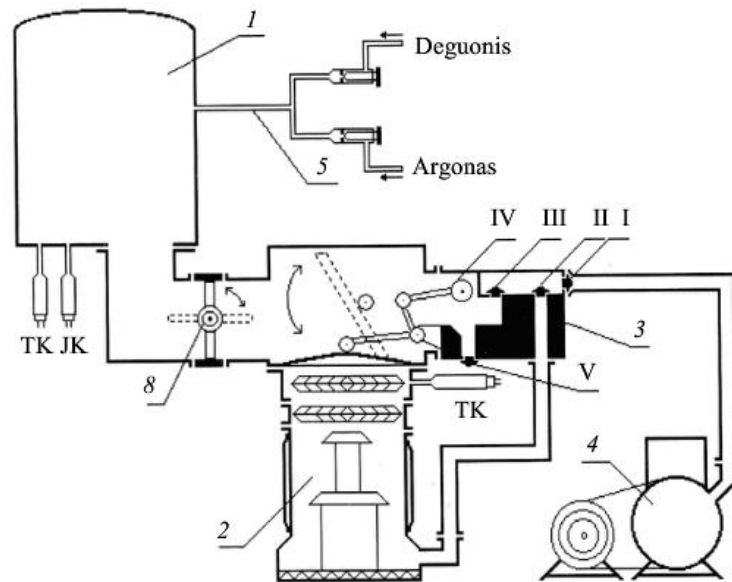
jonizuoti. Tuo pačiu veikiami ir jonai, bet dėl didesnio savo krūvio jų išlinkimo trajektorija yra ilgesnė, todėl yra priimta jog jonai keliauja tiesiai. [30]



44 pav. Magnetroninio dulkėjimo schema [30]

Magnetroninio dulkėjimo sistema susideda iš šių dalių [30]:

1. Kameroje yra išdėstyti 3 magnetronai. Kamera kuri sandariai uždaroma yra aušinama šaltu vandeniu. Joje pasiekiamas aukštas vakuumas ($2 \cdot 10^{-3}$ Pa), tam pasitelkiami rotacinis ir difuzinis siurbliai. Žemas vakuumas pasiekiamas rotacinio siurblio pagalba, o aukštas – difuzinio.
2. Sistema reguliuojanti deguonį, kurią sudaro kompiuteriu valdomas “Aalborg GFC17” srauto padavimo vožtuvas, programinė “LabView” įranga.
3. Kaitinimo elementas su termopora, prie kurio tvirtinamas padėklas ir parinktu dažniu juda virš magnetronų.
4. Vėsinimo sistema.
5. Plokštuminis magnetronas su disko formos katodu.

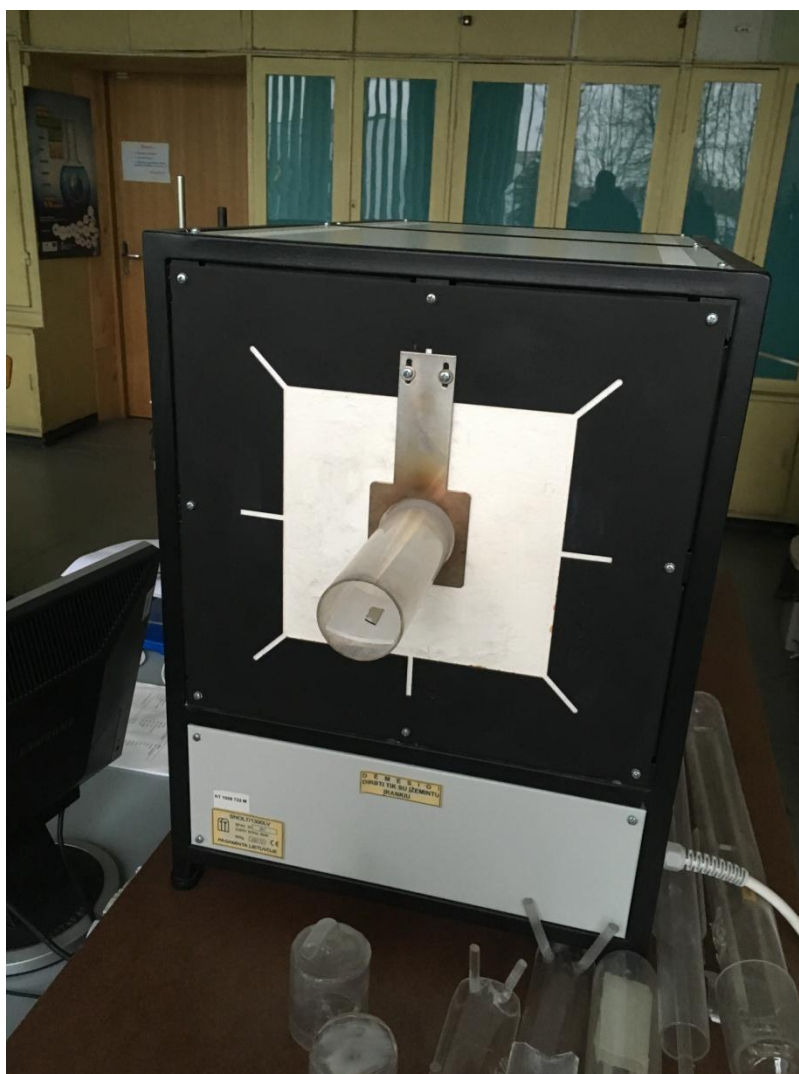


45 pav. Vakuuminės sistemos ION-1B schema

Vakuuminė sistema (žr 45 pav.) susideda iš šių dalių: 1) Vakuumo kamera, 2) Difuzinis siurblys BN-3, 3) Sklendžių mechanizmas, 4) Mechaninis siurblys BN-7G, 5) Dujų tiekimo sistema. [30]

3.1.4. Atkaitinimo krosnis “SNOL7/1300LV”

Ši krosnis (žr. 46 pav.) – standartinė elektrinė krosnis skirta terminio apdirbimo darbams pasirinktose dujų tepėse. Krosnis susideda iš kvarcinio stiklo darbinės kameros, mikroprocesorinio temperatūrinio valdiklio, pluoštinės termoizoliacijos ir keraminių kaitinimo elementų. Paveiksle pateiktas krosnies atvaizdas. Taip pat yra galimybė krosnies kaitinimo sąlygas valdyti naudojant programinę įrangą kompiuteryje. [33]



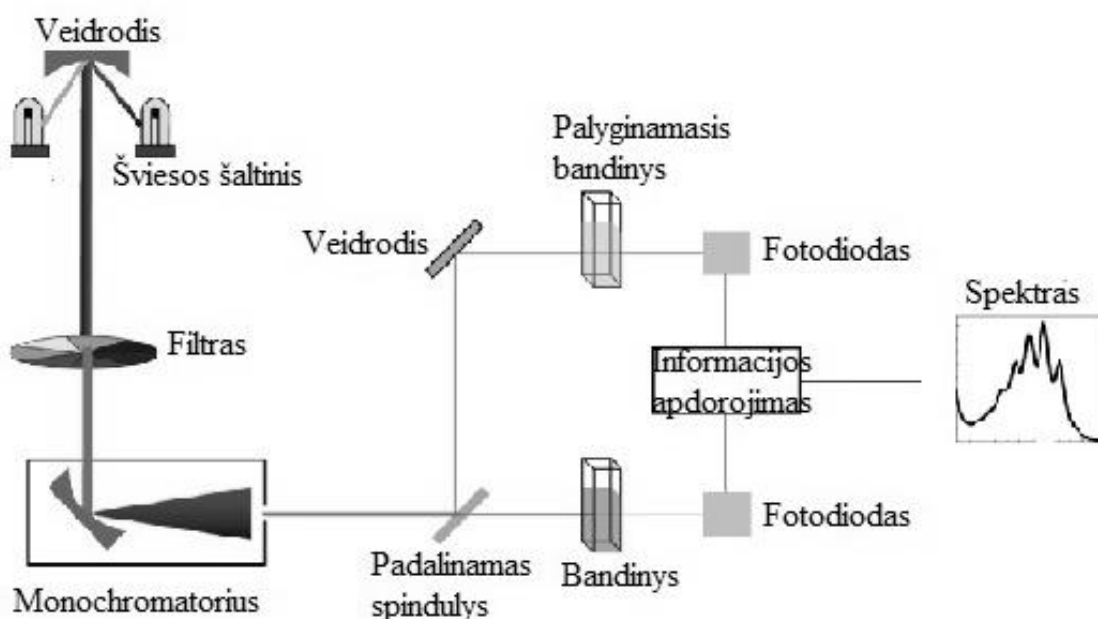
46 pav. Kaitinimo krosnis „SNOL7/1300LV“ [32]

3.1.5. Spektrometras „OCEAN OPTICS USB4000 UV-VIS“

Į spektrometrą (žr. 47 pav.) įeina du spinduliavimo šaltiniai, vienas iš jų yra ultravioletinis (200 nm – 300nm), kitas – regimos šviesos (330 nm – 700 nm). Šiuolaikiškuose spektrometruose dažniausias spinduliavimo šaltinis – lazeris. Iš spinduliavimo šaltinio šviesa nukreipiama į monochromatorių, kuri sudaro difrakcinę gardelę arba prizmę, kur šviesa suskaidoma į tam tikro ilgio bangas. Šviesa pereina du plyšius, pirmas – įėjimo, kitas – išėjimo. Plyšys per kurį šviesa įeina išskiria siaurą spindulių pluoštą, kuris po to patenka į difrakcinę gardelę arba prizmę, o išėjimo plyšys praleidžia tik tam tikro ilgio bangas atėjusias iš difrakcinės gardelės arba prizmės išsklaidyto srauto. Prizmės pagamintos iš kvarco. Spindulių, kuriuos praleidžia, ilgis didesnis nei 200 nm. Didesnio bangos ilgio spinduliai sklaidomi blogai, taip pat kinta spindulio srauto plotis, o plyšio

plotis – pastovus. Toks pagrindinis prizmės trūkumas. Norint išvengti šios problemos reikėtų reguliuoti esamą plyšio plotį, tačiau tai turės įtakos šviesos srauto galingumui. Tokių problemų difrakcinėse gardelėse nėra. Dažniausiai pasirenkamos atspindžio difrakcinės gardelės. Siekiant gauti kuo tikslesnius rezultatus naudojamos monochromatorių sistemos, kuriose spinduliuotė pradžioje patenka į monochromatorių su maža skiriamąja geba, po to į didelės skiriamosios gebos difrakcinę gardelę. Išgaunama spektro skiriamoji geba nuo 0,05 nm – 0,01 nm, plyšio plotis optimalus, todėl absorbcijos patavimo tikslumas siekia 0,3 %. [34]

Padalinti spinduliai praeina palyginamąjį ir tiriamąjį bandinius, kur po to patenka į detektorių, kur spindulių energija paverčiama į elektros srovę ir perduodama į kompiuterio programinę įrangą. Programa apdoroja gautus signalus ir ekrane pateikia spektrą. [34]



47 pav. UV-VIS spektroskopo veikimo schema [34]

3.1.6. Dinaminių charakteristikų nustatymo metodas

Tiriant elektrochrominį reiškinį buvo siekiama nustatyti reakcijos dinamines charakteristikas. Tam buvo reikalinga tirti vykstantį šviesėjimo bei tamsejimo procesą realiu laiku. Šio tyrimo aparatūra susidėjo iš šviesos šaltinio, fotoelemento, signalo keitiklio ir kompiuterinės įrangos „DAQami“.

Šaltinio šviesos srautas per šviesolaidį nukreiptas į plyšį, kurį perėjęs patenka į foto elementą, pastarasis šviesos energiją konvertuoja į elektros įtampą, kuri veikia kaip atitinkamas

signalas (minimumas kai šviesa nepatenka į fotoelementą ir maksimumas kai fotoelementas įsisotina nuo šviesos srauto). Signalo keitiklis fotoelemento perduodamą signalą konvertuoja programinei įrangai nuskaityti. Programa šviesos pokytį laiko atžvilgiu atvaizduoja kompiuterio ekrane.

3.1.7. Rentgeno spindulių difraktometras

Šiuo metodu galima charakterizuoti kristalinėse gardelėse išsidėsčiusius atomus. [35]

Analizuojant gautus rezultatus reikia turėti žinių apie rentgeno difrakcijos smailes, kitaip sakant jų intensyvumų savybes ir ypatumus. Analizuojant realias difraktogramas pastebima kad įvairių refleksų su skirtingais Milerio indeksais intensyvumai – skiriasi. Viena iš priežasčių – išsklaidytų rentgeno spindulių intensyvumo mažėjimas didinant sklaidos kampą [35].

Struktūrinis faktorius aprašo galimas smailes ir įgalina nustatyti atomų tvarką elementariojoje gardelėje [35].

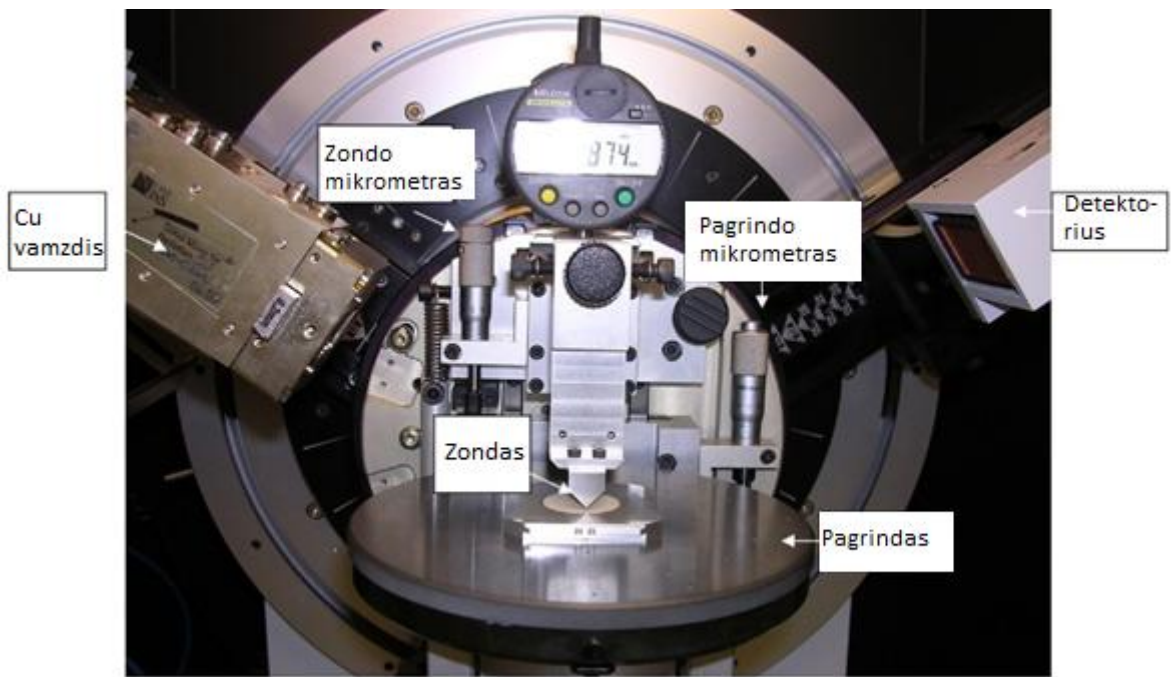
Poliarizacinis faktorius įvertina medžiagoje sklindančių rentgeno spindulių sukeltą atomų poliarizaciją ir šio proceso priklausomybę nuo difrakcijos kampo. [35]

Temperatūrinis faktorius įvertina kristalo atomų šiluminio svyravimo įtaką. [35]

Be minėtų reiškinių, tam tikroms medžiagoms svarbu įvertinti ir galimą fluorescencijos įtaką difrakcijos smailės intensyvumui, kuris būdingas medžiagoms su didele fluorescencijos išeiga. [35]

Apdorojant realių difrakcinių vaizdų duomenis, reikia nepamiršti, kad medžiagoms, jei jos yra ne miltelių, plonų plėvelių pavidalo, gali būti būdinga vyraujanti orientacija, kitaip tariant kristalitai išsidėstę kryptingai. Vyraujančią orientaciją galima apibudinti lyginant gautus vaizdus su jau esančiais duomenų bazėje. [35]

XRD tyrimui naudota Bruker D8 advance sistema naudojanti CuK α radiaciją, $\lambda = 0,15405$ nm su Bragg-Brentano geometrija. Kaip atrodo Bruker D8 advance sistema pavaizduota 48 pav. [35].



48 pav. Rengeno spindulių difraktometras [35]

3.2. Medžiagos ir tyrimų metodai

Skaidrūs indžio-alavo laidininkai ant stiklo padėklo buvo pasisūsti iš “Luminescence Technology Corp.” [36]. Pasitelkiant mikroiinterferometrą MII – 4 [30] nustatytas ITO dangos storis.

ITO bandinio paviršinė varža apskaičiuota pasitelkiant 4-zondu paviršinės varžos nustatymo metodą [31]. Srovės šaltinio paduodama pastovioji įtampa – 15 V, užrašytos gautos vertės, ampermetro – 3,4 mA, voltmetro – 7,860 mV. Pasitelkus gautus duomenis apskaičiuota ITO bandinio paviršinė varža.

Kitam elektrochrominio elemento sintezės etapui – pasitelktas nuolatinės srovės magnetronas [30] dangų nusodinimui atlikti. Kaip taikinyš naudojamas buvo 99.99 % nikelio diskinis katodas. Nikelis nusodintas ant ITO. Kiekvieno bandinio kraštinė dalis buvo apsaugota nuo padengimo nikelio, nes tolimesniuose tyrimuose reikalingas tiesioginis kontaktas su skaidriuoju laidininku.

Vakuuminė sistema “ION – 1B”[30] sistemoje buvo pasiektas $5 \cdot 10^{-2}$ Pa pradinis slėgis. Į kamerą įleidus atitinkamą Ar ir O₂ dujų kiekį darbinis slėgis - 1,33 Pa. Dangos sitezuotos kambario temperatūroje, darbinė įtampa $U = 300$ V, išlydžio srovė 0,55 A, sluoksnio nusodinimo trukmė $t = 30$ min. Dengiant dangas atitinkamai buvo parenkama deguonies koncentracija kameroje: 10%, 20%, 50%.

Kadangi dangos buvo užnešinėjamos kambario temperatūroje, sekantis etapas – atkaitinimas. Atkaitinimui buvo naudojama kaitinimo krosnis „SNOL7/1300LV“ [33]. Krosnies atkaitinimo temperatūros buvo – 200, 300, 400 °C. Atkaitinimo terpė – oras, atkaitinimo trukmė – 60 min. Viso gauti 9 bandiniai su 3 skirtingomis deguonies koncentracijomis ir 3 skirtingomis atkaitinimo temperatūromis.

Elektrochrominei reakcijai, remiantis mokslininkų tyrimais [27] kaip tinkamiausias elektrochrominei reakcijai elektrolitas naudotas 1M KOH vandeninis tirpalas. Į elektrolitą panardinti du elektrodai, vienas ITO, kitas ITO dengtas nikelio oksidu. Elektriniam kontaktui užtikrinti buvo naudojama lipni vario juosta. Remiantis mokslininkų pateiktais duomenimis [29] optimali įtampa elektrochrominei reakcijai – 1.5V, todėl pasirinkta įtampos vertė – 1,42 V tamsinant ir -1,42V šviesinant. Minimali srovė pagal srovės šaltinio nustatymą – 1 mA. Įjungus maitinimo šaltinį buvo stebima elektrochrominė reakcija, tai yra optinio pralaidumo pokytis. Keičiant elektros srovės tekėjimo kryptį buvo stebimas optinio pralaidumo kitimas. 49 paveiksle pateiktos to paties bandinio užtamsinta būseną ir nušviesinta.



49 pav. Elektrochrominė reakcija, kairėje užtamsintas bandinys, dešinėje – nušviesintas [32]

Optinis pralaidumas buvo nustatinėjamas naudojant šviesolaidinį spektrometrą „OceanOptics“ [34] kurio analizuojamo spektro plotis buvo parinktas regimos šviesos spektre (350 nm – 750 nm). Prieš dengiant nikelio oksidu ITO bandiniui buvo išmatuotas optinis pralaidumas. Norint analizuoti optinio pralaidumo pokytį po atkaitinimo, bandiniam optinio pralaidumo matavimai atlikti iškart po magnetroninio dulkinimo [30]. Po atkaitinimo taip pat išmatuotas visų bandinių optinis pralaidumas.

Remiantis mokslininkų [25][29] atliktais darbais analizuoti tamsėjimo/šviesėjimo efektą reikalingi du bandinio matavimai – vienas nušviesinus dangą, kitas – užtamsinus. Kadangi optinio pralaidumo pokyčiui išlaikyti nėra reikalinga pastovi įtampa, bandinių optinis pralaidumas buvo matuojamas po kiekvieno reakcijos etapo.

Elementinei sudėčiai ištirti buvo naudojamas Bruker D8 rentgeno spindulių difraktometras [35]. Tirti 3 bandiniai kurių pirminės gavimo sąlygos:

1. 80% Ar: 20% O₂, atkaitinimo temperatūra – 200 °C.
2. 90% Ar: 10% O₂, atkaitinimo temperatūra – 200 °C.
3. 90% Ar: 10% O₂, atkaitinimo temperatūra – 400 °C.

Mokslininkų [27] darbe atliktais tyrimais vadovaujantis nustatytos elektrochrominės reakcijos dinaminės charakteristikos. Tam buvo pasitelktas dinaminių charakteristikų nustatymo metodas. Tarp šviesolaidžio iš kurio spinduliuojamas šviesos srautas ir fotoelemento statoma sumažinta elektrochrominės reakcijos sistema, į kurią įeina – skaidri kiuvetė, atstojanti reakcijos indą, pripildyta elektrolito, tiramasis bandinys įstatytas į indą statmenai praeinančiam šviesos srautui ir srovės šaltinio. Tokiu būdu į fotoelemento plyšį patenkantis šviesos srautas kinta dėl tamsėjančio arba šviesėjančio bandinio. Kadangi aparatūra nebuvo sukalibruota būtent tokiam matavimų tipui, vertikali ašis rezultatuose nurodo pralaidumą santykiniais vienetais t.y. kuo vertė mažesnė, tuo mažesnis pralaidumas. Horizontalioje ašyje nurodyti skaitmenys santykiniais vienetais nurodo kompiuterio atliktų matavimų skaičių, o vertės nuo 0 iki 800 laiko atžvilgiu – 90s. Dinaminės tamsėjimo/šviesėjimo charakteristikos tirtos šių sąlygų bandiniams:

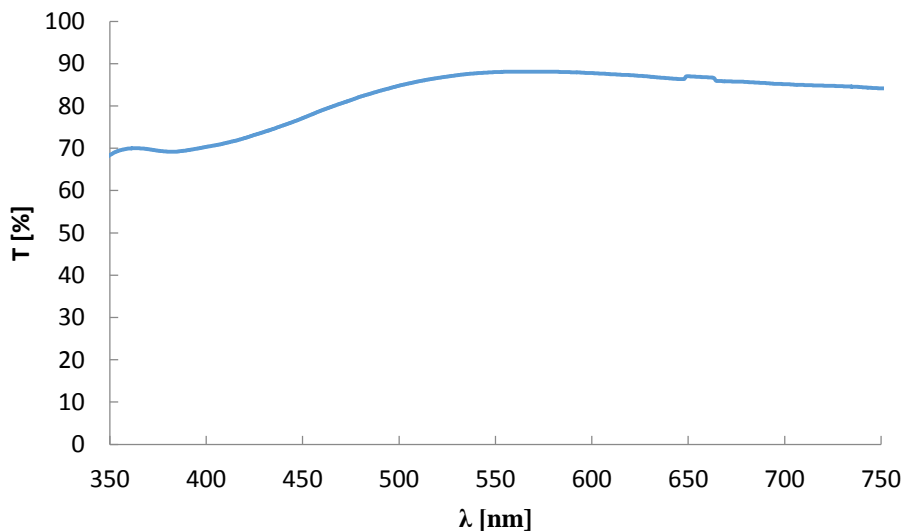
1. 80% Ar: 20% O₂, atkaitinimo temperatūra – 200 °C.
2. 90% Ar: 10% O₂, atkaitinimo temperatūra – 200 °C.

4. REZULTATAI

4.1. Indžio-alavo oksido dangos tyrimai

Pirminės ITO bandinių sąlygos nėra žinomos, todėl reikia nustatyti ar danga atitinka reikiamas savybes. Pasinaudojus mikrinterferometru [30] nustatyta, kad ITO dangos storis - 120 nm. Paviršinė varža apskaičiuota - $17,7 \Omega \cdot \square$, remiantis mokslininkų pateikta informacija [18] galima teigti jog dangos storio ir varžos priklausomybė atitinka mokslininkų [18] darytus tyrimus ir pasižymi žema paviršine varža.

Optinis pralaidumas ITO dangai (žr. 50 pav.) nustatytas naudojant spektrometrą „OceanOptics“ [34] gauti rezultatai pateikti paveiksle. Lyginant su kitų mokslininkų darbais [12] matoma, kad danga optinėmis savybėmis atitinka mokslininkų [12] naudojamas ITO dangas.



50 pav. ITO/stiklas bandinio optinis pralaidumas

Ištyrus ITO bandinius ir gautus rezultatus lyginant su kitų mokslininkų [12] darbais, galima teigti jog ši danga savybėmis tinka būti naudojama kaip skaidrusis elektrodas elektrochrominei reakcijai, nes optinis pralaidumas lyginant su mokslininkų pateiktais rezultatais, pasižymi geru (~85%) optiniu pralaidumu ir žema ($17,7 \Omega \cdot \square$) paviršine varža.

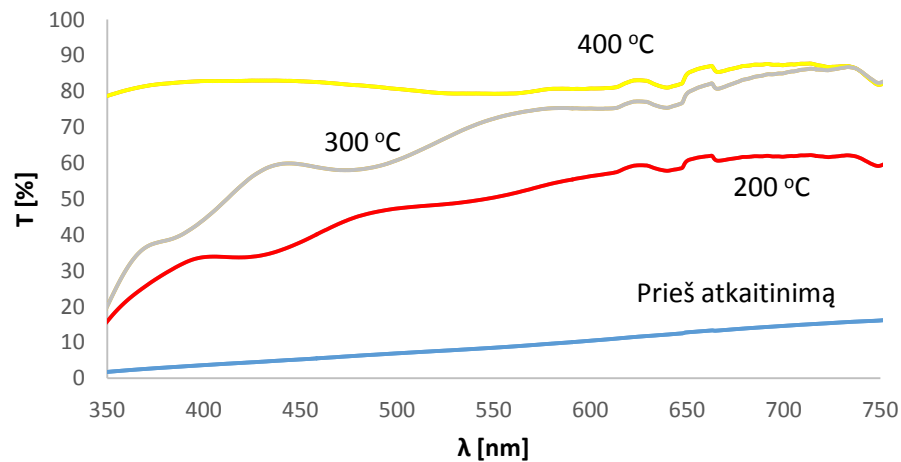
4.2. Nikelio oksido / indžio-alavo oksido dangos tyrimai

Po magnetroninio dulkinimo bandiniai pasižymėjo prastomis (žr. 51 pav.) optinio pralaidumo savybėmis.

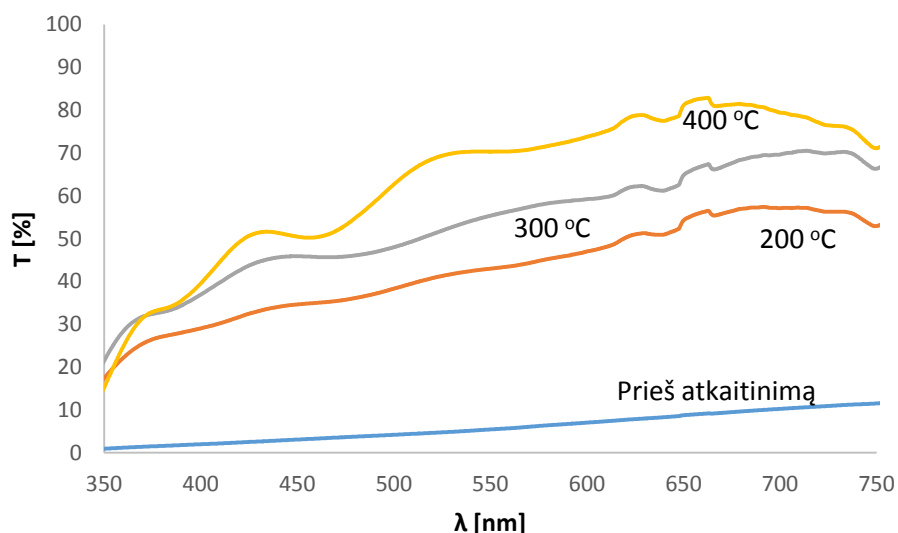


51 pav. ITO bandinys dengtas nikelio oksido danga po magnetroninio užnešimo

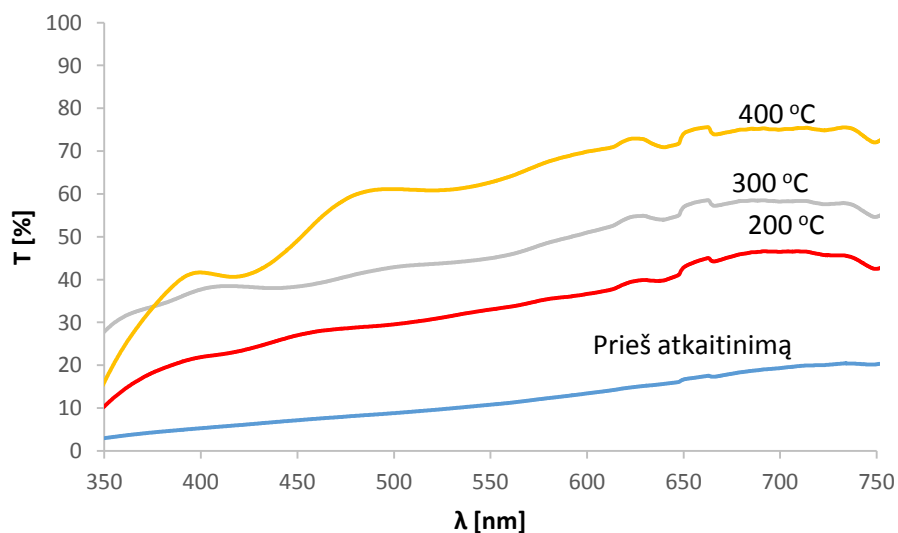
Išmatavus nustatyta jog pralaidumas T , neviršijo – 20 %. Po atkaitinimo „SNOL7/1300LV“ krosnyje [33] bandiniai pasižymėjo optinio pralaidumo pagerėjimu. Kaip matoma iš pateiktų paveikslų (žr. 51 pav; 53 pav; 54 pav.)



52 pav. 10 % O₂ : 90% Ar bandinių optinių savybių priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros



53 pav. 20 % O₂ : 80% Ar bandinių optinių savybių priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros



54 pav. 50 % O₂ : 50% Ar bandinių optinių savybių priklausomybė nuo atkaitinimo temperatūros

Remiantis mokslininkų [26] atliktais tyrimais, bandiniai po dengimo prilygo savo pralaidumu mokslininkų gautais pralaidumo rezultatais [26]. Bulgarijos mokslininkai [26] dangas nusodino elektrocheminio nusodinimo metodu [26] ir po dengimo pralaidumo vertės siekė - 20% [26], po atkaitinimo 400 °C [26] temperatūroje pralaidumas pagerėjo iki 88 % [26].

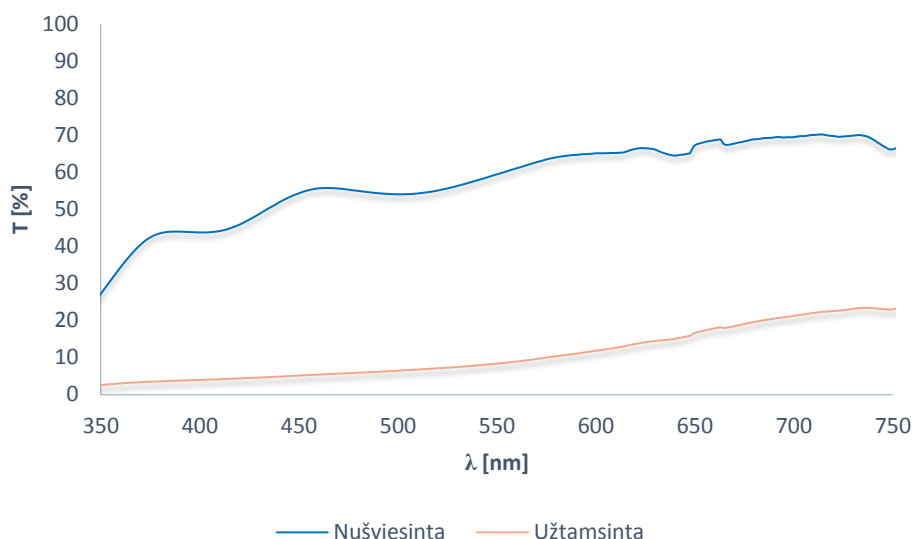
Malaizijos mokslininkai [24] gavo pralaidumo vertes po padengimo, apie - 70 % [24], nors dengimo metodas buvo toks pat, tačiau dengimo temperatūra siekė - 200 °C [24] ir tai galėjo turėti įtakos pirminiam bandinių optiniam pralaidumui, kuris lyginant su asmeniniais rezultatais buvo

panašus kaip po atkaitinimo 60 min 200 °C temperatūroje. Po atkaitinimo 400 °C pralaidumo vertės yra panašios lyginant su mokslininkų gautomis vertėmis [24].

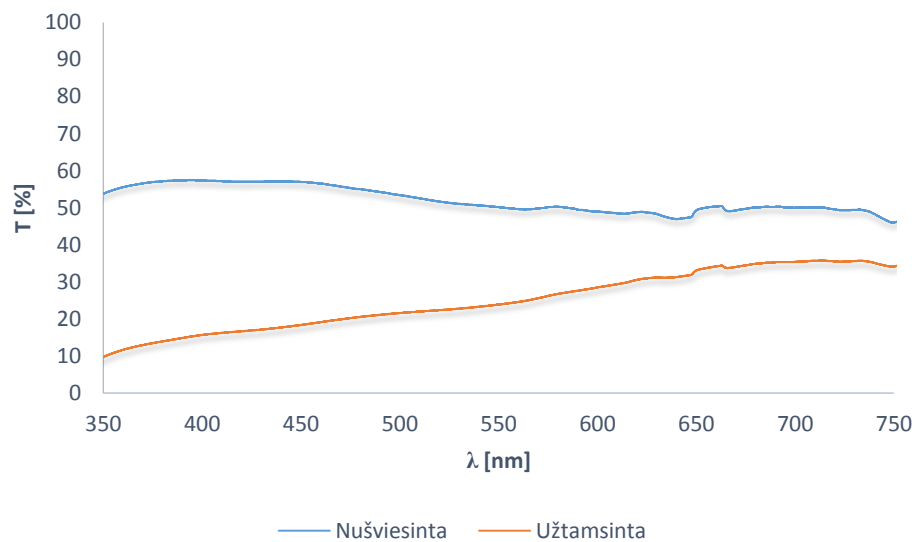
Taigi remiantis mokslininkų [24],[26] daytais tyrimais ir asmeniniais rezultatais, galima teigti jog didinant atkaitinimo temperatūrą pralaidumas padidėja nuo ~20% iki ~50% dangas atkaitinus 200 °C laipsnių temperatūroje, iki ~60 % dangas atkaitinus 300 °C, iki ~75 % dangas atkaitinus 400 °C temperatūroje. Taip gali nutikti dėl didesnio deguonies įsisotinimo didinant atkaitinimo temperatūrą.

Elektrochrominio elemento viena iš pagrindinių charakteristikų tai optinio pralaidumo pokytis. Tiriant bandinių pralaidumo vertes šviesintoje ir tamsintoje būsenoje, kiekvienas bandinys elektrochrominės reakcijos metu buvo šviesintas, išmatuotas jo optinis pralaidumas ir pakeitus srovės tekėjimo kryptį tamsintas, tai pat išmatuojant optinį pralaidumą.

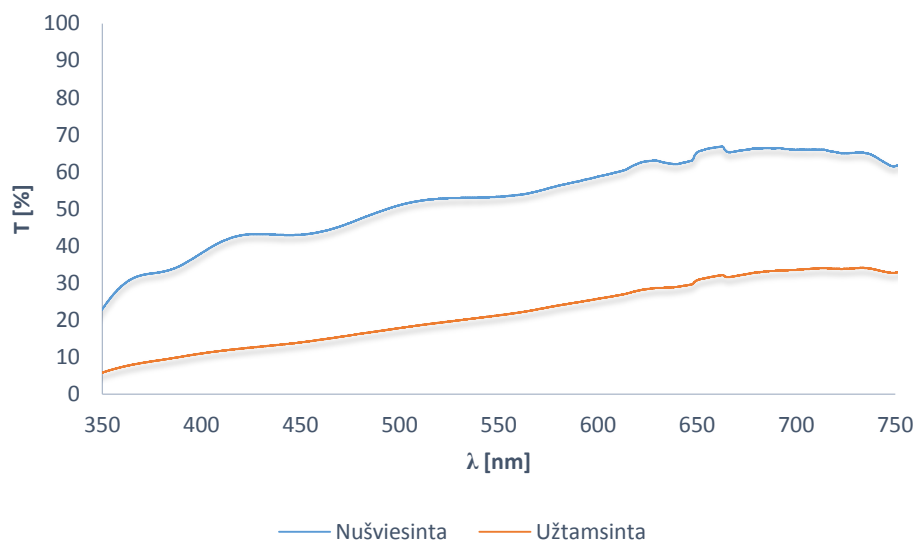
Remiantis mokslininkų [25] darbais gauti asmeninio eksperimento rezultatai skiriasi t.y. nevienodas skirtumas tarp šviesintos ir tamsintos dangos optinio pralaidumo. Tai galėjo turėti įtakos dangos pirminės sintezės sąlygos, kurios skyrėsi nuo mokslininkų [25] tyrimų. Kad būtų lengviau suprasti skirtumą, paimtos abiejų pralaidumų vertės 550 nm bangos ilgyje ir iš šviesintos dangos pralaidumo vertės atimta tamsintos dangos pralaidumo vertė. Gautas skirtumas laikomas elektrochrominiu pokyčiu. Bandiniai atkaitinti 200 °C temperatūroje, nepriklausomai nuo pirminio deguonies ir argono santykio, pasižymėjo didžiausiu šviesėjimo/tamsėjimo pokyčiu. Kaip pateikta paveiksluose (žr. 55 pav; 56 pav; 57 pav.).



55 pav. 10 % O₂ : 90% Ar, atkaitinto - 200 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.



56 pav. 20 % O₂ : 80% Ar, atkaitinto - 200 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.



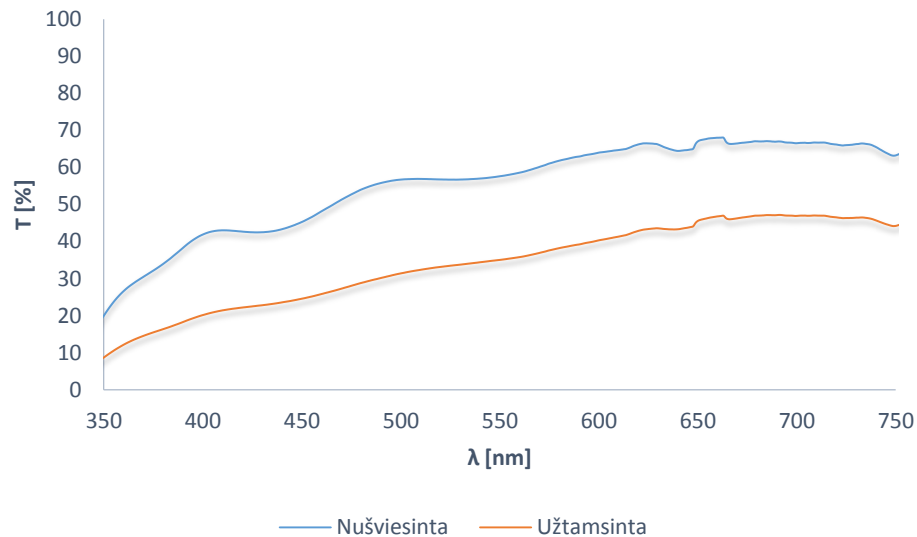
57 pav. 50 % O₂ : 50% Ar, atkaitinto - 200 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

Elektrochrominio elemento kurio pirminis deguonies kiekis – 10 % tamsėjimo / šviesėjimo pokytis – 51%, elemento su 20 % pirminiu deguonies kiekiu – 26 %, elemento su 50% pirminiu deguonies kiekiu šviesėjimo / tamsėjimo pokytis – 32 %.

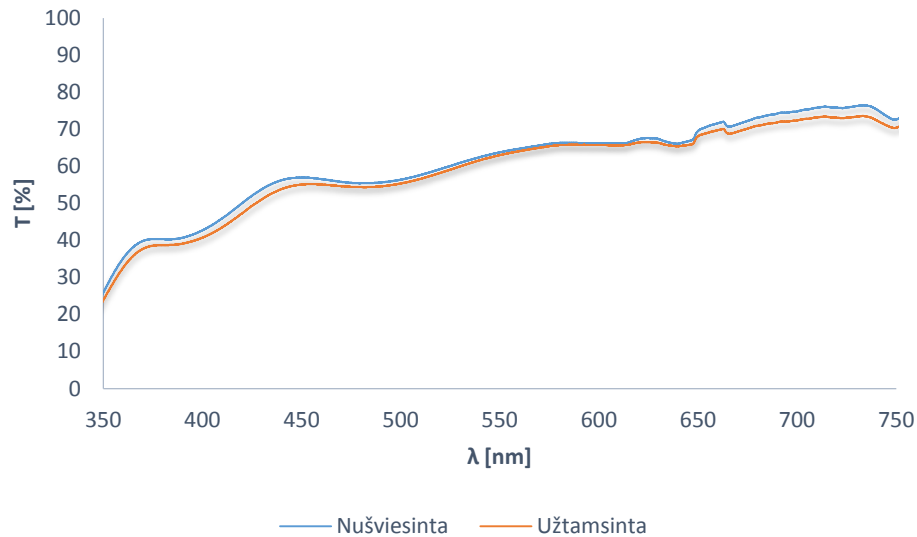
Pateiktuose paveiksluose (žr. 55 pav; 56 pav; 57 pav.) matomi akivaizdūs optinio pralaidumo pokyčiai tarp šviesintos ir tamsintos dangos. Remiantis tyrimo duomenimis matoma jog didžiausias pokytis (51%) stebimas elektrochrominėje nikelio dangoje kurios pirminės nusodinimo sąlygos - 10 % O₂ : 90% Ar.

Bandiniai atkaitinti 300 °C temperatūroje (žr. 58 pav; 59 pav; 60 pav.) pasižymėjo mažesniu optinio pralaidumo pokyčiu nei bandiniai atkaitinti 200 °C temperatūroje.

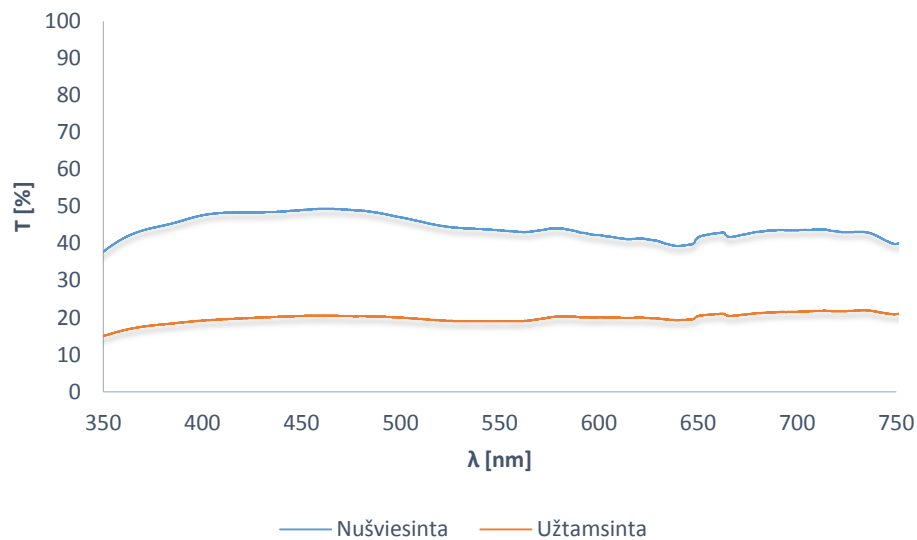
Elektrochrominio elemento kurio pirminis deguonies kiekis – 10 % tamsėjimo / šviesėjimo pokytis – 22%, elemento su 20 % pirminiu deguonies kiekiu – 1 %, elemento su 50% pirminiu deguonies kiekiu šviesėjimo / tamsėjimo pokytis – 24 %.



58 pav. 10 % O₂ : 90% Ar, atkaitinto - 300 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

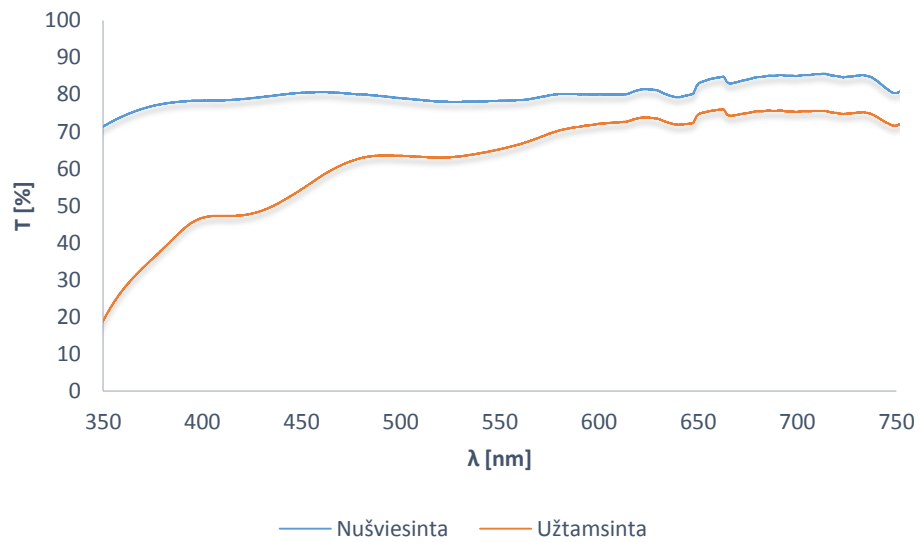


59 pav. 20 % O₂ : 80% Ar, atkaitinto - 300 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

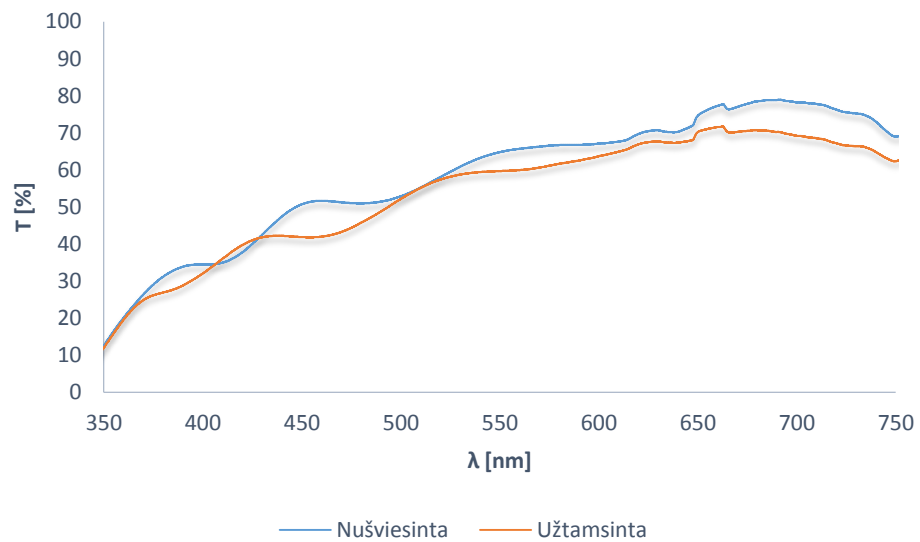


60 pav. 50 % O₂ : 50% Ar, atkaitinto - 300 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

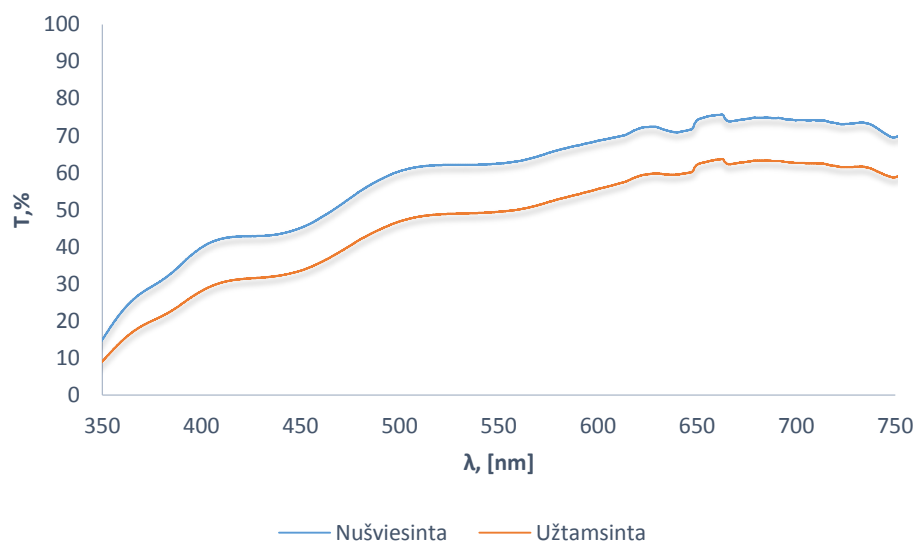
Bandiniai atkaitinti 400 °C temperatūroje pasižymėjo prasčiausiomis elektrochrominės reakcijos savybėmis. Paveiksluose (žr. 61 pav; 62 pav; 63 pav.) pateikti išmatuoti optinio pralaidumo pokyčio rezultatai. Elektrochrominio elemento kurio pirminis deguonies kiekis – 10 % tamsėjimo / šviesėjimo pokytis – 13%, elemento su 20 % pirminiu deguonies kiekiu – 5 %, elemento su 50% pirminiu deguonies kiekiu šviesėjimo / tamsėjimo pokytis – 12 %.



61 pav. 10 % O₂ : 90% Ar, atkaitinto - 400 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.



62 pav. 20 % O₂ : 80% Ar, atkaitinto - 400 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.



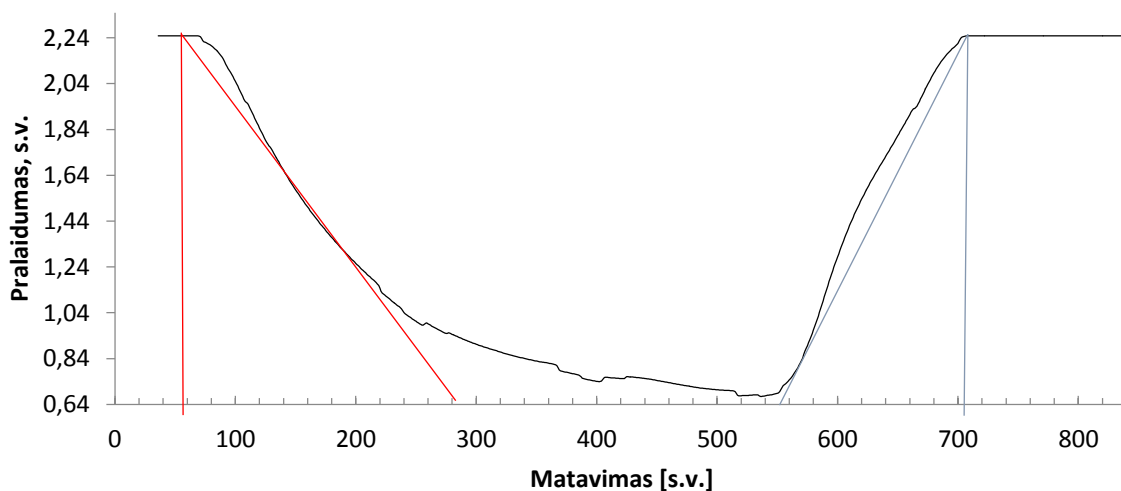
63 pav. 50 % O₂ : 50% Ar, atkaitinto - 400 °C temp. bandinio optinio pralaidumo skirtumas tarp nušviesintos ir užtamsintos elektrochrominės dangos.

Atkaitinus bandinius ir atlikus optinio pralaidumo pokyčio tyrimus buvo pastebėtas polinkis elektrochrominei reakcijai sumažėti, t.y. skirtumas tarp optinio pralaidumo nušviesintoje ir nutamsintoje dangoje, didinant atkaitinimo temperatūrą. Nors remiantis atliktais tyrimais pastebėta jog bandinius atkaitinus 400 °C temperatūroje gautos pralaidumo vertės – didžiausios, tačiau elektrochrominė reakcija vyksta prasčiausiai. Taigi galima teigti jog didinant atkaitinimo temperatūrą elektrochrominės nikelio dangos savybės prastėja.

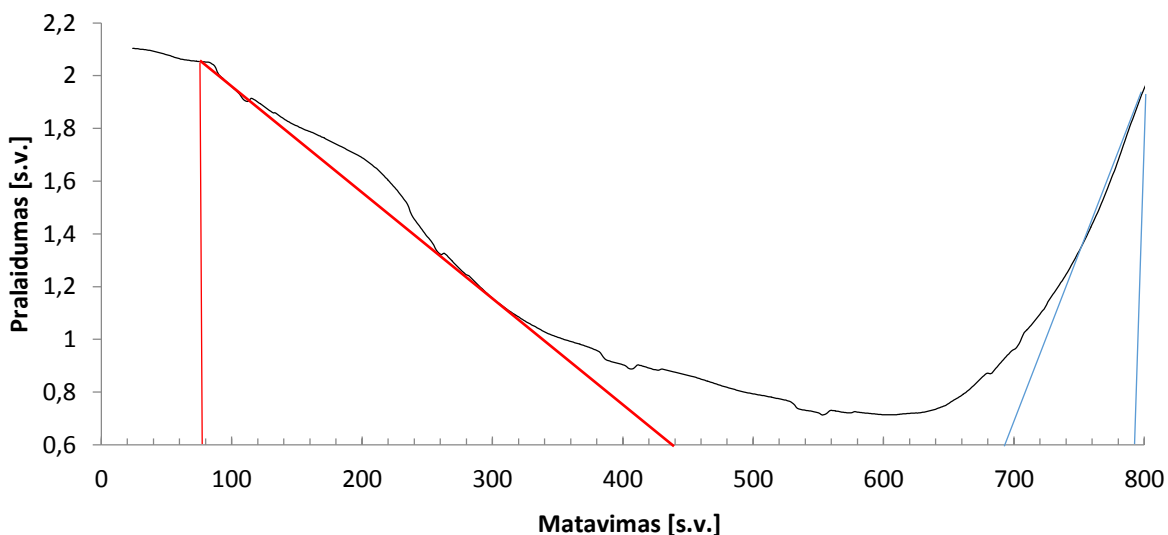
4.3. Elektrochrominės reakcijos dinaminų savybių tyrimo rezultatai

Naudojant elektrochrominės reakcijos dinaminų charakteristikų tyrimo rezultatais (žr. 64 pav; 65 pav.) ir mokslininkų [27] pateiktais tyrimo duomenimis nustatyta jog reakcijos dinaminės charakteristikos sutampa su mokslininkų [27] pateiktais rezultatais. Apskaičiuotas 64 pav. nikelio oksido, kurio pirminės deguonies sąlygos – 10 % deguonies, atkaitinta - 200 °C, tamsėjimo laikas (raudonos linijos) – 26 s, šviesėjimo (mėlynos linijos) – 15s.

65 pav. nikelio oksido apskaičiuotas tamsėjimo laikas (raudonos linijos) – 42 s. šviesėjimo laikas (mėlynos linijos) – 13 s.



64 pav. 10 % O₂ : 90% Ar, atkaitinto - 200 °C temp. bandinio optinio pralaidumo kitimo dinaminė charakteristika, raudonos linijos žymi tamsėjimo laiko intervalą santykiniais vienetais, mėlynos - šviesėjimo



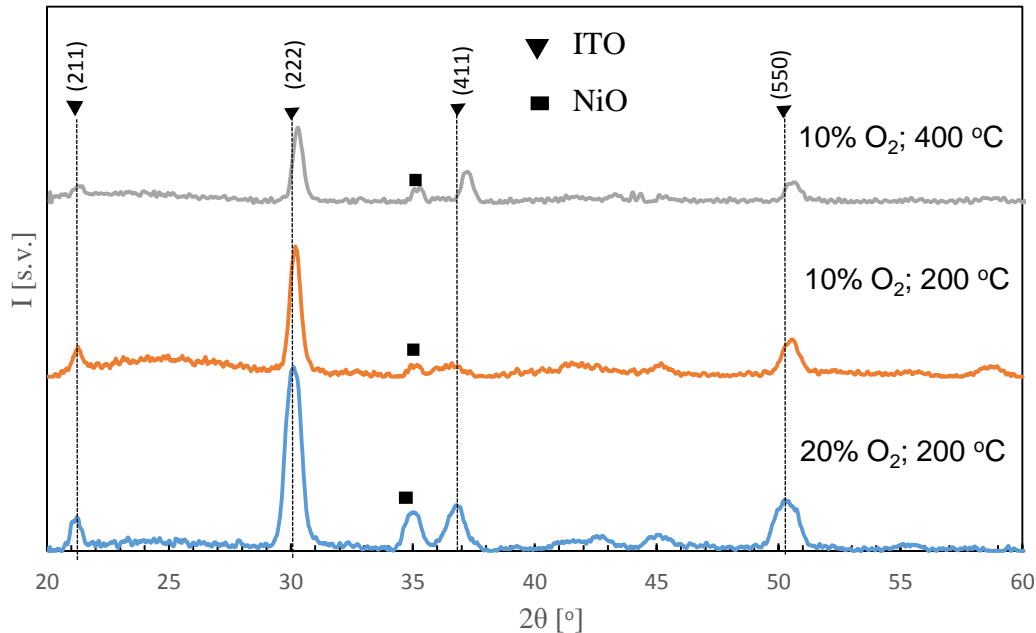
65 pav. 20 % O₂ : 80% Ar, atkaitinto - 200 °C temp. bandinio optinio pralaidumo kitimo dinaminė charakteristika, raudonos linijos žymi tamsėjimo laiko intervalą santykiniais vienetais, mėlynos - šviesėjimo

Nors dinaminės charakteristikos atitinka mokslininkų [27] pateiktus rezultatus, tačiau lyginant asmeninius rezultatus tarpusavyje galima teigti jog didinant deguonies kiekį užnešinėjant elektrochrominę nikelio dangą, ilgėja tiek nutamsėjimo laikas, tiek nušviesėjimo. Atsižvelgiant į ankstesnių optinių tyrimų duomenis, danga su 10% deguonies nors ir turi didesnę optinio pralaidumo pokytį tarp nutamsintos ir nušviesintos dangos, tačiau reakcija pilnai įvyksta greičiau. Tai gali būti nes didesnė deguonies koncentracija lemia mažesnę vakancijų kiekį, ko pasekoje jonams sunkiau keliauti medžiaga ir keisti nikelio valentingumą.

Didinant deguonies koncentraciją elektrochrominėje nikelio dangoje, ilgėja elektrochrominės reakcijos laikas nuo 26 s iki 42 s, nors šviesėjimo laikas pakinta nežymiai – nuo 13 iki 15s.

4.4. XRD tyrimo rezultatai

Atliktas rentgeno spindulių difrakcijos tyrimas kokybinei struktūros analizei nustatyti, 66 paveiksle pavaizduoti gauti rezultatai.



66 pav. ITO/NiO XRD matavimai, trikampiū pažymėtos ITO fazės, kvadratu – NiO fazės

Gautos atkaitintų ITO bandinių su NiO, augintų skirtingose deguonies aplinkose XRD kreivės. Matomos (211), (222), (411) ir (550) plokštumų gardelės, šios yra tipinės ITO fazės [37,38]. ITO fazės priklauso kubiniam tipui ir priklauso $Ia\bar{3}$ kristalografinėi grupei. Taip pat ties $2\theta = 35^\circ$ rastos nikelio oksido fazės [37]. Taip pat, augintų 10% deguonies aplinkoje medžiagų intesyvumo kreivės yra pasislinkusios į dešinę pusę. Pasislinkimas matomas, kai $2\theta = 30^\circ; 37^\circ; 50^\circ$. Manoma, jog šių kreivių pasislinkimai gali atsitikti dėl atsiradusių gardelių įtempių, kas paskatino jas deformuotis. Įtempiai atsirado dėl pakitusio deguonies slėgio kameroje sintezės metu ir aukštos atkaitinimo temperatūros.

5. IŠVADOS

Darbo metu įvykdyti šie uždaviniai:

- 1) Suformuotos elektrochrominės NiO dangos keičiant dalinį deguonies slėgį – 10 %, 20 %, 50 %.
- 2) Atkaitinti bandiniai keičiant atkaitinimo temperatūrą nuo 200 °C iki 400 °C. Nustatyta, kad didinant atkaitinimo temperatūrą didėja optinis nikelio oksido dangos pralaidumas, iki 88 %.
- 3) Suformuotos dvisluoksnės struktūros ITO/NiO, pasižyminčios elektrochrominiu efektu.
- 4) Ištirtos elementų optinio pralaidumo savybės, nustatyta kad didinant atkaitinimo temperatūrą nuo 200 °C iki 400 °C prastėja dangos elektrochrominis efektas. Matomas sumažėjęs optinio pralaidumo skirtumas nuo 51 % iki 13 % kai deguonies pirminis slėgis formuojant dangas – 10 %.
- 5) Ištirtos elektrochrominių reakcijų dinaminės veikimo charakteristikos, nustatyta kad nikelio okside esant 10 % deguonies koncentracijai elektrochrominė tamsėjimo reakcija vyksta 26 s. Esant 20 % deguonies kiekiui nikelio okside tamsėjimo reakcija vyksta – 42 s. Tai gali vykti nes didesnis deguonies kiekis medžiagoje lemia mažesnę vakancijų kiekį, tokiu atveju jonai skverbdamiesi medžiaga užtrunka ilgiau.
- 6) Atliktas XRD tyrimas, kurio metu patvirtinta kad susidarė tipinės ITO fazės [37,40]: (211), (222), (411) ir (550), kai atitinkamai $2\theta = 22^\circ; 30^\circ; 37^\circ; 50^\circ$. Aptikta nikelio oksido fazė, kai $2\theta = 35^\circ$.

6. LITERATŪROS ŠARAŠAS

- 1) DEMIRYONT, Hulya ir David MOOREHEAD. Electrochromic emissivity modulator for spacecraft thermal management. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009/12/01/ 2009, 93(12), 2075-2078. ISSN 0927-0248.
- 2) SVENSSON, J. S. E. M ir C. G. GRANQVIST. Electrochromic coatings for “smart windows”. *Solar Energy Materials*, 1985/12/01/ 1985, 12(6), 391-402. ISSN 0165-1633.
- 3) AHN, Sung-Hoon. An evaluation of green manufacturing technologies based on research databases. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2014, 1(1), 5-9. ISSN 2288-6206.
- 4) RAMAMOORTHY, K. ir kt. Review on material properties of IZO thin films useful as epi-n-TCOs in opto-electronic (SIS solar cells, polymeric LEDs) devices. *Materials Science and Engineering: B*, 1/15/ 2006, 126(1), 1-15. ISSN 0921-5107.
- 5) KANEKO, E. *Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays*. Tokyo: KTK Scientific Publishers. 1987. ISBN 90–277–2362–1
- 6) MENG, Li-jian ir M. P. DOS SANTOS Properties of indium tin oxide (ITO) films prepared by r.f. reactive magnetron sputtering at different pressures. *Thin Solid Films*, 1997/07/15/ 1997, 303(1), 151-155. ISSN 0040-6090.
- 7) ROY, Subrata, Haribalan KUMAR and Richard ANDERSON. Efficient defrosting of an inclined flat surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 6// 2005, 48(13), 2613-2624. ISSN 0017-9310.
- 8) KIM, H, JS HORWITZ ir kt. Epitaxial growth of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2002, 420, 107-111. ISSN 0040-6090.
- 9) IMAMORI, Kensaku, Atsushi MASUDA and Hideki MATSUMURA Influence of a-Si: H deposition by catalytic CVD on transparent conducting oxides. *Thin Solid Films*, 2001, 395(1), 147-151. ISSN 0040-6090.
- 10) Miru Noh, ir kt. Post-annealing effect on the optical property of indium tin oxide sputtered films. *Current Applied Physics* 16 (2016) 1576e1580.
- 11) GUILLÉN, C ir J HERRERO Structure, optical, and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by sputtering at room temperature and annealed in air or nitrogen. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(7), 073514. ISSN 0021-8979.
- 12) NANTO, Hidehito ir kt. Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films prepared on low-temperature substrates by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field. *Journal of Applied Physics*, 1988, 63(8), 2711-2716. ISSN 0021-8979.
- 13) CHAUHAN, Ram Narayan ir kt. Structural, electrical and optical properties of radio frequency sputtered indium tin oxide thin films modified by annealing in silicon oil and vacuum. *Thin Solid Films*, 2014, 556, 253-259. ISSN 0040-6090.
- 14) KIM, H, CM GILMORE, A PIQUE, JS HORWITZ, H MATTOUSSI, H MURATA, ZH KAFABI and DB CHRISEY Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for

- organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(11), 6451-6461. ISSN 0021-8979.
- 15) LI, Qichao, ir kt. Defects evolution and their impacts on conductivity of indium tin oxide thin films upon thermal treatment. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(2), 025304. ISSN 0021-8979.
 - 16) SHI, Jianhua ir kt. Structural, electrical and optical properties of highly crystalline indium tin oxide films fabricated by RPD at room temperature. *Materials Letters*, 2016, 182, 32-35. ISSN 0167-577X.
 - 17) KUMAR ir kt. Influence of sputtering power on the optical properties of ITO thin films. In *AIP Conference Proceedings*. AIP, 2014, vol. 1620, p. 22-27.
 - 18) ESHAGHI, Akbar and Alireza GRAELI Optical and electrical properties of indium tin oxide (ITO) nanostructured thin films deposited on polycarbonate substrates “thickness effect”. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2014, 125(3), 1478-1481. ISSN 0030-4026.
 - 19) STROESCU, H. ir kt. Influence of thermal treatment in N₂ atmosphere on chemical, microstructural and optical properties of indium tin oxide and nitrogen doped indium tin oxide rf-sputtered thin films. *Thin Solid Films*, 2013, 541, 121-126. ISSN 0040-6090.
 - 20) KIM, Jun Young ir kt. Effects of H₂/O₂ mixed gas plasma treatment on electrical and optical property of indium tin oxide. *Applied surface science*, 2013, 265, 145-148. ISSN 0169-4332.
 - 21) MIRZAEI, Majid and Abolghasem DOLATI. Effect of Cr doping on the structural, morphological, optical and electrical properties of indium tin oxide films. *Applied Physics A*, 2015, 118(3), 953-960. ISSN 0947-8396.
 - 22) GRANQVIST, Claes G. Oxide electrochromics: an introduction to devices and materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 99, 1-13. ISSN 0927-0248.
 - 23) CHEN, Chien Chon ir Wern Dare JHENG. Effect of Ar/O₂ ratio on double-sided electrochromic glass performance. *Ceramics International*, 2012, 38(5), 4195-4200. ISSN 0272-8842.
 - 24) SOBRI, M. ir kt. Effect of annealing on structural, optical, and electrical properties of nickel (Ni)/indium tin oxide (ITO) nanostructures prepared by RF magnetron sputtering. *Superlattices and Microstructures*, 2014, 70, 82-90. ISSN 0749-6036.
 - 25) SONG, Xingwang ir kt. Properties of NiO_x and its influence upon all-thin-film ITO/NiO_x/LiTaO₃/WO₃/ITO electrochromic devices prepared by magnetron sputtering. *Vacuum*, 2015, 111, 48-54. ISSN 0042-207X.
 - 26) BODUROV, G. ir kt. Investigation of electrodeposited NiO films as electrochromic material for counter electrodes in “Smart Windows”. *Materials Letters*, 2014, 117, 270-272. ISSN 0167-577X.
 - 27) STENMAN, Anders. Electrochromic properties of nickel oxide in different electrolytes. In., 2013.
 - 28) DONG, Dongmei ir kt. Electrochromic properties of NiO_x: H films deposited by DC magnetron sputtering for ITO/NiO_x: H/ZrO₂/WO₃/ITO device. *Applied surface science*, 2015, 357, 799-805. ISSN 0169-4332.
 - 29) WEN, Rui-Tao ir kt. Electrochromic nickel oxide films and their compatibility with potassium hydroxide and lithium perchlorate in propylene carbonate: Optical, electrochemical and stress-related properties. *Thin Solid Films*, 2014, 565, 128-135. ISSN 0040-6090.

- 30) DUDONIS, Julius. *Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos. Laboratoriniai darbai*. Kaunas: VšĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2007. ISBN 978-9986-38-833-3.
- 31) SINGH_NALWA, Hari. *Advanced Functional Molecules & Polymers: Volume Three: Electronic and Photonic Properties*. Singapore: Gordon and Breach Science Publishers, 2001. ISBN 9789056993108.
- 32) Asmeninis archyvas
- 33) *Kauno Technologijos Universiteto įrangos rezervacija* [interaktyvus] [žiūrėta 2017 birželio 1d.] Prieiga per internetą: <<https://apcis.ktu.edu/MGMF/lt/site/katalogas?more=6492>>
- 34) OWEN, Tony. *Fundamentals of modern UV-Visible spectroscopy: A Primer*. Hewlett-Packard, 1996. ASIN B000GLC90M
- 35) TAMULEVIČIUS Sigitas ir Andrius ANDRULEVIČIUS. *Medžiagų analizės metodai*. Kaunas: VšĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2007. ISBN 978-9955-686-42-2.
- 36) ITO medžiagų šaltinis <<http://www.lumtec.com.tw/index.php>>
- 37) PATIL, Ranjit A, Rupesh S DEVAN, Jin-Han LIN, Yuan-Ron MA, Pramod S PATIL and Yung LIOU Efficient electrochromic properties of high-density and large-area arrays of one-dimensional NiO nanorods. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 112, 91-96. ISSN 0927-0248.
- 38) CHOI, Dongchul, Sung-Jei HONG and Yongkeun SON Characteristics of indium tin oxide (ITO) nanoparticles recovered by lift-off method from TFT-LCD panel scraps. *Materials*, 2014, 7(12), 7662-7669.