

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**Augsti jonizētas pulsējošas plazmas magnetrono
izputināšanas procesu izstrāde volframa oksīdu plāno
kārtiņu iegūšanai**

MAĢISTRA DARBS

Autors: **Ansis Ēcis**

Studentu apliecības Nr.: ae08019

Darba vadītājs: Dr. habil. fiz. Juris Purāns

RĪGA 2015

ANOTĀCIJA

Elektrohromie materiāli spēj mainīt krāsu, elektrochromajai šūnai pieliekot elektrisko spriegumu. Šī īpašība ir ar plašu pielietojumu klāstu, piemēram, ēku energoefektivitātes uzlabošana, taču tie ir dārgi un daudzās jomās pagaidām ekonomiski neizdevīgi. Volframa trioksīda (WO_3) plānās kārtiņas ir viens no visvairāk pētītajiem elektrochromajiem materiāliem.

Darba mērķis bija izstrādāt augsti jonizētas pulsējošas plazmas magnetronās izputināšanas (HiPIMS) procesu volframa oksīdu plāno kārtiņu iegūšanai un salīdzināt tās ar plānajām kārtiņām, kas iegūtas ar līdzstrāvas magnetrona izputināšanas (DCMS) metodi.

Izputināšanas režīms ietekmē gan izputināšanas ātrumu, gan plāno kārtiņu elektrochromās īpašības. Šajā darbā līdzstrāvas režīmā uzputinātajām kārtiņām elektrochromās īpašības ir labākas un uzputināšanas ātrums lielāks, nekā HiPIMS režīmā uzputinātajām kārtiņām.

ABSTRACT

Electrochromic materials can change their color if electric voltage is applied to the electrochromic cell. This phenomenon has wide range of applications, for example, improve energy efficiency for building, although these materials are expensive and not cost-effective yet.

Aim of this study was to develop tungsten oxide thin film deposition process by high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) and compare them to films, made by dc magnetron sputtering (DCMS) process. Tungsten trioxide is one of the most discussed electrochromic material.

Sputtering mode has impact on deposition rate and thin film electrochromic properties. In present study properties of thin films sputtered in dc mode deposition rate is higher and electrochromic properties are better than films sputtered in HiPIMS mode.

ATSLĒGVĀRDI

Elektrohromisms

Volframa trioksīds (WO_3)

Līdzstrāvas magnetrons (DCMS)

Augsti jonizētas pulsējošas plazmas magnetrons (HiPIMS)

SATURS

Apzīmējumi	6
Ievads.....	7
Darba mērķi un uzdevumi	9
1. WO ₃ elektrochromie materiāli.....	10
1.1. WO ₃ elektrochromo materiālu īpašības	10
1.2. WO ₃ elektrochromo materiālu uzbūve un prasības.....	15
1.3. WO ₃ elektrochromo materiālu pielietojums.....	16
2. Magnetrona izputināšanas metode	20
2.1. DC magnetrona izputināšanas metode	20
3.2. HiPIMS.....	24
3. Eksperimentālā daļa.....	28
3.1. WO ₃ Plāno kārtiņu iegūšana, izmantojot vakuuma izputināšanas dc magnetrona un HIPIMS iekārtu	28
3.2. WO ₃ elektrochromo kārtiņu pētīšanas iekārta.....	31
4. Rezultāti un diskusija	36
4.1. WO ₃ elektrochromo plāno kārtiņu parametri.....	36
4.2. WO ₃ elektrochromo kārtiņu īpašību pētījumu rezultāti	39
Secinājumi	43
Autora ieguldījums	44
Pateicības	45
Izmantotā literatūra un avoti.....	46

APZĪMĒJUMI

λ – viļņa garums

Q – elektriskais lādiņš

I – elektriskā strāva

I_{peak} – strāva pīķī

I_{average} – vidējā strāva

t – laiks

H – parauga augstums

l – parauga platums

S – parauga laukums

IEVADS

Elektrohromisms (EH) ir materiāla spēja mainīt krāsu, pieliekot tam spriegumu. Par šiem materiāliem pirmie raksti parādījās 20. gadsimta septiņdesmitajos gados, bet ar laiku interese par šiem materiāliem pazuda. Sakarā ar fosilo enerģijas resursu samazināšanos un to atstāto iespaidu uz apkārtējo vidi, pieaug prasības pēc energoefektivitātes, kā arī atjaunojamo enerģijas avotu izmantošanu, piemēram, saules gaismu. EH materiāliem ir liels potenciāls šajās jomās. Elektrohromie gudrie logi ir viens no piemēriem. Ar to palīdzību iespējams regulēt istabas temperatūru un apgaismojumu, tam patērējot iespējami maz enerģijas, samazinot kondicionieru izmaksas.

Pielietojumi šiem materiāliem ir izmēģināti daudzās jomās, bet, sakarā ar EH materiālu lielajām izmaksām, salīdzinoši lieliem reaģēšanas laikiem, tie netiek komercializēti. Automašīnu atpakaļskata spoguļi ir viens no veiksmīgākajiem elektrohromo materiālu komerciālajiem pielietojumiem līdz šim. Attīstoties tehnoloģijām šo materiālu izmaksas varētu samazināties un tie varētu tikt plašāk pielietoti. Magnetronā vakuuma izputināšana ir viena no metodēm šo pārklājumu iegūšanai, kuras uzputināšanas ātrumi atbilst komerciālas plāno kārtiņu iegūšanas prasībām.

Šis ir eksperimentāls darbs, kura ietvaros tika izgatavotas divas plāno kārtiņu sērijas izmantojot magnetrona izputināšanas metodi. Pirmā sērija tika uzputināta mainot magnetrona izputināšanas režīmus pakāpeniski no līdzstrāvas (DC) uz augsti jonizētas pulsējošas plazmas (HiPIMS). Plānās kārtiņās tika uzputinātas uz stikla pamatnes ar ITO pārklājumu un uz titāna. Iegūtās kārtiņas un izputināšanas metodes tika salīdzinātas ar speciāli izveidotu EH īpašību pētīšanas sistēmu un Ramana spektroskopiju. Tika uzņemtas iegūto kārtiņu voltampēru raksturlīknes, paralēli laikā uzņemot gaismas caurlaidības spektrus un noteikti kārtiņu biezumi ar profilometra palīdzību. Darbs ir veidots četrās nodaļās.

Pirmā nodaļa ir literatūras pārskats par EH materiāliem, to uzbūvi, īpašībām, pielietojumiem, kas parāda temata aktualitāti, kā arī apraksta galvenās EH materiālo īpašības.

Otrā nodaļa ir literatūras pārskats par līdzstrāvas magnetrona izputināšanas un augsti jonizētas pulsējošas plazmas magnetrona izputināšanas metodēm, to priekšrocībām un trūkumiem.

Trešajā nodaļā ir aprakstītas abu sēriju konkrēto plāno kārtiņu iegūšanas procesu parametri, izveidotā eksperimentālā iekārta un eksperimentu detaļas.

Ceturtdajā nodaļā ir apkopoti visi rezultāti par iegūtajām volframa trioksīda plānajām kārtiņām un diskusija par iegūtajiem rezultātiem.

Darba nobeigumā apkopoti galvenie secinājumi un apkopots literatūras saraksts.

DARBA MĒRĶI UN UZDEVUMI

Darba mērķis: Attīstīt un izpētīt volframa oksīdu plāno kārtiņu iegūšanu ar augsti jonizētas pulsējošas plazmas magnetrono izputināšanas procesu (HIPIMS).

Darba uzdevumi: Izpētīt HIPIMS procesa priekšrocības volframa oksīdu vakuuma pārklājumu uznešanai un salīdzināt to ar līdzstrāvas magnetrona procesu. Izpētīt iegūto volframa oksīdu plāno kārtiņu elektrohromās īpašības

1. WO₃ ELEKTROHROMIE MATERIĀLI

1.1. WO₃ elektrochromo materiālu īpašības

Elektrohromisms – hromisms, kas tiek ierosināts pievadot vai aizvadot elektrisko lādiņu. Ir divi principiāli dažādi elektrochromie oksīdi:

- katoda – tie, kuri krāsojas ar jonu ievadīšanu
- anoda – tie, kuri krāsojas, jonus izvadot.

1.1. attēls parāda metālus, kuri spēj veidot šo divu kategoriju oksīdus, kā arī norāda, ka oksīdi, kas bāzēti uz vanādija, ir starpprodukti vai "hibrīdi" [1]. Šī shēma kalpo kā sākumpunkts, lai apsektu zinātnisko literatūru par EH oksīdiem.

Elektrohromie oksīdi:

- katodisks
 - anodisks
 - hibrīds

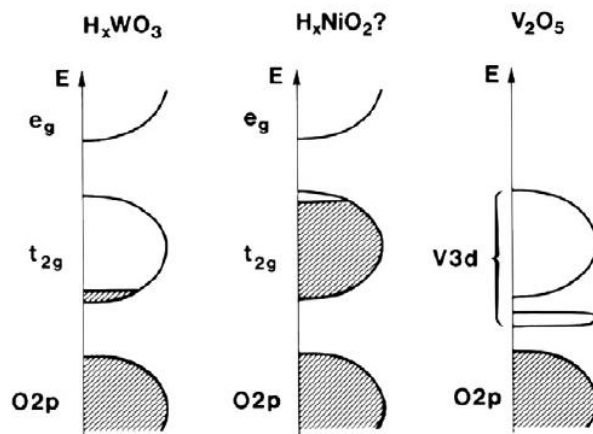
IA										0																								
1 H 1.008																		2 He 4.003																
IIA																		IIIA		IVA	VA	VIA	VIIA											
3 Li 6.941	4 Be 9.012																	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18											
IIIB		IVB	VB	VIB	VII B	VIII B						IB	IIB	IIIA		IVA	VA	VIA	VIIA															
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.70	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80									
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 [*] La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.9	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 174.9
87 Fr (223)	88 Ra (226.0)	89 ^{***} Ac (227)	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)																	

1.1. att. Elementu periodiskā sistēma (izņemot lantanīdus un aktinīdus), ar iekrāsotiem katodiskajiem, anodiskajiem un hibrīda elektrochromajiem oksīdiem.

Volframa oksīds ir katodisks EH oksīds, viens no visplašāk pētītajiem EH oksīdiem. Šī oksīda elektrochromismu balsta uz šādu reakciju:



Tipisks viedais logs izmanto divas EH kārtiņas, un tas ir izdevīgi savienot vienu "katoda" oksīdu (piemēram, bāzētu uz W, Mo, Ti vai Nb) un citu "anoda" oksīdu (piemēram, bāzētu uz Ni vai Ir). Pieliekot spriegumu, lai notiktu jonu pārnese starp divām EH kārtiņām vienā virzienā, notiek abu šo kārtiņu krāsošanās, un pārnesot jonus pretējā virzienā, abas kārtiņas tiek atkrāsotas. EH oksīdu elektronisko īpašību ļoti svarīga iezīme ir Oktaedriskā koordinācija. skābekļa $2p$ zonas ir atdalītas no metāla d līmeņiem un oktaedriskā simetrija izraisa šo d līmeņu sadalīšanu zonās. 1.2. attēls ilustrē trīs lietas, kas, domājams, ir svarīgas EH oksīdiem. Kreisā pusē - priekš H_xWO_3 parāda, ka $O2p$ zona ir atdalīta no sašķēstās d zonas ar aizliegtās enerģijas zonu. Tīram WO_3 ir pilna $O2p$ zona un tukša d zona, un tādēļ tas ir caurspīdīgs, kā tas ir jebkuram pusvadītājam ar pietiekami platu aizliegtās enerģijas zonu. Ievietojot mazus jonus un lādiņu līdzsvarujošus elektronus nodrošina daļēju d zonas uzpildīšanu, ko pavada optiskā absorbcija

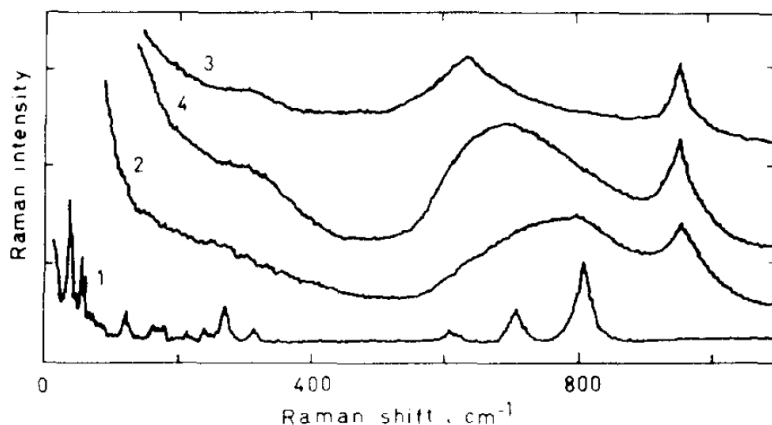


1.2. att. Shematiskas zonu struktūras dažādu kategoriju EH oksīdiem. Tonētie reģioni apzīmē piepildītus līmeņus un E apzīmē enerģiju. [1].

1.2. attēla vidējā daļa ir EH oksīdu anodiskai nokrāsošanai. Tīriem oksīdiem ir raksturīgas neaizņemtas t_{2g} līmeņi, un jonu un elektronu ievadīšana var aizpildīt šos līmeņus līdz zonas augšai tā, lai materiāls parādītu aizliegtās enerģijas zonu starp e_g un t_{2g} līmeņiem. Pieņemot, ka aizliegtā zona ir pietiekami plaša materiāls kļūst caurspīdīgs.

Stehiometriskajam volframa oksīdam, WO_3 istabas temperatūrā piemīt pārsvarā monoklinā struktūra. Plānas plēves formā tas ir izolators un caurspīdīgs redzamās gaismas diapazonā. Sub-stehiometriskais volframa oksīds, līdz pat WO_2 ir krāsains. Nedaudz sub-stehiometriskais WO_3 ir zilgans un volframa oksīds tuvāk WO_2 ir brūngans [3]. Lai WO_3 kārtiņa varētu krāsoties, tai jāvada elektroni, bet elektrolītam šūnā tikai joni. Sub-stehiometriskais volframa oksīds ir

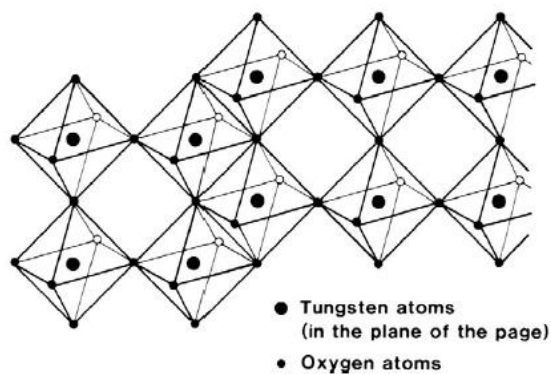
vadītspējīgs, t.i. - Fermi līmenis ir novietots vadāmības zonā. Amorfais Volframa oksīds ir caurspīdīgs redzamajā spektrā un polikristālais volframa oksīds eksponē elektrochromās īpašības tuvu infrasarkanajam diapazonam [4]. Labas elektrochromās īpašības ir sasniedzamas ar sub-stehiometriskām, caurspīdīgām Volframa oksīda plānajām kārtiņām [5,6].



1.3. att. Ramana spektru salīdzinājums amorfām un kristāliskām volframa oksīdu kārtiņām. 1) polikristālais m-WO₃; (2) amorfās plānas kārtiņas a-WO₃; (3) amorfs pulveris a-WO₃*2H₂O (pirms karsēšanas); 4) kristālais pulveris WO₃*2H₂O (pēc karsēšanas 500K). [44]

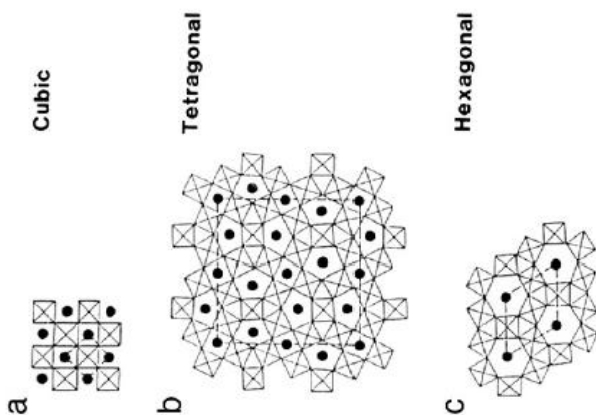
Uzņemot Ramana spektrus iespējams 1980. gadā tika uzņemti pirmie publicētie Ramana spektri WO₃ plānajām kārtiņām (1.3. attēls). Šajā attēlā ir salīdzināti Ramana spektri kristāliskam un amorfam WO₃. Lai notiktu jonu pārnese, nanostrukturām ir jābūt piemērotām. Oktaedru kopas var veidot nesakārtotus un brīvi sapakotus veidojumus, ar lielu porainību, tad ir iespējama mazo jonu pārnese, jo attālumi starp oktaedriem ir pietiekami lieli.

1.4. attēls rāda volframa oksīda nanostrukturālas iezīmes un norāda uz vairākiem WO₆ oktaedriem, katrs sastāv no sešiem skābekļa atomiem apkārt volframa atomam. Stehiometriskam WO₃ atbilst struktūra, kurā katrs oktaedrs saskaras stūros ar kaimiņu oktaedriem. WO₃ un līdzīgi uz pārejas metāliem balstīti oksīdi izceļas ar vieglu veidošanos no substehiometriskiem oksīdiem, un tiem raksturīga malās savienotu oktaedru klātbūtne [7]. Ir skaidrs, ka trīsdimensiju struktūra, ko veido oktaedri, rada trīsdimensiju "tuneļu" tīklu, kuri ir pietiekami plaši, lai kalpotu kā cauruļvadi mazo jonu pārnesei. Nanostrukturās, kas ir lielākas nekā tās, ko izraisa oktaedrisko vienību iekļaušanās, bieži rodas no ierobežotā lādiņnesēju kustīguma, kas raksturīgs plānās kārtiņas uzklāšanai un veicina elektrochromismu. Šis mehānisms ir nozīmīgs plānām kārtiņām, kuras izgatavotas praktiski ar jebkuru metodi.



1.4. att. Stūros-savienotu un malās-savienotu oktaedru shematisks atveidojums sub-stehiometriskā kristāliskā W oksīdā. [1].

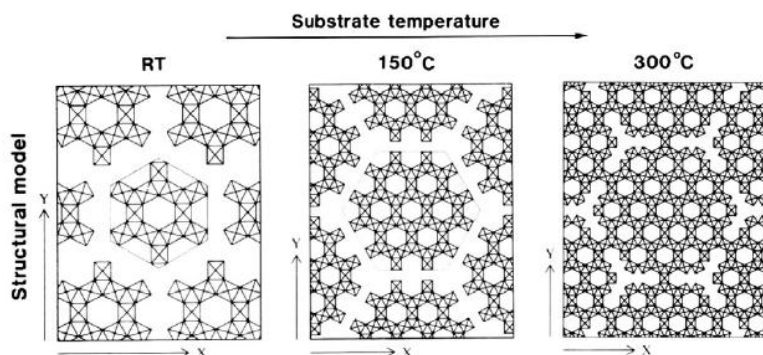
Kristāliskā struktūra 1.4. attēlā ir vienkāršota, jo tā attiecas uz kubisko struktūru, kas attēlota 1.5.(a) attēlā, un tetragonālā struktūra, kas attēlota 1.5.(b) attēlā, ir pareizāka priekš WO_3 pie normālas temperatūras un spiediena. Tetragonālā struktūra patiesībā ir daudz labvēlīgāka jonu pārnesei nekā kubiskā, jo atstati starp oktaedriskām vienībām ir lielāki, kā parādīts 1.5.(b) attēlā. Heksagonālās struktūras, 1.5.(c) attēlā, viegli veidojas plānās kārtiņās [8, 9], kā arī W oksīda nanorodos un nanovados [10], tad šāda struktūra ir vairāk piemērota jonu pārnesei.



1.5. att. Volframa oksīda struktūra. Punkti apzīmē vietas jonu ievadišanai telpās starp WO_6 oktaedriem. Pārtrauktās līnijas norāda vienības šūnu paplašinājumus. [1].

Nanostruktūras, kas ir lielākas nekā tās, ko izraisa oktaedrisko vienību iekļaušanās, bieži rodas no ierobežotā lādiņnesēju kustīguma, kas raksturīgs plānās kārtiņas uzklāšanai un veicina elektrohromismu. Šis mehānisms ir nozīmīgs plānām kārtiņām, kuras izgatavotas praktiski ar jebkuru tehniku. Shēma, kuru bieži sauc par "Thornton diagrammu" [11] ir parādīta 1.7.. attēlā.

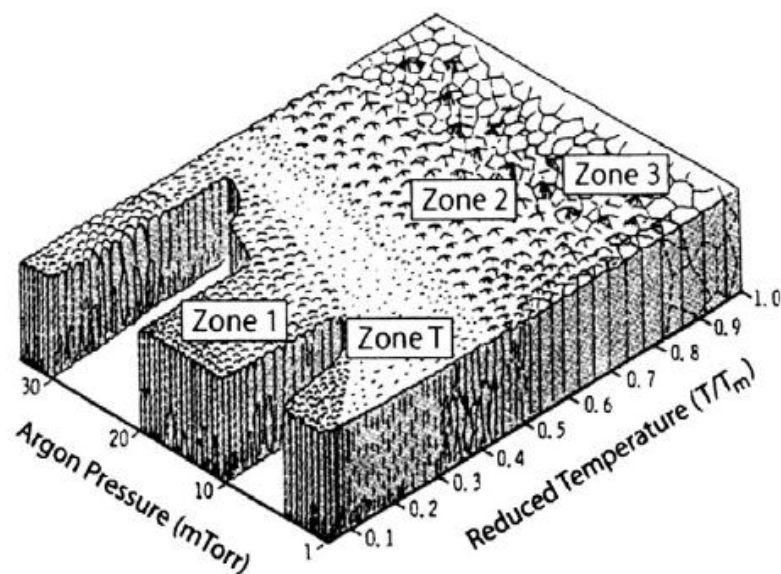
Pie zemas pamatnes temperatūras un augsta spiediens izputināšanas plazmas izlādes spiediena kārtiņas ir ar tādām nanoporozitātes iezīmēm, kuras ir piemērotas jonu pārnesei visā plēves biezumā, tātad labākām EH īpašībām.



1.6. att. Strukturālie modeļi WO₆ oktaedriem W oksīda kārtiņās, kas uztvaicētas uz pamatnēm pie norādītajām temperatūrām (RT rāda istabas temperatūru). Ar x un y virzienu bultiņas ir 2 nm lineārā apjomā. Pēc lit. [12].

Par empīriski-atrastām nanostrukturām volframa oksīda plānās kārtiņās ir bijuši vairāki ziņojumi, un 1.6. attēls parāda datus, pamatojoties uz Rtg-staru izkliedes modelēšanu no kārtiņām, kas izgatavotas ar uztvaicēšanas metodi uz pamatnēm pie temperatūrām no istabas temperatūras līdz 300 °C [12].

Viens no plāno kārtiņu uzklāšanas aspektiem ir īpaši svarīgs praktiskai plāno kārtiņu ražošanai: uzklāšanas ātrums, kas lielā mērā nosaka pārklājumu izmaksas. Volframa oksīdu kārtiņas var tikt izgatavotas daudzos veidos, piemēram, ar fizisku un ķīmisku tvaiku uzklāšanu, ķīmisko nogulsnešanu vannā, sola-gēla uzklāšanu, "spin" pārklājumu, Langmuir-Blodgett metodi, termiski iztvaicējot, izputinot, izmantojot impulsa lāzera uzklāšanas metodi. Katra no šīm metodēm ir atšķirīga. Reaktīvās-gāzes plūsmas izputināšanas metode ir salīdzinoši ātra [13]. Uzklāšanas ātrums sasniegt ~ 4 nm/s, kas ir daudz augstāks nekā tipiskai reaktīvai līdstrāvas magnetronai izputināšanai, un plānajās kārtiņās parādās neliela substehiometrija. Kārtiņu blīvums ir atkarīgs no O₂ gāzes plūsmas, un var būt pat tikai puse no parastās vērtības, kas ir 7,16 g/cm³. tas norāda, ka struktūra ir ļoti poraina un tāpēc ir piemērota elektrochromismam.



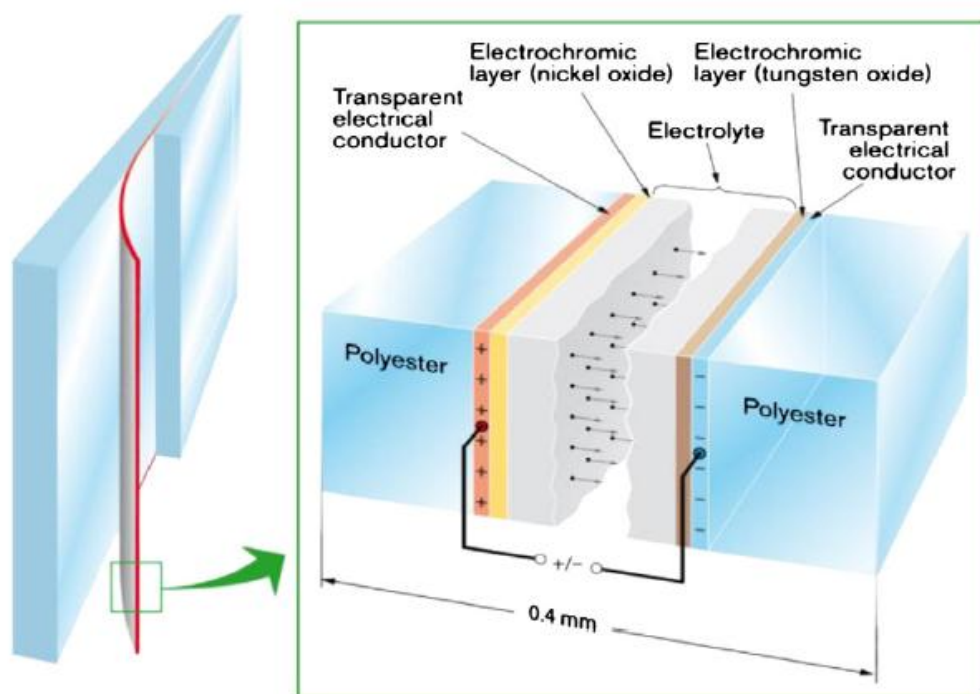
1.7. att. Plānās kārtiņas nanostruktūras shematisks attēls, kura veidojas pie dažādiem uzputināšanas plazmas spiedieniem un dažādām pamatnes temperatūrām. Izputināmā materiāla kušanas temperatūra ir apzīmēta T_m . [14]

1.2. WO_3 elektrochromo materiālu uzbūve un prasības

Attēls 1.7. parāda uz folijas-bāzētas EH ierīces uzbūves principu. Optiskās caurlaidības izmaiņas, rodas no EH kārtiņas (-ām), kas maina savu optisko absorbciju, kad joni tiek ievadīti vai izvadīti, izmantojot centrāli novietotu elektrolītu. Jonu pārnese ir vieglāka maziem joniem, un galvenokārt tiek izmantoti protoni (H^+) vai litija joni (Li^+) visās praktiskajās EH ierīcēs. Nepieciešamais spriegums ir ar kārtu tikai ~ 1 V DC, tāpēc ierosme ir vispār viegla un to var paveikt ("off-grid") ierīcēs, izmantojot integrēto (vai ārējo) fotoelementu [15]. Mazās ierīcēs spriegumu var pievienot tieši caurspīdīgajiem vadītājiem, bet lielās ierīcēs, piemēram, viedie logi ēkās - prasa "kopnes", t.i., metāla rāmis daļēji vai pilnībā apkārt ap caurspīdīgām vadošām kārtiņām, lai sasniegtu vienmērīgu strāvas sadalījumu un līdz ar to samērā ātri un vienmērīgi notiktu krāsošana un atkrāsošana.

Izstrādājot elektrochromās ierīces ir vairāki faktori, kas jāņem vērā, kas apgrūtina šīs tehnoloģijas ieviešanu sadzīvē.

- EH un pret-elektrodu kārtiņām jāapvieno lielisku elektrovadītspēju un optisko caurlaidību, kas prasa īpašas temperatūru jutīgas pamatnes. Šis komponents ir dārgs, iespējams visdārgākais visā EH ierīcē, tāpēc ir nepieciešama īpaša uzmanība, izvēloties materiālu un uzklāšanas tehnoloģiju.
- EH ierīces centrā ir jāapvieno laba jonu vadītspēja ar ļoti zemu elektrisko vadītspēju un augstu izturību pret saules starojumu; laminētam dizainam ir jādarbojas arī kā labai līmei un jāsavieno divas ierīces daļas.
- Ierīcēm ir jāspēj izturēt ilgtermiņa ciklēšanu, kas pagaidām ir viens no šīs tehnoloģijas vājajiem punktiem.
- Svarīgs ir kārtiņu uzklāšanas ātrums, no kā ir atkarīgas ražošanas izmaksas.



1.7. att. Uz folijas-bāzētas EH ierīces uzbūves princips. Visa folija var tikt izmantota, lai laminētu stikla rūtis, kā parādīts kreisajā daļā. [16]

1.3. WO₃ elektrochromo materiālu pielietojums

Elektrohromisma pētījumu izcelsme visbiežāk tiek fiksēta Deba novatoriskajos darbos, kura pētījumi Amerikas Cianamīda korporācijā ASV pirmo reizi tika publicēti darbos par elektrofotogrāfiju, izmantojot volframa oksīda kārtiņas 1969. gadā [17], un par galvenajām šādu

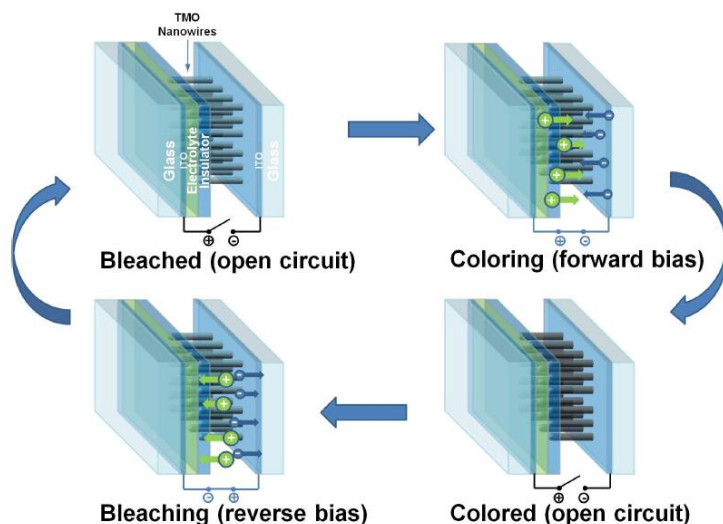
kārtiņu īpašībām 1973. gadā [18]. Šie centieni zaudēja interesi 20. Gadsimta septiņdesmitajos gados, šķidro kristālu displejiem sākot dominēt mazo displeju tirgu. Displeji uz EH oksīdu bāzes tikuši datēti 1980-tajos gados (piemēram, atsauce [19]), taču vēlāk diezgan reti.

Oksīdu bāzēts elektrochromisms atkal kļuva aktuāls cita veida pielietojumam 20. gadsimta astoņdesmito gadu pirmajā pusē [20, 21], ap to laiku, kad EH tipa displeji sāka izzust. Jaunie pielietojumi aplūkoja energoefektīva logu izkārtojuma jautājumu ēkām, un pirmie eksperimentālie pētījumi, kuros logi tika specifiski aplūkoti, parādījās 1984. gadā [21]. Šādus logus bieži sauc par „pārslēdzamiem”, „gudriem” vai „viediem” [22, 23].

Elektrochromos materiālus var iedalīt divās kategorijās: materiāli, kuriem mainās gaismas caurlaidību un tie, kuri maina atstarošanos. Šīs funkcijas ir nozīmīga vairākiem pielietojumiem, un tieši pielietojuma aspekti, nevis fundamentāla zinātne, ir bijis galvenais virzītājspēks EH tehnoloģijas attīstībai kopš šī fenomena atklāšanas, lai arī galvenie pielietojumi gadu laikā ir mainījušies.

Elektrochromās atstarojošās virsmas tiek izmantotas kā aptumšojoši spoguļi, piemēram, automašīnu atpakaļskata spoguļi, kuram var samazināt apžilbinošās, aizmugurē braucošo automašīnu gaismas atstarojumu, un tomēr turpināt atstarot gaismu, kad auto vadītājs netiek apžilbināts. Vispārīzplatītā EH stikli aptumšojas automātiski, kad tiek apstaroti ar spožu gaismu.

Gudrie logi ir logi, kas spēj mainīt gaismas caurlaidību kāda ārēja stimula iedarbībā. Tos izmanto arhitektūrā, lidmašīnās, ātrvilcienos. Šie logi ir ekonomiski izdevīgi, jo tiem iespējams mainīt caurizgājušās saules gaismas daudzumu, līdz ar to nodrošinot telpas temperatūras regulāciju, samazinot gaisa kondicionieru izmaksas. Ielaminēta elektrochroma stikla pārslēgšanās ir redzama attēlā 1.9. Tipiskam viedajam logam izmanto divas EH kārtiņas, jo ir izdevīgi savienot vienu katoda oksīdu (piemēram, bāzētu uz W, Mo, Ti vai Nb) un citu anoda oksīdu (piemēram, bāzētu uz Ni vai Ir). Šāds modelis attēlots 1.8. attēlā.



1.8. att. Jonu pārnese starp divām elektrochromajām kārtiņām [25]

Pieliekot spriegumu, lai notiktu jonu pārnese starp divām EH kārtiņām vienā virzienā, notiek abu šo kārtiņu krāsošanās, un pārnēsot jonus pretējā virzienā, abas kārtiņas tiek balinātas; izmantojot terminoloģiju no litija akumulatoru tehnoloģijas, to var nosaukt par "rocking chair" "šūpuļkrēsla" darbību [25]. Tāpēc izmanto katoda un anoda oksīdus, ko var kombinēt ar ierīcēm, lai veidotu viedos logus ar samērā neitrālu vizuālo izskatu, kas ir arī piemēroti, lai tos pamatā izmantotu arhitektūrā. Visbiežāk izmantotie oksīdi balstās uz W un Ni.



1.9 att. Vācijā, Berlīnē ražota secīga elektrochromā loga pārslēgšanās [24]

EH materiālus var izmantot papīra vietā. Ja papīru iespējams elektrochromiski iekrāsot, atstājot tajā noteiktu rakstu, un pēc tam atkrāsot, šo papīru var izmantot daudzas reizes. Šī ideja tika patentēta 1942. gadā, kas paredzēja izmantot WO_3 papīru un pildspalvas vietā elektrodu. Organiskie EH materiāli ir visvairāk publicētie un patentētie EH materiāli, kas paredzēti tieši printēšanai. 1989. gadā veica pētījumu par voltametrijas iespējamību papīrā. Pētījums atklāja, ka, lai panāktu pietiekamu krāsošanos, mitrumam papīrā, EH materiāla un elektrolīta koncentrācijām ir jābūt precīzi saskaņotām. 1989. gadā daudzkrāsains EH papīrs tika uzražots, bet ražošanas

sistēma bija sarežģīta, tāpēc neiespējama lielu apjomu ražošanai nebija, no ekonomiskā skatu punkta.

EH materiāli ir pielietojami vēl daudzās jomās, piemēram, dažādu pieejas karšu iekrāsošanai, kredītkaršu uzrakstiem, ceļazīmēm, biļetēm utml. Šajās jomās galvenā priekšrocība ir otreizēja lietošana, tomēr galveno kārt lielā interese par EH materiāliem ir saistīta ar daudziem vienlaicīgiem faktoriem:

- Globālā sasilšana – jūras līmeņa celšanās, nelabvēlīgi ekoloģiskie efekti un cilvēku veselības problēmas rodas galvenokārt oglekļa dioksīda emisijas dēļ, kas ir rezultāts enerģijai, kas saražota no oglēm, naftas un malkas [26].
- Globālais enerģijas pieprasījums pieaug līdz ar pieaugošo iedzīvotāju skaitu – paredzēts sasniegt 10 miljardus 2100. gadā [27]
- Pasaules primārās enerģijas daļa, kas izmantota ēkās, sasniedz 30-40%, pamatā izmantota apsildei, dzesēšanai, ventilācijai un ierīcēs. Vairums industrializēto valstu atrodas grupas augšgalā, 39% gadījumu tai esot ASV; elektrības daļa, kas izmantota ēkās, ir vēl lielāka un dažās valstīs sasniedz ~70%. [28, 29]
- Svarīgi atzīmēt, ka pastāv skaidra saikne starp augstām temperatūrām un cilvēku mirstību no sirds un asinsvadu, cerebrovaskulāro un elpošanas ceļu slimībām. Gaisa kondicionēšanas ieviešana, lai uzlabotu iekštelpu apstākļus, ir samazinājusi nāves gadījumu skaitu par 3000 tikai ASV periodā 1960.-2004. g. Acīmredzama problēma tomēr ir tas, ka gaisa kondicionēšanai vajadzīga jauda un līdz ar to ir tendence veicināt CO₂ emisiju un tādējādi - globālo sasilšanu. [30, 31]
- Enerģijas taupīšanas potenciāls radītajā vidē ir milzīgs un bieži neizmantots nemainīgi vājas celtniecības rezultātā. Ietaupījumi varētu sasniegt ~70% līdz 2030. gadam un, iespējams, 90% ilgtermiņā.[32]
- Saistībā ar enerģiju logi ēkās ir vājie posmi un logu ietekmi uz enerģijas patēriņu nav iespējams novērst ar labu termisko izolēšanu. Logi ir nepieciešami, lai nodrošinātu iekštelpu un ārpusē kontaktu, kā arī dienas apgaismojumam, un gaisma ir enerģija
- EH logi var veicināt lielu enerģijas ietaupījumu kondicionieru dēļ. [33]

2. MAGNETRONA IZPUTINĀŠANAS METODES

Šodien plānu kārtiņu iegūšanai izmanto dažādas metodes, piemēram, termiskā iztvaicēšana vakuumā, katodiskā izputināšana, magnetronā izputināšana u.c.

Termiskās iztvaicēšanas vakuumā metodes pamatā ir metālu tvaiku īpašība nosēties uz virsmas, kas atrodas to ceļā. Metāls, kurš ievietots kamerā ar spiedienu mazāku par 10^{-4} Tori, tiek sildīts, līdz temperatūrai, kurā tvaiku spiediens sasniedz pat 10^{-2} Tori. Metālu sildīšanai var izvēlēties dažādas metodes, piemēram, indukcijas metodi, rezistīvo metodi, elektrisko lokizlādi, elektronu stariem vai lāzera stariem.

Katodiskās izputināšanas princips ir, ka vakuuma kamerā ievada inerto gāzi spiediena diapazonā no 10^{-1} - 10^{-2} Torr. Starp katodu un anodu ir pielikts spriegums 3-5 kV, kas ierosina mirdzizlādi. Attālums starp katodu un anodu ir tikai daži centimetri. Katodu izveido no izputināmā materiāla, bet pamatni novieto uz anoda. Pozitīvie argona joni tiek paātrināti elektriskajā laukā, kā rezultātā tie sāk bombardēt katodu un izsit katoda atomus no kristāliskā režģa, izveidojot vienmērīgu pārklājumu.[34]

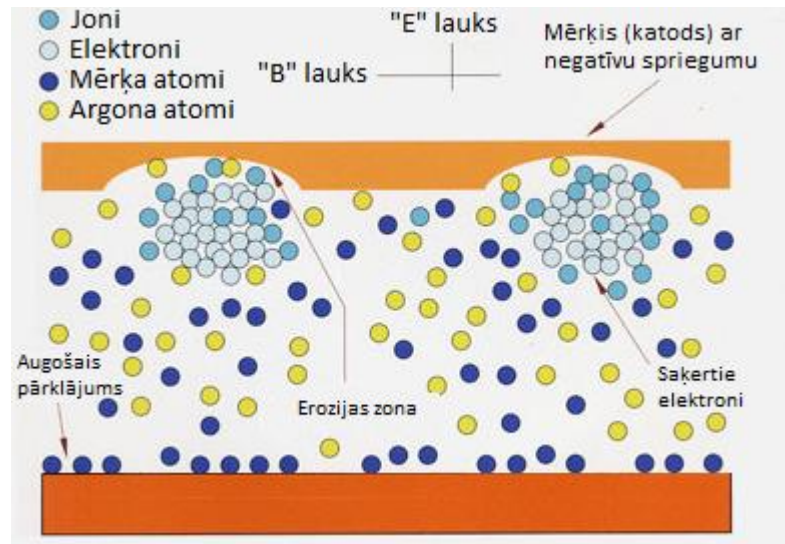
Magnetrona izputināšanas metodi atklāja 1852. gadā. Tā ir līdzīga katoda izputināšanai, tikai ar sarežģītāku katoda uzbūvi.

2.1. DC magnetrona izputināšanas metode

Daudzos izlādes procesos gāzes jonizācijas pakāpe ir tāda, ka elektronu un jonu koncentrācija sasniedz 10^{17} cm^{-3} . Tādu stipri jonizētu gāzi, kuras katrā tilpuma elementā kopējais elektronu lādiņš ir vidēji vienāds ar pozitīvo jonu lādiņu, sauc par plazmu. [35]

Lai plazma varētu pastāvēt, visu laiku ir jākompensē jonu un elektronu rekombināciju, tāpēc visu laiku tajā jānotiek jonizācijas procesam. Elektriskās izlādes procesos gāzēs elektroni un joni elektriskajā laukā iegūst enerģiju un, saduroties ar molekulām, izraisa triecienjonizāciju. Jona masa ir salīdzināma ar molekulas masu, tāpēc elastīgās sadursmēs ar molekulām, joni atdod aptuveni tikpat enerģijas, cik tie iegūst elektriskajā laukā līdz nākamajai sadursmei. Elektroni elastīgās sadursmēs atdod tikai nelielu daļu kinētiskās enerģijas un elektriskajā laukā iegūtā enerģija sadursmju rezultātā pāriet haotiskās kustības enerģijā.

Vakuuma kamerā, kurā ievadīta argona gāze, starp elektrodiem tiek pieliekts spriegums un iedegta mirdzizlāde. Mirdzizlādes plazmā rodas uzlādēti joni, kas bombardē mērķi un to izputina (attēls 2.1.).



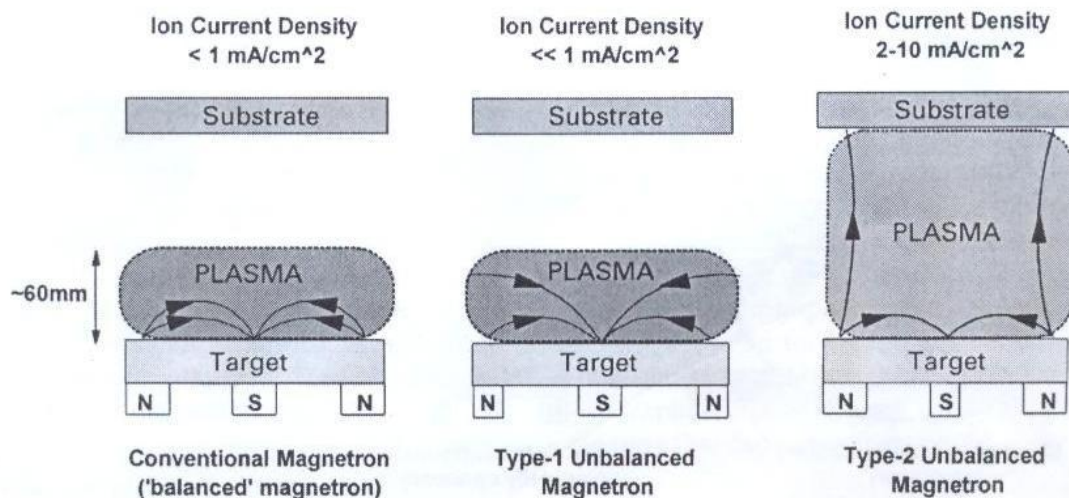
2.1. att. Shematiska magnetrona izputināšanas shēma šķērsgriezumā [36]

Šajā metodē par katodu kalpo mērķis, kurš tiek izputināts. Izputinātie atomi kondensējas uz pamatnes, kas ir anods, veidojot plānu pārklājumu. No mērķa virsmas var tiek emitēti arī sekundārie elektroni, kuriem ir liela nozīme plazmas saglabāšanā. Magnetronos izmanto magnētisko lauku paralēli mērķa virsmai, lai ierobežotu sekundāro elektronu kustību mērķa tuvumā. Magnēti parasti tiek novietoti tā, ka viens pols atrodas uz centrālās ass, bet otrs zem mērķa ārmas. Šādi, ieslogot elektronus, tiek palielināta jonizējošo (elektrona-atoma) sadursmju iespējamību, kas savukārt palielina plazmas blīvumu mērķa tuvumā. Tas savukārt pastiprina mērķa bombardēšanu ar joniem, palielinot izputināšanas ātrumu, līdz ar to palielinās arī ātrums, ar kādu pārklājums tiek uzests uz pamata. Palielinātā jonizēšanas efektivitāte ļauj izlādei notikt zemākā spiedienā un pie mazāka sprieguma.

Klasiskā magnetrona plazma ir blīvi koncentrēta mērķa virsmas reģionā. Kārtnas, kas ir uzauzētas uz pamatnes, kas novietota šajā reģionā, tiks pakļautas stiprai jonu bombardēšanai, kas, kā iepriekš minēts, ietekmēs kārtnas struktūru un īpašības. Pamatne, kas novietota ārpus šī reģiona, būs zema blīvuma plazmas reģionā. Tātad jonu plūsma (parasti, $< 1 \text{ mA/cm}^2$), kas virzīta uz pamatni ir nepietiekama, lai izmainītu kārtnas struktūru. Bombardējošo jonu enerģiju var palielināt, pamatnei pieliekot nelielu negatīvu spriegumu, taču tas var novest pie defektiem

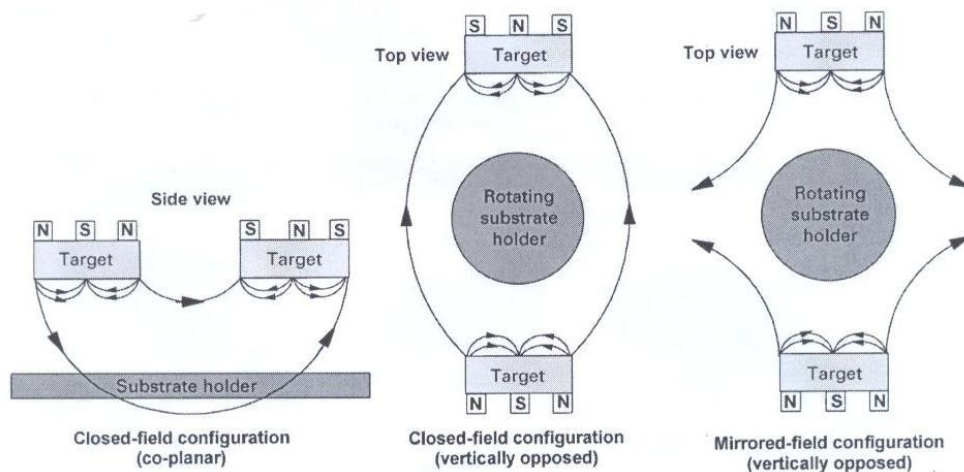
pārklājumā. Tādēļ ir sarežģīti uzklāt blīvus pārklājumus uz lielām, vai sarežģītām detaļām, izmantojot klasiskos magnetronus.

Nebalansētā magnetronā, ārējais magnētu aplis ir stiprāks, salīdzinot ar centrālo polu. Šajā gadījumā, ne visas lauka līnijas ir ieslēgtas starp centrālo un ārējiem poliem magnetronā, bet dažas ir virzītas uz pamatu, un daži sekundārie elektroni spēj sekot šīm lauka līnijām. Tādējādi plazma vairs nav spēcīgi ierobežota mērķa apvidū, bet tai tiek ļauts plūst uz pamatu. Tāad iespējams iegūt augstas jonu plūsmas no plazmas uz pamatni bez papildus sprieguma uz pamatnes. Salīdzinājums starp plazmas ierobežojumiem, kas iegūti starp dažādiem magnetroniem ir shematiski parādīts 2.2 attēlā.



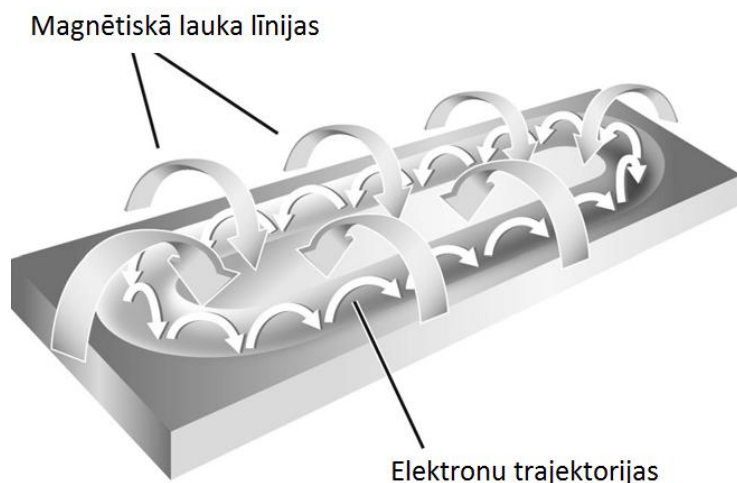
2.2 att. Plazmas konfigurācija balansētajā un nebalansētajā magnetronā [37]

Par spīti priekšrocībām, ko nodrošina nebalansēti magnetroni, joprojām ir sarežģīti vienmērīgi noklāt sarežģītas detaļas pieņemamos ātrumos no viena avota. Tādējādi, lai komerciāli izmantotu šo tehnoloģiju, tika izveidotas vairāku magnetronu sistēmas. Vairāku magnetronu sistēmā, magnētu sakārtojums pretējos magnetronos var būt vai nu identisku, vai ar pretēju magnētisko polaritāti. Pirmajā gadījumā, konfigurāciju sauc par „spoguļotu (spoguļattēla)”, bet otrajā gadījumā, par „noslēgta lauka”, un abas konfigurācijas ir parādītas 2.3 attēlā.



2.3 att. Divu nelīdzsvarotu magnetronu konfigurācijas [37]

Spoguļattēla gadījumā, lauka līnijas tiek pievadītas kameras sienām. Sekundārie elektroni, kas seko šīm līnijām tiek pazaudēti, veidojoties zema blīvuma plazmai pamata reģionā. Pretēji, noslēgta lauka konfigurācijā, lauka līnijas ir saistītas starp magnetroniem. Elektronu zudumi ir zemāki un pamatne atrodas augsta blīvuma plazmas reģionā. Strādājot noslēgta lauka veidā tiek iegūta jons-pret-atomas attiecība, kas ir 2-3 reizes lielāka nekā tā, kas ir iegūta tādos pašos apstākļos spoguļattēla vai viena nebalansēta magnetrona konfigurācijā. Plielinoties attālumiem starp magnetronu un mērķi, abu konfigurāciju atšķirība ietekmē uz jo-pret-atoms attiecību kļūst arvien lielāka.



2.4. att. Plakana magnetrona shematisks izputināšanas princips. [38]

Viens no magnetrona izputināšanas metodes trūkumiem ir tas, ka plakana tipa katodiem tikai 25 % no izputināmā materiāla tiek izmantots. Jonu strāvas sadalījums virs mērķa ir nehomogēns, kā rezultātā mērķis netiek izputināts vienmērīgi, jo elektroni tiek telpiski saķerti nehomogēnā magnētiskajā laukā, kas rada ierobežotu erozijas zonu. Shematiski attēlotas magnētiskā lauka līnijas un elektronu trajektorijas ir 2.4. attēlā. Izputināšanas iekārtā plakanu mērķi var aizstāt ar cilindrisku mērķi. Cilindriskais mērķis ir līdz pat trīs reizēm dārgāks par plakanu mērķi, taču ar to iespējams nodrošināt trīs līdz četras reizes lielāku mērķa izmantojamību. Lai palielinātu darba efektivitāti, jāsamazina gan laiks, kad kamera ir atvērta, gan atvēršanas biežumu. Jāņem vērā, ka ne visām iekārtām ir iespējama pārorientācija uz cilindriskiem mērķiem.

Magnetrona izputināšanas priekšrocības ir:

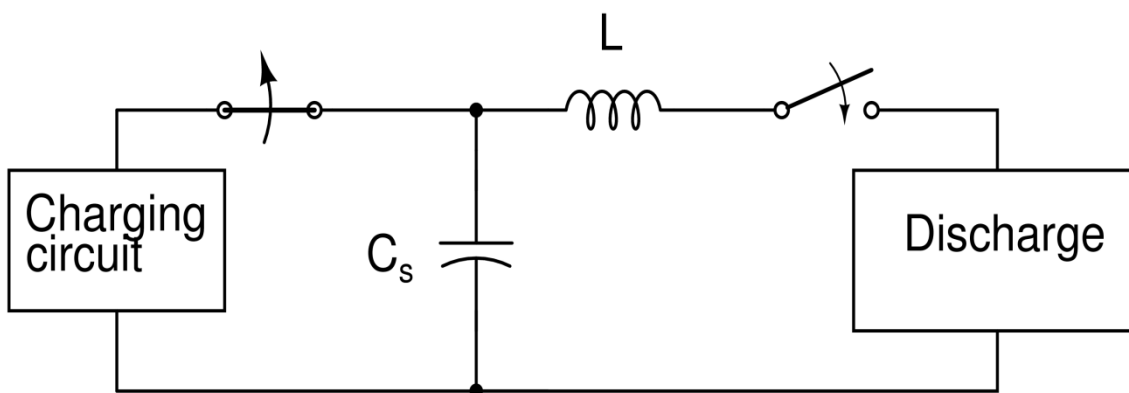
- Salīdzinoši lieli uzputināšanas ātrumi (no 1 nm/s – 10 nm/s);
- Homogēni, relatīvi blīvāki pārklājumi, kuriem uz liela izmēram pamatnēm biežums var atšķirties tikai dažu procentu robežās;
- Iespējams izputināt gan metālus, gan dažādus ķīmiskus savienojumus;
- Mainot izputināšanas parametrus iespējams regulēt pārklājumu īpašības lielās amplitūdās.

2.2. HIPIMS

Augstas jaudas impulsa magnetrona izputināšana (HiPIMS), jeb dažreiz saukta par Augstas jaudas pulsējošā magnetrona izputināšanu, ir jonizēta PVD (physical vapor deposition) metode, kas balstīta uz parastā līdzstrāvas magnetrona putināšanas metodi (dcMS). Pirmo reizi šo tehniku aprakstīja Dr. Kouznetsov 1999. gadā, un iedvesmojās no iepriekšējā darba no Mozgrin, un vēlāk pats ar savu kompāniju Chemfilt AB patentēja (šodien Chemfilt Ion Sputtering AB, kura ražo HiPIMS enerģijas avotus). Tipiska HiPIMS jaudas padeve redzama 2.5. attēlā.

HIPIMS parasti tiek definēta ar tehnisku vai fizikālu definīciju [39, 40]:

- **Tehniska definīcija:** HIPIMS ir pulsējoša izputināšana, kur jauda pīķī ir par divām kārtām lielāka, nekā laikā vidējā jauda;
- **Fizikāla definīcija:** HIPIMS ir pulsējoša izputināšana, kur liela daļa no izputinātajiem atomiem tiek jonizēta.



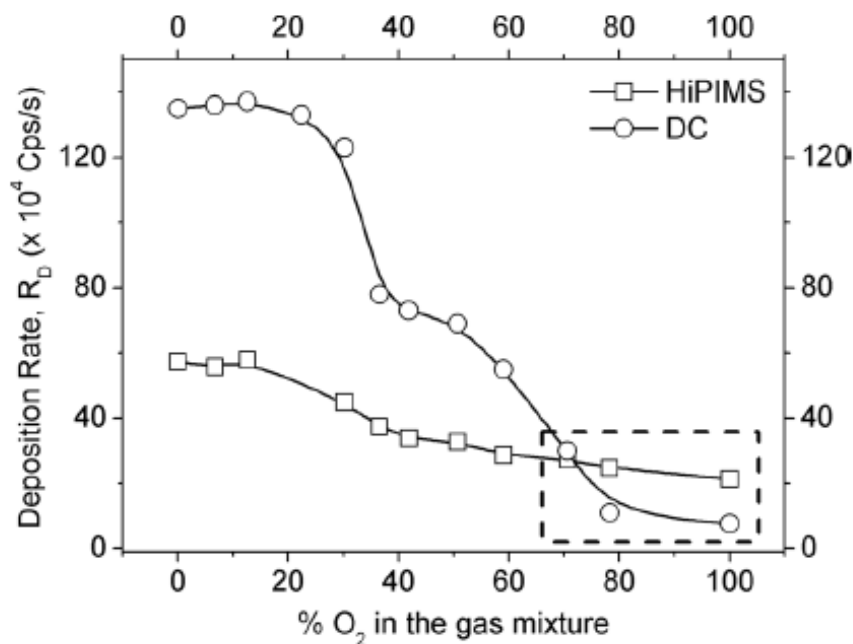
2.5. att. HiPIMS jaudas padeve [42]

Jaudas blīvumiem pīķī ir jābūt ap $0,5 \text{ kW/cm}^2$, kamēr vidējie jaudas blīvumi nepārsniedz tos ar kuriem operē līdzstrāvas režīmā, t.i. daži W/cm^2 . Zemas vidējās jaudas ir nepieciešamas, lai netiktu pārkarsets mērķis un magnēti [41, 42].

Līdzstrāvas magnetrona putināšanas metodē ļoti maza daļa no izputinātajiem atomiem tiek jonizēti, ja plazmas jaudas blīvums nav pietiekoši liels (jeb elektriskās izlādes jauda nav pietiekoši liela). Palielinot jaudas blīvumu no vienas puses palielinās plazmas blīvums, un tiek jonizēts vairāk izputināmā materiāla, bet no otras puses tiek arī izkausēts mērķis, kas, protams, ir nevēlams efekts. Tā vietā pievienojot ļoti augstu jaudu īsos impulsos, ar zemu frekvenci, vidējā jauda saglabājas pietiekami zema, lai dzesēšanas sistēma noturētu mērķa temperatūru zem kušanas temperatūras. Lielā jauda (Līdz pat MW pulsa pīķī) katrā pulsā ir pietiekoša, lai radītu blīvu plazmu mērķa tuvumā un jonizētu lielu daļu izputināmā materiāla. Plazmas īpašības un dinamika ir atkarīgas ne tikai no tās blīvuma un enerģijas sadales, bet arī no impulsa „on_{time}/off_{time}” laika konfigurācijas. On_{time} – ir laiks, kurā katodam pielikts spriegums, bet off_{time} – laiks, kad spriegums nav pielikts. Impulsa „on_{time}/off_{time}” konfigurācija būtiski izmaina mērķa vidējo strāvu un jaudu. Taču ja vidējo jaudu tur konstantu, palielinot impulsa „off” laiku, mērķa spriegums un mērķa strāvas stiprums pīķī palielinās, kā arī mērķa strāvas stipruma pīķim ir cita forma. Palielinot „on_{time}” strāvas stiprums pīķī samazinās. Tipiski impulsa ilgumi ir virs $50 \mu\text{s}$.

Lai iegūtu metāla oksīda plāno kārtiņu, var tikt izmantots keramisks vai metāla mērķis kopā ar skābekļa gāzes plūsmu (reaktīvs process). Viens no parametriem reaktīvu procesu kontrolei ir reaktīvās gāzu plūsmas regulācija. Regulējot gāzu plūsmas iespējams mainīt gan iegūtās kārtiņas īpašības, gan arī tās uzputināšanas ātrumu. Skābekļa plūsmas ietekme uz kārtiņas uzputināšanas ātrumu attēlots 2.7. attēlā. Var redzēt, ka pie mazām skābekļa plūsmām

izputināšanas ātrums ir lielāks nekā pie lielām. Hipims procesā kārtiņa aug lēnāk, nekā līdzstrāvas režīmā, taču HiPIMS procesā skābekļa plūsmai ir mazāka ietekme uz uzputināšanas ātrumu, un pie ļoti lielām plūsmām līdzstrāvas režīmā uzputināšana notiek lēnāk nekā HiPIMS režīmā.



2.7. att. Plāno oksīdu uzklāšanas ātruma atkarība no skābekļa plūsmas līdzstrāvas un HiPIMS režīmos [43]

Daudzas priekšrocības ir raksturīgas tieši HiPIMS procesiem:

- Liela daļa izputināmā materiāla atomi tiek jonizēti (50-90 % atkarībā no materiāla), kas rezultējas blīvākās uzputinātajās kārtiņās.
- Putināšanas plūsma var tikt virzīta pievienojot papildus elektrisko lauku,.
- Pārklājumi uz objektiem ar sarežģītākām formām ir homogēnāki.
- Putināšanas ātrums perpendikulāri mērķa virsmai ir ap 70% salīdzinot ar pamatu tieši pret mērķi. (DCMS ir ap 45%)
- HiPIMS ir par 6-30% blīvāki pārklājumi salīdzinot ar DCMS.

HiPIMS radītajai plazmai ir tendence dzirksteļot vairāk nekā DCMS lielo pīķa strāvu dēļ. Šī iemesla dēļ HiPIMS jaudas devēji tiek aprīkoti ar dzirksteļošanas detektēšanas sistēmu.

Detektējot augstu strāvu (lielāku par pīķa strāvu), spriegums tiek noņemts no katoda un tikai pēc noteikt laika atjaunots. Reaktīvos procesos dzirksteļošana rodas, ja elektriski vadošs mērķis tiek pārklāts ar stipri izolējošu slāni. Starp izolējošo slāni un mērķa virsmu uzkrājas lādiņš. Sasniedzot kādu noteiktu sliekšņa vērtību, notiek lokizlāde (dzirkstele). Alternatīva ir strādāt ar īsiem impulsiem (diapazonā 5 – 20 μ s), lai plazmas stabila kvēlošana nepaspētu pāriet dzirksteļošanā.

HiPIMS trūkumi:

- lielākais mīnuss HiPIMS ir zemais uzputināšanās ātrums, salīdzinot ar DCMS, pie vienādām vidējām jaudām;
- tendence plazmai dzirksteļot uz katoda virsmas;
- pašizputināšanās fenomens;
- HiPIMS jaudas devēji pagaidām ir attīstības stadijā.

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

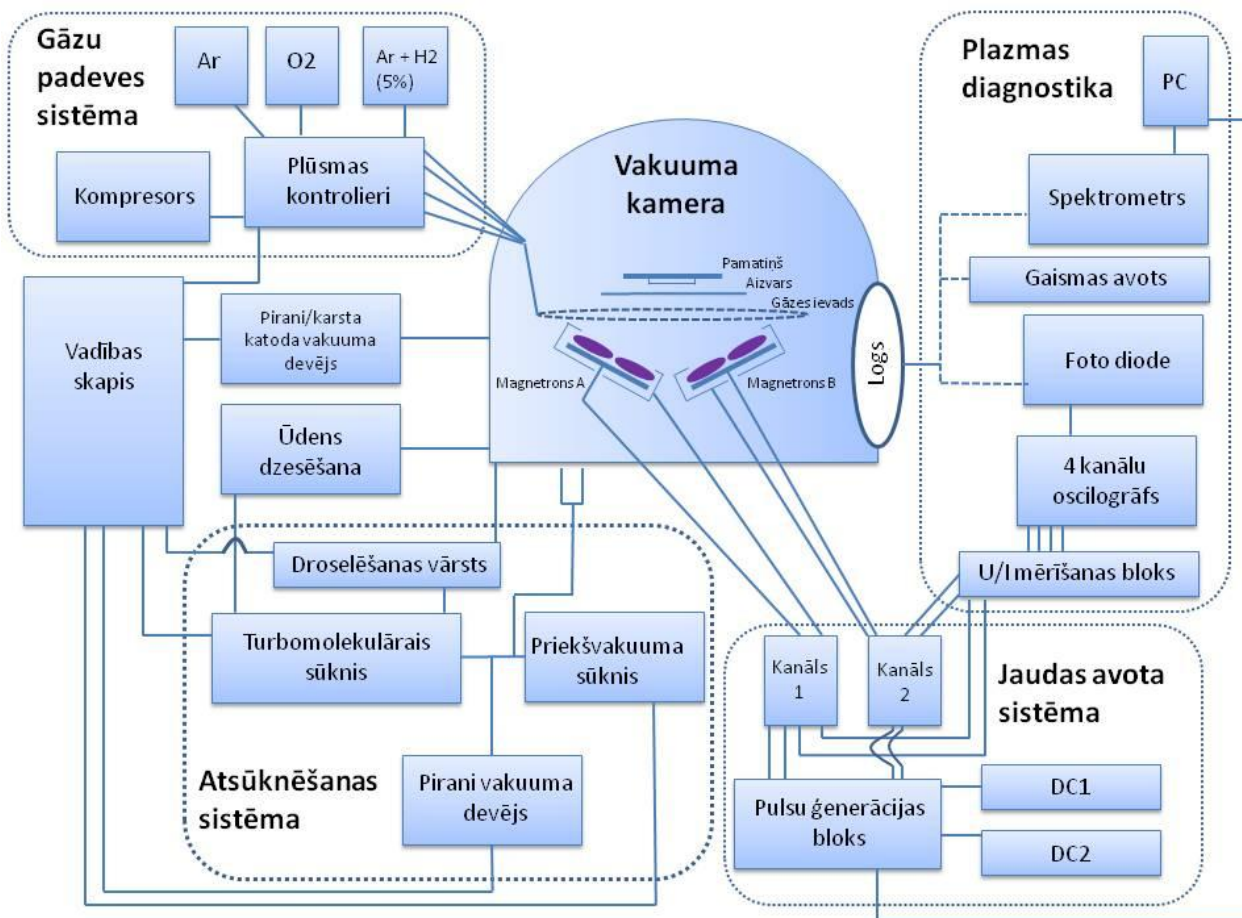
Darba ietvaros tika iegūti WO_3 pārklājumi ar magnetrono izputināšanas metodi līdzstrāvas un HiPIMS režīmā. Tika izveidota sistēma elektrochromo īpašību pētīšanai, ar kuras palīdzību tika iegūtas voltampēru raksturlīknes. Katrā sprieguma un strāvas mērījumā tika papildus reģistrēts kārtnas gaismas caurlaidības spektrs, lai iegūtu EH materiāla krāsošanās dinamiku, kas ir svarīga īpašība EH ierīcei, un par kuru nav veikti daudz pētījumu, kā arī tika uzņemti Ramana spektri.

3.1. WO_3 plāno kārtnu iegūšana izmantojot vakuuma izputināšanas DC magnetrona un HiPIMS izputināšanas iekārtas

Volframa oksīdu plānās kārtnas tika uznestas $\text{Ar}+\text{O}_2$ atmosfērā uz stikla virsmas, kura bija rūpnieciski pārklāta ar indija alvas oksīdu (ITO). Volframa oksīda pārklājuma iegūšanai tika izmantoti līdzstrāvas un HiPIMS darba režīmi. Iekārta redzama 3.1. attēlā.



3.1. att. Vakuuma izputināšanas iekārta



3.2. att. Vakuuma izputināšanas iekārtas shēma

Pirms katra izputināšanas processa tika sagatavotas pamatnes un ievietotas vakuuma kamerā. Pēc tam ar atsūknēšanas sistēmu tika atsūknēta kamera, līdz spiediens tajā sasniedza $1 \cdot 10^{-6}$ Torr. Pēc tam tika palaistas argona un skābekļa gāzu plūsmas (vienlaicīgi). Droselēšanas vārsts tika regulēts, līdz tika sasniegts vēlamais darba spiediens. Pēc tam datora programmā, kura pieslēgta jaudas devēja avotam, tika ievadīti elektriskie parametri. Jauda tika turēta konstanta, bet strāvas stiprumam un spriegumam tika uzstādītas aptuvenās vērtības, pēc tam tika idegta plazma. Sākumā plazmas iedegšanas spriegums strauji palielinājās, taču pēc apmēram 20 minūtēm process bija nostabilizējies un tika atvērts aizvars, lai izputināšanas process varētu sākties. Iekārta shematiski attēlota 3.2. attēlā.

Tika iegūtas divas paraugu sērijas. Pirmā paraugu sērija tika uzputināta uz titāna un tika noteikti katra parauga biezumi un Ramana spektri. Šīs paraugu sērijas izputināšanas parametri apkopoti 3.1. tabulā.

3.1. tabula. Pirmās paraugu sērijas izputināšanas parametri

Parauga nr.	1021	1022	1023	1025
darba spiediens, Torr	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Argona plūsma, sccm	20	20	20	20
skābekļa plūsma, sccm	8	8	8	8
Jauda, w	200	200	200	200
putināšanas laiks, min	20	20	20	20
"off" laiks ms	15	0	7,5	1
Pīķa strāva, A	100	1	50	9

Otrās paraugu sērijas izputināšanas parametri apkopoti 3.2, 3.3., 3.4. tabulās. Šī paraugu sērija tika izmantota elektrochromo īpašību pētīšanai.

Tabula 3.2. Izputināšanas procesa parametri

Parauga nr.	1065	1066	1067
darba spiediens, Torr	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Argona plūsma, sccm	20	20	20
skābekļa plūsma, sccm	10	10	10
Jauda, w	200	200	200
izputināšanas metode	HiPIMS	HiPIMS	dc magnetron
putināšanas laiks, min	25	30	30
Piezīmes	On - 50 μ s; Off - 15000 μ s;	On - 50 μ s; Off - 8000 μ s;	

Tabula 3.3. Izputināšanas procesa parametri

Parauga nr.	1068	1069	1078
darba spiediens, Torr	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Argona plūsma, sccm	20	20	20
skābekļa plūsma, sccm	10	10	10
Jauda, w	200	200	200
izputināšanas metode	dc magnetron	dc magnetron	dc magnetron
putināšanas laiks, min	30	60	30

Tabula 3.4. Izputināšanas procesa parametri

Parauga nr.	1079	1080	1091
Darba spiediens, Torr	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Argona plūsma, sccm	20	20	20
skābekļa plūsma, sccm	10	5	5
jauda, w	200	200	200
izputināšanas metode	HiPIMS	dc magnetron	HiPIMS
putināšanas laiks, min	30	30	30
Piezīmes	On - 50 μ s; Off - 13000 μ s;		On - 50 μ s, Off - 15000 μ s

Hipims procesā viens no parametriem ir laiks, kurā plazma ir ieslēgta un laiks, kad tā ir izslēgta. Tabulā šie laiki ir aprakstīti pie piezīmēm, on_{time} – plazma ieslēgta, off_{time} – izslēgta. Samazinot laiku, kurā plazma ir ieslēgta, palielinās pīķa jauda. Samazinot laiku, kurā plazma ir izslēgta, pīķa jauda samazinās. Tas notiek tāpēc, ka procesā ir uzstādīta konstanta vidējā jauda un, lai to uzturētu nemainīgu, iekārta maina tieši pīķa jaudu. Līdzstrāvas režīms tika pieņemts, kad off_{time} ir 0 s. Otrās paraugu sērijas pirmajos procesos plazma dzirksteļoja, kas bojā mērķi, tāpēc tika samazinātas pīķa jaudas (mainot On_{time} un Off_{time} režīmu laikus). Tā kā bija problēmas uzturēt izvēlētos parametrus, iekārta tika pārbaudīta, un tika atklātas problēmas elektriskajā slēgumā. Šīs problēmas tika novērstas un pēdējie paraugi tika iegūti ar atbilstoši strādājošu iekārtu. Paraugs 1065 tika putināts ar mazu On laiku un lielu Off laiku, kas nozīmē, ka pīķa jauda bija liela. Process ilga tikai 25 minūtes, nevis 30 minūtes, kā pārējiem paraugiem, tieši iekārtas problēmu dēļ. Pārējiem paraugiem tika mainīts On un Off laiks, lai samazinātu dzirksteļošanu. Dc magnetrona izputināšanas laikā plazma nedzirksteļoja.

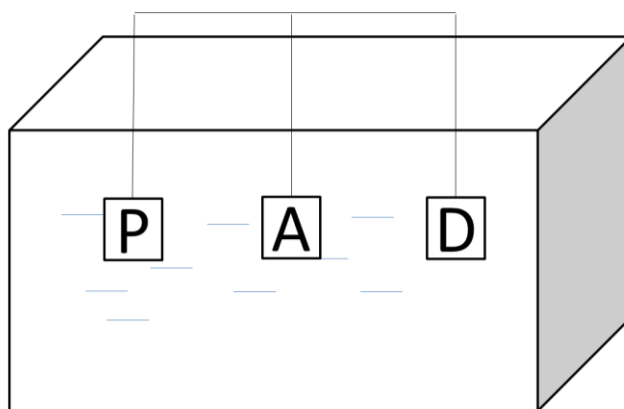
Gāzu plūsmas tika regulētas ar gāzu dozācijas sistēmu. Pārklājumi tika iegūti istabas temperatūrā. Plāno kārtiņu biezumi tika noteikti ar profilometru. No iegūtajiem biezumiem tika izrēķināti putināšanas ātrumi.

3.2. WO₃ elektrochromo kārtiņu pētīšanas iekārta

Eksperimentālās daļas ietvaros tika izveidota un pilnveidota sistēma elektrochromo īpašību pētīšanai. Sākotnēji tika izveidota eksperimentāla sistēma, ar kuras palīdzību varēja uzņemt tikai voltampēru raksturlīknes un pievadīto un aizvadīto lādiņa lielumu, taču elektrochromais efekts tika novērots vizuāli – “kārtiņa iekrāsojas” vai “neiekrašojas”. Kad tika apgūta ciklēšana (sprieguma, stapr elektrodēm, lieluma un virziena maiņa laikā), tika pievienots spektrometrs. Tā kā optisko

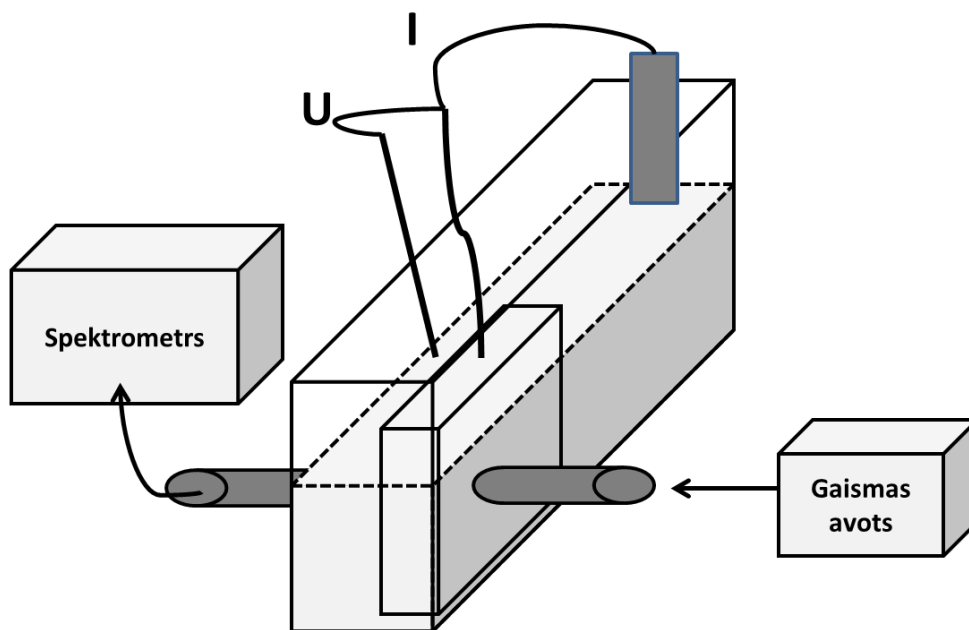
vadu jutība uz vismazākajām ģeometriskajām novirzēm (optiskā starojuma avota novietojums pret spektrometra lēcu) bija liela, sistēma tika pārtaisīta tā, ka optiskie kabeļi tika pieskrūvēti pie korpusa un stiprinājumu vietu caurumi tika izurbti vienā piegājienā, kas nodrošināja to, ka vadi atrodas viens otram pretī. Izveidotā eksperimentālā sistēma tika ielikta kastē, lai eksperimenta rezultātus neietekmētu apkārtējās vides optiskais starojums.

Elektrohromo efektu izraisa, vienlaicīgi pievadot jonus un elektronus plānajai kārtiņai. Šis process tika paveikts ar ciklisko voltometriju (CV), lai izpētītu elektrochromās īpašības WO_3 plānajai elektrochromajai kārtiņai. Šajā darbā elektrolītā tika iegremdēti trīs elektrodi – atskaites jeb references elektrods, pretējais un darba elektrodi. Pievienotais potenciāls starp atskaites un darba elektrodu izraisa jonu kustību elektrolītā, kas savukārt izraisa elektrochromo efektu plānajā kārtiņā. Izveidotā eksperimentālās sistēmas pilnā shēma redzama attēlā 3.3. Ar burtiem P – pretelektrods, A – atskaites elektrods, D – darba elektrods (tiek pievienots volframa oksīda pārklājumam). 3.4. Attēlā parādīta shematiska sistēma, mērījumu iegūšanai.



3.3. att. izveidotā sistēma

Paralēli ciklēšanas procesam tika uzņemti gaismas caurlaidības spektri. Šim nolūkam tika izmantots Ocean Optics HR4000 spektrometrs. Mērīparāti ar analogo-ciparu pārveidotāju tika pieslēgti datoram un ar speciāli izveidotas programmas palīdzību tika veikti un saglabāti mērījumi.



3.4. att. Iekārtas shematisks attēlojums, kur U – uzturamais spriegums starp darba un atskaites elektrodiem, I – strāvas stiprums starp darba un pretelektrodiem.

Programma tika veidota tā, ka sākot strāvas stipruma un sprieguma mērījumu reģistrēšanu, tā automātiski palaida Ocean Optics programmas funkciju saglabāt mērījumus. Tā kā datu uzkrāšana bija jāsinchronizē starp abām programmām, tika izmantota Ocean Optics funkcija, ka ārēja programma var kontrolēt datu reģistrāciju. Diemžēl lai varētu izvēlēties kurus datus reģistrēt, un kurus nē, bija nepieciešama maksas programma, tāpēc tika uzkrāti visi dati un pēc tam atmesti liekie. Izveidotā programma zīmēja voltampēru raksturlīkni un saglabāja datus, taču katram sprieguma un strāvas mērījumam atbilda gaismas intensitātes mērījums spektra diapazonā no 200 nm līdz 1000 nm, tomēr diapazonu ierobežoja optiskie vadi. Optiskie vadi, kurus izmantoju es, bija paredzēti gaismas viļņa garumiem, sākot no 400 nm līdz 900 nm

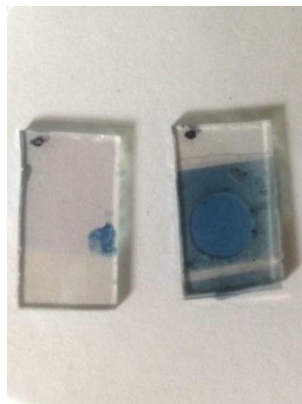
Voltamogramma atklāj reakcijas darba elektrodā jonu un elektronu rekombinēšanās dēļ. Pievadīto un aizvadīto lādiņu var iegūt integrējot Strāvas stiprumu pēc laika:

$$Q = \int Idt$$

Zinot pievadīto un aizvadīto lādiņa lielumu, ja paraugs pilnībā atkrāsojas, iespējams noteikt cik liels lādiņš tiek patērēts neatgriezeniskās reakcijās – tā ir šo divu lielumu (pievadīta un

aizvadītā lādiņa) starpība. Pēc elektroķīmisko mērījumu izdarīšanas vienmēr tika izmērīts parauga virsmas laukums, un visi rezultāti tika pārrēķināti vienībās uz virsmas laukuma vienību.

Elektrohromiem materiāliem elektrodu reakcija rezultējas ar pētāmā materiāla (darba elektrods) krāsas maiņu. Divi paraugi redzami attēlā 3.5., kur viens paraugs ir atkrāsotā stāvoklī, bet otrs iekrāsotā.



3.5. att. Neiekrāsots volframa oksīda pārklājums (kreisā pusē), iekrāsots volframa oksīda pārklājums (labajā pusē)

Pievienotā sprieguma polaritāte nosaka, vai joni un lādiņu balansējošie elektroni tiek ievietoti vai izvilkti. Katodiskie un anodiskie materiāli krāsojas attiecīgi pēc lādiņpievadīšanas un lādiņa aizvadīšanas principa. Tādējādi katodiskie un anodiskie apzīmējumi atsaucas uz polaritāti, kādā materiāls absorbējas. Tā kā WO_3 ir katodisks materiāls, tas krāsojas lādiņus pievadot. Ciklēšanai tika izmantota iekārta, kas attēlota 3.6. attēlā. Ar šo iekārtu bija iespējams mainīt strāvas virzienu, attiecīgi to vai lādiņš tiek pievadīts vai aizvadīts, mainot sprieguma, kas pielikts starp elektrodiem, vērtību gan krāsošanās, gan atkrāsošanās virzienā, kā arī sprieguma izmaiņas ātrumu.

Pirmajos ciklēšanas procesos parauga caurlaidība laikā tika vizuāli novērtēta, bet tikai pēc tam tika pievienoti gaismas avots un spektrometrs. Tā kā pirmajiem paraugiem tika uzstādīts pārāk liels spriegums, to pārklājumi tika sabojāti. Vēl divos no procesiem elektrodiem kontakti nebija kārtīgi nostiprināti, tāpēc iekārta palielināja spriegumu, kā rezultātā lielais strāvas stiprums sabojāja pārklājumus. Kopumā elektrohromās īpašības izdevās izmērīt četriem paraugiem, no kuriem divi bija iegūti līdzstrāvas un divi HiPIMS režīmā.

Tā kā vairāki paraugi tika sabojāti, lai nesabojātu paraugus sākumā spriegums krāsošanās virzienā tika uzstādīts 0,05 V, un pakāpeniski, novērojot plēvīti, spriegums tika palielināts.

Voltampēru raksturlīknes un spektrālie mērījumi tika uzņemtas katrā ciklēšanas procesā, taču šajā darbā ir apkopoti dati četriem paraugiem, kad spriegums krāsošanās virzienā ir 0,3 volti. Spriegums atkrāsošanās virzienā 0,4 V.

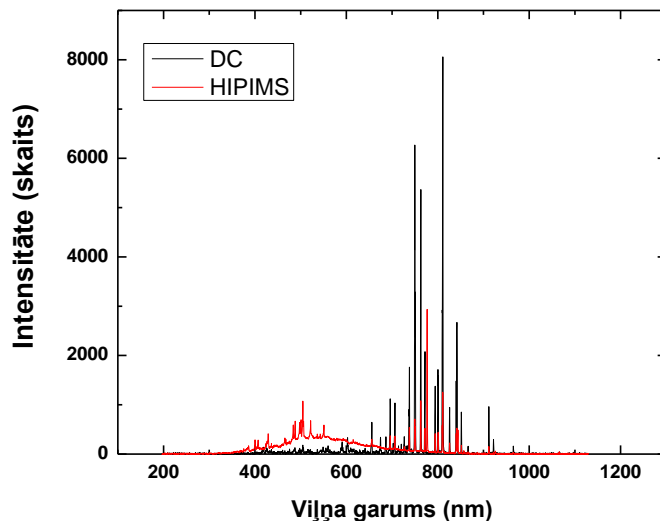


4.3. att. Ciklēšanas iekārta

4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

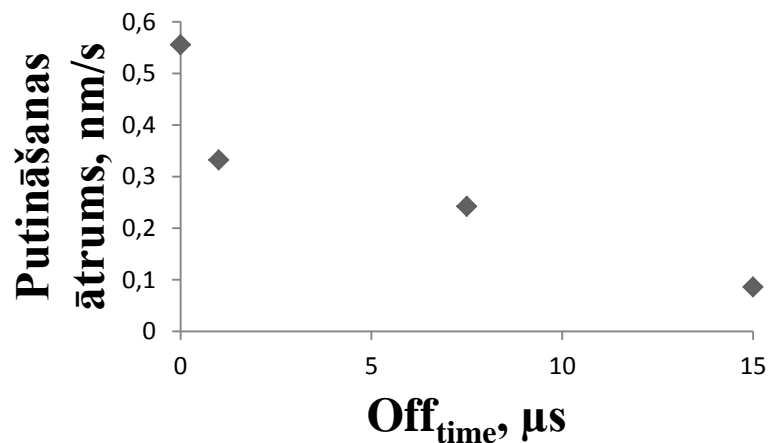
4.1. WO₃ plāno kārtiņu parametri

Sākumā ar plazmas optiskās emisijas spektroskopijas metodi tika uzņemts plazmas spektrs līdzstrāvas režīmā un HiPIMS režīmā, 4.1. attēls. Ar melnu krāsu ir attēlots līdzstrāvas režīms, ar sarkanu – HiPIMS. Var redzēt, ka Argona spektrs (spektra labā daļa) ir daudz intensīvāks līdzstrāvas režīmā, taču volframa spektrs (spektra kreisā daļa) kļūst intensīvāks. Tam nav viennozīmīga skaidrojuma, bet iespējams tas varētu būt saistīts ar mērīšanas metodes īpatnībām.

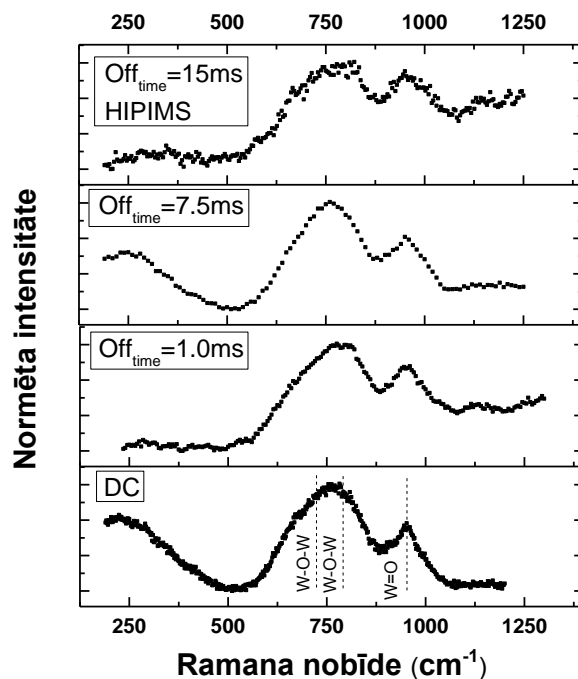


4.1. att. Plazmas optiskās emisijas spektroskopijas mērījums līdzstrāvas (ar melno krāsu) un HiPIMS (ar sarkano krāsu) režīmos.

No pirmās paraugu partijas uzputināšanas parametriem un iegūtajiem biežumiem tika aprēķināti putināšanas ātrumi. Rezultāti attēloti 4.2. attēlā, kā kārtiņas putināšanas ātruma atkarība no off_{ime} . Var redzēt, ka pārejot no līdzstrāvas režīma un HiPIMS režīmu putināšanas ātrums samazinās. Tas bija paredzams, jo arī literatūrā bija atrodams tas, ka pārejot HiPIMS režīmā putināšanas ātrums samazinās.



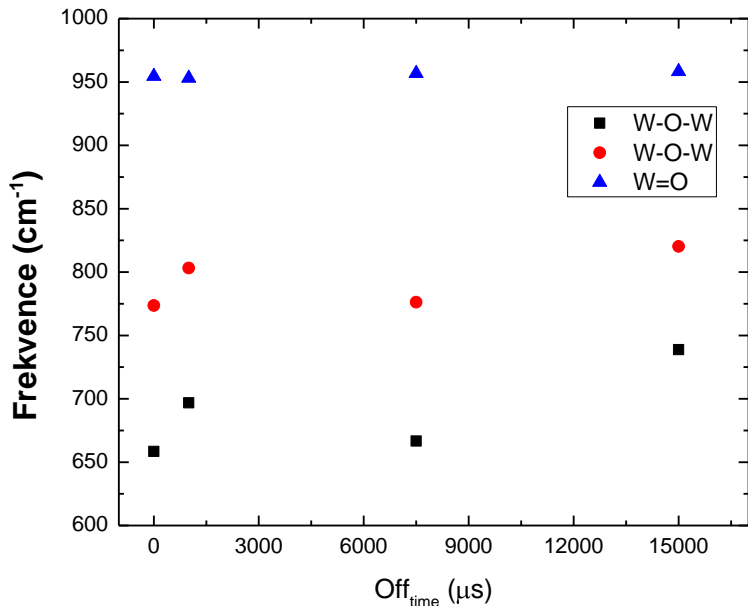
4.2. att. Putināšanas ātruma atkarība no putināšanas parametra off_{time} .



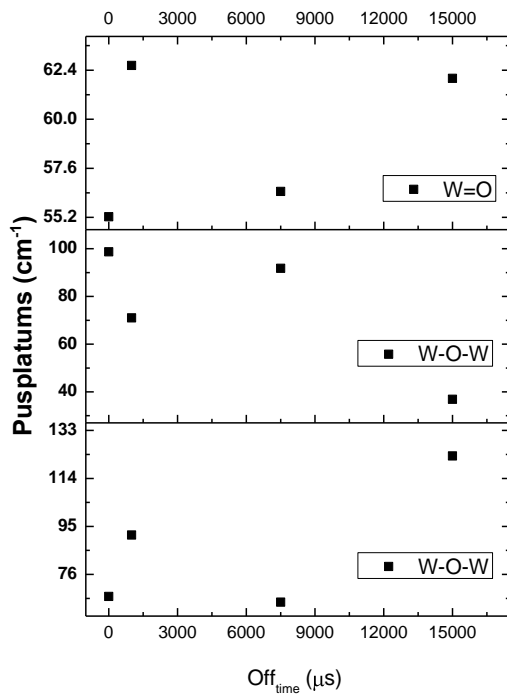
4.3. att. Ramana spektroskopijas mērījumi

4.3. attēlā attēloti Ramana spektroskopijas rezultātu kopsavilkums. Rezultāti apkopoti pēc izputināšanas procesa off_{time} parametra, no augšas uz leju, sākot ar lielāko. Pēc Ramana spektriem var redzēt, ka visos režīmos volframa trioksīdu kārtiņas saglabā amorfu struktūru, saglabājas Ramana aktīvās modas, kas atbilst netiltiņa skābekļa W=O (950cm^{-1}) un tiltiņa skābekļa W-O-W (700cm^{-1} un 780cm^{-1}) svārstībām starp oktaedriem.

Saišu svārstību frekvenču un joslu pusplatumu atkarības no izputināšanas Off_{time} parametra attēlotas attiecīgi 4.4 un 4.5. attēlos. Var redzēt, ka iegūtajām kārtiņām, mainot izputināšanas režīmus, saišu frekvece būtiski nemainās.



4.4 att. Saišu frekvenču atkarība no off_{time} izputināšanas parametra.



4.5. att. Pusplatuma atkarība no off_{time} izputināšanas parametra.

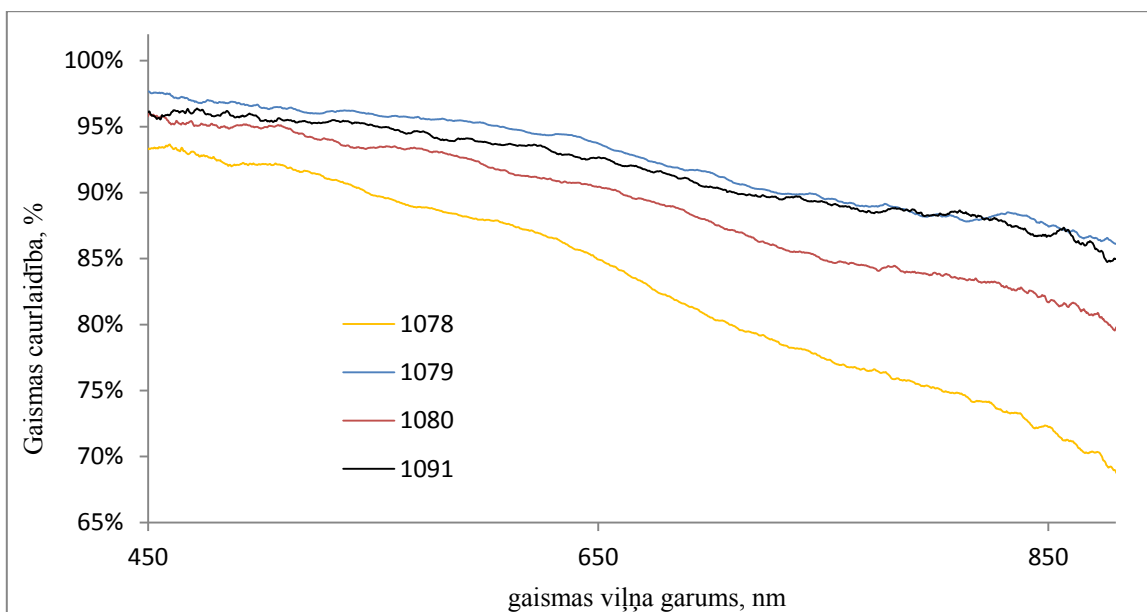
Otrajai paraugu partijai tika iegūtas ciklēšanas voltaogrammas un laikā uzņemti spektri. Kārtnā, kurām tika veikti spektrālie mērījumi, tika izmērīts iekrāsotais laukums, lai varētu visus lielums pārrēķināt uz laukuma vienību. Paraugu laukumu dati apkopoti tabulā 4.1.

4.1. Tabula **Paraugu laukumu aprēķiniem**

parauga nr.	H, cm	L, cm	S, cm ²
1091	1,5	1,04	1,56
1080	1,5	0,69	1,04
1079	1,5	1,20	1,80
1078	1,5	0,74	1,11

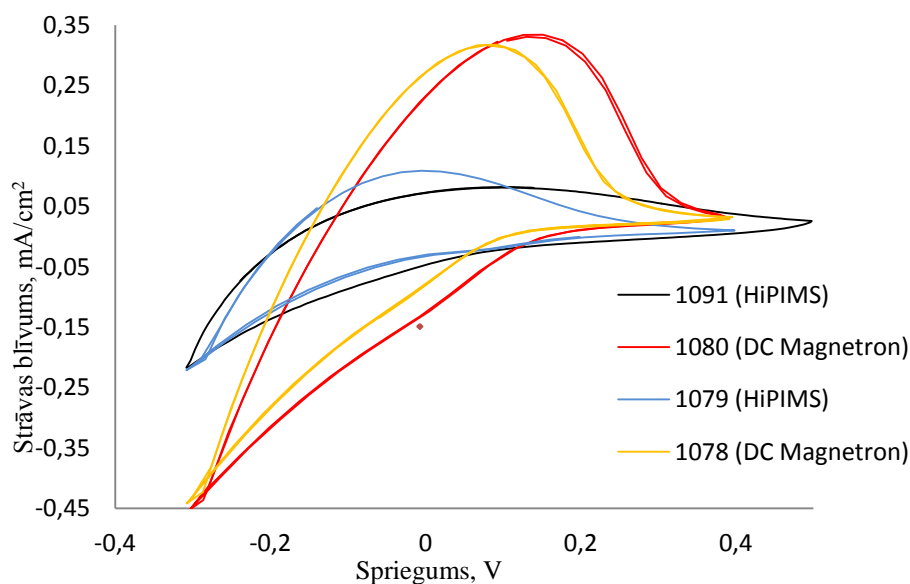
4.2. WO₃ plāno kārtnu elektrochromo īpašību pētījumu rezultāti

Gaismas caurlaidība tika noteikta izdalot cauri izgājušās gaismas intensitātes vērtību maksimāli iekrāsotai volframa trioksīda kārtnai ar intensitātes vērtību pilnībā atkrāsotai volframa trioksīda plēvītei (abos gadījumos paraugs atrodas elektrolītā). Visiem otrās paraugu sērijasmaksimāli iekrāsotu kārtnu gaismas caurlaidības spektri attēloti 4.6. attēlā. Kārtnas iekrāsojās zilganā krāsā, ko var redzēt no attēla 4.6., jo caurlaidība visiem paraugiem izteikti samazinājās tieši sarkanā un infrasarkanā spektra apgabalā, kas nozīmē, ka zilās krāsas apgabalā ir salīdzinoši laba caurlaidība. Ar dzeltenu krāsu ir apzīmēts paraugs nr. 1078, ar zilo krāsu nr. 1079, ar sarkano nr. 1080 un ar melno nr. 1091. Šis krāsu attēlojums saglabājas visā darbā vienāds. Grafīkā var novērot, ka paraugi ar nr. 1078 un 1080 iekrāsojās vairāk, taču paraugi ar nr. 1079 un 1091 iekrāsojas mazāk. Tas varētu būt skaidrojams ar izputināšanas metodes atšķirībām, jo no tabulām 3.3. un 3.4. var redzēt, ka paraugi nr. 1091 un 1079 ir iegūti ar HiPIMS vakuuma izputināšanas metodi, bet 1080 un 1078 – ar līdzstrāvas magnetrona vakuuma izputināšanas metodi. Ir zināms, ka kārtnas, kas ir uzputinātas ar līdzstrāvas magnetrona vakuuma izputināšanas metodi parasti nav tik blīvas kā tās, kuras iegūtas ar HiPIMS. Materiāla porainība varētu veicināt jonu pānesi visā plēves biezumā, kas varētu uzlabot elektrochromās īpašības, kas arī ir novērojams 4.6. grafīkā. Lai šo apgalvojumu pārbaudītu būtu nepieciešams veikt atbilstošo kārtnu blīvuma mērījumus.

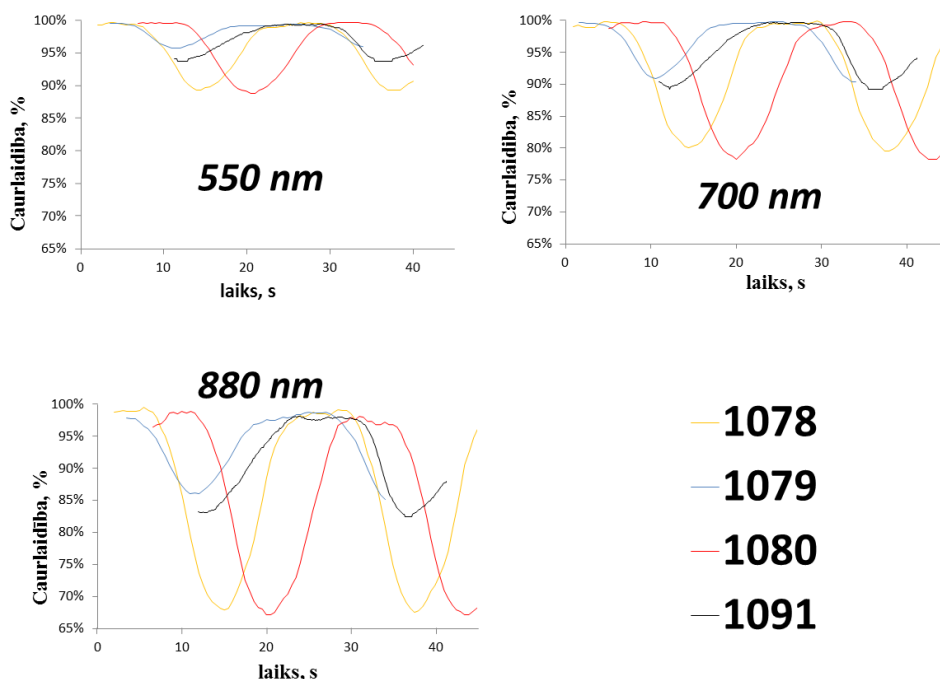


4.6. att. Katra parauga minimāla gaismas caurlaidība pret maksimālo gaismas caurlaidību viļņa garumu diapazonā no 400 nm līdz 950 nm

Iegūto paraugu voltampēru raksturlīknes ir attēlotas 4.7. attēlā. Redzams, ka arī voltampēru raksturlīknes paraugiem, kas iegūti ar HiPIMS metodi ir atšķirīgi no tiem, kas iegūti ar līdzstrāvas magnetrona metodi. Strāvas blīvuma amplitūda ir stipri lielāka kārtiņām, kas veidotas ar līdzstrāvas magnetrona izputināšanas metodi. Voltampēru raksturlīknes forma un strāvas stipruma kinētika arī ir stipri atšķirīga. Sprieguma izmaiņas ātrums tika turēts konstants un vienāds visām kārtiņām, taču strāvas stipruma izmaiņas ātrums ļoti atšķirās.



4.7. att. Voltampēru raksturlīkņu salīdzinājums dažādiem paraugiem.

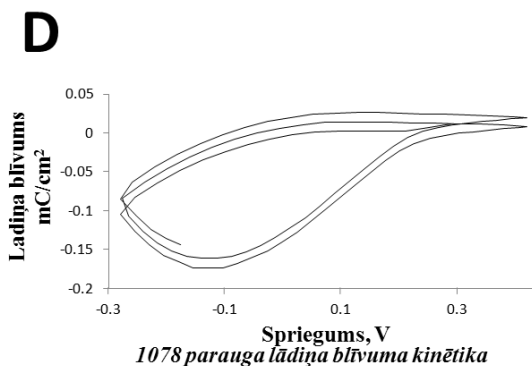
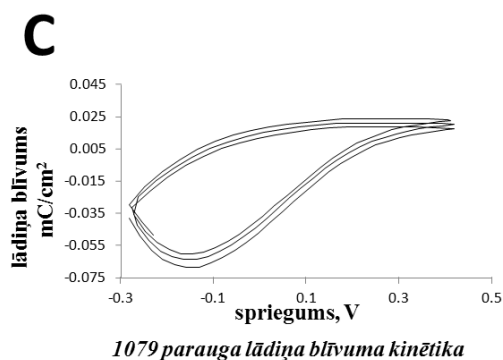
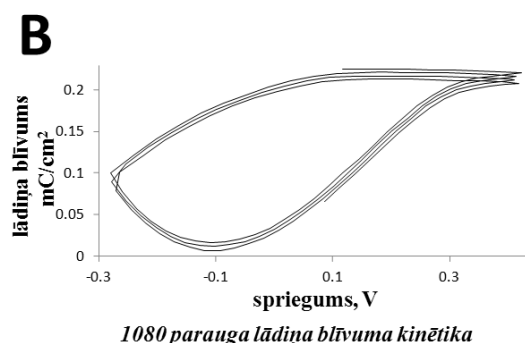
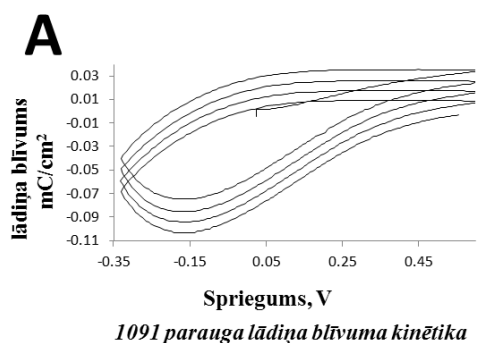


4.8. att. Optiskās caurlaidības dinamika 550 nm, 700 nm un 880 nm viļņa garumiem atkarībā no laika

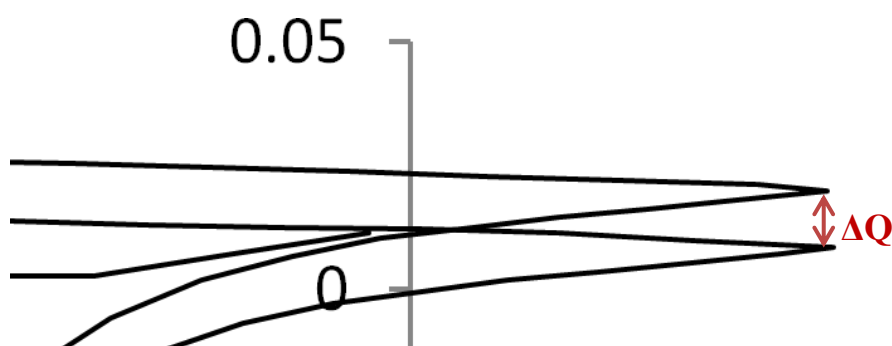
Optiskās caurlaidības izmaiņa laikā dažādiem gaismas viļņa garumiem ir parādīts attēlā 4.8. Katrā grafikā ir attēlotas gaismas caurlaidības svārstības laikā katram paraugam pie tikai viena viļņa garuma. Konkrētie viļņa garumi tika izvēlēti sekojošu iemeslu dēļ:

- 880 nm – šī viļņa garuma caurlaidība svārstījās ar vislielāko amplitūdu;
- 700 nm – šis viļņa garums ir garāko viļņu malā redzamās gaismas spektrā;
- 550 nm – šis viļņa garums atrodas pa vidu redzamās gaismas spektram.

Darbā tika apskatīta pievadītā un aizvadītā lādiņa blīvuma kinemātika. No grafikiem tika noteikts pievadītais un aizvadītais lādiņa blīvums. No šiem lielumiem varēja noteikt nelietderīgo lādiņa blīvumu, jo, ja tiek pievadīts lādiņš un plānā plēvīte iekrāsojas, bet pēc tam aizvadot lādiņu plēvīte atkrāsojas, tad pievadītā un aizvadītā lādiņa starpībai ir kaut kur jāpaliek vai arī laika gaitā jānovēro, ka plānās kārtiņas līdz galam neatkrāsojas. Tā kā netika novērots, ka plānās kārtiņas līdz galam neatkrāsotos, pieņemu, ka šī lādiņu starpība pazūd neatgriezeniskās reakcijās. Attēlā 4.9. parādīta lādiņa blīvuma kinemātika katram paraugam. Attēlā 4.10. ir parādīts piemērs, kā tiek noteikts nelietderīgais lādiņa blīvums.



Paraugam 1091 tiek pievadīti $0,1195 \text{ mC/cm}^2$, bet aizvadīti tiek $0,1093 \text{ mC/cm}^2$, kas nozīmē, ka $0,0102 \text{ mC/cm}^2$ katrā ciklā tiek izlietoti nelietderīgi. Paraugam 1080 Katrā ciklā tiek pievadīti $0,2067 \text{ mC/cm}^2$, taču aizvadīti $0,2050 \text{ mC/cm}^2$, kas nozīmē, ka $0,0017 \text{ mC/cm}^2$ katrā ciklā tiek izmantoti nelietderīgi. Paraugam 1079 katrā ciklā tiek pievadīti $0,07893 \text{ mC/cm}^2$, bet aizvadīti $0,07892 \text{ mC/cm}^2$, kas nozīmē, ka nelietderīgi pievadītais lādiņš ir $0,01 \mu\text{C/cm}^2$. Paraugam 1078 katrā ciklā tika pievadīti $0,18237 \text{ mC/cm}^2$, taču aizvadīti $0,17067 \text{ mC/cm}^2$, kas nozīmē, ka nelietderīgi izmantotais lādiņš ir $0,0117 \text{ mC/cm}^2$.



4.10. att. Piemērs lādiņa blīvuma, kas pazūd neatgriezeniskās reakcijās, noteikšanai, kur ΔQ ir pievadītā un aizvadītā lādiņa starpība.

SECINĀJUMI

- Tika izgatavotas WO_3 plānās kārtiņas HiPIMS (apmēram $0,8\text{A}/\text{cm}^2$ un $0,7\text{ kW}/\text{cm}^2$) un DCMS režīmos.
- Ramana spektru struktūra norāda uz to, ka pārejot no līdzstrāvas režīma uz HiPIMS režīmu volframa trioksīda plānās kārtiņas saglabā savu amorfo struktūtu.
- Mainot kārtiņu iegūšanas metodi no DC režīma uz HiPIMS metodi, Ramana spektri būtiski nemainās. Saglabājas svārstību modas, kuras atbilst valentajām netiltiņa $\text{W}=\text{O}$ (950cm^{-1}) un ķēdes $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ (700 cm^{-1} un 780 cm^{-1}) svārstībām. Tāpat ir novērojama zemo frekvenču (330 cm^{-1}) deformācijas tipa svārstību josla.
- Plānajām kārtiņām, kuras iegūtas DC un HiPIMS režīmos piemīt labas elektrochromās īpašības, tomēr DC režīmā iegūtās kārtiņas krāsojas labāk, ko varētu skaidrot ar WO_3 kārtiņu lielāku porainību salīdzinājumā ar HiPIMS režīmā iegūtajām.
- Turpmākiem pētījumiem būtu nepieciešams salīdzināt iegūto kārtiņu blīvumus, lai apstiprinātu hipotēzi par to, kāpēc paraugi, kas iegūti ar līdzstrāvas magnetrona metodi ir ar labākām elektrochromajām īpašībām nekā tie, kas iegūti ar HiPIMS.
- Nepieciešams veikt iegūto kārtiņu iekrāsošanās reakcijas laika pētījumus, kā arī ilgtermiņa izturību pret ciklēšanu.

AUTORA IEGULDĪJUMS

Autors piedalījās volframa oksīdu plāno kārtiņu iegūšanas procesā ar DCMS un HiPIMS metodēm, veica biezumu mērījumus, literatūras apskatu, izveidoja elektrochromo īpašību pētīšanas sistēmu, un veica ar to elektrochromo īpašību pētījumus un analīzi.

PATEICĪBAS

Jurim Purānam

Robertam Kalendarevam

Ēvaldam Pentjušam

Jevgēņijam Gabrusenokam

Mārtiņam Zubkinam

Kasparam Vilnim

Andrejam Kursītim

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

1. **C.G. Granqvist**, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995.
2. **C.-S. Hsu, C.-K. Lin, C.-C. Chan, C.-C. Chang, C.-Y. Tsay**, Thin Solid Films 494 (2006), 228.
3. **C.G. Granqvist**, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 16 (1990) 291.
4. **P.O. Fanger**, Thermal Comfort: Analysis and Applications in Environmental Engineering, Danish Technical Press, Copenhagen, Denmark, 1970.
5. **A. Azens, C.G. Granqvist**, J. Solid State Electrochem. 7 (2003) 64.
6. **R.D. Clear, V. Inkarojrit, E.S. Lee**, Energy Build. 38 (2006) 758.
7. **A. Magnéli**, Acta Crystallogr. 6 (1953) 495.
8. **S. Balaji, Y. Djaoued, A.-S. Albert, R.Z. Ferguson, R. Brüning**, Chem. Mater. 21 (2009) 1381.
9. **R.R. Kharade, K.R. Patil, P.S. Patil, P.N. Bhosale**, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 1787.
10. **W. Xiao, W. Liu, X. Mao, H. Zhu, D. Wang, J. Mater.** Chem. A 1 (2013) 1261.
11. **J.A. Thornton**, Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239.
12. **T. Nanba, I. Yasui**, J. Solid State Chem. 83 (1989) 304.
13. **K. Ishii, J. Vac. Sci. Technol. A** 7 (1989) 256.
14. **J.A. Thornton**, Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239.
15. **G. Leftheriotis, G. Syrokostas, P. Yianoulis**, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 96 (2012) 86.
16. **Claes G. Granqvist** Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices, Uppsala, Sweden 2014
17. **S.K. Deb**, Novel electrophotographic system, Appl. Opt. Suppl. 3 (1969) 192–195.
18. **S.K. Deb**, Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide, Philos. Mag. 27 (1973) 801–822.
19. **A. Deneuve, P. Gerard, R. Billat**, Principles and operation fanall solid state electrochromic display based on a WO₃ Thin Solid Films 70 (1980) 203–223.
20. **C.M. Lampert**, Electrochromic materials and devices for energy efficient windows, Sol. Energy Mater. 11 (1984) 1–27.
21. **J.S.E.M. Svensson, C.G. Granqvist**, Electrochromic tungsten oxide films for energy efficient windows, Sol. Energy Mater. 11 (1984) 29–34.

22. **J.S.E.M. Svensson, C.G. Granqvist**, Electrochromic coatings for “smart windows”, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng 502 (1984) 30–37.
23. **J.S.E.M. Svensson, C.G. Granqvist**, Electrochromic coatings for “smart windows”, Sol. Energy Mater. 12 (1985) 391–402.
24. P.M.S. Monk, Electrochromism and electrochromic materials for displays, 2001.
25. **Ankesh Kumar Singh, Eluru Sairam, Mankeet Singh, Nitin Aggarwal, Vaibhav Singhal**, Materials for electrochromic devices, 28.
26. **J.A.Palz, D.Campbell-Lendrum, T.Holloway, J.A. Foley**, Impact of regional climate change on human health, Nature 438 (2005) 310–317.
27. **U.S. Census Bureau**, Historical estimates of world population, 2009; [/http://www.census.gov/ipc/www/worldhis.html](http://www.census.gov/ipc/www/worldhis.html).
28. **UNEP**, Buildings and Climate Change: Status, Challenges and Opportunities, United Nations Environment Programme, Paris, France, 2007.
29. **L.R. Glicksman**, Energy efficiency in the built environment, Phys. Today (2008) 35–40.
30. **P. Eichholtz, N. Kok, J.M. Quigley**, Doing well by going good? Green office buildings, Center for the Study of Energy Markets, Berkeley, CA, U.S.A., Working Paper CSEMWP-192(2009); [/http://www.ucei.berkeley.edu/PDF/csemwp192.pdf](http://www.ucei.berkeley.edu/PDF/csemwp192.pdf).
31. **A. Azens, C.G. Granqvist**, Electrochromic smart windows: Energy efficiency and device aspects, J. Solid State Electrochem. 7(2003)64–68.
32. **B. Richter, D. Goldston, G. Crabtree, L. Glicksman, D. Goldstein, D. Greene, D. Kammen, M. Levine, M. Lubell, M. Sawitz, D. Sperling, F. Schlachter, J. Scofield, D. Dawson**, How America can look within to achieve energy security and reduce global warming, Rev. Mod. Phys. 80 (2008) S1–S107
33. **E.S. Lee, S.E. Selkowitz, R.D. Clear, D.L. DiBartolomeo, J.H. Klems, L.L. Fernandes, G.J. Ward, V. Inkarojrit, M. Yazdanian**, Advancement of Electrochromic Windows, California Energy Commission, PIER, 2006 CEC-500-2006-052.
34. **E. Mačevskis, U. Rogulis**, Vakuumpārklājumu tehnoloģija, pieejams: http://www.cfi.lu.lv/fileadmin/user_upload/lu_portal/projekti/cfi/Studentiem/laboratorijas_darbi/Vakuumpaarklaajumu_LD_2010.pdf
35. **J. Platacis**, Elektriskā strāva gāzēs, Holla efekts. No Elektriķa, Rīga 1974, 232-252, 327-334 lpp.
36. **Sputtering Sources** [tiešsaiste]. Pieejams internetā: <http://www.scotech.ltd.uk/sputtering-sources.htm>.

37. **P.J. Kelly, R.D. Arnell**, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56, 2000, 159-172 lpp.
38. **G. Brauer**, Magnetron sputtering – Milestones of 30 years. *Vacuum*, 84, 2010, p. 1354-1359.
39. **A. Anders**, Surface and Coatings Technology 205, 2011, 1-9.
40. **A. P. Ehasarian**, SVC Course 323 - 2012 HIPIMS Conf. Version, 2012.
41. **U. Ambrosy, Huttinger Elektronik**, Intersolar, July, 2009.
42. **K. Sarakonis**, Surface and Coatings Technology 204, 2010, 1661-1684.
43. **A. Hemberg, J.P. Dauchot, R. Snyders, S. Konstantinidis**, Evaporation-assisted high-power impulse magnetron sputtering: The deposition of tungsten oxide as a case study, (2012).
44. **J.V. Grabusenoks, P.D. Cikmach, A.R. Lūsis, J.J. Kleperis, G.M. Ramans**, Electrochromic colour centres in amorphous tungsten trioxide thin films, Riga, 1983.

Maģistra darbs „Augsti jonizētas pulsējošas plazmas magnetrono izputināšanas procesu izstrāde volframa oksīdu plāno kārtiņu iegūšanai” izstrādāts LU Cietvielu fizikas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____ Ansis Ēcis
(Paraksts)

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: LU CFI vad. pētnieks, Dr. h. Phys. Juris Purāns _____ .
(Paraksts, datums)

Recenzents: LU docents, Dr. Phys Ivars Driķis

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā _____ .
(Datums)

Dekāna pilnvarotā persona: _____
(Vārds, uzvārds, paraksts)

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē

(Datums, protokola numurs)

Komisijas sekretārs: _____
(Akadēmiskais amats, zin. grāds, vārds, uzvārds, paraksts)