



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

FUNDAMENTINIŲ MOKSLŲ FAKULTETAS

FIZIKOS KATEDRA

Dainius Bražėnas

**SAULĖS ELEMENTŲ PAVIRŠIAUS IR PAVIRŠINIŲ DANGŲ
KOKYBĖS TYRIMAS SPEKTRINIU ELIPSOMETRU**

**THE INVESTIGATION OF SOLAR CELLS SURFACE AND
SURFACE COATING QUALITY BY SPECTRAL
ELLIPSOMETER**

Baigiamasis magistro darbas

Saulės elementų modulių inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 621J91001

Technologijų studijų kryptis

Vilnius, 2016

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
FUNDAMENTINIŲ MOKSLŲ FAKULTETAS
FIZIKOS KATEDRA

TVIRTINU
Katedros vedėjas

(Parašas)

Artūras Jukna
(Vardas, pavardė)

(Data)

Dainius Bražėnas

**SAULĖS ELEMENTŲ PAVIRŠIAUS IR PAVIRŠINIŲ DANGŲ
KOKYBĖS TYRIMAS SPEKTRINIŲ ELIPSOMETRŲ**

**THE INVESTIGATION OF SOLAR CELLS SURFACE AND
SURFACE COATING QUALITY BY SPECTRAL
ELLIPSOMETER**

Baigiamasis magistro darbas

Saulės elementų ir modulių inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 621J91001
Technologijų studijų kryptis

Vadovas

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

(Parašas)

(Data)

Lietuvių kalbos konsultantas

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

(Parašas)

(Data)

Vilnius, 2016

(Baigiamojo darbo sąžiningumo deklaracijos forma)

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Dainius Bražėnas, 20094437

(Studento vardas ir pavardė, studento pažymėjimo Nr.)

Fundamentinių mokslų fakultetas

(Fakultetas)

Saulės elementų ir modulių inžinerija, SEMIfm-14

(Studijų programa, akademinė grupė)

BAIGIAMOJO DARBO (PROJEKTO)

SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

2016 m. birželio 01 d.

Patvirtinu, kad mano baigiamasis darbas tema „Saulės elementų paviršiaus ir paviršinių dangų kokybės tyrimas spektriniu elipsometru.“ patvirtintas 2014 m. lapkričio 03 d. dekanų potvarkiu Nr. 322fm, yra savarankiškai parašytas. Šiame darbe pateikta medžiaga nėra plagijuota. Tiesiogiai ar netiesiogiai panaudotos kitų šaltinių citatos pažymėtos literatūros nuorodose.

Prenkant ir įvertinant medžiagą bei rengiant baigiamąjį darbą, mane konsultavo mokslininkai ir specialistai: dr. Jovita Damauskaitė, Vaida Buivydienė. Mano darbo vadovas dr. Jovita Damauskaitė.

Kitų asmenų indėlio į parengtą baigiamąjį darbą nėra. Jokių įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs (-usi).

(Parašas)

Dainius Bražėnas

(Vardas ir pavardė)

Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Fundamentinių mokslų fakultetas
Fizikos katedra

ISBN ISSN
Egz. sk.
Data-.....-.....

Antrosios pakopos studijų **Saulės elementų ir modulių inžinerijos** programos magistro baigiamasis darbas

Pavadinimas **Saulės elementų paviršiaus ir paviršinių dangų kokybės tyrimas spektriniu elipsometru.**

Autorius **Dainius Bražėnas**

Vadovas **Jovita Damauskaitė**

Kalba: lietuvių

Anotacija

Baigiamajame magistro darbe aptariamos pačios populiariausios saulės elementų dangos bei jų ypatybės. Išnagrinėti pagrindiniai būdai, kuriais paviršinės dangos yra užnešamos ant saulės elementų. Pateikti pagrindiniai saulės elementų paviršinių dangų tyrimo metodai. Baigiamajame darbe spektriniu elipsometru tiriama skirtingų saulės elementų neatspindinčių dangų pasiskirstymas ant paviršiaus. Išnagrinėjus teorinius ir saulės elementų paviršiaus tyrimo aspektus, pateikiamos baigiamojo darbo išvados.

Darbą sudaro 7 dalys: turinys, įvadas, literatūros apžvalga, darbo metodika, matavimų rezultatai, išvados, literatūros sąrašas. Darbo apimtis – 61 p. teksto be priedų, 27 iliustr., 21 lent., 31 bibliografiniai šaltiniai.

Prasminiai žodžiai: spektrinis elipsometras, neatspindinčios dangos, poliarizuota šviesa, cheminis garų nusodinimas, dangų kokybė.

Vilnius Gediminas Technical University
Faculty of Fundamental Sciences
Department of Physics

ISBN ISSN
Copies No.
Date*

Master Degree Studies **Solar Cell and Modules Engineering** study programme Master Graduation Thesis

Title **The Investigation of Solar Cells Surface and Surface Coating Quality by Spectral Ellipsometer.**

Author **Dainius Bražėnas**

Academic supervisor **Jovita Damauskaitė**

Thesis language: Lithuanian

Annotation

In the master's thesis the most popular solar cells anti-reflective coatings are discussed. All main anti-reflective coating deposition techniques are analysed. The main methods of determining solar cells coating quality are examined as well. With a spectral ellipsometer different solar cells coating thickness scanning is carried out. After analyzing all the theoretical and practical aspects conclusions are developed.

Structure: content table, introduction, literature review, work methodology, measurement results, conclusions and suggestions, references.

Thesis consist of: 61 p. text without appendixes, 27 pictures, 21 tables, 31 bibliographical entries.

Appendixes included.

Keywords: spectral ellipsometer, anti-reflective coating, polarized light, chemical vapor deposition, surface quality.

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
FUNDAMENTINIŲ MOKSLŲ FAKULTETAS
FIZIKOS KATEDRA

Technologijų studijų kryptis

Saulės elementų ir modulių inžinerijos studijų programa,

valstybinis kodas 621J91001

TVIRTINU
Katedros vedėjas

(Parašas)

Artūras Jukna
(Vardas, pavardė)

(Data)

**BAIGIAMOJO MAGISTRO DARBO
UŽDUOTIS**

.....Nr.
Vilnius

Studentui (ei) Dainiui Bražėnui
(Vardas, pavardė)

Baigiamojo darbo tema: Saulės elementų paviršiaus ir paviršinių dangų kokybės tyrimas optiniu elipsometru

.....
patvirtinta 2014 m. lapkričio 3 d. dekanų potvarkiu Nr. 322fm.

Baigiamojo darbo užbaigimo terminas 2016 m. gegužės 20 d.

BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS:

Rašydamas baigiamąjį magistro darbą, studentas turi analizuoti ir spręsti aktualias nagrinėjamos temos problemas. Apžvelgti ir susisteminti mokslinės literatūros šaltiniuose paviršinių dangų kokybės nustatymui naudojamas tyrimo įrangą bei metodikas. Ištirti skirtingų gamintojų tekstūruotus polikristalinius ir monokristalinius saulės elementus spektriniu elipsometru. Pateikti tyrimų rezultatų analizę. Pateikti baigiamojo darbo išvadas, įvardinant svarbiausius rezultatus.

Vadovas
(Parašas)

dr. Jovita Damauskaitė
(Moksl. laipsnis, vardas, pavardė)

Užduotį gavau

.....
(Parašas)
Dainius Bražėnas
(Vardas, pavardė)
.....
(Data)

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
FUNDAMENTINIŲ MOKSLŲ FAKULTETAS
FIZIKOS KATEDRA

PAŽYMA
APIE BAIGIAMĄJĄ MAGISTRO DARBĄ

.....Nr.
Vilnius

Studentas (ė) Dainius Bražėnas
(Vardas, pavardė)

Studento (ės) studijų svertinis įvertinimų vidurkis.....balo.

Baigiamojo darbo tema: Saulės elementų paviršiaus ir paviršinių dangų kokybės tyrimas optiniu elipsometru

Baigiamasis darbas peržiūrėtas ir studentui (ei) Dainiui Bražėnui
leidžiama ginti šį baigiamąjį darbą magistro laipsnio suteikimo komisijoje.

Katedros vedėjas

.....
(Parašas)

prof. dr. Artūras Jukna
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

VADOVO ATSLIEPIMAS
APIE BAIGIAMĄJĄ MAGISTRO DARBĄ
2016 m. birželio 2 d.

Baigiamajame magistro darbe nagrinėjamos paviršinių dangų kokybei tirti problemos. Darbo aktualumas pagrįstas ir problema atskleista, darbo tikslas yra aiškiai apibrėžtas. Nagrinėjama tema magistrantas tinkamai ir nuosekliai pateikė mokslinės literatūros analizę, apžvelgė paviršinių dangų kokybės nustatymui naudojamą įrangą bei metodiką. Magistrantas darbo metodikos skyriuje labai detalai aprašė elipsometrijos metodą, optinį elipsometrą ir pateikė jo matavimo metodiką. Savarankiškai atliko skirtingų gamintojų mėginių matavimus ir jų rezultatų analizę. Suformuluotos mokslinės išvados.

Baigiamasis darbas atitinka nustatytus reikalavimus ir tinkamas viešai ginti. Baigiamąjį magistro darbą siūlau vertinti 8 (gerai).

Vadovas

.....
(Parašas)

dr. Jovita Damauskaitė
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Turinys

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	10
LENTELIŲ SĄRAŠAS	12
ĮVADAS	13
1. Literatūros apžvalga.....	14
1.1 Paviršiaus dangų kokybės nustatymo metodai.....	14
1.1.1 Optinė mikroskopija.....	14
1.1.2 Skenuojanti elektroninė mikroskopija	15
1.1.3 Fokusuotų jonų spindulių mikroskopas	17
1.1.4 Atominės galios mikroskopas	17
1.2 Neatspindinčių paviršių gamybos būdai	18
1.2.1 Cheminis garų nusodinimas (CVD).....	18
1.2.2 Plazminis cheminis garų nusodinimas (PECVD)	20
1.2.3 Fizinis garų nusodinimas (PVD).....	22
1.3 Neatspindinčios dangos	23
1.3.1 Plačiausiai naudojamų neatspindinčių dangų apžvalga	24
1.3.2 Skaidrūs matomoje šviesos spektro dalyje oksidai (TCO)	30
2. METODIKA	37
2.1 Elipsometrija.....	37
2.2 Elipsinės šviesos aprašymo būdai	37

2.4 Elipsometrinių parametrų matavimo principas	39
2.5 Principinė elipsometro schema	42
2.6 Elipsometrų konfigūracijos	43
2.6.1 Nulinis elipsometras.....	43
2.6.2 Besisukančio analizatoriaus elipsometrija	44
2.6.3 Spektroskopinis elipsometras.....	45
2.7 Duomenų analizė	47
2.8 Bandymo įranga	49
2.9 Programinė įranga.....	51
3. SAULĖS ELEMENTŲ PAVIRŠINIŲ DANGŲ MATAVIMO REZULTATAI IR ANALIZĖ	54
3.1 Monokristalinių saulės elementų, padengtų silicio nitrido neatspindinčia danga, tyrimas spektriniu elipsometru	54
3.2 Polikristalinio silicio saulės elemento, padengto silicio nitrido neatspindinčia danga, tyrimas spektriniu elipsometru	58
3.3 Spalvoto silicio nitrido sluoksniu padengto saulės elemento tyrimo rezultatų analizė	61
IŠVADOS	63
LITERATŪRA	65

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

- 1 pav.** Supaprastintas optinio mikroskopo modelis (Schroder, D. K. 2006).
- 2 pav.** SEM schema (Schroder, D. K. 2006).
- 3 pav.** Atominės galios mikroskopo schema (Schroder, D. K. 2006).
- 4 pav.** Plazminio cheminio garų nusodinimo įrenginio schema (Mattox, D.M. 1998)
- 5 pav.** Fizinio garų nusodinimo įrenginio schema (Mattox, D.M. 1998).
- 6 pav.** Atspindžio koeficiento priklausomybė nuo neatspindinčių dangų skaičiaus (Schubert, M. F. *et. al.* 2008).
- 7 pav.** Si_3N_4 dangų spalvų lentelė (HTE labs, 2006).
- 8 pav.** Silicio nitrido lūžio rodiklio priklausomybė nuo Si/N santykio (Liu, B. *et. al.* 2012).
- 9 pav.** ITO dangos pralaidumo ir atspindžio priklausomybė nuo bangos ilgio (Zeng, K.; Zhu, F.; Hu, J.; Shen, L.; Zhang, K.; Gong, H. 2003).
- 10 pav.** Elipsiškai poliarizuotos šviesos parametrai (Rèza, A. 2001).
- 11 pav.** Poliarizuotos šviesos atspindys nuo tiriamos plokštumos (Schroder, D. K. 2006).
- 12 pav.** Principinė elipsometrijos schema.
- 13 pav.** Blokinė elipsometrų konfigūracijos diagrama (Woollam, J. A. 1999).
- 14 pav.** Nulinio elipsometro schema (Schroder, D. K. 2006).
- 15 pav.** Spektrinio elipsometro duomenų analizės struktūrinė schema (Woollam, J. A. 1999).
- 16 pav.** Spektrinio elipsometro matricinė forma.

17 pav. (a) Šviesos atspindys nuo medžiagos, (b) atspindys nuo medžiagos, padengtos plona plėvele (Woollam, J. A. 1999).

18 pav. Optinio SENTECH elipsometro SE 850 blokinė schema.

19 pav. „SpectraRay/III“ programinės įrangos sąsaja.

20 pav. Silicio nitrido (Si_3N_4) sluoksniu padengtos plokštelės kokybės kartografinis žemėlapis vaizdas.

21 pav. Tiriamų saulės elemento vietų vaizdas.

22 pav. Kompanijos „Solar world“ monokristalinio silicio saulės elemento, padengto Si_3N_4 sluoksniu, Ψ ir Δ parametrų priklausomybė nuo bangos ilgio.

23 pav. „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ monokristalinės saulės elemento Ψ ir Δ parametrų priklausomybė nuo bangos ilgio.

24 pav. „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ tiriamas polikristalinis saulės elementas.

25 pav. „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ polikristalinio saulės elemento, padengto Si_3N_4 sluoksniu, Ψ ir Δ parametrų priklausomybė nuo bangos ilgio.

26 pav. „Shandong Linuo Photovoltaic Hi-Tech“ kompanijos tirta žalios spalvos polikristalinio saulės elemento Ψ ir Δ parametrų priklausomybė nuo bangos ilgio.

27 pav. „Shandong Linuo Photovoltaic Hi-Tech“ žalsvai gelsvos spalvos saulės elemento atvaizdas.

LENTELIŲ SĄRAŠAS

- 1.1 lentelė.** CVD privalumai ir trūkumai
- 1.2 lentelė.** PECVD privalumai ir trūkumai
- 1.3 lentelė.** Fizinio garų nusodinimo metodo trūkumai ir privalumai
- 1.4 lentelė.** Silicio (IV) oksido charakteristikos (Pierson, O. H. 1999)
- 1.5 lentelė.** Silicio (IV) nitrido charakteristikos (Pierson, O. H. 1999)
- 1.6 lentelė.** Pagrindinės aliuminio oksido charakteristikos (Pierson, O. H. 1999)
- 1.7 lentelė.** Dažniausiai naudojamos matomoje spektro dalyje medžiagos skaidriems oksidams gaminti (Minami, T. 2007)
- 1.8 lentelė.** Indžiu legiruoto alavo oksido pagrindinės charakteristikos (Zeng, K.; Zhu, F.; Hu, J.; Shen, L.; Zhang, K.; Gong, H.2003)
- 1.9 lentelė.** Cinko oksido pagrindinės charakteristikos (Delahoy, A. 2011)
- 1.10 lentelė.** Niobiu legiruoto alavo oksido pagrindinės charakteristikos (Zeng, K. *et al.* 2003)
- 1.11 lentelė.** Alavo oksido charakteristikos (Pierson, O. H. 1990)
- 2.1 lentelė.** Elipsometrijos metodo trūkumai ir privalumai (Woollam, J. A. 1999)
- 2.2 lentelė.** Spektroskopinės elipsometrijos savybės (Woollam, J. A. 1999)
- 3.1 lentelė.** Matuoto „Solar world“ monokristalinio elemento parametrai
- 3.2 lentelė.** „Solar world“ saulės elemento matavimo rezultatai
- 3.3 lentelė.** „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ monokristalinio saulės elemento parametrai
- 3.4 lentelė.** „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ monokristalinio saulės elemento matavimų rezultatai
- 3.5 lentelė.** „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ polikristalinio saulės elemento parametrai
- 3.6 lentelė.** „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ polikristalinio saulės elemento matavimų rezultatai
- 3.7 lentelė.** „Shandong Linuo Photovoltaic Hi-Tech“ kompanijos saulės elemento parametrai
- 3.8 lentelė.** „Shandong Linuo Photovoltaic Hi-Tech“ kompanijos saulės elemento matavimų rezultatai

IVADAS

Švarios energijos paklausa pasaulyje vis didėja, todėl saulės energetika pastaraisiais metais sulaukia labai daug dėmesio.

Šiandien ypač daug dėmesio skiriama optinių dangų, skirtų optinių prietaisų elementų paviršiams skaidrinti, technologijoms kurti ir dangų kokybei gerinti. Optinės dangos yra šviesos nesugėriamos dielektrinės plėvelės, kurių storis lygus ar mažesnis nei šviesos bangos ilgis ir kurių veikimas pagrįstas šviesos interferencija. Dabartiniais saulės elementams gaminti naudojamos indžio legiruoto alavo oksido (ITO), silicio oksido (SiO_2), alavo oksido (SnO_2), silicio nitrido (Si_3N_4) ir kitų medžiagų neatspindinčios dangos. Šios dangos leidžia padidinti saulės elementų efektyvumą, sumažinti jų atspindžio koeficientą ir pagerinti šviesos sugertį.

Populiariausias metodas tokių dangų kokybei tirti yra spektrinė elipsometrija. Šiuolaikinės elipsometrijos metodai suteikia galimybę neardant medžiagos ištirti optinius spektrus ir taip gauti informacijos apie mikrostruktūrą bei optinių ypatumų kilmę. Elipsometriniais matavimams atlikti naudojami įvairių konstrukcijų elipsometrai.

Tyrimo objektas

Vienas svarbiausių tikslų gaminant saulės elementus yra jų efektyvumo gerinimas. Tai galima pasiekti naudojant įvairias plono sluoksnio dangas ir tekstūruojant paviršių. Magistro darbo objektas – saulės elementų paviršiaus dangų kokybės tyrimas.

Darbo tikslas – ištirti saulės elementų paviršiaus dangų kokybę optiniu elipsometru.

Darbo uždaviniai

1. Apžvelgti literatūroje dažniausiai minimas paviršiaus dangas, naudojamas saulės elementams gaminti.
2. Aptarti pagrindines saulės elementų neatspindinčių dangų sluoksnio auginimo technologijas.
3. Atlikti eksperimentinius tyrimus naudojant spektrinį elipsometrą.
4. Ištirti skirtingų gamintojų paviršiaus dangų kokybę.

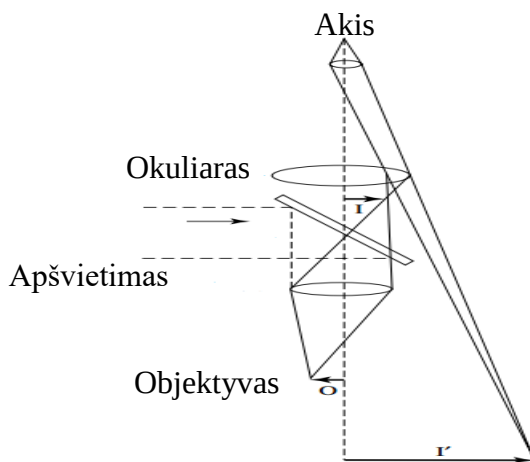
1. Literatūros apžvalga

1.1 Paviršiaus dangų kokybės nustatymo metodai

Sukurta ir plačiai naudojama daug analitinių metodų, skirtų saulės elementų paviršiaus savybėms nustatyti. Didelį jų skaičių lemia tai, kad kiekvienas tyrimo metodas suteikia specifinių duomenų. Todėl norint išsamiai aprašyti bandinį turi būti naudojami įvairūs tyrimo metodai. Dauguma jų remiasi tuo pačiu principu: krintantysis fotonų ar krūvininkų pluoštas veikia bandinį ir sukuria įvairaus tipo signalus. Dalis tų signalų surenkami ir išanalizuojami. Taip gaunama informacija apie tiriamo bandinio savybes (Brandon, D.G.; Kaplan, W.D. 2008).

1.1.1 Optinė mikroskopija

Optinė mikroskopija yra viena universaliausių priemonių puslaidininkiams prietaisams tirti. Daugybę šių prietaisų savybių galima ištirti naudojant optinį mikroskopą. Pagrindinės optinio mikroskopo dalys pažymėtos 1 paveiksle.



1 pav. Supaprastintas optinio mikroskopo modelis (Schroder, D. K. 2006).

Jo optinės dalys (okuliaras ir objektyvas) pavaizduotos kaip paprasti lęšiai. Moderniuose mikroskopuose šie elementai susideda iš šešių ar net daugiau lęšių junginių.

Tiriant mažesnius paviršius pasitelkiama elektronų pluošto mikroskopija (angl. *electron beam microscope*). Šiuo metodu galima ištirti paviršių trūkumus, užterštumą, mikroįtrūkius ar tiesiog susipažinti su bandiniu ir pasižymėti tai, kas vėliau gali padėti lengviau ištirti mėginį taikant

kitus metodus. Mėginio nereikia kaip nors specifiškai paruošti. Analizę galima atlikti, jeigu yra uždėtas optiškai skaidrus sluoksnis.

Stebimas objektas O dedamas prieš objektyvą šiek tiek didesniame nuotolyje negu yra objektyvo židiny. Tuomet už objektyvo gaunamas padidintas atvaizdas I . Šis atvaizdas stebimas pro okuliarą. Okuliaras dedamas taip, kad atvaizdas I būtų tarp okuliaro ir jo židinio. Pro okuliarą matyti padidintas menamas apverstas objekto atvaizdas I' .

Tačiau jis nenaudingas tuo atveju, kai tiriamų paviršių dydis tampa mažesnis negu $0,5 \mu\text{m}$. Taip yra todėl, kad bandinio apžiūrai naudojami regimosios šviesos spinduliai, kurių bangos ilgis sudaro $380\text{--}760 \text{ nm}$. Naudojant tokio bangos ilgio spindulius dėl fundamentalių apribojimų maksimalus optinio mikroskopo didinimas siekia 750 kartų.

1.1.2 Skenuojanti elektroninė mikroskopija

Siekiant peržengti optinės mikroskopijos apribojimus buvo išplėtotą elektroninę mikroskopiją, leidžianti analizuoti kur kas mažesnio dydžio bandinius su maksimalia skyra, artima vienam atomui. Ilgą laiką elektroninės mikroskopijos paskirtis buvo gauti daug kartų padidintą labai mažos tyrinėjimo paviršiaus srities vaizdą. Pats metodas naudotas vien laidžių puslaidininkinių paviršių ir pjūvių struktūros ir morfologijos tyrimams, o dielektrinių medžiagų analizė galėjo būti atliekama tik specialiai paruošus bandinius (Reimer, L. 2000). Tačiau technologijos tobulėjo ir šiandien elektroninė mikroskopija yra suvokiama ne kaip vienas metodas, bet kaip skirtingų metodų visuma, kuri suteikia unikalias galimybes analizuoti įvairiausių bandinių struktūrą, topologiją, morfologiją ir sudėtį.

Elektroninio mikroskopo veikimo principas visų pirma pagrįstas elektrono, kaip dalelės-bangos, dualumu. Elektrono bangos-dalelės dualumą 1924 metais apibūdino de Broglie. Pagal jį visa judanti materija gali būti apibrėžta kaip banga, kurios ilgis λ su judesio kiekio momentu susijęs kaip:

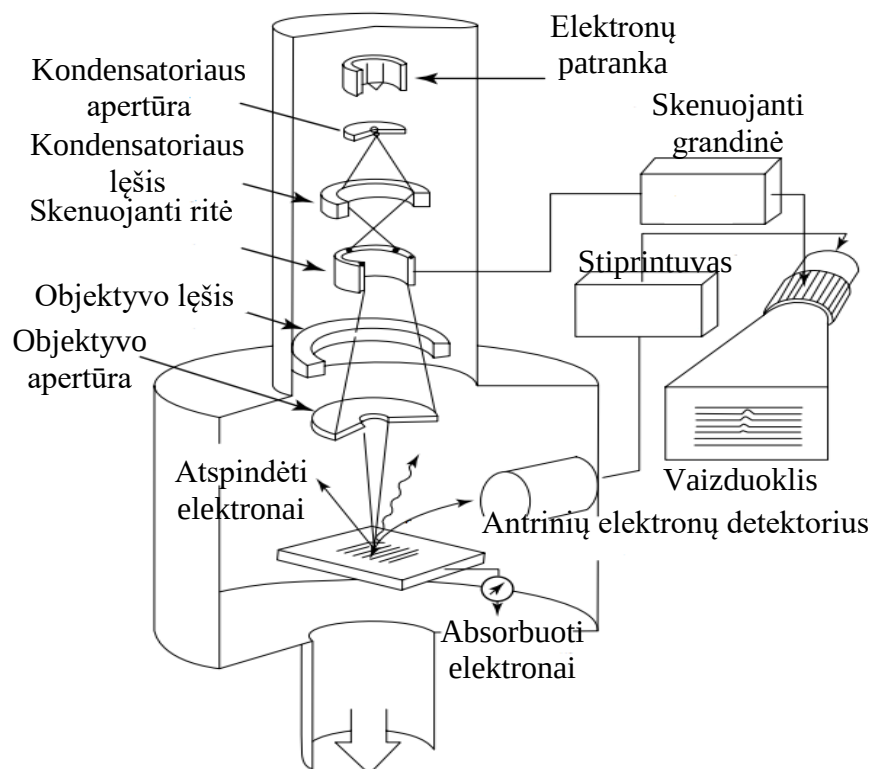
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} = \frac{1,22}{\sqrt{V}} \text{ nm}; \quad (1.1)$$

čia: h – Planko konstanta;

m – masė;

v – greitis.

Tai yra kartinis elektroninės mikroskopijos sąryšis, nes parodo, kad įgreitinti elektronai elgiasi ne tik kaip dalelės, bet ir kaip bangos. 2 paveiksle pateikta skenuojančio mikroskopo schema.



2 pav. SEM schema (Schroder, D. K. 2006).

Visą elektroninę mikroskopiją galima skirstyti į dvi grupes: 1) skenuojantis elektroninis mikroskopas, kuriuo registruojami nuo bandinio paviršiaus atsispindėję ar išmušti elektronai (SEM); 2) pralaidumo elektroninė mikroskopija, kurios metu matuojami pro bandinį kiaurai praėję elektronai (TEM). Tipinės SEM elektronų įgreitinimo įtampos yra 0,5–30 kV, tuo tarpu TEM elektronų įgreitinimo įtampų tipinės vertės yra 60–300 kV. Pasinaudojus 1.1 formule nesunku apskaičiuoti, kad 0,5 kV įtampa įgreitinto elektrono de Broglie bangos ilgis yra apytiksliai lygus 0,55 Å, 30 kV–apie 0,07 Å, 60 kV–0,05 Å, 300 kV–0,02 Å. Naudojant tokio bangos ilgio spinduliuotę įmanoma pasiekti tūkstančius kartų didesnius didinimus nei paprastu optiniu mikroskopu.

Elektronų patrankoje yra volframo siūlas, per kurį yra leidžiama elektros srovė, ko pasekoje pakyla siūlo temperatūra ir ima vykti termojoninė elektronų emisija. Emituoti elektronai yra pagreitinami iki norimos energijos. Toliau elektromagnetinių lęšių pagalba vyksta elektronų pluošto formavimas. Pirmasis lęšis suspaudžia įgreitintų elektronų pluoštą. Sekantis lęšis jį sulygiagretina. Toliau seka skenuojantis lęšis, kuris pro jį praeinantį elektronų pluoštą užlenkia įvairiais kampais (Schroder, D. K. 2006). Taip realizuojamas bandinio paviršiaus skenavimas. Elektronų pluoštui kritus į paviršių įvyksta sąveika su medžiaga, generuojami skirtingų energijų elektronai ir rentgeno spinduliai. Tuo pat metu kiekviename taške detektoriumi yra matuojami iš to taško išlėkę elektronai.

1.1.3 Fokusuotų jonų spindulių mikroskopas

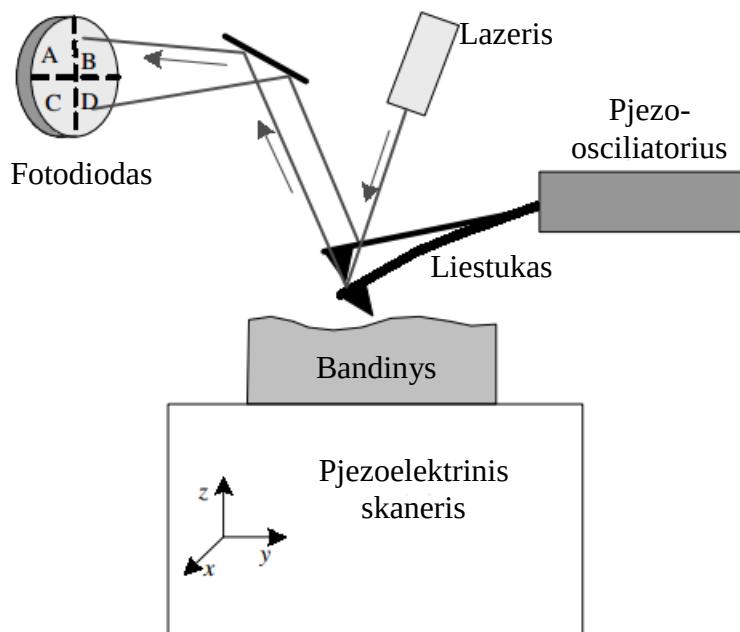
Fokusuotų jonų mikroskopija (angl. *Focused ion beam microscopy* (FIB)) pagal savo veikimo principą yra labai panaši į skenuojančią elektroninę mikroskopiją, tik jos atveju yra naudojama smulkiai sufokusuotas galio jonų spindulys, kurio diametras yra apie 10 nm ir modifikuota lęšių sistema. Apšvietus bandinį galio jonų spinduliu jame yra išgraužiama skylė nepaveikiant aplinkinio paviršiaus. Ši skylė vėliau gali būti tiksliai surasta ir ištirta. Kadangi dauguma FIB mikroskopų turi dujų įpurškimo sistemą, šie prietaisai taip pat gali būti naudojami kitokių cheminių savybių medžiagoms užnešti ant paviršiaus.

Visos prieš tai išvardintos savybės paverčia FIB mikroskopiją labai populiariu tyrimo metodu. Šie instrumentai plačiai naudojami defektų tyrimams ir yra labai svarbūs paruošiant paviršius, kurie vėliau bus tiriami skenuojančiu elektroniniu mikroskopu.

1.1.4 Atominės galios mikroskopas

Atominės galios mikroskopas pirmą kartą buvo pristatytas 1986 metais, tačiau tik 1993-iaisiais įrodyta, kad šis įrenginys leidžia pasiekti atomines rezoliucijas. Laikui bėgant jis tapo puikiu instrumentu, galinčiu suteikti naujų įžvalgų paviršiaus mokslui (Schroder, D. K. 2006). Atominės galios mikroskopas matuoja jėgą tarp liestuko ir bandinio. Ši jėga priklauso nuo bandinio savybių, atstumo tarp liestuko ir bandinio bei bandinio paviršiaus užterštumo. Šis tyrimo metodas yra plačiai naudojamas paviršiaus mokslų, technologijų, biologinės elektrochemijos srityje.

Prietaiso veikimo principas pavaizduotas 3 paveiksle. Įrenginį sudaro liestukas, ant kurio galo yra uždėtas smailus antgalis.



3 pav. Atominės galios mikroskopo schema (Schroder, D. K. 2006).

Liestukas dažniausiai gaminamas iš silicio, silicio oksido ar silicio nitrido. Aštrus liestuko antgalis nukreipiamas į tiriamąją medžiagą labai mažu atstumu ir nepertraukiamo kontakto metu nuskenuoja visą paviršių. Liestuko judesius fiksuoja lazeris ir fotodiodas, suskirstytas į keturis segmentus. Nuo liestuko atsispindėjęs lazerio spindulys fiksuojamas vienu iš keturių fotodiodo segmentų. Vertikalūs judesiai fiksuojami $z = (A + C) - (B + D)$, o horizontalūs - $x = (A + B) - (C + D)$. Gauti duomenys apdorojami ir vėliau naudojami medžiagos paviršiaus žemėlapiui kurti, taip pat - sluoksnių paviršiaus morfologijos tyrimams aprašyti, paviršiaus šiurkštumui ir plotui įvertinti.

1.2 Neatspindinčių paviršių gamybos būdai

1.2.1 Cheminis garų nusodinimas (CVD)

Cheminis garų nusodinimas (angl. *chemical vapor deposition*, CVD) yra palyginti brandi technologija, plačiai naudojama įvairios paskirties ploniems sluoksniams gauti. Šiuo metodu

galima suformuoti bet kokios struktūros dangas. 1970 metais cheminio garų nusodinimo technologija sulaukė stulbinamos sėkmės ir buvo pradėta taikyti gaminant puslaidininkių bei apsauginių grandinių dangas. Tai lemė tolesnę CVD technologijos plėtrą į kitas sritis, tokias kaip keraminių pluoštų, turbinų menčių ir didelio naudingumo koeficiento saulės elementų gamybą (Choy, K. L. 2003).

CVD gamybos principas – maždaug aplinkos temperatūros pirminės dujos yra tiekiamos į reakcijos kamerą. Kai jos patenka į kamerą, liečiasi su įkaitusiu pagrindu ir reaguoja arba suyra suformuodamos kietą fazę, kuri nusėda ant pagrindo paviršiaus.

1.1 lentelė. CVD privalumai ir trūkumai (Agrawal, C. M. *et. al.* 2014)

Privalumai	Trūkumai
• Galimybė gaminti didelio tankumo ir grynumo dangas. • Pagaminti sluoksniai yra tolygūs ir kibūs. • Galima dengti sudėtingų formų gaminius. • Galimybė kontroliuoti kristalo struktūrą, paviršiaus morfologiją keičiant CVD proceso parametrus. • Lengvai kontroliuojamas dengimo storis.	• Proceso metu naudojamos degios, toksiškos suspaustos dujos turi būti neutralizuotos. • Sudėtinga pagaminti daugiasluoksnes dangas.

Visi CVD metodo privalumai ir trūkumai pateikti 1.1 lentelėje. Verta pabrėžti, kad pagrindinis šio metodo trūkumas yra tai, jog tinkamiausia temperatūra dengiant medžiagas šiuo metodu turi viršyti 600°C , o tokioje temperatūroje ne visos medžiagos išlieka termiškai stabilios.

Universalios cheminio garų nusodinimo įrangos nėra. Kiekviena CVD mašina individualiai pritaikoma kiekvienam dangos tipui. Tačiau bendruoju atveju visos mašinos susideda iš trijų pagrindinių komponentų (Pierson, O. H. *et al.* 1999):

1. Cheminio garų tiekimo sistemos;
2. Cheminio garų dengimo reaktoriaus;
3. Dujų nuotėkio valdymo sistemos.

Egzistuoja daug CVD gamybos metodų. Literatūroje pateikiamas toks jų klasifikavimas:

Pagal slėgį:

1. atmosferinio slėgio;
2. žemo slėgio;
3. itin didelio vakuumo.

Pagal aktyvumą:

1. termiškai;
2. plazmiškai;
3. fotonų aktyvuojamos.

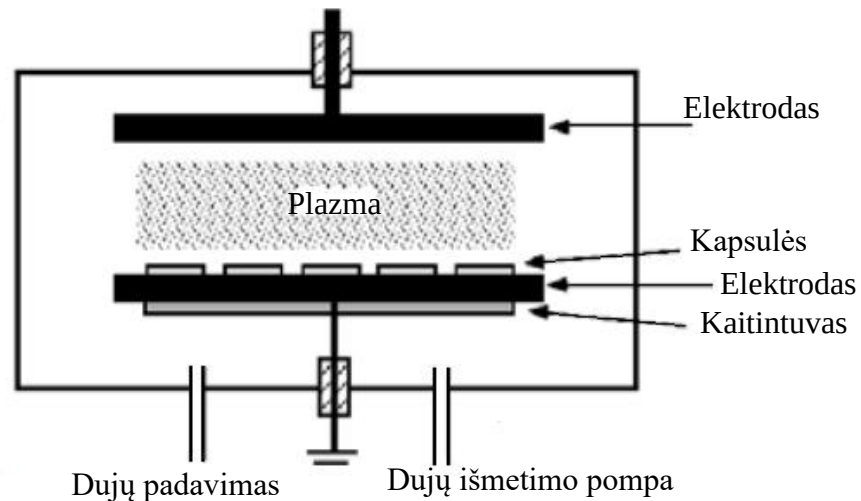
Pagal garų fizines savybes:

1. aerozolių;
2. tiesioginio skysčių įpurškimo (Pierson, O. H. 1999).

1.2.2 Plazminis cheminis garų nusodinimas (PECVD)

Plazminis cheminis garų nusodinimas (angl. *plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD) yra toks gamybos metodas, kurį taikant ant pagrindo formuojama plona kieta plėvelė. Tuo metu vyksta reakcija tarp garų fazės cheminių medžiagų, nes jų sudėtyje yra reikalingų sudedamųjų dalių. Reaguojančios dujos aktyvinamos plazmos energija. Joms reaguojant su pagrindu, kurio temperatūra kontroliuojama, suformuojama plona plėvelė (Amrani, A. 2008).

Plazminis garų nusodinimas – tai pagerinta cheminio garų nusodinimo forma. Pagrindinis plazminio cheminio ir cheminio garų nusodinimo skirtumas yra tas, kad taikant pastarąjį metodą naudojama aukštesnė temperatūra. Šis metodas sėkmingai naudojamas SiO_2 , Si_3N_4 (Si_xN_y), $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ir amorfiniams Si sluoksniams sudaryti esant ne aukštesnei kaip 350°C temperatūrai (Curley, R. 2015).



4 pav. Plazminio cheminio garų nusodinimo įrenginio schema (Mattox, D.M. 1998).

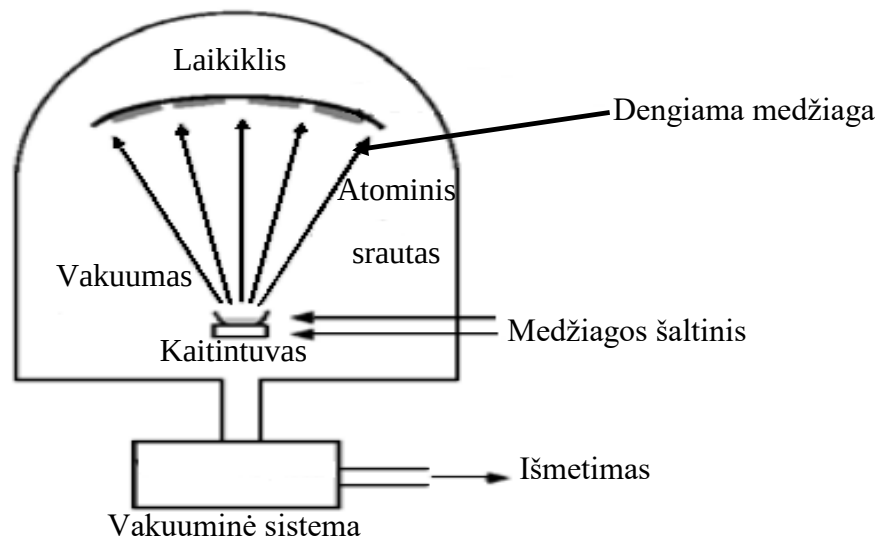
1.2 lentelė. PECVD privalumai ir trūkumai (Agrawal, C. M. *et. al.* 2014)

Privalumai	Trūkumai
• Žema proceso temperatūra. • Maža tikimybė įskilti padengtam paviršiui. • Geros padengtų paviršių dielektrinės savybės. • Didelis nusėdimo greitis. • Procesas mažiau priklauso nuo temperatūros.	• Toksiški šalutiniai produktai. • Didelė įrangos kaina.

Naudojant plazma aktyvintą nusodinimą, sudaroma plazma ir sluoksniai nusodinami iš jos. Plazma skirstoma į dvi grupes: šaltąją (dar vadinamą netermine plazma) ir terminę. Terminėje plazmoje elektronai ir dalelės dujų srityje yra tos pačios temperatūros. Šaltos plazmos atveju elektronai turi daug didesnę temperatūrą negu neutralios dalelės ar jonai, ir tai leidžia padidinti sluoksnio nusodinimo greitį, sumažinti proceso temperatūrą.

1.2.3 Fizinis garų nusodinimas (PVD)

Fizinis garų nusodinimas (angl. *physical vapor deposition*, PVD) yra padengimo procesas. Jo metu kietą arba skystą medžiagą išgarinama atomų ir molekulių pavidalu, garų forma perkeliama per vakuuminę ar žemo slėgio dujinę terpę ant paviršiaus ir čia nusodinama (Mattox, D.M. 1998). PVD metodas dažniausiai naudojamas dangoms, kurių storis yra nuo kelių iki tūkstančio nanometrų, formuoti.



5 pav. Fizinio garų nusodinimo įrenginio schema (Mattox, D.M. 1998).

Pagrindiniai PVD technologiniai metodai:

1. vakuuminis garinimas;
2. purškiamasis nusodinimas;
3. jonų plantacijos.

Šį procesą sudaro trys esminiai etapai. Pirmasis jų - išgarinimas. Šiuo etapu medžiagą, kuri turi būti išgarinta, veikia didelės energijos šaltinis. Taip nuo medžiagos atplėšiami atomai ir jonai. Kitas etapas - medžiagos transportavimas. Jo metu išgarintos molekulės ir jonai juda link medžiagos, ant kurios bus formuojamas sluoksnis. Paskutinis proceso etapas yra nusodinimas - sudaromas dangos sluoksnis ant medžiagos. 1.3 lentelėje pateikti visi šio metodo trūkumai ir privalumai

1.3 lentelė. Fizinio garų nusodinimo metodo trūkumai ir privalumai (Agrawal, C. M. *et. al.* 2014)

Privalumai	Trūkumai
• Paprastas dangos storio reguliavimas. • Gali būti naudojamos ir neorganinės, ir organinės medžiagos. • Šis technologinis procesas mažiau kenkia aplinkai.	• Proceso metu išsiskiria daug šilumos, todėl reikia tinkamos aušinimo sistemos. • Dangų nusodinimas paprastai vyksta ganėtinai lėtai.

Šis dangos padengimas procesas pasižymi tuom, kad naudojant jį lengva kontroliuoti dangos storį. Jis reguliuojamas tiesiog išjungus kaitinimo elementą. Taip pat šio proceso metu į aplinką neišleidžiama mažiau kenksmingų produktų. Tačiau šis procesas trunka lėtai ir reikalauja tinkamos aušinimo sistemos.

1.3 Neatspindinčios dangos

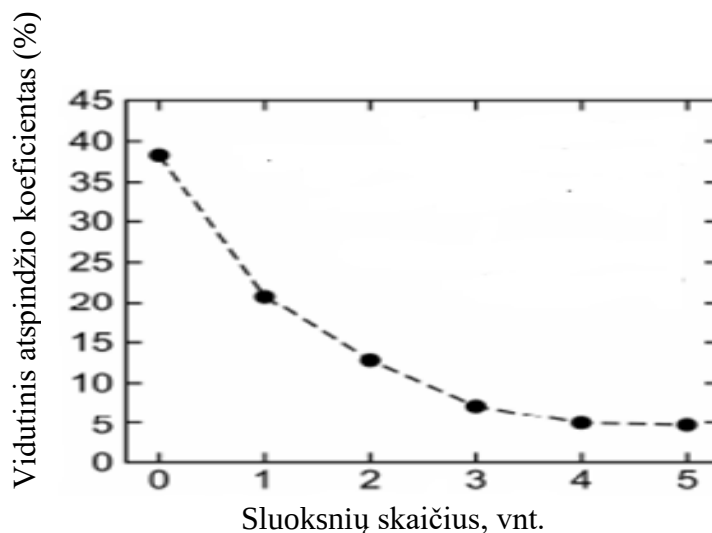
Pati paprasčiausia neatspindinčios dangos konfigūracija yra vienasluoksnė. Tokiai dangai dažniausiai naudojami oksidai ir nitridai - Si_3N_3 , SiO_2 , TiO_2 ir Al_2O_3 . Šios medžiagos plačiai naudojamas silicio saulės elementuose, nes jos, be kita ko, užpasyvuoja paviršių ir taip padidina krūvininkų surinkimo efektyvumą. Tas pat galioja ir SiO_2 atveju, bet jis taikomas rečiau, nes šios medžiagos lūžio rodiklis yra žemesnis negu optimalus.

Šiek tiek sudėtingesnė neatspindinčios dangos konfigūracija - dvisluoksnė. Derinant dvi skirtingo storio medžiagas galima pasiekti mažesnę atspindį platesniame bangų ruože. Vienas didžiausių dvisluoksnių dangų privalumų, palyginti su vienasluoksnėmis, yra tai, kad su jomis atspindimą šviesos kiekį galima sumažinti iki ~ 15 %. Tuo metu su vienasluoksnėmis dangomis pasiekiamas ~ 15 % atspindys.

Dažniausiai naudojamos dvisluoksnės dangų konfigūracijos yra šios: MgF_2/ZnS , MgF_2/BN , $\text{MgF}_2/\text{TiO}_2$ ir $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

Tačiau praktikoje keli neatspindintys sluoksniai naudojami retai. Taip yra dėl kelių priežasčių. Pirma, padidėjęs gamybos laikas ir sudėtingumas dėl atsiradusio papildomo sluoksnio

nevertas neryškaus sugerties padidėjimo. Kaip parodyta 6 paveiksle, atspindžio koeficiento sumažėjimas po dviejų sluoksnių yra minimalus. Antra, didinant sluoksnių skaičių tampa vis sunkiau rasti tinkamų medžiagų, kurių lūžio rodikliai atitiktų tokius reikalavimus kaip mechaninis ir cheminis stabilumas, lengvas pernešimas.



6 pav. Atspindžio koeficiento priklausomybė nuo neatspindinčių dangų skaičiaus (Schubert, M. F. *et. al.* 2008).

Didinant neatspindinčios dangos sluoksnių skaičių mažėja paviršiaus atspindys, tačiau tik tada, kai medžiagos parenkamos taip, kad jų lūžio rodiklis būtų artimas optimaliam:

$$n_m = n_{\text{sup}}^{\left(\frac{M+1-m}{M+1}\right)} \cdot n_{\text{sub}}^{\left(\frac{m}{M+1}\right)} \quad (1.2)$$

čia: n_m – m -tojo sluoksnio lūžio rodiklis iš M esančių sluoksnių;

n_{sub} – padėklo lūžio rodiklis;

n_{sup} – antsluoksnio lūžio rodiklis.

1.3.1 Plačiausiai naudojamų neatspindinčių dangų apžvalga

- Silicio oksidas (SiO_2)

Silicis yra vienas labiausiai paplitusių elementų. Jis sudaro maždaug ketvirtadalį Žemės plutos masės. Laisvojo silicio gamtoje nesutinkama. Labiausiai pasklidęs silicio junginys yra silicio dioksidas. Jis sudaro iki 98 % kvarcinio smėlio masės (Pierson, O. H. 1999).

Silicio (IV) oksidas (SiO_2) yra viena pagrindinių pramonėje naudojamų medžiagų, daugiausia - puslaidininkių gamybai (SiO_2 dangų gamybai dažniausiai naudojamas cheminis garų nusodinimas). SiO_2 yra geras elektros izoliatorius, nes jo šiluminis plėtimosi koeficientas labai mažas. Be to, jis atsparus šiluminiams smūgiams (Pierson, O. H. 1999). Silicio oksido charakteristikos pateiktos 1.4 lentelėje.

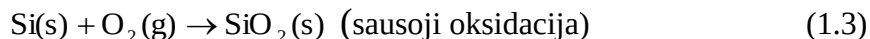
1.4 lentelė. Silicio (IV) oksido charakteristikos (Pierson, O. H. 1999)

Charakteristika	Vertė
Sudėtis	SiO_2
Molio masė, kg/kmol	60,09
Spalva	Skaidrus
Teorinis tankis, kg/m^3	2200
Kristalinė struktūra	Heksagoninė
Lydymosi temperatūra, $^{\circ}\text{C}$	1610 (išsilydęs SiO_2 turi didelį klampumo koeficientą)
Šiluminis laidumas, $\text{W/(m}^{\circ}\text{C)}$	12
Šiluminis plėtimosi koeficientas, ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	0,5 ($0^{\circ}\text{C} \div 150^{\circ}\text{C}$ temperatūros diapazone)
Savitoji elektrinė varža, $\mu\Omega\text{m}$	10^{19}
Dielektrinė konstanta	$3,9 \div 4,3$
Lūžio rodiklis	1,46

Kambario temperatūroje SiO_2 yra atsparus oksidacijai ir daugumai cheminių reagentų. Norint gauti SiO_2 cheminio garų nusodinimo būdu, nusodinimo reakcijai gali būti naudojamos skirtingos medžiagos. Reakcijos parinkimas priklauso nuo turimos įrangos, proceso metu išsiskiriančios temperatūros ir kitų faktorių. Bendru atveju gaminant silicio dioksidą CVD būdu reakcijoje dalyvauja silanas su įvairiais oksidatoriais (Blum, J. M. 1987).

Paprastai SiO_2 užauginamas ant Si paviršiaus siliciui reaguojant su aukštos temperatūros deguonimi (nuo 800°C iki 1200°C). Oksidacija dažniausiai atliekama atviro vamzdžio krosnyje

(Solanki, C.S. 2011). Yra dviejų tipų oksidacijos procesai: sausoji oksidacija be vandens ir šlapioji oksidacija su vandeniu. Jų reakcija tokia:



Vykstant šlapiosios oksidacijos procesui oksido augimo greitis dėl H_2 būna didesnis negu sausosios oksidacijos atveju. Tačiau taikant šį dengimo metodą padidėja rekombinacija. Būtent dėl šios priežasties plačiau naudojamas sausosios oksidacijos metodas.

- Silicio nitridas (Si_3N_4)

Tai dažnai pramonėje naudojama medžiaga, pasižyminti geresnėmis apsauginėmis ir dielektrinėmis savybėmis negu silicio dioksidas. Be to, Si_3N_4 turi didesnę santykinę dielektrinę skvarbą ir didesnę elektrinį atsparumą. Silicio nitrido sluoksniui nusodinti paprastai taikoma viena iš dviejų reakcijų. Per pirmąją naudojamas silicio tetrachloridas (SiCl_4) ir amoniakas:



Optimali šios reakcijos temperatūra yra 850°C . Slėgis gali būti iki 1 atmosferos.

Antroji nusodinimo reakcija dažnai naudojama puslaidininkių pramonėje. Per ją amoniakas sujungiamas su silanu:

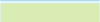
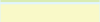


Šios reakcijos temperatūra svyruoja nuo 700 iki 1150°C , o slėgis - iki 1 atmosferos. Si_3N_4 gana lengva medžiaga, pasižyminti dideliu kietumu, stiprumu, cheminiu atsparumu rūgštims, bazėms, druskoms ir išlydytiems metalams. Si_3N_4 sluoksnis taip pat atsparus oksidacijai iki 1500°C temperatūros ir turi didelę elektrinę varžą.

1.5 lentelė. Silicio (IV) nitrido charakteristikos (Pierson, O. H. 1999)

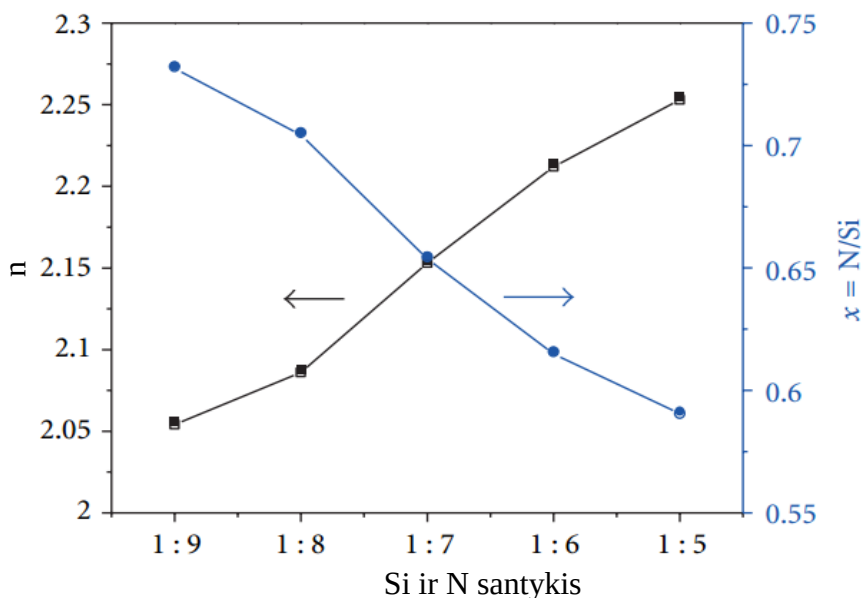
Charakteristika	Vertė
Sudėtis	Si ₃ N ₄
Molio masė, kg/kmol	140,28
Spalva	Bespalvis (jei grynas)
Teorinis tankis, kg/m ³	3187 (λ), 3184 (β)
Lydymosi temperatūra, °C	1900
Šiluminis laidumas, W/(m °C)	25 - 36
Šiluminis plėtimosi koeficientas, (10 ⁻⁶ /°C)	2,8 – 3,2
Savitoji elektrinė varža, μΩm	10 ¹²
Dielektrinė konstanta	7,9 ÷ 8,14
Atsparumas lūžiams, MPa	5 – 7,5
Savitasis elektrinis laidumas, J/Ωm	0,54 – 0,7

Galimas šios medžiagos auginimas žemoje temperatūroje (200-400 °C) naudojant PECVD metodą. Jį taikant labai lengva reguliuoti silicio nitrido spalvą. Si₃N₄ spalva priklauso nuo jo storio, o dengiant šią medžiagą PECVD metodu storis yra tiesiog proporcingas nusodinimo laikui. Silicio nitrido spalvos priklausomybė nuo storio puikiai atsispindi *HTE labs* pateikiamame paveiksle.

Si ₃ N ₄ storis, Å	Spalva	Spalvos kodas	Si ₃ N ₄ storis, Å	Spalva	Spalvos kodas
375		D2B48C	2625		84D82E
562.5		A52A2A	2737.5		84C82E
750		B32F79	2812.5		E2DE2B
937.5		2E73F3	2925		FFFF00
1125		ADD8E6	3090		FFB500
1312.5		D9ECB3	3195		FA7FC1
1500		F9F9C8	3322.5		E82362
1687.5		DAA520	3487.5		B32F79
1875		F6853D	3570		EE82EE
2062.5		B32F79	3600		5D3694
2250		5D3694	3697.5		0000FF
2325		0000FF	3765		008080
2437.5		0083AE	3900		008846
2587.5		00FF00	4050		9ACD32

7 pav. Si₃N₄ dangų spalvų lentelė (HTE labs, 2006).

Pagrindinis veiksnys, lemiantis silicio nitrido (SiN_x) sluoksnio optines savybes, yra HN_3/SiH_4 dujų santykis.



8 pav. Silicio nitrido lūžio rodiklio priklausomybė nuo Si/N santykio (Liu, B. *et. al.* 2012).

SiN_x lūžio rodiklio priklausomybė nuo Si/N santykio pateikta 8 paveiksle. Iš jos aiškiai matyti, kad SiN_x sluoksnio lūžio rodiklis didėja, kai didinamas Si kiekis dangoje. Egzistuoja empirinė lygtis, kuri aprašo SiN_x lūžio rodiklio priklausomybę:

$$n = 1,22 + 0,61 \cdot \left(\frac{1}{x} \right); \quad (1.7)$$

čia: n – sluoksnio lūžio rodiklis;

x – N/Si santykis.

- Aliuminio oksidas (Al_2O_3)

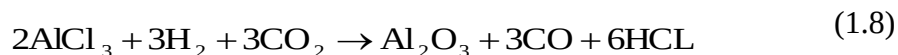
Aliuminio oksidas (lot. *Alumini*) yra labai stabilus junginys, plačiai naudojamas pramonėje. Jis pasižymi itin mažu deguonies laidumu, atsparumu oksidacijai ir daugeliui reagentų kambario

temperatūroje (Pierson, O. H. 1999). Ši medžiaga daugiausia naudojama puslaidininkinių prietaisų gamyboje, dengiant karbidinius įrankius. Pagrindinės jos charakteristikos pateiktos 1.6 lentelėje.

1.6 lentelė. Pagrindinės aliuminio oksido charakteristikos (Pierson, O. H. 1999)

Charakteristika	Vertė
Sudėtis	Al_2O_3
Molio masė, kg/mol	0,10196
Spalva	Balta
Teorinis tankis, kg/m^3	2200
Kristalinė struktūra	Heksagoninė
Lydymosi temperatūra, $^{\circ}\text{C}$	2015
Šiluminis laidumas, $\text{W}/(\text{m } ^{\circ}\text{C})$	Nuo 25 iki 29
Šiluminis plėtimosi koeficientas, $(10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	Nuo 7 iki 8,3
Savitoji elektrinė varža, Ωcm	10^{22}
Dielektrinė konstanta	$4,5 \div 8,4$
Lūžio rodiklis	1,75
Vikerso kietumas, GPa	18,73

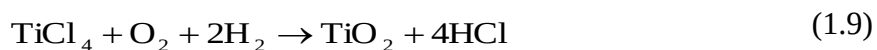
Kai dengiama aliuminio oksidu, dažniausiai naudojama aliuminio hidrolizė:



Ši reakcija remiasi vandens ir dujų sąveika, ji labai paplitusi puslaidininkinių pramonėje. Optimali temperatūra yra 1050°C .

- Titano dioksidas (TiO_2)

Titano (IV) oksidas (TiO_2), dar žinomas kaip *titania*, yra labiausiai paplitęs tarp kelių žinomų titano oksidų. Šia medžiaga paviršius dengiamas CVD metodu $400\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Padengimo reakcijos formulė:



Titano oksidas pasižymi atsparumu oksidacijai ir cheminiams reagentams kambario temperatūroje.

1.3.2 Skaidrūs matomoje šviesos spektro dalyje oksidai (TCO)

Skaidrūs matomoje šviesos spektro dalyje oksidai (angl. *transparent conducting oxide*, TCO) plačiai taikomi daugelyje sričių. Tokie metalų oksidai (dažniausiai plono sluoksnio) gali būti naudojami saulės elementuose ir kituose optoelektronikos prietaisuose, pavyzdžiui, šviesos dioduose, fotogalvaniniuose įrenginiuose, *Schottky* kontaktuose, plokščiuose monitorių ekranuose, elektrochrominiuose languose ir veidrodžiuose, ledo nutirpdymo nuo langų sistemose ir kt. (Petrėnienė, L. 2009).

Matomoje šviesos spektro dalyje skaidrūs oksidai gali būti gaminami iš dvinarių ir trinarinių junginių bei daugiakomponenčių oksidų. Šiuo metu saulės elementų rinkoje labiausiai paplitę binariniai TCO junginiai. Taip yra todėl, kad juos paprasčiau valdyti negu trinarinius ar daugiakomponenčius junginius (Delahoy, A. et. al. 2011).

TCO labai svarbūs plonasluoksnių saulės elementų gamybos technologijoje. Jie tapo integralia visų tokio tipo saulės elementų gamybos dalimi. TCO dažniausiai naudojami priekinėje saulės elementų dalyje, nes atlieka metalinio kontakto vaidmenį ir taip panaikina šešėliavimą. Daugeliu atvejų šie oksidai naudojami ir užpakalinėje saulės elemento dalyje, kad pagerintų optines saulės elementų savybes suderinant lūžio rodiklius.

Geri matomoje šviesos spektro dalyje skaidrūs oksidai (TCO) turi atitikti šiuos reikalavimus:

1. TCO laidumas (labai svarbus parametras) turi būti kiek įmanoma didesnis. Dangos varža negali viršyti $10 \, \Omega$ ribos.
2. TCO dangos skaidrumas turi būti kiek įmanoma didesnis visame matomame šviesos spektro ruože, kad būtų kuo labiau sumažinti optiniai nuostoliai ir pasiektas didesnis naudingumas. Vidutinis laidumas matomame spindulių ruože nuo $400 \, nm$ iki $1100 \, nm$ negali būti mažesnis negu 92 %. Kad TCO dangos atspindys būtų kuo mažesnis, jos storis turi būti apskaičiuojamas pagal šią formulę:

$$d_{TCO} \cdot n_{TCO} = \frac{\lambda}{4} \quad (1.10)$$

Čia:

n_{TCO} – TCO sluoksnio lūžio rodiklis;

d_{TCO} – TCO sluoksnio storis;

λ – bangos ilgis, kuriam reikalingas minimalus atspindys.

3. Matomoje šviesos spektro dalyje skaidrūs oksidai turi gerai dengti tekstūruotus paviršius ir kartu neprarasti savo laidumo. Tekstūruotas paviršius išsklaido į saulės elementą krintančią šviesą ir taip pailgina jos nueinamą kelią bei padidina galimybę pagaminti daugiau laisvųjų krūvininkų.
4. TCO turi išlikti stabilus per visą saulės elemento gamybos procesą.

1.7 lentelė. Dažniausiai naudojamos matomoje spektro dalyje medžiagos skaidriems oksidams gaminti (Minami, T. 2007)

Binarinis junginys	Legiravimo medžiaga	Savitoji varža	Toksiškumas
ZnO	Al, Ga, B, In, Sc, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, //F	l. gera	
CdO	In, Sn	l. gera	l. didelis
In ₂ O ₃	Sn, GE, Mo, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Te//F	l. gera	didelis
Ga ₂ O ₃	Sn	vidutinė	
SnO ₂	Sb, As, Nb, Ta//F	gera	
TiO ₂	Nb, Ta	vidutinė	
Trinaris			
MgIn ₂ O ₄		vidutinė	
GaInO ₃ , (Ga, In) ₂ O ₃	Sn, Ge	vidutinė	
CdSb ₂ O ₆	Y	vidutinė	didelis
SrTiO ₃	Nb, La	bloga	
Daugiakomponentis			
Zn ₂ In ₂ O ₅ , Zn ₃ In ₂ O ₆	ZnO – In ₂ O ₃	gera	

1.7 lentelės tęsinys

$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$	$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$	gera	
CdIn_2O_4	$\text{CdO} - \text{In}_2\text{O}_3$	gera	didelis
Cd_2SnO_4 , CdSnO_3	$\text{CdO} - \text{SnO}_2$	gera	didelis
Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3	$\text{ZnO} - \text{SnO}_2$ $\text{ZnO} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ $\text{CdO} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ $\text{ZnO} - \text{CdO} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$	Vidutinė gera gera gera	

Neatspindinčios dangos – tai saulės spindulių neatspindinčios dielektrinės plėvelės, kurių storis yra sulyginamas arba mažesnis už šviesos bangos ilgį. Naudojant šias dangas galima pasiekti mažesnę negu 5 % atspindį esant tam tikram bangos ilgiui. Šios dangos padeda išspręsti vieną pagrindinių saulės elementų problemų – paviršiaus atspindžio koeficiento mažinimą, kuris atsiranda dėl atspindžio koeficiento skirtumo tarp puslaidininkio ir oro (Guo, X *et al.* 2014).

Pastaruosius trisdešimt-keturiasdešimt metų rinkoje dominavo šviesai laidūs oksidai: alavo oksidas (SnO_2), indžio oksidas (In_2O_3), indžiu legiruotas alavo oksidas (ITO) ir cinko oksidas (ZnO). Visos šios medžiagos buvo masiškai gaminamos dideliais kiekiais labai ilgą laiką (Coutts, T.J. *et al.* 1999).

Iš jų dažniausiai naudojamas indžiu legiruotas alavo oksidas (ITO). Taip yra todėl, kad ši medžiaga pasižymi maža varža ir dideliu skaidrumu (Batzill *et al.* 2005). Tačiau esama ir trūkumų. Vienas pagrindinių - didelė kaina, kurią lemia mažas šio metalo kiekis Žemės plutoje ir platus naudojimas išmaniųjų įrenginių ekranams gaminti. Neseniai atsiradusi didžiulė permatomų laidžių oksidų paklausa paskatino pigesnių alternatyvių medžiagų paiešką.

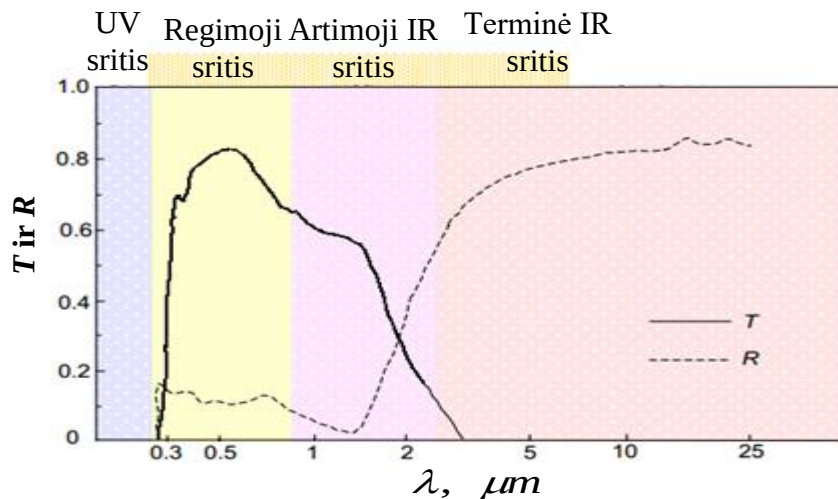
- ITO (indžiu legiruotas alavo oksidas)

Indžiu legiruotas alavo oksidas (ITO) yra išsigimęs n tipo puslaidininkis. Jis turi didelį draustinės juostos plotį, pasižymi dideliu elektriniu laidžiu ir geru matomos šviesos pralaidumu (Yamaguchi, M. *et al.* 2004). 1.9 lentelėje nurodomos pagrindinės indžiu legiruoto alavo oksido charakteristikos. Dažniausiai naudojami parametrai, kuriais aprašoma ši medžiaga, yra plėvelės varža (R_s), krūvininkų judris (μ) ir krūvininkų koncentracija (N).

1.8 Lentelė. Indžiu legiruoto alavo oksido pagrindinės charakteristikos (Zeng, K. *et al.* 2003)

Charakteristika	Vertė
Savitasis elektrinis laidis $\delta(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$30 - 2,3 \cdot 10^4$
Krūvininkų koncentracija $N (\text{cm}^{-3})$	$10^{20} - 10^{21}$
Judris $\mu_H (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	10 – 70
Šviesos pralaidumas (matomoje srityje)	80 – 95 %
Atspindys R (infraraudonojoje srityje)	80 – 90
Draustinė juosta $E_g (\text{eV})$	3 – 4.6
Lūžio rodiklis	1,8 – 2,1
Efektinė elektrono masė (m_e)	0,3 – 0,35

Tipinės ITO dangos pralaidumo ir atspindžio vertės pavaizduoti 9 paveiksle. Iš šio grafiko matyti, kad ITO danga išsiskiria dideliu laidumu regimosios ir artimosios infraraudonosios srities spinduliams, taip pat dideliu terminių infraraudonųjų spindulių atspindžiu.



9 pav. ITO dangos pralaidumo ir atspindžio priklausomybė nuo bangos ilgio (Zeng, K. *et al.* 2003).

ITO nėra stabilus daugelyje fotogalvaninių sistemų egzistuojančiose sandūrose su kitomis medžiagomis. Kitas svarbus dalykas – indis palyginti retas elementas, todėl gana brangus. Visa tai

riboja ITO pritaikymą. Šie trūkumai ir tolesnė technologijų pažanga paskatino ieškoti naujų alternatyvių medžiagų (Petrėnienė, L. 2009).

Plonų ITO sluoksnių elektrinis laidumas yra 1000 S/cm – 5000 S/cm, o pralaidumas matomoje šviesos spektro dalyje – 85-90 %. Tačiau norint pagerinti naujų optoelektronikos prietaisų eksploatavimo savybes, reikia tiek didesnio elektrinio laidumo, tiek didesnio optinio skaidrumo.

- Cinko oksidas (ZnO)

Cinko oksidas (ZnO) yra II–VI grupės sudėtinis puslaidininkis, pasižymintis 3,37 eV draustinės juostos pločiu. Pastaruoju metu ši medžiaga sulaukia labai didelio susidomėjimo. Taip yra todėl, kad cinko oksidas, palyginti su šiuo metu naudojamais skaidriais oksidais, turi tam tikrų pranašumų: maža kaina, išteklių prieinamumas (labiau paplitęs negu indis), terminis ir cheminis stabilumas, netoksiškas, didelio laidumo. Visos minėtos savybės paverčia plonas cinko dangas labai tinkamas naudoti saulės elementams gaminti.

1.9 lentelė. Cinko oksido pagrindinės charakteristikos (Delahoy, A. 2011)

Charakteristika	Vertė
Draustinė juosta E_g (eV)	3,3 – 3,4
Lūžio rodiklis	2- 2,1
Judris μ_H (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	5 -50
Kristalinė struktūra	Heksagoninė
Teorinis tankis (g/cm ³)	5,67

- Niobiu legiruotas titano oksidas $TiO_x : Nb$

Titano oksidas priklauso sunkiųjų oksidų grupei. Ši medžiaga pasižymi dideliu skaidrumu ir puikiu valentiniu n tipo laidumu, kai yra legiruota su niobiu. Titano oksidas turi daug unikalių savybių: didelį lūžio rodiklį, yra termiškai stabilus. Dar verta paminėti, kad ši medžiaga netoksiška ir labiau prieinama negu ITO.

Titano oksidas labai perspektyvus junginys. Legiruojant jį su V grupės elementais, tokiais kaip vanadis (V), niobis (Nb), tantalas (Ta), įterpiami papildomi krūvininkai, kurie pagerina elektrinį medžiagos laidumą.

1.10 lentelė. Niobiu legiruoto titano oksido pagrindinės charakteristikos (Zeng, K. *et al.* 2003)

Charakteristika	Vertė
Savitasis elektrinis laidis $\delta(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$30 - 2,3 \cdot 10^4$
Krūvininkų koncentracija N (cm^{-3})	$1,2 - 1,7 \cdot 10^{21}$
Judris $\mu_H(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	8 – 22
Šviesos pralaidumas (matomoje srityje)	60 – 97 %
Draustinė juosta $E_g(\text{eV})$	3,2
Lūžio rodiklis	2,2 – 2,6
Efektinė elektrono masė (m_e)	1

- Alavo oksidas (SnO_2)

Alavo (IV) oksidas (SnO_2) – santykinai nebrangi ir ekologiška medžiaga, be to, gera elektros laidininkė. Šios medžiagos charakteristikos ir savybės pateiktos 1.11 lentelėje.

1.11 lentelė. Alavo oksido charakteristikos (Pierson, O. H. 1990)

Charakteristika	Vertė
Molio masė (g.mol)	134,89
Spalva	Skaidrus
Teorinis tankis (g/cm^3)	7
Kristalinė struktūra	Tetragoninė
Elektrinė varža ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0,6
Lūžio rodiklis	2-2,1
Lydymosi temperatūra, °C	1630

Juo dažniausiai dengiama naudojant cheminį garų nusodinimo metodą. Nusodinimo reakcija vyksta esant žemam slėgiui ir 600–800 °C temperatūrai (Pierson, O. H. 1999). Alavo

oksidas taip pat yra labai skaidrus matomoje šviesos spektro dalyje ir ypač gerai atspindi infraraudonuosius spindulius

2. METODIKA

2.1 Elipsometrija

Elipsometrija – tai bekontaktis, neinvazinis medžiagos optinių parametrų matavimo metodas, paremtas nuo paviršiaus atsispindėjusios poliarizuotos šviesos pokyčių matavimu. Kadangi poliarizacija dažniausiai yra elipsinė, metodas ir vadinamas elipsometrija. Ji atrasta daugiau kaip prieš šimtmetį, tačiau plačiai pradėta taikyti nuo 1980 m., patobulėjus elektronikai ir kompiuterijai.

Didžiausi elipsometrijos privalumai – didelis jautrumas atspindėtos šviesos fazei, santykinų dydžių matavimas. Šiuo metodu tiriamos sudėtingos struktūros, tokios kaip daugiasluoksniai dariniai, sandūros, paviršių nelygumai, korėtumas, plonųjų plėvelių storis, taip pat izotropinių ir anizotropinių sluoksnių optinės (n , k), fizinės (struktūra) ir net cheminės savybės (sudedamosios dalys, tarpusavio ryšiai). Be to, tiriamą medžiagą nėra ardoma, todėl nenuostabu, kad elipsometrija plačiai taikoma puslaidininkių pramonėje, fotonikos srityje.

Yra kelios elipsometrijos metodikos: nulinė, spektroskopinė, fazės moduliacinė ir kt.

Daugiausia informacijos apie bandinį suteikia spektroskopinė elipsometrijos metodika, kai elipsometriniai parametrai matuojami kaip bangos ilgio funkcija, todėl ji plačiausiai naudojama medžiagų optinėms savybėms tirti. Elipsinė šviesa nusakoma parametrais, kurie siejasi su atspindėtos šviesos poliarizacijos būsenomis.

2.2 Elipsinės šviesos aprašymo būdai

Elipsiškai poliarizuotos bangos elektrinio vektoriaus brėžiamą elipsę galima aprašyti dvejais būdais:

- pasirenkant Dekarto koordinačių sistemą: x , y ;
- naudojant savąsias ašis η ir ξ .

Pasirinkus pirmąjį būdą, elipsometriniai parametrai Ψ ir Δ randami sužinant amplitudžių A ir B poslinkį (10 pav.):

$$\psi = \arctg\left(\frac{A}{B}\right) \quad (2.1)$$

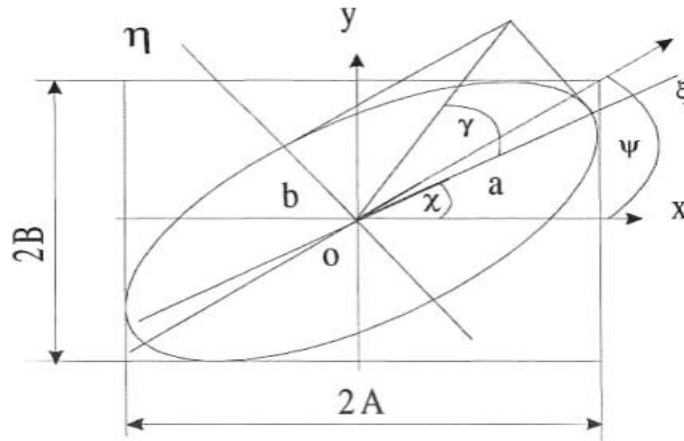
$$\Delta = \delta_x - \delta_y \quad (2.2)$$

Antruoju atveju išmatuojamas elipsės pusašės a ir b bei kampas χ , kuris nusako pusašės a padėties poslinkį prieš laikrodžio rodyklę nuo tiesinės poliarizacijos. Šis kampas vadinamas azimutu.

$$\gamma = \pm \arctg\left(\frac{a}{b}\right) \quad (2.3)$$

Kampas γ apibūdina elipsiškumą. Jis teigiamas tuomet, kai bangos poliarizacija yra kairinė, o neigiamas, kai bangos poliarizacija yra dešininė. Kampų ψ , γ ir χ ribos:

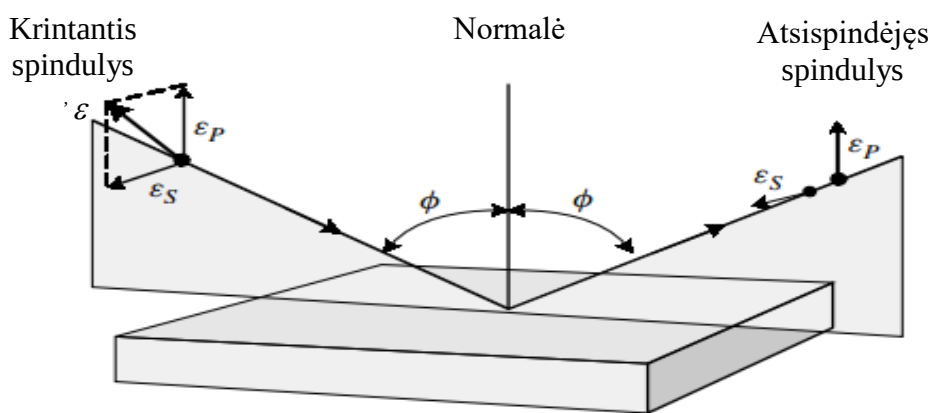
$$\begin{aligned} 0 &\leq \psi \leq \frac{\pi}{2}, \\ -\frac{\pi}{4} &\leq \gamma \leq \frac{\pi}{4}, \\ 0 &\leq \chi \leq \pi; \end{aligned}$$



10 pav. Elipsiškai poliarizuotos šviesos parametrai (Rėza, A. 2001).

2.4 Elipsometrinių parametrų matavimo principas

Elipsometrija yra medžiagos neardanti optinių parametrų matavimo technika, kuri remiasi poliarizacijos pokyčiu, susidarančiu poliarizuotai šviesos bangai atsispindint nuo tiriamo paviršiaus. Pagrindinė elipsometrijos ypatybė yra ta, kad ji matuoja tiesiškai poliarizuotos nuo tiriamo paviršiaus atsispindėjusios šviesos pokytį. Tiesiškai poliarizuotai šviesai krintant į bandinį, jos poliarizacijos būseną pakinta – šviesa tampa elipsiškai poliarizuota (11 pav.). Poliarizacijos būsenos pokytis suteikia informacijos apie tiriamą bandinį, kietojo kūno savąjį ar modifikuotą paviršių, plonąjį sluoksnį ant padėklo, daugiasluoksnią sistemą ir pan. (Balevičius, Z. 2007).



11 pav. Poliarizuotos šviesos atspindys nuo tiriamos plokštumos (Schroder, D.K. 2006).

Tiesiškai poliarizuota šviesa yra nusakoma elektrinio lauko vektoriumi ϵ . Kisdama tam tikru kampu į bandinį ir atsispindėdama nuo jo, šviesa tampa elipsiškai poliarizuota ϵ' (11 pav.). Šviesos spindulio skersmuo, kuriuo apšviečiamas bandinys, dažniausiai siekia vieną milimetrą, tačiau jį galima sufokusuoti iki $100\ \mu\text{m}$. Į bandinį krintančios tiesiškai poliarizuotos šviesos vektorius ϵ gali būti išskirstytas į dvi dedamąsias: kritimo plokštumai lygiagrečią dedamąją ϵ_p ir kritimo plokštumai statmeną dedamąją ϵ_s . Šios dvi dedamosios taip pat nusako medžiagos atspindžio koeficientus. Jie nėra matuojami atskirai, tačiau atspindžio koeficientų santykis padeda nustatyti elipsometrinius kampus.

$$R_p = \frac{\varepsilon_p(\text{atspindėto})}{\varepsilon_p(\text{kritusio})}; R_s = \frac{\varepsilon_s(\text{atspindėto})}{\varepsilon_s(\text{kritusio})}; \quad (2.4)$$

čia:

R_p – atspindžio koeficientas plokštumos, statmenos šviesos kritimo plokštumai;

R_s – atspindžio koeficientas plokštumos, lygiagrečios šviesos kritimo plokštumai).

Šviesai atsispindėjus nuo paviršiaus lygiagrečioji ir statmenoji komponentės patiria skirtingus fazės ir amplitudės poslinkius. Jeigu į paviršių krintančios bangos lygiagrečios ε_p ir statmenos ε_s poliarizacijų komponentių skirtumas δ_1 , o atspindėtos bangos ε_p' ir ε_s' komponentių fazių skirtumas δ_2 , tada šių komponentių fazių skirtumo pokytis dėl atspindžio išreiškiamas:

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2; \quad (2.5)$$

Parametras Δ – vienas elipsometrinių parametru, vadinamų *delta* parametru. Jis priklauso nuo atspindžio sąlygų ir gali kisti nuo 0° iki 360° .

Atspindžio metu kinta ne tik šviesos bangos ε_p ir ε_s komponentių fazės, bet ir amplitudės. Tai rodo atspindžio koeficientai. Jų santykio tangentas išreiškia parametru Ψ .

$$\psi = \tan^{-1} \left| \frac{R_p}{R_s} \right|; \quad (2.6)$$

Šis parametras – tai antras elipsometrinis parametras, vadinamas *psi* parametru. *Psi* gali kisti nuo 0° iki 360° .

ψ ir Δ parametrai tiesiogiai siejasi su Fresnelio koeficientais ir nusako amplitudės (ψ) bei fazės pokytį (Δ).

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (2.7)$$

2.7 Drudės lygtis dar vadinama pagrindine elipsometrijos lygtimi. Į ją įeina du nepriklausomi, eksperimentiniu būdu nustatomi dydžiai. Turint bandinio ψ ir Δ parametrus, galima nustatyti optinius parametrus. Tai padaroma pasitelkus Fresnelio lygtis:

$$n_1^2 - k_1^2 = n_0^2 \sin^2(\phi) \left[1 + \frac{\tan^2(\phi) [\cos^2(2\psi) - \sin^2(2\psi) \sin^2(\Delta)]}{[1 + \sin(2\psi) \cos(\Delta)]^2} \right] \quad (2.8)$$

$$2n_1 k_1 = \frac{n_0^2 \sin^2(\phi) \tan^2(\phi) \sin(4\psi) \sin(\Delta)}{[1 + \sin(2\psi) \cos(\Delta)]^2} \quad (2.9)$$

Kad būtų maksimalus matavimų jautrumas, elipsometrijoje naudojami nuožulnūs kampai. Jų pasirinkimas priklauso nuo tiriamos medžiagos optinės konstantos.

Vienas šiam tyrimo metodui būdingų trūkumų - netiesioginė jo charakterizavimo prigimtis. Elipsometrijos duomenų analizei reikia optinio modelio, kuriame būtų apibrėžtos tiriamos medžiagos optinės konstantos ir dangos storis.

Pagrindiniai elipsometrijos trūkumai apibendrinami 2.1 lentelėje. Vienas šio tyrimo privalumų yra jo tikslumas ir jautrumas. Verta paminėti, kad elipsometrijos matavimai užtrunka tik keletą sekundžių, o tai labai pravartu atliekant realaus laiko medžiagos stebėjimus.

2.1 lentelė. Elipsometrijos metodo trūkumai ir privalumai (Woollam, J. A. 1999)

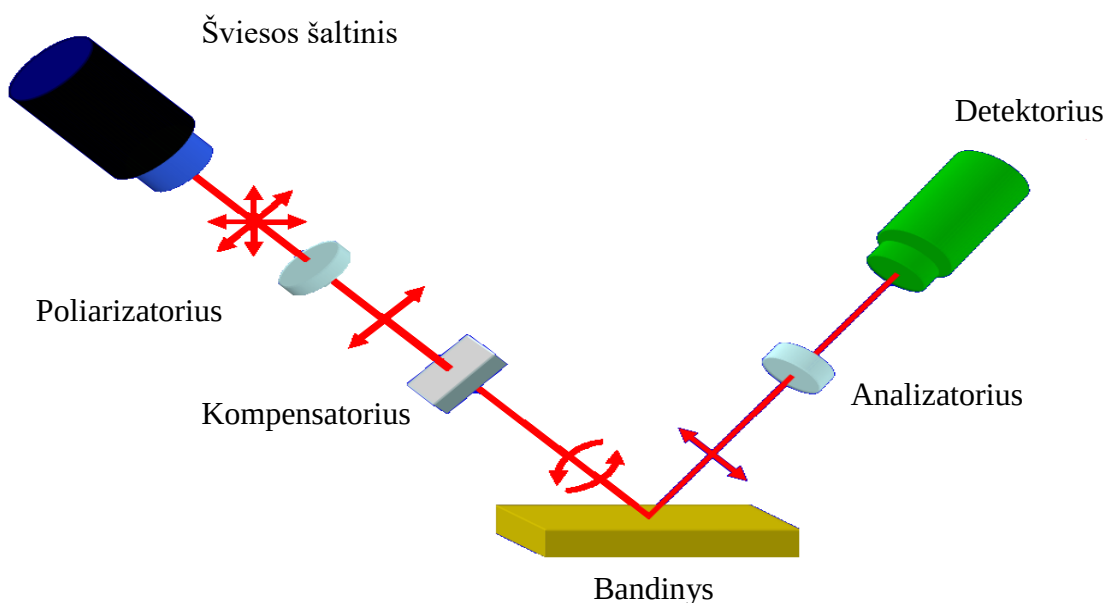
Privalumai	Trūkumai
Didelis tikslumas.	Būtinas optinis modelis duomenų analizei.
Medžiagos neardantis matavimo metodas.	Komplikuota duomenų analizė.
Greitas matavimas.	Mažas tiriamasis plotas.
Didelės pritaikymo galimybės.	Sunku charakterizuoti sluoksnius, kurių maži sugerties koeficientai.
Galimas realaus laiko monitoringas.	

Tačiau negalima užmiršti ir šio metodo trūkumų. Kai kuriais ekstremaliais atvejais optinis modelis yra kuriamas net nežinant tiriamos medžiagos struktūros. Taip pat reikėtų pabrėžti, kad

šviesos spindulio plotas, naudojamas medžiagai tirti, siekia tik kelis milimetrus. Tai lemia labai mažą tiriamąjį plotą. Galiausiai sluoksnių, kurių sugerties koeficientai yra maži, šiuo metodu neįmanoma ištirti.

2.5 Principinė elipsometro schema

Elipsometriniams matavimams naudojami įvairių konstrukcijų elipsometrai. Iš pradžių aptarkime bendrą elipsometro sandarą. Principinė elipsometrijos schema pavaizduota 12 paveiksle.



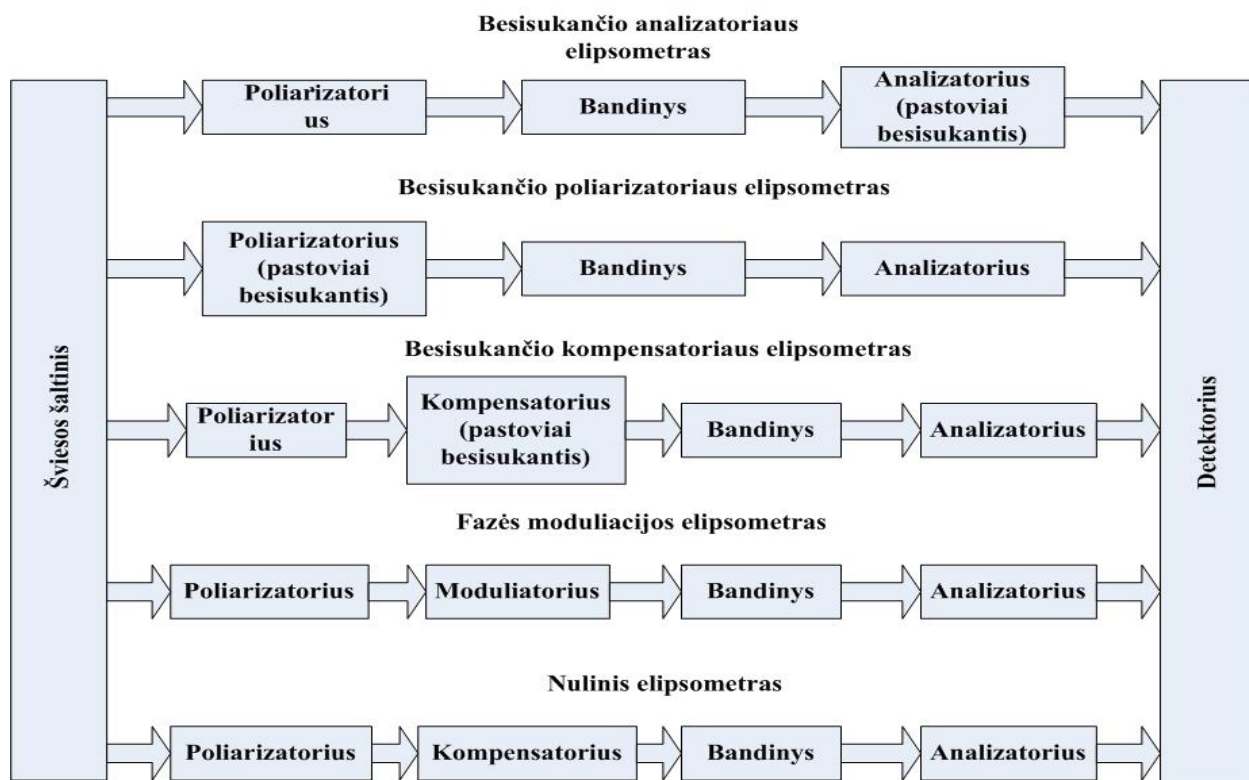
12 pav. Principinė elipsometrijos schema.

Pagrindiniai kiekvieno elipsometro elementai – polarizatorius ir analizatorius. Polarizatorius naudojamas tiesiškai poliarizuotai šviesai gauti (šios įrenginio dalies veikimo principas paremtas dvigubo šviesos lūžio reiškiniu). Tam tikslui pasitelkiamos įvairių konstrukcijų poliarizacinės prizmės. Dažniausiai poliarizuojama Glano prizme: paprastas spindulys visiškai atsispindi nuo oro tarpelio ir galiausiai yra sugeriamas pajuodinto prizmės paviršiaus, o nepaprastas spindulys, perėjęs prizmę, tampa tiesiškai poliarizuotas. Analizatorius reikalingas tam, kad išskirtų elektromagnetinių svyravimų komponentes savo plokštumoje. Kai kuriais atvejais tarp polarizatoriaus ir bandinio arba bandinio ir analizatoriaus pastatomas kompensatorius, modulatorius. Kompensatoriai suteikia galimybę papildomai keisti bangų fazių skirtumą $\pi/4$, taigi ir poliarizuotos bangos tipą. Paprastai jais tampa $\frac{1}{4} \lambda$ (ar panašios) plokštelės.

2.6 Elipsometrų konfigūracijos

Visos galimos elipsometro konfigūracijos pateiktos 13 paveiksle. Iš šio pavyzdžio matyti, kad yra elipsometrų su besisukančiu poliarizatoriumi (BPE), besisukančiu kompensatoriumi (BKE) ir fazės moduliacijos elipsometrų. Seniausia elipsometrijos rūšis - nulinė elipsometrija, tačiau pastaraisiais metais išpopuliarėjo besisukančiais komponentais paremta elipsometrija.

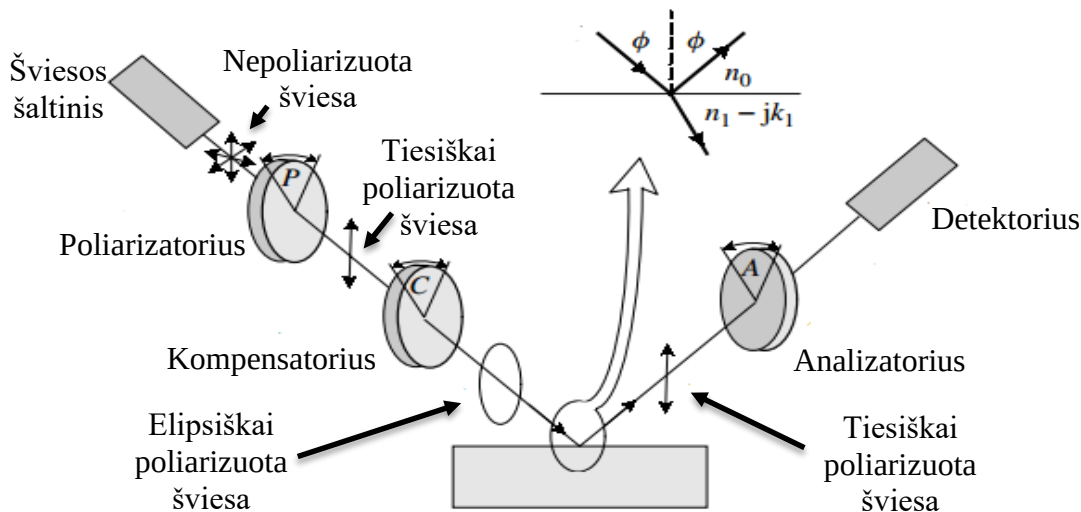
Kiekviena elipsometro konfigūracija turi skirtingų privalumų ir savybių. Taikant tradicinę nulinę elipsometriją duomenys gaunami lėtai, ji reikalauja rankinio derinimo. Taip pat sunku atlikti spektroskopinius matavimus, nes ilgus metus kaip šviesos šaltiniai buvo naudojami lazeriai. Vis dėlto nulinė elipsometrija turi ir teigiamų ypatybių, tokių kaip tikslumas ir reti sisteminiai sutrikimai.



13 pav. Blokinė elipsometrų konfigūracijos diagrama (Woollam, J. A. 1999).

2.6.1 Nulinis elipsometras

Nulinio elipsometro, kurį sudaro poliarizatorius, kompensatorius, bandinys ir analizatorius, pavyzdys pateiktas 14 paveiksle.



14 pav. Nulinio elipsometro schema (Schroder, D.K. 2006).

Iš nepoliarizuoto šviesos šaltinio sklindanti šviesa (dažniausiai - lazerio) yra tiesiškai poliarizuojama poliarizatoriuje. Tam paprastai naudojama Glan-Thompsono prizmė. Kompensatorius pakeičia tiesiškai poliarizuotą šviesą į elipsiškai poliarizuotą. Kompensatorius susideda iš greitosios ir lėtosios optinės ašies, kurios yra statmenos transmisijos kryptims. Šviesai pereinant per kompensatorių poliarizuotos šviesos elektrinė komponentė būna lygiagreti kompensatoriaus lėtajai ašiai, todėl susilpninama faze, kuri yra proporcinga komponentei, lygiagrečiai greitajai ašiai. Kai susilpnėjimas lygus $\pi/2$, kompensatorius vadinamas ketvirčio bangos ilgio kompensatoriumi.

Poliarizatoriaus ir kompensatoriaus kampus galima sureguliuoti taip, kad būtų įmanoma pasiekti bet kokią šviesos poliarizacijos pobūdį. Nulinės elipsometrijos tikslas - gauti nulinį signalą detektoriuje. Keičiant poliarizatoriaus ir kompensatoriaus kampus gaunama elipsiškai poliarizuota šviesa, kuri vėliau atsispindėjusi nuo bandinio tampa tiesiškai poliarizuota ir yra užgesinama analizatoriuje. Analizatoriaus kampas yra sureguliuojamas taip, kad į detektorių atkeliautų kuo silpnesnis signalas.

2.6.2 Besisukančio analizatoriaus elipsometrija

Besisukančio analizatoriaus elipsometrija, patenkanti į fotometrinės elipsometrijos klasę, leidžia greičiau gauti elipsometrinius duomenis. Šio tipo elipsometrais bandinio paviršius apšviečiamas tiesiškai poliarizuota šviesa, o nuo jo atsispindėjusi šviesa tampa elipsiškai

poliarizuota. Atsispindėjusi šviesa pereina analizatorių, kuris sukasi pastoviu kampiniu greičiu (dažniausiai 50–100 Hz), ir patenka į detektorių. Čia patekančios šviesos intensyvumas aprašomas šia formule:

$$I(\theta) = I_o [1 + a_2 \cos(2\theta) + b_2 \sin(2\theta)]; \quad (2.10)$$

Čia:

θ – kampas tarp poliarizuojančios analizatoriaus plokštumos ir atsispindėjusio spindulio plokštumos;

I_o – vidutinis šviesos intensyvumas per vieną analizatoriaus revoliuciją.

Ψ ir Δ reikšmės yra nustatomos iš a_2 ir b_2 verčių. Šios vertės nusako atsispindėjusios šviesos poliariazijos būseną

$$\Psi = \frac{1}{2} \arccos(-a_2); \quad \Delta = \arccos\left(\frac{b_2}{\sqrt{1-a_2^2}}\right); \quad (2.11)$$

Pagrindinis besisukančio analizatoriaus elipsometro privalumas yra jo greita veika ir didesnis tikslumas. Kadangi per vieną matavimą gaunama nuo šimto iki tūkstančio šviesos intensyvumo verčių, sumažėja matavimo triukšmo ir atsitiktinių klaidų įtaka jo rezultatams. Kompensatoriaus nebuvimas taip pat prideda patikimumo, nes dingsta su juo susijusių klaidų tikimybė.

2.6.3 Spektroskopinis elipsometras

Visi prieš tai išvardyti elipsometrai naudoja vieno ilgio bangą, jais dažniausiai nustatomas plonų sluoksnių storis. Tačiau elipsometrais gali būti nustatomi ir kiti parametrai, nes elipsometriniai Ψ ir Δ parametrai priklauso ne tik nuo dangos storio, bet ir nuo tiriamo paviršiaus kompozicijos, mikrostruktūros bei optinių paviršiaus konstantų. Spektroskopinė elipsometrija išplėtė elipsometrijos galimybes – leido naudoti daugiau negu vieną bangos ilgį matavimams atlikti. Negana to, šios rūšies elipsometru galima daryti matavimus esant ne tik skirtingam bangų ilgiui, bet ir skirtingiems spindulio kritimo kampams. Tai suteikia papildomos laisvės atliekant

matavimus. Skirtingo ilgio bangų naudojimas leidžia išsamiau ištirti labiausiai dominantį bandinio parametą. To paprastai neįmanoma pasiekti naudojant elipsometrus, kurių matavimo kampai yra fiksuoti, o bangos ilgis - pastovus.

Spektroskopinėje elipsometrijoje amplitudės ir fazės pokyčiai matuojami keičiant šviesos bangos ilgį. Bendruoju atveju spektroskopinės elipsometrijos matavimai atliekami ultravioletinės/regimosios šviesos dalyje, bet plačiai taikomi ir matavimai pasitelkus infraraudonųjų spindulių sritį. Visos pagrindinės spektroskopinės elipsometrijos savybės nurodytos 2.2 lentelėje.

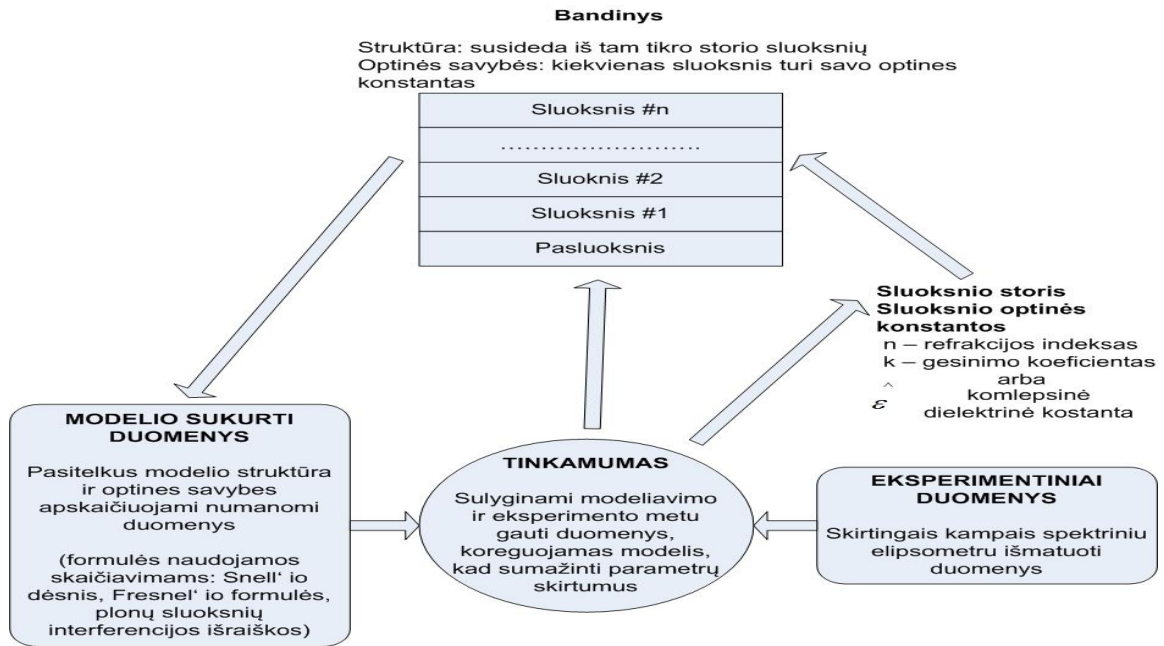
2.2 lentelė. Spektroskopinės elipsometrijos savybės (Woollam, J. A. 1999)

Matuojamas dydis	Šviesa
Matuojamos reikšmės	Amplitudės pokytis (ψ) ir fazės pokytis (Δ) tarp lygiagrečiai ir statmenai poliarizuotos šviesos
Matavimo sritys	Daugiausia infraraudonųjų – matomų/ultravioletinių spindulių sritis
Pritaikymo sritys	Puslaidininkiai, chemija, ekranai, optiniai dangalai, duomenų saugojimas
Pagrindiniai apribojimai	Paviršiaus šiurkštumas turi būti mažas; matavimai turi būti atliekami esant nuožulniam kampui

Spektrinės elipsometrijos pritaikymo laukas gana platus. Ji leidžia ne tik realiu laiku stebėti plonų sluoksnių augimą, bet ir įvertinti ėsdinimo bei terminę oksidaciją. Spektroskopinė elipsometrija padeda charakterizuoti plonus sluoksnius, suformuotus iš organinių ir biologinių medžiagų. Tačiau yra du svarbūs apribojimai, taikomi šiam tyrimo metodui: tiriamo paviršiaus šiurkštumas turi būti mažas, o matavimus galima atlikti tik esant nuožulniam kampui. Kai šviesos išsklaidymas dėl paviršiaus šiurkštumo smarkiai sumažina atspindėtos šviesos intensyvumą, tampa sudėtinga nustatyti poliarizacijos laipsnį remiantis šviesos intensyvumu. Jeigu paviršiaus nelygumai viršija 30 % matuojamos bangos ilgio, gerokai padidėja matavimo paklaida.

2.7 Duomenų analizė

Elipsometrija tiesiogiai nematuoja plonų sluoksnių storio ir optinių poliarizuotos šviesos amplitudės ir fazės pokyčių. Kad iš bandinio būtų galima gauti naudingos informacijos, būtina atlikti nuo modelio priklausančią elipsometrinių duomenų analizę. 15 pav. pateikta schema vizualiai nusako visą šį procesą.



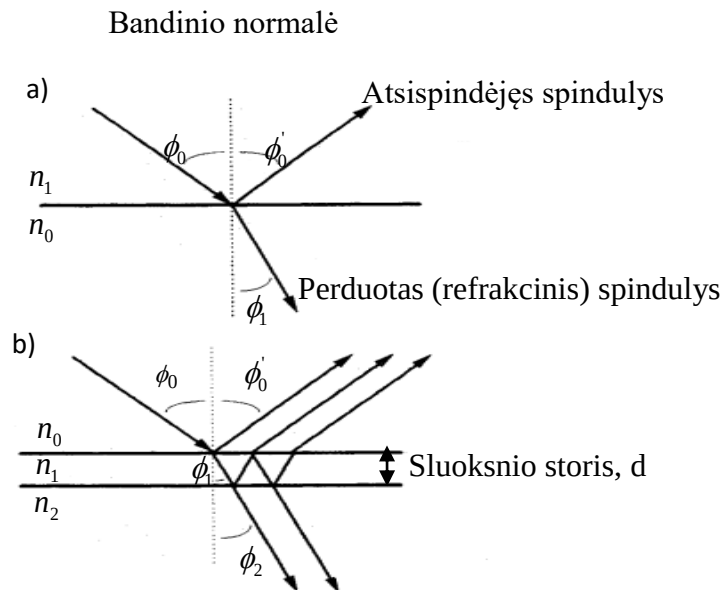
15 pav. Spektrinio elipsometro duomenų analizės struktūrinė schema (Woollam, J. A. 1999).

Pirmiausia gaunami duomenys, apibūdinantys pageidaujamą spektro diapazoną ir kritimo kampą. Sukuriamas tiriamo bandinio optinės struktūros modelis. Toliau, naudojant Fresnelio lygtis kartu su sukurtu teoriniu modeliu, bandoma nuspėti tikėtiniausias šviesos amplitudės ir fazės pokyčio vertes esant įvairiam bangos ilgiui ir pasirinktam kritimo kampui. 17 pav. pavaizduotas šviesos spindulio sklaidimas per bandinį, padengtą (b) ir nepadengtą (a) plonu medžiagos sluoksniu. Pasitelkus analitines algebrines išraiškas galima nuspėti amplitudės pokytį (ψ), fazės pokytį (Δ) ir dangos sluoksnio storį abiem atvejais. Optinės konstantos (n ir k) nusako, kaip šviesa sklinda per medžiagą.

$$\begin{bmatrix} E_{dp} \\ E_{ds} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos A & \sin A \\ -\sin A & \cos A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_p \\ E_s \end{bmatrix}$$

16 pav. Spektrinio elipsometro matricinė forma.

Tuo atveju, kai medžiaga yra dengta daugiau negu vienu sluoksniu, algebra tampa labai sudėtinga. Tada naudojama matricų dauginimo procedūra (16 pav.), kai kiekvieną bandinio sluoksnį atspindi skirtinga matrica. Šios matricos sudauginamos ir gaunami tiriamos daugiasluoksnės struktūros parametrai.



17 pav. Šviesos atspindys nuo medžiagos (a), atspindys nuo medžiagos, padengtos plona plėvele (b) (Woollam, J. A. 1999).

Trečioji proceso, aprašyto 15 pav., dalis yra per eksperimentą nustatytų ψ ir Δ parametų palyginimas su parametrais, gautais sukūrus modelį naudojant Fresnelio lygtis ir pasirinkus dangos optines konstantas bei storį. Gauti eksperimentinius ir modeliu paremtus duomenis ganėtinai paprastas dalykas, o nustatyti, kokie bandinio teorinio modelio parametrai lėmė eksperimento metu gautus rezultatus, kur kas sudėtingesnis darbas. Akivaizdi, bet kartu ir pati sunkiausia visų modeliais paremtų duomenų analizavimo proceso dalis yra kuo tikslesnis teorinio modelio

parametrų pasirinkimas. Reikia parinkti parametrus taip, kad jie būtų kuo artimesni per eksperimentą gautiems rezultatams. Analizavimo procedūra dažniausiai vadinama duomenų pritaikymu. Pasirinkto modelio duomenys keičiami taip, kad būtų kiek įmanoma artimesni eksperimentinėms vertėms.

Esama įvairių teorinių ir eksperimentinių duomenų pritaikymo algoritmų, tačiau vienas labiausiai naudojamų yra Marquardt-Levenbergo algoritmas (2.12 formulė).

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{eks}}}{\sigma_{\Psi,i}^{\text{eks}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{eks}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{eks}}} \right)^2 \right]} \quad (2.12)$$

Čia:

N – išmatuotų Ψ ir Δ porų skaičius;

M – bendras pritaikomų parametrų skaičius;

$\sigma_{\Psi}^{\text{exp}}$ ir $\sigma_{\Delta}^{\text{exp}}$ – standartinis Ψ ir Δ nuokrypis.

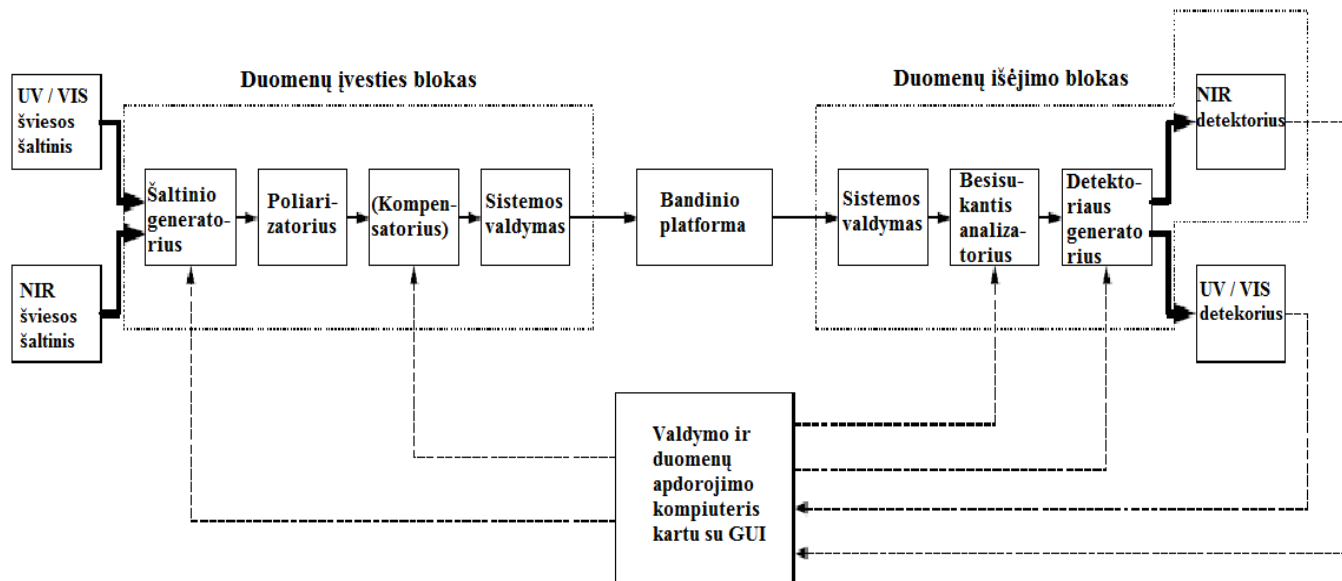
Pasitelkus šį algoritmą suskaičiuojama vidutinė kvadratinė paklaida (angl. *mean squared error*, *MSE*). Kuo mažesnė vidutinė kvadratinė paklaida, tuo tikslesnis yra sukurtas teorinis modelis. Taigi pagrindinis tikslas - pakeisti sluoksnių parametrus taip, kad *MSE* būtų kiek įmanoma mažesnė. Šiuo būdu randami visi dominantys duomenys.

Tokia regresinė analizė reikalauja tinkamai parinkti teorinį modelį, kad būtų galima gauti gerą sutapatinimą. Jeigu modelis neatspindi tikrosios bandinio struktūros, tada teorinė kreivė neatitinka praktinės kreivės ir teorinį modelį reikia perdaryti.

2.8 Bandymo įranga

Magistro darbe bandymams atlikti naudojamas SENTECH firmos spektrinis elipsometras SE 850. 18 paveiksle pateikiama šio įrenginio blokinė schema. Valdymo signalai žymimi punktyrinėmis linijomis, šviesos bangos kelias oro aplinkoje - plonomis ištisinėmis linijomis, šviesos bangos kelias per optinę sistemą - storomis ištisinėmis linijomis. Ištisinės plonos parodo šviesos bangos kelią per orą. Šviesos bangos sklinda per optinę sistemą tarp šaltinio ir šaltinio generatoriaus, taip pat tarp detektoriaus generatoriaus ir detektoriaus.

Šis prietaisas yra aukščiausios klasės SENTECH firmos gaminys, idealiai tinkantis plonoms dangoms charakterizuoti nuo tolimojo ultravioletinio iki artimojo infraraudonųjų spindulių ruožo. Naudotis SE 850 elipsometru labai paprasta. Visas elipsometrinis spektras nuo 190 nm iki 2500 nm arba vartotojo nurodytas ruožas gali būti išmatuotas vieno mygtuko paspaudimu, o matavimo rezultatai atsiranda ekrane vos per keletą sekundžių.



18 pav. Optinio SENTECH elipsometro SE 850 blokinė schema.

Išsamiau SE 850 specifikacijos aprašytos taip:

Šviesos šaltinis. Šviesos šaltinio matavimams naudojama ultravioletinė / regimoji (UV/VIS) 75 W ksenono lemputė. Su šiuo šviesos šaltiniu galima atlikti spektro matavimus nuo 350 nm iki 850 nm.

NIR šviesos šaltinis. Matavimams naudojama halogeninė artimųjų infraraudonųjų spindulių (NIR) lempa, kurios spektro matavimai svyruoja nuo 850 nm iki 1700 nm.

UV/VIS detektorius. Fotodiodo matrica (fotodaugintuvas), naudojama šviesos intensyvumui aptikti UV/VIS diapazone. Šis įrenginys įmontuotas į kontrolės kompiuterio korpusą.

NIR detektorius. Furjė infraraudonųjų spindulių transformacijos (FTIR) fotodetektoriai naudojami NIR diapazone. Šis įrenginys yra elipsometro išėjimo bloke, eina po šaltinio generatoriaus.

Poliarizatorius. Poliarizatoriumi nustatomas azimuto sukimosi kampas 45° .

Analizatorius. Analizatoriaus azimuto kampas yra kintamas ir kontroliuojamas „Spectra Ray“ programine įranga, veikiančia kompiuteryje.

Kompensatorius. Ypatingas achromatinis lėtintuvas, valdomas kompiuteriu *UV/VIS* spektro diapazone (neprivalomas).

Bandinio platforma. Bandinio padėtis valdoma rankiniu būdu. Ieškant tinkamiausio pasirinkimo galima koreguoti aukščio ir pasvirimo kampo parametrus, taip pat kontroliuoti azimuto kampą 1° žingsniu ir pritaikyti vieno matmens padėtį su $10\ \mu\text{m}$ bandinio rezoliucija į kritimo plokštumą.

Sistemos diafragmos valdymas yra sumontuotas ant įėjimo ir išėjimo bandinio platformos. Šiuo komponentu galima reguliuoti taško dydį ir bangos šviesos intensyvumą.

SE 850 eplipsometre sumontuotas kompiuterio valdomas stabilizuotas dvigubas šviesos šaltinis, apimantis deuterinę lempą tolimajai ultravioletinei sričiai, halogeninę volframinę lempą regimajai sričiai ir halogeninę lempą artimajai infraraudonųjų spindulių sričiai.

Elipsometras kontroliuojamas ir duomenys apdorojami kompiuteriu, kuris taip pat turi grafinę vartotojo sąsają.

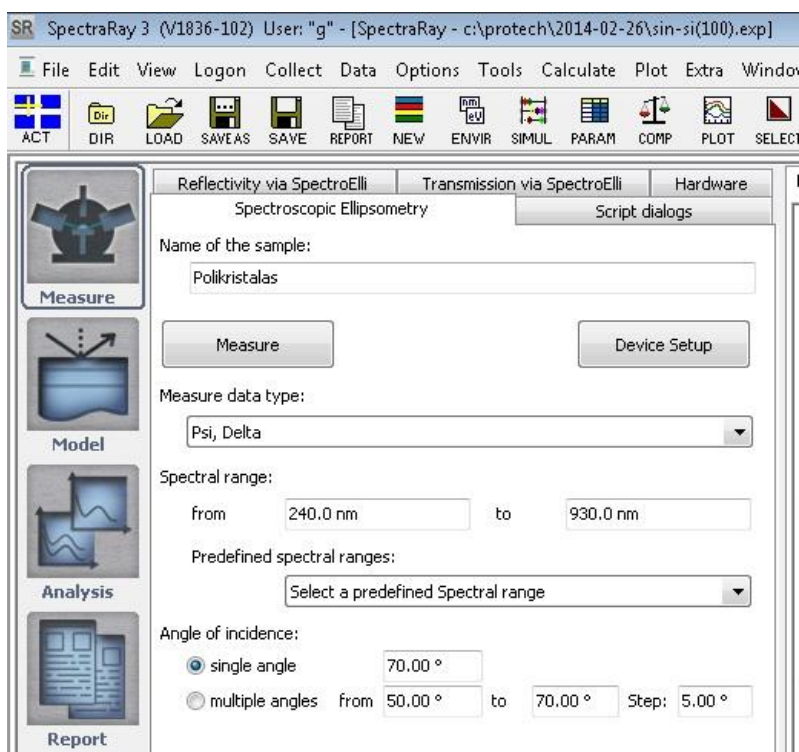
Atliekant duomenų apdorojimą poliarizatorius ir plataus diapazono kompensatorius yra nustatomi taip, kad gautų pačius tiksliausius elipsometrinius matavimus. Mokslinio tyrimo objektai - plonasluoksnių dangų storis, lūžio rodiklis, ekstinkcijos koeficientas ir susijusias savybes turinčios biriosios medžiagos, atskirų sluoksnių ir kelių sluoksnių medžiagos.

2.9 Programinė įranga

„SpectraRay/III“ – SENTECH įmonės elipsometro programinė įranga, turinti duomenų rinkimo, modeliavimo, pritaikymo, taip pat išplėstą elipsometrinių, refleksinių ir perdavimo duomenų raportavimą. Ši programinė įranga palaiko kintamo kampo, keliolikos bandymų ir kombinuotus fotometrinius matavimus. „SpectraRay“ turi didžiulę medžiagų duomenų bazę, paremtą SENTECH įmonės matavimais ir vadovėliniais duomenimis. Didelis kiekis dispersijos modelių leidžia suformuoti beveik bet kokio tipo medžiagą, būtiną bandymams simuliuoti.

SpectraRay“ programa turi labai paprastą vartotojo sąsają, todėl galima lengvai naudotis visais spektrinės elipsometrijos įrankiais, kurių reikia norint sumodeliuoti, išmatuoti ir reprezentuoti elipsometrinius duomenis.

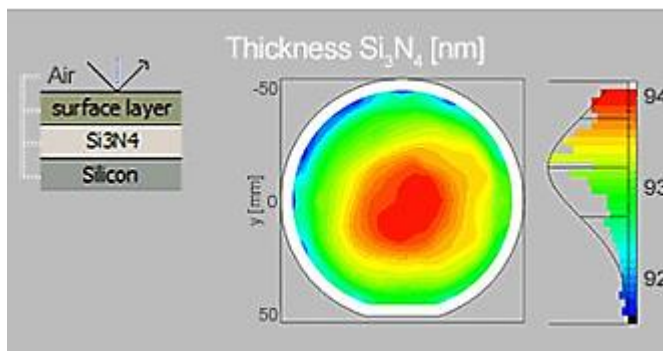
Prieš atliekant matavimus prietaisas yra sukalibruojamas. Parenkama tinkama analizatoriaus ir poliarizatoriaus padėtis bandinio plokštumos atžvilgiu. Geriausias pasirinkimas - 70° kampas. Reikalui esant jį galima ir pajvairinti. Kitas etapas – sureguliuojimas. Bandinys, kurį norima išmatuoti, padedamas ant plokštumos ir koreguojamas jo aukštis bei krintančios šviesos kryptis. Tai atliekama reguliuojant sklindančios šviesos spindulį autokolimaciniu teleskopu (ACT). Aukštį reikia parinkti ir sureguliuoti taip, kad skalės padala būtų aiški ir ryški.



19 pav. „SpectraRay/III“ programinės įrangos sąsaja.

Visi matavimai gali būti atlikti pasitelkus interaktyvųjį arba receptinį režimą. Pirmu atveju nustatomi mums jau žinomi parametrai, tokie kaip matavimų kiekis, matavimo kampas, bangos ilgis, bandinio duomenys. Paskui, pasirinkus medžiagas iš bibliotekos arba jau esančių dispersijos modelių, sukuriamas bandinio modelis. Tada daromas parametrų apibrėžimas, keitimas ir interaktyvus modelio gerinimas. Viso to reikia tam, kad apskaičiuotas spektras sutaptų su išmatuotu spektru. Kur kas paprastesnis yra receptinis modelis. Šiam matavimui atlikti užtenka pasirinkti bandinio medžiagą iš esamos bibliotekos ir paspausti *start* mygtuką. Programa pati

parenka artimiausią bandinio teorinį šabloną, jį sulygina su eksperimentiniu ir pateikia ataskaitą. Tačiau receptinis režimas nėra toks tikslus kaip interaktyvusis.



20 pav. Silicio nitrido (Si_3N_4) sluoksniu padengtos plokštelės kokybės kartografinis žemėlapis vaizdas.

Naudojant „Spectra/III“ programinį paketą yra galimybė įvertinti augintų paviršių storio pasiskirstymą per visą paviršių ir gauti grafinius duomenis (20 pav.). Verta paminėti, kad tokį tyrimo metodą galima taikyti tik lygiems paviršiams. Kadangi šio darbo atveju bus tiriamos saulės elementų paviršinės dangos, minėtas vertinimo metodas neįmanomas.

Programinė įranga aiškina bandinio depoliarizaciją, netolygumus, sklaidas (Mueller-matrica) ir reverso atspindį. „Spectra Ray/III“ sudaro visą bendros spektrinės analizės programinės įrangos paketą, įskaitant duomenų gavimą ir atidavimą, failų valdymą, aritmetinių spektro instaliacijų vaizdavimą ekrane, jų spausdinimą ir ataskaitų rengimą.

3. SAULĖS ELEMENTŲ PAVIRŠINIŲ DANGŲ MATAVIMO REZULTATAI IR ANALIZĖ

3.1 Monokristalinių saulės elementų, padengtų silicio nitrido neatspindinčia danga, tyrimas spektriniu elipsometru

Pirmiausia matavimai spektriniu elipsometru buvo atlikti su Vokietijos kompanijos „Solar world“ monokristaliniu saulės elementu. Visi šio saulės elemento gamintojo nurodyti parametrai pateikti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Matuoto „Solar world“ monokristalinio saulės elemento parametrai

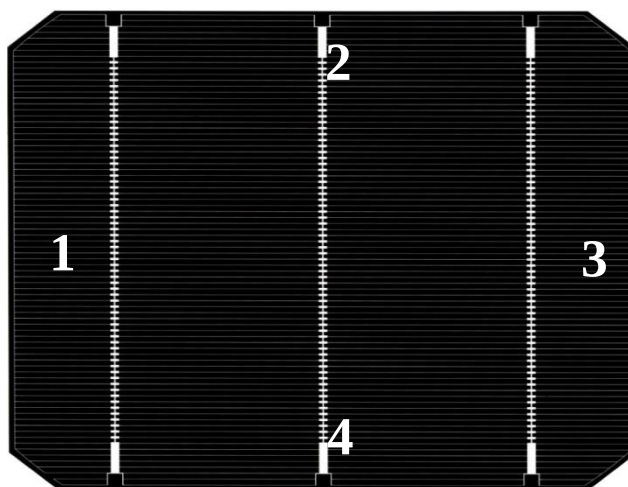
Parametrai	Aprašymas
Silicis	Užaugintas Czochralskio metodu
Laidumas	P tipo legiruotas boru, 1-3 $\Omega \cdot \text{cm}$
P/N sandūra	Fosforo difuzija
Elemento storis	190 $\mu\text{m} \pm 30 \mu\text{m}$
Plotas	242,9 cm^2
Elemento matmenys	$L = 156,75 \text{ mm} \pm 0,25 \text{ mm}$
Neatspindinti danga	Silicio nitridas
Efektyvumas	19,1 %

Tiriamas saulės elementas yra tekstūruotas, dėl to elipsometriniai matavimai atliekami ant specialaus laikiklio, pasvirusio 45° kampui. Kadangi tekstūruoti paviršiai būna tam tikrų piramidžių formų, nuo saulės elemento krintanti poliarizuota šviesa atsispindi nevienodu intensyvumu. Todėl reikia rasti tinkamą tekstūruotos saulės elemento plokštelės padėtį lazerio atžvilgiu, kad būtų galima tiksliau atlikti elipsometrinius matavimus.

Dėl visų išvardytų priežasčių buvo negalima gauti saulės elemento neatspindinčios dangos pasiskirstymo kartografinio žemėlapiu, taip pat - ištirti dangos storio visose norimose saulės elemento vietose. Todėl pasirinktos keturios vietos saulės elemento pakraščiuose. Šiose vietose į

elipsometro analizatorių patenkantis šviesos intensyvumas buvo didžiausias, tad ir gauti matavimo rezultatai - tiksliausi.

Atliekamas keturių skirtingų plokštelės vietų tyrimas. Šių vietų padėtis pavaizduota 21 paveiksle. Visi matavimai atlikti esant 70° kampui.



21 pav. Tiriamų saulės elemento vietų vaizdas.

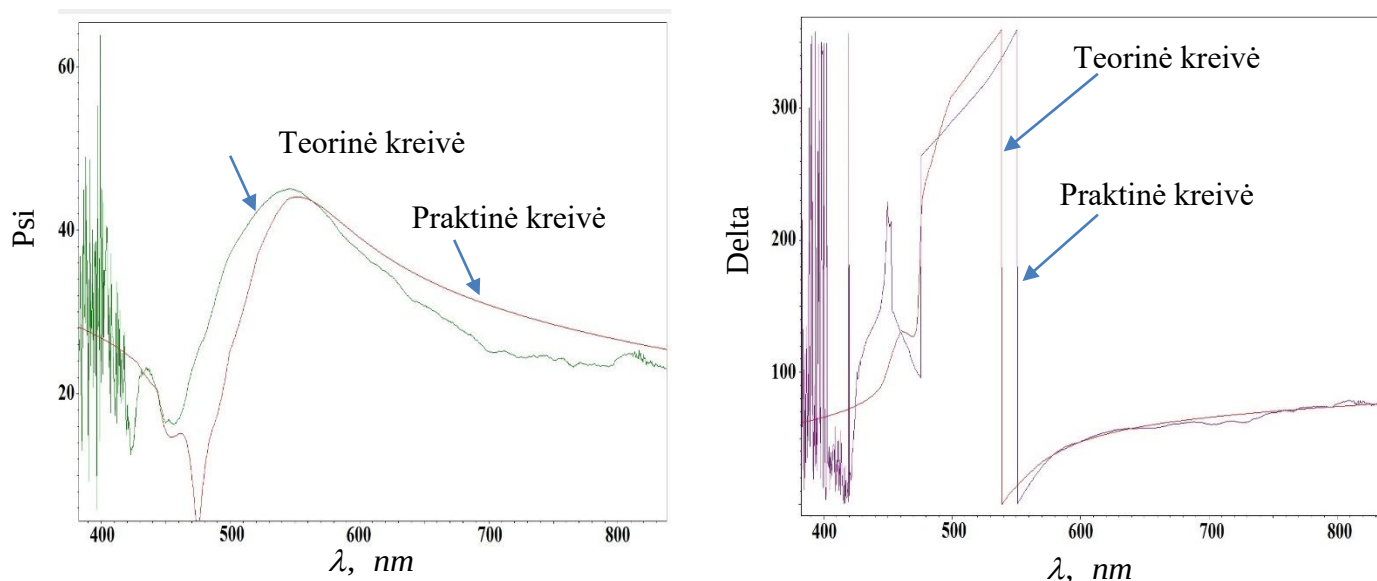
Saulės elemento matavimų rezultai pateikti 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. “Solar world“ saulės elemento matavimo rezultatai

Parametrai	1 matavimas	2 matavimas	3 matavimas	4 matavimas	Vidurkis
Si_3N_4 plėvelės storis d , nm	75,05	77,82	77,01	69,01	74,722
MSE	18,454	19,797	27,43	21,2801	21,7402
n	2,864	2,902	2,838	2,633	2,8092
k	0	0	0	0	0

Gauti matavimo rezultatai akivaizdžiai rodo, kad silicio nitrido antrireflekcinis sluoksnis, padengtas ant plokštės PECVD metodu, pasiskirstė netolygiai per visą paviršių. Kiekvienas tirtas taškas, ypač trečias ir ketvirtas, skiriasi savo dangos storiu. Toks netolygus Si_3N_4 sluoksnio pasiskirstymas ant saulės elemento nėra geras dalykas bendram jo efektyvumui, nes vėliau gali turėti įtakos iš šių celių pagamintų saulės modulių efektyvumui.

Monokristaliniam saulės elementui taip buvo išmatuota Ψ ir Δ parametrų priklausomybė nuo bangos ilgio. Matavimai atlikti 240–900 nm ribose. Iš jų rezultatų matyti, jog teorinis (raudonos spalvos kreivė) modelis ganėtinai tiksliai atitinka per praktinius matavimus (žalia kreivė) gautus rezultatus, nors tam tikrų kreivių neatitikimų esama. Tai rodo, kad teorinis saulės elemento modelis buvo sudarytas gana tiksliai. Vidutinė matavimų kvadratinė paklaida lygi $MSE=21,7402$.



22 pav. Kompanijos „Solar world“ monokristalinio silicio saulės elemento, padengto Si_3N_4 sluoksniu, Ψ ir Δ parametrų priklausomybė nuo bangos ilgio.

Toliau matavimai buvo atlikti su „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ monokristaline cele. Šis saulės elementas, kaip ir prieš tai tirtas „Solar World“ kompanijos saulės elementas, pagamintas iš monokristalinio silicio ir tekstūruotas. Dėl šios priežasties taip pat neįmanoma padaryti dangos neatspindinčio kartografinio žemėlapijo, be to, turi būti naudojamas specialus 45° laikiklis, kuris padidina matavimų tikslumą. Visi matavimai daromi 240-900 nm spektro ruože, jų kampas - 70° . Kadangi matavimai buvo atliekami ant 45° laikiklio, matuojamų taškų skaičius apribotas iki keturių. Matuojamų vietų išsidėstymas yra toks pat kaip „Solar World“ saulės elemento matavimo atveju.

Tiriamo saulės elemento gamintojo nurodomos charakteristikos pateiktos 3.3 lentelėje. Kaip matyti iš duomenų, šis saulės elementas PECVD metodu taip pat yra padengtas silicio nitrido neatspindinčia danga.

3.3 lentelė. „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ monokristalinio saulės elemento parametrai

Parametrai	Aprašymas
Silicis	Užaugintas Czochralskio metodu
Kristalo orientacija	$\langle 100 \rangle \pm 2^\circ$
Laidumas	P tipo silicis legiruotas boru, $2-12 \Omega \cdot \text{cm}$
Saulės elemento storis	$200 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$
Saulės elemento matmenys	$L = 156,75 \text{ mm} \pm 0,25 \text{ mm}$
Degunies ir anglies kiekis	$[O_i] \leq 1 \cdot 10^{18} \text{ atomų} / \text{cm}^3$ $[Cs] \leq 5 \cdot 10^{17} \text{ atomų} / \text{cm}^3$
Neatspindinti danga	Silicio nitridas
Neatspindinčios dangos uždengimo metodas	PECVD

Šios plokštelės matavimų metu gauti rezultatai pateikti 3.4 lentelėje.

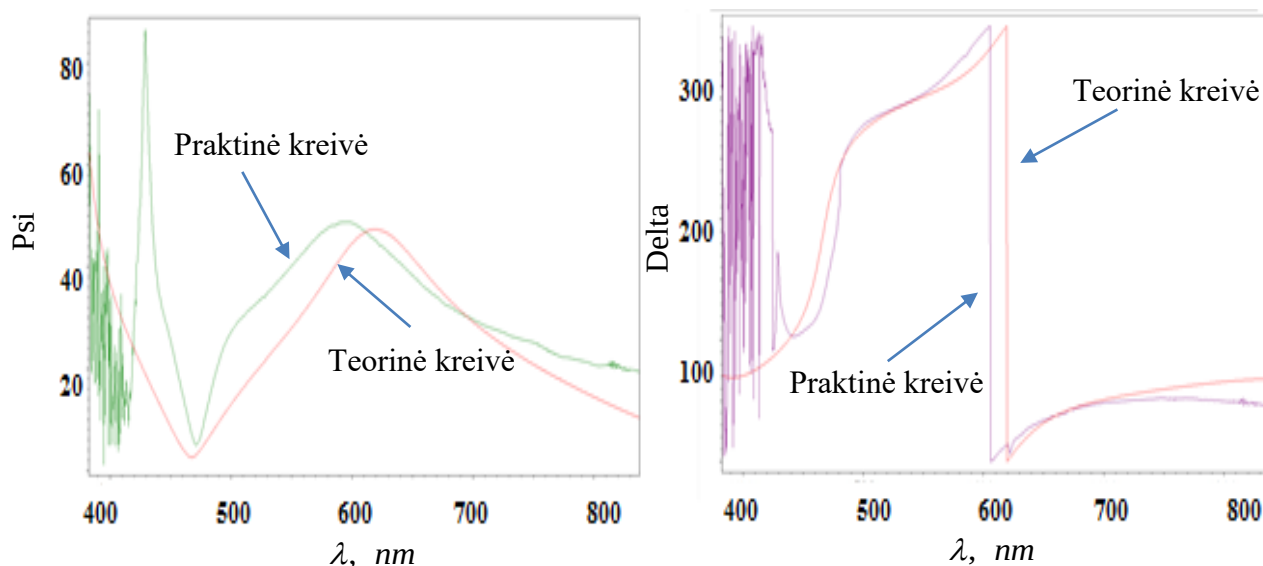
3.4 lentelė. „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ monokristalinio saulės elemento matavimų rezultatai

Parametrai	1 matavimas	2 matavimas	3 matavimas	4 matavimas	Vidurkis
Si_3N_4 plėvelės storis d , nm	243,59	249,97	254,87	255,67	251,025
MSE	33,843	36,634	34,0234	34,418	34,729
n	2,373	2,295	2,339	2,4906	2,374
k	0	0	0	0	0

Iš jų matyti, kad šįkart vidutinė kvadratinė paklaida yra didesnė ir siekia jau $\text{MSE}=34,729$. Taip pat skiriasi silicio nitrido sluoksnis. Jis irgi nėra padengtas tolygiai, dangos storis siekia

vidutiniškai 251,025 nm. Šio saulės elemento neatspindinčios dangos storis yra daugiau kaip tris kartus didesnis negu prieš tai tirta „Solar world“ saulės elemento.

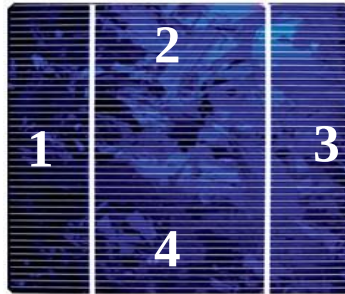
Dangų storio skirtumas turi įtakos saulės elementų spalvai. Pagal *Hte labs* pateiktą silicio nitrido spalvų lentelę (7 pav.) abiejų monokristalinių celių spalva yra mėlyna, tačiau skiriasi jų atspalvis. „Solar world“ pagaminto saulės elemento antrireflekcinė danga pasižymi šviesesniu mėlynu atspalviu, o „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ elementas – tamsesniu.



23 pav. „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ monokristalinio saulės elemento Ψ ir Δ parametrų priklausomybė nuo bangos ilgio.

3.2 Polikristalinio silicio saulės elemento, padengto silicio nitrido neatspindinčia danga, tyrimas spektriniu elipsometru

Magistro darbe ištirta ir viena polikristalinė plokštelė, gaminama kinų kompanijos „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“. Ši plokštelė yra tekstūruota, todėl matuoti tik keturi taškai. Jų išsidėstymas toks pat, kaip parodyta 24 paveiksle.



24 pav. „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ kompanijos polikristalinės plokštelės tiriamos vietos.

3.5 lentelėje pateikiamos gamintojo nurodomos elemento charakteristikos.

3.5 lentelė. „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ Co., Ltd polikristalinio saulės elemento parametrai

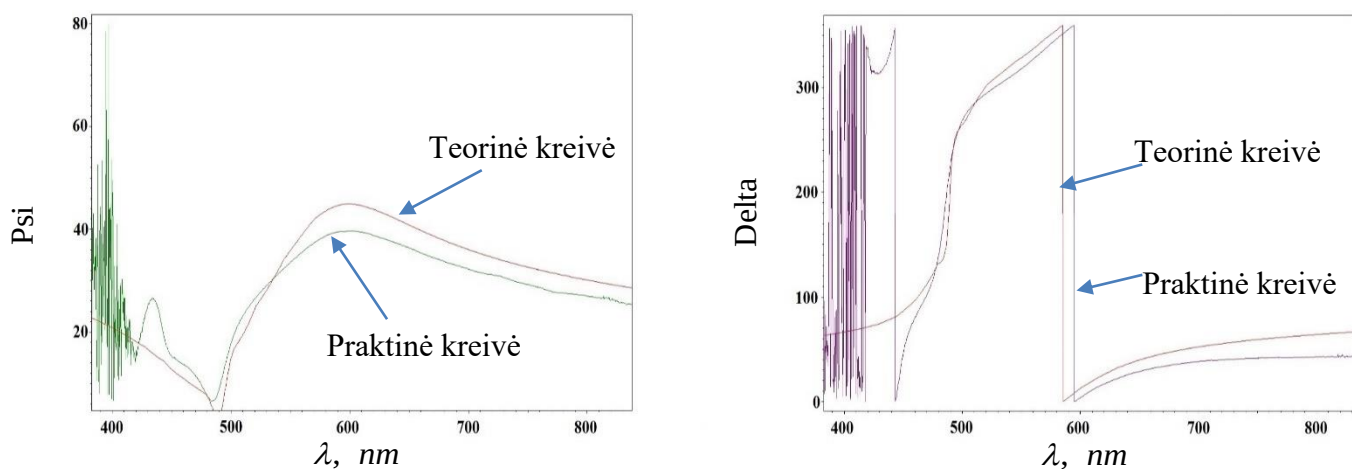
Parametrai	Aprašymas
Silicis	Polikristalinis silicis
Laidumas	P tipo silicis, legiruotas boru, 2-12 $\Omega \cdot \text{cm}$
Saulės elemento storis	$210 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$
Saulės elemento matmenys	$L = 156,75 \text{ mm} \pm 0,25 \text{ mm}$
Neatspindinti danga	Silicio nitridas
Efektyvumas	17,8 %
Neatspindinčios dangos uždengimo metodas	PECVD

Atlikus keturis matavimus nustatyta, kad šio polikristalinio elemento danga taip pat nėra padengta tolygiai. Visose keturiuose vietose, kuriose buvo atlikti matavimai, skyrėsi Si_3N_4 neatspindinčios dangos storis. Vidutinis visų keturių matavimų metu gautas dangos storis lygus 251,025 nm, vidutinė kvadratinė matavimų paklaida - $\text{MSE}=24,452$.

Iš matavimų taip pat matyti, kad silicio nitrido lūžio rodiklis irgi nėra vienodas visuose keturiuose taškuose. Labiausiai išsiskyrė ketvirtas taškas, čia Si_3N_4 lūžio rodiklis siekė $n = 3,0025$, o dangos storis buvo pats mažiausias.

3.6 lentelė. „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ polikristalinio saulės elemento matavimų rezultatai

Parametrai	1 matavimas	2 matavimas	3 matavimas	4 matavimas	Vidurkis
Si_3N_4 plėvelės storis d , nm	231,17	240,22	231,57	219,04	230,492
MSE	28,878	25,681	22,2204	21,0316	24,452
n	2,456	2,4785	2,456	3,0025	2,598
k	0	0	0	0	0



25 pav. „Jiangsu Shunfeng Photovoltaic Technology“ polikristalinio saulės elemento, padengto Si_3N_4 sluoksniu, Ψ ir Δ parametų priklausomybė nuo bangos ilgio.

Eksperimento ir teorinio modelio elipsometrinių parametų Ψ ir Δ priklausomybė pateikta 25 paveiksle. Teorinis modelis ganėtinai tiksliai atkartoja per praktinius matavimus gautą kreivę, tačiau esama ir neatitikimų.

3.3 Spalvoto silicio nitrido sluoksniu padengto saulės elemento tyrimo rezultatų analizė

Ant pastatų stogų arba į juos jau integruoti fotovoltiniai moduliai turi labai didelę reikšmę, nes nuo to priklauso, kokia bus viso fotovoltinio modulio sistemos spalva. Tai ypač svarbu tam tikrose šalyse ir tam tikrose jų vietovėse derinant stogų spalvą prie visos fotovoltinio modulio sistemos. Dėl to ir gaminant saulės elementus į tai kreipiama nemažai dėmesio. Saulės elementų spalvą lemia paviršinės neatspindinčios dangos storis ir jos dengimo technologijos procesas. Labiausiai paplitęs ir dažniausiai šiam tikslui pasiekti naudojamas plazmocheminio garų nusodinimo metodas (PECVD). Jį taikant vieno sluoksnio silicio nitrido (Si_3N_4) paviršinę neatspindinti danga išgaunama mėlynos spalvos.

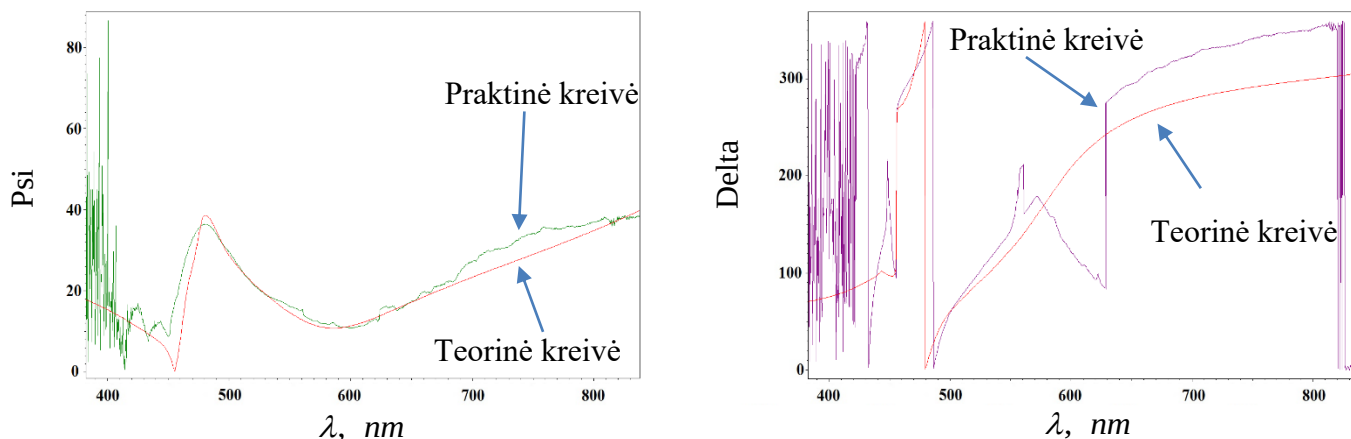
Pagrindinis PECVD technologijos privalumas yra tas, kad galima gauti tiksliai norimos spalvos neatspindinčias dangas.

Magistro darbe buvo ištirtas „Shandong Linuo Photovoltaic Hi-Tech“ kompanijos geltonai žalios spalvos saulės elementas. Visos šio elemento charakteristikos pateiktos 3.7 lentelėje. Iš duomenų matyti, kad kompanija nenurodo, kokio storio silicio nitrido danga yra padengtas jos gaminamas saulės elementas.

3.7 lentelė. „Shandong Linuo Photovoltaic Hi-Tech“ kompanijos elemento parametrai

Parametrai	Aprašymas
Silicio tipas	Polikristalinis
Maksimali galia	3,92 W
Efektyvumas	16,1–16,3 %
Saulės elemento storis	$220 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$
Saulės elemento matmenys	$156 \times 156 \text{ mm} \pm 0,25 \text{ mm}$
Neatspindinti danga	Silicio nitridas
Neatspindinčios dangos uždengimo metodas	PECVD

Matavimų metu gauta ψ ir Δ parametrų priklausomybė nuo bangos ilgio pateikta 26 paveiksle.



26 pav. „Shandong Linuo Photovoltaic Hi-Tech“ kompanijos tirtos žalios spalvos polikristalinio saulės elemento Ψ ir Δ parametrų priklausomybė nuo bangos ilgio.

Iš gautų (26 pav.) elipsometrinio matavimo rezultatų galima spręsti, ar teorinis modelis atitinka eksperimentinį. Atspindėtos šviesos amplitudės pokyčio Ψ ir fazių skirtumo Δ teoriniai modeliai artimi eksperimentiniams tyrimo rezultatams. Tačiau yra tam tikras elipsometrinių parametrų ψ ir Δ nukrypimas.

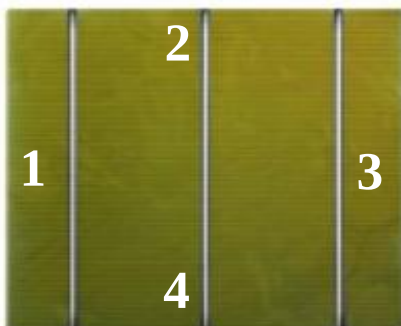
Taip pat išmatuotas Si_3N_4 dangos storis ir lūžio rodiklis. Matavimų rezultatai pateikti 3.8 lentelėje.

3.8 lentelė. „Shandong Linuo Photovoltaic Hi-Tech“ kompanijos saulės elemento matavimų rezultatai

Parametrai	1 matavimas	2 matavimas	3 matavimas	4 matavimas	Matavimų vidurkis
Si_3N_4 plėvelės storis d , nm	275,49	299,7	289,14	290,251	288,645
MSE	24,567	16,259	25,583	24,713	22,7805
n	2,718	2,4011	2,697	2,679	2,622
k	0	0	0	0	0

Per matavimus gautų „Shandong Linuo Photovoltaic Hi-Tech“ saulės elemento kvadratinių paklaidų vidurkis yra lygus $\text{MSE}=22,7805$. Palyginus šio saulės elemento matavimų

metu gautą Si_3N_4 plėvelės storį su *HTE labs* pateikiama PECVD metodu padengtų Si_3N_4 dangų spalvų lentelę (3.8 lentelė), matyti, kad rezultatai gana tikslūs.



27 pav. “Shandong Linuo Photovoltaic Hi-Tech“ žalsvai gelsvos spalvos saulės elemento tirtos vietos.

Per eksperimentinius matavimus nustatytas vidutinis dangos storis yra 288,645 nm. *HTE labs* lentelės duomenimis, žaliai geltoną atspalvį turinčių Si_3N_4 dangų storis siekia tarp 2812,5-2925 Å. Matavimų metu gautas neatspindinčios dangos storio vidurkis patenka į šias ribas.

IŠVADOS

1. Atlikus mokslinės literatūros analizę paaiškėjo, kad egzistuoja ne vienas prietaisas su kuriuo galima atlikti neatspindinčių dangų kokybės tyrimus, tačiau populiariausias yra spektrinis elipsometras.
2. Plazmocheminis nusodinimo metodas (PECVD) yra labiausiai naudojamas iš visų šiuo metu rinkoje esančių šviesą neatspindinčių dangų auginimo metodų.
3. Tiriant skirtingų gamintojų PECVD metodu užauginto silicio nitrido dangas nustatyti jų parametrai: lūžio rodiklis – n , storis – d , optinių konstantų Ψ ir Δ priklausomybės nuo šviesos bangos ilgio. Nustatyta, kad saulės elementai tikrai buvo padengti silicio nitrido danga, kadangi teorinės ir praktinės optinių konstantų kreivės ganėtinai tiksliai atkartojo vienas kitą, nors ir egzistuoja tam tikras kreivių neatitikimas.
4. Atliktas eksperimentinis tyrimas, tiriant tekstūruotas skirtingų gamintojų saulės elementų plokšteles, padengtas silicio nitrido skirtingais sluoksnių storiais. Nustatyta, kad visų matavimų vidutinė kvadratinė paklaida svyravo nuo 18,4 iki 34,7 %. Toks neatitikimas atsirado dėl

tekstūruoto saulės elementų paviršiaus, kuris sumažina atspindėjusios nuo tiriamos paviršiaus elipsinės šviesos intensyvumą ir taip iškraipo matavimų parodymus.

LITERATŪRA

- Agrawal, C. M.; Ong, J. L.; Appleford, M. R.; Mani, G. 2014. Introduction to biomaterials. Cambridge: University Printing House. 401 p.
- Amrani, A.; Menous, I.; Mahiou, L.; Tadjine, R.; Touati, A.; Lefgoum, A. 2008. Silicon nitride film for solar cells, *Renewable Energy* 33: 2289 - 2293.
- Balevičius, Z. 2008. Investigation of the optical properties of self – assembled nanostructures using the surface Plasmon ellipsometry method: doctoral dissertation. Vilnius: Fizikos institutas, Vilniaus universitetas. 102 p.
- Batzill, M.; Diebold, U. 2005. The surface and materials science of tin oxide, *Progress in Surface Science* 79: 47.
- Blum, J. M. 1987. Chemical vapor deposition of dielectrics: a review, *Proc. 10th. Int. Conf. on CVD*: 476–491.
- Brandon, D.G.; Kaplan, W.D. 2008. Microstructural Characterization of Materials, 2nd Edition, John Wiley & Sons. 550 p.
- Choy, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. 2003, *Progress in materials science* 48: 57-170.
- Coutts, T.J; Perkins, J.D; Ginley, D.S. 1999. Transparent conducting oxides: status and opportunities in basic research. *195th Meeting of the Electrochemical Society*, Washington: National Renewable Energy Laboratory. 1 – 15.
- Curley, R.; McCormack, T.; Phipps, M. 2015. Low-pressure CVD and Plasma Enhanced CVD.
- Dezeng, L.; Dongyun, W.; Xiaolong, Z.; Yaoming, W.; Zhen, H.; Shuangshuang, H.; Yongkui, S.; Fuqiang, H. 2014. Broadband antireflection TiO₂–SiO₂ stack coatings with refractive-index-graded structure and their applications to Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* Volume 130: 505–512.

Delahoy, A. E.; Guo, S. 2010. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second Edition. Chichester: John Wiley & Sons. 1162 p.

Dudonis, J. 2007. Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos. Kaunas: Technologija. 226 p.

Duerinckx, F.; Szlufcik, J. 2002. Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 72: 231–246.

Guo, X.; Zhou, H. Y.; Guo, S.; Luan, X. X.; Cui, W. K.; Ma, Y. F.; Shi, L. 2014. Design of broadband omnidirectional antireflection coatings using ant colony algorithm. (310.1210) Antireflection coatings; (310.0310) Thin films; (350.6050) Solar energy

HTE Labs[interaktyvus] [Žiūrėta 2015 m. gruodžio 20 d.]. Prieiga per internetą: http://www.memsfoundry.com/appnotes/si3n4_color_chart_LPCVD_silicon_nitride.htm
Physical Vapor Deposition (PVD). Prieiga per internetą: <http://www.sigmaaldrich.com>

Pierson, O. H. 1999. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications. Second Edition. New Jersey. 506 p.

Reimer, L. 2000. Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. Second Edition. *Science Technology* 11 No 12:1826.

Petrėnienė, L. 2009. Oksidacinių medžiagų, taikomų elektrokatalizėje ir fotofatalizėje, plonųjų sluoksnių nusodinimas iš cheminių garų fazės ir tyrimas. Daktaro disertacija, Fiziniai mokslai, Chemija (03P). Vilnius: Vilniaus universitetas. 126 p.

Rėza, A. 2001. Šiuolaikinės fizikos eksperimentas, Vilnius: VPU leidykla. 67 p.

Mattox, D. M. 1998. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control. Noyes Publications, New Jersey. 945 p.

Latonas, V.; Čyras, V.; Grigaliūnaitė-Vonševičienė, G. 2012. Silicio nitrido (a-Si_xN_y:H) naudojimas antireflektyviųjų dangų gamyboje.

Liu, B.; Zhong, S.; Liu, J.; Xia, Y.; Li, C. 2012. Silicons nitride film by inline PECVD for black silicon solar cells. Key laboratory of microelectronics devices and integrated technology, institute of microelectronics. China: Chinese academy of sciences, Beijing 100029

Woollan, A. J.; Johs, B; Herzinger, C. M.; Hilfiker, J.; Synowicki, R.; Bungay, C.L. 1999. Overview of variable angle spectroscopic ellipsometer (VASE), Part I: Basic theory and typical applications, *Critical Reviews of Optival Science and Technology* 72 :1 – 28 .

Ingram, B.J.; Gonzalez, G.B.; Kammler, D.R., Bertoni , M.I.; Mason , T.O. 2004. Chemical and Structural Factors Governing Transparent Conductivity in Oxides, *Electroceram* 13: 67.

Yamaguchi, M.; Ide-Ektessabi, A.; Nomura,H.; Yasuia, N. 2004.Characteristics of indium tin oxide thin films prepared using electron beam evaporation, *Thin Solid Films* : 447 – 448 .

Zeng, K.; Zhu, F.; Hu, J.; Shen, L.; Zhang, K.; Gong, H..2003 . Investigation of mechanical properties of transparent conducting oxide thin films.

Minami, T. 2007. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes Optoelectronic Device System R&D Center, Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka, Nonoichi, Ishikawa 921-8501.

Schubert, M. F. 2008. Design of multilayer antireflection coatings made from co-sputtered and low-refractive-index materials by genetic algorithm, *Optics Express* 16(8): 5290-5298.

<http://www.ece.umd.edu/class/enee416.F2007/GroupActivities/Presentation5.pdf>

Schroder, D. K. 2006. Semiconductor material and device characterization. New Jersey: John Wiley & Sons Inc. 790 p.

Solanki, C. S. 2011. Solar Photovoltaics: Fundamentals, Technologies and Applications. Prentice-Hall of India Pvt. 512 p.

