

Міністерство освіти та науки України  
Національний університет “Києво-Могилянська академія”  
Факультет природничих наук  
Кафедра фізико-математичних наук

**Кваліфікаційна робота**  
освітній ступінь - бакалавр

**на тему: «ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРИЧНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДУ ЗАЛІЗА ТА КОМПОЗИТНИХ СТРУКТУР НА  
ЙОГО ОСНОВІ»**

Виконав студент 4 року навчання  
спеціальності  
104 Фізика та астрономія  
Рівер Олександра Дмитрівна

Керівник Савкіна Рада Костянтинівна  
кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник, доцент

Рецензент \_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали)

Кваліфікаційна робота захищена  
з оцінкою \_\_\_\_\_

Секретар ЕК \_\_\_\_\_

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ р.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	3
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	7
1.1 Властивості оксидів заліза .....	7
1.2 Властивості оксиду хрома.....	9
1.3 Застосування оксидів заліза та композитних структур на його основі ..	12
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКИ ЗАСТОСОВАНІ В РОБОТІ .....	15
2.1 Метод реактивного імпульсного лазерного осадження оксидів металів	15
2.2 Підготовка зразків.....	17
2.3. Характеризація експериментальних зразків методом рентгеноструктурного аналізу та комбінаційного розсіювання світла.....	18
2.4 Метод імпедансної спектроскопії .....	21
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДУ ЗАЛІЗА ТА КОМПОЗИТНИХ СТРУКТУР НА ЙОГО ОСНОВІ .....	26
3.1 Вивчення морфології поверхні досліджуваних зразків .....	26
3.2 Дослідження оптичних властивостей експериментальних зразків .....	28
3.3 Дослідження електричних властивостей експериментальних зразків ...	31
ВИСНОВКИ.....	34
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	35

## ВСТУП

Широкий спектр властивостей оксидних матеріалів робить їх корисними для застосування в галузі створення нових електронних пристроїв для зондування та діагностики навколишнього середовища, в сферах енергетики та безпеки, медицини, транспорту, телекомунікацій тощо [1]. Серед них: оксидні електронні матеріали для резистивної комутації та тонкоплівкових транзисторів, матеріали для фотокаталізу та перетворювачів енергії; кремнієва фотоніка, посилена функціональними оксидами; складні оксидні польові транзистори; топологічна оксидна електроніка; мультиферроїчні, надпровідникові та магнітоелектричні матеріали та структури для магнітного та енергетичного застосування та багато інших.

Як бачимо, практично всі важливі галузі електроніки та фотоніки, магнетики та енергетики користуються досягненнями науки про оксиди. Окреслимо деякі найбільш актуальні напрямки досліджень в цій області. Так, подальший прогрес спостерігається в дослідженнях оксиду графену [2], який є унікальним матеріалом, що розглядається як єдиний мономолекулярний шар графіту з різними оксигенвмісними функціональними групами — карбонільними ( $>C=O$ ), карбоксильними ( $-COOH$ ) та гідроксильними ( $OH$ ). Варто згадати також нові 2D не-ван дер Ваальсові оксиди на основі перехідних металів — гематен та хромен. Магнітне впорядкування в цих матеріалах управляє транспортними властивостями шляхом модуляції ширини забороненої зони [3], що може бути використано у спінтроніці. Відкриття нових матеріалів залишається головним пріоритетом у визначенні майбутніх напрямків досліджень. Прикладом може слугувати  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , який демонструє типові сегнетоелектричні характеристики зі значною поляризацією ( $\sim 1 \text{ мкС} / \text{см}^2$ ) та низькими напругами перемикавання [4] і є,

фактично, новим, унікальним мультиферроїком, що демонструє властивості за кімнатних температур.

Зростає інтерес до оксидів з високою діелектричною сталою (так звані high-k діелектрики), які застосовуються в конденсаторах, транзисторах різного типу, в енергонезалежних динамічних елементах пам'яті (DRAM). Серед них такі сполуки, як  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , а також їх потрійні та четвертинні композиції, що мають також унікальні оптичні та хімічні властивості для застосування у фотоелектричних та фотонних пристроях. Наприклад,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при легуванні рідкоземельними елементами, демонструє інтенсивне випромінювання світла, а його кристалічна структура дозволяє підвищувати розчинність легуючої домішки без кластеризації при її високому вмісті, що конкурує з Si, легованим рідкоземельними елементами. Подібні властивості демонструють також  $\text{HfO}_2$  [5] та  $\text{ZrO}_2$  [6]. У порошковій або керамічній формі ці матеріали разом з  $\text{TiO}_2$  використовуються для каталітичного розщеплення води.

Постійна тенденція до зменшення масштабів електронних пристроїв змушує розробляти наноматеріали, які демонструють високу якість з регульованою мікроструктурою та морфологією. Наприклад, нанорозмірні широкозонні сполуки  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  та  $\text{In}_2\text{O}_3$  та їх тверді розчини стають ключовими матеріалами для фотоелектроніки, збирання та зберігання енергії, оптоелектроніки, каталізу та газового зондування [7,8]. Поєднання зазначених сполук нанорозмірного масштабу з органічними матеріалами, такими як графен, вуглецеві нанотрубки або електропровідні полімери, приводить до появи гібридних матеріалів нового покоління, які є недорогими, легко обробляються і масштабуються, і демонструють можливість застосування на гнучких підкладках.

В літературних джерелах останніх років широко представлені дослідження оксидів перехідних металів (ОПМ), структурне різноманіття та незвичайні властивості яких зумовлені унікальною природою зовнішніх d- та f-орбіталей електронної оболонки. Назва «перехідні» пов'язана з тим, що в

періодах ці елементи знаходяться між s- і p-елементами. Ці метали поділяються на d-елементи (з заповненням 3d-, 4d-, 5d- і 6d-підоболонки) і “внутрішні” перехідні метали — f-елементи, які в свою чергу поділяються на лантаноїди (з заповненням 4f-підоболонки) та актиноїди (з заповненням 5f-підоболонки). Присутність валентних електронів в більш ніж одній електронній оболонці обумовлює існування стійких станів окислення перехідних металів і, як наслідок, великої кількості типів оксидів, серед яких монооксиди (AO), діоксиди (AO<sub>2</sub>), перовскіти (ABO<sub>3</sub>), шпінелі (AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) та ін. Широкий діапазон електричних та магнітних властивостей цих матеріалів пов’язаний також із природою метал-кисневих зв’язків, характер яких може змінюватись від майже іонного до сильно ковалентного.

Унікальні особливості ОПМ включають колосальну діелектричну константу [9], ефективне розділення зарядів [10], підвищену реакційну здатність поверхні, а також властивості намагніченості та поляризації. Існують оксиди з металевими властивостями (наприклад, RuO<sub>2</sub>, ReO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub>) та оксиди з високоізоляційною поведінкою (наприклад, BaTiO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), оксиди, які характеризуються упорядкуванням заряду (наприклад, La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4</sub>, La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [11] та впорядкування дефектів (наприклад, Ca<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [12]. Необхідно також згадати оксиди з різноманітними магнітними властивостями - від феромагнетиків (наприклад, CrO<sub>2</sub>, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) до антиферомагнетиків (наприклад, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, LaCrO<sub>3</sub>), а також надпровідні купрати [13] та мультифероїки - матеріали з тісним взаємозв’язком намагніченості та поляризації [14]. Найважливіші типи структур ОПМ, а також взаємозв’язок між структурними особливостями та фізико-хімічними властивостями цих матеріалів описані в роботі [15].

Необхідно відзначити, що матеріал, обраний для дослідження, - оксид заліза Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, є яскравим представником групи оксидів перехідних металів. Ефективне застосування в області детектування газів [16], каталітичного розщеплення води [17, 18], створення літій-іонних батарей [19] та сонячних елементів [20], суперконденсаторів [21] визначає актуальність досліджень

даного матеріалу та обумовлює мету роботи. А саме, дослідження оптичних та електричних властивостей оксиду заліза та композитних структур на його основі та оцінка їх функціональних можливостей в області електроніки.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1 Властивості оксидів заліза

Оксид заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) — амфотерний оксид, що переважно проявляє основні властивості. Має червоно-коричневий колір. Термічно стійкий до температур вище температури випаровування, що складає  $1987^\circ\text{C}$ . В реакцію з водою не вступає. Повільно реагує з кислотами та лугами. Утворюється при згоранні заліза на повітрі. Відновлюється монооксидом вуглецю, розплавленим залізом.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  є найбільш стійкою оксигеновмісною сполукою заліза з тих, що зустрічаються у природі. При сплавленні з лугами та основними сполуками утворює ферати. Даний оксид поширений як у вільному стані, так і у складі залізних руд. Наприклад, мінерали магнетит ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), лимоніт ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) тощо. Здатен перебувати у таких структурних модифікаціях:  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\epsilon$ - та  $\delta$ -формах.

Найбільш розповсюдженою є  $\alpha$ -модифікація, яку має гематит, що в перекладі з грецької значить «кривавий камінь». Саме домішки цього мінералу обумовлюють забарвлення латериту та поверхні Марсу. Має структуру корунду, тригональну сингонію та є парамагнетиком. В ромбоїдальній альфа-фазі оксид заліза при температурі нижче  $260\text{ K}$  (температура Моріна) проявляє антиферромагнітні властивості, від цього значення до  $960\text{ K}$  (температура Нееля) — слабкі феромагнітні [22]. Термодинамічно гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) є найбільш стійким у сімействі оксидів заліза (III). Його практичне застосування в області створення фотоелектричних приладів та фотокаталізаторів обумовлене підходящою шириною забороненої зони, яка складає  $2,2\text{ eV}$  та дозволяє поглинати до 40% сонячної енергії, що досягає поверхні Землі [23, 24]. Область оптичної

прозорості гематиту знаходиться в діапазоні  $\lambda > 1,2$  мкм. Для нього властиве магнітне двопроменеве заломлення.

Інша кристалічна модифікація зустрічається в природі як маггеміт ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Має коричневе забарвлення, дефектну шпінелеподібну структуру типу магнетит та кубічну або тетрагональну сингонію. Зазвичай маггеміт нестійкий у природних умовах та до нагріву. Має структуру типу корунду, ця форма утворюється при окисненні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , при низькотемпературному окисненні заліза (нижче  $200^\circ\text{C}$ ), нагріванням гематиту при  $300^\circ\text{C}$  (але за нагрівання вище  $400^\circ\text{C}$  переходить назад), при зневодненні лепідокрокіту ( $\text{Fe}^{3+}$   $0 \text{ OH}$

[25], однак, ультрадисперсні частинки з розміром менше 10 нанометрів мають суперпарамагнітні властивості. Часто містить домішки  $\text{FeO}$  і  $\text{TiO}_2$ . Один з найбільш поширених магнітних матеріалів зони окиснення, завдяки чому використовується як високочутливий індикатор низькотемпературного окиснення в петромагнітних дослідженнях зон вивітрювання і гідротермальних змін.

Модифікація  $\delta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  має кубічну кристалічну ґратку, метастабільна і при температурі вище  $500^\circ\text{C}$  перетворюється в альфа-фазу. Цю модифікацію отримують шляхом відновлення гематит вуглецю, піролізу розчину хлорид заліза ( $\text{FeCl}_3$ ), окиснення сполук  $\text{Fe(II)}$  лугами або термічним розкладанням сульфата заліза ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ).

$\epsilon$ -фаза оксиду заліза має ромбічну кристалічну ґратку та проявляє проміжні властивості між  $\alpha$ - та  $\gamma$ -модифікаціями. Має сильні магнітні властивості, є метастабільним матеріалом та при температурі від  $500^\circ\text{C}$  до  $750^\circ\text{C}$  переходить у альфа-фазу. Отримання чистої епсілон-фази є досить складним процесом через великий вміст  $\alpha$ - та  $\gamma$ -фаз, однак, матеріал з високим вмістом цієї модифікації можна отримати шляхом термічної обробки гамма-фази. При високому тиску проявляє аморфні властивості [26].



## 1.2 Властивості оксиду хрому

Оксид хрому ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) — дуже твердий, тугоплавкий матеріал. Інші назви — сесквіоксид хрому, хромово зелень, або есколаїт. Температура кипіння близько  $4000\text{ }^\circ\text{C}$ . Має гексагональну будову кристалів. До температури  $307\text{ K}$  (точка Нееля) проявляє антиферромагнітні властивості, після — парамагнітні.

В природі зустрічається головним чином у складі мінералу хроміту. В кристалічному стані на вигляд як чорна речовина з металевим блиском, у порошковому має темно-зелене забарвлення. Завдяки чому отримав назву хромово зелень та використовується як зелений пігмент у живописі, для забарвлення скла та порцеляни. Слугує носієм для каталізаторів чи входить до їх складу, що збільшує можливу температуру експлуатації до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , без помітної зміни складу [27]. По показнику твердості (див. табл. 1.2.1.) близький до корунду, тому його використовують як складову поліролей. Також  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  слугує компонентом шихти для отримання шпінелей і штучного каміння. Наприклад, твердий розчин з оксидом заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) є основою для виробництва штучних рубінів. Нанорозмірний  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  використовують для значного збільшення площі поверхні, покращення механічних, структурно-міцностних і каталітичних властивостей [28].

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  застосовується в широкому спектрі хімічних реакцій. Таких як, високотемпературний синтез, отримання альдегідів окисненням вуглеводнів та спиртів, утворення з  $\text{SO}_3$  кисню та  $\text{SO}_2$ , розкладання формальдегіду. Оксид хрому вогнестійкий матеріал з високою температурою плавлення (див. табл. 1.2.1.) та стійкістю до окислення [29]. Не розчиняється у розведених кислотах та воді, на відміну від рідкого оксиду сірки. Відноситься до групи амфотерних оксидів, тож, при сплавленні з оксидами, гідрооксидами і карбонатами лужних металів утворює хроміти (солі хромової кислоти  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), проявляючи кислотні властивості.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  отримують з мінералу хроміту ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) або розкладанням дихромата амонію. Ця реакція на повітрі проходить спокійно [30], однак, в герметичній апаратурі можливий вибух [31].

Ескалоїт є одним з найбільш важливих широкозонних ( $\sim 3$  eV) оксидів металів з напівпровідниковими властивостями та кандидатом для створення УФ емітерів для систем оптичної пам'яті. Оптичне поглинання  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  обумовлене електронними переходами між  $3d^3$  станами магнітних іонів  $\text{Cr}^{3+}$ , а магнітна симетрія цього матеріалу дозволяє, під впливом електричного поля, існуванню явищ обертання площини поляризації світла та «закручування» антиферомагнітних доменів. Магнітна симетрія  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  зумовлює існування зв'язку між магнітною і електричною підсистемою, що виявляється у вигляді магнітоелектричних ефектів.

Основні властивості оксидів заліза та хрому наведені в табл. 1.2.1.

Таблиця 1.2.1.

Основні властивості оксидів заліза та хрому [32].

Властивості	Гематит	Магнетит	Маггеміт	Ескалоїт
Молекулярна формула	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
Густина (г/см <sup>3</sup> )	5.26	5.18	4.87	5.22
Температура плавлення (°C)	1350	1583-1597	-	2435
Твердість	6.5	5.5	5	8-8.5
Тип магнетизму	Слабкий феромагнетик або антиферомагнетик	Феромагнетик	Феромагнетик	Антиферомагнетик або парамагнетик
Температура Кюрі (К)	956	850	820-986	-
Намагніченість Ms на 300 К (А м <sup>2</sup> /кг)	0.3	92-100	60-80	-
Вільна енергія Гіббса $\Delta G$ (кДж/моль)	-742.7	-1012.6	-711.1	-1128
Сингонія	Ромбічна, гексагональна	Кубічна	Кубічна або тетрагональна	Гексагональна; кубічна ( $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ )
Тип структури	Корунд	Зворотна шпінель	Шпінель з дефектами	Близький до корунду
Група симетрій	R3c (гексагональна)	Fd3m	P4 <sub>3</sub> 32 (кубічна); P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 (тетрагональна)	R3c
Параметри ґратки	a=0.5034, c=1.375 (гексагональна); a <sub>Rh</sub> =0.5427, a=55.3° (ромбічна)	a=0.8396	a=0.83474 (кубічна); a=0.8347, c=2.501 (тетрагональна)	a=0,836 (кубічна)

### 1.3 Застосування оксиду заліза та композитних структур на його основі

Спектр застосування оксиду заліза широкий, що зумовлено великою кількістю його конфігурацій. Застосування варіюється від виробництва матеріалів до різноманітного застосування в хімії. Так, для виплавлення чавуну в доменному процесі у якості термітної суміші та як каталізатор в виробництві аміаку може використовуватись один і той самий матеріал. Також, використовується, як пігмент для кераміки, кольорового цементу та мінеральних фарб (мумія, умбра, вохра, вівіаніт) і, навіть, як харчовий барвник E172 та поліроль для сталі та скла.

В ракетобудуванні застосовується для отримання каталізного карамельного палива, яке має на 80 % вищу швидкість згорання в порівнянні зі звичайним паливом. В нафтохімічній промисловості виступає як основний компонент каталізатора дегідрогенізації при синтезі дієнових мономерів [33].

В електроніці оксид заліза слугує носієм аналогової та цифрової інформації на магнітних стрічках, але підходить для цього тільки гама-конфігурація ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  добре підходить для отримання чистого заліза та адсорбенту для очистки газів.

Композитні/гібридні матеріали на основі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  значно розширюють перелік його використання. Композитні матеріали дозволяють посилити необхідні властивості матеріалу чи послабити небажані ефекти. Так стало можливим отримання недорогої альтернативи для видалення аніонних барвників з промислових стічних вод [34], отримати покращенні характеристики мікрохвильового поглинання та урівноважити електромагнітні параметри зразка [35]. А в дослідженні [36] вже  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  був матеріалом, що покращував фотокаталітичну активність графену.

В літературних джерелах останніх років широко представлені дослідження оксидних матеріалів, які поєднують фероелектричні та

ферромагнітні властивості, зокрема в низьковимірних, тонкоплівкових та самозбірних нанокомпозитах. Прикладом такої системи можуть бути тверді розчини або багат шарові композитні структури на основі оксидів заліза Fe та хрому Cr, які поєднують в одній системі різні функціональні особливості для досягнення нових магнітних, електричних або фотоелектричних властивостей. Наприклад,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  можна застосовувати як сенсibilізатор для фотокаталізаторів на основі  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Об'єднання цих матеріалів призводить до посилення антиферромагнітної спінової кореляції в плівці  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при утворенні переходу з шаром  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [37]. Крім того, складна система шарів  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  демонструє позитивний магніторезистивний ефект, а також ефект магнітного гістерезису та перемикавання магніторезистивності в низьких магнітних полях [38].

Гематит, як відомо, є фотокаталізатором. Однак одним з основних обмежуючих факторів, що впливають на його використання як енергетичного матеріалу, є швидка рекомбінація електронно-діркових пар, що частково компенсується повільною кінетикою носіїв заряду. Для подолання цього обмеження запропоновано різні підходи, такі як: легування для підвищення електропровідності [39], посилення фотоструму шляхом контролю морфології та модифікацією поверхні [40], підхід з подвійним поглиначем – як в композитних (наприклад,  $\text{TiO}_2 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [41] та  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{WO}_3$  [42, 43]) так і в гібридних неорганічно-органічних структурах (СТАВ- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [44]). Загальна стратегія формування гетеронаноструктур для вирішення проблеми транспорту заряду представлена в [45]. Одним із альтернативних методів є розробка гетеропереходів для ефективного розділення носіїв заряду. Так, некомутативний енергетичний зсув в надгратках  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) призводить до виникнення градієнта потенціалу протягом декількох періодів багат шарової структури, внаслідок чого відбувається розділення електронів та дірок та збільшення фотоструму [46]. Зважаючи на різносторонні досягнення в цій області є доцільним вважати, що подальші дослідження

композитів  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  відкриють широкий спектр нових корисних властивостей та застосувань.

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКИ ЗАСТОСОВАНІ В РОБОТІ

#### 2.1 Метод реактивного імпульсного лазерного осадження оксидів металів

Серед методів синтезу оксидних покриттів, окремо виділяється метод реактивного імпульсного лазерного осадження (RPLD – reactive pulsed laser deposition). До переваг лазерної епітаксії слід віднести її ефективність і простоту, екологічну безпеку, можливість осадження плівок заданої товщини на різноманітні підкладинки з різноманітних хімічних прекурсорів. Достатньою та необхідною умовою для RPLD є характеристики застосовуваного лазера, тобто тривалість і кількість імпульсів. Основа методу RPLD полягає в тому, що при імпульсному впливі лазерного випромінювання формується факел, з якого нагріті до високих температур компоненти мішені осідають на підкладинку. Перспективність методу зумовлена не тільки можливістю контролю структури і складу плівки, що синтезується, але і можливістю забезпечити стехіометричну ідентичність матеріалу, що розпилюється із мішені та конденсується на підкладинку в атмосфері кисню.

На рис. 2.1.1. показана схема камери, в якій відбувається напилення плівок методом реактивного імпульсного лазерного осадження. В нашому дослідженні ультрафіолетові фотони KrF-лазера (248 нм) використовували для синтезу нанометричних плівок на основі оксидів заліза та хрому ( $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) та  $\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ )) зі змінною товщиною, стехіометрією та електричними властивостями.

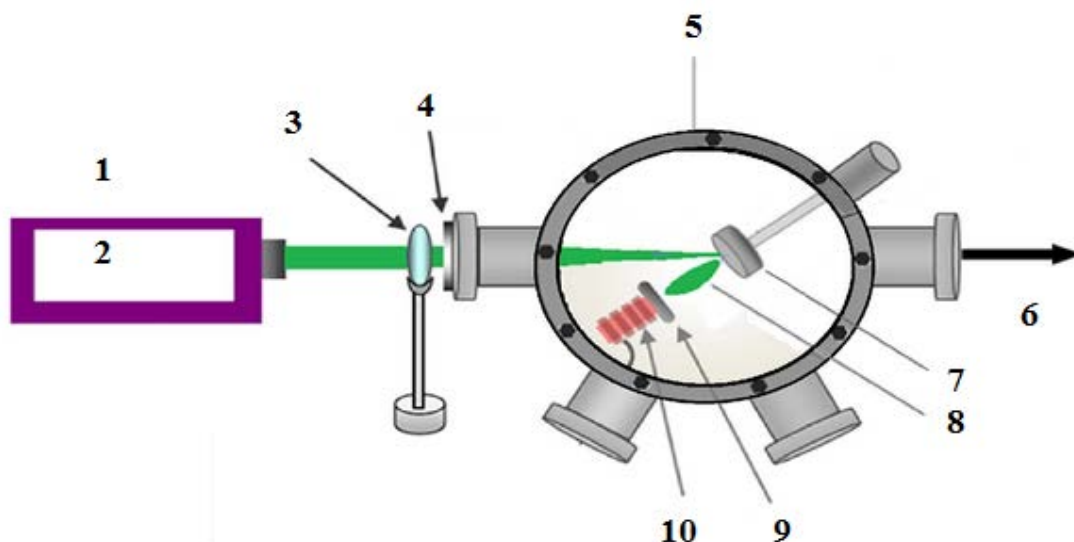


Рис. 2.1.1. Схема установки реактивного імпульсного лазерного осадження:

- 1– KrF-лазер;
- 2– імпульсне лазерне осадження;
- 3– лінза;
- 4– УФ-вікно;
- 5– вакуумна камера;
- 6– вакуумний насос;
- 7– тримач для мішені;
- 8– плазмова цівка;
- 9– підкладинка;
- 10– нагрівач.

Процес росту плівок при лазерному напиленні, тобто осадження матеріалу мішені на підкладку, можна описати наступною послідовністю: частинки, вирвані з мішені, повинні адсорбуватися на підкладці, після чого вони дифундують на деяку відстань, перш ніж реагувати між собою і з поверхнею, після чого починається нуклеація. Спосіб, за яким відбувається нуклеація, визначає структура або морфологія зростаючої плівки. За певних обставин, наприклад – висока температура підкладки, дифузійна взаємодія всередині плівки та з підкладкою, під зростаючою поверхнею плівки може згодом змінюватися її склад та властивості.

Відомі три механізми росту:



1. 3D рост островів - механізм Вольмера-Вебера.
2. 2D повношарове зростання - механізм Франка-ван-дер-Мерве.
3. 2D зростання повних моношарів з подальшим зародженням і зростанням 3D островів - механізм Странського-Крастінова.

## 2.2 Підготовка зразків

Шари оксидів хрому ( $\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ )) та заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )), а також їх комбінація ( $\text{Fe}_2\text{O}_{3-y}/\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}/\text{Fe}_2\text{O}_{3-y}/\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$ ), були вирощені методом реактивного імпульсного лазерного осадження у вакуумному реакторі з нержавіючої сталі на кремнієвих пластинах легованих бромом при температурах підкладки  $T_s = 293^\circ \text{K}$  та  $800^\circ \text{K}$  (див. табл. 2.2.1.). Перед кожним осадженням реактор відкачували до залишкового тиску  $\sim 4,5 \cdot 10^{-5}$  Па, щоб уникнути забруднення. Чиста (99,5%) мішень Fe та Cr опромінювалася лазерними імпульсами ( $\lambda = 248 \text{ нм}$ ;  $T_{\text{imp}} = 20 \text{ нс}$ ) з густиною потужності  $4 \text{ Дж/см}^2$  і частотою повторення  $10 \text{ Гц}$  в потоці чистого кисню (99,999%), який надходив при різних тисках:  $0,1$ ,  $0,5$ ,  $1,0$  Па. Кількість лазерних імпульсів змінювалася в межах  $N = 500 \div 5000$  залежно від тиску кисню в реакторі. Мішень оберталася з частотою  $\sim 3 \text{ Гц}$  для отримання рівномірної абляції.

Товщину плівок (d) контролювали за допомогою «Tensor Instruments» моделі «Alpha-step 100» з точністю 5%. Шорсткість поверхні досліджуваних зразків кількісно оцінювали за допомогою середньоквадратичного значення параметру відхилень висоти за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ).

Таблиця 2.2.1

Параметри досліджуваних зразків

	Зразок	Кількість шарів	Кількість лазерних імпульсів	Температура підкладки, К	Опір, кОм
№1(D1)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	2	3000+3000	293	110
№2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	2	3000+3000	800	83
№3(H1)	$(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3)*2$	4	$(500+500)*2$	293	96
№4(N6)	$(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3)*2$	4	$(2500+2000)*2$	293	30
№5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1	4000	293	47
№6	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1	4000	293	512

### 2.3. Характеризація експериментальних зразків методом рентгеноструктурного аналізу та комбінаційного розсіювання світла

Рентгенівський дифракційний аналіз (XRD) зразків був здійснений стандартним методом на рентгенівському дифрактометрі "Stoe" при 45 кВ і 33 мА ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ ). За допомогою рентгеноструктурного аналізу було виявлено сильну кореляцію між технологічними параметрами та структурними властивостями оксиду. Дослідження показало, що більшість зразків, вирощених на холодній підкладці, аморфні за структурою. Тому ми їх тут навіть не будемо приводимо. На противагу, при використанні підкладок нагрітих при 800 К, лінії оксиду заліза в рентгенівських спектрах посилювалися. Склад плівок оксиду хрома сильно залежав від вмісту кисню в

газовій фазі і в основному складався з  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , який є найбільш стабільною фазою на діаграмі  $\text{Cr} - \text{O}$ .

Оскільки дослідження зразків за допомогою рентгеноструктурного аналізу виявилось мало ефективним, ми застосували Раманівську спектроскопію для вивчення складу досліджуваних зразків за їх коливальними модами. Спектри комбінаційного розсіювання були виміряні в геометрії «back scattering» при кімнатній температурі за допомогою Raman spectrometer T-64000 Horiba Jobin-Yvon, обладнаного охолоджуваним детектором. Для збудження використовували лінію 488 нм Ar-Kr лазера 2018-RM (Stabilite 2018-RM (Spectra Physics, Mountain View, CA)).

На рис. 2.3.1 показаний типовий спектр мультишарової структури оксидів заліза та хрому, вирощеної на кремнієвій підкладці при  $T_s=300$  К.

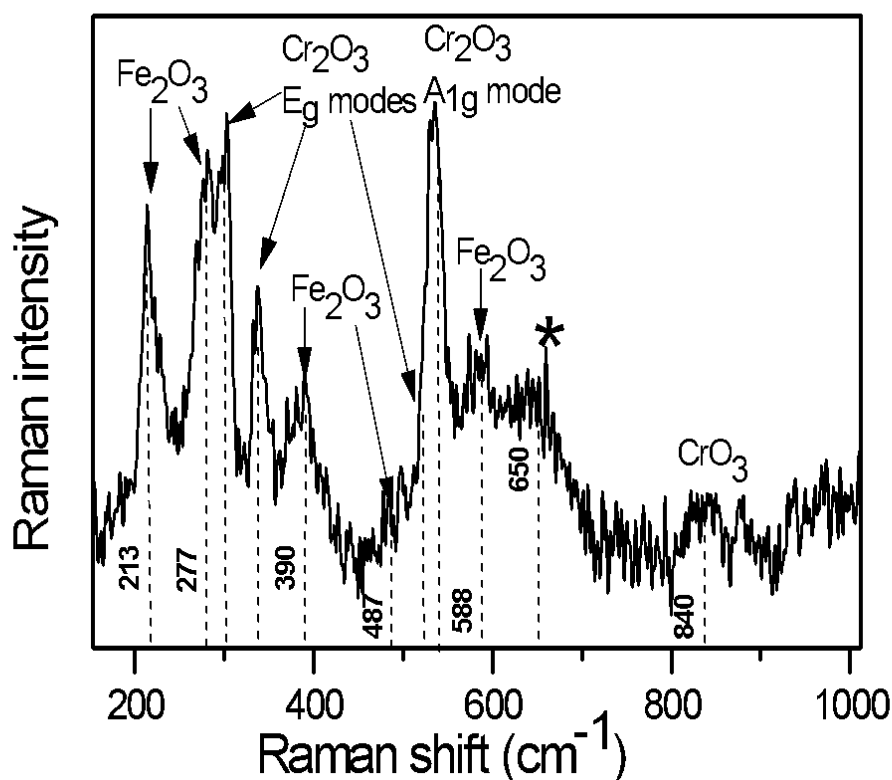


Рис. 2.3.1. Спектр комбінаційного розсіювання для типового зразка мультишарової структури оксидів заліза та хрому на кремнієвій підкладці.

Отримані спектри мають складну форму. Для визначення положення та інтенсивності компонент, які складають спектр комбінаційного розсіювання досліджуваних структур, була застосована процедура підгонки з використанням функції Лоренца. Положення максимумів лоренціанів указані на рис. 2.3.1. пунктиром. Їх положення вказує на коливальні моди зв'язків, які відповідають присутності сполук  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Слід зазначити, що для структури корундового типу, якою є гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), дозволеними є сім оптичних фононів ( $2A_{1g} + 5E_g$ ) [47]. Найбільш інтенсивні з них виявляються в спектральному діапазоні  $200\text{--}650\text{ см}^{-1}$ , де чотири головні сигнали знаходяться поблизу  $225$ ,  $290$ ,  $410$  та  $612\text{ см}^{-1}$ . Однак ми, очевидно, спостерігаємо так званий «модифікований гематит» [48]. Порівняно з гематитом, піки зміщуються до нижчих значень просторової частоти і визначаються при  $213$ ,  $277$ ,  $390$ ,  $487$  та  $588\text{ см}^{-1}$  (див. рис. 2.3.1).

Оксид хрома, подібно до оксида заліза, має структуру корунда та сім активних раманівських коливань ( $2A_{1g} + 5E_g$ ), передбачених теорією груп. Ми виявили, що спектр комбінаційного розсіювання досліджуваних зразків показав три моди  $E_g$  та лише одну  $A_{1g}$  (див. рис. 2.3.1). Ще дві моди можна знайти за модами оксиду заліза - близько  $228\text{ см}^{-1}$  та  $615\text{ см}^{-1}$ . Оскільки частота моди  $A_{1g}$  ( $540\text{ см}^{-1}$ ) зміщена від свого типового значення ( $552\text{ см}^{-1}$ ), оксид хрому повинен знаходитись у напруженому стані (напруженням розтягу) [49], що узгоджується з різницею параметрів кристалічної ґратки досліджуваних оксидів (див. табл. 1.2.1.).

Варто відзначити відносно інтенсивну смугу поблизу  $650\text{ см}^{-1}$ , яка позначена зірочкою (див. рис. 2.3.1.). Цікаво, що спектр ідеального гематиту ніколи не містить сигналу поблизу  $(640 \div 660)\text{ см}^{-1}$ . Його походження стало об'єктом багатьох досліджень. Деякі автори пов'язують цю моду з відсутністю дальнього порядку в кристалі [47], а також із домішковою фазою, тому дуже часто її називають "смугою безпорядку". Повідомляється про сигнал біля  $646\text{ см}^{-1}$  в спектрах нанокристалів гематиту, генерованих лазерним опроміненням [50].

Таким чином, ми маємо аморфні недосконалі шари оксиду заліза, змішані з напруженими шарами оксиду хрому.

## 2.4 Метод імпедансної спектроскопії

Спостереження за відгуком системи на зовнішній вплив дає можливість вивчати властивості біологічних, фізичних, електрохімічних та інших систем. Для цього найчастіше застосовують спектральний метод, що у найширшому значенні являє собою періодичне збурення. Одним із перших це почав застосовувати Кірхгоф під час досліджень рівноважного теплового випромінювання. Він відмітив користь методів спектрального аналізу складних систем для визначення залежності фізичних величин від частоти періодичних зовнішніх збурень.

На початок 80-тих років стало можливим використання комп'ютеризованих систем, що стало новим етапом у розвитку методів аналізу. В купі з розвитком техніки для експериментів та теорії імпедансного моделювання дали можливість виникнення методу імпедансної спектроскопії в тому вигляді, який застосовують сьогодні.

Визначне місце у багатьох фундаментальних та прикладних дослідженнях займає метод імпедансної спектроскопії. За допомогою цього метода можна отримати істотну інформацію про процеси, що відбуваються як в об'ємі, так і на границях досліджуваного зразка. Метод використовують для опису процесів наскрізного струму, електрохімічних комірок та релаксації поляризації в позистронних матеріалах та інших сегнетоелектриках. Крім того, імпедансна спектроскопія дозволяє отримати дані про геометрію розподілу електропровідних частинок по об'єму зразка та опір шарів діелектричної матриці для композитів типу метал-діелектрик. Цей метод підходить для дослідження різноманітних типів матеріалів – ковалентних, іонних, діелектриків, тощо. Особливо ефективна імпедансна спектроскопія для вивчення процесів перенесення заряду у гетерогенних системах,

включаючи елементи мікроструктури, електродні границі, границі розділу фаз [51]. Саме тому один з основних методів дослідження композитних матеріалів та електрохімічних об'єктів вже багато років вважається імпедансний метод. Також, імпедансна спектроскопія є найефективнішим методом глибокого вивчення нанодисперсних матеріалів та нанокомпозитів [52, 53], в тому числі і металооксидів [54].

Метод базується на відповідності досліджуваного зразка еквівалентній електричній схемі. При цьому ця схема підбирається таким чином, щоб частотна залежність її характеристик була близька до частотних характеристик матеріалу, що досліджується. Це відбувається за рахунок дослідження частотної поведінки відгуку зразка на накладання гармонічного електричного сигналу частоти ( $\omega$ ). В даному методі використовуються як традиційні способи опису – ємність об'єкту, комплексна діелектрична проникність, тангенс кута діелектричних втрат – так і специфічні, такі як:

- $Z^* = Z' + iZ''$  – імпеданс (комплексний опір),
- $Y^* = Y' + iY''$  – адмітанс (комплексна провідність),
- $M^* = M' + iM''$  – комплексний електричний модуль.

Комплексний електричний модуль визначається як

$$M^* = i\omega C_0 Z^*,$$

де  $C_0$  – ємність пустої розімкненої комірки. Уявну частину  $M^*$  часто називають просто модуль та при об'ємній інтерпретації результатів модуль – обернена величина ефективної комплексної діелектричної проникності описаного об'єкта

$$M^* = 1 / \epsilon^*,$$

$$\text{де } \epsilon^* = Y^* / i\omega C_0 = \epsilon' - i\epsilon''.$$

Дані, отримані при вимірюванні гетерогенних систем на перемінному струмі, можуть записуватись у вигляді частотних залежностей комплексних величин перелічених вище. Конкретний вигляд представлення результатів обирається, виходячи з потреб зручності їх наступного аналізу і однозначності інтерпретації. Тож, обирається основна комплексна величина (наприклад, імпеданс), спираючись на яку, трактуються всі результати дослідження. Але, при необхідності можна перевести в будь-яку іншу (адмітанс, електричний модуль та діелектрична проникність), так як для цього є зручні формули наведені в табл. 2.4.1.

Таблиця 2.4.1.

Зв'язок між дійсними та уявними частинами імпедансу ( $Z^*$ ), адмітансу ( $Y^*$ ), діелектричної проникності ( $\epsilon^*$ ) та електричного модуля ( $M^*$ ) [55].

	$Z^*$	$Y^*$	$\epsilon^*$	$M^*$
$Z^*$	-	$Z' = \frac{Y'}{Y'^2 + Y''^2}$ $Z'' = \frac{-Y''}{Y'^2 + Y''^2}$	$Z' = \frac{\epsilon''}{\omega C_0 (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)}$ $Z'' = \frac{-\epsilon'}{\omega C_0 (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)}$	$Z' = \frac{M''}{\omega C_0}$ $Z'' = \frac{-M'}{\omega C_0}$
$Y^*$	$Y' = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}$ $Y'' = \frac{-Z''}{Z'^2 + Z''^2}$	-	$Y' = \omega C_0 \epsilon''$ $Y'' = \omega C_0 \epsilon'$	$Y' = \frac{\omega C_0 M''}{M'^2 + M''^2}$ $Y'' = \frac{\omega C_0 M'}{M'^2 + M''^2}$
$\epsilon^*$	$\epsilon' = \frac{-Z''}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)}$ $\epsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)}$	$\epsilon' = \frac{Y''}{\omega C_0}$ $\epsilon'' = \frac{Y'}{\omega C_0}$	-	$\epsilon' = \frac{M'}{M'^2 + M''^2}$ $\epsilon'' = \frac{M''}{M'^2 + M''^2}$
$M^*$	$M' = -\omega C_0 Z''$ $M'' = \omega C_0 Z'$	$M' = \frac{\omega C_0 Y''}{Y'^2 + Y''^2}$ $M'' = \frac{\omega C_0 Y'}{Y'^2 + Y''^2}$	$M' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$ $M'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$	-

Містка база експериментальних даних є дуже важливою для ефективності методу, так як вона необхідна для ідентифікації та побудови зручних робочих моделей імпедансу. Вони отримали свою назву – RCL-схеми, завдяки символам, що відповідають поняттям опір (R), ємність (C) та індукція (L). Основну інформацію про них можна знайти в табл. 2.4.2.

Таблиця 2.4.2.

Основні електричні елементи перемінного струму, їх позначення та значення імпедансу.

Найменування	Позначення	Імпеданс
Опір	R	R
Ємність	C	$\frac{1}{i\omega C}$
Індуктивність	L	$i\omega L$
Постійний фазовий елемент (CPE)	$Q_n$	$\frac{(i\omega)^{-n}}{Q_n}$

Щоб визначити підходящу RCL-схему, необхідно проаналізувати отриманий годограф, що будується на основі отриманих даних. Так ємнісний годограф має вигляд півкола, а індуктивний – завитки, що можуть переходити у від'ємну область. На ємнісну чи індуктивну залежність впливає концентрація включених фаз. Зазвичай, на практиці не зустрічається простих схем. Доводиться працювати з схемами, в яких поєднуються різні фігури. Мабуть, це найголовніша складність методу імпедансної спектроскопії. Адже, інтерпретація годографів потребує досвіду та комплексних знань даного методу.

Перевагою цього метода є отримання широкої інформації про властивості об'єкта та можливість працювати з діапазоном як низьких, так і



високих частот діючого сигналу. До того ж, метод суміщається з класичною фізикою описуваного процесу. На противагу, можна відмітити – неоднозначний вибір еквівалентної електричної схеми, що ставиться у відповідність зразку. Так при недостатньому досвіді роботи з методом імпедансної спектроскопії дослідник може невірно фізично інтерпретувати діелектричні спектри.

## РОЗДІЛ 3

# РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДУ ЗАЛІЗА ТА КОМПОЗИТНИХ СТРУКТУР НА ЙОГО ОСНОВІ

### 3.1 Вивчення топографії поверхні

Дослідження топографії поверхні методом АСМ плівок оксидів заліза та хрому показали наступне. На поверхні плівки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  спостерігаються щільно упаковані псевдосферні зерна розмірами від 40 до 70 нм. Деякі зерна відрізняються висотою. Шорсткість досліджуваних зразків на поверхневих фрагментах площею  $3 \times 3 \text{ мкм}^2$  становить близько 1,522 нм. У той же час на тлі плоскої поверхні плівки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  спостерігаються вільно стоячі зерна розмірами від 30 до 140 нм. Відповідно, рельєф став більш розвинутим, а шорсткість RMS над поверхневим фрагментом площею  $3 \times 3 \text{ мкм}^2$  зросла до 2,221 нм.

Відношення температури підкладки,  $T_s$ , до температури плавлення вирощуваного матеріалу,  $T_m$  (у Кельвінах), та відстань між місцями адсорбції,  $a$ , в порівнянні з дифузійною довжиною адсорбованих частинок  $\Lambda D$ , є важливими параметрами для розуміння процесу лазерного напилення [56]. Коли  $T_s/T_m$  настільки низький, що поверхнева дифузія незначна ( $\Lambda D < a$ ), плівка може складатися з колонок, як правило, десятків нанометрів в діаметрі, розділених порожнечами. Колони мають слабку кристалічність або є аморфними. У більш товстих плівках ця структура може накладатися на масив конусів з більш широкими порожнечами між ними, які закінчуються куполами на поверхні.

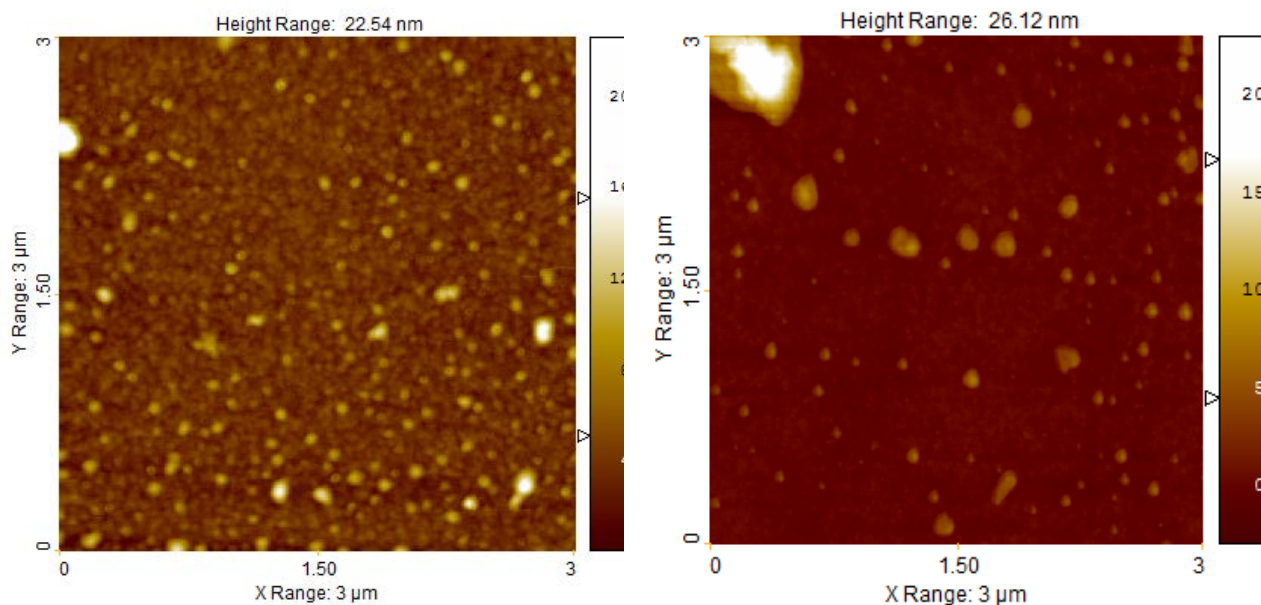


Рис 3.1.1. АСМ зображення поверхні (а) -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  плівки (зразок №5, табл. 2.2.1), отриманої при 0.5 Pa,  $R_{\text{max}} = 22.846$  нм (б) –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  плівки (зразок №6, табл. 2.2.1), отриманої при 0.5 Pa,  $R_{\text{max}} = 26.084$  нм.

Коли  $T_s/T_m > 0,3$  і дифузія на поверхні стає значною, то плівка може складатися із стовпців, що мають між собою щільні межі зерна. Кристалічні стовпчики мають менше дефектів, ніж в першому випадку і часто фасковані на поверхні. Ця структура може зустрічатися і в аморфних плівках.

Нарешті, коли  $T_s/T_m > 0,5$ , під час осадження плівки відбувається її об'ємний відпал, плівка стає більш ізотропною та набуває кристалічності. Плівкові структури часто асоціюються з гладкими плівковими поверхнями. Взагалі, "оптимальна" температура підкладки для якісного росту тонкої плівки - це коли  $0,3 < T_s/T_m < 0,5$ , коли достатня поверхнева дифузія дозволяє поверхневим атомам мінімізувати їх поверхневу енергію, досягаючи термодинамічно стійких станів.

Для матеріалів, які ми розглядаємо в роботі, для холодної підкладки виконується умова  $T_s/T_m \ll 0,3$  для обох матеріалів (температури плавлення наведені в табл. 1.2.1.), тоді як для гарячої підкладки (800K) умови росту близькі до оптимальних  $0,3 < T_s/T_m < 0,5$ . Отже, висновок, про аморфні недосконалі плівки, отримані на холодній підкладці і, відповідно, кристалічні

плівки – на гарячій підкладці, цілком обґрунтований. Крім того, АСМ зображення плівки заліза (див. рис. 3.1.1.а) цілком може бути трактоване, як стовбчасте з діаметром стовпчика 40-70 нм. Але, звісно, для підтвердження такого припущення необхідні додаткові дослідження (наприклад, за допомогою електронного мікроскопа).

### 3.2 Дослідження оптичних властивостей експериментальних зразків

Для типових зразків були досліджені спектри поверхневої фотонапруги (surface photovoltage, SPV) в режимі короткого замикання при нульовій напрузі зсуву. Поверхнева фотонапруга визначається як різниця між поверхневим потенціалом зразку у темряві та при освітленні. Якщо зразок демонструє не нульове значення цієї величини, це вказує на перерозподіл фотогенерованих вільних зарядів. Спектральна залежність чутливості SPV ( $\lambda$ ) зразків у фотовольтаїчному режимі на випромінювання галогенової лампи (950 люм, 50 Вт) реєструвалася на опорній частоті модуляції світлового потоку  $f_{\text{мод}} = 333$  Гц за методикою синхронного детектування сигналу. Застосовувався спектрометр SPM-2 зі скляною призмою G60 і нановольтметр УНИПАН – 232 В. Контакти на поверхні зразка при вимірах спеціально захищалися світлозахисним екраном. Омічний темновий опір зразків вказаний в табл. 2.2.1.

Значення фотонапруги на поверхні визначається як  $V(\omega) = J(\omega) \times Z_{\text{еф}}(\omega)$ , де  $J$  – густина фотоструму, зазвичай отримується з розрахунку балансу струма;  $Z_{\text{еф}}$  – ефективний імпеданс, що складається з паралельних компонентів опору ( $R$ ) та ємності ( $C$ ), що відповідають внеску в фотонапругу від основних та неосновних носіїв заряду, області збіднення (інверсного шару), поверхневих станів, тощо.

На рис. 3.2.1. приведені SPV-спектри багат шарових структур на кремнієвій підкладці, для яких можна спостерігати селективні фотоелектричні явища. Вони нагадують резонансні ефекти. По мірі наближення частоти збуреного світла до власної частоти електронів амплітуда їх коливань зростає і вони долають роботу виходу. Варто відмітити, що явище селективного фотоефекту сильно залежить від напрямку поляризації світла та від кута падіння.

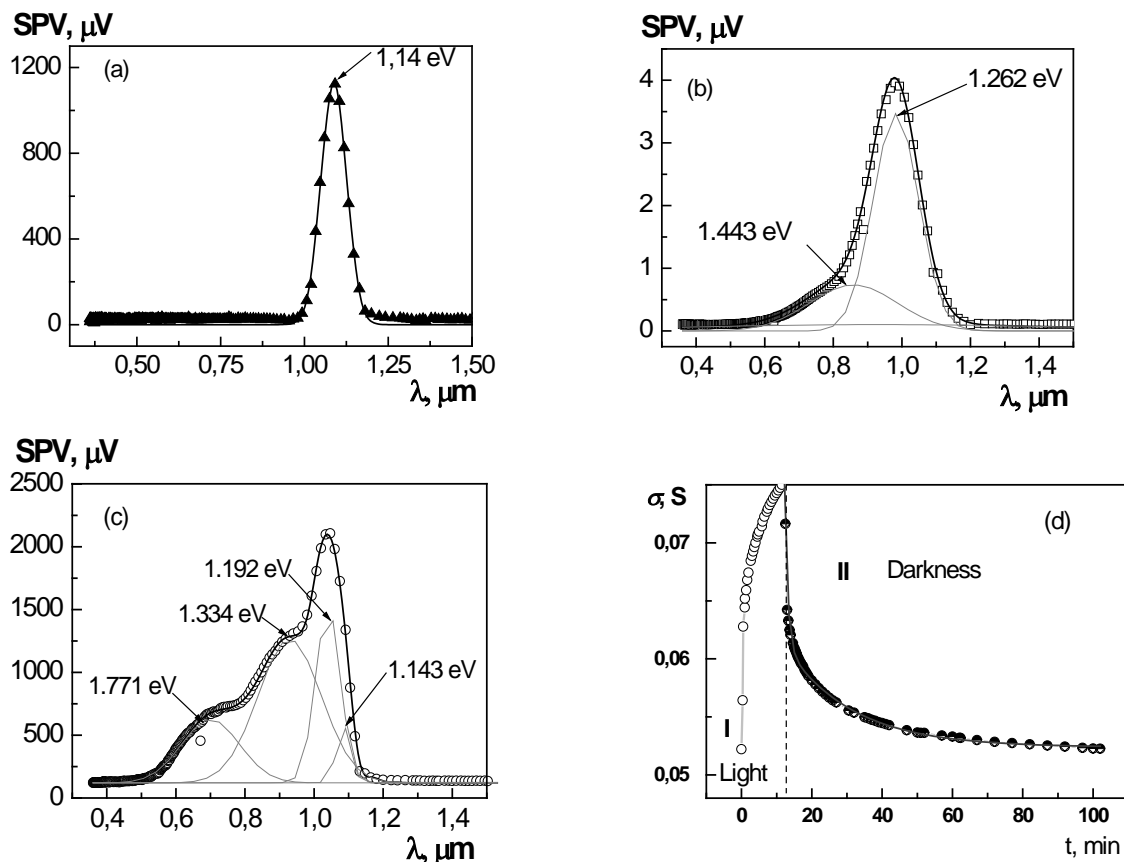


Рис. 3.2.1 Спектри поверхневої фотонапруги нанометричних шарів, нанесених на підкладку Si: (a) – зразок №6, (b) – зразок №5, (c) – зразок №3. Точки вказують експериментальні дані, а суцільні лінії представляють результати процедури підгонки. Тонкі штрихові лінії показують наближення. (d) - кінетика фотонапруги багат шарових систем, збуджених синім світлодіодом ( $\lambda = 475$  нм, електрична потужність 1 Вт) в безперебійному режимі: I - область фотозбудження; II - область релаксації.

SPV-спектр підкладки (не приведений) в початковому стані демонструє селективний пік з спектральним розташуванням “червоної” границі, яка відповідає забороненій зоні Si, що рівна  $E_g = 1,158$  eV при 300 K. Зразок  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$  (рис.3.2.1.a) також демонструє селективний пік з максимумом, що, відповідає забороненій зоні Si. Це свідчить про те, що шар оксиду хрома прозорий в цій області спектру.

Всі спектри SPV мають складну форму, яку можна було б описати сумою компонентів. Для визначення положення спектральних компонентів була використана процедура деконволюції із застосуванням функцій Гаусса. Пікові позиції представлені на малюнках. Величина фотонапруги  $\text{SPV}_{\text{max}}$  для структури “оксид заліза на кремнії” при густині світла рівній близько  $1 \text{ W cm}^{-2}$  складає  $\sim 4$  мкВ (див. рис. 3.2.1.b). До того ж спостерігається значне покращення фотоелектричних властивостей багат шарових структур. При високому значенні фотонапруги  $2 \times 10^3$  мкВ для композита  $\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  на підкладці Si характерна широка смуга світлочутливості від 600 до 1150 нм (див. рис. 3.2.1.c). Варто зазначити, що таке збільшення світлочутливості у видимому діапазоні демонстрували зразки, що були вирощені на холодній підкладці. Зразки, що вирощувались на підкладці за температури 800 K проявляли фотолюмінесценцію в діапазоні 500-600 нм.

Кінетика фотонапруги досліджувалась на прикладі саме цієї структури. Характерна часова залежність сигналу фотонапруги для  $\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  на кремнієвій підкладці, збуреної випромінюванням з енергією 2.53 eV, показана на рис. 3.2.1.d. Був зафіксований ефект тривалої фоторелаксації. Фотонапруга збільшується та досягає максимального значення на протязі 12 хвилин. Загальний час фоторелаксації дорівнював близько 120 хвилин. Кінетику сигналу фотонапруги можна записати у вигляді:

$$V(t) = A_{1,2} (1 - b_{1,3} e^{\frac{-t}{\tau_{1,3}}} - b_{2,4} e^{\frac{-t}{\tau_{2,4}}}),$$

де  $\tau_1 = 0.51$  хв,  $\tau_2 = 9.03$  хв – характерний час фотозбудження (область I на рис. 3.2.1.d), а  $\tau_3 = 0.92$  хв,  $\tau_4 = 19.05$  хв – характерний час релаксації (область II на рис. 3.2.1.d). Можна зазначити, що тривала релаксація типова для широкозонних оксидів, наприклад ZnO или SnO<sub>2</sub> [57], та пов'язана з стехіометричним дефіцитом кисню в цих з'єднаннях. На противагу, в експерименті приведеному в [58] вона трактувалася зовсім інакше. Тож, варто зазначити, що її механізм може відрізнятися в різних сполуках та при різних умовах. Для того, щоб визначити механізм довготривалої релаксації в даному дослідженні необхідні додаткові дослідження.

### 3.3 Дослідження електричних властивостей експериментальних зразків

Відомо, що для напівпровідникової структури в найпростішому випадку можна розглядати таку еквівалентну схему: опір області збіднення (інверсного шару) та ємність бар'єру, під'єднані паралельно, та опір, з'єднаний з ними послідовно, який відповідає за контакти. Метод імпедансної спектроскопії є досить чутливим для дослідження нестационарного переносу заряду, що регулюється релаксацією носіїв заряду. Цей метод був використаний для дослідження зразків Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та 2x(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на кремнієвих підкладках, отриманих методом реактивного імпульсного лазерного осадження.

На рисунку 3.3.1. зображені типові діаграми Найквіста та Боде для оксиду заліза та оксиду хрому, а також для мультишарових структур нанометричних плівок на кремнієвих підкладках.

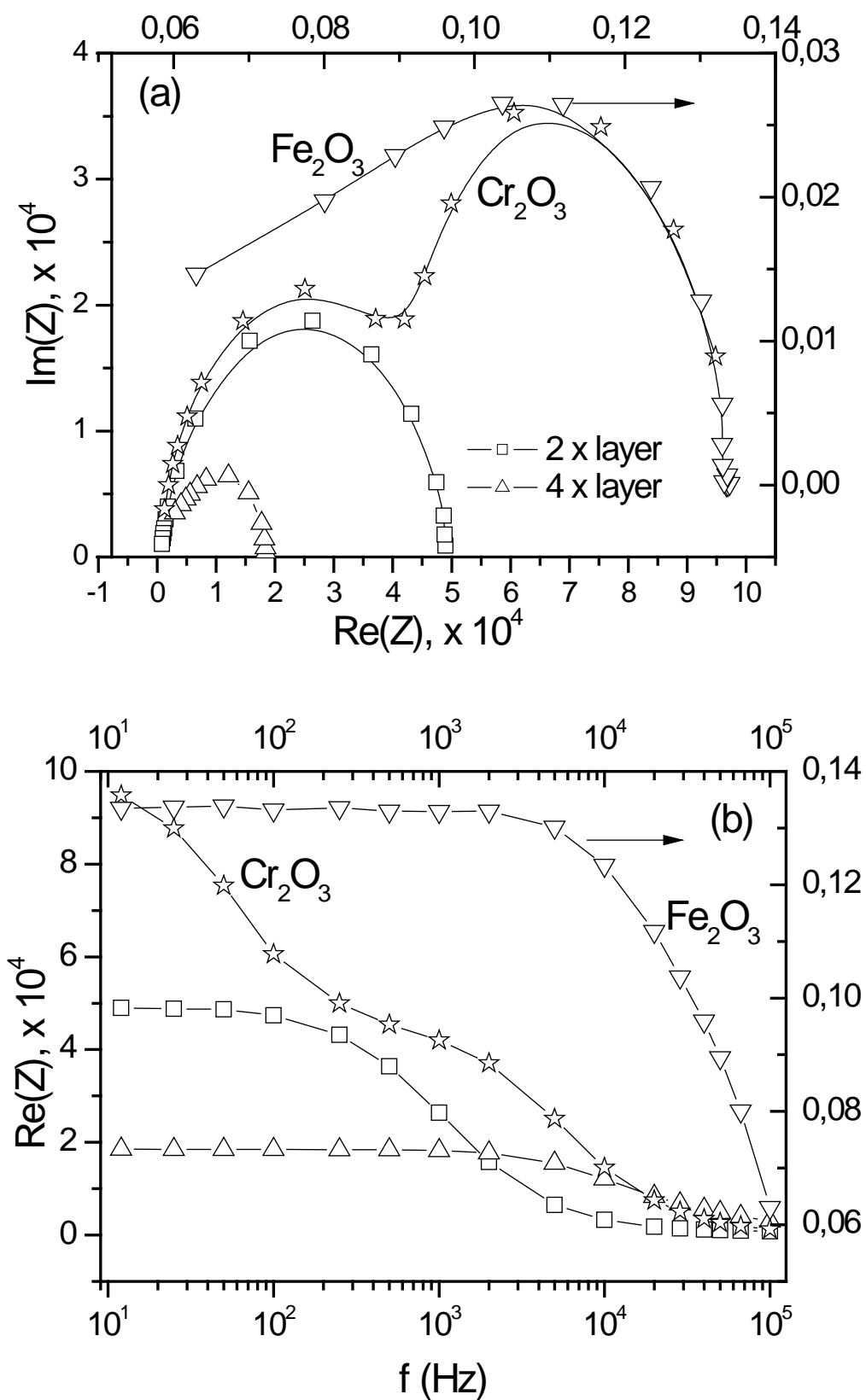


Рис. 3.3.1. Діаграма Найквіста (а) та діаграма Боде (б) досліджуваних зразків.



Годографи імпеданса для багатошарових структур  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  на кремнієвій підкладці, а також, одношарових зразків  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (див. рис. 3.3.1.а), отриманих при тиску в камері  $\text{PO}_2 = 0,5$  Па має форму одного чи двох напівкіл, завдяки чому можна легко визначити еквівалентну схему. Така схема представляє собою паралельно з'єднані резистор R та фазовий елемент CPE. Одне напівколо відповідає одному ланцюгу R-CPE, два — послідовно з'єднаним двом R-CPE ланцюгам. Елемент CPE відповідає розупорядкуванню в динаміці дифузії зарядів через неоднорідність зразка, що характерно для полікристалічного матеріалу.

В той же час, для діаграм Найквіста нанометричних плівок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , що були отримані при тиску  $\text{PO}_2 = 1$  Па і  $\text{PO}_2 = 0,05$  Па, характерна наявність петлі на високочастотній частині графіку, який відповідає імпедансу індуктивного типу цього матеріалу.

Отже, встановлено, що для оксидів хрому характерним є імпеданс індуктивного типу, тоді як оксиди заліза та мультишарові структури на його основі характеризуються ємносним імпедансом. Цей факт вказує на різний механізм провідності в оксидах, що вивчалися. Для його встановлення необхідно продовжити дослідження.

## ВИСНОВКИ

Були розглянуті властивості та застосування оксиду заліза та композитних структур на його основі. Також був розглянутий оксид хрому.

Шари оксидів хрому ( $\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ )) та заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )), а також їх дво- та чотиришарова комбінація ( $\text{Fe}_2\text{O}_{3-y}/\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}/\text{Fe}_2\text{O}_{3-y}/\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$ ), були вирощені методом реактивного імпульсного лазерного осадження на підкладці Si. Визначені опір та товщина досліджуваних зразків.

Вивчення спектрів комбінаційного розсіювання, а також рентгенівської дифракції досліджуваних зразків дозволило встановити, що шари структур, вирощених на холодній підкладці (293 K), мають аморфну структуру та переважно складаються з фази «модифікованого», недосконалого гематиту, змішаного з напруженими шарами оксиду хрому.

Було виявлено, що структура “оксид хрому на кремнію” прозора, а “оксид заліза на кремнію” проявляє слабку фоточутливість в діапазоні довжин хвиль від 500 до 1200 нм. Багатошарові структури демонструють значне покращення фотоелектричних властивостей. Комбінації нанометричних оксидних шарів (хрому та заліза) приводять до збільшення фотонапруги в 500 разів. До того ж, для такої структури є характерною довготривала фоторелаксація до 2 годин.

Встановлено, що для оксидів хрому характерним є імпеданс індуктивного типу, тоді як для мультишарових структур на основі оксидів заліза — ємнісний імпеданс. Цей факт вказує на різний механізм провідності в оксидах, що вивчалися. Для його встановлення необхідно продовжити дослідження.

Можна зробити висновок, що інтеграція кремнія в якості підкладки і композитних структур на основі оксидів хрому та заліза, що характеризуються тісним зв'язком фотоелектричних властивостей, а також намагніченості та поляризації, допоможе в створенні нового класу чутливих

пристроїв

електроніки.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. The 2016 oxide electronic materials and oxide interfaces roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016. Vol. 49, №. 43.
2. An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms/ Samuel J.Rowley-Neale, Edward P.Randviir, Ahmed S.Abo Dena, Craig E.Bank. *Applied Materials Today*. 2018. Vol.10. P. 218—226.
3. Engineering Magnetic Phases in Two-Dimensional Non-van der Waals Transition-Metal Oxides/ Bandyopadhyay, A., Frey, N.C., Jariwala, D. Shenoy, V.B. *Nano letters*. 2019. Vol. 19. №. 11. P. 7793–7800.
4. Multiferroic Iron Oxide Thin Films at Room Temperature/ Gich, M., Fina I., Morelli, A., Sánchez, F., Alexe, M., J. Gàzquez, J., Roig, A. *Advanced Materials*. 2014. Vol. 26. №. 27. P. 4645-4652.
5. Luminescence of RE-ions in HfO<sub>2</sub> thin films and some possible applications/ S.Lange, Kiisk V., Reedo M., Kirm J., Aarik I., Sildos. *Optical Materials*. 2006. Vol. 28. №. 11. P. 1238-1242.
6. Synthesis and thermoluminescence behavior of ZrO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> with variable concentration of Eu<sup>3+</sup> doped phosphor/ Tamrakar, Raunak Kumar, et al. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. 2014. Vol. 7. №. 4. P. 486-490.
7. Application of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nano-tubes in dye-sensitized solar cells/ Tran, V.A. et al. *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 399. №. 31. P. 515-522.
8. Shape dependence structural, optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanocrystals for enhanced hydrogen production via glycerol reforming/ Kumar, D. P. et al. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2017. №. 163. P. 113-119.
9. Colossal dielectric constants in transition-metal oxides/ Lunkenheimer, P. et al. *The European Physical Journal Special Topics* 2009. №. 180. P. 61-89.

10. Built-In Potential in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Superlattices for Improved Photoexcited Carrier Separation/ Kaspar, T. C. et al. *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28. №. 8. P. 1616-1622.
11. Mizokawa, T., Fujimori, A. Spin, Charge, and Orbital Ordering in 3d Transition-Metal Oxides Studied by Model Hartree-Fock Calculation. *Stripes and Related Phenomena*. 2002. Vol 8. P. 121-128.
12. Rao. Chemical synthesis of solid inorganic materials. *Material science and engineering*. 1993. №. 18. P. 1-21.
13. Waldram J.R. Superconductivity of Metals and Cuprates. CRC Press. 2017. P. 410.
14. Lawes, G., Srinivasan, G. Introduction to Magnetoelectric Coupling and Multiferroic Films. *Journal of Physics D Applied Physics* 2011. Vol. 44. №. 24.
15. Greedan, J. E. Introduction to the Crystal Chemistry of Transition Metal Oxides, in Handbook of Solid State Chemistry, First Edition. Edited by Richard Dronskowski, Shinichi Kikkawa, and Andreas Stein. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2017.
16. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors/ Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang D., Gao, R. 2010. *Sensors* Vol. 10. №. 3. P. 2088-2106.
17. Bouhjar, F., Bessaïs, B., Marí B. Ultrathin-layer  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited under hematite for solar water splitting. *J Solid State Electrochem*. 2018. №. 22. P. 2347-2356.
18. Mishra, M., Chun, D.-M.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a photocatalytic material: a review. *Applied Catalysis A: General* 2015. Vol. 498. 126–141.
19.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods as Anode Material for Lithium Ion Batteries/ Lin, Y.-M., Abel, P.R., Heller, A., Buddie Mullins, C. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011. Vol. 2. №. 22. P. 2885–2891.
20. Hematite electron-transporting layer for environmentally stable planar perovskite solar cells with enhanced energy conversion and lower hysteresis/ Guo, Z., et al. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. №. 5. P. 1434-1441.

21. Electrospun  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures for supercapacitor applications/ Binitha, G. et al. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013. №. 1. P. 11698–11704.
22. J. E. Greedon, Encyclopedia of Inorganic chemistry, Cadmium sulfide. New York: John Wiley & Sons, 1994.
23. S. Shen. Toward efficient solar water splitting over hematite photoelectrodes. *Journal of Materials Research*. 2014. Vol. 29. №. 1. P. 29-46.
24. T. W. Hamann. Splitting water with rust: hematite photoelectrochemistry. *Dalton Trans*. Vol. 41. №. 26. P. 7830-7834.
25. Chapter 22: *d*-block metal chemistry: the first row elements/ Housecroft, Catherine E., Sharpe, Alan G. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed. Pearson. 2008. P. 716.
26. Ultrafine Particles of Iron (III) Oxides by View of AFM – Novel Route for Study of Polymorphism in Nano-world/ Vujtek Milan, Zboril Radek, Kubinek Roman, Mashlan Miroslav. Univerzity Palackého. 2014.
27. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика/ Пер. с англ./ Под ред. А. А. Слинкина. Химия, 1991. 232 с.
28. Роде Т.В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. АН СССР, 1962. 278 с.
29. Ocana M. Nanosized Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrate spherical particles prepared by the urea method. *J. European Ceram. Soc*. 2001. Vol. 21. P. 931–939
30. Шидловский А.А., Оранжевеев С.А. Исследование процесса горения неорганических солей бихромата и трихромата аммония. *Прикладной Химии*. 1953. Vol. 26. №. 1. 5 с.
31. Diamond, S. The New York Times. 1986. P. 22.
32. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticle/ Teja, A.S. et al. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2009. Vol. 55. №. 1-2. P. 22-45.
33. Закономерности дезактивации железоокисного катализатора дегидрирования метилбутенов в изопрен в промышленных

- адиабатических реакторах/ Э. Х. Каримов, Л. З. Касьянова, Э. М. Мовсумзаде, Р. Р. Даминев, О. Х. Каримов. 2014.
34. Zhu, Hua-Yue, Ru Jiang, Ling Xiao. Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 48. №. 3. P. 522-526.
  35. Coin-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core-shell composites with excellent electromagnetic absorption performance/ Lv, Hualiang, et al. *ACS applied materials & interfaces*. 2015. Vol. 7. №. 8. P. 4744-4750.
  36. One-step hydrothermal synthesis of 2D hexagonal nanoplates of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene composites with enhanced photocatalytic activity/ Han, Sancan, et al. *Advanced Functional Materials*. 2014. Vol. 24. №. 36. P. 5719-5727.
  37. Kota, Y., Imamura, H., Sasaki, M. Enhancement of Spin Correlation in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film Above Néel Temperature Induced by Forming a Junction With Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layer: First-Principles and Monte-Carlo Study. *Transactions on Magnetism*. 2014. Vol. 50. №. 11. P. 1-4.
  38. Structural and Magnetoresistive Properties of Nanometric Films Based on Iron and Chromium Oxides on the Si Substrate/ Smirnov, A.B. et al. *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11. P. 467.
  39. Systematic comparison of different dopants in thin film hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoanodes for solar water splitting/ K.D. Malviya et al. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. Vol. 4. P. 3091.
  40. Critical role and modification of surface states in hematite films for enhancing oxygen evolution activity/ M. Pyeon et al. *Journal of Materials Research*. 2018. Vol. 33. №. 4. P. 455-466.
  41. Effective charge separation in the rutile TiO<sub>2</sub> nanorod-coupled  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with exceptionally high visible activities/ P. Luan et al. *Scientific Reports*. 2014. Vol. 4. P. 6180–6186.

42. Dual absorber Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> host-guest architectures for improved charge generation and transfer in photoelectrochemical applications/ A. Müller et al. *Materials Research Express*. 2017. Vol. 4. №. 1.
43. WO<sub>3</sub> nanoneedles/a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cobalt phosphate composite photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting/ Jin. T. et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. Vol. 148–149. P. 304–310.
44. Improved Sun light photocatalytic activity of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared with the assistance of CTAB/ Zeng, J. et al. *Materials Letters*. 2015 Vol. 160. P. 526-528.
45. Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities/ Lin Y. et al. *Energy & Environmental Science*. 2011. Vol. 4. №. 12. P. 4862-4869.
46. Built-In Potential in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Superlattices for Improved Photoexcited Carrier Separation/ T. C. Kaspar et al. *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28. №. 8. P.1616-1622.
47. D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, J. Raman Spectrosc. 1999. Vol. 28. P. 335.
48. M. Criado, S. Martínez-Ramirez, J. M. Bastidas. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 96. P. 383-390.
49. *Corrosion Science*/ J. Birnie, C. Craggs, D. J.Gardiner, P. R. Graves. 1992. Vol. 33. P. 1-12.
50. *Raman Spectrosc*/ C. Pérez León et al. 2004. Vol. 35. P. 165.
51. Гнеденков Сергей Васильевич, Сергей Леонидович Синебрюхов. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда. *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2006. 6-16 с.
52. Импедансная спектроскопия высокомолекулярного полиэтилена с углеродными нанотрубками/ Дрокин Н. А. та др. *Физика твердого тела*. 2010. №. 3, т. 52. 607-611 с.



53. Исследование газочувствительности в наноструктурированных пленках на основе диоксида олова методом импедансной спектроскопии/ Томаев В. В. et al. *Физика и химия стекла*. 2005. №. 2. т. 31 331-339 с.
54. Импедансная спектроскопия металлооксидных наноразмерных композиционных образцов/ Томаев В. В. et al. *Физика и химия стекла*. 2004. №. 5. т. 30. 624-638 с.
55. Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук. Основы импедансной спектроскопии композитов. 2005. 51 с.
56. G.K. Hubler. Comparison of vacuum deposition techniques, in ref. 3. P. 327-355.
57. Comprehensive Review of One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructure Photodetectors/ Tianyou Zhai et al. *Sensors*. 2009. Vol. 9. №. 8. P. 6504-6529.
58. Lon-time relaxation of photo-induced influence on BiFeO<sub>3</sub> thin films/ Jun-xing Gu et al. *Journal of Applied Physics*, 2015. Vol. 118. №. 20.