

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

Кваліфікаційна робота
освітній ступень - бакалавр

на тему: **«ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МУЛЬТІШАРОВИХ
СТРУКТУР $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ОТРИМАНИХ ЛАЗЕРНИМ НАПИЛЕННЯМ»**

Виконав студент 4 року навчання
спеціальності
104 Фізика та астрономія
Богатко Даніл Васильович

Керівник Смірнов Олексій Борисович
к. ф.-м. н., с.н.с.
Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Рецензент Савкіна Р.К.

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою

Секретар ЕК _____
« ____ » _____ 20 ____ р.

Київ – 2024

ЗМІСТ

Анотація	3
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 Технологія реактивного імпульсного лазерного осадження плівок оксидів перехідних металів	5
1.1 Загальна характеристика методу реактивного імпульсного лазерного осадження плівок оксидів перехідних металів	5
1.2 Переваги методу лазерного напилення плівок	8
1.3 Механізм RPLD осадження плівок	11
РОЗДІЛ 2 Огляд властивостей мультишарових структур $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$	12
РОЗДІЛ 3 Експериментальна частина	19
3.1 Результати дослідів зразків з визначення фотоелектричних властивостей	20
3.2 Апроксимація отриманих спектрів зразків та визначення фотоелектричних властивостей	22
ВИСНОВКИ	27
ЛІТЕРАТУРА	27-32

ВСТУП

Значна кількість вітчизняних і зарубіжних публікацій свідчать про інтенсивні дослідження фізичних методів отримання оксидних матеріалів і плівок, вивчення їх фізико-хімічних властивостей. Рівень цих досліджень зумовлений не тільки необхідністю розробки наукових ідей у галузі фізики твердого тіла та прикладними аспектами використання оксидних матеріалів у сучасних галузях науки і техніки, таких як мікроелектроніка, енергетика, радіолокація, зв'язок, інш. [1].

Оксидні плівки зараз є частиною технології цифрових та аналогових інтегральних схем, модулів пам'яті, датчиків та інших пристроїв. Незважаючи на вражаючі успіхи у технології мікроелектроніки, фізико-хімічні процеси, які супроводжують утворення та епітаксійний рост оксидних плівок, залишаються недостатньо вивченими.

З цієї причини вивчення оксидних систем, розробка більш повних і детальних уявлень про процеси росту оксидних плівок залишаються важливими і актуальними науковими напрямками. Отже, актуальність досліджень оксидів перехідних металів визначається саме прикладними завданнями.

Метою кваліфікаційної роботи є вивчення фотоелектричних властивостей наночарів оксидів заліза та хрому, осаджених на кремнієві підкладки методом лазерного напилення, для ефективного перетворення сонячної енергії у видимому діапазоні спектру

Для досягнення цієї мети необхідно було розглянути особливості лазерного напилення шарів досліджуваних оксидів та їх фотоелектричні властивості у видимому діапазоні спектра

Об'єктом дослідження є зразки структур на основі оксидів заліза та хрому на кремнієвій підкладці.

Предмет дослідження - їх фотоелектричні властивості.

РОЗДІЛ I Технологія реактивного імпульсного лазерного осадження плівок оксидів перехідних металів.

1.1 Загальна характеристика методу реактивного імпульсного лазерного осадження плівок оксидів перехідних металів

Як було показано в роботах [6-8], тонкі плівки на основі силіцидів і оксидів перехідних металів, утворені методом імпульсного лазерного осадження (PLD) і реактивним імпульсним лазерним осадженням (RPLD), є цілком придатними матеріалами для термо-тензо-сенсорів. В цілому, ці матеріали демонструють напівпровідникові властивості при ширині забороненої зони (E_g) 1,0 еВ [6-11].

Для синтезу використовується хімічне осадження з парової фази (LCVD) на основі безперервного ультрафіолетового випромінювання фотодіодів (360 нм) для осадження оксидних плівок заліза із парів карбонільного заліза $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ та RPLD у швидкому процесі абляції елементів залізної мішені в атмосфері кисню.

Для виробництва тонких плівок використовується ряд різних технік осадження. Кожна техніка має деякі обмеження такі, як область тиску, можливість осадження металевих або діелектричних матеріалів, обмежене використання реактивних газів, проблеми з однорідністю створюваних плівок, обмежений контроль процесу осадження.

Щоб подолати деякі обмеження та знайти нові можливі методи осадження розробляються комбіновані (гібридні) методи осадження. Гібридні технології використовуються, наприклад, для покращення структури поверхні, стехіометрії, морфології та адгезії, а також для виготовлення нанокомпозитів. Деякі гібридні методи на основі лазера, які використовуються у дослідженнях біоматеріалів [9].

У цілому при синтезі оксидів в хімічних реакціях використовували RPLD

і LCVD методи. Але синтез оксиду заліза методом LCVD відбувається при невисокому вакуумі та у вторинних технологічних процесах [11].

Синтез оксиду заліза RPLD методом відбувається в процесі прямого окислення атомарного заліза з молекулами кисню і при високому вакуумі. Таким чином, RPLD дає можливість отримувати оксиди металів з більшою чистотою.

Обладнання LCVD простіше ніж RPLD. Але, для нього потрібні органічні сполуки металів, тобто карбоніли металів. Це, у порівнянні з RPLD, є недоліком, оскільки для випадку металкарбонілів необхідно мати потужне джерело випромінювання з високим коефіцієнтом поглинання.

RPLD тонких плівок, це метод фізичного осадження з парової фази (PVD), в якому задіяний імпульсний лазер високої потужності. Техніка осадження використовує високоенергетичні лазерні імпульси для випаровування поверхні твердої мішені у вакуумній камері з подальшою конденсацією пари на підкладинці.

Цей процес відбувається у надвисокому вакуумі, або у присутності фонового газу, такого як кисень, який зазвичай використовується при створенні оксидів і для повного насичення киснем плівок, що синтезуються. RPLD дозволяє контролювати товщину, стехіометрію синтезованих плівок, просто змінюючи число лазерних імпульсів і тиск газу у камері осадження [8, 11]. Отже, найбільш перспективним та сучасним методом отримання епітаксійних шарів оксидів є саме лазерне осадження.

Останніми роками спостерігається підвищений інтерес до синтезу оксидних плівок, і, зокрема, плівок мультишарових структур $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$, які завдяки своїм унікальним властивостям мають широкі перспективи для застосування в мікро- та оптоелектроніці.

Основу установки, для отримання тонких плівок оксидів, складає енергетичний лазер, як це показано на Рис.1. Він знаходиться поза реактором, який відкачується до залишкового тиску 10^{-6} Тор. Надалі подається робочий газ з парціальним тиском $(0,01 \div 0,2)$ Тор.

У якості робочого газу найчастіше використовується аргон, гелій чи криптон. У нашому випадку це був кисень.

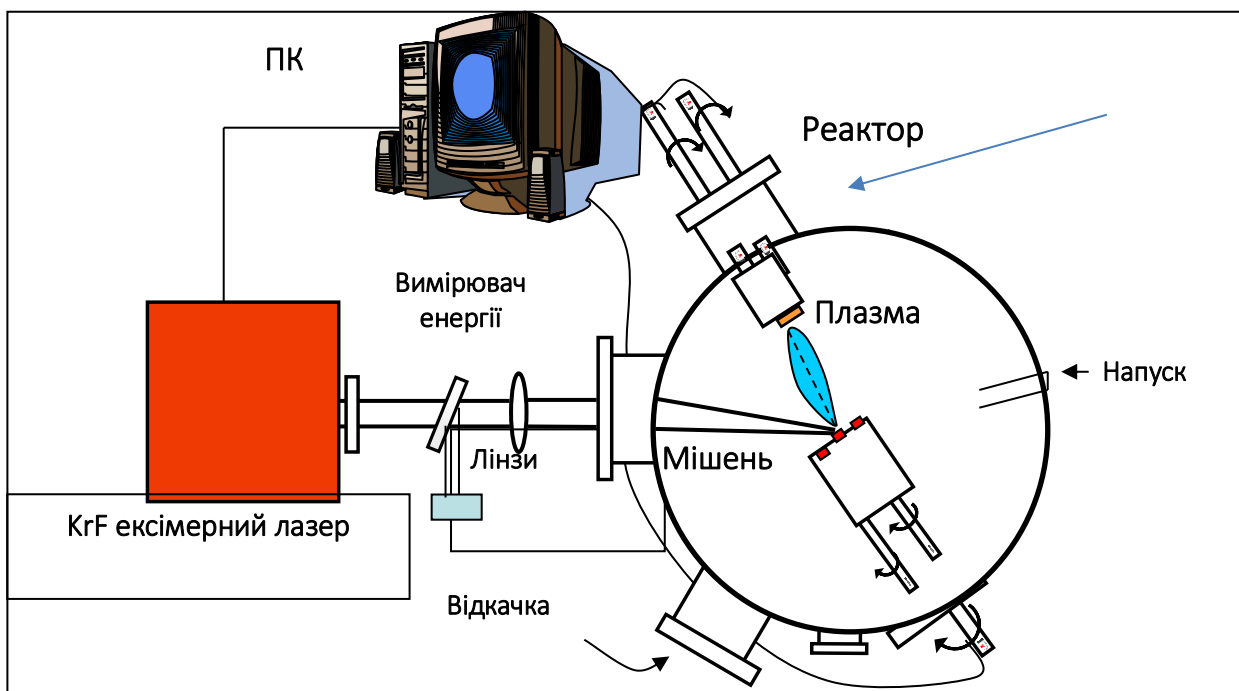
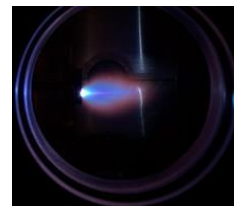


Рис. 1 Технологічна установка RPLD синтезу плівок оксидів Fe та Cr. На вставці - фотозображення плазмового факелу.

Випромінення лазера через прозоре вікно фокусується на мішені (це матеріал, що розпилюється). Для забезпечення рівномірного розпилення матеріалу, мішень обертається. Для фіксації мішені можливо припаювання її легкоплавкими сплавами до тримача, що охолоджується водою. Це охолодження дозволяє запобігти розтріскуванню, плавленню мішені та зменшенню вилітаючих кластерів та крапельок матеріалу мішені, що супроводжують процес лазерної абляції. Для чого використовуються захисні екрани.

При дії лазерного випромінювання утворюється плазмовий факел. (Див. вставку на Рис.1). Лазером можна розпорошувати різні матеріали і суміші

(діелектрики, метали, напівпровідники, надпровідники, тощо).

Розпорошений матеріал осаджується на підкладинці (в нас це пластина кремнію), яка закріплена на нагрівачі. При лазерному напиленні умови і параметри осадження необхідно підібрати таким чином, щоб атоми речовини, що осаджується, не руйнували зростаючу плівку, а паро-плазмовий потік від мішені на підкладинку був майже однорідним.

У разі багатокомпонентних сплавів стає необхідним забезпечити стехіометричний склад осаджуваних плівок. Для цього використовують додаткову термообробку вже синтезованих плівок.

Іноді плівка, що осаджується, спочатку знаходиться у метастабільному розплавленому стані, і після процесу охолодження відбувається її кристалізація ударним, або вибуховим чином.

Це дозволяє отримувати плівки високої якості, отже мінімізувати кількість дислокацій у плівці, так як поширення фронтів кристалізації відбувається зі швидкостями, що помітно перевищують швидкості поширення та генерації дислокацій і дефектів.

1.2. Переваги методу лазерного напилення плівок

Основна перевага RPLD методу полягає в механізмі лазерної абляції матеріалу, створенні плазмового факелу з матеріалу мішені, шляхом швидкого вибуху поверхні мішені внаслідок її перегріву.

На відміну від звичайного термічного випаровування, яке створює склад пари, що залежить від тиску пари елементів у матеріалі мішені, абляція спричинена лазером створює плазму зі стехіометрією подібною до мішені.

Таким чином, *по-перше*, простіше отримати бажану стехіометрію плівки для багатоелементних матеріалів за допомогою RPLD методу, ніж за допомогою інших технологій осадження.

По-друге, кінетична енергія абляційних частинок, як правило, достатньо висока, щоб сприяти поверхневій дифузії, але не настільки висока, щоб

спричинити пошкодження об'єму підкладинки та самої плівки.

Оскільки RPLD метод, під час формування плівки, призводить до високої швидкості охолодження, ймовірно утворюватимуться нанокристалічні або навіть аморфні плівки [8].

Отже, перевагами RPLD методу є ефективність, простота, екологічна безпека, нанесення шарів із різних хімічних прекурсорів на різні підкладинки. Іншими словами, застосування RPLD методу, у поєднанні із підбором вихідних матеріалів, дозволяє створювати новітні функціональні матеріали з необхідними робочими параметрами [11-13].

Таким чином, RPLD метод може створювати тонкі плівки з широкого діапазону матеріалів, включаючи метали, напівпровідники та ізолятори.

Актуальність та важливість отримання мультишарових структур на основі оксидів заліза (Fe_2O_3) та хрому (Cr_2O_3) визначається кількома чинниками. А саме:

- Оксиди заліза та хрому мають важливе значення *для електроніки*. Наприклад, Fe_2O_3 широко використовується у феромагнітних та магнітоспряжених матеріалах, а Cr_2O_3 застосовується у напівпровідниковій електроніці. Використання методу лазерного напилення дозволяє створювати тонкі, однорідні та контрольовані шари цих матеріалів, що є важливим для виробництва електронних пристроїв [51].
- *Каталізатори та сенсори*. Хромовий оксид (Cr_2O_3) є ефективним каталізатором у різних хімічних процесах, а також використовується у виробництві сенсорів, зокрема газових сенсорів [21]. Використання лазерного напилення дозволяє створювати структури з більшою поверхнею та внутрішньою структурою, що поліпшує каталітичні та сенсорні властивості.
- *Енергетика та електрокаталіз*. Обидва оксиди можуть мати застосування в області електрокаталізу для енергетичних пристроїв, таких як паливні елементи та електролізери [22]. Метод лазерного напилення дозволяє контролювати структуру та склад мультишарових структур, що може покращити їхню електрокаталітичну активність та стабільність.

Оптика та фотоніка. Оксиди заліза та хрому також мають важливе значення у сфері оптики та фотоніки. Вони можуть бути використані для створення оптичних фільтрів, відбиваючих та абсорбуючих покриттів, а також для різноманітних оптичних датчиків. Застосування методу лазерного напилення дозволяє контролювати товщину та склад шарів цих матеріалів, що є критичним для їхніх оптичних властивостей. [36]

- *Використання в медицині.* Магнітні наночастинки оксиду заліза були широко досліджені для їх різноманітних біомедичних застосувань, включаючи діагностичне зображення, біологічне зондування, доставку ліків, клітин і генів, а також відстеження клітин. Останні досягнення в розробленому синтезі та складанні наночастинок оксиду заліза однакового розміру принесли інновації в галузі наномедицини [49].

Незважаючи на значний прогрес у синтезі та дослідженні наноматеріалів, розуміння властивостей мультишарових структур $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, отриманих лазерним напиленням, залишається недостатнім. Це відкриває широкий простір для подальших досліджень, особливо з урахуванням їхньої потенційної важливості для практичних застосувань.

Розробка і вдосконалення RPLD технології для синтезу нанометричних плівок оксидів заліза і хрому показано у [25, 27].

Однією з основних проблем є недостатнє розуміння впливу процесу лазерного напилення на структуру та властивості отриманих мультишарових структур. Дослідження властивостей структур $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$ стає важливим для розкриття їхнього потенціалу у різних областях, таких як електроніка, каталіз та сенсорні системи. Також, існує потреба в більш глибокому аналізі оптичних та магнітних властивостей мультишарових структур.

1.3. Механізм лазерного напилення плівок

RPLD механізм є дуже складним, він включаючи процес абляції матеріалу мішені лазерним випромінюванням, генерації високоенергетичної плазми та осадженням та росту плівки на нагрітій/ненагрітій підкладинці.

Систему RPLD осадження загалом можна розділити на чотири етапи.

1. Відбувається поглинання енергії імпульсного лазерного випромінювання на поверхні мішені та відбувається лазерна абляція матеріалу мішені та відбувається створення плазми.
2. Розвивається динаміка плазми, відбувається осадження абляційного матеріалу на підкладинку у вигляді атоатомів (поодиноких атомів).
3. Відбувається зародження островків матеріалу на поверхні підкладинки у вигляді критичних зародків, які поєднуються один з одним за рахунок процесу коалесценції (злиття).
4. Виникнення кристалографічної орієнтації плівки на поверхні підкладинки відбувається за рахунок зменшенням поверхневої енергії системи.

Отже, пошаровий механізм зростання плівок реалізується таким чином. Спочатку відбувається адсорбція осаджуваних атомів у вигляді адатомів. Потім відбувається процес дифузії адатомів, міграція повздовж неї та закріплення на зламі сходинок.

Кожен із цих етапів має вирішальне значення, як для кристалічності, так і для однорідності та стехіометрії плівки, що синтезується.

Наприклад, якщо не відбувається коалесценція острівців зростаючої плівки, то між острівцями формуються границі і утворюється полікристалічна плівка. Між зернами у такому матеріалі є інші фази, аморфний матеріал, дефекти

Якщо острівці, з яких формуються кристали нашої плівки, малі (від 1 до декількох десятків нанометрів), то формується нанокристалічна плівка.

Злам обмежує адатом із трьох сторін, тому першому атому енергетично

вигідно зайняти це положення. Потім інші атоми починають вишиковуватися вздовж, формуючи атомний або мономолекулярний шар [5].

Більш адекватно прогнозувати зростання епітаксійного шару у порівнянні з аналогічними методами дозволяє математичний метод Монте-Карло [7], який якісно моделює RPLD процес.

РОЗДІЛ 2 ОГЛЯД ВЛАСТИВОСТЕЙ СТРУКТУР $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$

В роботі вивчалися фотоелектричні властивості плівок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і Cr_2O_3 , вирощених у вигляді мультишарових нанометрових структур на кремнієвих підкладках для створення перетворювача сонячного випромінювання. Тому спочатку було проведено аналіз літератури, присвяченої дослідженню структур, які поєднують $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і Cr_2O_3 .

Твердий розчин або багат шарові структури на основі оксиду заліза та інших оксидів металів поєднують в собі різні функціональні особливості в одній системі з метою досягнення нових практичних застосувань. В роботі [14] показано, що поєднання оксидів Fe і Cr покращує кореляцію антиферомагнітного спіну у плівці Cr_2O_3 , а також призводить до магнітного гістерезису та ефекту перемикавання магніторезистивності у зразках у малих магнітних полях [15].

Ці матеріали мають високий показник заломлення, отже їх можна використовувати для виготовлення оптичних приладів [36]. Так в роботі [33] отримані нанокompозит $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x$, де ($x = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ та $0,5$) із середнім розміром частинок ($19 \div 28$) нм. Параметри зразків приведені в Таблиці 1. Зразки нанокompозиту $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x$ складаються з рівномірно розподілених сферичних і циліндричних частинок, розмір яких збільшується зі збільшенням концентрації Cr_2O_3 .

На рис.2 приведені ІЧ-спектри досліджуваного матеріалу. Характерний пік $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ спостерігається при 588 cm^{-1} [13]. Розширення піків (Рис. 2) вказує на збільшення поглинання зі збільшенням концентрації оксиду хрому.

Табл. 1 Теоретичні дані елементного складу нанокompозиту $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x$, де $(x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 \text{ та } 0,5)$ [33]

Sr. No.	Samples	Conc. (wt%)	Particle size (nm)	Band gap (eV)	Refractive index (n)
1	Fe_2O_3	0.0	19	2.1	2.7
2	$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,9}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,1}$	0.1	20	1.9	2.75
3	$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,8}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,2}$	0.2	21	1.8	2.8
4	$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,7}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,3}$	0.3	23	1.6	2.9
5	$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,6}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,4}$	0.4	25	1.4	3.0
6	$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,5}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0,5}$	0.5	28	1.2	3.1

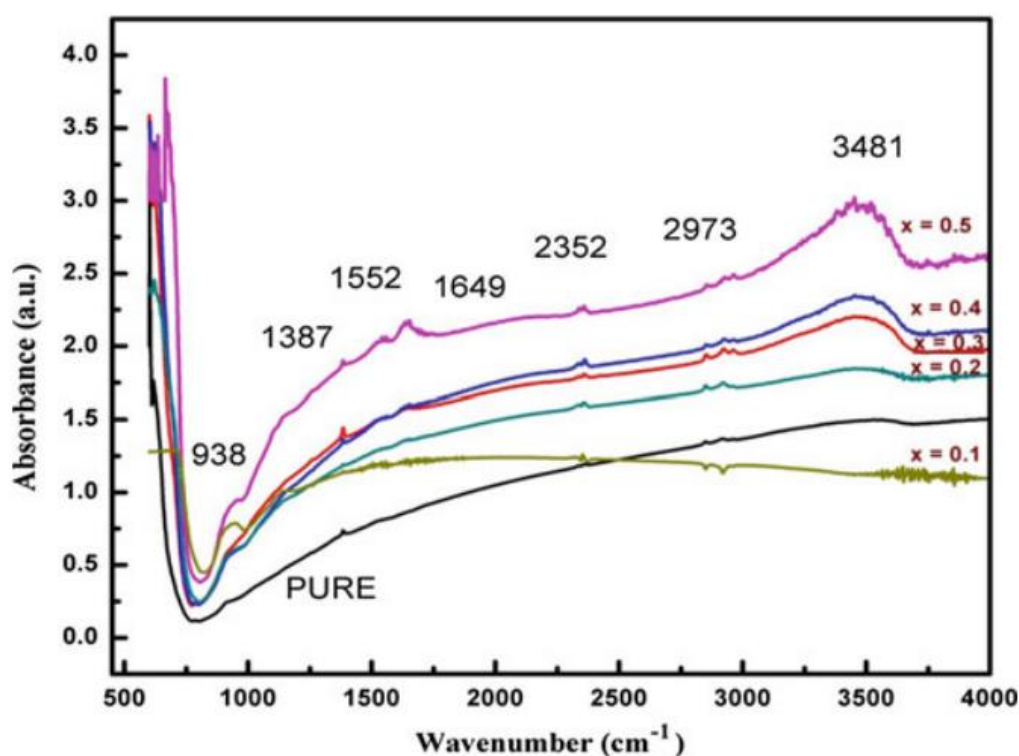


Рис. 2 ІЧ-спектри нанокompозиту $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x$, де $(x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 \text{ та } 0,5)$ з літератури [33].

Для досліджуваних структур визначені також показник заломлення та ширина забороненої зони (див. рис.3). Встановлено, що показник заломлення n зменшується зі збільшенням забороненої зони, як показано на Рис. 2с. Відбувається зменшення забороненої зони E_g при збільшенні концентрації

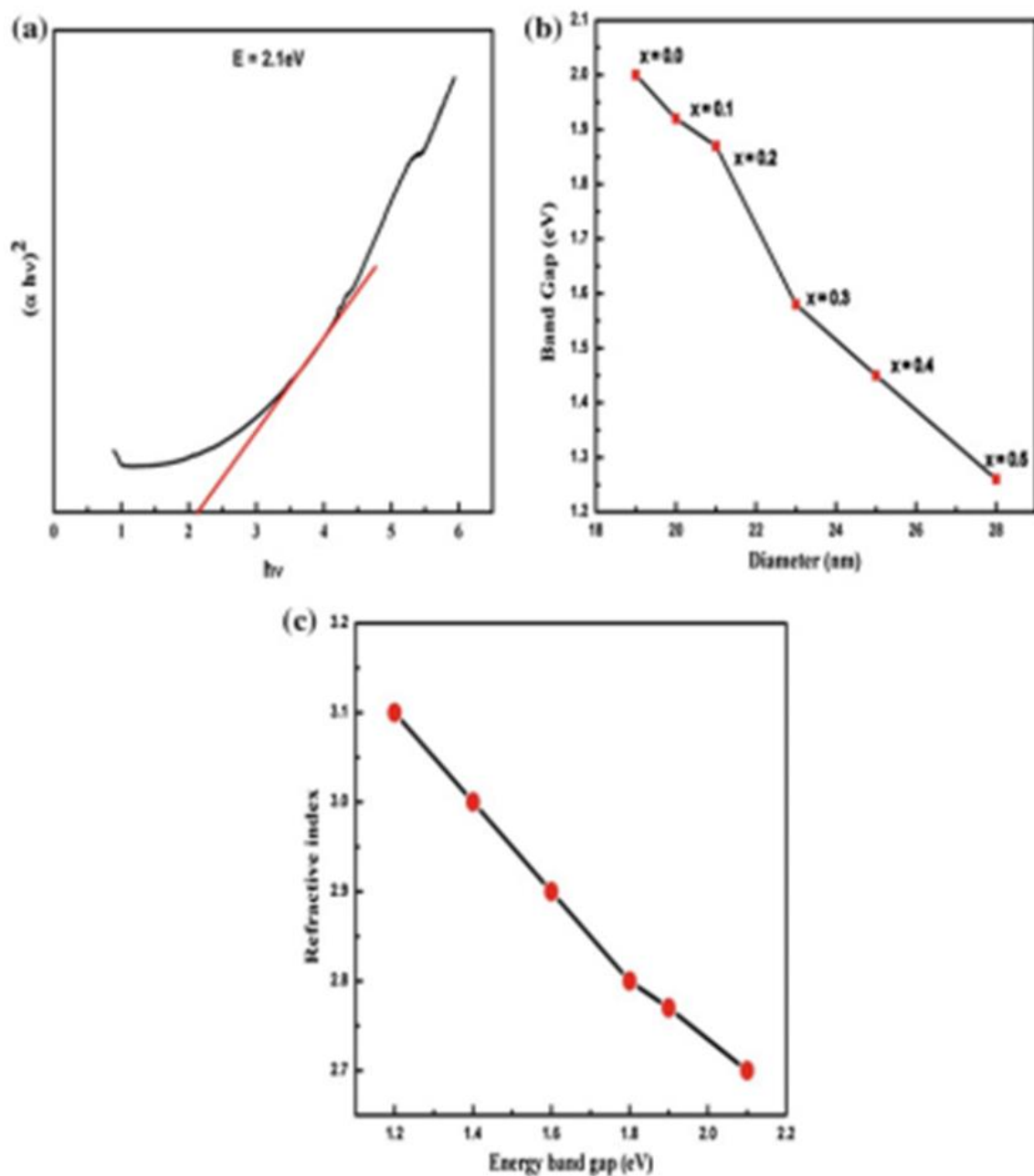


Рис. 3 а-с Визначення оптичних показників та E_g зразків нанорозмірного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, та кореляція між E_g , розміром наночасинок та їх концентрацією [33].

Cr_2O_3 . Є чітка кореляція між розміром частинок (нм), шириною забороненої зони (eV) і показником заломлення (n). Спостережувана зміна показника заломлення n зумовлена нанорозмірністю цього композитного матеріалу. Авторами було обчислено також показник заломлення для Fe_2O_3 ($n = 2,7$). Завдяки отриманим значенням E_g та високому показнику заломлення n зразки

суміші оксидів Fe та Cr є кандидатами для оптичних пристроїв, параметри яких можна регулювати шляхом підбору концентрації Cr_2O_3 та розмірів наночастинок у цьому композитному матеріалі.

Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), як відомо, є ефективним фотокаталізатором для розщеплення води з метою отримання H_2 в якості альтернативного «зеленого» палива [57]. Оксид $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ це нетоксичний мінерал, поширений на Землі (на рівні з кремнієм), стабільний у водному середовищі та має заборонену зону у видимому діапазоні довжин хвиль $\approx 2,1$ еВ (див. Табл. 1). Однак, основним обмежуючим фактором, що вирішує використання гематиту в якості енергетичного матеріалу, є швидка електронно-діркова ($e\text{--}h$) рекомбінація фотозбуджених носіїв заряду [12].

Для ефективного збору цих фотозбуджених носіїв заряду запропоновано методику «інженерії забороненої зони E_g » та електронної структури $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ шляхом легування [8-10] або через структурні зміни [11]. Ще одним із шляхів покращення транспортних властивостей є використання наноструктурованої поверхні цього матеріалу. В такий спосіб відбувається зменшення довжини шляху, який повинен пройти носій заряду до такої поверхні. Одночасно збільшується доступна площа поверхні для фотохімічної реакції.

Розглянемо це на прикладі фотоелектрохімічної (PEC) комірки для сонячного розщеплення води (Рис. 4) на основі фотоаноду із $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. За допомогою цього підходу [13] автори розробили мезоструктуровані тонкі плівки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, леговані кремнієм, які суттєво покращили ККД PEC – комірки у порівнянні із планарними фотоанодами на основі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Ще більш прямий метод зменшення рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду, це просторове розділення збуджених електронів та дірок шляхом використання гетеропереходів [15]. Наприклад автори у [16] розділили генерацію носіїв заряду у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і транспорт носіїв заряду використавши TiSi_2 в архітектурі «ядро–оболонка».

Вбудоване поле забезпечує рушійну силу, щоб розділити фотозбуджені електрони та дірки. Крім того, падіння потенціалу, створене електричним

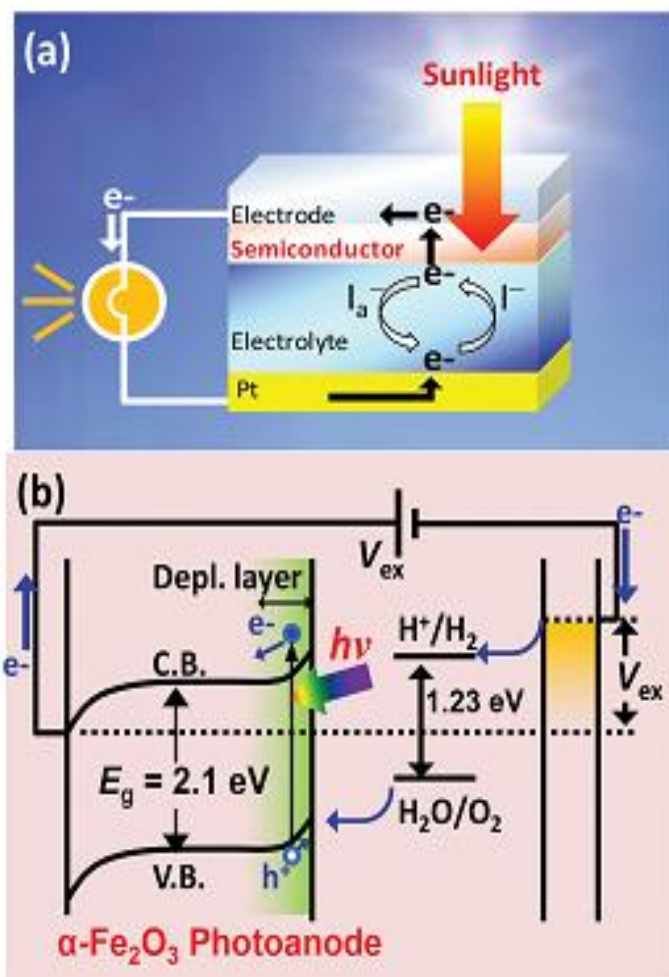


Рис. 4 (а) Схема фотоелектрохімічної (ПЕС) комірки для сонячного розщеплення води та (б) наведено електронну структуру ПЕС комірки.[50].Така система $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, за результатами [56] демонструє ефективне розділення $(e-h)$ пар, отже у матеріалі відбудеться підвищення фотоструму при освітленні.

полем, можна використовувати для зсуву країв E_g зони $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, зменшуючи необхідний зовнішній прикладений потенціал для фото-каталізу води.

Метод легування поверхневого шару $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зменшує область просторового заряду, що є більш ефективним для розділення збуджених

електронів і дірок [54]. Цей зсув виникає через відмінності у структурі інтерфейсу, що є технологічним результатом послідовності осадження оксидів Fe та Cr.

У нашому випадку, альтернативним підходом отримання вбудованих електричних полів, є використовувати епітаксійного гетеропереходу α -Fe₂O₃/Cr₂O₃.

Остання робота [37] підтвердила, що тонкі плівки Cr₂O₃ нанесені на Al₂O₃(0001), шляхом молекулярно променевої епітаксії, відрізняються від плівок Fe₂O₃ за аналогічних умов осадження. З таким розумінням Fe₂O₃-Cr₂O₃ можна використати у вигляді структури суперґратки (SL), саме для створення необхідного внутрішнього потенціалу, якого буде достатньо для просторового розділення фото- збуджених носіїв.

Вплив поверхні на межу утворення в структурі корундів (гематит - Fe₂O₃ та есколаїт - Cr₂O₃) схематично показано на Рис. 5а.

Структурно корунд складається з шарів кисню, розділеного чи блокованого біслями (BL) катіонів. Якщо баланс кінцевої поверхні є повним катіонним BL. Як приклад цього варіанту візьмемо Cr₂O₃ з наступним осадженням Fe₂O₃, що призведе до утворення межі розділу, де шар кисню відокремлює загальний BL Fe від загального BL Cr.

У такий спосіб у нас сформується "гостра" структура інтерфейсу. І, навпаки, якщо кінцева поверхня шару сформована наполовину з BL, наприклад, для Fe₂O₃.

У такий спосіб у нас сформується "змішана" межа розділу, що складається наполовину з BL Fe і наполовину з BL Cr. Як зазначалося нами вище, це аналогічно використанню вбудованого електричного поля у *p-n*-переході.

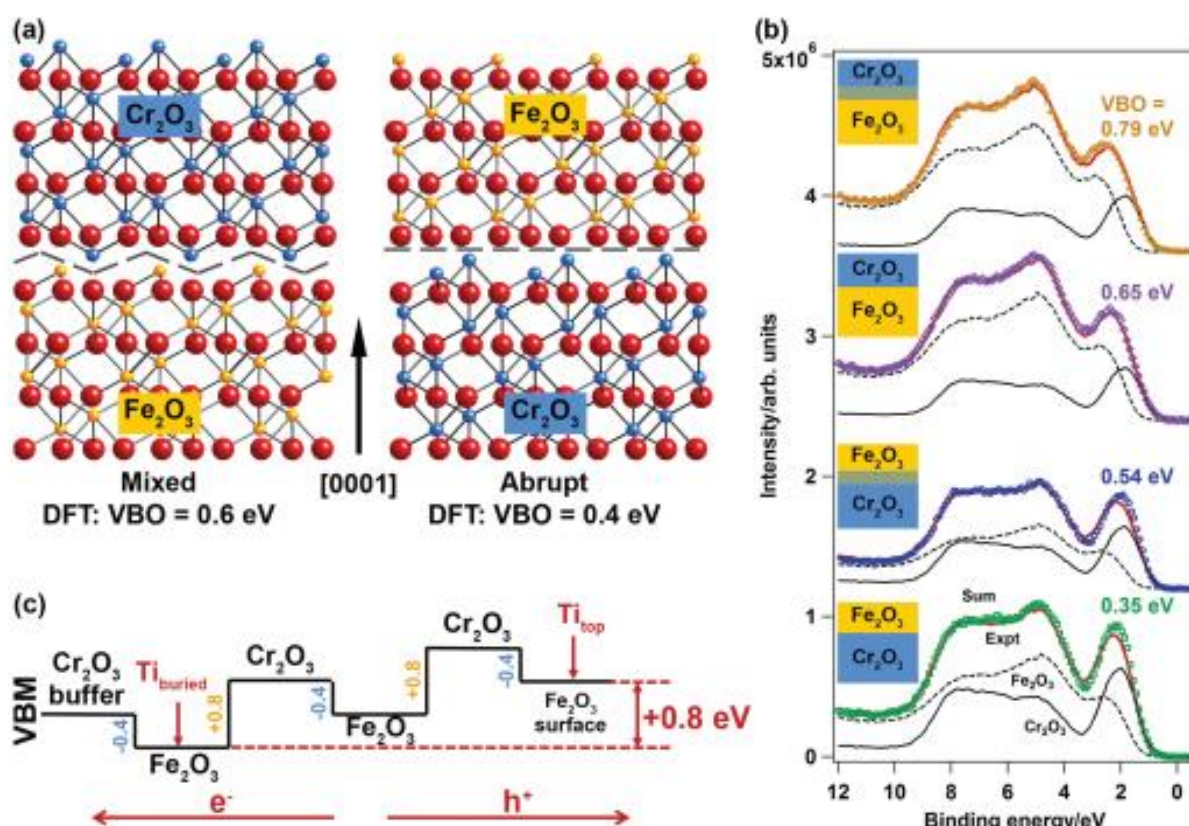


Рис. 5 а) Схематична діаграма «змішаних» і «різких» Fe_2O_3 та Cr_2O_3 інтерфейсів. б) Експериментальні спектри XPS валентної зони (символи), еталонні Fe_2O_3 (штрихова) і Cr_2O_3 (тонка чорна) спектри, а також сума (товста червона). Структури інтерфейсу - заштрихована область вказує на змішаний інтерфейс. в) Схема вбудованого потенціалу, який може бути створений чергуванням шарів Cr_2O_3 та Fe_2O_3 [37].

РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МУЛЬТИШАРОВИХ СТРУКТУР $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Основним матеріалом у роботі є гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Це напівпровідник p -типу, який виявляє тривалу стабільність в умовах зовнішнього середовища та низьку собівартість [27].

Табл. 2 Типові параметри зразків RPLD оксидів на Si ($T_S=296^\circ\text{K}$)

#	Варіант композиції зразків	R_0 , Ком	Товщина		Шорсткість, нм	
			Профілометр, нм	XRR, нм	Si	R_a , AFM
1	$\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$, ($0 \leq x \leq 1$)	47,0	$80,0 \pm 4$ нм	73 ± 1	1,4	0,939
2	$\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$, ($0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$)	512,0	$55 \pm 2,75$ нм	-	-	1,092
3	$\text{Fe}_2\text{O}_{3-y}/\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$	22,0	$50 \pm 2,5$ нм	-	-	-

Полікристалічний $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і Cr_2O_3 при нормальних умовах кристалізуються у ґратці з $R3c$ симетрії. Термодинамічно гематит є найстійкішим у сімействі залізних (III) оксидів. Це напівпровідник з шириною забороненої зони $\sim 2,1$ еВ, поглинає $\sim 40\%$ сонячного спектру [27].

З'єднання Cr_2O_3 має есколаїтоподібну структуру. Це напівпровідниковий широкозонний перехідний оксидний матеріал ($E_g \approx 3,3$ еВ) p -типу провідності з деякими ефективними діелектричними властивостями.

Синтез наших зразків відбувався у вакуумному реакторі з нержавіючої сталі на легованих бором (100)-орієнтованих пластинах Si <100> (p -типу марки КДБ) при температурі підкладки $T_S = (293^\circ\text{K})$ (Див. Таб. 2).

Приклади, що до вирощування стехіометричного CrO_2 на підкладках.

Приклади, що до вирощування стехіометричного CrO_2 на підкладках <111>Si з мішеней Cr_2O_3 , $T_S = 663^\circ\text{K}$ наведено у [28-30].

Полікристалічні $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і Cr_2O_3 за нормальних умов кристалізуються у ґратці з симетрією просторової групи **R3c**. Термодинамічно, гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

є найбільш стабільним у сімействі оксидів заліза (III). Це напівпровідник *p*-типу ($E_g \sim 2,1$ eV), що поглинає $\sim 40\%$ сонячного спектру [30, 32]. Він виявляє тривалу стабільність в умовах зовнішнього середовища та низьку собівартість, демонструє високу фотохімічну стабільність, низьку токсичність і відповідний окисно-відновний потенціал для фотокаталітичної дисоціації води [52].

Водночас обидва матеріали мають різні магнітні властивості, які визначаються температурою Нееля ($T_{\text{Na-Fe}_2\text{O}_3} = 955\text{K}$; $T_{\text{NCr}_2\text{O}_3} = 307\text{K}$).

Гематит виявляє слабкий феромагнетизм між 260 K і $T_{\text{Na-Fe}_2\text{O}_3}$ і не має прояву лінійного магнітоелектричного ефекту. Тоді як Cr_2O_3 є антиферомагнетиком до $T_{\text{NCr}_2\text{O}_3}$ і магнітоелектричним матеріалом, у якому співіснують магнітний і електричний порядок.

3.1 Результати дослідів зразків з визначення фотоелектричних властивостей

Ми провели дослідження зразків нанометричних плівок на основі оксидів металів (Fe, Cr) зі змінною товщиною, стехіометрією та фотоелектричними властивостями.

Товщина плівок (d) контролювалася профілометром «Тензорні інструменти» моделі «Альфа-крок 100» з точністю до 5%.

Усі зразки були охарактеризовані шляхом вимірювання їх спектрів поверхневої фото - ерс (SPV). Ці вимірювання проводили при 300K на спектрометрі SPM-2 (Див. Рис. 6) з призмою G-60 при однорідному збудженні монохроматичним світлом, у діапазоні довжин хвиль ($500 \div 1200$) нм. Джерелом світла була кварцова галогенна лампа JCD (950 лм; 50 Вт). Виникаючу фото - ерс реєстрували, без електричного зміщення, за допомогою нановольтметра УНИПАН-232В за схемою «lock-in» детектування з модуляцією світлового променя ($f_{\text{мод}}$).

Контакти на зразки були нанесені поверх плівки оксиду за допомогою магнетронного напылення.

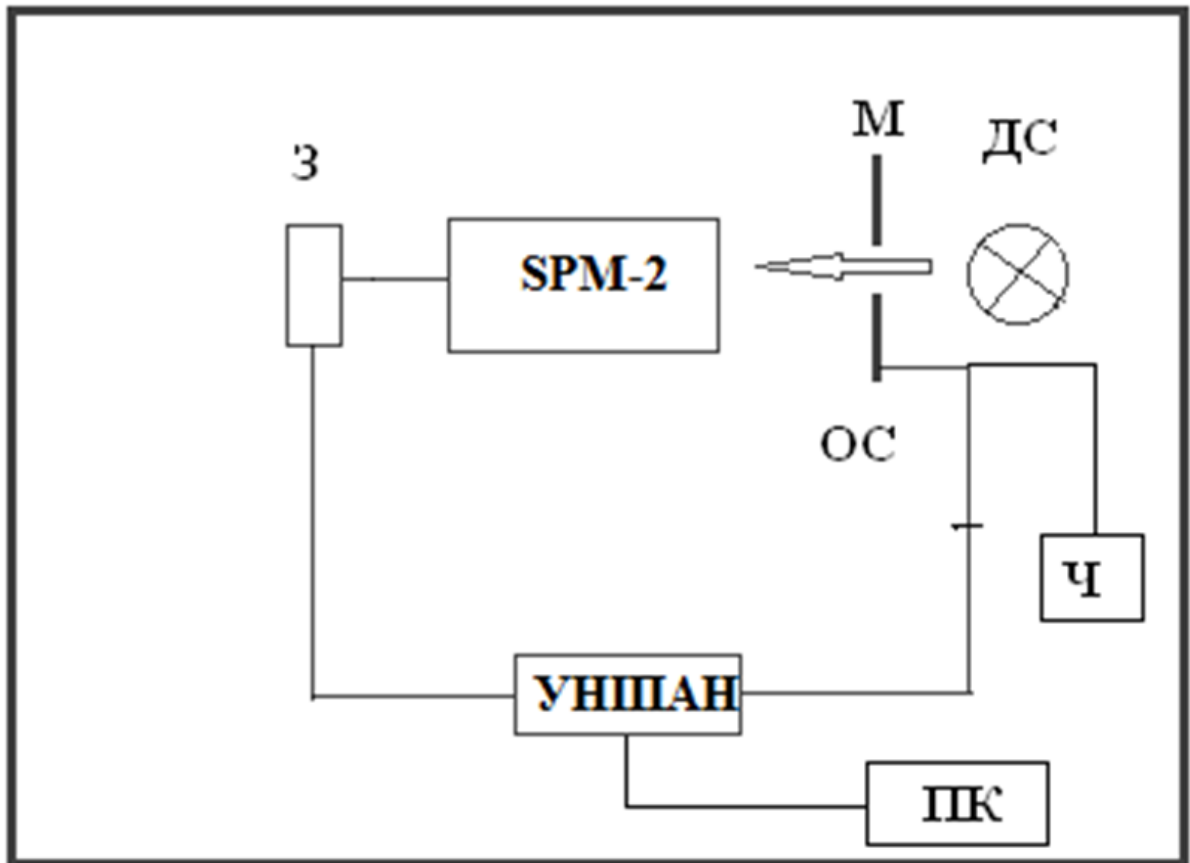


Рис. 6 Функціональна блок-схем дзеркального монохроматора SPM-2. УНМΠΑН – нановольтметр, ПК -компютер, Ч- частотомір, М- модулятор, ДС- джерело світла, З – зразок.

Спектральні залежності (500 ÷ 1200 нм) фотовідгуку усіх зразків наведено на Рис.7 - Рис. 10.

Спектральні залежності фото-е.р.с. для зразків #1 і #3 (Рис. 8 і Рис. 9 відповідно) складають з масивів піків.

У той же час для зразка #2 (моношарова плівка на основі нестехіометричних оксидів хрому) (Рис. 7) присутній монопик фотовідгуку.

Попередній аналіз спектрів показав наступне.

SPV-спектр просто від Si підкладки, без нанесення оксидів, демонструє один селективний пік зі спектральним положенням, що відповідає ширині забороненої зони $E_g = 1,158$ eV (300K) кремнію (не показаний у тексті).

SPV спектри нанометричної плівки $\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$) на Si підкладинці демонструють той самий - селективний пік з максимумом, що відповідає ширині забороненої зони кремнію E_g при 300 К.

Отже, *по-перше*, шар оксиду хрому у цій області спектру прозорий, тобто він не чутливий до дії світла (не дає фотовідповіді).

По-друге, виміряне значення SPV_{max} структури «оксид заліза на кремнії», при щільності світлової потужності $\sim 1 \text{ Вт см}^{-2}$, становить близько $= 4 \text{ мкВ}$ (Див. Рис. 8).

У *третьох*, для зразків багатошарових (комбінованих шарів оксидів) систем на Si, нами було виявлено значне поліпшення фотоелектричних властивостей.

Для зразків $(\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}/\text{Fe}_2\text{O}_{3-y}/\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}/\text{Fe}_2\text{O}_{3-y})/\text{Si}$ характерна широка смуга світлочутливості в області від 600 нм до 1150 нм з високим значенням фотонапруги до 2 мВ (Рис. 9).

Для виділення внеску від піків була застосована процедура апроксимації.

3.2 Апроксимація отриманих спектрів та визначення фотоелектричних властивостей зразків

Спектр зразка #1 (Рис. 8) апроксимований трьома гаусіанами з енергіями: $E1(\#1)=1,443 \text{ еВ}$; $E2(\#1)=1,33 \text{ еВ}$; $E3(\#1)=1,262 \text{ еВ}$.

Спектр зразка #2 (Рис. 7) апроксимований одним гаусіаном $E1(\#2)=1,14 \text{ еВ}$. Інтенсивність піку в максимумі становить величину $I_{\text{max}}(\#2) = 1128 \text{ мкВ}$.

Відносна інтенсивність $I_{\text{max}}(\#1) = 4 \text{ мкВ}$ і довге крило у короткохвильовій частині спектру. Спектр зразка #3 (Рис. 9) апроксимований чотирма гаусіанами: $E1(\#3)=1,771 \text{ еВ}$, $E2(\#3)=1,334 \text{ еВ}$, $E3(\#3)=1,192 \text{ еВ}$; $E4(\#3)=1,143 \text{ еВ}$. Тут найбільша інтенсивність фотовідповіді $I_{\text{max}}(\#3) = 2097,75 \text{ мкВ}$.

Виходячи з наведених нами експериментальних даних, можна провести наступну аналогію між спектрами різних зразків:

піку $E2(\#3)=1,334$ eV відповідає пік $E2(\#1)=1,33$ eV; - пік $E4(\#3)=1,143$ eV майже повністю збігаються з піком зразка #2 $E1(\#2)=1,14$ eV; -

- зберігаються піки $E3(\#3)=1,192$ eV, $E3(\#1)=1,262$ eV, $E1(\#1)=1,443$ eV.

За літературними даними [17], α - коефіцієнт поглинання $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у видимому та УФ-діапазоні на $\lambda = 470$ нм (2,7 eV) становить 10^5 см⁻¹ (300K),

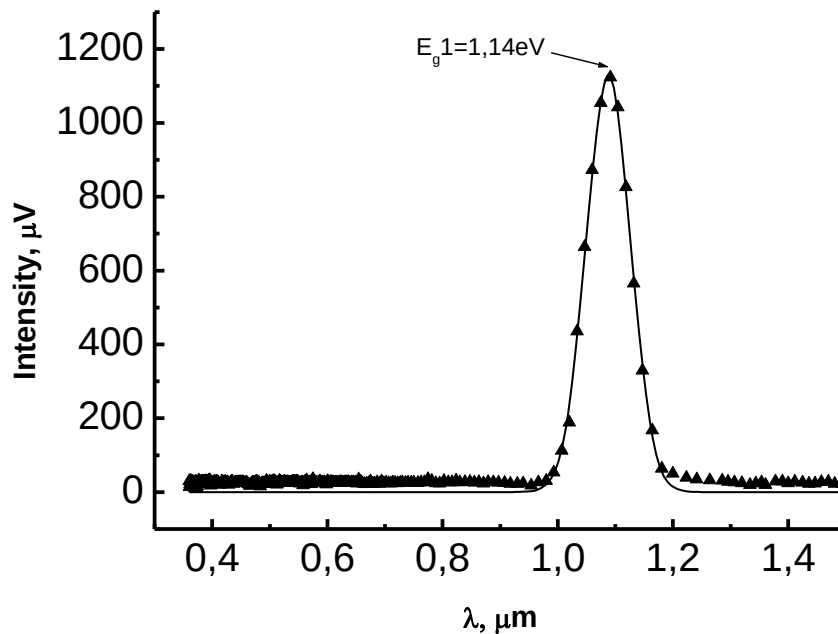


Рис. 7 ▲ - Спектр о- фото-е.р.с. зразка #2. Використано наближення одного Гаусіана.

що відповідає оптичному переходу $2t_{2g}\uparrow \rightarrow 2t_{2g}\downarrow$. Автори представили довгохвильове плече при 700 нм (1,77 eV) □ 960 нм (1,29 eV) і два локальних максимуми: 775 нм (1,6 eV) ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, 865 нм (1,43 eV) ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_2$, з яких $\alpha_\lambda \sim 10^3$ см⁻¹ - у спектрі поглинання гематиту, що спостерігається за кімнатній температурі.

Останнє пояснює фотовідгук зразка #1 ($E3(\#1)=1,262$ eV) у довгохвильовій області та подовжене крило спектру фотовідгуку багат шарової плівки #3, яка має відносно високий показник заломлення [14].

Пік $E1(\#1)=1,443$ eV відповідає переходам оптичної смуги ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_2$, хоча в спектрі фотовідгуку зразка №1 він проявляється на рівні шуму як крило,

враховуючи низьку інтенсивність фотовідгуку плівки, можна зробити висновок, що пік гетероплівки $E_1(\#3) = 1,771$ еВ корелює з гетерошаром оксиду заліза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Для Cr_2O_3 у видимому діапазоні домінують оптичні переходи в полі лігандів. Довжина хвилі, що модулює спектр відбиття есколаїту, демонструє

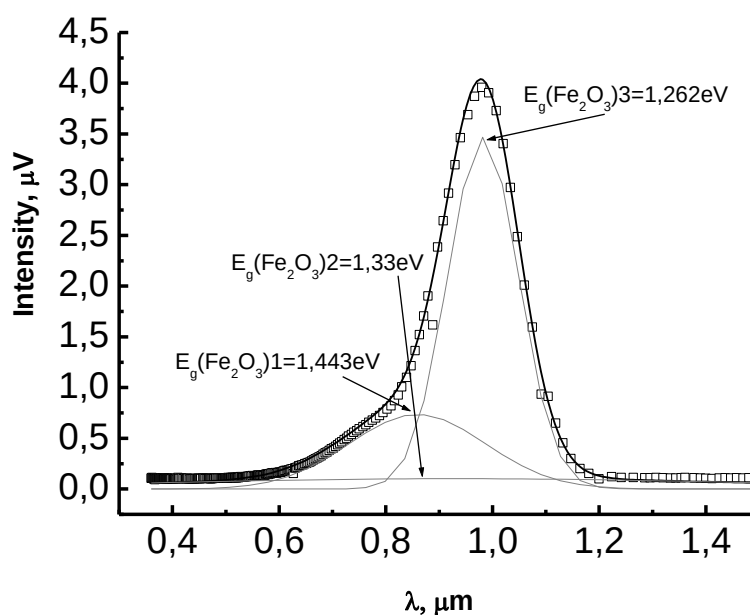


Рис. 8 □ - Спектр фото-е.р.с зразка #1. Тонка лінія - наближення трьох гаусіанів

структуру на 2,1 еВ ($4A_2g \rightarrow 4T_2g$), 2,4÷2,5 еВ ($4A_2g \rightarrow 2T_2g$) і 2,6 еВ ($4A_2g \rightarrow 4T_1g$) [55]. Автори визначають перехід, що відповідає процесу переносу заряду $O\ 2p - Cr\ 3d$ з енергією 3,3 еВ.

Так для зразка #2 (одношарова плівка нестехіометричного оксиду хрому, нанесена на кремнієву підкладку) немає відповідності між піком фото- е.р.с. з максимумом при $E = 1,1$ еВ та оптичними переходами есколаїту.

Насправді, енергія цього переходу збігається з міжзонним переходом кремнію ($E_g = 1,12$ еВ для чистого Si та 1075 еВ для легованого бором (B^+) [20].

Можливо, що енергія фотонів, захоплена атомами кисню і хрому, передається саме атомам заліза, що значно посилює фото-е.р.с. останнього.

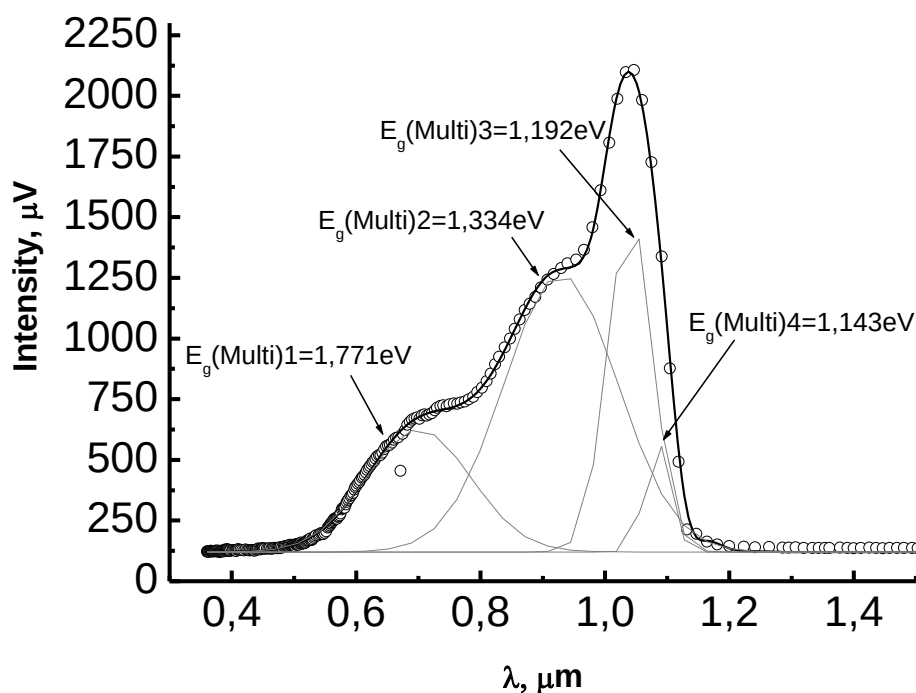


Рис. 9 ○ – Спектр фото-е.р.с. зразка #3, наближення чотирьох Гаусіанів.

Отже, можна припустити, що канал фотовідгуку зразка #3 проходить в основному атомами заліза, майже не захоплюючи атоми хрому. (Також можливо, що світлова енергія, захоплена атомами хрому передається атомам заліза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Тоді мультішарова структура зразка #3 значно підсилює фото-е.р.с. у порівнянні з одношаровими плівками.

Нормовані спектри всіх наших зразків #(1, 2, 3) наведено на Рис. 10.

Показано, що максимуми фотовідгуку всіх зразків зміщені один відносно іншого. Максимум спектральної залежності зразка #3 лежить між максимумом зразка #1 в короткохвильовій області спектра і зразка #2 в довгохвильовій області.

Ми дослідили фотоелектричні явища у нанометричних плівках на основі оксидів заліза і хрому ($\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 1$)) і $\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 2$), а також композиційних складних структурах $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 1$)/ $\text{Cr}_{3-x}\text{O}_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 2$)

синтезованих на кремнієвих підкладках RPLD.

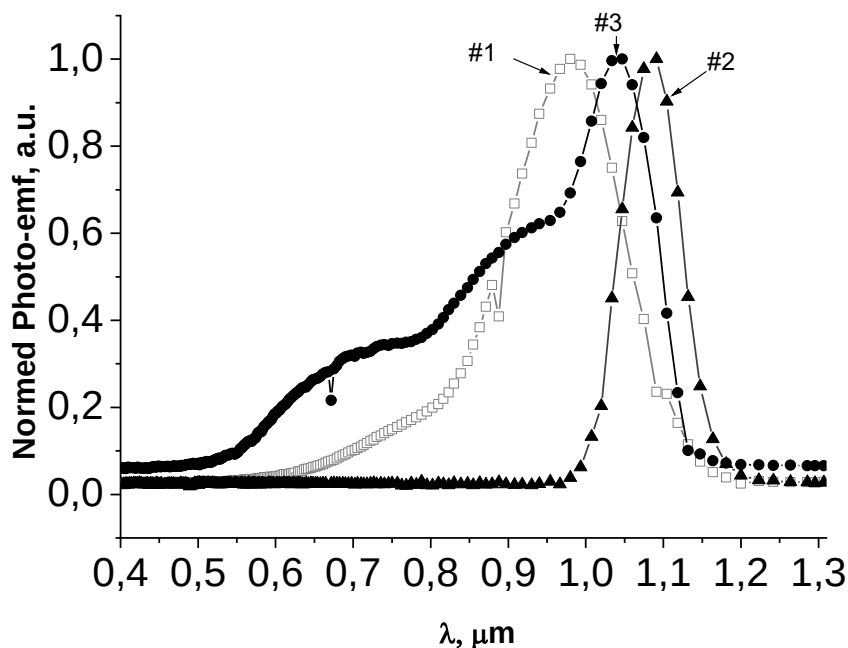


Рис. 10 Нормоване спектри зразків #1, #2, #3. $\square$ – спектр фото-е.р.с. зразка #1; $\blacktriangle$ – спектр фото-е.р.с. зразка #2; $\bullet$ – спектр фото-е.р.с. зразка #3.

В ході дослідження нанометричних плівок на основі оксидів металів (Fe, Cr) вдалося отримати цінні відомості, які сприятимуть подальшому розвитку фотоелектричних технологій та застосуванню цих матеріалів у важливих галузях, таких як сонячна енергетика, сенсорика та фотокаталіз.

ВИСНОВКИ

1. Метод лазерного напилення (RPLD) виявився ефективним інструментом для вирощування плівок оксидів металів на кремнієвих підкладках, що відіграє ключову роль у вивченні фотоелектричних властивостей цих матеріалів.
2. Виявлено, що мультишарові структури, у порівнянні з одношаровими плівками, мають значні переваги, зокрема, демонструють більш повний спектр фотоелектричної відповіді. Це свідчить про те, що комплексні комбінації матеріалів можуть сприяти покращенню фоточутливості та ефективності енергетичних пристроїв на їх основі.
3. Результати дослідження також підкреслює необхідність подальшої розробки методів синтезу нанометричних плівок, щоб отримати матеріали з більш високою фоточутливістю, тобто енергетичною ефективністю.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]• James A Greer 2014 J. Phys. D: Appl. Phys. 47 034005
- [2]• https://www.wikipedia.com/ru/Импульсное_лазерное_напыление
- [3]http://meteor.laser.ru/w/structure/scientific_departments/Intp/Intp_investigations/films/8-2/
- [4]• <https://elib.bsu.by/bitstream/123456789/233842/1/477-480.pdf>
- [5]• <https://www.wikipedia.com/en/Pulsed%20laser%20deposition>
- [6]• Pulsed Laser Deposition of Thin Films, edited by Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler, John Wiley & Sons, 2007 ISBN 978-0-471-44709-2
- [7]Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Chrisey, D. B., Hubler, G. K. , John Wiley & Sons. New York. (1994).
- [8]Lowndes, D. H., Geohegan, D. B., Puretzky, A. A., Norton, D. P., Rouleau, C. M. Synthesis of novel thin-film materials by pulsed laser deposition. Science. 273, 898 (1996).
- [9]Di Fonzo, F., Bailini, A., Russo, V., Baserga, A., Cattaneo, D., Beghi, M. G., Ossi, P. M., Casari, C. S., Li Bassi, A., Bottani, C. E. Synthesis and characterization of nanostructured tungsten and tungsten oxide films. Catalysis Today. 116, 69-73 (2006).
- [10]Casari, C. S., Foglio, S., Passoni, M., Siviero, F., Bottani, C. E., Li Bassi, A. Energetic regimes and growth mechanisms of pulsed laser deposited Pd clusters on Au(111) investigated by in situ Scanning Tunneling Microscopy. Physical Review B. 84 (111), 155441 (2011).
- [11]Cattaneo, D., Foglio, S., Casari, C. S., Li Bassi, A., Passoni, M., Bottani, C. E. Different W cluster deposition regimes in pulsed laser ablation observed by in situ Scanning Tunneling Microscopy. Surface Science. 601, 1892-1897 (2007).
- [12]Bailini, A., Di Fonzo, F., Fusi, M., Casari, C. S., Li Bassi, A., Russo, V., Baserga, A., Bottani, C. E. Pulsed laser deposition of tungsten and tungsten oxide thin films with tailored structure at the nano- and mesoscale. Applied Surface Science. 253, 8130-8135 (2007).

- [13]Fusi, M., Russo, V., Casari, C. S., Li Bassi, A., A., Bottani, C. E. Titanium oxide nanostructured films by reactive pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*. 255 (10), 5334-5337 (2009).
- [14]Dellasega, D., Facibeni, A., Fonzo, F. D. i, Russo, V., Conti, C., Ducati, C., Casari, C. S., Li Bassi, A., Bottani, C. E. Nanostructured High Valence Silver Oxide Produced by Pulsed laser Deposition. *Applied Surface Science*. 255 (10), 5248-5251 (2009).
- [15]Di Fonzo, F., Tonini, D., Li Bassi, A., Casari, C. S., Beghi, M. G., Bottani, C. E., Gastaldi, D., Vena, P., Contro, R. Growth regimes in pulsed laser deposition of alumina films. *Applied Physics A*. 93, 765-769 (2008).
- [16]Bailini, A., Donati, F., Zamboni, M., Russo, V., Passoni, M., Casari, C. S., Li Bassi, A., Bottani, C. E. Pulsed Laser Deposition of Bi₂Te₃ Thermoelectric Films. *Applied Surface Science*. 254, 1249-1254 (2007).
- [17]*Solid State Composites and Hybrid Systems: Fundamentals and Applications*. R. Savkina and L. Khomenkova, Eds. CRC Press: Boca Raton, 2018.
- [18]*Oxide-Based Materials and Structures: Fundamentals and Applications*. R. Savkina and L. Khomenkova, Eds. CRC Press: Boca Raton , 2020.
- [19]M. Y. Ho, P. S. Khiew, D. Isa, T. K. Tan, W. S, Chiu, & C. H. Chia, “A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors,” *Nano*, vol.9(06), p.1430002, June 2014.
- [20]L. Petti, N. Münzenrieder, C. Vogt, H. Faber, L. Büthe, G. Cantarella, F. Bottacchi, T.D. Anthopoulos, G. Tröster, “Metal oxide semiconductor thin-film transistors for flexible electronics,” *Applied Physics Reviews*, vol.3(2), pp. 021303, June 2016.
- [21]D. Nunes, A. Pimentel, A. Gonçalves, S. Pereira, R. Branquinho, P. Barquinha, E. Fortunato, and R. Martins, “Metal oxide nanostructures for sensor applications,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 34(4), pp. 043001, March 2019.
- [22]M. S. S. Danish, A. Bhattacharya, D. Stepanova, A. Mikhaylov, M. L. Grilli, M. Khosravy, T. Senjyu, “A systematic review of metal oxide applications for energy and environmental sustainability,” *Metals*, vol. 10(12), pp.1604-20, November 2020.

- [23]R. K. Savkina, A. B. Smirnov, A. I. Gudymenko, V. A. Morozhenko, A. S. Nikolenko, M. I. Smoliy, & T. G. Kryshab, "Silicon surface functionalization based on cavitation processing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 343, pp. 17-23, June 2018.
- [25]A.B. Smirnov, S.B. Kryvyi, S.A. Mulyenko, M.L. Sadovnikova, R.K. Savkina, N.Stefan, "Structural and magnetoresistive properties of nanometric films based on iron and chromium oxides on the Si substrate," *Nanoscale research letters*, vol. 11(1), pp.1-6, October 2016.
- [26]L. Kronik, Y. Shapira, "Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications," *Surface Science Reports* vol.37, pp.1-206, 1999.
- [27]R. Savkina, A. Smirnov, I. Nasieka, S. Mulyenko, M. Strawski, W. Paszkowicz, T. Kryshab, "Hybrid photovoltaic-thermoelectric structure based on multilayer combinations of Cr and Fe oxides," *Materials Letters*, vol. 280, pp.128551-3, August 2020.
- [28] A.P.Caricato, A.Luches, F.Romano, S.A.Mulyenko, Y.V.Kudryavtsev, N.T.Gorbachuk, C.Fotakis, E.L.Papadopoulou, R.Klini, *Appl.Surf.Sci.* 254, 1288 (2007)
- [29]A.P.Caricato, N.T.Gorbachuk, A.M.Korduban, G.Leggieri, A.Luches, P.Mengucci, S.A.Mulyenko, D.Valerini, *J.Vac.Sci.Technol. B* 28(2), 295 (2010)
- [30].A.P.Caricato, A.Luches, M.Martino, D.Valerini, Y.V.Kudryavtsev, A.M.Korduban, S.A.Mulyenko, N.T.Gorbachuk, *J.Optoelectronics and Adv.Materials* 12, 427 (2010)
- [31]S.A.Mulyenko, V.P.Mygashko, *Appl.Surf.Sci.* 252, 4449 (2006)
- [32] A.P.Caricato, Y.V.Kudryavtsev, G.Leggieri, A.Luches and S.A.Mulyenko, *J.Phys.D: Appl.Phys.* 40, 4866 (2007)
- [33]Thakur, P., Thakur, A., Yadav, K. (2017). Optical Properties of $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x$ (Where $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5) Nanocomposites. In: Jain, V., Rattan, S., Verma, A. (eds) *Recent Trends in Materials and Devices*. Springer Proceedings in Physics, vol 178. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29096-6_19
- [34]R. Prucek, J. Tucek, M. Kilianova, A. Panacek, L. Kvitek, J. Filip, M. Kolar, K. Tomankova, R. Zboril, *Biomaterials* 32(21), 4704–4713 (2011).

[35]Adapted by permission from Springer: Correlated Functional Oxides edited by H. Nishikawa, N. Iwata, T. Endo, Y. Takamura, G. Lee, and P. Mele (2017).

Al:ZnO [11]

[36]Beecroft L.L., Ober C.K. Nanocomposite materials for optical application // Chem. Mater. – 1997. – V. 9. – P.1302 – 1317. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10083-9>

[37].B. Zhao, T.C. Kaspar, T.C. Droubay, J. McCloy, M. E. Bowden, V.

Shutthanandan, S.M. Heald, S.A. Chambers, Electrical Transport Properties of Ti-Doped Fe₂O₃(0001) Epitaxial Films, Phys. Rev. B 84 (2011) 245325.

[38]M.N. Huda, A. Walsh, Y. Yan, S.-H. Wei, M.M. Al-Jassim, Electronic, Structural, and Magnetic Effects of 3d Transition Metals in Hematite, J. Appl. Phys. 107 (2010) 123712.

[39]H. Mashiko, T. Oshima, A. Ohtomo, Band-Gap Narrowing in α -(Cr_xFe_{1-x})₂O₃ Solid-Solution Films, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 241904.

[40]Новосядлий, С. П., and В. М. Бережанський. "Феноменологічний підхід до аналізу радіаційних ефектів при проектуванні субмікронних структур біполярних ІС." Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології (2009).

[41]J. Tauc, Foto and Thermoelectric Afects in Semiconductors (Pergamon Press, Oxford, New York, 1962), p. 248

[42]M.F.Kuhaili, M. Saleem, S.M.A. Durrani “Optical properies of iron oxide (α -Fe₂O₃) thin films deposited by the reactive evaporation of iron” Journal of Alloys and Compounds 521 (2012) 178-182.

[43]Qin Kuang, Chang-Shi Lao, Zhou Li, Yu-Zi Liu, Zhao-Xiong Xie, Lan-Sun Zheng, “Enhancing the Photon - and Gas-Sensing Properties of a Single SnO₂ Nanowire Based Nanodevice by Nanoparticle Surface Functionalization” //J.

Phys. Chem. C, 2008, 112, pp. 11539–11544.

[44]Tianyou Zhai, Xiaosheng Fang, Meiyong Liao, Xijin Xu, Haibo Zeng, Bando Yoshio and Dmitri Golberg A Comprehensive (Review) of One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructure Photodetectors //Sensors, 2009, 9, pp.6504-6529.

- [45]L. A. Marusak & R. Messier and William B. White “Optical Absorption Spectrum Of Hematite, α -Fe₂O₃ Near IR to UV” J. Phys. Chem. Solids Vol. 41, pp. 981-984 1980.
- [46]Dr. J. Grefer and Prof. Dr. D. Reinen “Tieftemperatur-Remissionsspektroskopie im Ligandenfeldbereich” Z Anorg. Allgem. Chem. 404 (1974) pp.167–174.
- [47]Blazey, K. W. “The wavelength-modulated reflectivity of Cr_2O_3 and its relation to the absorption spectrum of other Cr^{3+} -containing insulators”: . Solid State Commun. Vol 11, Issue 2, July (1972), Pages 371-374
- [48]<https://www.el-cat.com/silicon-properties.htm>
- [49]Ling D., Lee N., Hyeon T. Chemical synthesis and assembly of uniformly sized iron oxide nanoparticles for medical applications //Accounts of chemical research. – 2015. – T. 48. – №. 5. – C. 1276-1285.
- [50] Nishikawa H. et al. Correlated Functional Oxides. – 2017.
- [51] Redl F. X. et al. Magnetic, electronic, and structural characterization of nonstoichiometric iron oxides at the nanoscale //Journal of the American Chemical Society. – 2004. – T. 126. – №. 44. – C. 14583-14599.
- [52]Kasem K. K. Hydrogen Production by Selective Photo-dissociation of Water in Aqueous Colloidal Nano-particles of Doped Iron (III) Oxides Semiconductors //Journal of Materials Science & Technology. – 2010. – T. 26. – №. 7. – C. 619-624.
- [53] Stefan N. et al. Laser synthesis of 2D structures for photo-thermo sensors with high sensitivity //Applied Physics B. – 2020. – T. 126. – C. 1-10.
- [54]Feng D. et al. ITO regulated high-performance n-Si/ITO/ α -Fe₂O₃ Z-scheme heterostructure towards photoelectrochemical water splitting //Journal of catalysis. – 2020. – T. 381. – C. 501-507.
- [55] https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/10681735_657
- [56]Kaspar T. C. et al. Built-In Potential in Fe₂O₃-Cr₂O₃ Superlattices for Improved Photoexcited Carrier Separation //Advanced Materials. – 2016. – T. 28. – №. 8. – C. 1616-1622.
- [57]Mishra M., Chun D. M. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review //Applied Catalysis A: General. – 2015. – T. 498. – C. 126-141.