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

Кваліфікаційна робота

освітній ступень – бакалавр

## на тему: «ІМПЕДАНСНА СПЕКТРОСКОПІЯ НАНОШАРІВ ОКСИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>»

Виконав студент 4 року навчання спеціальності 104 Фізика та астрономія Хохлова Анастасія Сергіївна

#### Керівник:

к.ф.-м.н. Савкіна Рада Костянтинівна, с т.наук.сп. Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України Рецензент к.ф.-м.н. О.Б.Смірнов Кваліфікаційна робота захищена з оцінкою 91 "відмінно" Секретар ЕК Г.В.Оводенко 2 червня 2021 р.

Київ – 2021

ВСТУП	3			
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯДОВА ЧАСТИНА				
1.1. Поняття імпедансу та способи його представлення				
1.2. Основи методу імпедансної спектроскопії				
1.3. Приклади застосування методу імпедансної спектроскопії	10			
1.3.1. Діагностика біологічних тканин	11			
1.3.2. Діагностика хімічних джерел струму	12			
1.3.3. Характеризація електрокераміки методом імпедансної				
спектроскопії	13			
1.4. Властивості оксидів заліза та хрому	14			
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ЗАСТОСОВАНІ В				
РОБОТІ	19			
2.1. Експериментальні зразки. Метод реактивного імпульсного лазерного				
осадження оксидів металів	19			
2.2 Характеризація експериментальних зразків методом імпедансної				
спектроскопії	22			
2.3. Програма EIS Spectrum Analyser для моделювання імпедансу	24			
РОЗДІЛ З. ВИВЧЕННЯ НАНОШАРІВ ОКСИДІВ ПЕРЕХІДНИХ				
МЕТАЛІВ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> МЕТОДОМ ІМПЕДАНСНОЇ				
СПЕКТРОСКОПІЇ.	29			
ВИСНОВКИ				
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ				

#### ВСТУП

Імпедансна спектроскопія (ІС) є ефективним та інформативним методом як фундаментальних, так і прикладних досліджень процесів переносу заряду в різноманітних системах [1]. Її можливості дозволяють вивчати матеріали в твердому та рідкому стані з провідністю будь-якого типу – іонною, змішаною, напівпровідниковою, а також ізолятори. Особливо важливим метод є для вивчення процесів транспортування зарядів в гетерогенних системах, які протікають при різних швидкостях або за різними каналами.

Імпедансна спектроскопія гетерогенних систем базується на вивченні залежності повного електричного опору (Z, імпедансу) від частоти змінного струму (f) та дозволяє визначити провідність гетерогенної системи. Імпедансна спектроскопія дозволяє вивчати процеси на фазових границях, визначати такі структурні особливості гетерогенних систем, як розподіл провідних частинок в діелектричній матриці, розміри та локальний опір кластерів. В той же час, дослідження в широкому частотному діапазоні дозволяють крім провідності отримати набагато більш повну інформацію про процеси переносу, починаючи від релаксації заряду міжзеренних границь до процесів у поруватих електродах. В останні роки істотно розширилось коло об'єктів, процеси транспорту зарядів в яких досліджуються методом імпедансної спектроскопії, та які активно застосовуються в таких пристроях, як паливні комірки, літій-іонні акумулятори, сенсори для газорозрядних мембран, тощо. Метод імпедансної спектроскопії, наприклад, дозволяє визначити стан активного електрода в паливних елементах, а отже і дозволяє говорити про ефективну поверхню каталізатора, а в літієвих акумуляторах – про ефективну масу літію в аноді. Отже, ефективність застосування та актуальність розвитку цього методу для таких областей, як електроніка, енергетика та матеріалознавство загалом не викликають сумніву.

Метою кваліфікаційної роботи є вивчення електричних властивостей наношарів оксидів заліза та хрому, осаджених на кремнієві підкладки методом лазерного напилення, методом імпедансної спектроскопії та аналіз отриманих

методом IC результатів за допомогою програмного забезпечення EIS Spectrum Analyser. Необхідно відзначити, що матеріали, обрані для дослідження, – оксид заліза Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та оксид хрому Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є яскравими представниками групи оксидів перехідних металів. Їх широке застосування в області детектування газів [8], каталітичного розщеплення води [3, 9], створення літій-іонних батарей [13] та сонячних елементів [6], суперконденсаторів [5] визначає актуальність та обумовлює мету роботи.

## РОЗДІЛ 1 ОГЛЯДОВА ЧАСТИНА

## 1.1. Поняття імпедансу та способи його представлення

Електричний імпеданс – це повний опір двухполюсника для гармонійного сигналу, який позначається здебільшого Z і вимірюється в Омах. Імпеданс можна представити у формі комплексного числа:

$$Z = R + jX, \tag{1.1}$$

де ј-уявна одиниця.

Зазвичай активну складову імпедансу R графічно відкладають по осі оX, тоді як реактивну складову імпедансу X відкладають по осі оY. Реактивна складова імпедансу X містить ємнісну та індуктивну компоненти. Прояв двухполюсником (навантаженням) індуктивної складової призведе до того, що струм почне відставати від напруги на даній частоті, а якщо з'явиться прояв ємнісної складової, це призведе до відставання напруги від струму. В такому випадку активна складова затримки між струмом і напругою проявляється як в ланцюжку постійного струму[2].



Рис. 1.1. Векторна діаграма електричного кола з ємністю та індуктивністю.

Реактивна складова розкладається на індуктивну і ємнісну складову. На рисунку 1.1 бачимо що індуктивна і ємнісна складова мають різний напрям, а отже мають протилежний вплив на фазу струму.

У випадку, коли індуктивна складова переважає, то струм буде відставати від напруги, а імпеданс буде позитивним і навпаки: при переважанні ємнісного компоненту, напруга відставатиме від струму[17].

На рисунку 1.2. можемо спостерігати цей двополюсник:



Рис. 1.2. Схематичне зображення двополюсника

Будь-яка схема лінійного двополюсника може бути приведеною до аналогічного вигляду. Таким чином можемо визначити реактивну і активну складову:

$$X = 2\pi f L - \frac{1}{2\pi f C} \tag{1.2}$$

З рисунку 1.1. бачимо, що опір представлений векторами, звідки видно, що модуль імпедансу (чи абсолютна величина імпедансу) для заданої частоти синусоїдального струму можна вирахувати за формулою для суми векторів R і X:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \tag{1.3}$$

Якщо в ланцюгу струми не синусоїдальні, то можемо застосовувати поняття імпеданс окремо для кожної частоти гармонічної складової струму. В такому

випадку імпеданс може сприйматись як повний опір ланцюга відносно розглянутої частотної складової змінного струму в цьому ланцюзі.

### 1.2. Основи методу імпедансної спектроскопії

Імпедансна спектроскопія – це один із найпоширеніших і найдоступніших лослілження електрохімічних і електрофізичних методів процесів В іонопровідних та нанодисперсних матеріалах, нанокомпозитах та спектроскопія металооксидах. Імпедансна є дуже чутливим методом дослідження нестаціонарних процесів переносу носіїв заряду, що регулюється релаксацією носіїв заряду В структурі неупорядкованого матеріалу. Використовуючи метод імпедансу, дані, еквівалентні реальній та уявній частині складних електричних величин, вимірюються як функція частоти прикладеного електричного поля. Інтерпретація спектрів імпедансу реалізується шляхом побудови еквівалентних схем, що включають прості компоненти, такі як резистори, конденсатори та індуктори. [2].

Для різних вимірів використовують різний частотний діапазон. Але вимірювання частотного відгука в широкому спектрі значень дозволяє отримати значно детальнішу і повну інформацію про процеси переносу, починаючи від релаксації заряду міжзеренних меж до процесів в пористих електродах. Не мале значення також грає можливість отримування інформації про стан активного електроду. Так наприклад це допомагає оцінити величину ефективної поверхні каталізатора для паливних елементів чи ефективну масу літію в аноді для літієвих акумуляторів. Однак, протікання струму через велику кількість меж може призвести до того, що крім фарадеївського опору доведеться враховувати процеси накопичення заряду на геометричній межі і дифузію крізь неї. Також, імпедансна спектроскопія є ефективним глибокого методом вивчення нанодисперсних матеріалів та нанокомпозитів, в тому числі і металооксидів [16].

Суть методу імпедансної спектроскопії полягає в прикладанні збурюючого синусоїдального сигналу малої амплітуди до системи, що досліджується, а також

у вивчені викликаного ним на виході сигналу – відгуку системи. Тобто імпеданс – це коефіцієнт між двома величинами, які змінюються в часі гармонійно і з деякою частотою. При цьому одна із величин, що змінюється – це вхідна величина (або збурення), а друга – вихідна величина (чи відгук). У рамках термодинаміки незворотних процесів величини збурення ототожнюють з узагальненими термодинамічними силами, тоді як вихідні – з термодинамічними потоками. Розглянувши фарадеївський імпеданс, в електрохімічних системах потенціал електрода – це і є узагальнена сила, тоді як електричний струм грає роль потоку.

Вимірювання електрохімічного імпедансу і його залежності від частоти змінного струму дають вченим змогу досліджувати різні властивості електрохімічного ланцюга [15]

Метод імпедансної спектроскопії базується на пошуку відповідності зразка, що досліджується, еквівалентній йому електричній схемі, яку підбирають так, щоб частотна залежність характеристик схеми була якомога ближча до частотних характеристик досліджуваного матеріалу. Це відбувається завдяки дослідженню частотної поведінки відгуку зразка на накладання гармонічного електричного сигналу частоти ( $\omega$ )[16].

Цей метод передбачає такі способи опису: комплексна діелектрична проникність, тангенс кута діелектричних втрат, ємність досліджуваного об'єкта, а також деякі специфічні способи опису, наприклад:

 $Z^* = Z' + iZ'' - immedianc,$ 

 $Y^* = Y' + iY'' - адмітанс,$ 

M\* = M' + iM'' – комплексний електричний модуль.

При цьому М\* = М' + iM'' (комплексний електричний модуль) визначається як:

M\* = iωC0Z\*, де C0 – ємність пустої розімкненої комірки, а M\*- уявна частина, яку також називають модуль-обернена величина ефективної діелектричної проникності описаного об'єкту

$$M^* = 1 / \varepsilon^*, \qquad (1.4)$$
The  $\varepsilon^* = \mathbf{V}^* / i\omega \mathbf{C} \mathbf{0} = \varepsilon' - i\varepsilon''$ 

Тож, отримані в процесі вимірювання гетерогенних систем із змінним струмом дані описуються у вигляді перелічених вище частотних залежностей комплексних величин. А для конкретного вигляду представлення результатів обирається основна комплексна величина, на яку спираються, трактуючи всі результати дослідження. Це може бути імпеданс, адмітанс, електричний модуль чи діелектрична проникність.

Імпеданс вимірюється за схемою що зображена нижче на рис.1.3.



Рис 1.3. Еквівалентна схема вимірювання імпедансу

Розрахувати імпеданс можна за формулою (1.5) описаною нижче:

$$Z(\omega) = \frac{1}{\gamma(\omega)} = \frac{R}{1 + i\omega RC} = \frac{R(1 - i\omega RC)}{(1 + i\omega RC)(1 - i\omega RC)} = \frac{R - i\omega R^2 C}{1 + (i\omega RC)^2}$$
(1.5)

Для ідентифікацій та побудови моделей імпедансу використовують так звані RCL схеми – бази експериментальних даних, що отримала свою назву через позначення таких понять як опір (R), ємність (C) та індуктивність (L)[1].

Для визначення підходящої бази експериментальних даних треба проаналізувати отриманий годограф (годограф – крива, що утворюється геометричним місцем точок кінців змінного за часом вектору, значення якого

відкладені від загального початку О в різні моменти часу [14]), побудований на основі даних.

Індуктивний годограф має вигляд завитків, що переходять у від'ємну область, а ємнісний – форму півкола. Нижче ми спостерігаємо:



Рис. 1.4. Ємнісний голограф імпедансу для ланцюгів, що складаються з (а) паралельно підключеного резистора R<sub>p</sub> та конденсатора C<sub>p</sub> та (b) двох паралельно з'єднаних паралельних ланцюгів R<sub>1</sub>C<sub>1</sub> і R<sub>2</sub>C<sub>2</sub>[11].

I звідси випливає одна з найбільших складностей методу імпедансної спектроскопії: концентрація включених фаз впливає на залежність (ємнісну чи індуктивну). До того ж, зазвичай у природі простих схем не зустрічається, через що доводиться працювати зі складними схемами, що поєднують в собі різні фігури.

Завдяки методу імпедансної спектроскопії можна працювати з різними діапазонами частот діючого сигналу, що є великою перевагою порівняно з іншими методами[16].

## 1.3. Приклади використання імпедансної спектроскопії

Як було зазначено раніше, імпедансна спектроскопія має широке застосування в області матеріалознавства, фотовольтаїці та електроніці. Але цим спектр її застосувань не обмежується. В цьому розділі ми додатково розглянемо й інші приклади застосовування цього методу в сучасних наукових дослідженнях [18].

1.3.1 Діагностика біологічних тканин.

Біологічні тканини, кров та лімфа – це теж гетерогенні системи. Вони складаються з клітин, а простір між ними заповнений розчином електроліту. При змінному струмі такі гетерогенні системи проявляють властивості емульсій та мають активну та реактивну провідність.

Клітинні оболонки створюють ємності, які і обумовлюють реактивну складову електропровідності біологічних тканин.

Для опису імпедансу біологічних тканин можна використати еквівалентну схему заміщення, що приведена на рисунку 1.5.



Рис. 1.5. Еквівалентна схема для опису імпедансу біологічних тканин: R<sub>1</sub> – опір міжклітинної рідини, R<sub>2</sub> – опір клітинної цитоплазми, а C<sub>2</sub>- ємність конденсатора (клітинна оболонка) [17].

Вміння вимірювати електропровідність тканин використовується для діагностики різноманітних захворювань. За концентрацією вільних іонів визначається електропровідність клітин і тканин. Якщо в організмі починають відбуватись якісь патологічні процеси, можна спостерігати зміну в клітинних мембранах, в результаті якого змінюється їх проникність для іонів[16]. Коли в організмі зменшується електрична провідність цитоплазми, це може свідчити по зменшення вмісту іонів. Так вчені можуть визначити наявність аномалій завдяки визначення концентрації іонів в цитоплазмі крові, порівнявши електропровідність ізоіонного розчину з електропровідністю цитоплазми [16].

1.3.2 Діагностика хімічних джерел струму.

До хімічних джерел струму належать батарейки, акумулятори тощо. Наразі наше життя неможливе без пристроїв, які працюють завдяки хімічним джерелам струму. Через широку застосовність в сучасному побутовому світі, завжди актуальне питання збільшення часу експлуатації та надійність таких пристроїв. Саме метод імпедансної спектроскопії вже впродовж кількох десятків років використовується з метою дослідження електрохімічних процесів.

В цілях діагностики промислових джерел світла, контролюють стан акумуляторів, розглядають ємність, ступінь розрядженості, напругу.

Імпеданс будь-якої електрохімічної комірки складається з опору об'єму електроліту, електродних імпедансів та геометричної ємності комірки.

У випадку, коли на електродах електрохімічна реакція протікає за напрямком електрод-електроліт, струм у ній може рухатись двома шляхами: за рахунок зарядженого подвійного шару та за рахунок фарадеївського процесу окислення [17]. Еквіваленту схему представлено в рисунку 1.6. За умови коли кінетика переносу заряду контролюється процесом дифузії іонів до кордону розділу від електроду до електроліту послідовно з опором  $R_F$ , в еквівалентній схемі буде присутній імпеданс Варбурга  $Z_w$ .

В деяких умовах імпедансом Варбурга та геометричною ємністю елемента в еквівалентній схемі можна знехтувати, як от для нілхлорідно-літієвих елементів [10]. Тоді еквівалентна схема для нілхлорідно-літієвих елементів буде такою, як показано на рис. 1.7.



Рис. 1.6. Еквівалентна схема електрохімічної комірки: R<sub>e</sub> – активний опір електроліту, R<sub>F</sub> – активний опір окислювально-відновлюваної реакції, C<sub>d</sub>- ємність подвійного електричного шару [27]



Рис. 1.7. Еквівалентна схема для для нілхлорідно-літієвих елементів: R – активний опір електроліту, С – ємність літієвого аноду [17].

Одною з особливостей використання саме методу імпедансної спектроскопії для електрохімічних систем є те, що завдяки цьому методу можна виділяти відгук окремого процесу чи об'єкту (як от перенос заряду через границю розподілу фаз, дифузію реагентів, адсорбція подвійний електричний шар тощо в електрохімічних схемах), а також їх загальний відгук на змінному струмі. Як ми вже зазначали вище, це можливо завдяки тому, що зчитується різна частотна залежності відгуків різних процесів чи об'єктів [16].

1.3.3 Характеризація електрокераміки методом імпедансної спектроскопії

Електрокераміка – це високотехнологічний матеріал, що формується шляхом поєднання мінералів та оксидів металів. Це багатофазний матеріал, який складається з аморфної, газової і кристалічної фази. Методом імпедансної спектроскопії можна вивчити умови формування, видалення поверхневого шару електрокераміки та пов'язану з ним кінетику [16]. Наприклад, аналізуючи спектри імпедансу електропровідної кераміки на основі двокомпонентних оксидіонних провідників – системи CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за величинами, що відносяться до внутріньозернистих, можна розрізнити провідність та електропровідність міжзерен. За допомогою методу імпедансної спектроскопії можна визначити умови та кінетичні закономірності формування або видалення поверхневого шару досліджуваного матеріалу.

#### 1.4. Властивості оксидів заліза та хрому

Оксиди заліза – це складна неорганічна речовина, створена завдяки з'єднанню заліза з киснем. Зазвичай оксид заліза буває поширений у вільному стані чи у складі залізних руд, як ось: мінерали магнетит (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), гематит ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), лимоніт (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O), тощо). На сьогодні відомі чотири кристалічні поліморфи Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: –  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\varepsilon$ - та  $\beta$ -форми [7], які мають істотно різні структурні та магнітні властивості. У природі зустрічаються  $\alpha$ - та  $\gamma$ - форми модифікації Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а от  $\varepsilon$ - та  $\beta$ -форми як правило синтезуються в лабораторії та існують виключно в нанорозмірному вигляді.

Кристалічна структура поліморфних форм оксиду заліза (III) показана на рис.1.8. Решітка  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*hematite*) має структуру корунду та тригональну сингонію щільноупакованою оксигеновою підграткою, дві 3 третини октаедричних місць якої зайнято іонами заліза (III). Домішки цього мінералу обумовлюють забарвлення латериту та поверхні Марсу. При температурі Моріна 260K) (тобто заліза в ромбоїдальній проявляє нижче оксид фазі

антиферомагнітні властивості, а при температурі від 260 К до 960 К (температура Нееля) — оксид заліза проявляє слабкі феромагнітні. Вище температури 950 К оксид заліза втрачає своє магнітне впорядкування і стає парамагнетиком.



Рис.1.8. Кристалічна структура поліморфних форм Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) γ- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7].

Гематит зазвичай може проявляти такі важливі властивості:

висока фотохімічна стійкість,

низька токсичність,

придатний окислювально-відновний потенціал для фотокаталітичної дисоціації води.

Ширина забороненої зони гематиту  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> визначена з спектрального розподілу фотоструму і знаходиться у межах (2,14–2,2) еВ для об'ємного матеріалу та не показує розмірного ефекту при зменшенні характеристичних

розмірів до ~10 нм [5]. Завдяки тому що гематит  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> має підходящу ширину забороненої зони, тобто поглинає біля 40% сонячної енергії, яка може досягати поверхні Землі, його активно застосовують в таких областях створення, як створення фотоелектричних приладів чи фотокаталізаторів[8].

Другою найбільш поширеною поліморфною формою оксида заліза (III) є  $\gamma$ – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*maghemite*). Він має коричневе забарвлення, дефектну шпінелеподібну структуру типу магнетиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та відноситься до кубічної або тетрагональної сингонії. Ця форма оксиду заліза проявляє феромагнітні властивості, коли як ультрадисперсні частинки, що мають розмір менший за 10 нанометрів проявляють суперпарамагнітні властивості [8] (магнітний момент однодоменної частинки спонтанно й випадково змінює свою орієнтацію).

Магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> використовують як попередник для синтезу фази  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, яку в свою чергу потім перетворюють на  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[13]. На Рис.1.9 можемо спостерігати, що при температурі 200 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> перетворюється у  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Така помірна температура зумовлена подібністю кристалічної структури цих матеріалів. Однак кристалічні структури  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повністю відрізняються, а отже перехід з  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вимагає значно вищої температури 500°C.





Рис.1.9. Схематичне зображення фазового перетворення магнетиту, маггеміту і гематиту [12].

Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Рис.1.10. Кристалічна структура (а) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [12].

Існують і інші модифікації оксидів заліза, але в роботі ми досліджували лише Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, бо він є найбільш стійкою оксигеновмісною сполукою[11].

Оксид хрому – це складна неорганічна речовина, створена завдяки хімічному поєднанню кисню і хрому. Це вогнестійкий матеріал, має високу температуру плавлення та стійкий до окислення. Саме тому він служить носієм для каталізаторів та має широке застосування для отримання кераміки.

Існують чотири види оксиду хрому: CrO,  $Cr_2O_3$ ,  $CrO_2$ ,  $CrO_3$ .

В нашій роботі ми використовували Cr2O3 – оксид хрому (III) – дуже твердий і важкоплавкий, нерозчинний у воді матеріал зеленого кольору. Його температура плавлення 2435 °C, а температура кипіння – 4000 °C[3]. Ескалоіт (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) є одним з найбільш важливих широкозонних (~3 eB) з оксидів металів, що проявляють напівпровідникові властивості та кандидатом для створення

ультрафіолетових емітерів для систем оптичної пам'яті [13]. Область оптичної прозорості гематиту знаходиться у діапазоні  $\lambda > 1,2$  мкм. Для нього властиве магнітне двопроменеве заломлення [10].

Для гематиту, як класичного слабкого феромагнетика, не властивий прояв лінійного магнітоелектричного ефекту. В той же час, існування зв'язку між електричною і магнітною підсистемою зумовлюється магнітною симетрією Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Цей зв'язок проявляється у вигляді магнітоелектричних ефектів [4]. До сих пір, оксид Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> був найбільш перспективним матеріалом для створення таких елементів спінтроніки як магніторезистивна оперативна пам'ять (MERAM), яка, на думку деяких експертів, за своїх унікальних властивостей, замінить існуючі типи комп'ютерної пам'яті [3].



Рис. 1.11. Схема зображення зв'язків Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4].

## РОЗДІЛ 2

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ЗАСТОСОВАНІ В РОБОТІ

2.1. Експериментальні зразки. Метод реактивного імпульсного лазерного осадження оксидів металів.

В кваліфікаційній роботі метод імпедансної спектроскопії був застосований для дослідження властивостей наношарів оксидів перехідних металів Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вирощених методом реактивного імпульсного лазерного осадження на кремнієвих підкладках легованих бором. Температура підкладки складала Ts=293° K.

Метод реактивного імпульсного лазерного осадження (reactive pulsed laser deposition) – один з поширених методів синтезу оксидних покриттів. При впливі імпульсу лазерного випромінювання на мішень, формується так званий факел, з якого осідають на підкладинку компоненти мішені, що були нагріті до дуже високих температур [10]

У цього методу існує багато переваг, а саме:

екологічність,

висока ефективність

простота виконання

можливість осадження плівок потрібної нам заданої товщини на різні підкладинки, що створені з різноманітних хімічних прекурсорів.

Схема установки та реактору, в якому відбувається напилення плівок, продемонстрована на рисунку 2.1. Перед кожним осадженням реактор з нержавіючої сталі відкачували до залишкового тиску ~ 4,5 · 10<sup>-5</sup> Па. Чиста (99,5%) мішень Fe (або Cr), що, задля отримання рівномірної абляції (процес ерозії металу, що відбувається при нагріванні) оберталася з частотою ~ 3 Гц та опромінювалася лазерними імпульсами ( $\lambda = 248$  нм; Т<sub>ітр</sub> = 20 нс), при цьому

густина потужності становила 4 Дж/см<sup>2</sup>, а частота повторення становила 10 Гц. Тиск кисню можна було змінювати в межах 0,1-1,0 Па.



Рис. 2.1. Схема установки реактивного імпульсного лазерного осадження [10].

Кремнієва підкладка мала дзеркальну поверхню з одного боку і необроблену (дефектну) з іншого. Плівки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> товщиною ~80 нм та ~60 нм відповідно осаджувалися на дзеркальну поверхню підкладки. Електронне зображення плівки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показано на рис. 2.2. Товщина плівок визначалася за допомогою профілометра «Tensor Instruments» моделі «Alpha-step 100» точність якого становила 5%. Також кількісно оцінювали шорсткість зразків, що ∐е відбувалось досліджували. за лопомогою знаходження середньоквадратичного значення параметру відхилень висоти атомної-силової мікроскопії [1]. На поверхні плівки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спостерігаються щільно упаковані псевдосферичні зерна розмірами до 70 нм. Шорсткість досліджуваних зразків Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становила 1,5 нм. Рельєф плівок Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> був більш розвинутим, а шорсткість складала 2,2 нм.

Склад зразків визначався методом рентгенівської дифрактометрії (див.рис.2.3). Встановлено, що плівки оксиду хрому складаються з фази Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та CrO<sub>3</sub>.



Рис. 2.2 Електронне зображення плівки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на кремнієвій підкладці.



Рис. 2.3 Рентгенівські спектри плівки (а) оксиду заліза (P(O<sub>2</sub>)=0.5 Pa; Ts=293K; N=5000; d=80 nm; <100>Si) та (б) оксиду хрома (P(O<sub>2</sub>)=0.5 Pa; Ts=293K; N=4000; d=55nm; <100>Si).

2.2 Характеризація експериментальних зразків методом імпедансної спектроскопії.

Зразки були прикріплені до опори і до них були припаяні контакти, для того щоб в подальшому можна було під'єднати їх до пристрою і досліджувати методом імпедансної спектроскопії. Нижче на рисунку 2.4 ми бачимо зображення зразків з контактами. Як ми можемо спостерігати, дивлячись неозброєним оком, візуальних відмінностей плівок ми не бачимо. Вони обидва мають темно сіру, віддзеркалюючу поверхню.

Імпедансні характеристики зразків вивчались за допомогою точного імпеданс-метра Z-3000X в діапазоні частот 1 Гц ...  $10^5$  Гц з амплітудою синусоїдального сигналу 120 мВ (рис. 2.5). Вимірювання імпедансу були виконані в конфігурації G-Cp (паралельна провідність та ємність, див. рис. 1.3), використовуючи пластини Au як блокуючі електроди. На рисунку 2.6 побудовані діаграми Найквіста (уявна частина імпедансу Z''в залежності від її дійсної частини Z') зразків Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[1].

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{i\varphi} = |Z|(\cos\varphi + i\sin\varphi) = Z' + iZ''$$
(2.1)



Рис.2.4 Фотографія досліджуваних зразків Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) та Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б).



Рис. 2.5. Імпеданс-метр Z-3000X





Рис.2.6 Діаграми Найквіста зразків  $Fe_2O_3$  (а) та  $Cr_2O_3$  (б).

Як видно з рис. 2.6, годографи імпеданса одношарових зразків Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та  $Cr_2O_3$ , отриманих при тиску в камері PO<sub>2</sub>=0,5 Па, мають різну форму. Для оксиду хрому характерним є два напівкола, а для оксиду заліза – одне напівколо, що переходить в лінійну залежність в області високих частот. Еквівалентна схема, яка описує напівколо на годографі, представляє собою паралельно з'єднані резистор R та фазовий елемент СРЕ. Одне напівколо схеми відповідає одному ланцюгу R-CPE, два – послідовно з'єднаним двом R-CPE ланцюгам [1]. Для більш точної трактовки і моделювання результатів імпедансометрії необхідно скористатися спеціальною програмою.

2.3. Програма EIS Spectrum Analyser для моделювання імпедансу

Для моделювання імпедансу при використанні методу імпедансної спектроскопії в нашому дослідженні використовувалась програма EIS Spectrum Analyzer.

EIS Spectrum Analyzer – це автономна програма для аналізу та моделювання спектрів імпедансу. Вона була створена спеціально для вирішення широкого кола завдань із області стаціонарної імпедансної спектроскопії.

EIS Spectrum Analy File Edit Mo	yser odel Analysis Graph Help	- 0
	E C Fitting C Simulation	Equivalent circuit
Parameters Value	2	Lick here to start assembling
¥, <b>¤</b> ø	Impedance spectra	2 Fitting and simulation settings
-1mZ, Ohm		Algorithm LevMarq  Algorithm Max. iterations 10000  Function C Unweighted G Amplitude C Parametric
	D-Z Ohm	

Рис. 2.6. Інтерфейс програми.

До її функціоналу входить:

- підбір даних до еквівалентних схем
- забезпечення тестів для перевірки відповідності даних та якість підгонки
- процедура моделювання спектрів імпедансу
- інструменти для обробки даних імпедансу (віднімання елементів схеми та підсхем, нормалізація площі поверхні електрода)
- побудова різних видів графіків та діаграм

Сама процедура аналізатора базується на алгоритмах спектрометра PDEIS. Аналіз даних імпедансу застосовується на так званому 3D спектрі і це дає залежності компонентів змінного струму від потенціалу електрода.







Рис.2.8. Знімок з програми

Однією з унікальних функцій EIS Spectrum Analyzer є підбір еквівалентних схем. В програмі налічується близько 120 найрізноманітніших схем з резисторами, конденсаторами, котушками індуктивності тощо. Також в програмі є можливість підібрати та підгрузити будь-яку іншу схему із бібліотеки EIS Spectrum Analyz в інтернеті. Таким чином можна підібрати схему що найбільше відповідає експериментальним даним чи навіть в режиму реального часу створити свою еквівалентну схему.

На рисунках 2.7. і 2.8. показані знімок з програми, де ми можемо спостерігати маленьку частину еквівалентних схем що там є.

Серед цих схем ми і підбирали еквіваленту схему для нашого експерименту, завдяки якій в подальшому побудували графік, наближений до отриманого експериментально графіку.

Також на панелі налаштувань справа присутні три сторінки керування даними:

1. Моделювання. Завдяки ньому ми встановлювали частотний діапазон та кількість точок в модельованому спектрі.

Fitting	Simulation		U-element
Frequency Bange (Hz):	Min. from 0.001	to	Max.
r requeriey riange (riz).	10.001		100000
Number of points:	101		

Рис.2.9. Знімок з програми

2. Встановлення. На цій сторінці ми встановлювали алгоритм та функції мінімізації з запропонованих:

- Н. М. Сімп: Модифікація алгоритму Нелдера-Міда з обмеженнями "box". Це метод прямого пошуку, який не вимагає обчислення похідних - Пауелл: Модифікація алгоритму Пауелла з обмеженнями "box", також метод прямого пошуку

- LevMarq: Алгоритм Левенберга-Маркварда

- Ньютон Поєднання методу найкрутішого спуску з алгоритмом Ньютона.

1	Algorithm	
	NM Simp	-
_	NM Simp Powell	
	LevMarg	
	Newton	

Рис.2.10. Види алгоритмів в програмі

Кожен елемент, доданий до еквівалентної панелі схеми, автоматично генерує значення за замовчуванням верхньої та нижньої меж. М'які обмеження за замовчуванням можуть, ймовірно, відповідати більшості випадків в електрохімічному системному аналізі, але в багатьох випадках може знадобитися змінити діапазон очікуваних параметрів, маючи на увазі, що звуження діапазону сприяє пошуку рішення.

Три алгоритми (Пауелл, Лев Марк або Ньютон) вимагають також початкових значень, з яких починається пошук рішення (Result / In.Val. стовпець у таблиці). Чим ближче початкові значення до істинних значень параметрів або вужчий діапазон, що містить справжнє значення, тим більше ймовірність того, що алгоритми швидко сходяться до загального мінімуму. Початкове значення для алгоритму NM Simp не потрібне.

3. U-елемент. Нами самостійно визначений елемент. U-елемент використовується лише тоді, коли очікувану залежність неможливо представити із заздалегідь визначеними елементами, а заздалегідь визначені елементи працюють набагато швидше.

Залежність даних імпедансу від частоти відображається як графіки Найквіста або Боде на панелі Спектри імпедансу. Для перемикання між різними поданнями ми використовували підменю Graph.

# ВИВЧЕННЯ НАНОШАРІВ ОКСИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ FE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ТА CR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> МЕТОДОМ ІМПЕДАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

РОЗДІЛ З

За допомогою EIS Spectrum Analyzer нам вдалось змоделювати еквівалентну схему для досліджуваних зразків  $Cr_2O_3$  та  $Fe_2O_3$ . Встановлено, що імпеданс досліджуваних матеріалів має ємнісний характер та може бути змодельований відносно простими електричними схемами, які складаються з одного (оксид заліза) та двох (оксид хрому) послідовних ланцюжків R-CPE. На рис.3.1. представлена змодельована еквівалентна схема для  $Cr_2O_3$ , яка складається з двох послідовно з'єднаних ланцюжків, кожний з яких представляє собою паралельно з'єднані резистор R та фазовий елемент CPE. Еквівалентна схема для  $Fe_2O_3$ зображена на рисунку 3.2. Вона складається з резистора R та послідовно приєднаного до нього ланцюжка з паралельно з'єднаним резистором та фазовим елементом CPE.

Найпростіший опис імпеданса елемента постійної фази СРЕ можна представити у вигляді  $Z_{CPE} = P^{-1}(j\omega)^{-n}$ , де P — фактор пропорційності; п експоненційний показник, який означає фазове відхилення,  $0 \le |n| \le 1$ . Відомо, що для  $n = 1 - \varepsilon$ , де  $0 << \varepsilon < (0, 1-0, 2)$  СРЕ - це «фрактальний конденсатор» (конденсатор з неідеальною рівною поверхнею) [16].



Рис 3.1. Змодельована еквівалентна схема для Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Рис 3.2. Змодельована еквівалентна схема для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Після того, як ми змоделювали схему, необхідно було підібрати відповідні значення таким чином, аби графік експерименту співпадав із графіком, створеним завдяки еквівалентній схемі у EIS Spectrum Analyzer. Для Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> були підібрані наступні значення, представлені в таблицях на рис.3.3. та рис.3.4. відповідно.

Parameters	Upper Limit	Lower Limit	Result/In.Val.
R1	1000000	0	84310
R2	1000000	0	39620
P1	0.0005	0	2.8324E-09
n1	1	0	0.85522
P2	9.27E-08	9.27E-08	9.3578E-08
n2	1	0	0.79888

Рис 3.3. Підібрані нами і задані параметри для графіку залежності імпедансу від частоти для Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Parameters	Upper Limit	Lower Limit	Result/In.Val.
R1	1000000	0	654.19
R2	1000000	0	674.45
P1	0.0005	0	2.0505E-08
n1	1	0	0.92483

Рис 3.4. Підібрані нами і задані параметри для графіку залежності імпедансу від частоти для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Як видно з даних таблиць, експоненційний показник для обох оксидів відповідає «фрактальному» конденсатору. Для досліджуваних зразків отримані значення ємності знаходяться в межах  $10^{-8} - 10^{-9}$  Ф. Такі значення згідно літературним даним характерні саме для поверхневих шарів. Опір для схеми оксиду хрому на два порядки більший за опір для схеми оксиду заліза, що корелює з реальними опорами досліджуваних зразків. Необхідно також відзначити, що два напівкола на годографі імпедансу зразка оксиду хрому вказують на імовірну присутність двох каналів провідності та корелює із дослідженнями його структурної будови, яка вивчалася методом рентгенівської дифракції. Була виявлена присутність двох фаз - CrO<sub>3</sub> та Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (див. рис. 2.3 б).

З врахуванням підібраних параметрів електричних схем, представлених на рис. 3.3 та 3.4, були побудовані частотні залежності повного імпедансу досліджуваних зразків, представлені на рисунку 3.5. та рисунку 3.6. для Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відповідно. Як видно з рисунків, теоретична залежність задовільно описує експериментальні результати для оксиду заліза, тоді як для оксиду хрома кореляція теоретичних та експериментальних результатів порушується в області високих частот.

Таким чином встановлено, що імпеданс досліджуваних матеріалів має ємнісний характер та може бути змодельований відносно простими електричними схемами, які складаються з одного (оксид заліза ) та двох (оксид





Рис. 3.5 Графіки залежності імпедансу від частоти для  $Cr_2O_3$  (a) та  $Fe_2O_3$ 

хрому) послідовних ланцюжків R-CPE. Для досліджуваних зразків отримані значення ємності, які знаходяться в межах 10<sup>-8</sup> – 10<sup>-9</sup> Ф. Такі значення згідно літературним даним характерні саме поверхневим шарам. Відмінність годографів імпедансу (одне і два напівкола для оксиду заліза та хрому відповідно) корелює із особливостями структурної будови оксидів, яка досліджувалася методом рентгенівської дифракції.

### ВИСНОВКИ

У результаті виконання кваліфікаційної роботи на основі проведеного літературного огляду та експериментальних досліджень методом імпедансної спектроскопії, який є потужним інструментом для отримання інформації про перехідні процеси в твердих тілах, були досліджені електричні властивості наношарів оксидів заліза та хрому, осаджених на кремнієві підкладки методом лазерного напилення. Застосування методу обробки результатів за допомогою спеціального програмного забезпечення – програми EIS Spectrum Analyser, дозволило змоделювати еквівалентну схему для досліджуваних зразків оксиду хрому та оксиду заліза.

Встановлено, що імпеданс досліджуваних матеріалів має ємнісний характер та може бути змодельованим відносно простими електричними схемами, які складаються з одного (оксид заліза ) та двох (оксид хрому) послідовних ланцюжків R-CPE. Для досліджуваних зразків отримані значення ємності, які знаходяться в межах 10<sup>-8</sup> – 10<sup>-9</sup> Ф. Такі значення згідно літературних даних характерні саме поверхневим шарам. Відмінність годографів імпедансу (одне і два напівкола для оксиду заліза та хрому відповідно) корелює із особливостями структурної будови оксидів, яка досліджувалася методом рентгенівської дифракції.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. A. Smirnov, Electrical Characterization of Oxide-Based Materials Using Impedance Spectroscopy. in Savkina, R. (Ed.), Khomenkova, L. (Ed.). (2020). Oxide-Based Materials and Structures: Fundamentals and Applications. Boca Raton: CRC Press, 270 p.

2. Barsoukov E, and Ross Macdonald J, eds (2005) Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. John Wiley & Sons

3. Bouhjar, F., Bessaïs, B., Marí B. Ultrathin-layer α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited under hematite for solar water splitting. *J Solid State Electrochem*. 2018. №. 22. P. 2347-2356.

4. Dichlorine trioxide or chlorine chlorate, Cl2O3, is a chlorine oxide. It is a dark brown solid. 3d illustration. Isolated on white background. The molecule is represented in different structures. https://www.shutterstock.com/ru/image-illustration/dichlorinetrioxide-chlorine-chlorate-cl2o3-oxide-1073666237

5. Electrospun α-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.

6. 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.

 Machala, Libor, Jirí Tucek, and Radek Zboril. "Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: a review." Chemistry of Materials 23.14 (2011): 3255-3272

8. 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.

9. Mishra, M., Chun, D.-M. α-Fe2O3 as a photocatalytic material: a review. *Applied Catalysis A: General* 2015. Vol. 498. 126–141.

- 10. Mulenko, S. A., et al. "Laser synthesis of 2D heterostructures of transitional metal oxides for photo sensors with high sensitivity." *Journal of Laser Applications* 28.4 (2016): 042006.
- Tomaev, V. V., Moshnikov, V. A., Miroshkin, V. P., Gar'Kin, L. N., & Zhivago,
   A. Y. (2004). Impedance spectroscopy of metal-oxide nanocomposites. *Glass Physics* and Chemistry, 30(5), 461-470
- 12. Wu, See Wei, Chang Zhong Jiang, and Vellaisamy AL Roy. "Showcasing research from the Laboratory of Printable Functional Nanomaterials and Printed Electronics, School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan, Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China
- 13. α-Fe2O3 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.
- 14.Годограф.СловникіншомовнихслівМельничукаhttp://slovopedia.org.ua/42/53395/280527.html
- 15. Емельянова, Ю. В., Морозова, М. В., Михайловская, З. А., Буянова, Е. С., & Буянова, Е. С. (2017).
- 16. Импедансная спектроскопия: теория и применение : учеб. пособие / [Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова ; под общ. ред. Е. С. Буяновой] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. Екатеринбург : Издво Урал. ун-та, 2017. 156 с. <u>https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/52395/1/978-5-7996-2067-7\_2017.pdf</u>
- 17. Поклонский, Н. А., & Горбачук, Н. И. (2005). Основы импедансной спектроскопии композитов.
- 18. Смирнов, Б.М. Фізика фрактальный кластеров / Б.М. Смирнов. —М.: Наука, 1991.—136 с.