

**ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ СТРУКТУР, ВИРОЩЕНИХ НА ОСНОВІ
НАНОКОМПОЗИТУ (Ni-C) НА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВІЙ
ПОВЕРХНІ (0001) GaSe**

**А.П. Бахтінов¹, В.М. Водоп'янов¹, З.Д. Ковалюк¹, З.Р. Кудринський¹,
В.В. Нетяга¹, В.В. Вишняк², В.Л. Карбівський², О.С. Литвин³**

¹*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
Україна*

²*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, (Київ)
Україна*

³*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, (Київ)
Україна*

Надійшла до редакції 29.09.2013

Методами атомно-силової мікроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії і комбінаційного розсіяння світла досліджені морфологія і хімічний склад металевих (Ni), вуглецевих, нанокompatитних (Ni-C) і оксидних (Ga₂O₃) наноструктур, вирощених на ван-дер-ваальсовій поверхні шаруватого напівпровідника (0001) GaSe. Структури вирощувалися методом вакуумного осадження нанорозмірних крапель матеріалу, що випаровувався електронним пучком з рідкого іонного джерела в електричному полі. На атомарно-гладкій поверхні підкладки з молекулярним типом зв'язку були вирощені щільні (латеральна щільність >10¹⁰ см⁻²) однорідні масиви інкапсульованих у вуглецеві оболонки наночастинок нікелю (Ni-C) з геометричними розмірами ~1 ÷ 15 нм. Досліджені процеси самоорганізації ансамблів наночастинок Ni і Ni-C на ван-дер-ваальсовій поверхні підкладки при її окисленні в умовах інтенсивного оптичного УФ опромінення. Досліджені процеси формування вуглецевих і нанокompatитних (Ni-C) наноструктур на поверхнях (0001) GaSe з низькою концентрацією оборваних зв'язків (вакансій Se) і на окислених поверхнях Ga₂O₃/(0001) GaSe з високою концентрацією кисневих вакансій.

Ключові слова: нанокompatити, гібридні структури, шаруваті кристали, GaSe.

**СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР, ВЫРАЩЕННЫХ НА ОСНОВЕ
НАНОКОМПОЗИТА (Ni-C) НА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОЙ
ПОВЕРХНОСТИ (0001) GaSe**

**А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринский, В.В. Нетяга,
В.В. Вишняк, В.Л. Карбовский, О.С. Литвин**

Методами атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и комбинационного рассеяния света исследованы морфология и химический состав металлических (Ni), углеродных, нанокompatитных (Ni-C) и оксидных (Ga₂O₃) наноструктур, выращенных на ван-дер-ваальсовой поверхности слоистого полупроводника (0001) GaSe. Структуры выращивались методом вакуумного осаждения наноразмерных капель материала, испаряемого электронным пучком из жидкого ионного источника в электрическом поле. На атомарно гладкой поверхности подложки с молекулярным типом связи были выращены плотные (латеральная плотность > 10¹⁰ см⁻²) однородные массивы инкапсулированных в углеродные оболочки наночастиц никеля (Ni-C) с геометрическими размерами ~ 1 ÷ 15 нм. Исследованы процессы самоорганизации ансамблей наночастиц Ni и Ni-C на ван-дер-ваальсовой поверхности подложки при ее окислении в условиях интенсивного оптического УФ облучения. Также исследованы процессы формирования углеродных и нанокompatитных (Ni-C) наноструктур на поверхностях (0001) GaSe с низкой концентрацией оборванных связей (вакансий Se) и на окисленных поверхностях Ga₂O₃/(0001) GaSe с высокой концентрацией кислородных вакансий.

Ключевые слова: нанокompatиты, гибридные структуры, слоистые кристаллы, GaSe.

**PROPERTIES OF HYBRID STRUCTURES GROWN ON THE BASIS OF (Ni-C)
NANOCOMPOSITE ONTO (0001) GaSe VAN DER WAALS SURFACE**

**A.P. Bakhtinov, V.M. Vodopyanov, Z.D. Kovalyuk, Z.R. Kudrynskyi, V.V. Netyaga,
V.L. Karbivskyy, V.V. Vishniak, O.S. Lytvyn**

Morphology and chemical composition of metal (Ni), carbon, nanocomposite (Ni-C) and oxide (Ga₂O₃) nanostructures grown onto van der Waals surface of a layered semiconductor (0001) GaSe were stu-

died by atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. The structures were grown by the technique of vacuum deposition of nanoscale droplets of the material evaporated by electron beam from a liquid ion source under an electric field. Dense (lateral density $> 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) uniform arrays of carbon-encapsulated nickel nanoparticles (Ni-C) with geometrical sizes of $\sim 1 \div 15 \text{ nm}$ were grown onto atomically smooth substrate surface with molecular bonding type. We report on the processes of self-organization of Ni and Ni-C nanoparticles arrays on van der Waals surface of the substrate during its oxidation under intensive optical UV irradiation. In addition, we report on the processes of formation of carbon and nanocomposite (Ni-C) nanostructures on (0001) GaSe surfaces with a low concentration of dangling bonds (Se vacancies) and on oxidized Ga_2O_3 /(0001) GaSe surfaces with a high concentration of oxygen vacancies.

Keywords: nanocomposites, hybrid structures, layered crystals, GaSe.

ВСТУП

Гібридні структури, сформовані на основі тонких нанорозмірних шарів напівпровідників (НП) і феромагнітних металів (ФМ), застосовуються в спінтронних пристроях для інжекції (екстракції) спін-поляризованих електронів [1, 2]. Для зменшення розсіювання спін-поляризованих електронів якість меж розділу між шарами в цих структурах повинна бути високою. Перспектива створення нових спінтронних пристроїв пов'язана із застосуванням в гібридних структурах вуглецевих наноструктурованих матеріалів: нанотрубок [3], графена [4] і багат шарового графена [5]. На основі епітаксійних структур ФМ/мультиграфен/ФМ (де в якості ФМ можуть використовуватися Ni (111) або Co (0001)) може бути створений спіновий фільтр, за своїми характеристиками близький до "ідеального" [5, 6]. Тонкі вуглецеві шари також застосовуються для інкапсуляції наночастинок ФМ з метою їх захисту від дії навколишнього середовища і для запобігання агломерації наночастинок. Інкапсульовані вуглецем магнітні наночастинки (ФМ-С) використовуються в біонанотехнологіях і в медицині [7]. У магнітних наноструктурах з металевими наночастинками, які розділені між собою тонкими ізолюючими прошарками, тунелювання електронів через бар'єри є спін-залежним [8, 9]. При транспорті електронів в цих структурах ефект кулонівської блокади провідності поєднується зі спіновою акумуляцією [9].

Атомарно-гладкі поверхні шарів напівпровідникових кристалів $A^{III}B^{VI}$ з молекулярним типом зв'язку (ван-дер-ваальсові (ВдВ) поверхні) характеризуються низькою щільністю поверхневих станів ($\leq 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) і шорсткістю

менше 0,1 нм. Вони використовуються як підкладки при гетероепітаксії плівок шаруватих матеріалів з парової фази у вакуумі ("ВдВ-епітаксія") і вирощуванні різних молекулярних структур [10]. Слабка молекулярна взаємодія між матеріалом, що осаджується, і підкладкою дозволяє вирощувати на шаруватих підкладках тонкі шари нешаруватих матеріалів ("квазі ВдВ-епітаксія") [10]. У цих шарах відсутня механічна напруга навіть за наявності великого (до 50%) неузгодження параметрів кристалічних ґраток шару і підкладки. Якщо при такому механізмі росту хімічні реакції між плівкою, що осаджується, і шаруватою підкладкою відсутні, то між ними формується різка гетерогема. Процеси росту вуглецевих наноструктур у вакуумі на ВдВ-поверхнях шаруватих кристалів досліджені недостатньо. Практично не вивчені їх морфологія і характер хімічних зв'язків між атомами в цих структурах. Такі дослідження проводилися раніше тільки для наноструктур фулеренів C_{60} і C_{70} , сформованих методом молекулярно-променевої епітаксії при низьких температурах осадження на ВдВ поверхнях GaSe і MoS_2 [10].

Інкапсульовані вуглецем наночастинки Ni-C і тонкі шари нанокompозитного матеріалу (Ni-C) вирощувалися у вакуумі методом магнетронного розпилення на покритих оксидом SiO_2 підкладках Si (001) [11, 12], одночасним розпиленням Ni і C іонним пучком [13], методом електронно-променевого випаровування і осадження Ni на поверхні аморфного вуглецю [14], високоенергетичним осадженням іонів Ni і C з парової фази на SiO_2 [15]. Для вирощування металевих наночастинок у вакуумі використовувався метод нанесення матеріалу з рідкого іонного джерела в елект-

ричному полі [16]. Це джерело дозволяє отримувати іонні пучки тугоплавких металів і вуглецю [17]. Процес електрогідродинамічного диспергування тугоплавких металів і утворення нанорозмірних крапель з вузькою дисперсією геометричних розмірів забезпечуються при електронно-променевому нагріві поверхні металевго анода і зарядці крапель в потоці електронів [18]. Цей метод використовувався у даній роботі для формування гібридних структур на основі вуглецю і нікелю на ВдВ поверхні (0001) GaSe [19]. Проведені методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) дослідження морфології поверхні шарів встановили високу якість гетеромеж в цих структурах. У сформованих за такою технологією гібридних структурах спостерігався ефект акумуляції спин-поляризованих електронів при кімнатній температурі [19]. Раніше було встановлено, що на гетеромежах гібридних структур Ni/GaSe, вирощених електронно-променевим випаровуванням Ni у вакуумі, формуються нанорозмірні включення [20]. Вони приводять до проявлення на вольт-амперних (ВАХ) і вольт-фарадних характеристиках цих структур при кімнатній температурі особливостей, пов'язаних з квантово-розмірним ефектами. Морфологія поверхні і хімічний склад наноструктур, сформованих на основі вуглецю і нікелю на поверхні (0001) GaSe, і стан гетеромеж в цих наноструктурах в роботах [19,20] детально не досліджувалися. У даній роботі представлені результати таких досліджень. У роботі також досліджені ВАХ гібридних вертикальних наноструктур з вбудованими в оксид Ga₂O₃ наночастинками Ni-C, які були сформовані на основі нікелю і вуглецю на поверхні (0001) GaSe.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В якості підкладок, на яких вирощувалися наноструктури Ni, Ni-C і Ga₂O₃, використовувалися ВдВ поверхні (0001) GaSe. Ці поверхні отримувалися після сколювання шаруватих кристалів GaSe (ε-політип), вирощених методом Бріджмена. Питомий опір кристалів GaSe при $T = 300$ К складав величину $\sim 10^3 - 10^4$ Ом·см, концентрація дірок $p \sim 10^{14}$ см⁻³. Перед нанесенням шарів підкладки піддавалися термічній обробці у вакуумній камері при

$T = 200$ °С за методикою [20]. Цей процес проводився для видалення природних оксидів, які утворюються на дефектних ВдВ поверхнях шаруватих кристалів InSe і GaSe після адсорбції атмосферного кисню і гідроксильних груп [21].

Металеві (Ni) і композитні (Ni-C) наноструктури вирощувалися у вакуумі $\sim 10^{-4}$ Па з використанням рідкого іонного джерела. Для формування наночастинок цих матеріалів використовувався метод [18]. При вирощуванні нанокompозитного матеріалу (Ni-C) порошки металу і вуглецю змішувалися в співвідношенні 1:1 і поміщалися в графітовий електрод, який служив анодом. На цей електрод подавалася позитивна напруга $\sim 1000 - 3500$ В. Суміш порошків (Ni-C) нагрівалася пучком електронів до температури ~ 1700 °С, при якій вона витримувалася протягом 20 хвилин. Випаровування матеріалу відбувалося при значеннях температури розплаву $\sim 1700 - 2200$ °С, при якій на фазових діаграмах системи Ni-C існує стійка рідка фаза карбіду нікелю Ni₃C [22]. У процесі вирощування зона росту наноструктур опромінювалася високоенергетичним УФ випромінюванням за допомогою галогенної лампи з кварцевою оболонкою КГМ-500. Оптичне випромінювання впливає на формування рідких крапель, хімічні зв'язки у вуглецевих наноматеріалах, фазові діаграми і процеси сегрегації в сплавах різних матеріалів [23], а також на магнітні властивості наноструктурованого вуглецю [24].

Формування оксидних наноструктур Ga₂O₃ на ВдВ поверхні GaSe здійснювалося при нагріві цієї поверхні в атмосфері, що містить кисень. Шари оксиду нанометрової товщини вирощувалися за методикою [19]. При цьому поверхня підкладки GaSe (0001) опромінювалася високоенергетичним УФ випромінюванням.

Морфологія поверхні наноструктур досліджувалася з допомогою атомно-силового мікроскопа Nanoscope IIIa Dimension 3000SPM (Digital Instruments). АСМ вимірювання проводилися в режимі періодичного контакту (tapping mode). Радіус вістря зонду АСМ не перевищував 10 нм. Виміри проводилися на повітрі (ex situ) після виготовлення зразків.

Для дослідження хімічного складу вирощених наноструктур і характеристики хімічних зв'язків в системі "шарувата підкладка-осаджений матеріал" використовувався метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Вимірювання проводилися у високому вакуумі $\sim 10^{-7}$ Па на устаткуванні, що входить у вимірювальний комплекс JSPM-4610. В якості джерела іонізуючого випромінювання використовувався алюмінієвий анод з характеристичним випромінюванням Al K α (енергія збуджуючих фотонів 1486,6 еВ). Прискорююча напруга складала 10 кВ, струм ~ 15 мА. Аналізатор енергій забезпечував енергетичну роздільну здатність не гірше 0,1 еВ. Енергетична шкала електронних спектрів калібрувалася по положенню лінії Au 4f $_{7/2}$.

Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) структур вимірювалися при $T = 300$ К за допомогою автоматизованої установки, створеної на основі подвійного монохроматора ДФС-24. В якості джерела збудження використовувався аргонний лазер з довжиною хвилі 514,5 нм. Спектральна роздільна здатність складала $\sim 1,5$ см $^{-1}$.

ВАХ гібридних структур досліджувалися у темноті з використанням вимірювального комплексу Solartron SI 1286 в діапазоні температур 77 ÷ 300 К.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

МОРФОЛОГІЯ І ХІМІЧНИЙ СКЛАД НАНОСТРУКТУР, СФОРМОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ (0001) GaSe

МЕТАЛЕВІ (Ni) НАНОСТРУКТУРИ

На АСМ-зображенні поверхні (0001) GaSe після осадження Ni спостерігаються наночастинки, які не мають кристалографічного огранювання (рис. 1). Масиви цих частинок характеризуються великим розкидом за геометричними розмірами. Висота часток не перевищує 2,5 нм, а їх латеральний розмір менше 50 нм. Така форма характерна для рідких крапель металу, які сплющуються при зіткненні з підкладкою [16]. На рис. 1 видно, що наночастинки неоднорідно розподілені по поверхні підкладки і утворюють окремі скупчення. На

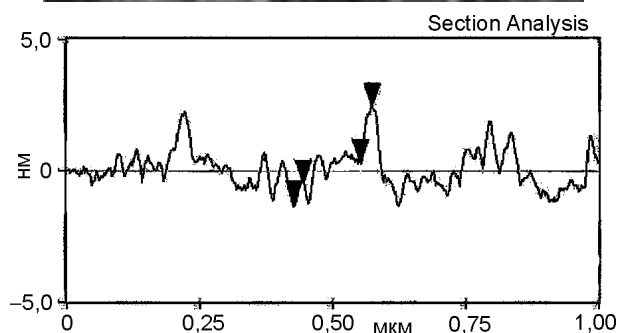
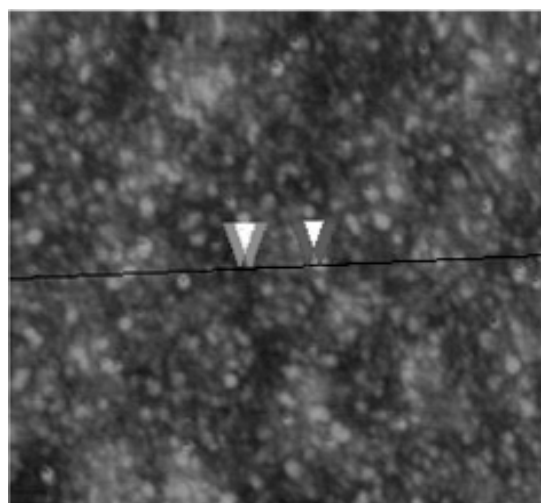


Рис. 1. АСМ-зображення поверхні наноструктури Ni/GaSe, сформованої після осадження Ni на поверхню (0001) GaSe.

поверхні (0001) GaSe спостерігаються горби і западини, характерні для деформованих поверхонь шаруватих кристалів. Деформаційні процеси, які спостерігаються при осадженні металів перехідної групи на цю поверхню [20], пов'язані з протіканням хімічних реакцій [25] і з руйнуванням верхніх шарів GaSe [26].

Хімічні стани елементів на ВдВ поверхні підкладки GaSe визначалися після формування наноструктур шляхом аналізу фотоелектронних ліній Ga 3d, Se 3d, Ni 2p, C 1s, O 1s. Ідентифікація хімічного складу наноструктур проводилася по енергетичному положенню цих ліній з використанням атласів еталонних спектрів і літературних даних. Відомо, що РФЕС характеризує шар поверхні зразка товщиною до 10 нм. Глибина аналізу залежить від довжини вільного пробігу фотоелектронів відносно непружних зіткнень. Для Ga 2p $_{3/2}$ і Ga 3d вона складає $\sim 5,2$ Å і 17,6 Å, відповідно. Кристал GaSe (ϵ -політип) характеризується постійною кристалічної ґратки $c = 15.996$ Å. Він містить два шари в елементарній комірці. Кожен шар складається з чотирьох атомних площин елементів Se-Ga-Ga-Se, розташова-

них перпендикулярно вісі симетрії *C* гексагонального кристала. Тому для отримання більш повної інформації про хімічну взаємодію між атомами осадженого матеріалу і підкладки GaSe, а також при окисненні GaSe при аналізі РФЕС спектрів зазвичай використовуються фотоелектронні лінії Ga 3*d* і Se 3*d* [25 – 27]. Пік при 18,6 еВ, який спостерігається на фотоелектронній лінії Ga 3*d* (рис. 2), відповідає елементарному Ga.

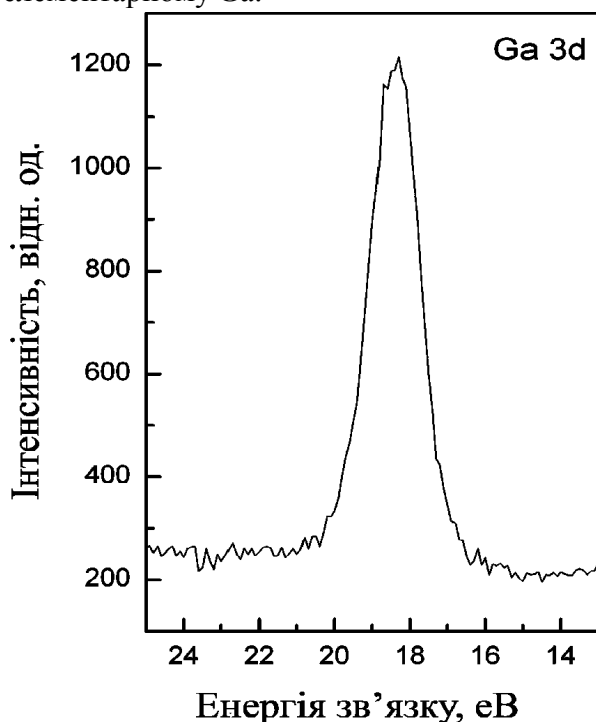


Рис. 2. Фотоелектронна лінія Ga 3*d*, отримана для наноструктури Ni/GaSe.

На рис. 2 спостерігається перегин з боку великих енергій зв'язку, який свідчить про наявність лінії Ga₂O₃ (енергія ~20,3 еВ [27]). На формування оксиду Ga₂O₃ на поверхні (0001) GaSe після нанесення Ni також вказує пік на лінії O 1*s*, розташований при 531,1 еВ [27] (рис. 3).

При осадженні Ni на поверхню (0001) GaSe хімічного зсуву лінії Se 3*d* (рис. 4) не спостерігалось.

Отримані результати добре узгоджуються з результатами РФЕС досліджень поверхні (0001) GaSe, проведених після осадження на цю поверхню Fe [26] і Ni [25]. Осадження перехідних металів на підкладку GaSe супроводжується розривом хімічних зв'язків між атомами Ga і Se у верхніх шарах кристала [25, 26] і окисненням цих елементів [27]. Селен і

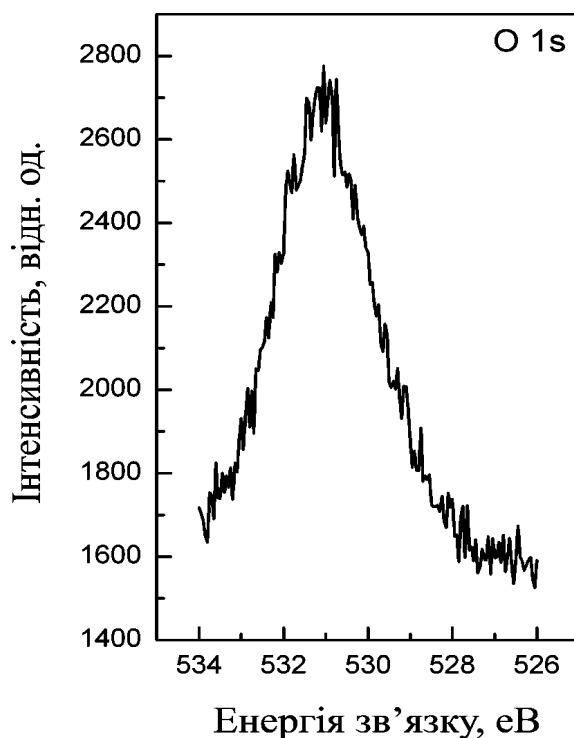


Рис. 3. Фотоелектронна лінія O 1*s*, отримана для наноструктури Ni/GaSe.

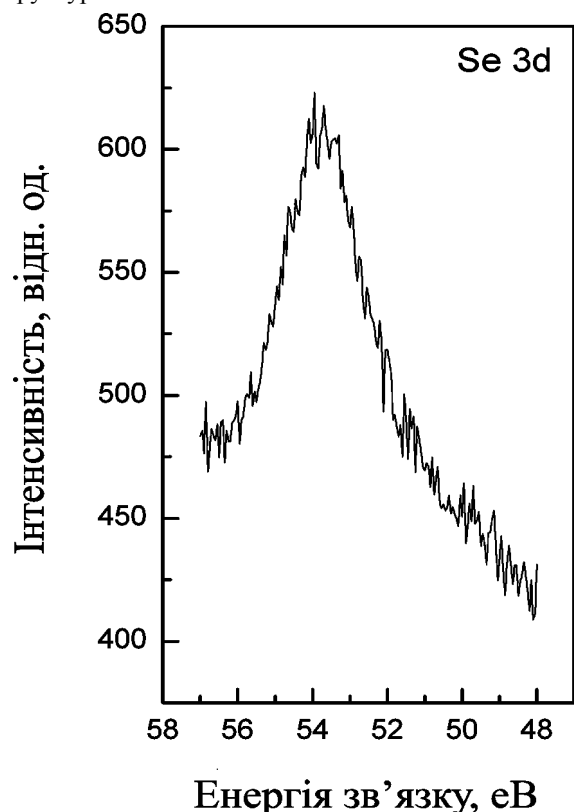


Рис. 4. Фотоелектронна лінія Se 3*d*, отримана для наноструктури Ni/GaSe.

його оксиди легко випаровуються у вакуумі. Внаслідок низького значення насиченого тиску пари атоми Ga залишаються на поверхні шаруватої підкладки, де формується Ga₂O₃, і випадають в міжшаровий простір.

КОМПЗИТНІ (Ni-C) НАНОСТРУКТУРИ

Композитні (Ni-C) наноструктури є однорідними масивами наночастинок з високою латеральною щільністю (рис. 5). Вони, як і наночастинок Ni (рис. 1), мають форму диска.

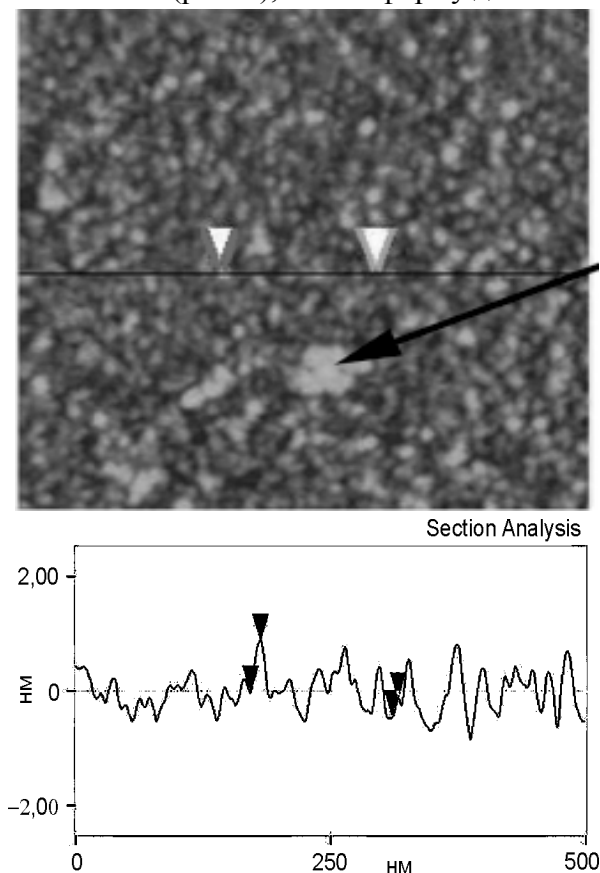


Рис. 5. АСМ-зображення поверхні композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe, сформованої після осадження крапель розплаву (Ni-C) на поверхню (0001) GaSe. Стрілкою вказаний дефект на поверхні осадженого шару. Дефект розташований у місці контакту наночастинок Ni, на якій відсутня вуглецева оболонка, з поверхню (0001) GaSe.

Масиви наночастинок в цих структурах характеризуються дисперсією геометричних розмірів менше 35%, про що свідчать гістограми (рис. 6). Низьке значення середньоквадратичного відхилення поверхні наноструктур по висоті (менше 0,1 нм) свідчить про відсутність деформації верхніх шарів підкладки при осадженні нанокompозитних структур (Ni-C). При цьому хімічні реакції між матеріалом, що осаджується, і підкладкою не протікають. Про це свідчить положення піку на лінії Ga 3d при енергії ~19,7 еВ в РФЕС спектрі цих структур (рис. 7), яке відповідає хімічному зв'язку цього металу в монокристалах GaSe [27].

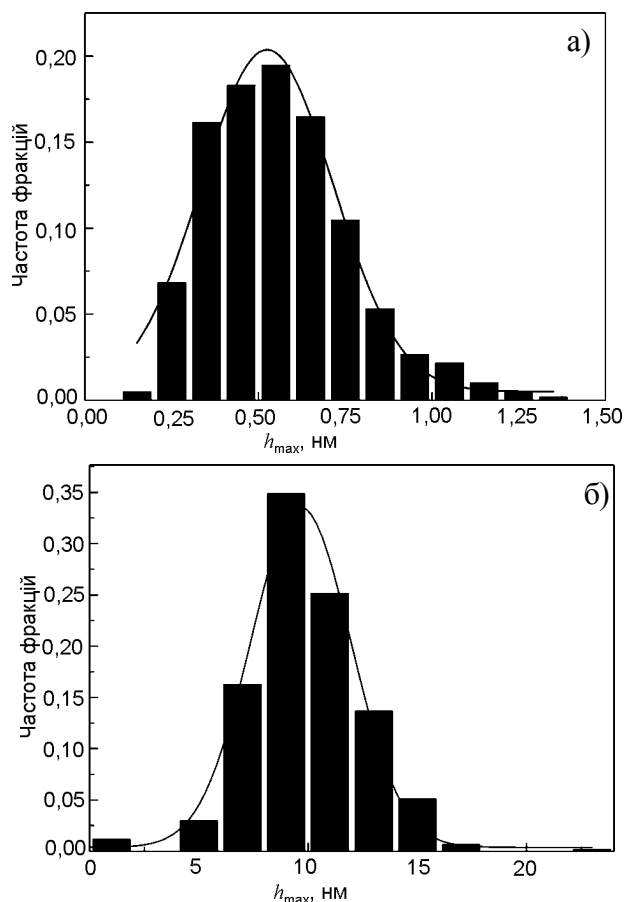


Рис. 6. Гістограми розподілу наночастинок в композитній наноструктурі (Ni-C)/GaSe по висоті (а) і по латеральних розмірах (б).

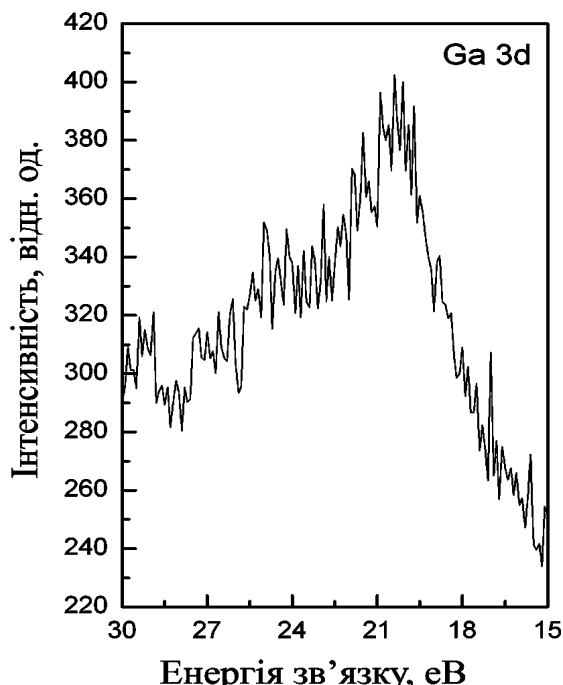


Рис. 7. Фотоелектронна лінія Ga 3d, отримана для композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe.

У спектрах C 1s нанокompозитних структур з одним шаром (рис. 8, крива 2) і з трьома шарами (рис. 8, крива 3) наночастинок, осадже-

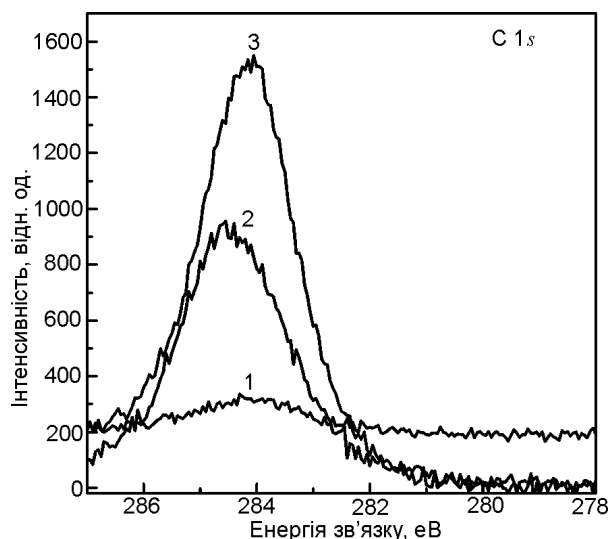


Рис. 8. Фотоелектронна лінія C 1s, отримана для поверхні (0001) GaSe (1) і для композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe: після осадження на поверхню (0001) GaSe одного шару наночастинок Ni-C (2), трьох шарів наночастинок Ni-C (3).

них на поверхню (0001) GaSe, спостерігаються максимуми при енергіях $\sim 284,4$ eV і $\sim 284,2$ eV, відповідно. Інтенсивність цих максимумів зростає зі збільшенням кількості осадженого матеріалу. Згідно з результатами РФЕС досліджень нанокompозитних структур (Ni-C) [11, 13] і наноструктур SiO₂ з нанокластерами вуглецю [28] енергії зв'язку для наноструктур з sp^2 -гібридизованими атомами вуглецю лежать в діапазоні 284,0 – 284,6 eV. На лінії Ni 2p_{3/2} в РФЕС спектрах нанокompозитних структур (Ni-C) з одним шаром (рис. 9, крива 1) і з трьома шарами (рис. 9, крива 3) наночастинок спостерігається максимум при енергії 852,2 eV.

Він відповідає металу Ni⁰ [11, 13, 29]. У РФЕС спектрі Ni структур, виготовлених без вуглецю, такий пік відсутній (рис. 9, крива 2). Максимум при енергії ~ 856 eV, який спостерігається в спектрах Ni 2p_{3/2} на рис. 9, вказує на наявність на поверхні структур фази Ni(OH)₂ [11, 13, 29]. Формування цієї фази, а також оксидів нікелю і галію відбувається при хемосорбції кисню і гідроксильних OH-груп на поверхні нанокompозитних структур (Ni-C), якщо наночастинок Ni не покриті вуглецевою оболонкою. Такі дефекти спостерігаються на АСМ-зображенні поверхні структур (показано стрілкою на рис. 5). Наявність максимуму на лінії Ni 2p_{3/2} для цих структур при енергії 252,2 eV свідчить про інкапсуляцію

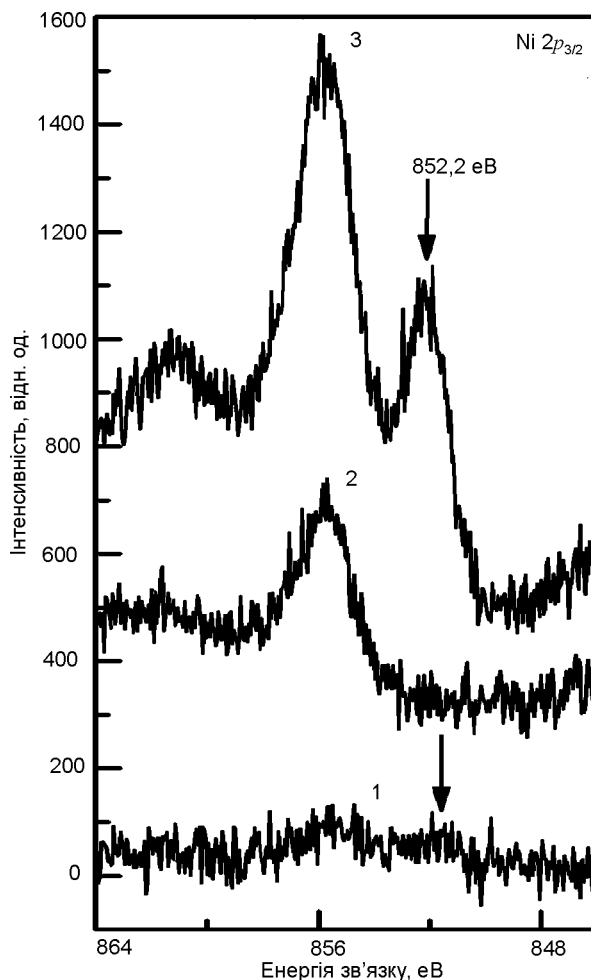


Рис. 9. Фотоелектронна лінія Ni 2p_{3/2}, отримана для наноструктури Ni/GaSe (2) і для композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe: після осадження на поверхню (0001) GaSe одного шару наночастинок Ni-C (1), трьох шарів наночастинок Ni-C (3).

наночастинок Ni вуглецем, який перешкоджає окисленню наночастинок [11, 30]. АСМ-зображення розподілу фазового контрасту на поверхні нанокompозитної (рис. 10а) і металеві (рис. 10б) наноструктур відрізняються. У структурах (Ni-C) на межі розділу між наночастинками спостерігається фаза, яка за своїми властивостями відрізняється від фази Ni.

Нанокompозитні структури (Ni-C), вирощені методами одночасного випаровування нікелю і вуглецю з різних джерел та магнетронного розпилення суміші (Ni-C), складаються з вуглецевої матриці і наночастинок Ni [11 – 15, 30]. Вуглецева матриця може бути в аморфному стані, або мати структуру графіту. Формування графітових оболонок на поверхні наночастинок Ni спостерігається після термічного відпалу вирощених структур [14, 30], при їх опроміненні потоком електронів [31] і оп-

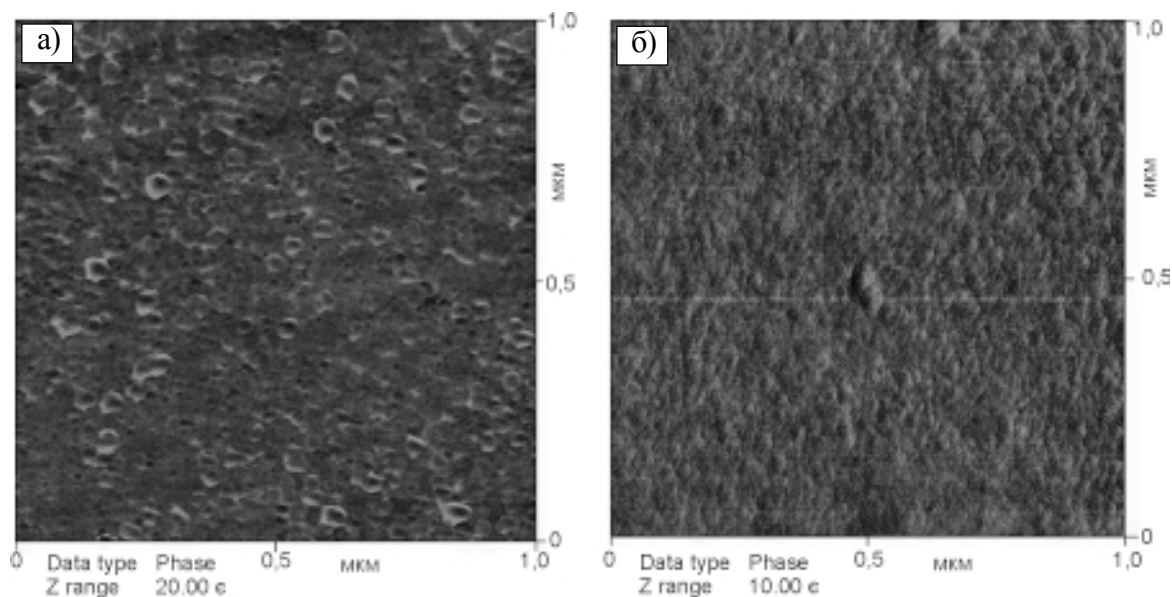


Рис. 10. АСМ-зображення розподілу фазового контрасту на поверхні наноконкомпозитної (Ni-C)/GaSe (а) і металевої Ni/GaSe (б) наноструктур.

тичним випромінюванням [23]. При виготовленні композитних наноструктур методом перенесення рідких нанорозмірних крапель Ni_3C в електричному полі, який використовувався в даній роботі, сегрегація вуглецю на поверхні крапель може відбуватися при їх оптичному опроміненні [7] і при швидкому охолодженні крапель на поверхні підкладки [30, 32]. У РФЕС спектрах наноконкомпозитних структур (Ni-C) (рис. 8) максимум при енергії $\sim 281,5$ eV, який відповідає карбиду Ni_3C [11], відсутній.

Процес самоорганізації наноконкомпозитних наноструктур (Ni-C) на ВдВ поверхні шаруватого напівпровідника здійснюється в результаті електростатичної взаємодії між зарядженими електричними краплями і цією поверхнею, ван-дер-ваальсовою і диполь-дипольною електричною та магнітною взаємодією між наночастинками [33]. При осадженні нанорозмірних крапель матеріалів з рідкого іонного джерела латеральна щільність масивів НУ та їх геометричні розміри залежать від режимів осадження (напруги на аноді, анодного струму, щільності потоку електронів, що заряджає нанорозмірні краплі). Морфологія наноструктур визначається електричним потенціалом поверхні напівпровідникової підкладки і інтенсивністю потоку оптичного випромінювання, яким опромінюється зона росту наноструктур. Відсутність хімічної і деформаційної взаємодії між матеріалом, що осаджується, і

підкладкою при вирощуванні наноконкомпозитних структур (Ni-C) на ВдВ-поверхні GaSe може бути пов'язана з наявністю шаруваті вуглецевої оболонки на поверхні крапель Ni. В цьому випадку різка межа розділу між наночастинками і підкладкою формується при контакті ВдВ-поверхонь графіту і (0001) GaSe [10, 34].

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ

Топографічне АСМ-зображення рельєфу поверхні вуглецевої наноструктури (рис. 11) має вигляд, характерний для шаруватих структур, вирощених методом ВдВ-епітаксії на поверхні з молекулярним типом зв'язку [10]. Товщина шару складає $\sim 3,5$ нм. Відхилення по висоті на поверхні шару не перевищують 0,25 нм. Поверхня підкладки має шорсткість $\sim 0,095$ нм. На поверхні шару спостерігаються дефекти. Вони мають вигляд прямих паралельних ліній, які поширюються на поверхні шару від країв шару вуглецю (рис. 12а). Ці лінії є тріщинами в шарі. АСМ-зображення, яке представляє розподіл фазового контрасту для цієї ділянки поверхні наноструктури, показане на рис. 12б.

На цьому рис. 12 в області межі шару і в місцях локалізації лінійних дефектів спостерігається фаза, яка відрізняється за своїми властивостями від матеріалу шару. Детальний аналіз цього зображення в області межі шару і підкладки (вставка на рис. 12б) свідчить про

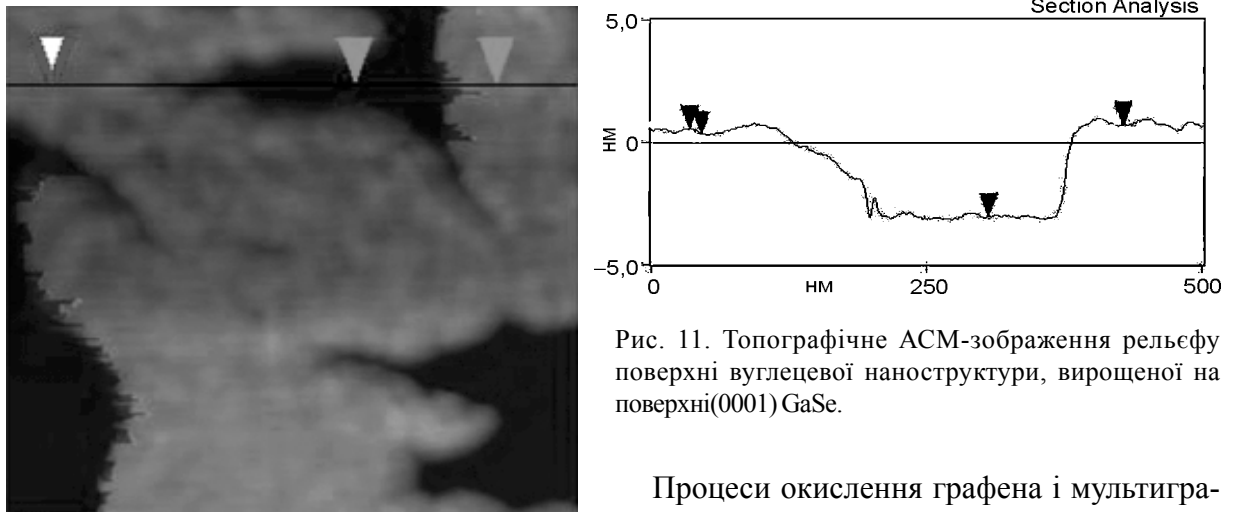


Рис. 11. Топографічне АСМ-зображення рельєфу поверхні вуглецевої наноструктури, вирощеної на поверхні(0001) GaSe.

шарувату структуру вуглецевого шару, вирощеного на поверхні (0001) GaSe. АСМ-зображення фазового контрасту на поверхні вуглецевих наноструктур отримано в результаті вимірювань, які проводилися на повітрі. Такі вимірювання використовуються для визначення кількості шарів в мультиграфені (графіті, який містить до ~10 шарів), в якому після адсорбції атмосферного кисню і гідроксильних ОН-груп формується оксидна фаза [35].

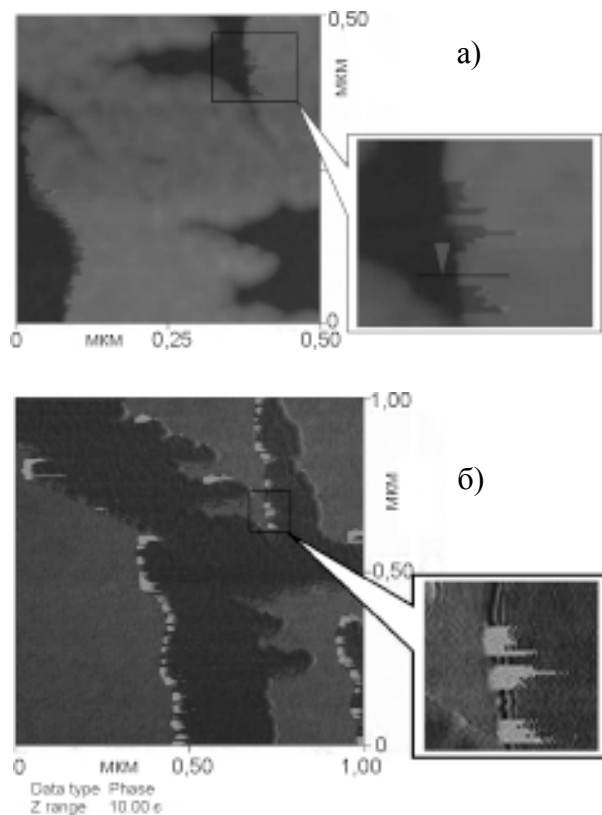


Рис. 12. АСМ-зображення поверхні вуглецевої наноструктури, вирощеної на поверхні (0001) GaSe: топографічне АСМ-зображення (а), АСМ-зображення розподілу фазового контрасту (б).

Процеси окислення графена і мультиграфена найінтенсивніше протікають в області країв окремих шарів, де зосереджені структурні дефекти (обірвані зв'язки вуглецю) [36]. Оксид графіту (GO) містить різні функціональні групи: карбоксильні (CO-OH), епоксидні (C-O-C) і гідроксильні (C-OH). Вони облямовують лусочки GO або пов'язані з його поверхнею. У процесі окислення графіту епоксидні групи утворюють ланцюжки у вигляді прямих ліній [37]. Вони генерують напругу в шарах. Шари GO деформуються і зміщуються один відносно одного. Після релаксації напруги на поверхні цих шарів спостерігаються прямолінійні дефекти (складки або тріщини) [37]. На фотоелектронній лінії C 1s досліджуваних вуглецевих наноструктур (рис. 13) при енергії ~ 284,0 eV спостерігається максимум, який вказує на наявність зв'язків атомів вуглецю з sp^2 -гібридизацією. При вищих енергіях (286,2 – 286,8 eV) на лінії C 1s спостерігається вклад від C-O і C-OH-груп. На присутність карбонільних груп вказує максимум при значенні енергії ~287,4 eV, а карбоксильних груп – максимум при ~289,0 eV [11,13].

ОКСИДНІ НАНОСТРУКТУРИ

Окислення ВдВ поверхні шаруватих кристалів GaSe (InSe) відбувається в результаті хемосорбції молекул кисню і води обірваними зв'язками металу на цій поверхні [21]. При термічному окисленні кристалів оксидні наноструктури утворюються після розриву хімічних зв'язків між атомами металу і халькогена, що підтверджується результатами РФЕС досліджень [27]. Морфологія таких наноструктур формується в результаті деформації гексаго-

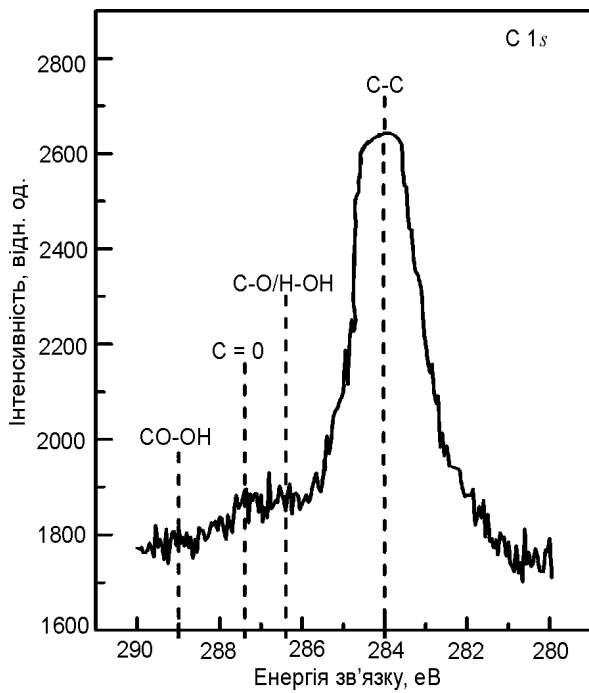


Рис. 13. Фотоелектронна лінія C 1s, отримана для вуглецевої наноструктури, вирощеної на поверхні (0001) GaSe.

нальних шаруватих кристалів уздовж пірамідальних кристалографічних площин, окислення нанорозмірних крапель Ga на ВдВ-поверхні і рекристалізації нанокристалів Ga₂O₃ при температурному відпалі [38]. Деформації поширюються від поверхні в глибину кристала на відстань ~ декількох постійних його кристалічної ґратки *c*. Тому поверхня окислених в результаті термічного відпалу на повітрі кристалів GaSe характеризується великою шорсткістю (рис. 14). Така технологія не може бути використана для виготовлення спінтронних структур.

При виготовленні гібридних структур для формування шарів Ga₂O₃ застосовувалося опромінення поверхні (0001) GaSe високоенергетичним УФ випромінюванням [19]. При цьому випромінювання з енергією фотонів, яка перевищує значення ширини забороненої зони GaSe, поглинається у верхніх шарах кристала. Анізотропні шаруваті кристали GaSe мають низьку теплопровідності уздовж вісі *C*. Шари GaSe нагріваються до високих (більше 300 °C) температур, при яких на поверхні (0001) GaSe утворюються нанорозмірні краплі рідкого Ga [39]. УФ випромінювання застосовується для формування структурно-досконалих тонких шарів оксидів металів [40]. Спо-

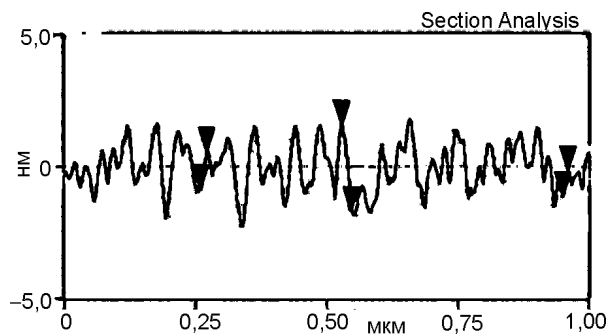
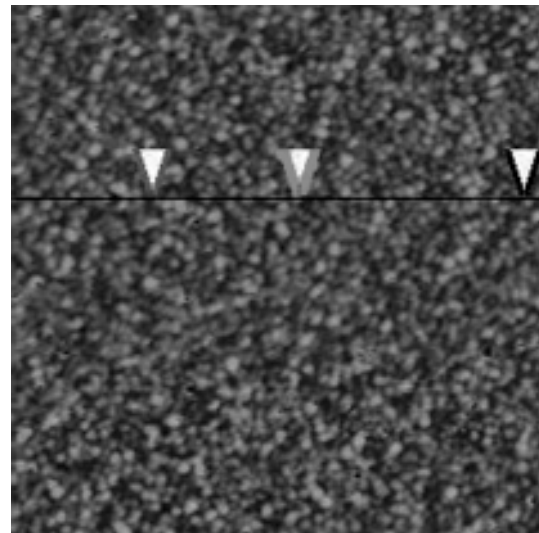


Рис. 14. АСМ-зображення поверхні кристала GaSe, окисленого в результаті термічного відпалу при $T = 400^\circ \text{C}$ на повітрі.

лука β -Ga₂O₃ є широкозонним ($E_g \sim 4,9$ eV при $T = 300$ К) напівпровідником *n*-типу провідності. Він має моноклінну кристалічну структуру з параметрами кристалічної ґратки $a = 12,23 \text{ \AA}$, $b = 3,04 \text{ \AA}$, $c = 5,8 \text{ \AA}$, $\beta = 103,7^\circ$. Концентрація носіїв заряду в цій сполуці зростає при збільшенні концентрації кисневих вакансій.

Опромінення поверхні напівпровідника GaSe оптичним випромінюванням приводить до утворення поверхневих дефектів (вакансій селену) і до протікання фотохімічних реакцій на цій поверхні. Світло також впливає на процеси хемосорбції молекул кисню, води і гідроксильних ОН-груп на дефектних поверхнях кристалів. Застосування такої технології окислення дозволяє виростити на ВдВ-поверхні GaSe тонкі шари Ga₂O₃ з нанометровою товщиною. Величина шорсткості поверхні шарів оксиду з товщиною менше 2 нм не перевищує 0,3 нм (рис. 15). Суцільні шари Ga₂O₃ не містять проколів ("pinholes") і можуть застосовуватися для виготовлення тунельних гібридних структур.

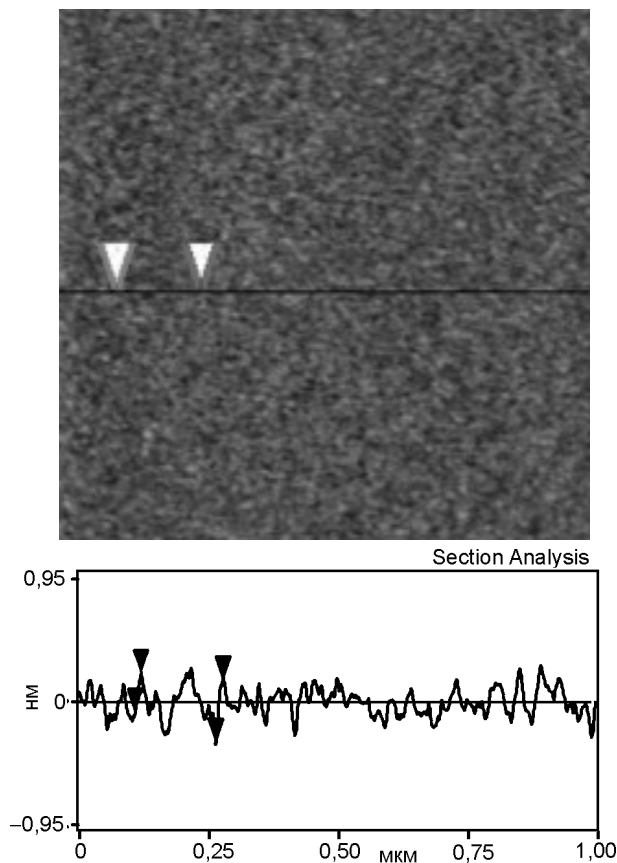


Рис. 15. АСМ-зображення поверхні кристала GaSe, окисленого при опроміненні високоенергетичним УФ випромінюванням.

При вирощуванні гібридних МОН структур, які містять металеві нанокристали і металеві контакти, виникає необхідність формування між ними оксидних прошарків. Вони мають бути досить тонкими, щоб забезпечити тунельне перенесення носіїв заряду в структурах. АСМ-зображення наноструктури, отримане після окислення поверхні (0001) GaSe з нанокристалами Ni під дією УФ опромінення, приведені на рис. 16.

На ньому спостерігаються структури, які мають форму круга з діаметром \sim сотень нм. Така морфологія характерна для наноструктур Ni, отриманих при температурному відпалі осаджених на гладку поверхню оксиду SiO₂ тонких шарів Ni, [41], і металевих наноструктур, вирощених з рідкої фази [42]. Самоорганізація цих наноструктур відбувалася в умовах порушення змочування поверхні підкладки шаром, який осаджувався (“dewetting”). Цей ефект спостерігається при слабкій взаємодії між наночастинками і підкладкою [42]. При оптичному опроміненні ВдВ поверхні, на якій

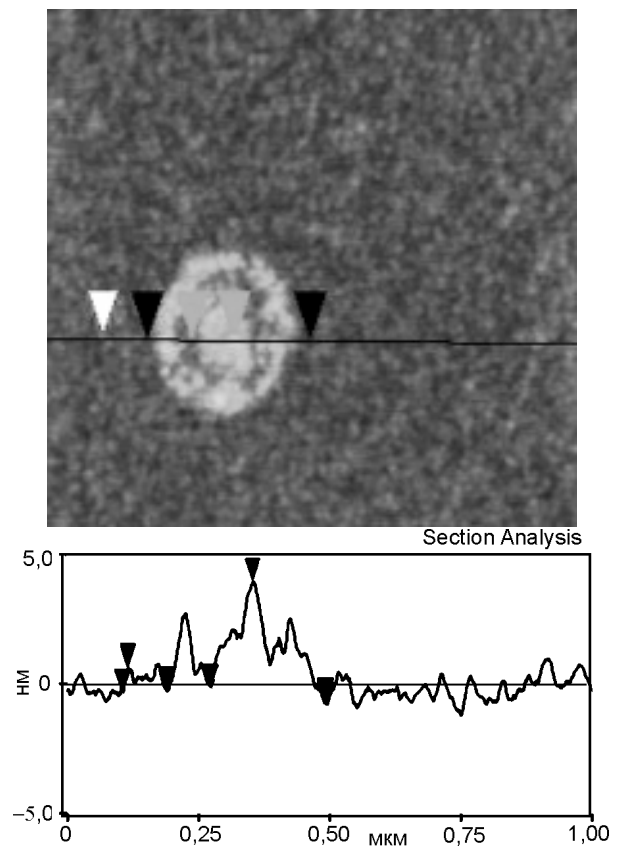


Рис. 16. АСМ-зображення поверхні наноструктури Ni/GaSe після окислення в умовах УФ опромінення.

знаходяться металеві наночастинки, на цій поверхні утворюється рідка фаза. Вона є суспензією наночастинок в рідкому Ga (“nanofluid” [42]). Наноструктури, показані на рис. 16, є масивами окислених наночастинок Ni і островців оксидів Ga₂O₃.

Оксиди NiO і Ga₂O₃ мають напівпровідникові властивості. Самоорганізація масивів таких наночастинок при слабкому молекулярному зв’язку їх з підкладкою визначається силами електричної взаємодії між наночастинками і підкладкою [33].

Вуглецеві оболонки в наночастинках Ni-C перешкоджають окисленню Ni. Морфологія композитних наноструктур, які складаються з вбудованих в шар оксиду Ga₂O₃ наночастинок Ni-C, відрізняється від морфології наноструктур, показаної на рис. 16. У процесі окислення поверхні (0001) GaSe з наночастинками Ni-C плівка оксиду Ga₂O₃ покриває ці наночастинки і ізолює їх одну від одної тонкими прошарками (рис. 17).

Морфологія цих наноструктур залежить від технологічних режимів окислення (щільність потоку УФ випромінювання, температури

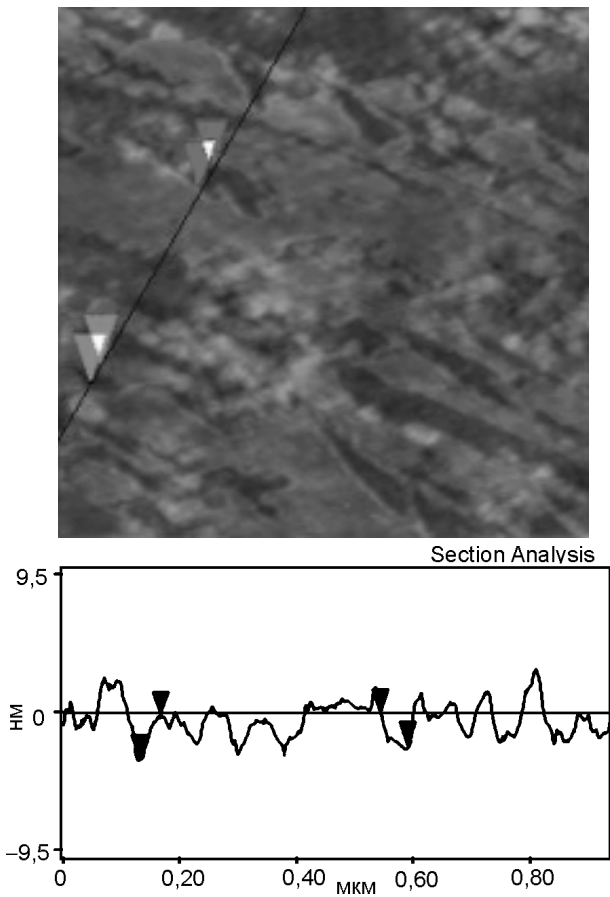


Рис. 17. АСМ-зображення поверхні композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe з наночастинками Ni-C, отримане на початкових стадіях формування оксиду Ga₂O₃ на її поверхні.

поверхні, концентрації кисню, тривалості процесу окислення). Поверхня наноструктур, які складаються з покритих оксидним шаром наночастинок Ni-C (рис. 18), характеризується ширшим розподілом нерівностей по висоті h і по латеральним розмірам d (рис. 19а, б), ніж поверхня неокислених наноструктур (рис. 6). При використанні такої технології

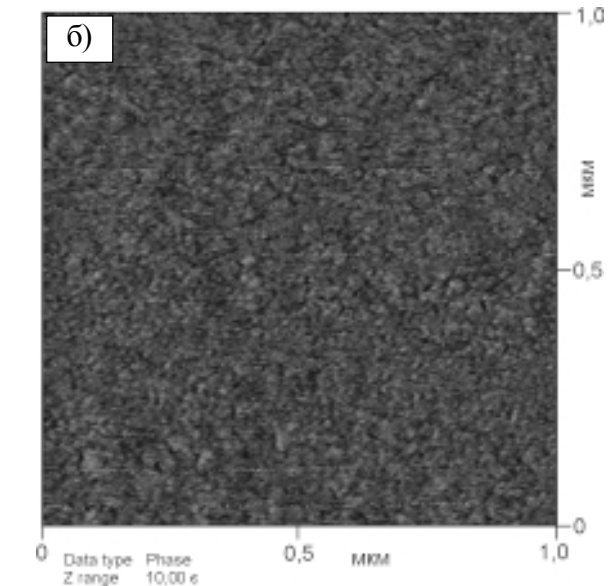
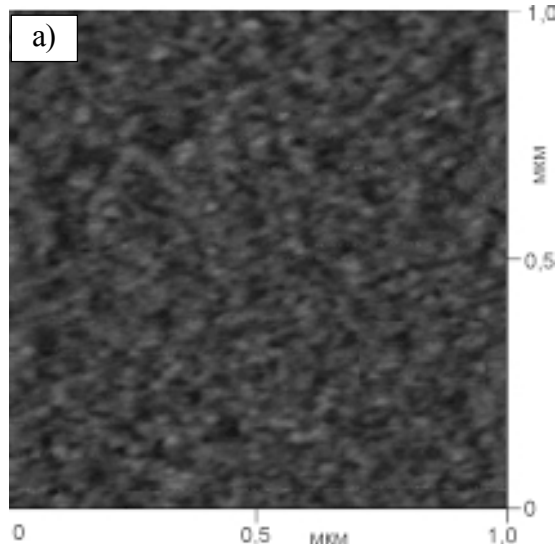


Рис. 18. АСМ-зображення поверхні композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe з наночастинками Ni-C, отримане після проведення процесу окислення композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe в умовах УФ опромінення: топографічне АСМ-зображення (а), АСМ-зображення розподілу фазового контрасту (б).

окислення сформовані наноструктури, в яких вбудовані в оксид Ga₂O₃ наночастинок Ni-C

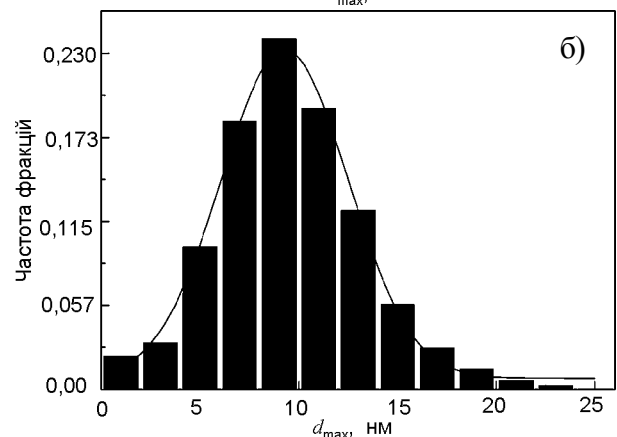
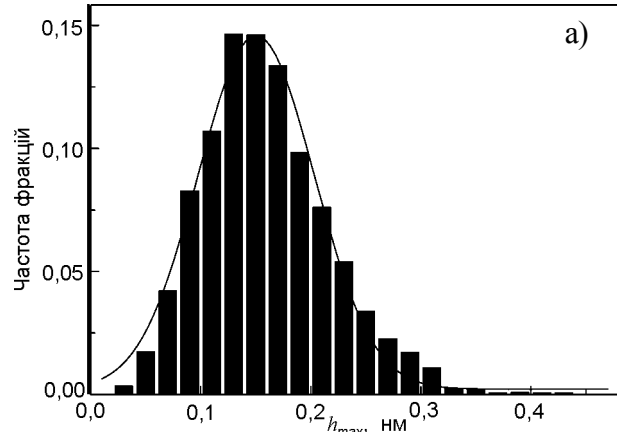


Рис. 19. Гістограми розподілу нерівностей на поверхні окисленої композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe з наночастинками Ni-C по висоті (а) і по латеральним розмірам (б).

формують ланцюжки і нанорозмірні кільця (рис. 20). Формування такої морфології при самоорганізації ансамблів магнітних наночастинок з рідкої фази пов'язується з магнітною взаємодією між наночастинками [42]. Така самоорганізація магнітних нанокристалів на ВдВ поверхнях шарів шаруватих кристалів $A^{III}B^{VI}$ спостерігалася при формуванні магнітних нанокомпозитних матеріалів після впровадження магнітних іонів кобальту з рідкої фази у ВдВ-щільні цих кристалів [43]. Для цих матеріалів феромагнітне впорядкування проявлялося при кімнатній температурі.

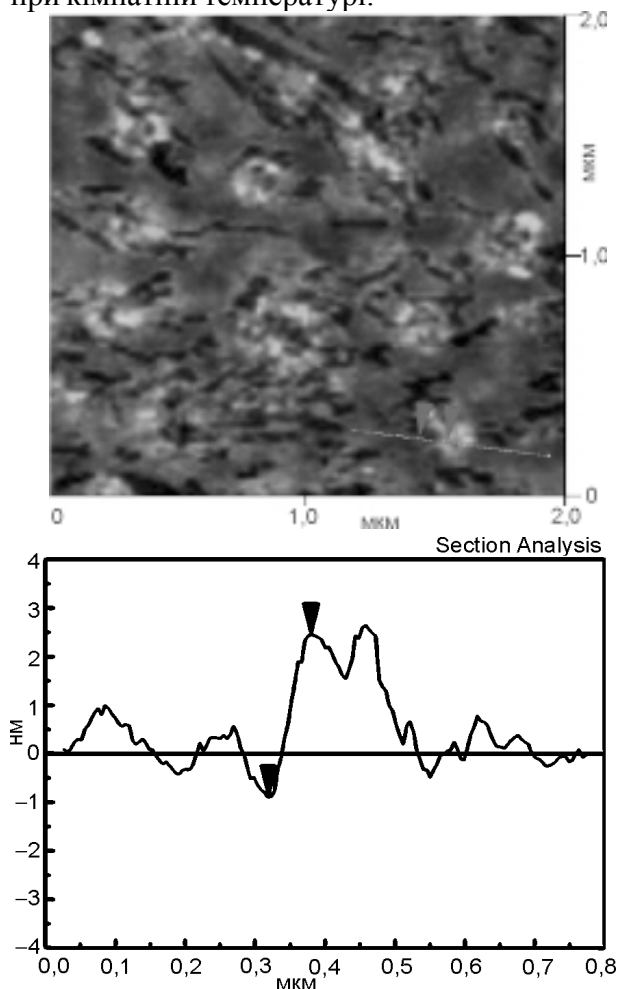


Рис. 20. АСМ-зображення поверхні окисленої композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe з наночастинками Ni-C. Наночастинки формують кільцеві структури, покриті оксидом Ga_2O_3 .

КОМПОЗИТНІ НАНОСТРУКТУРИ (Ni-C), СФОРМОВАНІ НА ОКИСЛЕНІЙ ПОВЕРХНІ (0001) GaSe

На АСМ-зображенні гібридних наноструктур (Ni-C), отриманих після осадження на окислену поверхню (0001) GaSe шарів нанокомпозиту (рис. 21) не спостерігається росту наночас-

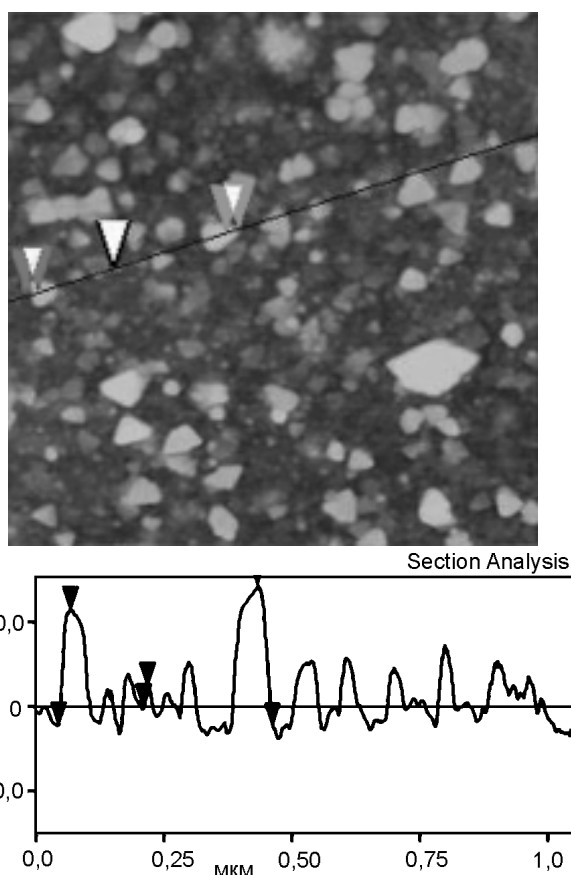


Рис. 21. Двовимірне АСМ-зображення поверхні композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe, вирощеної на окисленій поверхні (0001) GaSe.

тинок Ni-C, як це мало місце на неокисленій поверхні (0001) GaSe (рис. 5). На окисленій поверхні (0001) GaSe спостерігається ріст острівців Ni з яскраво вираженим кристалічним ограновуванням. Вони мають форму тригранної піраміди з орієнтацією (111) в площині підкладки (рис. 21).

На цьому АСМ-зображенні спостерігається азимутна розорієнтація острівців в цій площині. Вона проявляється при 3D рості металевих острівців на поверхнях кристалів з молекулярним видом зв'язку [10]. На поверхні наноструктури (Ni-C), сформованої на окисленій поверхні (0001) GaSe на початкових стадіях росту, спостерігаються дві ділянки (рис. 22), на яких масиви острівців відрізняються за латеральною щільністю. Острівці, вирощені на цих ділянках поверхні підкладки, мають різний об'єм і рівноважну форму. Рівноважна форма острівців, вирощених на поверхні оксидів, визначається співвідношенням між величинами вільної енергії осаджуваного матеріалу, поверхні підкладки і енергії межі розділу [44].

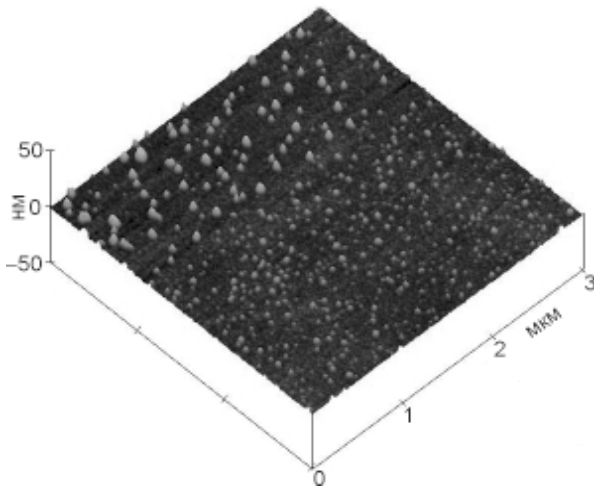


Рис. 22. Тривимірне АСМ-зображення поверхні композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe, сформованої на початкових стадіях росту на окисленій поверхні (0001) GaSe.

Морфологія поверхні наноструктур (рис. 19) характерна для епітаксійного росту Ni на поверхні мультиграфена [45]. Для цих матеріалів неузгодження за величиною постійної кристалічної ґратки між Ni ($a_{\text{Ni}(111)} = 2,49 \text{ \AA}$) і шаром графіту ($a_{\text{gr}} = 2,47 \text{ \AA}$) не перевищує 1% [5]. Острівці Ni (111) на поверхні графена ростуть за механізмом Фолмера-Вебера тому, що поверхнева енергія Ni ($2,02 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$) значно перевищує поверхневу енергію графена (менше $0,1 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$). Епітаксійний ріст острівців Ni з таким кристалографічним ограновуванням спостерігався на поверхні графена, вирощеного методом хімічного осадження пари на Ni підкладці [46] і на поверхні кристалів Rh (111) [47].

На АСМ-зображеннях цих наноструктур також спостерігалася азимутна розорієнтація острівців в площині підкладки. Рівноважна форма острівців і латеральна щільність масивів острівців визначаються величиною роботи їх адгезії на поверхні підкладки [44]. Для кластерів матеріалу, осадженого на поверхню мультиграфена, робота адгезії визначається взаємодією між атомами осаджуваного матеріалу і поверхні підкладки. Вона залежить від кількості шарів графена N (де $N < 10$), на яких відбувається епітаксійний ріст [45]. Масиви острівців Ni з різною рівноважною формою і латеральною щільністю (рис. 22) могли бути сформовані на ділянках поверхні підкладки, які покриті різною кількістю (N і $N+1$) шарів графена. При цьому підвищена латеральна щіль-

ність острівців Ni на поверхні мультиграфена уздовж межі між окремими шарами графена не спостерігається [45 – 47]. Розпад нанорозмірних крапель карбиду Ni_3C на атоми нікелю і вуглецю відбувається при їх осадженні на окислену поверхню підкладки GaSe. Поверхня Ga_2O_3 характеризується великою концентрацією обірваних зв'язків (вакансій кисню). За однакових умов осадження наноструктур окислена поверхня підкладки нагрівається сильніше, ніж неокислена поверхня [41]. При цьому зменшується швидкість дифузії вуглецю з об'єму рідких крапель Ni_3C до їх поверхні, що впливає на процес сегрегації вуглецю на поверхні крапель Ni [32]. Об'ємний карбід нікелю не має термодинамічної стійкості при кімнатній температурі. Розпад нанорозмірних кластерів Ni_3C на атоми вуглецю і нікелю спостерігався при вирощуванні наноккомпозитних структур (Ni-C) на поверхні оксиду SiO_2 методом високоенергетичного осадження іонів Ni і C з парової фази [20]. На цій поверхні після розпаду кластерів Ni_3C формувалася композитна вертикальна структура. Вона складалася з шарів мультиграфена і шарів наночастинок Ni, впорядковано розташованих відносно одне одного. Можна припустити, що на окисленій поверхні (0001) GaSe формуються наноструктури такого типу.

КОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСПІВАННЯ СВІТЛА (КРС) В НАНОСТРУКТУРАХ, ВИРОЩЕНИХ НА ПОВЕРХНІ (0001) GaSe

Спектроскопія КРС дозволяє досліджувати стан дефектів на гетеромежах і напруження в гетероепітаксійних структурах, флуктуації напружень поблизу межі розділу між плівкою оксиду і напівпровідника [48]. На рис. 23 приведені спектри КРС ВдВ-поверхні (0001) GaSe, виміряні після осадження на цю поверхню одного шару наночастинок Ni-C і наступного окислення цієї наноструктури в умовах УФ опромінення (спектр 1); після осадження одного шару наночастинок Ni-C (спектр 2); після осадження одного шару наночастинок Ni (спектр 3).

Найбільш інтенсивні піки КРС від шаруватой підкладки GaSe відповідають $E'(TO)$ моді

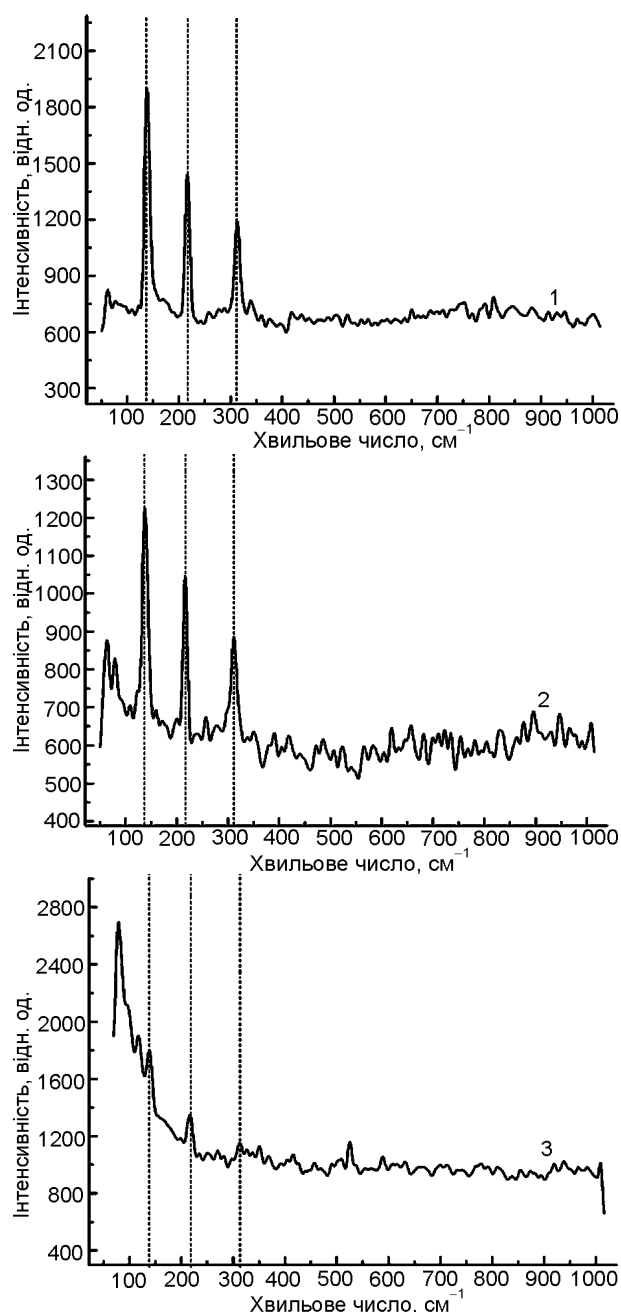


Рис. 23. Спектри комбінаційного розсіяння світла для наноструктур, сформованих на ВдВ поверхні (0001) GaSe: окисленої композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe з наночастинками Ni-C (1), не окисленої композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe з наночастинками Ni-C (2), металеві наноструктури Ni/GaSe (3).

при 213 cm^{-1} і A_1' модам при 133 і 307 cm^{-1} [49]. Інтенсивні і вузькі лінії, які спостерігаються при цих частотах в спектрі 2, свідчать про відсутність деформаційної і хімічної взаємодії між наночастинками Ni-C і ВдВ-поверхнею (0001) GaSe, а також про високу якість межі розділу між наночастинками і підкладкою. У спектрі 3 спостерігається зменшення інтенсивності і розширення піків КРС

від підкладки і виникнення фону КРС, який пов'язаний зі зміщенням атомів в шарах GaSe при деформаційній і хімічній взаємодії між осаджуваними наночастинками Ni і ВдВ поверхнею кристала. У цьому спектрі також спостерігається пік при $\sim 115\text{ cm}^{-1}$, який відповідає коливальній моді атомів Ga в кристалічній ґратці $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [50]. Ці результати добре узгоджуються з представленими в даній роботі результатами РФЕС і АСМ досліджень наноструктур. Інтенсивні і вузькі лінії КРС від підкладки в спектрі 1 спостерігаються при частотах $140,6$; $216,2$ і $313,8\text{ cm}^{-1}$.

Зсув піків КРС в область високих частот для шаруватих кристалічних структур пов'язаний із зарядженням поверхні або з виникненням в шарах механічного напруження [48]. Окислення поверхні шаруватих кристалів супроводжується утворенням нанорозмірних оксидних включень у верхніх шарах кристала [38]. Значення коефіцієнтів термічного розширення для оксиду і шаруватого кристала відрізняються. При охолодженні поверхні наноструктур після їх окислення в умовах УФ опромінення до кімнатної температури матеріал матриці зазнає тиску в області локалізації оксидних включень. При збільшенні тиску в кристалах GaSe спостерігається зсув піків КРС в область високих частот [49].

ВОЛЬТ-АМПЕРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІБРИДНИХ НАНОСТРУКТУР З ВБУДОВАНИМИ В ОКСИД Ga_2O_3 НАНОЧАСТИНКАМИ Ni-C

Вирощені гібридні структури мають вигляд, схематично показаний на рис. 24. Вони складаються з гетероперехода $n\text{-Ga}_2\text{O}_3/p\text{-GaSe}$, спінового фільтру і феромагнітного Ni контакту. У широкозонний оксид Ga_2O_3 вбудовано два шари наночастинок Ni-C. Товщина оксидних прошарків між наночастинками, а також між наночастинками і спіновим фільтром не перевищувала $1,5\text{ nm}$. Передбачається, що в якості спінового фільтру може використовуватися тонкий δ -шар $n^+\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з високою концентрацією кисневих вакансій на поверхні оксиду $n\text{-Ga}_2\text{O}_3$, який межує з шаром вуглецевого нанокompозиту [19], або осаджений на поверхню цього оксиду нанокompозитний шар (Ni-C) з впорядкованим розташуванням

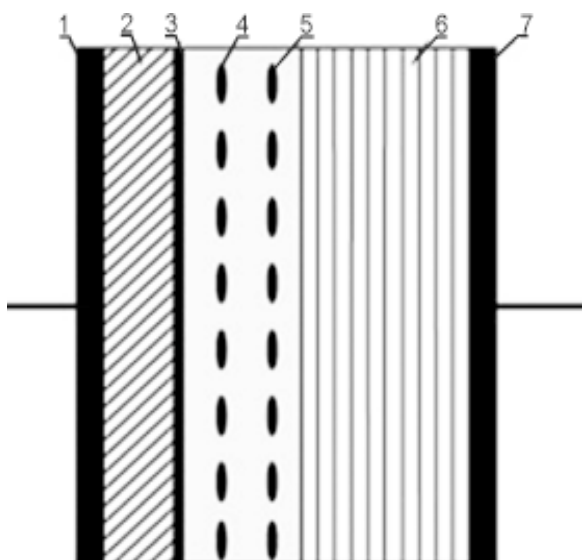


Рис. 24. Схема гібридної структури Au/Ni/(Ni-C)/n-Ga₂O₃(Ni-C)/p-GaSe: 1 – шар Au (товщина ~20 нм), 2 – шар Ni (товщина ~50 нм), 3 – шар нанокompозиту (товщина ~3–5 нм), 4 – наночастинки Ni-C, 5 – оксид Ga₂O₃, 6 – шаруватий кристал GaSe (товщина ~0,3 нм), шар In (товщина ~500 нм).

шарів вуглецю і нікелю [5, 15]. Площа досліджуваної структури складала $\sim 10^{-2}$ см². Вертикальний транспорт в цій структурі здійснювався при прикладанні постійної напруги між нанесеним на GaSe омичним In електродом і Au електродом. Шар Au наносився на поверхню Ni контакту для його захисту від окислення. Знак напруги зміщення на ВАХ відповідає полярності постійної напруги, прикладеної до In електроду.

При прикладанні позитивної постійної напруги до Ni контакту (“–” полярність на ВАХ, рис. 25) в структурі відбувається тунельне перенесення електронів через наночастинки Ni-C і спіновий фільтр у феромагнітний Ni контакт [19]. Цей режим відповідає екстракції спінів з n-Ga₂O₃, коли спін-поляризовані ($\sigma = \downarrow$) електрони тунелюють з напівпровідника з n-типом провідності через спін-селективний бар’єр у феромагнітний метал, а електрони з протилежним напрямом спіну ($\sigma = \uparrow$) акумулюються в n-Ga₂O₃ поблизу цього бар’єру [2, 19]. При температурах, близьких до кімнатної, на ВАХ спостерігаються лінійні ділянки у вигляді сходинок (“staircases”). Вони характерні для ефекту кулонівської блокади (КБ). Цей ефект спостерігався при $T = 300$ К при дослідженнях методом скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) ВАХ композитних

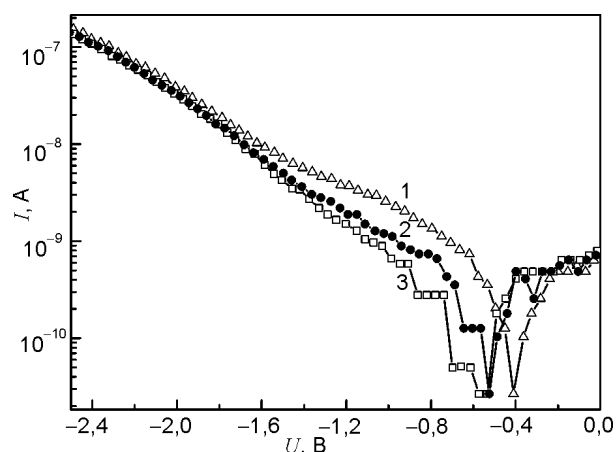


Рис. 25. Вольт-амперні характеристики гібридних структур Au/Ni/(Ni-C)/n-Ga₂O₃(Ni-C)/p-GaSe з вбудованими в оксид Ga₂O₃ наночастинками Ni-C, виміряні при різних температурах T , К: 1 – 274, 2 – 263, 3 – 252.

наноструктур, що складаються з вбудованих в оксид алюмінію нанорозмірних гранул кобальту [8]. При підвищенні температури сходинки на ВАХ (рис. 25) стають нерозрізненими. На ВАХ спостерігаються ділянки з від’ємною диференційною провідністю (ВДП).

Ефект кулонівської блокади тунелювання електронів в одноелектронних пристроях, які складаються з нанорозмірного металевого острівця, тонких шарів оксиду і двох металевих електродів, описується двохбар’єрною моделлю [8]. Сходинки на ВАХ такої структури проявляються, якщо енергія теплових флуктуацій мала по відношенню до електростатичної енергії тунельного переходу: $e^2/2C \gg kT$, де e – заряд електрона, C – ємність переходу, k – постійна Больцмана, T – температура. Ефект КБ при високих (близьких до кімнатної) температурах спостерігатиметься, якщо геометричні розміри острівців складають величину \sim декількох нм [8]. Це умова для досліджених в даній роботі структур виконується. Геометричний розмір наночастинок, вимірний у напрямі протікання струму в цих структурах (уздовж вісі C GaSe), не перевищує 2 нм.

Сходинки на ВАХ структур з наночастинками в режимі КБ зазвичай добре спостерігаються при використанні методу СТМ, коли проявляється ефект “вузької шийки” (“bottleneck”) [8]. В цьому випадку тунельний опір контакту між зондом СТМ і гранулою на по-

верхні структури значно перевищує опір тунельного переходу між гранулами. Проте сходинки на ВАХ спостерігалися також для різних наноструктур, в яких електричні контакти мали велику площу [51, 52]. Вертикальні структури з великою площею контактів містять велику кількість паралельно включених каналів, через які протікає електричний струм. Одноелектронний ефект проявляється, якщо струм в цих структурах протікає через окремі канали, які характеризуються високою провідністю. При протіканні струму в таких магнітних тунельних структурах ефект "вузької шийки" може бути зумовлений флуктуаціями товщини оксидного шару, з якою пов'язана ширина тунельних бар'єрів між металевими електродами і наночастинками [51]. Такі флуктуації спостерігаються також на поверхні окислених наноструктур з наночастинками Ni-C (рис. 19а).

При спінозалежному тунелюванні електронів в режимі КБ в магнітних наноструктурах з феромагнітними наночастинками мають місце спінова акумуляція і пов'язаний з нею ефект ВДП [9]. У магнітному тунельному переході, який складається з двох магнітних металевих наночастинок і двох електричних контактів (один з яких – феромагнітний) перенесення електронів описується трьохбар'єрною моделлю. У такій структурі нерівноважна спінова акумуляція в наночастинках матиме місце, якщо час спінової релаксації в наночастинках перевищуватиме час між послідовними актами тунелювання [9]. Значна спінова акумуляція спостерігалася в магнітних тунельних діодах з магнітними наночастинками Co, сформованих в нанокompозитному матеріалі Co-Al-O [51]. Для цієї структури час спінової релаксації в наночастинках Co склав ~ 150 нс [51]. ВДП, яка спостерігається при спіновій акумуляції на ВАХ таких структур, залежить від величини і напрямку зовнішнього магнітного поля [9, 51].

Кожен канал провідності вертикальної гібридної структури (рис. 24) може містити дві магнітні наночастинки. ВАХ гібридної структури, сформованої на напівпровідниковій підкладці, відрізняється від ВАХ тунельних магнітних діодів з магнітними наночастинками

[8, 9, 51]. ВАХ гібридної наноструктури, яка досліджується в даній роботі, нелінійна. Вона залежить від полярності постійної напруги, що прикладається до структури. Режим екстракції спінів з напівпровідника відповідає "+" полярності постійної напруги прикладеної до Ni. Режим інжекції спінозалежних електронів з Ni електроду в напівпровідник n -Ga₂O₃ відповідає "-" полярності постійної напруги прикладеної до феромагнітного металу [2]. У даній роботі представлені результати досліджень ВАХ гібридної структури з магнітними наночастинками, які були виміряні в режимі екстракції спінів. Спіновий струм, що протікає в цьому режимі, зумовлений спінозалежним тунелюванням електронів через оксидні прошарки між магнітними наночастинками і через спіновий фільтр. ВАХ цієї структури залежить від орієнтації зовнішнього слабкого (~ 60 мТл) магнітного поля відносно площини (0001) GaSe (рис. 26). Видно, що при прикладанні магнітного поля до наноструктури спостерігається зсув області ВДП, пов'язаної зі спіновою акумуляцією, уздовж осі напруги. Величина зсуву залежить від напрямку магнітного поля. Цей ефект може бути пов'язаний з магнітною анізотропією наночастинок Ni@C та з залежністю пропускання спінового фільтру від магнітного поля [53].

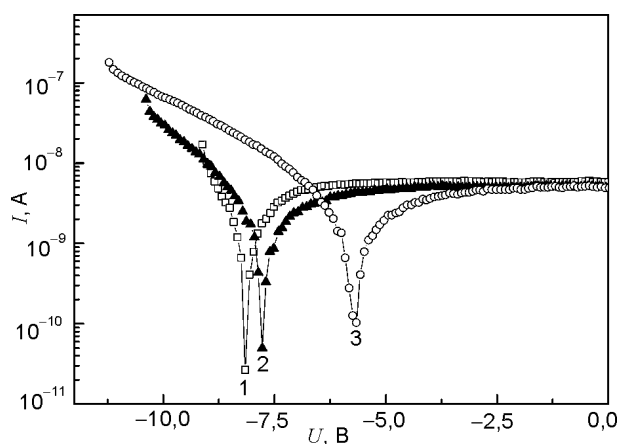


Рис. 26. Вольт-амперні характеристики гібридних структур Au/Ni/(Ni-C)/ n -Ga₂O₃/(Ni-C)/ p -GaSe з вбудованими в оксид Ga₂O₃ наночастинками Ni-C, виміряні при температурі $T = 77$ К і різних напрямках зовнішнього магнітного поля B : 1 – $B = 0$ (магнітне поле відсутнє). 2 – $B = 60$ мТл, вектор магнітної індукції спрямований паралельно площині (0001) GaSe (площині структури). 3 – $B = 60$ мТл, вектор магнітної індукції спрямований перпендикулярно площині (0001) GaSe (площині структури).

ВИСНОВКИ

Морфологія і склад наноструктур, сформованих методом вакуумного осадження нікелю, вуглецю і нанокompозитного матеріалу (Ni-C), що випаровувалися електронним пучком з рідкого іонного джерела в електричному полі, визначаються технологічними параметрами режимів вирощування, складом осаджуваного матеріалу і станом поверхні шаруватої підкладки (0001) GaSe.

При осадженні нанорозмірних крапель Ni на ВдВ-поверхню відбувається розрив хімічних зв'язків між атомами Ga і Se у верхніх шарах кристала та окислення Ga і Ni. Деформаційна і хімічна взаємодія між осаджуваним матеріалом і підкладкою приводять до руйнування цієї поверхні і до формування межі розділу, яка характеризується великою величиною шорсткості. Масиви вирощених окислених наночастинок Ni характеризуються неоднорідним розподілом за площею підкладки і мають великий розкид по геометричних розмірах.

Кластери вуглецю і нанокompозиту (Ni-C), які осаджуються на ВдВ поверхню (0001) GaSe, мають вищу температуру в порівнянні з кластерами Ni. Проте при осадженні матеріалу, що містить вуглець, формується різка гетерогема між осаджуваним матеріалом і підкладкою, яка спостерігається при вирощуванні шаруватих матеріалів $A^{III}B^{VI}$ на поверхні графіту при ВдВ-епітаксії. При певних технологічних режимах осадження нанокompозитного матеріалу (Ni-C) на ВдВ поверхні (0001) GaSe формуються щільні однорідні масиви інкапсульованих вуглецем наночастинок Ni, а при осадженні вуглецю ростуть шари мультиграфена.

При осадженні нанокompозитного матеріалу (Ni-C) на окислену ВдВ-поверхню (0001) GaSe відбувається розпад кластерів Ni_3C і спостерігається епітаксійний ріст кластерів Ni на поверхні шару мультиграфена. Механізми самоорганізації цих наноструктур і залежність їх морфології від умов вирощування на поверхнях з молекулярним типом зв'язку різних шаруватих кристалів $A^{III}B^{VI}$ можуть бути встановлені в результаті проведення додаткових досліджень.

На ВдВ-поверхні (0001) GaSe виготовлені вертикальні гібридні структури з високою якістю гетерогеми. Структури склалися з металевого феромагнітного Ni контакту, спінового фільтру і широкозонного оксиду Ga_2O_3 , який містив два шари інкапсульованих вуглецем наночастинок Ni. Досліджені ВАХ цих структур. У режимі екстракції спін-поляризованих електронів з напівпровідника $n-Ga_2O_3$ у феромагнітний контакт на цих характеристиках спостерігалися особливості, пов'язані з кулонівською блокадою провідності електронів в цих структурах та з їх акумуляцією. Виявлена сильна залежність струму від слабкого (~60 мТл) магнітного поля, яка зумовлена спін-залежним тунелюванням електронів і спіновою акумуляцією в цих структурах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications//Rev. Mod. Phys. – 2004. – Vol. 76, №2. – P. 323-410.
2. Bratkovsky A.M. Spintronic effects in metallic, semiconductor, metal-oxide and metal-semiconductor heterostructures//Rep. Prog. Phys. – 2008. – Vol. 71, №2. – P. 026502-1-026502-31.
3. Ферг А. Происхождение, развитие и перспективы спинтроники//Успехи физ. наук. – 2008. – Т. 178, № 12. – С. 1336-1348.
4. Tombros N., Jozsa C., Popinciuc M., Jonkman H.T., Van Wees B.J. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature//Nature. – 2007. – Vol. 448. – P. 571-574.
5. Karpan V.M., Khomyakov P.A., Starikov A.A., Giovannetti G., Zwierzycki M., Talanana M., Brocks G., Van Den Brink J., Kelly P.J. Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene//Phys. Rev. B.– 2007.– Vol. 78, № 19. – P. 195419-1-195419-11.
6. Dedkov Yu.S. Fonin M. Electronic and magnetic properties of the graphene-ferromagnet interface //New J. Phys. – 2010. – Vol. 12. – P. 125004-1-125004-22.
7. Hwang K. C. Recent progress in the preparation and application of carbon nanocapsules//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, № 37. – P. 374001-1-374001-13.
8. Maekawa S., Shinjo T. Spin dependent transport in magnetic nanostructures (Advances in condensed science series). – London and New York: Taylor and Francis, 2002. – 284 p.

9. Barnaś J., Weymann I. Spin effects in single-electron tunneling//*J. Phys: Condens. Matter.* – 2008. – Vol. 20, № 42. – P. 423202-1-423202-36.
10. Jaegermann W., Klein A., Pettenkofer C. Electronic properties of van der Waals-epitaxy films and interfaces//*Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*/Ed. Hughes H.P., Starnberg H.I. – 2002. – P. 317-402.
11. Kovács Gy.J., Bertóti I., Radnóczy G. X-ray photoelectron spectroscopic study of magnetron sputtered carbon-nickel composite films//*Thin Sol. Films.* – 2008. – Vol. 516, №21. – P. 7942-7946.
12. Ujvári T., Tóth A., Kovács Gy. J., Sáfrán G., Geszti O., Radnóczy G., Bertóti I. Composition, structure and mechanical property analysis of DC sputtered C-Ni and CN_x -Ni nanocomposite layers//*Surf. Interface Anal.* – 2004. – Vol. 36, № 8. – P. 760-764.
13. Abrasonis G., Scheinost A.C., Zhou S., Torres R., Gago R., Jiménez I., Kuepper K., Potzger K., Krause M., Kolitsch A., Møller W., Bartkowski S., Neumann M., Gareev R.R. X-ray spectroscopic and magnetic investigation of C:Ni nanocomposite films grown by ion beam cosputtering//*J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112, № 33. – P. 12628-12637.
14. Anton R. In situ transmission electron microscopy study of the growth of Ni nanoparticles on amorphous carbon and of the graphitization of the support in the presence of hydrogen//*J. Mater. Res.* – 2005. – Vol. 20, № 7. – P. 1837-1843.
15. Abrasonis G., Oates T.W.H., Kovács Gy.J., Grenzer J., Persson P.O.A., Heinig K.-H.H., Marti-navičius A., Jeutteur N., Baetz C., Tucker M., Bilek M.M.M., Møller W. Nanoscale precipitation patterns in carbon-nickel nanocomposite thin films: Period and tilt control via ion energy and deposition angle//*J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108, № 4. – P. 043503-1-043503-7.
16. Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Электрогидродинамическое диспергирование металлов с использованием электронно-лучевого нагрева//*ЖТФ.* – 2008. – Т. 78, № 9. – С. 46-51.
17. Сихарулидзе Г.Г. Механизм ионизации в жидкометаллическом ионном источнике. Источник для тугоплавких металлов//*ЖТФ.* – 1997. – Т. 67, № 11. – С. 82-87.
18. Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Анкудинов А.В., Ситникова А.А., Гуревич С.А. Получение структур из аморфных металлических наночастиц диспергированием металлических капель, непрерывно заряжаемых в потоке электронов//*ЖТФ.* – 2012. – Т. 82, № 6. – С. 135-141.
19. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Нетяга В.В., Кудринский З.Р., Литвин О.С. Морфология поверхности и электрические свойства гибридных структур, сформированных на основе слоистого полупроводника с наноразмерными сегнетоэлектрическими включениями Au/Ni/ $<C>/n-Ga_2O_3/p-GaSe<KNO_3>$ //*ФТП.* – 2012. – Т. 46, № 3. – С. 356-368.
20. Бахтинов А., Водопьянов В., Ковалюк З., Нетяга В., Литвин О. Электрические свойства гибридных структур (ферромагнитный металл)-(слоистый полупроводник) Ni/p-GaSe//*ФТП.* – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 180-193.
21. Дмитриев А.И., Вишняк В.В., Лашкарев Г.В., Карбовский В.Л., Ковалюк З.Д., Бахтинов А.П. Исследование морфологии ван-дер-ваальсовой поверхности монокристалла InSe//*ФТТ.* – 2011. – Т. 53, №3. – С. 579-589.
22. Amini S., Garay J., Liu G., Balandin A.A., Abbaschian R. Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts//*J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108, № 9. – P. 094321-1-094321-7.
23. Bennemann K.H. Photoinduced phase transitions//*J. Phys.: Condens. Matter.* – 2011. – Vol. 23, № 7. – P. 073202-1-073202-16.
24. Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур//*ФТП.* – 2004. – Т. 38, № 6. – С. 641-664.
25. McGovern I.T., McGiff J.F., Hughes G.L., McKinley A., Williams R.H., Norman D. Soft X-ray photoemission spectroscopy of chemical reactivity at metal-GaSe interfaces//*Vacuum.* – 1983. – Vol. 33, № 10-12. – P. 607-612.
26. Eddrief M., Wang Y., Etgens V.H., Mosca D.H., Maurice J.-L., George J.M., Fert A., Bourgognou S. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe(111) films on Si(111) substrate using a GaSe(001) template//*Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 63, № 9. – P. 094428-1-094428-9.
27. Iwakuro H., Tatsuyama S., Ichimura S. XPS and AES Studies on the Oxidation of Layered Semiconductor GaSe//*Jpn. J. Appl. Phys.* – 1982. – Vol. 21, № 1. – P. 94-99.
28. Белов А.И., Михайлов А.Н., Николичев Д.Е., Боряков А.В., Сидорин А.П., Грачев А.П., Ершов А.В., Тетельбаум Д.И. Формирование и “белая” фотолуминесценция нанокластеров в пленках SiO_x , имплантированных ионами углерода//*ФТП.* – 2010. – Т. 44, № 11. – С. 1498-1503.

29. Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R.St.C., McIntyre N.S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides//Surf. Sci. – 2006. – Vol. 600, № 9. – P. 1771-1779.
30. Mamezaki O., Adachi H., Tomita S., Fujii M., Hayashi S. Thin films of carbon nanocapsules and onion-like graphitic particles prepared by the cosputtering method//Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39, № 12A. – P. 6680-6683.
31. Banhart F., Charlier J.-C., Ajayan P.M. Dynamic behavior of nickel atoms in graphitic networks// Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 84, № 4. – P. 686-689.
32. Yu Q., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y.P., Pei S.-S. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators//Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93, № 11. – P. 113103-1-113103-3.
33. Kinge S., Crego-Calama M., Reinhoudt D. Self-assembling nanoparticles at surfaces and interfaces//Chem. Phys. Chem. – 2008. – Vol. 9, № 1. – P. 20-42.
34. Koma A., Yoshimura K. Ultrasharp interfaces grown with Van der Waals epitaxy//Surf. Sci. – 1986. – Vol. 174, № 1-3. – P. 556-560.
35. Hibino H., Kageshima H., Nagase M. Epitaxial few-layer graphene: towards single crystal growth//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, № 37. – P. 374005-1-374005-14.
36. Campos-Delgado J., Kim Y.A., Hayashi T., Morelos-Gymez A., Gofmann M., Muramatsu H., Endo M., Terrones H., Shull R.D., Dresselhaus M.S., Terrones M. Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation//Chem. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 469, № 1-3. – P. 177-182.
37. Li J.-L., Kudin K.N., McAllister M.J., Prud'homme R.K., Aksay I.A., Car R. Oxygen-driven unzipping of graphitic materials//Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96, № 17. – P. 176101-1-176101-4.
38. Бахтинов А.П., Ковалюк З.Д., Сидор О.Н., Катеринчук В.Н., Литвин О.С. Формирование нанообразований на поверхности слоистого полупроводника InSe в процессе термического окисления// ФТТ. – 2007. – Vol. 49, № 8. – P. 1497-1503.
39. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Слынько Е.И., Ковалюк З.Д., Литвин О.С. Самоорганизация наноструктур теллуридов свинца и олова на Ван-дер-Ваальсовой поверхности селенида галлия (0001)//Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 80-88.
40. Chang C.L., Engelhard M.H., Ramanathan S. Superior nanoscale passive oxide layers synthesized under photon irradiation for environmental protection//Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92, № 26. – P. 263103-1-263103-3.
41. Petersen J., Mayr S.G. Dewetting of Ni and NiAg solid thin films and formation of nanowires on ripple patterned substrates//J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 103, № 2. – P. 023520-1-023520-8.
42. Stannard A. Dewetting-mediated pattern formation in nanoparticle assemblies//J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – Vol. 23, № 8. – P. 083001-1-083001-19.
43. Бахтинов А.П., Боледзюк В.Б., Ковалюк З.Д., Кудринский З.Р., Литвин О.С., Шевченко А.Д. Магнитные свойства и морфология поверхности слоев кристаллов In₂Se₃, интеркалированных кобальтом//ФТТ. – 2013. – Т. 55, № 6. – С. 1063-1070.
44. Worren T., Hansa K.H., Lægsgaard E., Besenbacher F., Stensgaard I. Copper clusters on Al₂O₃/NiAl(110) studied with STM//Surf. Sci. – 2001. – Vol. 477, № 1. – P. 8-16.
45. Lahiri J., Miller T.S., Ross A.J., Adamska L., Oleynik I.I., Batzill M. Graphene growth and stability at nickel surfaces//New J. Phys. – 2011. – Vol. 13, № 2. – P. 025001-1-025001-19.
46. Lahiri J., Batzill M. Graphene destruction by metal-carbide formation: An approach for patterning of metal-supported graphene//Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 97, № 2. – P. 023102-1-023102-3.
47. Sicot M., Bouvron S., Zander O., Rudiger U., Dedkov Yu.S., Fonin M. Nucleation and growth of nickel nanoclusters on graphene Moiré on Rh(111)//Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96, № 9. – P. 093115-1-093115-3.
48. Фальковский Л.А. Исследования полупроводников с дефектами методом комбинационного (рамановского) рассеяния света//УФН. – 2004. – Т. 174, № 3. – С. 259-283.
49. Kuroda N., Ueno O., Nishino Y. Lattice-dynamical and photoelastic properties of GaSe under high pressures studied by Raman scattering and electronic susceptibility//Phys. Rev. B. – 1987. – Vol. 35, № 8. – P. 3860-3870.
50. Balitskii O.A., Savchyn V.P., Yukhymchuk V.O. Raman investigation of InSe and GaSe single-crystals oxidation//Semicond. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 17, № 2. – P. L1-L4.
51. Yakushiji K., Ernult F., Imamura H., Yamane K., Mitani S., Takanashi K., Takahashi S., Maekawa S., Fujimori H. Enhanced spin accumulation and novel magnetotransport in nanoparticles//Nat. Mater. – 2005. – Vol. 4. – P. 57-61.
52. Fujii M., Kita T., Hayashi S., Yamamoto K. Current-transport properties of Ag-SiO₂ and Au-SiO₂ composite films: observation of single-electron

tunnelling and random telegraph signals//J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. – Vol. 9, № 41. – P. 8669-8677.

53. Miao G.-X., Mьnzenberger M., Moodera J.S. Tunneling path toward spintronics//Rep. Prog. Phys. – 2011. – Vol. 74, № 3. – P. 036501-1-036501-19.

LITERATURA

1. Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications//Rev. Mod. Phys. – 2004. – Vol. 76, №2. – P. 323-410.
2. Bratkovsky A.M. Spintronic effects in metallic, semiconductor, metal-oxide and metal-semiconductor heterostructures//Rep. Prog. Phys. – 2008. – Vol. 71, № 2. – P. 026502-1-026502-31.
3. Fert A. Proishozhdenie, razvitie i perspektivy spintroniki//Uspehi fiz. nauk. – 2008. – T. 178, № 12. – S. 1336-1348.
4. Tombros N., Jozsa C., Popinciuc M., Jonkman H.T., Van Wees B.J. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature//Nature. – 2007. – Vol. 448. – P. 571-574.
5. Karpan V.M., Khomyakov P.A., Starikov A.A., Giovannetti G., Zwierzycki M., Talanana M., Brocks G., Van Den Brink J., Kelly P.J. Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene//Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 78, № 19. – P. 195419-1-195419-11.
6. Dedkov Yu.S. Fonin M. Electronic and magnetic properties of the graphene-ferromagnet interface //New J. Phys. – 2010. – Vol. 12. – P. 125004-1-125004-22.
7. Hwang K. C. Recent progress in the preparation and application of carbon nanocapsules//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, № 37. – P. 374001-1-374001-13.
8. Maekawa S., Shinjo T. Spin dependent transport in magnetic nanostructures (Advances in condensed science series). – London and New York: Taylor and Francis, 2002. – 284 p.
9. Barnas J., Weymann I. Spin effects in single-electron tunneling//J. Phys: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20, № 42. – P. 423202-1-423202-36.
10. Jaegermann W., Klein A., Pettenkofer C. Electronic properties of van der Waals-epitaxy films and interfaces//Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures/Ed. Hughes H.P., Starnberg H.I. – 2002. – P. 317-402.
11. Kovács Gy.J., Bertóti I., Radnóczy G. X-ray photoelectron spectroscopic study of magnetron sputtered carbon-nickel composite films//Thin Sol. Films. – 2008. – Vol. 516, №21. – P. 7942-7946.
12. Ujvári T., Tóth A., Kovács Gy. J., Sáfrán G., Geszti O., Radnóczy G., Bertóti I. Composition, structure and mechanical property analysis of DC sputtered C-Ni and CN_x-Ni nanocomposite layers//Surf. Interface Anal. – 2004. – Vol. 36, № 8. – P. 760-764.
13. Abrasonis G., Scheinost A., Zhou S., Torres R., Gago R., Jiménez I., Kuepper K., Potzger K., Krause M., Kolitsch A., Měller W., Bartkowski S., Neumann M., Gareev R.R. X-ray spectroscopic and magnetic investigation of C:Ni nanocomposite films grown by ion beam cosputtering //J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112, №33. – P. 12628-12637.
14. Anton R. In situ transmission electron microscopy study of the growth of Ni nanoparticles on amorphous carbon and of the graphitization of the support in the presence of hydrogen//J. Mater. Res. – 2005. – Vol. 20, № 7. – P. 1837-1843.
15. Abrasonis G., Oates T.W.H., Kovács Gy.J., Grenzer J., Persson P.O.A., Heinig K.-H.H., Martinavičius A., Jeutteur N., Baetz C., Tucker M., Bilek M.M.M., Měller W. Nanoscale precipitation patterns in carbon-nickel nanocomposite thin films: Period and tilt control via ion energy and deposition angle//J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108, № 4. – P. 043503-1-043503-7.
16. Gorohov M.V., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Gurevich S.A. 'Elektrohidrodinamicheskoe dispergирование metallov s ispol'zovaniem 'elektronno-luchevogo nagreva//ZhTF. – 2008. – T. 78, № 9. – S. 46-51.
17. Siharulidze G.G. Mehanizm ionizacii v zhidko-metallicheskom ionnom istochnike. Istochnik dlya tugoplavkih metallov//ZhTF. – 1997. – T. 67, № 11. – S. 82-87.
18. Gorohov M.V., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Ankudinov A.V., Sitnikova A.A., Gurevich S.A. Poluchenie struktur iz amorfnyh metallicheskih nanochastic dispergировaniem metallicheskih kapel', nepreryvno zaryazhaemyh v potoke 'elektrov//ZhTF. – 2012. – T. 82, № 6. – S. 135-141.
19. Bahtinov A.P., Vodop'yanov V.N., Netyaga V.V., Kudrinskij Z.R., Litvin O.S. Morfologiya poverhnosti i 'elektricheskie svojstva gibridnyh struktur, sformirovannyh na osnove sloistogo poluprovodnika s nanorazmernymi segneto'elektricheskimi vklyucheniyami Au/Ni/<C>/n-Ga₂O₃/p-GaSe<KNO₃>//FTP. – 2012. – T. 46, № 3. – S. 356-368.
20. Bahtinov A., Vodop'yanov V., Kovalyuk Z., Netyaga V.V., Litvin O.S. 'Elektricheskie svojstva gibridnyh struktur (ferromagnitnyj metall)-(sloistyj

- poluprovodnik) Ni/*p*-GaSe//FTP. – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 180-193.
21. Dmitriev A.I., Vishnyak V.V., Lashkarev G.V., Karbovskij V.L., Kovalyuk Z.D., Bahtinov A.P. Issledovanie morfologii van-der-vaal'sovoj poverhnosti monokristalla InSe//FTT. – 2011. – Т. 53, № 3. – С. 579-589.
 22. Amini S., Garay J., Liu G., Balandin A.A., Abbaschian R. Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts//J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108, № 9. – P. 094321-1-094321-7.
 23. Bennemann K.H. Photoinduced phase transitions //J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – Vol. 23, № 7. – P. 073202-1-073202-16.
 24. Makarova T.L. Magnitnye svojstva uglerodnyh struktur//FTP.– 2004.– Т. 38, № 6. – С. 641-664.
 25. McGovern I.T., McGiff J.F., Hughes G.L., McKinley A., Williams R.H., Norman D. Soft X-ray photoemission spectroscopy of chemical reactivity at metal-GaSe interfaces//Vacuum. – 1983. – Vol. 33, № 10-12. – P. 607-612.
 26. Eddrief M., Wang Y., Etagens V.H., Mosca D.H., Maurice J.-L., George J.M., Fert A., Bourgonou S. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe(111) films on Si(111) substrate using a GaSe(001) template//Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 63, № 9. – P. 094428-1-094428-9.
 27. Iwakuro H., Tatsuyama S., Ichimura S. XPS and AES Studies on the Oxidation of Layered Semiconductor GaSe//Jpn. J. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 21, № 1. – P. 94-99.
 28. Belov A.I., Mihajlov A.N., Nikolichev D.E., Boryakov A., Sidorin A., Grachev A.P., Ershov A., Tetel'baum D.I. Formirovanie i "belaya" fotoluminescenciya nanoklasterov v plenkah SiO_x, implantirovannyh ionami ugleroda//FTP. – 2010. – Т. 44, № 11. – С. 1498-1503.
 29. Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R.St.C., McIntyre N.S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides//Surf. Sci. – 2006. – Vol. 600, № 9. – P. 1771-1779.
 30. Mamezaki O., Adachi H., Tomita S., Fujii M., Hayashi S. Thin films of carbon nanocapsules and onion-like graphitic particles prepared by the cosputtering method//Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39, № 12A. – P. 6680-6683.
 31. Banhart F., Charlier J.-C., Ajayan P.M. Dynamic behavior of nickel atoms in graphitic networks// Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 84, № 4. – P. 686-689.
 32. Yu Q., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y.P., Pei S.-S. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators//Appl. Phys. Lett. – 2008.– Vol. 93, № 11. – P. 113103-1-113103-3.
 33. King S., Crego-Calama M., Reinhoudt D. Self-assembling nanoparticles at surfaces and interfaces//Chem. Phys. Chem. – 2008. – Vol. 9, № 1. – P. 20-42.
 34. Koma A., Yoshimura K. Ultrasharp interfaces grown with Van der Waals epitaxy//Surf. Sci. – 1986. – Vol. 174, № 1-3. – P. 556-560.
 35. Hibino H., Kageshima H., Nagase M. Epitaxial few-layer graphene: towards single crystal growth //J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, № 37. – P. 374005-1-374005-14.
 36. Campos-Delgado J., Kim Y.A., Hayashi T., Morelos-Gymez A., Gofmann M., Muramatsu H., Endo M., Terrones H., Shull R.D., Dresselhaus M.S., Terrones M. Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation//Chem. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 469, № 1-3. – P. 177-182.
 37. Li J.-L., Kudin K.N., McAllister M.J., Prud'homme R.K., Aksay I.A., Car R. Oxygen-driven unzipping of graphitic materials//Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96, № 17. – P. 176101-1-176101-4.
 38. Bahtinov A.P., Kovalyuk Z.D., Sidor O.N., Katerinchuk V.N., Litvin O.S. Formirovanie nanobrazovaniy na poverhnosti sloistogo poluprovodnika InSe v processe termicheskogo okisleniya// FTT. – 2007. – Vol. 49, № 8. – P. 1497-1503.
 39. Bahtinov A.P., Vodop'yanov V.N., Slyn'ko E.I., Kovalyuk Z.D., Litvin O.S. Samoorganizaciya nanostruktur teluridov svinca i olova na Van-der-Vaal'sovoj poverhnosti selenida galliya (0001)// Pis'ma v ZhTF.– 2007. – Т. 33, № 2. – С. 80-88.
 40. Chang C.L., Engelhard M.H., Ramanathan S. Superior nanoscale passive oxide layers synthesized under photon irradiation for environmental protection//Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92, № 26. – P. 263103-1-263103-3.
 41. Petersen J., Mayr S.G. Dewetting of Ni and NiAg solid thin films and formation of nanowires on ripple patterned substrates//J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 103, № 2. – P. 023520-1-023520-8.
 42. Stannard A. Dewetting-mediated pattern formation in nanoparticle assemblies//J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – Vol. 23, № 8. – P. 083001-1-083001-19.
 43. Bahtinov A.P., Boledzyuk V.B., Kovalyuk Z.D., Kudrinskij Z.R., Litvin O.S., Shevchenko A.D. Magnitnye svojstva i morfologiya poverhnosti sloev kristallov In₂Se₃, interkalirovannyh kobal'tom//FTT. – 2013. – Т. 55, № 6. – С. 1063-1070.
 44. Worren T., Hansa K.H., Ljkgsgaard E., Besenbacher F., Stensgaard I. Copper clusters on Al₂O₃/NiAl(110) studied with STM//Surf. Sci. – 2001. – Vol. 477, № 1. – P. 8-16.

45. Lahiri J., Miller T.S., Ross A.J., Adamska L., Oleynik I.I., Batzill M. Graphene growth and stability at nickel surfaces//*New J. Phys.* – 2011. – Vol. 13, № 2. – P. 025001-1-025001-19.
46. Lahiri J., Batzill M. Graphene destruction by metal-carbide formation: An approach for patterning of metal-supported graphene//*Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97, № 2. – P. 023102-1-023102-3.
47. Sicot M., Bouvron S., Zander O., Rudiger U., Dedkov Yu.S., Fonin M. Nucleation and growth of nickel nanoclusters on graphene Moiré on Rh(111)//*Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96, № 9. – P. 093115-1-093115-3.
48. Fal'kovskij L.A. Issledovaniya poluprovodnikov s defektami metodom kombinacionnogo (ramanovskogo) rasseyaniya sveta//*UFN.* – 2004. – Т. 174, № 3. – S. 259-283.
49. Kuroda N., Ueno O., Nishino Y. Lattice-dynamical and photoelastic properties of GaSe under high pressures studied by Raman scattering and electronic susceptibility//*Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 35, № 8. – P. 3860-3870.
50. Balitskii O.A., Savchyn V.P., Yukhymchuk V.O. Raman investigation of InSe and GaSe single-crystals oxidation//*Semicond. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 17, № 2. – P. L1-L4.
51. Yakushiji K., Ernult F., Imamura H., Yamane K., Mitani S., Takanashi K., Takahashi S., Maekawa S., Fujimori H. Enhanced spin accumulation and novel magnetotransport in nanoparticles//*Nat. Mater.* – 2005. – Vol. 4. – P. 57-61.
52. Fujii M., Kita T., Hayashi S., Yamamoto K. Current-transport properties of Ag-SiO₂ and Au-SiO₂ composite films: observation of single-electron tunnelling and random telegraph signals//*J. Phys.: Condens. Matter.* – 1997. – Vol. 9, № 41. – P. 8669-8677.
53. Miao G.-X., Mӓnzenberger M., Moodera J.S. Tunneling path toward spintronics//*Rep. Prog. Phys.* – 2011. – Vol. 74, № 3. – P. 036501-1-036501-19.