

П.В. Галій¹, І.Р. Яровець¹, Т.М. Ненчук¹, П. Мазур², А. Ціжевський², О.Р. Дверій³

ОСОБЛИВОСТІ НІКЕЛЕВИХ НАНОСТРУКТУР, СФОРМОВАНИХ НА МІЖШАРОВИХ ПОВЕРХНЯХ СКОЛЮВАННЯ (0001) ІНТЕРКАЛАТІВ Ni_xInSe

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка

вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна, E-mail: galiy@electronics.lnu.edu.ua

² Institute of Experimental Physics, University of Wrocław

pl. Maxa Borna, 9, Wrocław, 50-204, Poland

³ Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного

вул. Героїв Майдану, 32, Львів, 79012, Україна

Наведено результати експериментального дослідження особливостей формування нікелевих наноструктур в інтеркалатах Ni_xInSe : топографії і кристалографії поверхні, а також електронно-енергетичної структури міжшарових поверхонь сколювання (ПС) (0001) шаруватих кристалів (ШК) $InSe$, термодинамічно рівноважно інтеркальованих нікелем (інтеркалатів $Ni_{3d}InSe$). Для досягнення мети використано метод скануючої тунельної мікроскопії та скануючої тунельної спектроскопії (СТМ/СТС), а також дифракції повільних електронів (ДПЕ). Встановлено, що нікель розміщується у міжшарових щілинах інтеркалатів Ni_xInSe і, відповідно, виявляється на міжшарових ПС (0001), формуючи наносистему $Ni_{3d}/InSe(Ni)(0001)$, та являє собою дрібнодисперсну фазу металевих кластерів нікелю на ПС (0001). Методом СТС та комп'ютерного аналізу вольт-амперних характеристик (ВАХ) наносистем $Ni_{3d}/InSe(Ni)(0001)$ оцінені концентрації металевих кластерів нікелю на ПС (0001) в інтеркалатах $Ni_{0.75}InSe$, які становлять 0.8–1.25 %.

Ключові слова: інтеркалатні шаруваті системи, міжшарові поверхні сколювання (0001) Ni_xInSe , топографія і кристалографія поверхні, структурно-фазові дослідження

ВСТУП

Гібридні структури $InSe(Ni)$, отримані на основі шаруватих кристалів (ШК) $InSe$ (рис. 1 а, б), які ще називають інтеркалати $Ni_{3d}InSe$, є новими матеріалами і мали б являти собою систему “пласких” наноструктур, сформованих магнітними домішками 3d-атомів нікелю, розміщених у ван-дер-ваальсових щілинах шаруватого напівпровідникового кристала $InSe$ (рис. 1 б) [1].

Технологія термодинамічно-рівноважного інтеркалювання ШК $InSe$ у процесі їх росту методом Бріджмена-Стокбаргера у вакуумованих кварцових ампулах з наступними термічними обробками отриманих кристалів $Ni_{3d}InSe$, а також структурні і елементно-фазові дослідження одержаних інтеркалатів і їх поверхонь сколювання (ПС) (0001) дозволяють нам стверджувати про розміщення магнітного інтеркалянта Ni_{3d} лише у ван-дер-ваальсових щілинах, однак, для обмежених концентрацій нікелю [1]. Черговість магнітних нанопрошарків з чотирма діатомними шарами Se-In, In-Se напівпровідникового сендвіча $InSe$

дозволяє уникати коагуляції цих нанопрошарків вздовж вісі анізотропії с ШК (рис. 1 а). Однак існує можливість коагуляції магнітних атомів інтеркалянта у самій щілині ван-дер-ваальса з утворенням кластерів та їх поява на (ПС) (0001) ШК $InSe$.

Попередніми нашими дослідженнями, з використанням X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС), наведеними в роботах [1, 2], встановлено інтенсивні піки хімічних елементів основних фаз $InSe$ – дублетні піки селену $Se3d_{5/2+3/2}$ і індію $In3d_{3/2+5/2}$ та інтеркалюючої домішки нікелю $Ni2p_{3/2}$ для інтеркалатів. Як показало розкладання “реперних” піків нікелю $Ni2p_{3/2}$ та аналіз дублетних піків селену $Se3d_{5/2+3/2}$, індію $In3d_{3/2+5/2}$, нікель, який перебуває у міжшарових щілинах інтеркалатів і, відповідно, на міжшарових ПС (0001), не взаємодіє зі селеном, індієм, відсутній взаємодії з киснем та вуглецем при одержанні ПС (0001) *ex situ*, і являє собою здебільшого дрібнодисперсну фазу металевих кластерів нікелю у міжшарових щілинах Ni_xInSe . Там же розраховано, використовуючи методику кількісної ХФЕС, методом чистих

стандартів, відносні атомні концентрації хімічних елементів на ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe . Встановлено, що для ШК із різною дискретною концентрацією нікелю у вихідних синтезованих сплавах $InSe + x$ ат. % Ni ($x = 0; 0.5; 0.75; 1.0; 2.0; 10.0$ ат. %) і вирощених із них ШК $InSe(Ni)$ та підданих термодинамічно-рівноважному інтеркалюванню, максимальна концентрація нікелю на ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe становила до 7.67 ат. % і спостерігається при $x = 0.75$ ат. % нікелю у сплавах, що й підтверджує його випадання у міжшарові щілини при інтеркалюванні. Розміри міжшарової щілини ШК $InSe$ та діаметр атомів нікелю це цілком дозволяють [1, 2] (див. рис. 1 а, б).

Метою цієї нашої роботи було провести прямі, детальні дослідження кристалографії та наноструктури міжшарових (ПС) (0001) інтеркалатів $Ni_{3d}InSe$ методами дифракції повільних електронів (ДПЕ) та скануючої тунельної мікроскопії/спектроскопії (СТМ/СТС). Такі дослідження повинні дати відповідь про субнанометрові фази нікелю та його кількості, одержані іншими методами – методами СТМ/СТС поверхні, які дають інформацію про атомний поверхневий шар і його фазовий стан на міжшарових ПС, на відміну від методу ХФЕС, глибина елементно-фазового аналізу якого становить 10–20 Å [3]. Таким чином, ці дослідження дадуть інформацію про якість одержуваних гібридних структур $Ni_{3d}InSe$ у цілому і перспективність застосування їх інтеркалювання нікелем у процесі росту з подальшою термообробкою (термодинамічно рівноважним методом). Це важливо, зваживши на те, що технологія електрохімічного інтеркалювання з прикладанням сильного електричного поля і руху інтеркалюючих електронно-поляризованих атомів нікелю у міжшаровій щілині інтеркалату є більш складною.

Інтеркаляційне формування нано-гетеросистем [4–6] має ряд переваг перед іншими методами подолання коагуляційних процесів, з метою створення матеріалів для спінтроники [5, 7], нанофотоники [8], у яких напівпровідникові шари чергуються з прошарками інших речовин, що можуть мати іншу природу. Ця технологія на сьогодні забезпечує формування на атомному рівні наноструктур функціональної мікро-

електроніки [5] і дослідження інтеркалатів $Me_{3d}InSe$, перебуває під постійною увагою дослідників [9–11].

ОБ’ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ

Кристали інтеркалатів $Ni_{3d}InSe$ з різними вихідними дискретними атомними концентраціями нікелю одержувались наступним чином. Синтез сполук Ni_xInSe ($x = 0; 0.5; 0.75; 1.0; 2.0$ ат. % Ni), з яких вирощувались ШК $InSe(Ni)$, проводився безпосереднім синтезом сплаву вихідних компонент (In, Se, Ni) у кварцових ампулах, вакуумованих до тиску залишкових газів 10^{-3} Тор. З метою гомогенізації сплаву використовувалось вібраційне перемішування. Як вихідні компоненти брались речовини марки “ОСЧ”. Синтез проводився впродовж трьох діб при температурі не вище 960 К, щоб запобігти утворенню сполук селенідів нікелю. Із синтезованих сплавів $InSe + x$ ат. % Ni ($x \leq 2.0$ %) методом Бріджмена-Стокбаргера [6, 10] вирощувались у кварцових вакуумованих ампулах монокристали шаруватих інтеркалатів Ni_xInSe . Для рівномірного розподілу домішки Ni в шаруватому монокристали і прискорення процесу випадання її у міжшарові щілини (термодинамічно-рівноважне інтеркалювання нікелем) (рис. 1 а, б), вирощені ШК були термооброблені у вакуумованих кварцових ампулах при 870 К протягом 60 год [10].

Для дослідження структури і фазового складу отриманих монокристалів шаруватих інтеркалатів Ni_xInSe був проведений їх Х-променевий структурний та фазовий аналіз із застосуванням дифрактометра ДРОН-4-07 (CuK_α Х-випромінювання) [1, 2]. Дифрактограми чистого вихідного ШК $InSe$ ($x = 0$, чистий) та інтеркалату Ni_xInSe ($x \neq 0$) індексуються в тригональній сингонії (ромбодрична структура, γ -політип), просторова група $R3m$ (C_{3V}^5) (рис. 1 а, б). Х-променевий фазовий аналіз, як інтегральний метод дослідження об’єму, показав, що отриманий інтеркалат Ni_xInSe є гомогенним. Фаз заміщення сполук селенідів нікелю, а також вільного нікелю не було [1, 6]. Відсутність Х-дифракційних максимумів, які відповідають металічному нікелю, також підтверджує інтегральну гомогенність

отриманого кристалічного інтеркалату Ni_xInSe . Хоча, як показали наші подальші дослідження міжшарових ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe , у субнано- та наномасштабі ситуація є дещо іншою. Результати цих досліджень, отримані відповідними поверхнево-чутливими методами СТМ/СТС та ДПЕ, будуть наведені нижче.

Для отримання ПС (0001) ШК γ -InSe інтеркальованих нікелем, зразки інтеркалатів Ni_xInSe спеціальної форми (п'єдестал) розміром $3 \times 6 \times 4$ мм³ сколювались при 295 К сталеву голкою як на повітрі, так і у надвисокому

вакуумі (НВВ) 2×10^{-10} Тор. З поміж основних мікроскопічних характеристик поверхні, окрім кристалографії, топографії та електронно-енергетичної структури, є її елементно-фазовий склад. У нашому випадку, при дослідженні міжшарових ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe , основним завданням було з'ясування питання щодо наявності чи відсутності $3d$ -атомів Ni і у якій фазі (дисперсній "кластерній" чи повністю сформованій фазі металів) та у яких кількостях вони знаходяться на міжшарових ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe .

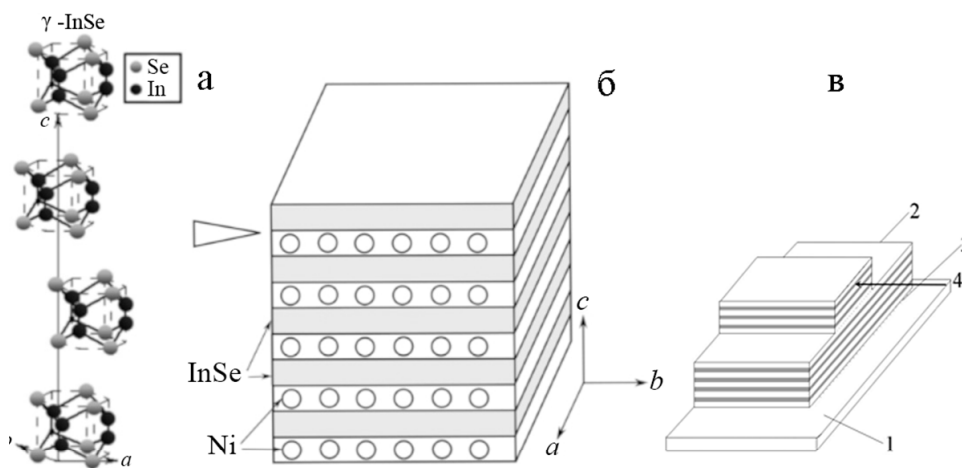


Рис. 1. Структура шаруватого кристалу (ШК) γ -InSe (а) та схематичне зображення гібридної структури (інтеркалату) Ni_xInSe (б) та форми зразків (в).

а) Кристалічна структура ШК γ -InSe. Сталі кристалічної ґратки [12]: $a = b = 4.002$ Å, $c = 24.946$ Å.

(Просторова група $R3m$ (C_{3V}^5)). б) Схематичне представлення гібридної структури Ni_xInSe , в якій атоми нікелю розміщені у міжшарових щілинах ШК (між ковалентно зв'язаними у напівпровідникові шари атомами InSe). Трикутник у лівій верхній частині рисунка вказує напрям сколювання з одержанням ПС (0001) Ni_xInSe . в) Геометрична форма зразка інтеркалату Ni_xInSe , що придатний для багаторазового сколювання *ex/in situ*: 1 – стандартна електропровідна пластинка з нержавіючої сталі (сателіт), для закріплення зразка електропровідним клеєм або двостороннім скотчем і транспортування (розміщення) його у надвисоковакуумну (НВВ) камеру, 2 – зразок у формі "п'єдестала" для багаторазового сколювання, 3 – клей або ж двосторонній скотч для фіксації зразка, 4 – сталева голка для сколювання. Стрілка вказує напрям сколювання

Тому в роботі наведені результати експериментального дослідження ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe , одержані методами ДПЕ, а також СТМ/СТС. Крім того, застосуванням у методі СТС точкових та локальних вольт-амперних характеристик (ВАХ) тунельного контакту вольфрамово (W) металеве вістря (W-вістря) – ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe та їх статистична обробка, дозволила зробити висновок про присутність кластерів нікелю на ПС (0001) та оцінити його кількості.

ТОПОГРАФІЯ ТА КРИСТАЛОГРАФІЯ ПС (0001) ІНТЕРКАЛАТІВ Ni_xInSe

Топографія ПС (0001) одержаних *ex situ* шляхом сколюванням ШК інтеркалатів Ni_xInSe досліджувалась методом СТМ, а атомна структура і кристалографія – методом ДПЕ на відбивання.

Експерименти з СТМ/СТС проводились на установці "Omicron NanoTechnology STM/AFM System" (Germany), у конструкції якої є електропровідне вольфрамове вістря діаметром 500 мкм з радіусом заокруглення 5–10 нм.

СТМ-дослідження топографії ПС (0001) інтеркальованих $\text{InSe}(\text{Ni})$ кристалів проводились в умовах НВВ (2×10^{-10} Тор) при 295 К у режимі постійного струму тунелювання. Для обробки даних СТМ-досліджень використано спеціальне програмне забезпечення WSxM v.4.0, розроблене Nanotec Electronica, Іспанія (<http://www.nanotec.es>).

Експерименти з ДПЕ проводились з використанням вакуумного модуля EtLEED 100 (Оже-електронної спектроскопії (ОЕС) та ДПЕ), виробництва SPECS Surface Nano Analysis, зібраного на несучому фланці, що приєднується до НВВ камери (<http://www.specs.de>), вакуум у якій становив $(2-6) \times 10^{-10}$ Тор. Використана у ДПЕ електронна гармата з катодом із монокристала LaB_6 забезпечувала силу струму променя діаметром до 0.1–1 мм у площині ПС (0001) зразка, до 1 мкА при напрузі прискорення до 200 В, яка є достатньою для одержання яскравих дифракційних рефлексів.

Використовуючи методи СТМ/СТС, ДПЕ, можна дізнатися як про двовимірні структури та їх параметри на ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe , а також їхню можливу реконструкцію, так і про сформованих на них наноструктур з атомів інтеркалюючого нікелю. Електронно-енергетична структура ПС чистих $\gamma\text{-InSe}$ та інтеркалатів Ni_xInSe досліджувалась методом СТС. Крім того, у нашій роботі запропоноване використання СТМ/СТС для відносної кількісної оцінки атомів нікелю у дрібнодисперсній фазі металевих кластерів на ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe .

Кристалографія ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe . Дослідження ДПЕ починалися через ~60 хв після сколювання *ex situ*, оскільки ПС (0001) InSe мають слабку адсорбційну активність до газів атмосфери, та проводилися у НВВ камері при $P = 6 \times 10^{-10}$ Тор та 295 К. Зразки InSe і Ni_xInSe перед початком досліджень короткотривало прогрівалися у НВВ камері до 200 °С з метою очищення ПС (0001) від адсорбованих газів. Для візуалізації ДПЕ-картин використовувався люмінесцентний екран та їх запис цифровою відеокамерою, спряженою, для обробки зображень, з персональним комп'ютером. Для обробки ДПЕ-даних використано спеціальне програмне забезпечення SAFIRE Diffraction Image Acquisition and Processing System for

LEED and RHEED v.15.5.15, розроблене SPECS Surface Nano Analysis GmbH.

Зображення ДПЕ на відбивання ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe подані на рис. 2. ДПЕ-картинки ПС (0001) Ni_xInSe , отримані при енергії бомбардуючих електронів в діапазоні $E = 10-200$ еВ, вказують на ромбоєдричну поверхневу атомну структуру і свідчать про досконалість структури ПС (0001) Ni_xInSe у мінімальних областях когерентності дифрагованого електронного променя $\sim 0.1-1$ мкм [3].

На ДПЕ картинах ПС (0001) Ni_xInSe спостерігаються чіткі рефлекси 1-го, 2-го та 3-го порядків, що не завжди легко спостерігались для ДПЕ картин ПС (0001) чистого InSe . Це пов'язано з вищою поверхневою провідністю зразків Ni_xInSe , на поверхні яких присутні кластери нікелю. Для чистого, неінтеркальованого InSe , як підтверджують результати СТМ/СТС, відсутня додаткова домішкова стрибкова провідність по “станах Мотта”, тому їх поверхня при опроміненні електронною гарматою ДПЕ-модуля заряджається, що приводить до розмиття ДПЕ картин ПС (0001) чистого InSe .

Зміна енергії низькоенергетичних електронів, які бомбардують поверхню, а отже, зміна довжини електронної хвилі де Бройля і умов дифракції та появи інтерференційних рефлексів, приводить до зміни відстаней між дифракційними рефлексами і їх яскравості (рис. 2 а та рис. 2 б).

Розрахунок сталих двовимірних ґраток a , b InSe та нікелю на ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe за результатами ДПЕ проводився за формулою ((1) ліворуч), з врахуванням геометрії ДПЕ експерименту

$$a = \frac{2\pi}{\sin \theta (0,5123\sqrt{E})} n, \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \quad (1)$$

де: E - енергія падаючих електронів у еВ; θ - кут розсіяних електронів, які дають дифракційно-інтерференційні рефлекси на люмінесцентному екрані; n - порядок дифракційних рефлексів на ДПЕ-картинці ((1) ліворуч); λ - довжина електронної хвилі де Бройля, h - стала Планка, m - маса електрона, ((1) праворуч).

Необхідно нагадати, що при збільшенні енергії падаючих на ПС (0001) електронів кут розсіяння θ електронів зменшується, тобто на ДПЕ-картинах, одержаних в діапазоні енергій

10–200 еВ, при збільшенні енергії падаючих електронів, спостерігається зменшення відстаней між рефлексами (рух рефлексів до центру ДПЕ-картинки) із збільшенням числа видимих дифракційних рефлексів – поява у

полі зору люмінесцентного екрану дифракційних рефлексів вищих порядків (2-го та 3-го), без зміни симетрії розташування дифракційних рефлексів.



Рис. 2. Зображення ДПЕ ПС (0001) Ni_xInSe при різних енергіях: *a* – 50 еВ, *б* – 75 еВ, *в* – 184.5 еВ. *a* – стрілками позначено вектори оберненої поверхневої ґратки $InSe$ (0001); *б* – також $InSe$ (0001); *в* – кружечками обведені рефлекси фази металевих частинок Ni , разом з “проіндексованими” рефлексами ПС (0001) $InSe$ третього порядку

Теоретична модель для розрахунку сталих поверхневої ґратки за ДПЕ-картинками була запропонована у роботі [13], а її адекватність підтверджена у наших працях [14–16], у яких проведена оцінка сталих двовимірної ґратки ПС (100) ШК In_4Se_3 за результатами ДПЕ.

Вказані вище умови дозволили спостерігати двовимірну структурну фазу кристалічного нікелю на міжшаровій ПС (0001) Ni_xInSe (рис. 2 *в*). Ці рефлекси обведені кружечками. Не всі рефлекси зі структурою “квадрата” спостерігаються на люмінесцентному екрані, оскільки важко забезпечити умови когерентності для інтерференції дифрагованих електронних хвиль де Бройля. При сколюванні ШК $InSe$ спостерігаються деформації та обриви окремих елементарних шарів ШК з можливою зміною γ -політипу шару на β -політип, що спостерігалось нами у роботі [17].

Із зростанням енергії бомбардуючих електронів спостерігається зменшення інтенсивності дифракційних рефлексів, що немов би є вершинами одного із “трикутників” у просторі оберненої поверхневої ґратки (хвильових векторів) із одночасним збереженням/посиленням інтенсивності для рефлексів, що утворюють інший “трикутник” (рис. 2 *а*).

Ці результати, як і частково наведені у нашій праці [18] підтверджують, що кристали

$InSe$ характеризуються шаруватою структурою у вигляді “сендвічів”, в яких два внутрішні шари атомів In знаходяться між двома зовнішніми шарами атомів Se , орієнтація цих чотирьох підшарів перпендикулярна осі c (рис. 1 *а* та рис. 3 (ліворуч)). Зв’язки всередині “сендвіча” – ковалентні і набагато сильніші за ван-дер-ваальсівські зв’язки між сусідніми “сендвічами”, і саме тому такі ШК, як $InSe$ та його інтеркалати Ni_xInSe , легко сколюються вздовж зовнішньої площини “сендвіча”, яка і представляла в наших експериментах поверхню вказаної орієнтації – (0001) [19].

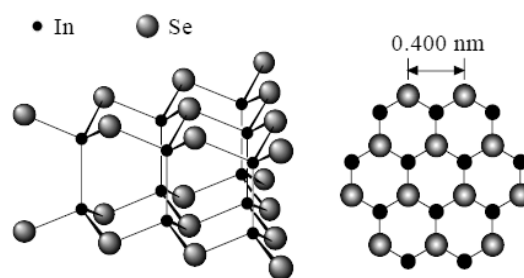


Рис. 3. Фрагмент структури кристала $\gamma-InSe$ (ліворуч) та вигляд зверху ПС (0001) $InSe$ (праворуч) [20]

На ДПЕ картинах, наведених на рис. 2, спостерігаються дифракційно-інтерференційні рефлекси (1-го, 2-го та 3-го порядків), характерні для гексагональної структури (ПС (0001) ШК $InSe$ у широкому інтервалі

енергій падаючих електронів (30–67 еВ). Після короткочасних (до 10 хв) дискретних прогрівів зразка при 160, 200 та 250 °С, діапазон спостереження вищевказаних рефлексів зріс до енергій бомбардуючих електронів у 73 еВ. Крім дифракційно-інтерференційних рефлексів, що є вузлами гексагону, на ДПЕ картинах спостерігаються, у вузькому інтервалі енергій електронів (38–40 еВ), рефлекси квадратної гранецентрованої структури, причому на зразках, підданих прогріву, ці рефлекси стають більш чіткими, що є результатом впорядкування нанодисперсної фази металевих кластерів нікелю на міжшаровій ПС (0001) Ni_xInSe (рис. 2 в). Ці рефлекси низької інтенсивності, що розміщуються у формі квадрата, відповідають поверхні (100) Ni, який має гранецентровану кубічну ґратку зі сталою 3.52 Å.

Низька інтенсивність дифракційно-інтерференційних рефлексів нікелевих впорядкованих нанодисперсних структур на ПС (0001) Ni_xInSe , у порівнянні з інтенсивністю рефлексів гексагональної структури ПС (0001) InSe, обумовлена їх малою концентрацією на ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe – менше 7.67 ат. % згідно результатів ХФЕС [1, 2]. Це вказує на те, що на ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe кількість структурно впорядкованих, розсіюючих електронні хвилі де-Бройля, атомів нікелю мінімум на 1–2 порядки є меншою (10^{11} – 10^{12} см⁻²) у порівнянні з концентрацією атомів In-Se – 10^{13} – 10^{14} см⁻².

Значення сталих двовимірної ґратки, яка у площині ПС (0001) InSe має ромбічну структуру, відповідно до кристалографії InSe (об’ємна ромбоєдрична ґратка [12, 21, 22]) дорівнюють $a = b = 4.0$ Å і відповідають значенням, які характерні для об’єму кристала InSe, що дозволяє входження атомів нікелю у міжшарову щілину. Зображення розміщення атомів у двовимірній ґратці InSe та відстані, які відповідають сталим ґратки, наведено на рис. 3 (праворуч).

Отже, кристалічна структура ШК InSe, де відстань між шарами становить 3.08 Å [23], дозволяє припустити, що нікель формує фазу при входженні у міжшарову щілину при інтеркаляції – Ni_xInSe . Додаткові рефлекси на ДПЕ картинах ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe , що відповідають двовимірній фазі металічного нікелю на міжшаровій ПС (0001), добре спостерігаються при енергії бомбардуючих

електронів $E \sim 170$ – 200 еВ і наведені вперше у нашій праці [18]. Оцінки сталих двовимірної ґратки для Ni на міжшаровій ПС (0001), за картинами ДПЕ становлять $a = 3.4$ – 3.5 Å. Нагадаємо, що кристалічний металічний нікель має кубічну ґратку зі сталими $a = 3.52$ Å. Вищенаведені міркування щодо упорядкування кластерів нікелю у двовимірну металічну фазу на ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe підтверджують також результати СТМ/СТС досліджень, наведені нижче.

Топографія та шорсткість ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe . Дослідження топографії ПС (0001) інтеркальованого нікелем ШК InSe проведено методом СТМ, а електронно-енергетичної структури та густини електронних поверхневих станів – скануючої тунельної спектроскопії (СТС).

Результати СТМ ПС (0001) InSe(Ni) (рис. 4 а, б) вказують на структуру поверхні ШК Ni_xInSe , яка вкрита кластерами нікелю у формі наномаштабних “плям”. Застосування процедури програмного 2D FFT (Fast Fourier Transform) – двовимірного швидкого Фур’є фільтрування до цих кластерів, з метою виявлення періодичностей на зображенні (рис. 4 б), що є збільшеним фрагментом із зображення (а), взятого з його лівого верхнього кута з розміром 7.3×8.1 нм², демонструє структуру з періодом, наближеним до 3.4–3.5 Å (рис. 4 в, г). Ці періодичності отримані вздовж (в) і впоперек (г) двох відповідних профілів між маркерами на зображенні (б) (для кращого спостереження взято 10 періодичностей). Одержані сталі ґратки 3.4–3.5 Å, які є характерними для поверхневої ґратки металічного нікелю, що знаходиться на ПС (0001) Ni_xInSe .

Для кращого розуміння рис. 4 вкажемо, що періодичні відстані вздовж профілю (в) і профілю (г) на рис. 4, з метою кращої візуалізації, взяті, у обох випадках, для десяти періодичностей – тобто, десяти постійних ґратки $10 \times a$ – зображених періодичностей (див. профілі). Виміряні відстані записані між маркерами і для рис. 4 в відстань $10 \times a = 3.41$ нм, а для рис. 4 г – 3.48 нм і у обох випадках добре співпадають з розмірами сталої двовимірної ґратки нікелю у міжшаровій щілині інтеркалату Ni_xInSe тобто на його ПС (0001). Ці значення сталих квадратної двовимірної ґратки $a = 3.41$ Å та 3.48 Å на

ПС (0001) інтеркалату Ni_xInSe задовільно відповідають сталим кубічної ґратки металевого нікелю, яка дорівнює 3.52 \AA . Одержане і є

підставою вважати, що нікель на ПС(0001) є у вигляді дрібнодисперсної (не суцільної) металічної фази кластерів.

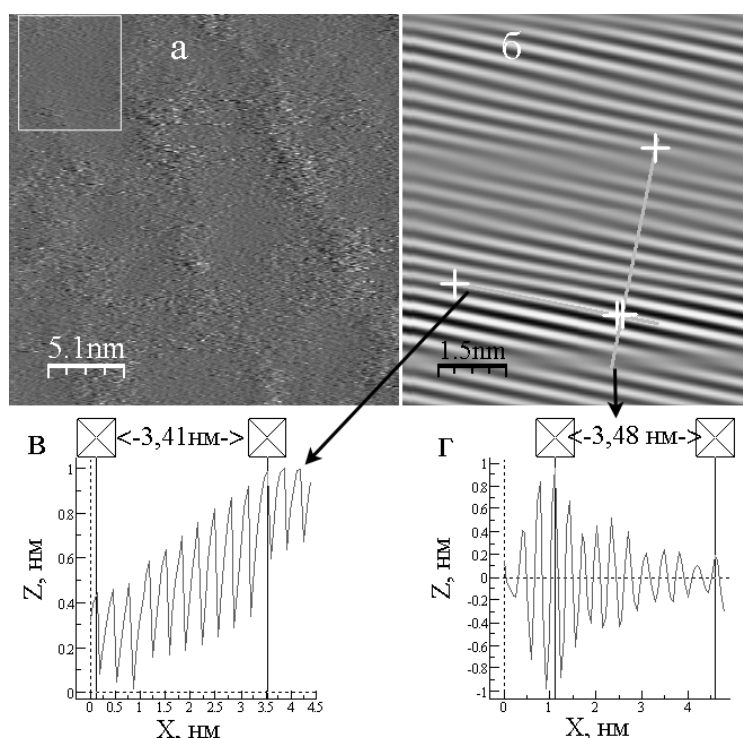


Рис. 4. Результати СТМ дослідження ПС (0001) ШК InSe, інтеркальованого нікелем. *а* – Двовимірне (2D) зображення області ПС розміром $26 \times 26 \text{ nm}^2$, отримане при напрузі зміщення 4.6 В та $I_t = 103 \text{ пА}$. *б* – 2D фільтроване зображення, отримане з використанням швидкого перетворення Фур'є (2D FFT), збільшеного фрагменту із зображення (*а*), взятого з лівого верхнього кута розміром $7.3 \times 8.1 \text{ nm}^2$. *в* – і *г* – Відповідні топографічні профілі, отримані вздовж і впоперек періодичностей на зображенні (*б*). Визначені відстані за цими профілями наведені для 10 періодів. Виявлені періодичності характеризуються розмірами $\cong 3.5 \text{ nm}$, які добре корелюють зі сталими кубічної ґратки нікелю, як її квадратної основи $3.5 \times 3.5 \text{ \AA}^2$ на площині сколювання (0001) ШК Ni_xInSe

З аналізу топографічних СТМ зображень ПС (0001) Ni_xInSe однозначно впливає висновок щодо складної “неплюскої” морфології ПС у наномасштабі (рис. 4 *в, г*). Зрозуміло, що це, швидше за все, є результатом процесу сколювання, з появою незначних деформацій на ПС (0001) вздовж між-площинних щілин (рис. 4 *в*) в яких у результаті інтеркаляції опиняється Ni. Як свідчить результат програмного 2D FFT фільтрування вибраних візуально гладеньких областей СТМ-зображень, нікель утворює власну фазу з періодом ґратки у площині сколювання близько 3.5 \AA , що разом з результатами ДПЕ досліджень дає право стверджувати, що на нанорівні дійсно спостерігається фаза нікелю, яка характеризується когерентністю, незважаючи на її дисперсність.

Для кращого розуміння складної морфології поверхневого шару на атомному рівні, що утворюється у результаті сколювання, зокрема, можливості оцінки товщини цього шару, що дозволяло б оцінити кількість моношарів нікелю, що входить у міжшарову площину у процесі інтеркаляції, проведено аналіз амплітудних або ж висотних параметрів СТМ зображень.

Оскільки амплітудні параметри є найбільш важливими для характеристики топографії або рельєфу поверхні з перепадом висот на ній. Кількісний опис таких параметрів у рамках експериментально отриманої топографічної матричної структури можливий як за допомогою аналізу індивідуальних, так званих двовимірних профілів (2D), так і узагальнення по багатьох профілях, поширюючи аналіз на

майданчики, вибрані на зображенні, тривимірний аналіз (3D).

На рис. 5 наведені результати аналізу висотних параметрів, отриманих для СТМ зображення області поверхні розміром $52 \times 52 \text{ nm}^2$ та напрузі зміщення 4.6 V і струмі тунелювання $I_t = 103 \text{ pA}$. Типовим прикладом 3D аналізу є аналіз шорсткості поверхні з побудовою гістограми розподілу пікселів зображення по висоті.

Проведений такий аналіз для візуально гладенької області, яка виділена прямокутником на рис. 5 а і у збільшеному масштабі наведена на рис. 5 в. Гістограма розподілу висот для неї наведена на рис. 5 г і, як видно з рис. 4, такі візуально гладенькі області у результаті 2D FFT фільтрації виявляють періодичну структуру, притаманну поверхневій ґратці нікелю.

Гістограма висот являє собою розподіл кількості пікселів по z -компоненті СТМ зоб-

раження, значення висоти яких вкладається у відповідний з інтервалів висот (амплітуда z -компоненти для зображення ділиться на довільну кількість інтервалів у досліджуваному зображенні, на рис. 5 – 100 інтервалів). З рис. 5 г можна оцінити усереднену висоту досліджуваної області ПС як близьку до нуля, однак характерно, що розкид висот для неї є близьким до 2.5 \AA . Така величина є близькою до із подвійного атомного радіуса атомів нікелю, тобто підтверджується наявність принаймні більше моношару нікелю на вибраній для аналізу ділянці, яка утворилася у результаті сколювання Ni_xInSe . Величина середньоквадратичної шорсткості є відносно невеликою і становить 0.32 . Подібні значення для величини розподілу висот і середньоквадратичної шорсткості характерні і для інших візуально гладеньких ділянок на СТМ зображенні ПС (0001) Ni_xInSe .

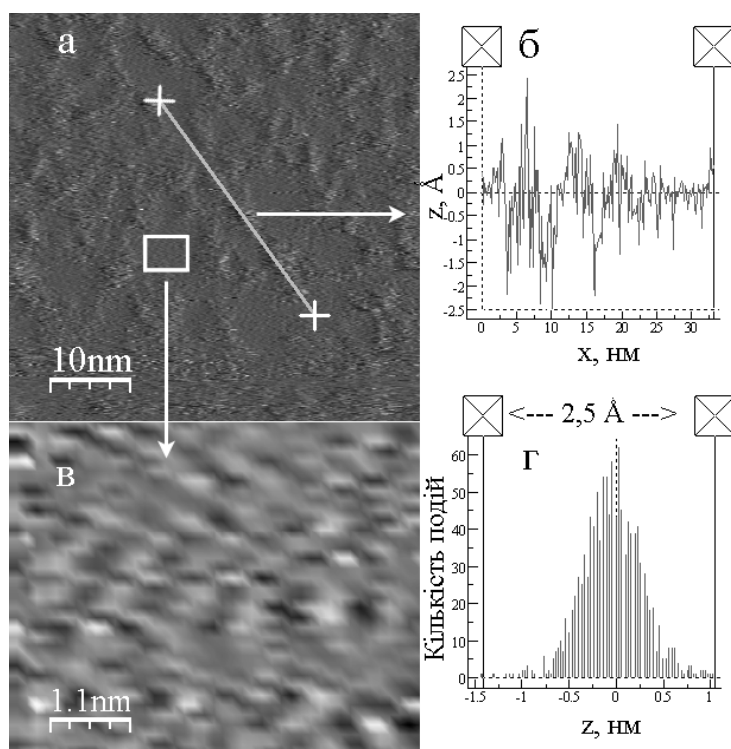


Рис. 5. Результати аналізу розподілу висотних параметрів для СТМ зображення поверхні сколювання (0001) ШК InSe інтеркальованого нікелем. а – 2D зображення області розміром $52 \times 52 \text{ nm}^2$, отримане при напрузі зміщення 4.6 V і струмі тунелювання 103 pA ; б – 2D топографічний профіль, отриманий вздовж лінії, проведеної на зображенні (а). в – Збільшений фрагмент розміром $5.6 \times 4.5 \text{ nm}^2$ прямокутної області виділеної на зображенні (а). г – Гістограма розподілу висот пікселів зображення наведеного на рис. 5 в

На рис. 5 б представлено 2D топографічний профіль вздовж лінії, проведеної на рис. 5 а, для якого відхилення від усередненого значення висоти не перевищує величини, що відповідає подвійному атомному радіусу для атомів нікелю – близько 5 Å. З цією метою профіль проведено таким чином, щоб він включав у себе як візуально пласкі, так і дуже неоднорідні області на ПС (0001) інтеркалату Ni_xInSe . Середньоквадратична шорсткість для останніх є принаймні вдвічі більшою, ніж для візуально гладеньких областей.

Оскільки, СТМ зображення отримані у режимі постійного струму тунелювання при додатній напрузі зміщення, коли електрони тунелюють у напрямку вістря → ПС (0001) зразка, то мінімуми на топографічному профілі, найбільш ймовірно, обумовлені відсутністю або відносно малою кількістю нікелю на даній ділянці поверхні. Таким чином, з аналізу індивідуального 2D топографічного профілю, проведеного через області з видимими неоднорідностями на СТМ зображенні, які представляють місця, де поверхневий шар нікелю є надзвичайно дефектним (темні місця на рис. 5 в) і неоднорідним, очевидно, внаслідок процедури сколювання, можливо також підтвердити оцінку товщини поверхневого шару, яка є більшою (до 5 Å), або ж на рівні моношару атомів нікелю (2.5 Å).

Отже, результати СТМ ПС (0001) інтеркалату Ni_xInSe також підтверджують розміщення нікелю у міжшаровій щілині сколювання з реалізацією взаємодій атомів нікелю та формування власної двовимірної дисперсної фази металічного нікелю на ПС (0001) Ni_xInSe .

ЕЛЕКТРОННО-ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТА ОЦІНКА КОНЦЕНТРАЦІЙ НІКЕЛЮ У МЕТАЛЕВИХ КЛАСТЕРАХ НА ПС (0001) ІНТЕРКАЛАТИВ Ni_xInSe

Оскільки ШК InSe та їх інтеркалати Ni_xInSe легко сколюються вздовж міжшарових ван-дер-ваальсових щілин, то утворюються ПС (0001), дослідження яких методом СТС дозволяють отримати інформацію щодо особливостей локалізації металічного інтеркалату на ПС (0001) та оцінити його концентрацію у субнаномаштабі. Для СТС досліджень використано режим Current-Imaging Tunneling Spectroscopy (CITS), тобто спектроскопії, яка забезпечує запис $I-U$ -кривих – вольт-амперних

характеристик (ВАХ) для масиву пікселів топографічного (СТМ) зображення (рис. 6 а, б). На рис. 6 а, б наведені майже ідеальні ВАХ для тунельних точкових контактів: металеве W-вістря – металічний нікель на ПС (0001) (ліворуч) та W-вістря – напівпровідникова InSe ПС (0001) (праворуч).

Використання кривих ВАХ дозволяє оцінити локальну електронно-енергетичну структуру поверхні, оскільки залежність dI_t/dU є функцією від напруги зміщення U вістря – ПС (0001) – ($dI_t(U)/dU=f(U)$), пропорційною до локальної густини поверхневих електронних станів (ЛППЕС) $N_s(E)$. CITS-режим також поєднує аналіз методом СТС із побудовою відповідних СТМ зображень.

Для обробки даних СТМ, отриманих з використанням скануючого зондового мікроскопа (СЗМ) “Omicron NanoTechnology STM/AFM System”, використовують, як правило, такі вільні програмні продукти: Gwyddion та WSxM [26, 27]. Gwyddion є модульною програмою для візуалізації і аналізу даних. В першу чергу вона призначена для аналізу топографії поверхонь і підтримує безліч форматів даних СЗМ (STM/AFM). Однак, вона не має функціональності для аналізу спектрів СТС. Програма WSxM пізніших версій дозволяє обробку даних СТС і використана нами при дослідженні СТС-спектрів наногетеросистем метал-напівпровідник на ПС (0001) Ni_xInSe , а саме, для зчитування і конвертації інформації з вихідного двійкового коду у зручний для дослідника формат даних.

Застосування СТС для одержання електронно-енергетичної структури ПС (0001) інтеркалату Ni_xInSe та аналізу густини електронних станів на ПС (0001) підтвердило присутність нікелю на ПС (0001) інтеркалату Ni_xInSe у слабкозв'язаному з InSe стани (рис. 6 в).

Залежність диференціалів струму тунелювання $dI_t(U)/dU \propto (dI/dU)/(I/U)$ як функція напруги зміщення U є функцією енергії ($eU = E$), пропорційною ЛППЕС $N_s(E)$ на ПС (0001) ШК або його інтеркалату [1, 24] і, відповідно,

$$dI_t(U)/dU \propto N_s(E). \quad (2)$$

Криві 1 і 2, що наведені на (рис. 6 в), характерні для різних точок, вибраних на площі $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ПС (0001) і є результатом їх інтегрування на вказаній площі.

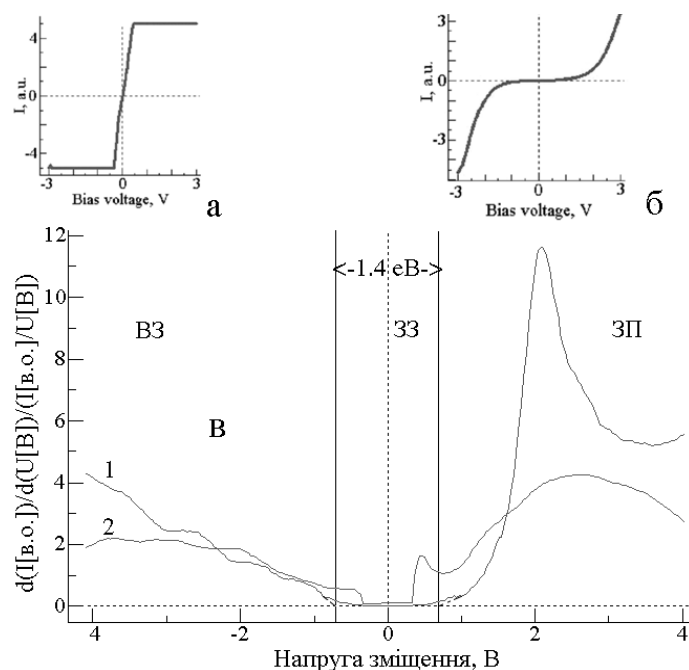


Рис. 6. СТС дослідження ділянок поверхні розміром $10 \times 10 \text{ nm}^2$ на ПС (0001) Ni_xInSe , що представлені типовими ВАХ $I_t(U)$, які характерні для: (а) точкового тунельного контакту металеве W-вістря – дисперсні частинки кластерів нікелю на ПС (0001) Ni_xInSe ; (б) для ділянки точкового тунельного контакту W-вістря – ПС (0001) напівпровідника InSe. (в) Результати СТС ПС (0001) чистого InSe (крива 1) та інтеркалату Ni_xInSe (крива 2), які подані диференційованими та нормованими кривими $(dI/dU)/I(U)$. Суцільними вертикальними лініями відмічені межі (зліва→направо) стелі валентної зони E_v , забороненої зони $E_g = 1.4 \text{ eV}$ та дна зони провідності E_c напівпровідника InSe. Криві 1 та 2 представляють енергетичні залежності ЛГПЕС $N_s(E)$ і демонструють електронно-енергетичну структуру ПС (0001): ВЗ – валентна зона; 33 – заборонена зона, 3П – зона провідності на ПС (0001) чистого ШК InSe та інтеркалату Ni_xInSe

Крива 1 ЛГПЕС ПС (0001) InSe демонструє типову для чистого ШК InSe ширину забороненої зони (33) 1.4 eV. Крива 2 для ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe демонструє наявність густини локальних станів, енергетично розміщених у 33 чистого InSe (невеликий максимум ближче до дна 3П) внаслідок присутності металічних частинок нікелю на поверхні сколу. Крива 2 згідно методології СТС [24, 25] являє собою диференційовано-нормовану суму локальних густин поверхневих станів ПС (0001) чистого ШК InSe та інтеркальованого нікелем інтеркалату Ni_xInSe , де у 33 InSe присутні “розпорошені” з різною глибиною залягання Моттівські стани, обумовлені слабко-зв’язаним з InSe нікелем на ПС (0001) ШК інтеркалату Ni_xInSe .

Інформація щодо густини електронних станів на поверхні має велике значення для інтерпретації результатів СТС у випадку напівпровідникового матеріалу, коли наявність

і густина станів нижче або вище рівня Фермі має вирішальний вплив на величину і напрям струму тунелювання. Наведені нами вище СТМ зображення для системи InSe(Ni) (рис. 4 та рис. 5) отримані для напруги зміщення +4.6 В на вістрі. У цьому випадку тунельний струм формується за участі станів 3П напівпровідника, густина яких є однозначно високою, і можна стверджувати, що основний вклад у варіацію тунельного струму у процесі сканування поверхні і отримання СТМ зображення вносять структурні неоднорідності пов’язані із дисперсно розподіленою металічною фазою нікелю та ПС (0001) самого напівпровідника.

Таким чином, профіль, отриманий з СТМ зображення, як правило, можна, безсумнівно, інтерпретувати як топографію поверхні, яка є обумовленою процесом сколювання (виривання металічних кластерів, утворення сходинок шаруватої структури), оскільки СТМ зображення отримують у режимі підтримання

постійного струму тунелювання (див. рис. 5 а, в).

У результаті методології CITS-аналізу у форматі даних СЗМ системи “Omicron NanoTechnology STM/AFM System” отримують n -кількість, як правило, 110-300 просторових карт струмів тунелювання металеве W-вістря (зонд) – ПС (0001) при деякому кроці дискретизації напруги зміщення вістря СЗМ – ПС кристала у діапазоні від $-U$ В до $+U$ В, які трактують як відображення відносної величини ЛГПЕС, що беруть участь у тунелюванні. На основі цих даних у WSxM надається можливість представлення ВАХ системи W-вістря – ПС зразка як усереднених по вибраній площі, так і для окремих локальних точок на поверхні діаметром 1–2 Å або, як альтернатива, всіх точок аналізу. За замовчуванням кількість точок аналізу записаних у файлі СТС-спектру становить 6400 (матриця 80×80 незалежно від розміру сканованої області у nm^2). Це значно менше за матрицю результатів сканування області того ж розміру методом СТМ (матриця 400×400). Тому отримані СТМ зображення, при паралельному, СТС скануванні є суттєво меншої роздільної здатності, що погіршує можливості порівняння топографічних особливостей поверхні та їхніх ВАХ.

На рис. 7 показані характерні, отримані для локальних точок аналізу, залежності струму тунелювання від напруги зміщення $I_t(U)$, тобто ВАХ вістря – поверхня кристала напівпровідника InSe (а) та металічного кластера на його ПС (0001) (в), та їх диференційовані і нормовані представлення (б та г відповідно), що відповідають ЛГПЕС.

Як можна бачити з рис. 7 а пряма $I_t(+U)$ і зворотна вітка $I_t(-U)$ ВАХ тунельного струму є симетричними відносно $U = 0$, що характеризують “омічний тунельний контакт” металеве W-вістря – напівпровідник, а гілки ВАХ на рис. 7 в мають лінійну залежність $I_t(\pm U)$ і характеризують тунельний контакт метал – метал, тобто контакт металеве W-вістря – металічний нікелевий кластер на ПС (0001) Ni_xInSe , оскільки спостерігається лінійна залежність $I_t(\pm U)$ для прямої і зворотної гілок точкової ВАХ. Зауважимо, що металеві дисперсні нікелеві кластери “локалізовані на ПС” напівпровідникової матриці дають максимум густини станів біля рівня Фермі (рис. 7 г, д).

Як можна бачити із порівняння кривих на рис. 7 б і г, наявність металічних інтеркалатів на поверхні можна легко виявити за наявністю струму тунелювання вище деякої “фонові величини”, який спостерігається у діапазоні напруг зміщення, які дозволяють зондувати ЗЗ напівпровідника.

Виходячи із наведених вище міркувань, запропоновано метод оцінки наявності дисперсної фази металічних кластерів на поверхні напівпровідника з можливістю оцінки концентрації металу на поверхні і просторової візуалізації досліджуваної області поверхні. У випадку аналізу інтеркалатних нікелевих наноструктур на ПС (0001) Ni_xInSe , можливість такої оцінки забезпечується суттєво різною поведінкою ВАХ тунельного контакту металеве W-вістря – металева дисперсна фаза нікелевих кластерів, яка є майже лінійною (ВАХ), як і у випадку тунельного контакту W-вістря – ПС (0001) напівпровідника InSe у діапазоні напруг зміщення -0.7 В – $+0.7$ В (додатна і від’ємна симетричні експоненційні гілки ВАХ).

Для аналізу масиву експериментальних даних ВАХ використано простий алгоритм аналізу частот появи величин струмів тунелювання вище деякої граничної величини у діапазоні напруг зміщення, які відповідають ширині ЗЗ напівпровідникового кристала InSe ($E_g = 1.4$ eВ). На вибір рівня “фонові величини” струму тунелювання у забороненій зоні напівпровідника, вище якого дану точку аналізу можна віднести до “класу металічності”, може впливати якість ПС (0001) Ni_xInSe з наявністю характерних дефектів для ПС ШК, таких як сходинки обриву шарів-пакетів сколювання, які теж приводять до появи локалізованих станів у забороненій зоні напівпровідника.

На рис. 8 наведено ВАХ $I_t(U)$ – залежності струму тунелювання від напруги зміщення W-вістря – поверхня (а), а також їх диференційовані та нормовані представлення (б), отримані за методикою CITS для масиву 6400 точок аналізу з області поверхні 10×10 nm^2 наногетеросистеми Ni_xInSe . Насправді, у процесі аналізу експериментального масиву $I_t(U)$ -кривих маємо справу із тривимірною структурою даних, де кожна пара стовчиків значень напруга зміщення – струм тунелювання прив’язується до конкретної точки аналізу на поверхні. Дискретність цих точок у

субнаномасштабі вздовж послідовних сканів на поверхні залежить від розміру аналізованої області, вибраної для сканування, при стандартному числі відліків, як згадувалось вище, тобто для області поверхні $10 \times 10 \text{ nm}^2$ в

аналізованому масиві експериментальних даних локальних ВАХ наявні відповідні попарні значення векторів напруга зміщення – струм тунелювання, які отримані з дискретністю 1.25 \AA .

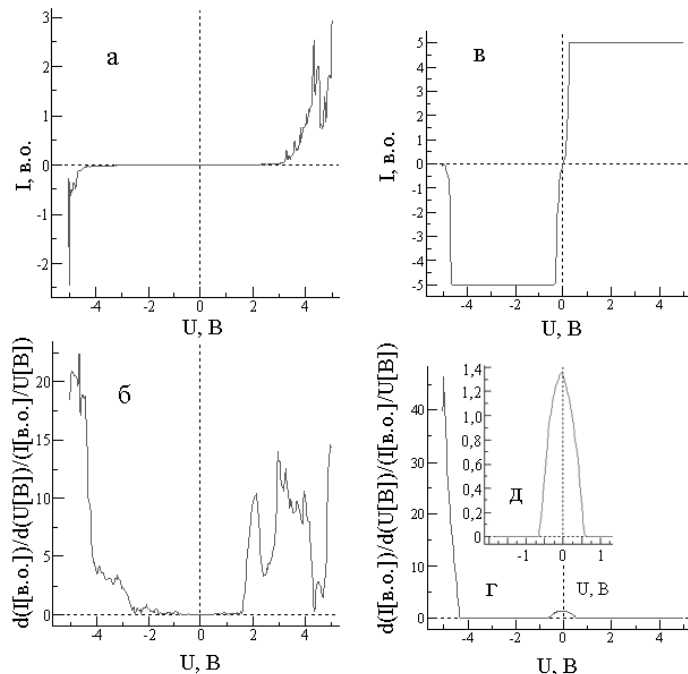


Рис. 7. Локальні ВАХ для тунельного контакту металеве W-вістря – ПС (0001) та СТС спектри, отримані з поверхні сколювання наногетеросистеми Ni_xInSe :

a – Локальна залежність струму тунелювання від напруги зміщення вістря – зразок у випадку напівпровідникової області ПС (0001) InSe ; *б* – Диференційована та нормована залежність з рис. *a* представляє ЛГПЕС; *в, г* – Така ж пара відповідних залежностей ВАХ та ЛГПЕС отримані з області ПС (0001) InSe , яка покрита дисперсною металічною фазою нікелевого інтеркалату (Ni_xInSe). На рис. *д* наведено збільшений фрагмент рис. *г*

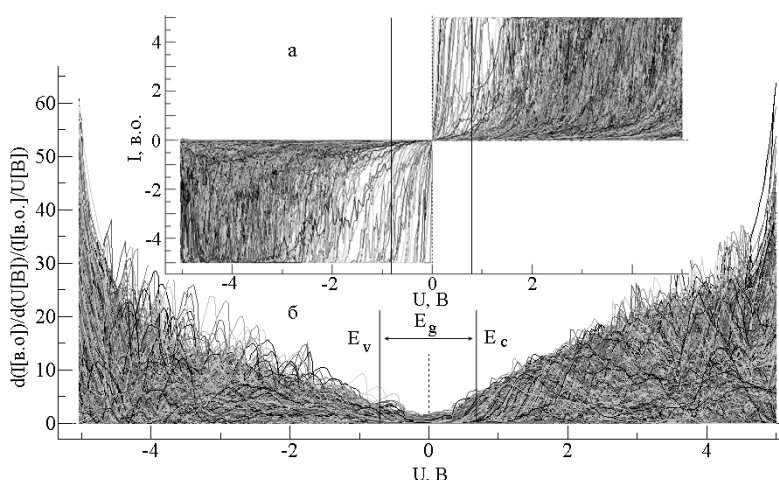


Рис. 8. Вольт-амперні характеристики $I_t(U)$ – залежність струму тунелювання від напруги зміщення (ВАХ) W-вістря – ПС (0001) Ni_xInSe (*a*) та їх диференційовані та нормовані представлення (*б*) (моделньні локальні густини поверхневих електронних станів (ЛГПЕС)), отримані для масиву 6400 точок аналізу з області поверхні $10 \times 10 \text{ nm}^2$ інтеркалатної наногетеросистеми Ni_xInSe

Дослідження поверхні з таким просторовим розділенням дозволяє бути впевненим, що вся просторова область є перекрита СТС аналізом, оскільки відомо, що точковий тунельний контакт (струм) зондує область з діаметром $\sim 1-2 \text{ \AA}$ і діаметр зондування залежить від якості вольфрамового вістря, що й визначає його атомне розділення у точці тунельного контакту. Тому отримані відношення кількості ВАХ “металічних” до “напівпровідникових” у субнаномасштабі для наногетеросистеми Ni_xInSe (0001) у відсотках дозволяють оцінити концентрацію нікелю за кількістю “металічних” ВАХ у масиві з 6400 точок, поданому на рис. 8.

Для такого аналізу використана вбудована функція масиву електронних таблиць FREQUENCY (масив даних – струми тунелювання у межах напруг зміщення, які відповідають 33 InSe, масив інтервалів – тобто рівні “фонові величини струму тунелювання” у 33 напівпровідника, вище якого дану точку аналізу на ПС (0001) Ni_xInSe можна віднести до “класу металічності”. Для невеликої вибірки СТС даних з різних ділянок розміром $10 \times 10 \text{ nm}^2$ на ПС ця величина становила $\sim 1\%$, варіюючи у різних ділянках у діапазоні 0.8–1.25%.

Необхідно зауважити, що, як можна бачити з рис. 8 б, ЛГПЕС є симетричними відносно рівня Фермі, як середини зони заборонених енергій в електронно-енергетичній структурі ПС (0001) Ni_xInSe , але це не зовсім відповідає дійсності з фізичної точки зору, оскільки на ПС (0001) присутні домішкові атоми нікелю зі своїми домішковими поверхневими електронними станами (ПЕС). Їхня присутність, як легко бачити з обробки реальних експериментальних ЛГПЕС, наведених на рис. 6 в, де крива 2 для ПС (0001) ШК інтеркалатів Ni_xInSe з ділянки $10 \times 10 \text{ nm}^2$ демонструє наявність локальних ПЕС, енергетично розміщених у 33 вище рівня Фермі для ПС (0001) чистого InSe внаслідок присутності металічної складової (нікелю) на поверхні сколу.

Тому можна зробити висновок, що запропонована модель розрахунку густини поверхневих електронних станів є адекватною для розрахунку відносних концентрацій металевих дисперсних фаз на поверхні наногетеросистем Ni_xInSe (0001) та їх подібних,

хоча вносить деякі некоректності у відображення реальної електронно-енергетичної структури ділянок ПС (0001) Ni_xInSe , наприклад, чіткого відображення густини домішкових станів, як у випадку на експериментальній кривій, що подана на рис. 6 в. Зате тут, як можна бачити з рис. 8 б, густини поверхневих електронних станів для обох енергетичних зон – ЗП та ВЗ, особливо для ЗП, класично залежать від енергії: $g_s(E) \propto \sqrt{E}$.

На рис. 9 наведено тривимірне зображення (3D) фрагмента поверхні сколювання наногетеросистем Ni_xInSe (0001) з наявністю металічного включення на ПС (0001), локалізованого в області $2.5 \times 2.5 \text{ \AA}^2$, отримане у результаті аналізу масиву $I_t(U)$ кривих, тобто ВАХ.

Стосовно достовірності отриманих оцінок концентрації інтеркалату нікелю на ПС (0001) наногетеросистем Ni_xInSe за допомогою запропонованого і описаного вище алгоритму необхідно зауважити, що нікель на поверхні сколювання насправді може бути лише “половинкою”, яка залишилася після сколювання, на одній з двох ПС (0001) міжшарової щілини, і аналізується незалежно від іншої, яка видалена у результаті сколювання. Крім того, точковий тунельний струм зондує область з діаметром $\sim 1-2 \text{ \AA}$, і саме поверхневий моношар, тому оцінка концентрацій нікелю за СТС спектрами, навіть за отриманими у багатьох точках й усереднених по достатньо великих у наномасштабі ділянках поверхні, може, очевидно, дещо відрізнятись від отриманих з використанням інших методів, наприклад, Х-променевої фотоелектронної спектроскопії, яка “інтегрує” значно більші ділянки поверхні (значно більше 10–20 мкм), як за площею, так і за глибиною.

Наприклад, у нашому випадку дослідження поверхні сколювання наногетеросистем Ni_xInSe (0001) у роботах [1, 2] методом Х-променевої фотоелектронної спектроскопії площі становили $0.4 \times 0.7 \text{ mm}^2$ і товщини поверхневого шару (глибина аналізу) біля $5-10 \text{ \AA}$, для енергій електронів $E_{\text{зв.}}(\text{Ni}2p_{3/2}) = 856-857 \text{ eV}$, що відповідають аналізованим хімічним елементам [3].

Вказане значно перевищує аналізовані об’єми методами СТМ/СТС і визначені таким чином концентрації відрізняються від

концентрацій атомів поверхневого моношару, що аналізується запропонованим алгоритмом

обробки даних СТМ/СТС, які є більш близькі до справжніх.

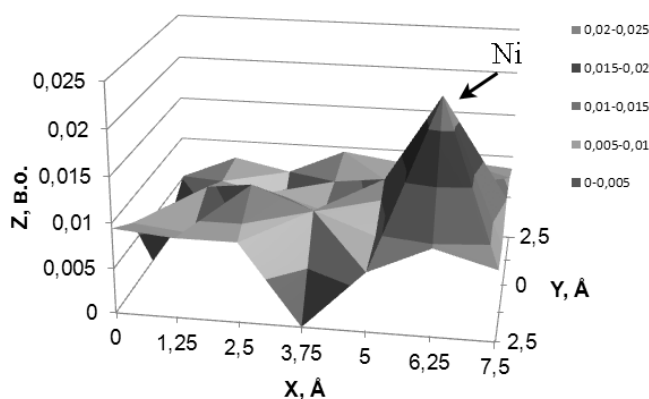


Рис. 9. Тривимірне зображення (3D) фрагмента ПС (0001) інтеркалатів ШК (наногетеросистеми) Ni_xInSe в околі нікелевого кластера в дисперсній металічній фазі на поверхні сколювання. Праворуч нагорі наведені градієнтні тонові межі висот у відносних одиницях по осі Z

ВИСНОВКИ

На ДПЕ картинах інтеркалатів Ni_xInSe спостерігаються чіткі рефлексів 1-го, 2-го, 3-го порядків, черговість появи яких синхронізована із збільшенням енергії бомбардуючих електронів. Вказане не завжди спостерігається для ДПЕ картин чистого $InSe$, і обумовлено вищою поверхневою провідністю та структурною стабільністю ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe .

Поява додаткових ДПЕ-рефлексів, які відповідають фазі кластерів металічного Ni на ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe , залежить від структурної досконалості ПС (0001) і, відповідно, енергій бомбардуючих електронів та виконання умов когерентності дифракції і інтерференції електронів.

Розраховані за ДПЕ зображеннями постійні двовимірної ґратки ПС (0001) як для чистих $InSe$, так і для інтеркалатів Ni_xInSe відповідають значенням, характерним для об'єму ШК $InSe$ $a = b = 4.0 \text{ \AA}$, що вказує на структурну стабільність ПС і їх придатність для одержання субнаногетеросистем.

СТМ дослідження поверхонь сколювання (0001) інтеркалатів Ni_xInSe дозволяють зробити висновок про відсутність реконструкції в структурі ПС (0001) ШК Ni_xInSe , як і поверхні чистого ШК $InSe$. СТМ також підтверджує наявність в міжшарових щілинах локальних областей нікелю з поверхневою ґраткою, яка

відповідає проекції на ПС (0001) інтеркалатів Ni_xInSe кубічної структури металічного нікелю з постійною ґратки $\cong 3.5 \text{ \AA}$.

За результатами СТС досліджень встановлено наявність в електронно-енергетичній структурі ПС (0001) ШК Ni_xInSe локалізованих поверхневих станів у забороненій зоні інтеркалатів Ni_xInSe , що зумовлена дрібнодисперсною фазою металевих кластерів нікелю на їх ПС (0001), на відміну від чистого $InSe$, для якого це не спостерігалось.

Запропонована модель розрахунку густини поверхневих електронних станів є адекватною для розрахунку відносних концентрацій металевих дисперсних фаз на поверхні наногетеросистем Ni_xInSe (0001) та їм подібних. Однак ця модель вносить деякі некоректності у відображення реальної електронно-енергетичної структури ділянок ПС (0001) Ni_xInSe .

Концентрації нікелю у вигляді дрібнодисперсної фази металевих кластерів на поверхні сколювання (0001) інтеркалатів Ni_xInSe за даними СТС не перевищує 0.8–1.25 ат. % і, відповідно, у міжшарових щілинах мала б знаходитись на рівні подвоєної величини досліджуваної ПС (0001) Ni_xInSe на рівні 1.6–2.5 ат. %.

Наведені у статті результати отримані у рамках спільних досліджень та наукової співпраці з Інститутом експериментальної фізики Вроцлавського університету (Польща).

Особенности никелевых наноструктур, сформированных на междуслоевых поверхностях скалывания (0001) интеркалатов Ni_xInSe

П.В. Галий, І.Р. Яровець, Т.М. Ненчук, П. Мазур, А. Цижевский, О.Р. Дверий

Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Драгоманова, 50, Львов, 79005, Украина, galiy@electronics.lnu.edu.ua

Institute of Experimental Physics, University of Wrocław
pl. Maxa Borna, 9, Wrocław, 50-204, Poland

Национальная академия сухопутных войск имени гетмана Петра Сагайдачного
ул. Героев Майдана, 32, Львов, 79012, Украина

Приведены результаты экспериментального исследования особенностей формирования никелевых наноструктур в интеркалатах Ni_xInSe . Представлены результаты исследования топографии и кристаллографии поверхности, а также электронно-энергетической структуры междуслоевых поверхностей скалывания (ПС) (0001) слоистых кристаллов $InSe$, термодинамически равновесно интеркалированных никелем (интеркалатов $Ni_{3d}InSe$), методами сканирующей туннельной спектроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии (СТМ/СТС), а также дифракции медленных электронов (ДМЭ). Установлено, что никель располагается в междуслоевых щелях интеркалатов Ni_xInSe и, соответственно, проявляется на междуслоевых ПС (0001), формируя наносистему $Ni_{3d}/InSe(Ni)(0001)$, и представляет собой мелкодисперсную фазу металлических кластеров никеля на ПС (0001). Методом СТС и компьютерного анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ) наносистем $Ni_{3d}/InSe(Ni)(0001)$ оценены концентрации металлических кластеров никеля на ПС (0001) в интеркалатах $Ni_{0.75}InSe$, уровень которых составляет 0.8–1.25 %.

Ключевые слова: интеркалатные слоистые системы, междуслоевые поверхности скалывания (0001) Ni_xInSe , топография и кристаллография поверхности, структурно-фазовые исследования

The peculiarities of nickel nanostructures formed on interlayer (0001) cleavage surfaces of Ni_xInSe intercalates

P.V. Galiy, I.R. Yarovets', T.M. Nenchuk, P. Mazur, A. Ciszewski, O.R. Dveriy

Ivan Franko Lviv National University
50, Drahomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine, galiy@electronics.lnu.edu.ua

Institute of Experimental Physics, University of Wrocław
9, Maxa Borna pl., Wrocław, 50-204, Poland

Hetman Petro Sagaidachny National Academy of Ground Forces
32, Heroes of the Maidan Str., Lviv, 79012, Ukraine

The results of an experimental study of nickel nanostructures formation in Ni_xInSe intercalates are presented. The surface topography and crystallography study data and also electron energy structure of interlayer (0001) cleavage surface of $InSe$ layered crystals, equilibrium thermodynamically intercalated by nickel ($Ni_{3d}InSe$ intercalates) were obtained by methods of scanning tunneling microscopy and scanning tunneling spectroscopy (STM / STS) and also low energy electrons diffraction (LEED). It is determined that nickel is placed in the interlayer gaps of Ni_xInSe intercalates and, therefore, is observed at the interlayer (0001) cleavage surfaces thus forming $Ni_{3d}/InSe(Ni)(0001)$ nanosystem and occurs in the fine - dispersed phase of nickel metal clusters on the (0001) cleavage surface. The concentrations of nickel metal clusters on the cleavage (0001) surfaces in $Ni_{0.75}InSe$ intercalates are estimated at the level of 0.8–1.25 % by STS and computer analysis method of the current-voltage characteristics in $Ni_{3d}/InSe(Ni)(0001)$ nanosystems.

Keywords: intercalate layered systems, interlayer cleavage (0001) surfaces Ni_xInSe , surface topography and crystallography, structural-phase studies

ЛІТЕРАТУРА

1. Галій П.В., Мазур П., Ціжєвський А. та ін. Дослідження мікро- та наноструктури міжшарових поверхонь сколювання шаруватих кристалів InSe, інтеркальованих нікелем // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 01012-1–01012-11.
2. Галій П.В., Яровець І.Р., Сімон Франк та ін. Елементно-фазовий склад міжшарових поверхонь сколювання шаруватих кристалів InSe, інтеркальованих нікелем // Віс. Прикарп. ун-ту., Сер. хім. – 2015. – Вип. XIX. – С. 32–39.
3. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. – Москва: Наука, 2005. – 499 с.
4. Григорчак І.І. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 1. – С. 7–55.
5. Войтович С.А., Григорчак І.І., Аксіментьєва О.І. та ін. Формування гетерофазних наноструктур на основі селеніду індію, їх фізичні властивості та можливості технологічного застосування // Фізична інженерія поверхні. – 2007. – Т. 5, № 3. – С. 222–227.
6. Стахира І.М., Товстюк Н.К., Фоменко В.Л. и др. Структура и магнитные свойства монокристаллов InSe, интеркалированных никелем // ФТП. – 2010. – Т. 45, № 10. – Р. 1308–1313.
7. Pokladok N.T., Grygorchak I.I., Lukiyanets B.A. et al. Structure and physical properties of gallium selenide laser-intercalated with nickel // Physics of the Solid State. – 2007. – V. 49, N 4. – P. 715–718.
8. Покладок Н.Т., Григорчак І.І., Попович Д.І. Гібридні мезо/нано масштабовані структури з почерговими напівпровідниковими і магнітоактивними зонами: формування та магніто-імідансний відгук // Фізична інженерія поверхні. – 2009. – Т. 7, № 1–2. – С. 60–68.
9. Сухоруков Ю.П. Гижевский Б.А., Мостовицкова Е.В. и др. Нанокристаллический CuO-материал для селективных поглотителей солнечной энергии // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, Вып. 3. – С. 81–89.
10. Стахира І.М., Бужук Я.М., Демків Л.С. та ін. Отримання та дослідження структурних та магнітних властивостей моно- та полікристалів InSe, інтеркальованих нікелем // Нові технології. – 2010. – Т. 28, № 2. – С. 68–71.
11. Кудринський З.Р. Формування та властивості наноструктур на основі шаруватих кристалів селенідів індію і галію : автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. 01.04.10 / Чернів. нац. ун-т ім. Юрія Федьковича. – Чернівці, 2014. – 20 с.
12. Sanchez-Royo J.F., Munoz-Matutano G., Brotons-Gisbert M. et al. Electronic structure, optical properties, and lattice dynamics in atomically thin indium selenide flakes // Nano Research. – 2014. – V. 7, N 10. – P. 1556–1568.
13. Shen E.T., Nancy Yu., Dr. Kenneth T.Park Low-energy electron diffraction and ultraviolet photoemission spectroscopy study of (1×1) TiO₂ (110). – Baylor Univer., Waco, USA, 2009.
14. Галій П.В., Ненчук Т.М., Яровець І.Р. Дослідження топографії та атомної структури поверхонь сколювання (100) шаруватих кристалів In₄Se₃ // Журнал нано- та електронної фізики. – 2014. – Т. 6, № 2. – С. 02029-1–02029-7.
15. Галій П.В. Особливості кристалографії поверхонь сколювання (100) шаруватих напівпровідникових кристалів In₄Se₃ // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т. 5, № 3. – Р. 245–255.
16. Galiy P.V., Losovuj Ya.B., Nenchuk T.M. et al. Low-Energy-Electron-Diffraction Structural Studies of (100) Cleavage Surfaces of In₄Se₃ Layered Crystals // Ukr. J. Phys. – 2014. – V. 59, N 6. – P. 612–621.
17. Galiy P.V., Nenchuk T., Ciszewski A. et al. Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Low-Energy Electron Diffraction Investigations of GaTe Layered Crystal Cleavage Surface // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2015. – V. 37, N 6. – P. 789–801.
18. Galiy P.V., Losovuj Ya.B., Nenchuk T.M., Ciszewski A., Mazur P., Yarovets' I.R. Surface structure studies of InSe layered crystal intercalated by nickel // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Prog. and Book of Abst. – Lviv, Ukraine, 2015. – P. 49.
19. Манн Л.И., Имамов Р.М., Семилетов С.А. Типы кристаллических структур халькогенидов Ga, In и Tl // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, Вып. 3. – С. 628–639.
20. Toshiyuki Hayashi, Keiji Ueno, Koichiro Saiki et al. Investigation of the growth mechanism of an InSe epitaxial layer on a MoS₂ substrate // Journal of Crystal Growth. – 2000. – V. 219, N 1–2. – P. 115–122.
21. Rigoult J., Rimskya A., Kuhn A. Refinement of the 3R γ -Indium Monoselenide Structure Type // Acta Crystallographica Section B. – 1980. – V. 36, N 4. – P. 916–918.
22. Bercha D.M., Rushchanskii K.Z., Kharkhalis L.Yu. et al. Structure similarity and lattice dynamics of InSe and In₄Se₃ crystals // Condensed Matter Physics. – 2000. – V. 3, N 4(24). – P. 749–757.
23. Jianjun Liu. Hydrogen Storage – Rijeka: Intech, 2012. – 278 p.
24. Galiy P., Nenchuk T., Dveriy O. et al. Nanoscale STM/STS/AFM studies of (100) In₄Se₃ crystal surfaces // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Фіз. – 2009. – Вип. 43. – Р. 28–35.
25. Галій П.В., Ненчук Т.М., Ціжєвський А. та ін. Наноструктурні дослідження поверхонь (100) кристалів In₄Se₃, інтеркальованих сріблом // Металлофізика и новейшие технологии. – 2013. – Т. 35, № 8. – С. 1031–1043.

26. Klapetek P., Necas D., Anderson C. Gwyddion user guide // 2004–2007, 2009–2016. <http://gwyddion.net>.
27. Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J. M. et al. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology // *Rev. Sci. Instrum.* – 2007. – V. 78, N 1. – P. 013705-8.

REFERENCES

1. Galiy P.V., Mazur P., Ciszewski A., Yarovets' I.R., Nenchuk T.M., Simon F., Buzhuk Ya. M., Fomenko V.L. The Study of Surfaces' Micro- and Nanostructure on Interlayer Cleavages of InSe Layered Crystals Intercalated by Nickel. *J. Nano- Electron. Phys.* 2016. **8**(1): 01012-1. [in Ukrainian].
2. Galiy P.V., Yarovets' I.R., Simon Frank, Buzhuk Ya.M., Fomenko V.L. Element-Phase Composition of Interlayer Cleavage Surfaces of Inse Layered Crystals Intercalated by Nickel. *Herald of Vasyl Stefanyk Precarpathian national university. Series chemistry.* 2015. **XIX**: 32. [in Ukrainian].
3. Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Katayama M. *Introduction to surface physics.* (Moscow: Nauka, 2005). [in Russian].
4. Grygorchak I.I. Intercalation: the benefits, problems and perspectives. *Phys. Chem. Solid State.* 2001. **2**(1): 7. [in Ukrainian].
5. Voitovych S.A., Grygorchak I.I., Aksimentyeva O.I., Micov M. Geterophase nanostructures formation based on InSe, their physical properties and possibilities of practical applications. *PSE.* 2011. **5**(3): 222. [in Ukrainian].
6. Stakhira Y.M., Tovstyuk N.K., Fomenko V.L., Tsmots V.M., Shchupliak A.N. Structure and magnetic properties of InSe single crystals intercalated by nickel. *Semiconductors.* 2011. **45**(10): 1258.
7. Pokladok N.T., Grygorchak I.I., Lukiyanets B.A., Popovich D.I. Structure and physical properties of gallium selenide laser-intercalated with nickel. *Phys. Solid State.* 2007. **49**(4): 715.
8. Pokladok N.T., Grygorchak I.I., Popovich D.I. Formation of hybrid meso/ nano scale structures with lateral semiconductive and magnetoactive layers and its magnetoimpedance response. *PSE.* 2009. **7**(1–2): 60. [in Ukrainian].
9. Sukhorukov Yu.P., Gizhevskij B.A., Mostovshchikova E.V., Ermakov A.E., Tugushev S.N., Kozlov E.A. Nanocrystalline CuO – material for selective absorbers of solar energy. *Russ. Letters to JTF.* 2006. **32**(3): 81. [in Russian].
10. Stakhira J.M., Buzhuk Ya.M., Demkiv L.S., Tovstyuk N.K., Fomenko V.L. Obtaining and study of structural and magnetic properties of InSe mono- and polycrystals intercalated by nickel. *Novi Technol.* 2010. **28**(2): 68. [in Ukrainian].
11. Kudrynskyi Z.R. Ph.D. (Phys.–math.) Thesis. (Chernivtsi, 2014). [in Ukrainian].
12. Sánchez-Royo J.F., Muñoz-Matutano Guillermo, Brotons-Gisbert Mauro, Martínez-Pastor Juan P., Segura Alfredo, Cantarero Andrés, Mata Rafael, Canet-Ferrer Josep, Tobias Gerard, Canadell Enric, Marqués-Hueso Jose, Gerardot Brian D. Electronic structure, optical properties, and lattice dynamics in atomically thin indium selenide flakes. *Nano Research.* 2014. **7**(10): 1556.
13. Shen Erica T., Yu Nancy, Park Kenneth T. *Low-energy electron diffraction and ultraviolet photoemission spectroscopy study of (1×1) TiO₂ (110).* (Waco, USA: Baylor Univer., 2009).
14. Galiy P.V., Nenchuk T.M., Yarovets I.R. Topography and Atomic Structure Investigations Of (100) Cleavage Surface of In₄Se₃ Layered Crystals. *J. Nano- Electron. Phys.* 2014. **6**(2): 02029-1. [in Ukrainian].
15. Galiy P.V. The peculiarities of (100) cleavage surface crystallography of In₄Se₃ layered semiconductor crystals. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2014. **5**(3): 245. [in Ukrainian].
16. Galiy P.V., Losovuj Ya.B., Nenchuk T.M., Yarovets' I.R. Low-Energy-Electron-Diffraction Structural Studies of (100) Cleavage Surfaces of In₄Se₃ Layered Crystals. *Ukr. J. Phys.* 2014. **59**(6): 612.
17. Galiy P.V., Nenchuk T., Ciszewski A., Mazur P., Zuber S., Yarovets' I. Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Low-Energy Electron Diffraction Investigations of GaTe Layered Crystal Cleavage Surface. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2015. **37**(6): 789.
18. Galiy P.V., Losovuj Y.B., Nenchuk T.M., Ciszewski A., Mazur P., Yarovets' I.R. Surface structure studies of InSe layered crystal intercalated by nickel. In: *The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids.* Prog. and Book of Abst., (Sept. 12-15, 2015, Lviv, Ukraine). P. 49.
19. Man L.I., Imamov R.M., Semiletov S.A. Types of crystal structures of Ga, In and Tl chalcogenides. *Kristallografiya.* 1976. **21**(3): 628.
20. Hayashi Toshiyuki, Ueno Keiji, Saiki Koichiro, Koma Atsushi. Investigation of the growth mechanism of an InSe epitaxial layer on a MoS₂ substrate. *Journal of Crystal Growth.* 2000. **219**(1–2): 115.
21. Rigoult J., Rimska A., Kuhn A. Refinement of the 3R γ -Indium Monoselenide Structure Type. *Acta Crystallographica. B.* 1980. **36**(4): 916.

22. Bercha D.M., Rushchanskii K.Z., Kharkhalis L.Yu., Sznajder M. Structure similarity and lattice dynamics of InSe and In₄Se₃ crystals. *Condensed Matter Physics*. 2000. **3**(4(24)): 749.
23. Liu Jianjun. *Hydrogen Storage*. (Rijeka: Intech, 2012).
24. Galiy P., Nenchuk T., Dveriy O., Ciszewski A., Mazur P., Zuber S. Nanoscale STM/STS/ AFM studies of (100) In₄Se₃ crystal surfaces. *Visnyk of the Lviv Univiversity. Series Physics*. 2009. **43**: 28.
25. Galiy P.V., Nenchuk T.M., Ciszewski A., Mazur P., Buzhuk Ya.M., Yarovets' I.R. Nanostructural studies of (100) surfaces of In₄Se₃ silver intercalated crystals. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2013. **35**(8): 1031.
26. Klapetek P., Necas D., Christopher A. Gwyddion user guide. – 2004–2007, 2009–2016. <http://gwyddion.net>.
27. Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A.M. WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 2007. **78**(1): 013705-8.

Надійшла 24.04.2017, прийнята 25.01.2018