

## Структура окислених і неокислених поверхонь шаруватих кристалів InTe

З.Р. Кудринський<sup>1,\*</sup>, З.Д. Ковалюк<sup>2</sup>, В.М. Катеринчук<sup>2</sup>, Р.Л. Поцілуйко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Physics and Astronomy, The University of Nottingham, University Park, NG7 2RD Nottingham, UK

<sup>2</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Чернівецьке відділення, вул. Ірини Вільде 5, 58001 Чернівці, Україна

(Получено 14.10.2015; опубліковано online 10.12.2015)

Методами атомно-силової мікроскопії і рентгенофазового аналізу досліджена топологія і структура як неокисленої, так і окисленої поверхні шаруватого кристала InTe. Максимальне відхилення неоднорідності неокисленої поверхні кристала InTe не перевищує ~ 2 нм, що свідчить про її високу якість. Показано, що відпал кристала InTe на повітрі при температурах 400 °C і 650 °C по-різному впливають на топологію поверхні кристала. Також встановлено, що в процесі окислення при 650 °C в приповерхневій області утворюються дві хімічні фази: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> кубічної структури.

**Ключевые слова:** Шаруватий кристал, InTe, Наноструктури, Оксид, Атомно-силова мікроскопія.

PACS numbers: 81.05.Hd, 64.70.K, 84.60.Ve

### 1. ВСТУП

Наукових робіт, присвячених дослідженню фізичних властивостей телуриду індію (InTe), на даний час дуже мало. Серед опублікованих результатів можна знайти дані як про металеві, так і напівпровідникові властивості цієї сполуки [1]. Розбіжності можливо пов'язані зі способом вирощування кристалів (хімічний транспорт, випаровування у вакуумі). Деякі труднощі виникають також у вирощуванні монокристалів зі стехіометричним складом. Зазвичай кристали мають р-тип провідності з концентрацією основних носіїв ~ 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> [2]. Кристали належать до тетрагональної структури з параметрами ґратки  $a = 8,454 \text{ \AA}$  і  $c = 7,152 \text{ \AA}$  [3].

Дослідження монокристалів InTe в основному зосереджені на вивченні їх структурних [3, 4] і електричних властивостей [5-9]. Разом з електрофізичними властивостями, також заслуговують на увагу і анізотропні властивості цих кристалів. Вони належать до групи кристалів A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> з шаруватою будовою, таких як InSe, GaSe, GaTe і так далі [10], до яких в останні декілька років спостерігається значний сплеск інтересу, пов'язаний з перспективами створення двовимірних (2D) кристалів і структур на їх основі [11-20]. Крім того, можливість отримання з цих кристалів підкладок без механічної і/або хімічної обробки робить їх перспективними в технології створення гетероструктур, в дослідженні оптичних властивостей тощо [21]. Зокрема, на основі шаруватого кристала InTe були створені анізотипні гетероперехіди Si / InTe, електричні і фотоелектричні властивості яких вивчалися в [22].

Термічне окислення шаруватих кристалів на повітрі в різних температурно-тимчасових режимах дозволяє впливати як на фазовий склад, так і на топологію їх поверхні [23, 24]. У роботі [25] проводилися рентгенівські і катодолюмінесцентні дослідження термічно окислених кристалів InTe.

Слід зазначити, що тох'пология поверхні неокислених і термічно окислених шаруватих кристалів InTe раніше не досліджувалась.

### 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Монокристали напівпровідникового InTe були вирощені методом Бріджмена. Для дослідження нанотопології поверхні отриманих кристалів використовувалися пластини з природною, нічим не обробленою поверхнею. Крім того, зразки кристалів окислювалися на повітрі при температурах 400 і 650 °C протягом 4 і 5 годин, відповідно. Режими окислення вибиралися довільним чином.

Топологію поверхні неокислених і окислених зразків кристалів досліджували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) за допомогою устаткування Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA). Усі виміри проводилися на повітрі.

Контроль кристалічної структури початкових і спеціально окислених на повітрі кристалів InTe проводили методом рентгенофазового аналізу на установці ДРОН-3 в CuK $\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 показаний загальний вигляд тривимірного АСМ-зображення неокисленої поверхні шаруватих кристалів InTe з природною гранню.

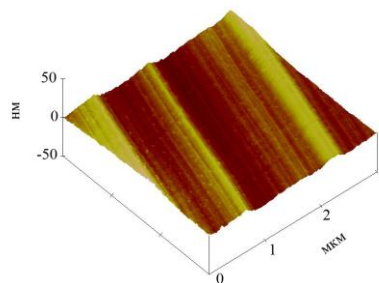


Рис. 1 – Тривимірне АСМ-зображення поверхні неокислених монокристалів InTe

У масштабі 3 × 3 мкм<sup>2</sup> АСМ-зображення видно, що поверхня не має площинного характеру і нагадує гофр. Для з'ясування форми такого гофру був прове-

\* zakhar.kudrynskyi@nottingham.ac.uk

дений поперечний аналіз поверхні, який зображений на рис. 2. Він вказує на відхилення висоти від доволно вибраного перерізу поверхні. Видно, що найбільша глибина западин і висота підвищень знаходиться в межах  $\pm 2$  нм. Цей результат свідчить про високу якість і досконалість поверхні InTe, а незначні коливання профілю мають величину порядку атомних розмірів.

Окислення кристалів на повітрі протягом 4 годин при температурі 400 °С приводить до змін топології поверхні (рис. 3), які полягають в тому, що на зображеннях з'являються області зі світлими точками різних розмірів. Ці точки можуть бути пов'язані з центрами зародження кристалітів оксиду. Як видно із зображення, висота точок досягає розмірів 50 нм, а діаметр їх основи  $\sim 100$  нм. На цьому рисунку можна також спостерігати, що існують області з майже суцільними світлими і темними фонами. Вони вказують на те, що плівка власного оксиду не є однорідною. На рис. 4 ця неоднорідність добре видно при поперечному аналізі плівки оксиду. Неоднорідність профілю поверхні складає величину близько  $\pm 5$  нм.

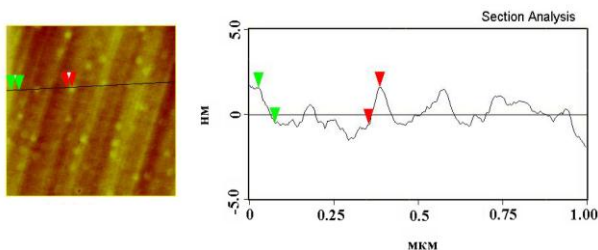


Рис. 2 – Поперечний переріз поверхні неокислених зразків InTe

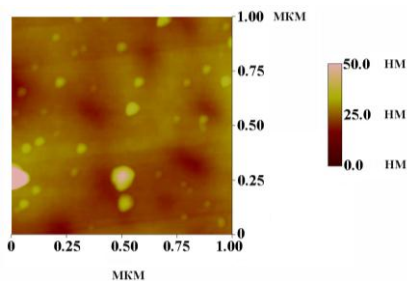


Рис. 3 – Формування власного оксиду кристалів InTe і його окремих кристалітів (світлий фон АСМ-зображення – власний оксид кристалів InTe; світлі точки – окремі кристаліти InTe)

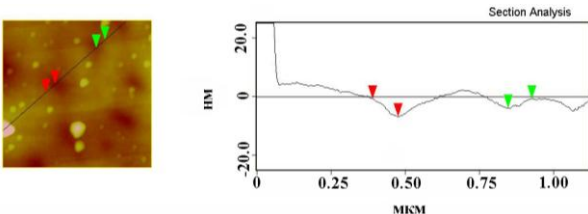


Рис. 4 – Поперечний профіль окисленої поверхні InTe (окислення проводилося при  $T = 400$  °С протягом 4 годин)

Окислення зразків проводилося при температурі  $T = 650$  °С протягом 5 годин. Рис. 5 відображає зміни окисленої поверхні при зростанні температури і часу окислення. Зокрема, добре видно, що світлий фон

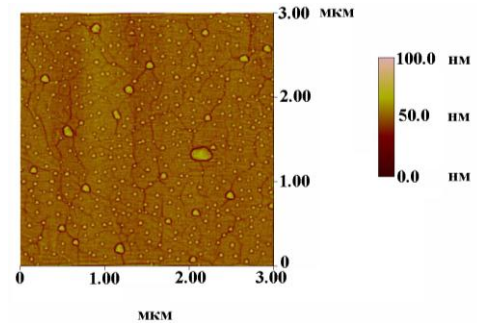


Рис. 5 – Двовимірне АСМ-зображення окисленої поверхні InTe (окислення проводилося при  $T = 650$  °С протягом 5 годин): світлий фон - плівка оксиду; темні канали - мозаїка.

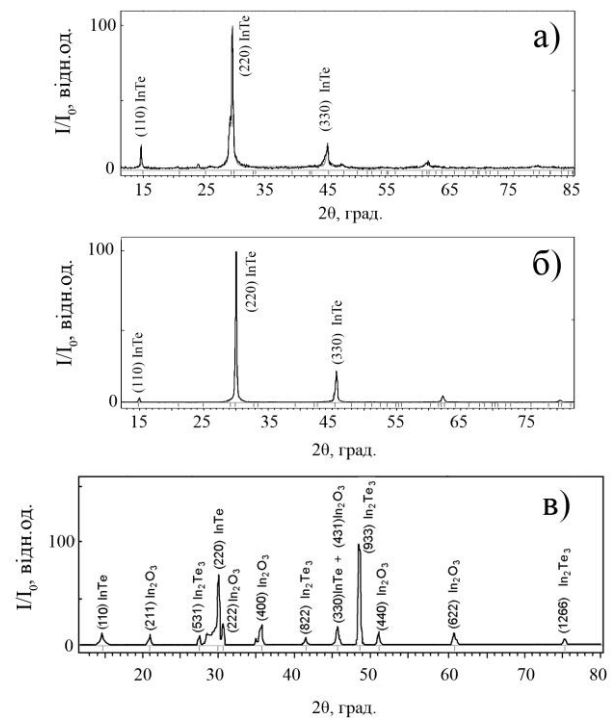


Рис. 6 – Дифрактограми неокислених і окислених зразків телуриду індію: а – неокислені зразки; б – окислення проводилося при  $T = 400$  °С; в – окислення проводилося при  $T = 650$  °С

зображення став одноріднішим. Товщина плівки досягає розмірів  $\sim 100$  нм. Але на всьому зображенні з'являються канали чорного кольору, які утворюють мозаїчну структуру окисленої поверхні. Така ситуація можлива лише у разі, коли при охолодженні зразків коефіцієнти лінійного термічного розширення плівки оксиду і напівпровідникової підкладки не співпадають і плівка розтріскується. Крім того на окисленій поверхні з'являється величезна кількість дрібніших точок, які нагадують наноголки менших розмірів.

Дифрактограми неокислених і окислених зразків телуриду індію представлені на рис. 6. Для неокислених кристалів параметри ґратки наступні:  $a = 8,4292$  Å і  $c = 7,1360$  Å. Для окислених об'єктів при температурі 400 °С протягом 4 годин дифракційна картина InTe відповідає одній фазі, але при окисненні при 650 °С протягом 5 годин з'являються фази  $In_2O_3$  і  $In_2Te_3$  кубічної структури.

## 4. ВИСНОВКИ

Методом атомно-силової мікроскопії вперше досліджені поверхневі властивості неокислених і окислених зразків кристалів InTe. Показано, що природня грань кристала має відхилення розмірів від ідеальної площини на рівні декількох атомних відстаней. В результаті окислення зразків виявлено, що плівка власного оксиду формується неоднорідною. Спостері-

гаються ділянки поверхні з великим скупченням кристалітів оксиду, які призводять до утворення масивних наноголок висотою ~ 50 нм. Збільшення температури і часу окислення сприяє вирівнюванню товщини оксиду і утворенню мозаїчної структури, викликаній розтріскуванням вирощеної плівки. При окисленні шаруватих кристалів InTe при температурі 650 °C протягом 5 годин на їх поверхні утворюються фази In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> кубічної структури.

## Structure of Oxidized and Unoxidized Surfaces of InTe Layered Crystals

Z.R. Kudrynskyi<sup>1</sup>, Z.D. Kovalyuk<sup>2</sup>, V.M. Katerynychuk<sup>2</sup>, R.L. Potsiluiko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Physics and Astronomy, The University of Nottingham, University Park, NG7 2RD Nottingham, UK

<sup>2</sup> Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Chernivtsi Branch, 5, Iryny Vilde St., 58001 Chernivtsi, Ukraine

Topology and structure of oxidized and unoxidized surfaces of InTe layered crystal were investigated using atomic force microscopy and X-ray phase analysis. The maximum deviation of inhomogeneity of unoxidized surface of InTe does not exceed 2 nm demonstrating its high quality. It is shown that annealings of InTe crystal in air at 400 °C and 650 °C affect the surface topology differently. It is also established that oxidation at 650 °C results in formation of two chemical phases in the near-surface region: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> of cubic structure.

**Keywords:** Layered crystal, InTe, Nanostructures, Oxide, Atomic-force microscopy.

## Структура окислених і неокислених поверхностей слоистих кристалів InTe

З.Р. Кудринський<sup>1</sup>, З.Д. Ковалюк<sup>2</sup>, В.Н. Катеринчук<sup>2</sup>, Р.Л. Поцилуйко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Physics and Astronomy, The University of Nottingham, University Park, NG7 2RD Nottingham, UK

<sup>2</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України, Черновицьке відділення, ул. Ірини Вільде 5, 58001 Чернівці, Україна

Методами атомно-силової мікроскопії і рентгенофазового аналізу досліджена топологія і структура як неокисленої, так і окисленої поверхності слоистого кристала InTe. Максимальне відхилення неоднорідності неокисленої поверхності кристала InTe не перевищує ~ 2 нм, що свідчить про високу якість. Показано, що отжиги кристала InTe на повітрі при температурах 400 °C і 650 °C по-разному впливають на топологію поверхності кристала. Також встановлено, що в процесі окислення при 650 °C в приповерхнісній області утворюються дві хімічні фази: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> кубічної структури.

**Ключевые слова:** Слоистый кристалл, InTe, Наноструктуры, Оксид, Атомно-силовая микроскопия.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Landolt-Bornstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. V. 17, (Ed. by O. Madelung) (Berlin e.a.: Springer: 1983).
- S. Pal, D.N. Bose, *Solid State Commun.* **97** No 8, 725 (1996).
- J.H.C. Hogg, H.H. Sutherland, *Acta Cryst. B* **32** No 9, 2689 (1976).
- T. Chattopadhyay, R.P. Santandrea, H.G. Von Schnering *J. Phys. Chem. Solids* **46** No 3, 351 (1985).
- M.M. Nassary, S.A. Hussein, A.E. Belal, H.A. El-Shalkh *phys. status solidi a* **145** No 1, 151 (1994).
- В.В. Шенников, К.В. Савченко, С.В. Попова, *ФТТ* **42** No 6, 1004 (2000) (V.V. Shchennikov, K.V. Savchenko, S.V. Popova, *Phys. Solid State* **42**, 1036 (2000)).
- M. Parlak, Ç. Erçelebi, I. Günal, H. Özkan, N.M. Gasanly, *Cryst. Res. Technol.* **31** No 5, 673 (1996).
- T. Mathew, A. Kunjomana, K. Munirathnam, K. Chandrasekharan, M. Meena, C. Mahadevan, *Crystal Structure Theory and Applications* **1** No 3, 79 (2012).
- M.K. Jacobsen, Y. Meng, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, *J. Phys. Chem. Solids* **74** No 5, 723 (2013).
- З.С. Медведева, *Халькогениды элементов III-B подгруппы периодической системы* (Москва: Наука: 1968) (Z.S. Medvedeva, *Khal'kogenidy elementov III-B podgruppy periodicheskoy sistemy* (Moskva: Nauka: 1968)).
- G.W. Mudd, S.A. Svatek, T. Ren, A. Patanè, O. Makarovskiy, L. Eaves, P.H. Beton, Z.D. Kovalyuk, G.V. Lashkarev, Z.R. Kudrynskyi, A.I. Dmitriev, *Adv. Mater.* **25** No 40, 5714 (2013).
- G.W. Mudd, S.A. Svatek, L. Hague, O. Makarovskiy, Z.R. Kudrynskyi, C.J. Mellor, P.H. Beton, L. Eaves, K.S. Novoselov, Z.D. Kovalyuk, E.E. Vdovin, A.J. Marsden, N.R. Wilson, A. Patanè, *Adv. Mater.* **27** No 25, 3760 (2015).
- N. Balakrishnan, Z.R. Kudrynskyi, M.W. Fay, G.W. Mudd, S.A. Svatek, O. Makarovskiy, Z.D. Kovalyuk, L. Eaves, P.H. Beton, A. Patanè, *Adv. Opt. Mater.* **2** No 11, 1064 (2014).

14. Z.R. Kudrynskiy, Z.D. Kovalyuk, V.M. Katerynchuk, V.V. Khomyak, I.G. Orletsky, V.V. Netyaga, *Acta Phys. Pol. A* **124** No 4, 720 (2013).
15. P. Dey, J. Paul, N. Glikin, Z.D. Kovalyuk, Z.R. Kudrynskiy, A.H. Romero, D. Karaiskaj, *Phys. Rev. B* **89** No 12, 125128 (2014).
16. P. Dey, J. Paul, G. Moody, C.E. Stevens, N. Glikin, Z.D. Kovalyuk, Z.R. Kudrynskiy, A.H. Romero, A. Cantarero, D.J. Hilton, D. Karaiskaj, *J. Chem. Phys.* **142**, 212422 (2015).
17. X. Li, M. Lin, A.A. Puretzky, J.C. Idrobo, C. Ma, M. Chi, M. Yoon, C.M. Rouleau, I. Kravchenko, D.B. Geohegan, K. Xiao, *Sci. Rep.* **4**, 5497 (2014).
18. G.W. Mudd, A. Patanè, Z.R. Kudrynskiy, M.W. Fay, O. Makarovskiy, L. Eaves, Z.D. Kovalyuk, V. Zólyomi, V. Falko, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 221909 (2014).
19. P. Hu, J. Zhang, M. Yoon, F. Wei, P. Tan, W. Zheng, J. Liu, X. Wang, J.C. Idrobo, D.B. Geohegan, K. Xiao, *Nano Res.* **7** No 5, 694 (2014).
20. A.K. Geim, I.V. Grigorieva, *Nature* **499** No 7459, 419 (2013).
21. В.В. Соболев, В.И. Донецких, З.Д. Ковалюк, А.Д. Огородник, *Химическая связь в кристаллах и их физические свойства* (Минск: Наука и техника: 1976) (V.V. Sobolev, V.I. Donetskiikh, Z.D. Koval', A.D. Ogorodnik, *Khimicheskaya svyaz' v kristallakh i ikh fizicheskiye svoystva* (Minsk: Nauka i tekhnika: 1976)).
22. R. Jansena, J.S. Moodera, *Appl. Phys. Lett.* **75** No 14, 2100 (1999).
23. V.I. Ivanov, V.M. Katerynchuk, V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk, O.S. Lytvyn, I.V. Mintyanskii, *Inorg. Mater.* **46** No 12, 1296 (2010).
24. V.N. Katerynchuk, Z.R. Kudrynskiy, Z.D. Kovalyuk, *Inorg. Mater.* **50** No 4, 339 (2014).
25. O.A. Balitskii, V.P. Savchyn, P.V. Savchyn, Ya.M. Fiyala, *Functional Mater.* **12** No 2, 206 (2005).