

## Дослідження мікро- та наноструктури міжшарових поверхонь сколювання шаруватих кристалів InSe, інтеркальованих нікелем

П.В. Галій<sup>1,\*</sup>, П. Мазур<sup>2</sup>, А. Ціжевський<sup>2</sup>, І.Р. Яровець<sup>1</sup>, Т.М. Ненчук<sup>1</sup>, Франк Сімон<sup>3</sup>, Я.М. Бужук<sup>1</sup>, В.Л. Фоменко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

<sup>2</sup> Institute of Experimental Physics, University of Wrocław, pl. Maxa Borna 9, Wrocław, 50-204, Poland

<sup>3</sup> Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, P. O. Box 120 411, D-01005 Dresden, Germany

(Одержано 06.11.2015, опубліковано online 15.03.2016)

В роботі наведені результати експериментального дослідження елементно-фазового складу та кристалографії і топографії, а також електронно-енергетичної структури міжшарових поверхонь сколювання (ПС) (0001) шаруватих кристалів (ШК) InSe, інтеркальованих нікелем (інтеркалатів  $Ni_xInSe$ ) методами якісної та кількісної X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС), дифракції повільних електронів (ДПЕ), а також скануючої тунельної мікроскопії/скануючої тунельної спектроскопії (СТМ/СТС). Встановлено, що для всіх ШК інтеркалатів із різною концентрацією нікелю у вихідних синтезованих сплавах  $InSe + x$  ат.% Ni ( $x \leq 10,0\%$ ) і вирощених із них методом Бріджмена-Стокбаргера ШК і підданих інтеркалюванню, максимальна концентрація нікелю на ПС (0001) інтеркалатів  $Ni_xInSe$  і, відповідно, у міжшарових щілинах у кількості до 7,67 ат.% спостерігається при 0,75 ат.% нікелю у синтезованих сплавах. Нікель не взаємодіє зі селеном і індієм, також відсутні взаємодії з киснем та вуглецем. Встановлено, що нікель розміщується у міжшарових щілинах інтеркалатів  $Ni_xInSe$  і, відповідно, виявляється на міжшарових ПС (0001), і представляє собою дрібнодисперсну фазу металевих кластерів нікелю. Досліджувана інтеркалатна система  $Ni_xInSe$  являє собою досконалу гібридну структуру з можливістю її використання в магнітоелектроніці.

**Ключові слова:** Шаруваті кристали, Міжшарові поверхні сколювання, X-променева фотоелектронна спектроскопія, Елементно-фазовий склад, Топографія, Атомна структура, Скануюча тунельна мікроскопія, Скануюча тунельна спектроскопія, Дифракція повільних електронів.

PACS numbers: 82.80.Pv, 68.47.Fg, 61.46.\_w,  
68.37.Ef, 68.37.Ps, 68.47.Fg, 61.05.Jh

### 1. ВСТУП

Однією з особливостей напівпровідникових шаруватих кристалів (ШК), до яких належить InSe, є наявність Ван-дер-Ваальсівської щілини між шарами, що дає можливість впроваджувати у міжшаровий простір кристалів, методом інтеркалювання, атоми інших речовин, наприклад 3d-атоми металів групи заліза, зокрема нікелю, хрому та ін. [1].

Такі гібридні структури  $InSe(Me)$ , отримані на основі ШК InSe (рис. 1 а, б), які ще називають інтеркалати  $Me_xInSe$  є новими матеріалами [2] і мали б являти собою систему “плоских” наноструктур сформованих магнітними домішками 3d-атомів металів, розміщеними у Ван-дер-Ваальсових щілинах шаруватого напівпровідникового кристалу InSe (рис. 1 б).

Технологія інтеркалювання ШК в процесі росту за методом Бріджмена у вакуумованих кварцових ампулах та наступні термічні обробки отриманих зразків  $Ni_xInSe$ , а також структурні дослідження отриманих інтеркалатів дозволяють стверджувати, як вважають автори [3, 4], про розміщення магнітного інтеркалянта  $Ni_x$  лише у Ван-дер-Ваальсовій щілині, однак, для обмежених концентрацій нікелю. Черговість магнітних нанопрошарків з чотирма діаметрами шарами Se-In, In-Se напівпровідникового сандвіча InSe дозволяє уникати коагуляції цих нанопрошарків вздовж осі анізотропії  $c$  (рис. 1 а). Однак існує можливість коагуляції магнітних атомів інтеркалянта у

самій щілині Ван-дер-Ваальса з утворенням кластерів.

Тому метою нашої роботи було провести, так звані, прямі дослідження елементно-фазового складу, мікро- та наноструктури міжшарових поверхонь сколювання (ПС) (0001) інтеркалатів  $Ni_xInSe$ . Такі дослідження повинні дати пряму відповідь про: присутність/відсутність нікелю та його кількості; його фазовий стан на міжшарових поверхнях сколювання і таким чином якість одержуваних гібридних структур у цілому і перспективність застосування їх інтеркалювання  $Ni_x$  в процесі росту з подальшою термообробкою. Це важливо, зваживши на те, що технологія електрохімічного інтеркалювання з прикладанням електричного поля і руху інтеркалюючих іонів нікелю в інтеркалаті є більш складною.

Інтеркаляційне формування наносистем [1, 3, 4] має ряд суттєвих переваг перед іншими методами подолання коагуляційних та агломераційних процесів, з метою створення матеріалів для спінтроніки [2, 5], нанофотоніки [6], у яких напівпровідникові шари чергуються з прошарками інших речовин, що можуть мати іншу природу. Ця технологія на сьогоднішній час забезпечує формування на атомно-молекулярному рівні наноструктур функціональної мікро-, наноелектроніки, а у майбутньому можливе створення цілих функціональних мікроблоків з “виходом” на макрофункціональні пристрої [3]. Тому дослідження інтеркалатів  $Me_xInSe$ , як і  $Ni_xInSe$  зокрема, перебуває під постійною увагою дослідників [6-8].

\*galiiy@electronics.lnu.edu.ua

## 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Кристали інтеркалатів  $Ni_xInSe$  з різними вихідними дискретними атомними концентраціями нікелю одержувались наступним чином. Синтез сполук  $Ni_xInSe$  ( $x = 0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0; 10,0$  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. В якості вихідних компонент 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 ( $x \leq 10\%$ ) вирощувались, методом Бріджмена-Стокбаргера [4, 7], у кварцових вакуумованих ампулах монокристали шаруватих інтеркалатів  $Ni_xInSe$ . Для рівномірного розподілу домішки Ni в шаруватому монокристалі і прискорення процесу випадання її у міжшарові щілини (інтеркалювання нікелем) (рис. 1 а, б), вирощені ШК були термооброблені у вакуумованих кварцових ампулах при температурі 870 К протягом 60 годин [7].

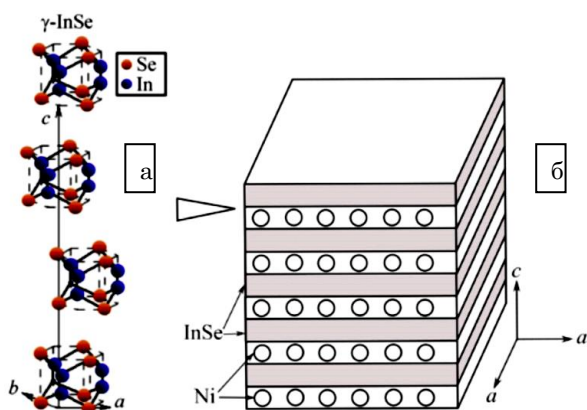


Рис. 1 – Структура шаруватого кристалу (ШК)  $\gamma$ -InSe (а) та схематичне зображення гібридної структури (інтеркалату)  $Ni_xInSe$  (б). а) Кристалічна структура ШК  $\gamma$ -InSe. Сталі кристалічної ґратки за даними роботи [9]:  $a = b = 4,002$  Å,  $c = 24,946$  Å (просторова група  $R3m$  ( $C_{3V}^5$ )). б) Схематичне представлення гібридної структури  $Ni_xInSe$ , в якій 3d-атоми металу нікелю (Ni) 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)  $Ni_xInSe$ .

Для дослідження структури і фазового складу отриманих монокристалів шаруватих інтеркалатів  $Ni_xInSe$  був проведений X-променеви структурний та фазовий їх аналіз із застосуванням дифрактометра ДРОН-4-07 ( $CuK\alpha$  X-випромінювання). Дифрактограми чистого вихідного інтеркалату  $Ni_xInSe$  ( $x = 0$ , чистий ШК InSe) та інтеркальованого різною концентрацією нікелю  $Ni_xInSe$  ( $x \neq 0$ ) індексуються в тригональній сингонії (ромбодрична структура,  $\gamma$ -політип), просторова група  $R3m$  ( $C_{3V}^5$ ) (рис. 1 а, б). X-променеви фазовий аналіз, як інтегральний метод дослідження об'єму ШК, показав, що отриманий інтеркалат  $Ni_xInSe$  є гомогенним. Фаз заміщення

сполук селенідів нікелю, а також вільного нікелю виявлено не було [4]. Відсутність X-дифракційних максимумів (при дослідженні об'єму ШК), які відповідають металічному нікелю, також підтверджує інтегральну гомогенність отриманого кристалічного інтеркалату  $Ni_xInSe$ . Хоча, як показали наші подальші дослідження міжшарових ПС ШК InSe, інтеркальованих нікелем (ПС (0001) ШК  $Ni_xInSe$ ) у наномасштабі ситуація є дещо іншою. Результати цих досліджень, отримані відповідними поверхнево чутливими методами будуть наведені нижче.

Для отримання ПС (0001) чистих ШК  $\gamma$ -InSe та інтеркальованих  $Ni_xInSe$  зразки спеціальної форми (п'єдестал) розміром  $3 \times 6 \times 4$  мм<sup>3</sup> сколювались при 295 К сталевую голкою. Серед ефективних методів дослідження поверхні матеріалів на сьогодні провідне місце займають методи електронної спектроскопії та мікроскопії, які є винятково інформативними. З поміж основних мікроскопічних характеристик поверхні, окрім кристалографії, топографії та електронно-енергетичної структури є її елементно-фазовий склад, тому у нашому випадку дослідження міжшарових ПС (0001) інтеркалатів  $Ni_xInSe$  є основним завданням. Тобто, 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  $Ni_xInSe$  є ключовим.

Тому, у роботі наведені результати експериментального дослідження елементно-фазового складу ПС (0001) чистих ШК InSe та їх інтеркалатів  $Ni_xInSe$ , одержані методом X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС), дифракції повільних електронів (ДПЕ), а також скануючої тунельної мікроскопії/скануючої тунельної спектроскопії (СТМ/СТС).

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### 3.1 Елементно-фазовий склад ПС (0001) ШК інтеркалатів $Ni_xInSe$

Дослідження елементно-фазового складу ПС (0001) чистих ШК InSe та їх інтеркалатів  $Ni_xInSe$  ( $x = 0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0$  ат.%) проводилося методом ХФЕС. Поверхні, що досліджувалися, отримувалися сколюванням ШК на повітрі, а тому нетривалий час (2-15 хв.) контактували з атмосферою:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_x$  перед транспортуванням у надвисоковакуумну ( $10^{-9}$  Тор) вимірювальну ХФЕС-камеру.

ХФЕС-спектри отримані на апараті AXIS ULTRA (фірми Kratos Analytical, England), в якому використані монохроматичні X-промені  $AlK\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  еВ), що з енергетичною шириною лінії на половині висоти максимуму (ШПВ) рівною 0,3 еВ. Джерело X-променів з Al-антикатодом працювало в режимі  $I = 20$  мА,  $U = 15$  кВ. ХФЕС-спектри записувались при тиску залишкових газів у камері спектрометра  $10^{-9}$  Тор. Збуджені X-променями, емітовані під кутом  $90^\circ$  до поверхні фотоелектрони хімічних елементів, попадали в півсферичний енергоаналізатор. ХФЕС-спектрометр, для визначення енергій зв'язку хімічних елементів, калібрувався з використанням лінії Ag  $3d_{5/2}$  енергією 368,2 еВ з ШПВ 1,7 еВ. Відносне енергетичне розділення енергоаналізатора

емітованих електронів 1,5 %.

Сканування енергоаналізатора, для визначення кінетичних енергій емітованих електронів і, таким чином, з'ясування енергій зв'язку та ідентифікації хімічних елементів, проводилось в діапазоні 10-1100 еВ (широке енергетичне вікно панорамного сканування). Аналізатор використовував енергетичне вікно 210 еВ – панорамне (з кроком зміни енергії 200-300 меВ) та вікно в 20-30 еВ (з кроком зміни енергії 20-30 меВ) для прецизійного сканування і визначення енергій зв'язку хімічних елементів (Se  $3d_{5/2+3/2}$ , C 1s, N 1s, In  $3d_{5/2+3/2}$ , O 1s, Ni  $2p_{3/2}$ ) та форми їх піків (виявлення хімічних зсувів) з метою фазового аналізу (поява нових електронних взаємодій на ПС (0001) інтеркалатів  $Ni_xInSe$ ).

ХФЕС-спектри отримані півсферичним енергоаналізатором. Спектральні дані виводились на інтенсиметр та через інтерфейс подавалися на ПК. Проведення повторних прецизійних сканувань по енергії, накопичення даних та їх обробка програмними методами призводить до покращення відношення сигнал/шум та досягнення енергетичного розділення в спектрі  $\Delta E \approx 0,025-0,03$  еВ. Це, в цілому, забезпечує поліпшення якості ХФЕС-спектрів, проведення їх фонові корекції програмними методами та більш точне визначення енергій зв'язку “піків” та площі

піків для спостережуваних хімічних елементів. Площа піків хімічних елементів використана для кількісного визначення відносного елементного складу ПС (0001) інтеркалатів ШК  $Ni_xInSe$  та можливого формування на них, при сколюванні на повітрі, інтерфейсних шарів з участю основних хімічних елементів In, Se, Ni та газів атмосфери –  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ .

Форма експериментальних піків, їх розклад на складові і енергія зв'язку можуть змінюватись внаслідок змін в хімічних взаємодіях елементів на міжшарових ПС (0001) інтеркалатів ШК  $Ni_xInSe$  з формування нових фаз в інтерфейсах. Таким чином, ХФЕС-дослідження дають інформацію про елементно-фазовий склад інтерфейсних шарів сформованих на ПС (0001) ШК.

Панорамний ХФЕС-спектр ПС (0001) інтеркалатів  $Ni_xInSe$  поданий на рис. 2. В ХФЕС-спектрі ПС (0001), окрім присутніх основних реперних піків компонент інтеркалату ШК  $Ni_xInSe$  (Se  $3d$ , In  $3d_{5/2}$ , In  $3d_{3/2}$ , Ni  $2p_{3/2}$ ), також присутні піки вуглецю, кисню, азоту (C 1s, O 1s, N 1s). Останнє є наслідком адсорбції компонент атмосфери на ПС (0001) інтеркалатів  $Ni_xInSe$  при їх сколюванні на повітрі. Крім того присутні релаксаційні піки Оже-електронів Se LMM, In MNN і O KLL. Подібне спостерігалось у роботах [10, 11] для ПС (100) ШК  $In_4Se_3$ .

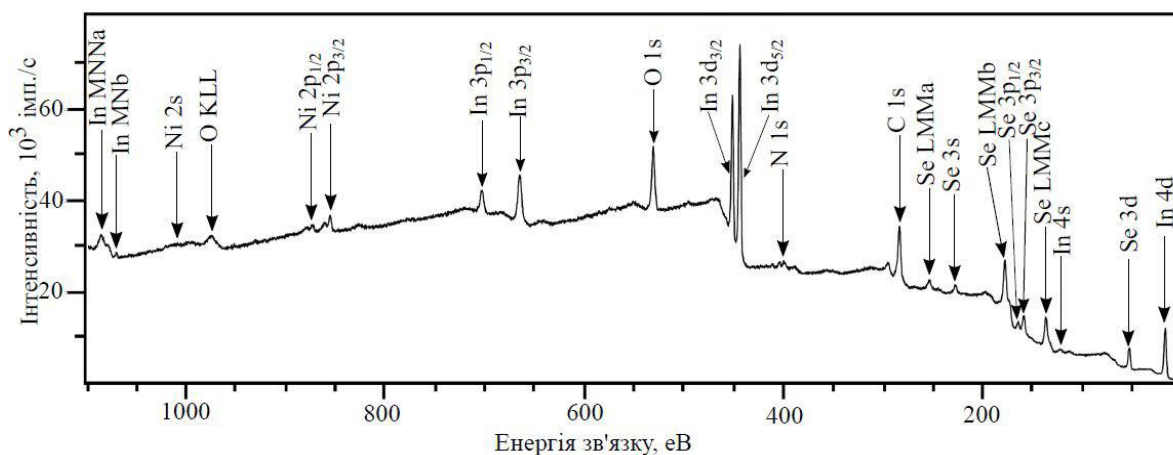


Рис. 2 – Панорамний спектр (10-1100 еВ) ПС (0001) інтеркалатів ШК  $Ni_xInSe$  без фонові корекції інтенсивності піків хімічних елементів при концентрації нікелю  $x = 0,75$  ат. % у вихідному сплаві  $Ni_xInSe$ , використаному для отримання монокристалу

Найбільш інтенсивні ХФЕС-піки Se  $3d_{5/2+3/2}$ , In  $3d_{5/2}$ , In  $3d_{3/2}$ , Ni  $2p_{3/2}$ , C 1s, O 1s, які, як і всі інші, ідентифікувалися використанням бази даних [12], та записувалися в прецизійній шкалі “енергій зв'язку” для того, щоб оцінювати прояв нових хімічних взаємодій з переносом електронного заряду на ПС (0001) інтеркалатів ШК  $Ni_xInSe$  та в їх інтерфейсних шарах. Контроль можливого зарядження ПС при X-опроміненні і записи ХФЕС-спектрів був необхідним, оскільки він впливає на ХФЕС-результати (одержані енергії зв'язку хімічних елементів), тому енергії зв'язку елементів коректувалися відносно C 1s-піку вуглецю (284,5 еВ).

Для прецизійного розширеного сканування і більш точного визначення енергій зв'язку хімічних елементів (Se  $3d_{5/2+3/2}$ , In  $3d_{5/2}$ , In  $3d_{3/2}$ , Ni  $2p_{3/2}$ ) та форми їх піків (виявлення хімічних зсувів) з метою фазового аналізу (поява нових електронних взаємодій на ПС (0001) інтеркалатів  $Ni_xInSe$  та у їх інтерфей-

сних шарах) аналізатор використовував енергетичне вікно в 20-30 еВ, з кроком зміни енергії 20-30 меВ, (див. рис. 3, рис. 4, рис. 5).

Точні енергетичні положення піків, які нас цікавили, а саме ХФЕС-піки Se  $3d_{5/2+3/2}$ , In  $3d_{5/2}$ , In  $3d_{3/2}$ , Ni  $2p_{3/2}$  записані у розширеній прецизійній шкалі енергій зв'язку зображені на рис. 3. Кожен випадок аналізу форми ХФЕС-піку з розкладом на складові з допомогою гаусіанів, виконаний з використанням програмного пакету Origin 7.5 з програмною фонові корекцією та із визначенням енергетичного положення піку (енергій зв'язку електронів хімічних елементів) з контролем за ХФЕС-базою даних [12] та площі під піком (рис. 4).

Важливим є з'ясування у яких електронних (хімічних) взаємодіях знаходиться нікель, що локалізований у міжшарових щілинах інтеркалатів  $Ni_xInSe$  і при їх сколюванні вздовж міжшарових щілин, з'являється на ПС (0001) інтеркалатів.

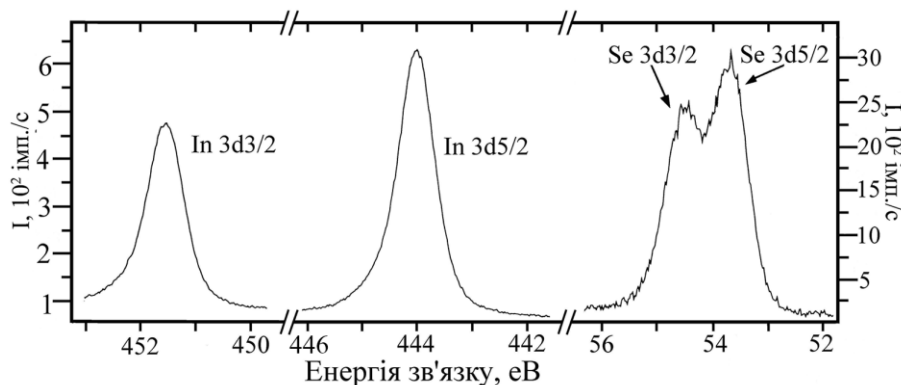


Рис. 3 – Розширені ХФЕС спектри компонентів (Se 3d<sub>3/2</sub>; Se 3d<sub>5/2</sub>; In 3d<sub>3/2</sub>; In 3d<sub>5/2</sub>) для свіжих ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe (нетривалий час експозиції на повітрі після сколювання – 2-15 хв.)

У результаті обробки ХФЕС-спектрів ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe, аналізуючи дублетні піки індію (In 3d<sub>3/2</sub>; In 3d<sub>5/2</sub>) (рис. 3) та селену (Se 3d<sub>3/2</sub>; Se 3d<sub>5/2</sub>) (рис. 3 та рис. 4) щодо їх енергій зв'язку та форми (структури) встановлено, що для свіжих ПС (0001) і, відповідно, у міжшарових щілинах – взаємодії нікелю з індієм та нікелю зі селеном відсутні.

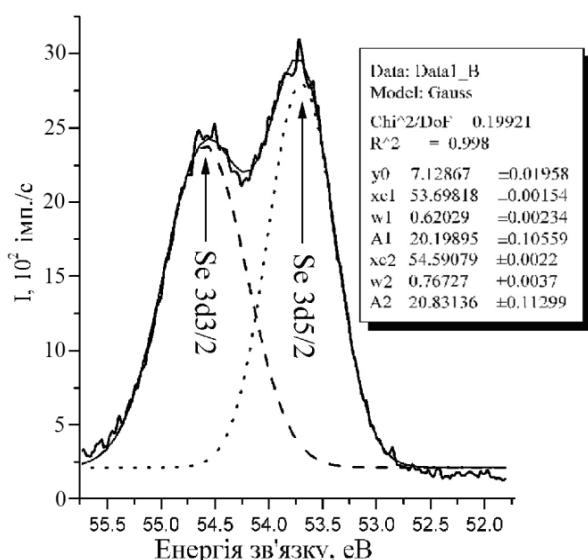


Рис. 4 – Фрагмент “розширеного ХФЕС-спектру” дублетного піку Se для свіжих ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe та його розкладу на окремі гаусіани з фонову корекцією

Фонові корекції інтенсивності піків хімічних елементів, знаходження енергій зв'язку та “інтенсивності” піку елемента при наявності дублетів з накладанням інтенсивностей окремих піків, як наприклад у випадку Se 3d<sub>5/2+3/2</sub> (рис. 4), появи нових хімічних взаємодій зі зміною форми та енергетичного положення, виконані за допомогою програмного пакету Origin 7.5 з розкладом складних за формою піків (рис. 4) на елементарні гаусіани (1):

$$y = y_0 + \frac{A}{w \times \sqrt{\pi/2}} \times \exp\left(-2 \left(\frac{(x-x_c)}{w}\right)^2\right) \quad (1)$$

де  $y_0$  – рівень фону;  $x_c$  – центри піків (гаусіанів) – енергій зв'язку;  $w$  – ширини піків на піввисоті та  $A$  –

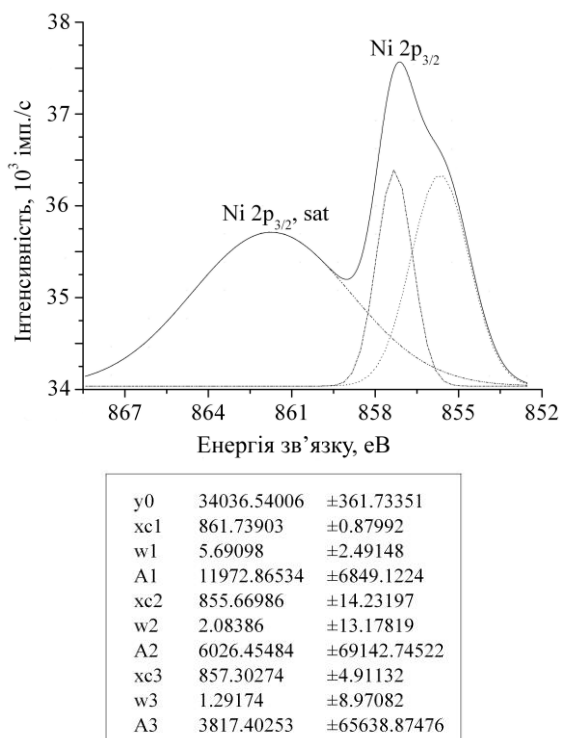
площа піку (гаусіану) – “інтенсивність” піку хімічного елемента. Така процедура розкладу “складних піків хімічних елементів” на складові з одержанням реперних (основних елементарних піків хімічних елементів) з вирахуванням фону (фонову корекцією) є необхідною для кількісної ХФЕС ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe за методом чистих стандартів.

З аналізу експериментальних ХФЕС-піків нікелю (Ni 2p<sub>3/2</sub>) (рис. 2 та рис. 5), а також енергій зв'язку електронів нікелю, наведених у базах даних [12] при його перебуванні у можливих різних сполуках, відповідно до умов наших експериментів, можна припустити, що нікель може взаємодіяти, головним чином, із киснем “утворюючи зв'язки Ni-O” та водяною паром (взаємодія Ni-H<sub>2</sub>O) “утворюючи Ni(OH)<sub>2</sub>” (див. табл. 1). Останні взаємодії на ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe є неможливими при кімнатних температурах.

Тому, як показали розклади реперних піків нікелю Ni 2p<sub>3/2</sub>, кисню O 1s, вуглецю C 1s, аналіз дублетних піків селену Se 3d<sub>5/2+3/2</sub>, індію In 3d<sub>3/2+5/2</sub>, вдалося з'ясувати, що нікель, який перебував у міжшарових щілинах інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe ( $x = 0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0$  ат. %) і, відповідно на міжшарових ПС (0001) не взаємодіє зі селеном, індієм, відсутні взаємодії з киснем та вуглецем (див. рис. 3, рис. 4, рис. 5, табл. 1). Нікель представляє собою, у більшій мірі дрібнодисперсну фазу металевих кластерів нікелю, що підтверджують наведені в нашій роботі [13] результати одержані методами СТМ/СТС та ДПЕ.

Результати аналізу енергій зв'язку реперних піків ХФЕС-спектрів ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe та їх інтерфейсних шарів Ni<sub>x</sub>InSe(O, C) з енергіями зв'язку для хімічних елементів, що їх утворюють, наведеними у доступних базах даних, при перебуванні хімічних елементів In, Se, Ni у різних можливих, для нашого випадку, сполуках, наведені у зведеній табл. 1.

Результати роботи [4] вказують на особливості у зміні магнітної сприйнятливості інтеркалатів ШК Ni<sub>x</sub>InSe, інтеркальованих магнітними домішками 3d-атомів нікелю, розміщеними у Ван-дер-Ваальсових щілинах у залежності від їх концентрації. Кількісні характеристики, щодо знаходження нікелю на ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe можуть бути одержанні за експериментальними результатами ХФЕС методом чистих стандартів, описаному в працях [10, 11, 14].



**Рис. 5** – Розклад піку Ni 2p<sub>3/2</sub> на два гаусіани в пакеті Origin 7.5. Програмне забезпечення вибирає: y<sub>0</sub> – рівень фону; x<sub>c</sub> – центри піків (гаусіанів) – енергії зв’язку; w – ширини піків на піввисоті та обраховує площу (A) під кожним з гаусіанів (див. табл.)

**Таблиця 1** – Результати аналізу реперних піків ХФЕС-спектрів ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe та їх інтерфейсних шарів

	Реперний пік	Сполука:	
		електронні взаємодії та енергія зв’язку, eV	
ПС (0001) Ni <sub>x</sub> InSe	In 3d <sub>5/2</sub>	Ni <sub>x</sub> InSe	444,00
	Se 3d <sub>5/2</sub>		53,70
	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Ni <sub>x</sub> InSe	857,30 (Ni-O)
			855,67 (Ni-H <sub>2</sub> O)
	C 1s	Ni <sub>x</sub> InSe	283,70
O 1s <sub>1/2</sub>	Ni <sub>x</sub> InSe	530,72	

**3.2 Кількісна ХФЕС ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe за методом чистих стандартів**

Метод чистих стандартів для кількісної ХФЕС ґрунтується на лінійній інтерполяції інтенсивності сигналу X-фотоелектронів певного I<sub>E</sub><sup>i</sup>-того хімічного елемента щодо його поверхневої концентрації у досліджуваному об’єкті.

$$I_E^i \approx \alpha \times C_i \quad (2)$$

де α – коефіцієнт лінійної інтерполяції. Більш точно цю пропорційність можна переписати.

$$I_E^i \approx k \cdot I_{hv} \cdot \sigma_{ion}^i \cdot \lambda_{ем.шару}^i \cdot C_i, \quad (3)$$

де k – апаратний коефіцієнт, або апаратна функція;

I<sub>hv</sub> – інтенсивність X-випромінювання; σ<sub>ion</sub><sup>i</sup> – ефективний переріз іонізації атомів i-того сорту квантами з енергією hν; λ<sub>ем.шару</sub><sup>i</sup> – довжина пробігу електронів (глибина виходу) для їх пружного розсіяння; C<sub>i</sub> – поверхнева концентрація атомів i-того сорту досліджуваного матеріалу; S<sub>i</sub> – відносна елементна чутливість даного апарату до атомів i-того сорту.

Для розрахунку відносних поверхневих концентрацій атомів хімічних елементів необхідно мати “інтенсивності” піків I<sub>E</sub><sup>i</sup> для чистих стандартів хімічних елементів. Тобто необхідно провести калібрування спектрометра за допомогою еталонів – визначити відносні елементні чутливості S<sub>i</sub>, або ж чутливість методу ХФЕС до різних хімічних елементів.

S<sub>i</sub> – фактор елементної чутливості (відносна елементна чутливість) отримується при нормуванні на реперні піки певного елемента по інтенсивності, або по площі під його реперним піком. Проводять нормування на пік хімічного елемента фтору – F 1s, для якого приймають, що S<sub>F1s</sub> = 1.

Оскільки і ефективний переріз іонізації атомів i-того сорту квантами з енергією σ<sub>ion</sub><sup>i</sup> (hν) буде різним для різних елементів, як і глибина виходу електронів для їх пружного розсіяння (без енергетичних втрат) λ<sub>ем.шару</sub><sup>i</sup>. В загальному у методі чистих стандартів для розрахунку відносних атомних концентрацій елементів, вважають, відповідно до гіпотези (рівняння (2))

$$I_i \approx S_i \times C_i, \quad (4)$$

а сумарна відносна атомна концентрація у досліджуваному матеріалі у відносних одиницях рівна:

$$\sum_{i=1}^n C_i = 1. \quad (5)$$

Кількісний елементний аналіз поверхні матеріалів методом ХФЕС у відносних одиницях (відсотках) проводять, вимірюючи амплітуди реперних ХФЕС-піків хімічних елементів у спектрах фотоелектронів I<sub>E</sub><sup>i</sup>, або ж визначають площу цих піків у “кількостях імпульсів за секунду в енергетичному інтервалі реперного піка – повній енергетичній ширині на піввисоті піка”. Тоді відповідно до формули (4)

$$C_i = \frac{I_i}{S_i}, \quad (6)$$

де S<sub>i</sub> – фактор елементної чутливості i-того елемента; I<sub>i</sub> – інтенсивність ХФЕС піку i-того хімічного елемента. Формулу (6), врахувавши (5) можна переписати

$$C_i = \frac{I_i}{S_i} = \frac{I_i/S_i}{\sum_i C_i} = \frac{I_i/S_i}{\sum_{i=1}^n I_i/S_i}, \quad (7)$$

де n – кількість хімічних елементів, зареєстрована в ХФЕС-спектрі поверхні досліджуваного матеріалу. Відносні атомні концентрації C<sub>i</sub> хімічних елементів ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe та у тонкому інтерфейсно-

му шарі ПС (0001)  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  з присутністю адсорбатів розраховані з використання (7) і наведені у табл. 2.

$I_E^i$  – площа під піком, а  $S_i$  – фактор елементної чутливості методу ХФЕС, який для атомів, зареєстрованих в інтерфейсних шарах наведених у дужках для елементів: Se (0,853), In (4,359), Ni (2,67), C (0,287) і

O (0,78). Площа піку елементів відраховується від лінії фону. Результати кількісного аналізу, за методом чистих стандартів, з використанням спектрів ХФЕС для “чистих” ПС (0001)  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  та для ПС<sup>\*\*</sup>(0001) інтеркалатів зі сформованих інтерфейсним покриттям адсорбатами –  $\text{Ni}_x\text{InSe}(\text{C},\text{O})$ , наведені у табл. 2.

**Таблиця 2** – Кількісний аналіз поверхонь сколювання (0001) інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  без та з<sup>\*\*</sup> врахуванням адсорбованого кисню та вуглецю

	Хімічний елемент	Енергія зв'язку, eV	Ширина піку на піввисоті (ШПВ), eV	Площа під піком, $I_E^i$ (імп./с)	Фактор елемент. чутлив. $S_i$ , в.о.	Атомні концентрації $C_i$ , %
ПС	In 3d <sub>5/2</sub>	443,39	2,695	143453	4,359	61,43
	Se 3d <sub>5/2</sub>	53,70	2,669	14110	0,853	30,87
	Ni 2p <sub>3/2</sub>	856,47	2,839	10983	2,670	7,67
ПС <sup>**</sup>	In 3d <sub>5/2</sub>	443,39	2,695	143453	4,359	11,36
	Se 3d <sub>5/2+3/2</sub>	51,85	2,669	14110	0,853	5,68
	Ni 2p <sub>3/2</sub>	856,47	2,839	10983	2,670	1,42
	C 1s	283,70	3,593	48748	0,278	60,50
	O 1s	530,72	3,097	47514	0,780	21,01

Таким чином, як видно з результатів кількісного ХФЕС аналізу елементного складу ПС (0001) інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  (без врахуванням адсорбованого кисню та вуглецю) для всіх ШК інтеркалатів із різною концентрацією нікелю ( $x = 0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0$  ат. %) у вихідних синтезованих сплавах  $\text{InSe} + x$  ат. % Ni ( $x \leq 2,0\%$ ) і вирощених із них методом Бріджмена-Стокбаргера ШК і підданих інтеркалюванню, максимальна концентрація нікелю на ПС (0001) і, відповідно, у міжшарових щілинах у кількості до 7,67 ат. % спостерігається при 0,75 ат. % нікелю у синтезованих сплавах. Подібні обмеження що до входження нікелю в ШК  $\text{InSe}$  в процесі його вирощування спостерігались у роботі [4].

#### 4. ТОПОГРАФІЯ ТА КРИСТАЛОГРАФІЯ ПС (0001) ІНТЕРКАЛАТІВ $\text{Ni}_x\text{InSe}$

Топографія ПС (0001) одержаних *ex situ* шляхом сколюванням ШК інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ , досліджувалась методом СТМ, а атомна структура і кристалографія – методом ДПЕ на відбивання.

Експерименти з СТМ проводились на установці “Omicron NanoTechnology STM/AFM System” в конструкції якої є провідне вольфрамове вістря діаметром 500 нм. СТМ-дослідження топографії ПС (0001) чистих  $\text{InSe}$  та інтеркальованих  $\text{InSe}(\text{Ni})$  кристалів проводились в умовах НВВ ( $2 \times 10^{-10}$  Тор) при 295 К в 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 ErLEED 100 (Оже електронної спектроскопії (ОЕС) та ДПЕ), виробництва SPECS Surface Nano Analysis (<http://www.specs.de>), зібраного на несучому фланці, що приєднується до НВВ камери, вакуум у якій становив  $6 \times 10^{-10}$  Тор. Використана в ДПЕ електронна гармата з катодом із монокристалу  $\text{LaV}_6$  забезпечувала силу струму електронного променя діаметром до 1 мм у площині ПС

(0001) зразка, до 1 мкА при напрузі прискорення до 200 В, яка є достатньою для одержання яскравих дифракційних рефлексів.

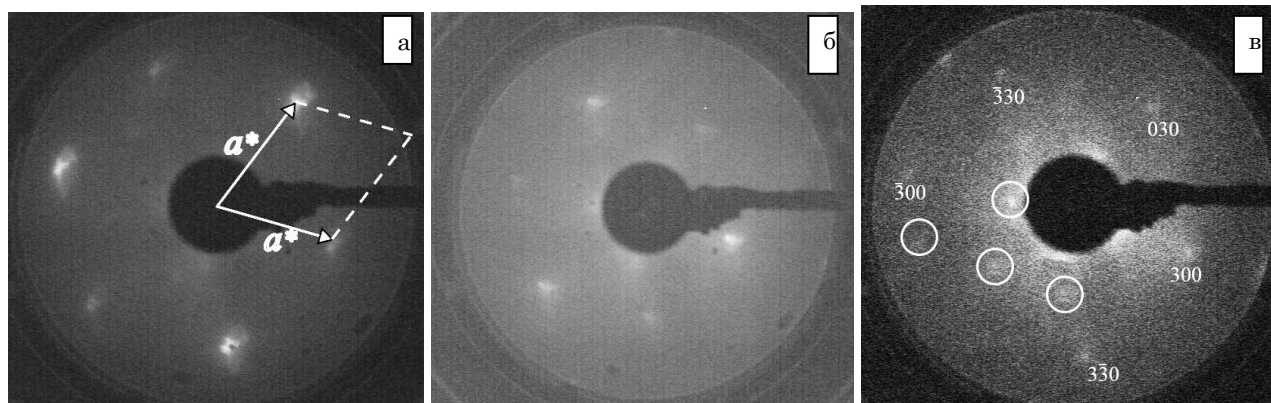
Використовуючи поверхнево чутливі методи – СТМ, ДПЕ можна дізнатися як про двовимірні структури та їх параметри на ПС, а також їхню можливу реконструкцію, так і про сформованих на них наноструктур.

Електронно-енергетична структура ПС чистих  $\text{InSe}$  та інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  досліджувалась методом СТС.

Дослідження ДПЕ починалися через ~60 хв. після сколювання *ex situ*, та проводилися у НВВ камері при  $P = 6 \times 10^{-10}$  Тор та 295 К. Зразки  $\text{InSe}$  перед початком досліджень короткотривало прогрівалися у НВВ камері до 200 °С з метою очищення ПС від адсорбованих газів. Для візуалізації ДПЕ-картин використовувалась люмінесцентний екран та їх запис цифровою відеокамерою. 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  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  подані на рис. 6. ДПЕ-картинки для ПС (0001)  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ , отримані при енергії бомбардуючих електронів в діапазоні  $E = 10\text{-}200$  eV, вказують на ромбоєдричну поверхневу атомну структуру і свідчать про досконалість структури ПС (0001)  $\text{InSe}(\text{Ni})$  у мінімальних областях когерентності дифрагованого електронного променя ~ 0,1-1 мкм.

На ДПЕ картинах ПС (0001)  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  спостерігаються чіткі рефлекси 1-го, 2-го та 3-го порядків, що не завжди легко спостерігалось для ДПЕ картин ПС (0001) чистого  $\text{InSe}$ . Це пов'язано з вищою поверхневою провідністю зразків  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  на поверхні яких присутні кластери нікелю. Для чистого, неінтеркальованого ШК  $\text{InSe}$ , 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  $\text{InSe}$ .



**Рис. 6** – Зображення ДПЕ ПС (0001) Ni<sub>x</sub>InSe при різних енергіях. а) 50 еВ, б) 75 еВ, в) 184,5 еВ. На рис.6 а стрілками позначено вектори оберненої поверхневої ґратки, а на рис. 6 в кружечками обведені рефлекси фази нікелю, разом з "проіндексованими" рефлексами ПС (0001) InSe третього порядку

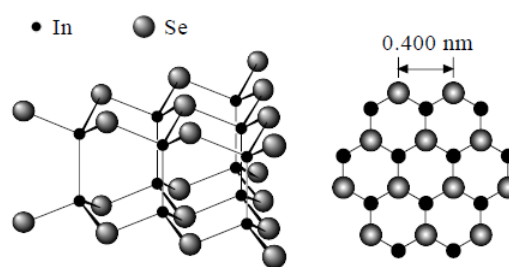
Зміна енергії низькоенергетичних електронів, які бомбардують поверхню, а отже, зміна довжини електронної хвилі де Бройля і умов дифракції та появи інтерференційних рефлексів, приводить до зміни відстаней між дифракційними рефлексами і їх яскравості (рис. 6 а та рис. 6 б).

Вказані вище умови дозволили спостерігати двовимірну структурну фазу кристалічного нікелю на міжшаровій ПС (0001) Ni<sub>x</sub>InSe (рис. 6 в). Ці рефлекси для двовимірної фази нікелю обведені кружечками. Не всі рефлекси двовимірної фази Ni 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 політипу шару  $\gamma$ - на  $\beta$ -, що спостерігалось нами у роботі [15].

Із ростом енергії первинних електронів спостерігається зменшення інтенсивності рефлексів, що немов би є вершинами одного із "трикутників" із одночасним збереженням/посиленням інтенсивності для рефлексів, що утворюють інший "трикутник" (рис. 6 а).

Ці результати, як і частково наведені у нашій праці [13] 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. 7 (зліва)). Зв'язки всередині "сендвіча" – ковалентні і набагато сильніші за Ван-дер-Ваальсівські зв'язки між сусідніми "сендвічами" і саме тому такі ШК як InSe легко сколюються вздовж зовнішньої площини "сендвічу", яка і представляла в наших експериментах поверхню вказаної орієнтації – (0001) [16].

Значення сталих двовимірної ґратки, яка у площині ПС (0001) InSe має ромбічну структуру, відповідно до кристалографії InSe (об'ємна ромбоєдрична ґратка [9, 17, 18]) є рівними  $a = b = 4,0 \text{ \AA}$  і відповідають значенням, які характерні для об'єму кристалу InSe [9, 18, 19], що дозволяє входження атомів нікелю у міжшарову щілину. Зображення розміщення атомів у двовимірній ґратці InSe та відстані, які відповідають сталім ґратки, наведено на рис. 7 (справа) [19].



**Рис. 7** – Структура кристалу  $\gamma$ -InSe (зліва) та вигляд ПС (0001) InSe (справа) [19]

Тобто, кристалічна структура ШК InSe, де відстань між шарами становить  $3,08 \text{ \AA}$  [20], дозволяє припустити, що нікель формує фазу при входженні у міжшарову щілину при інтеркаляції – Ni<sub>x</sub>InSe. Додаткові рефлекси на ДПЕ картинах ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe, що відповідають двовимірній фазі металічного нікелю на міжшаровій ПС (0001), добре спостерігаються при енергії первинних електронів  $E \sim 170-200 \text{ еВ}$  і наведені вперше у нашій праці [13]. Оцінки сталих двовимірної ґратки для Ni на міжшаровій ПС (0001), за картинами ДПЕ становлять  $a = 3,4-3,5 \text{ \AA}$ . Нагадаємо, що кристалічний металічний нікель має кубічну ґратку зі сталими  $a = 3,52 \text{ \AA}$ . Вищенаведені міркування щодо упорядкування кластерів нікелю у двовимірну металічну фазу на ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe підтверджують також результати СТМ/СТС досліджень. Розрахунок сталих двовимірних ґраток *a* InSe та нікелю на ПС (0001) інтеркалатів Ni<sub>x</sub>InSe за результатами ДПЕ проводився за формулою (8), з врахуванням геометрії ДПЕ експерименту.

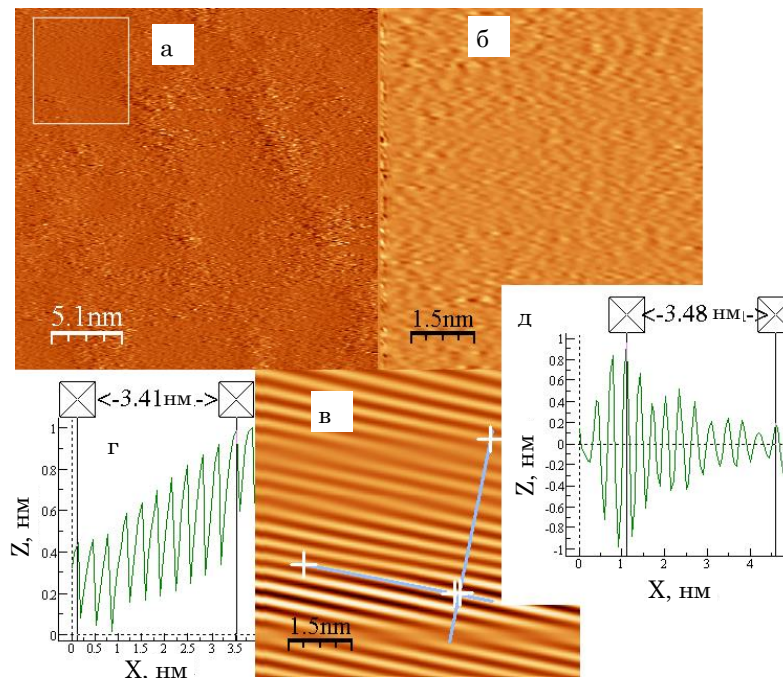
$$a = \frac{2\pi}{\sin \theta (0,5123\sqrt{E})} n . \quad (8)$$

Де: *E* - енергія падаючих електронів;  $\theta$  - кут розсіяних електронів, які дають дифракційно-інтерференційні рефлекси на люмінесцентному екрані; *n* - порядок дифракційних рефлексів на ДПЕ-картинці.

Необхідно нагадати, що при збільшенні енергії падаючих на ПС (0001) електронів кут розсіяння  $\theta$  електронів зменшується. Тобто, на ДПЕ-картинах, одержаних в діапазоні енергій 10-200 еВ, при збіль-

шенні 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, без зміни симетрії розташування дифракційних рефлексів.

Теоретична модель для розрахунку сталих поверхневої ґратки за ДПЕ-картинками була запропонована у роботі [21] та її адекватність підтверджена у наших працях [22-24] в яких проведена оцінка сталих двовимірної ґратки ПС (100) ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  за результатами ДПЕ.



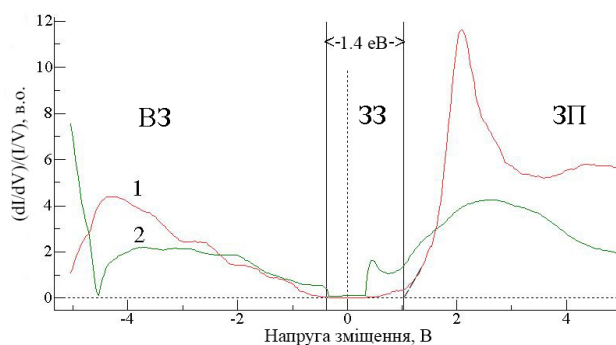
**Рис. 8** – Топографія ПС (0001) інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ . а) 2D СТМ зображення частини ПС розміром  $26 \times 26 \text{ nm}^2$ , отримане в режимі постійного струму тунелювання 103 пА та напрузі зміщення 4,6 В. б) Збільшений фрагмент поверхні у формі прямокутника з верхнього лівого кута на зображенні (а) розміром  $7,3 \times 8,1 \text{ nm}^2$ . в) 2D FFT-фільтроване зображення фрагменту (б) ПС (0001) інтеркалату  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  та його профілювання у двох взаємоперпендикулярних напрямках: г) профіль періодичної структури ПС (0001) вздовж гребеня гофру; д) профіль періодичної структури ПС (0001) перпендикулярно до гребеня гофру

Дослідження топографії ПС (0001) чистого та інтеркальованого нікелем ШК  $\text{InSe}$  проведено методом СТМ, а електронно-енергетичної структури та густини електронних поверхневих станів методом СТС.

Результати СТМ ПС (0001)  $\text{InSe}(\text{Ni})$  (рис. 8 а, б) вказують на нереконструйовану структуру поверхні ШК  $\text{InSe}(\text{Ni})$ , що є аналогічною до поверхні чистого ШК  $\text{InSe}$  і вкрита кластерами інтеркалтанту (нікелю) у формі наномасштабних плям. Застосування процедури програмного 2D FFT фільтрування до цих кластерів, з метою виявлення періодичностей на зображенні (рис. 8 в), демонструє структуру з періодом наближеним до  $3,5 \text{ \AA}$  (рис. 8 г, д), яка є характерною для двовимірної поверхневої ґратки металічного нікелю, що знаходиться на ПС (0001) інтеркалатів  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ .

Періодичні відстані вздовж профілю (г) і профілю (д) на рис. 8, для кращої візуалізації, взяті, у обох випадках, для десяти періодичностей – тобто, десяти постійних ґратки  $10 \times a$  – зображених періодичностей (див. профілі). Виміряні відстані записані маркерами і для рис. 8 г відстань  $10 \times a$  становить  $3,41 \text{ nm}$ , а для рис. 8 д –  $3,48 \text{ nm}$  і у обох випадках добре співпадають з розмірами сталої двовимірної ґратки нікелю у міжшаровій щілині інтеркалату  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ , тобто на його ПС (0001). Ці значення сталих квадратної двовимірної ґратки  $a = 3,41 \text{ \AA}$  та  $3,48 \text{ \AA}$  на ПС (0001) інтеркалату  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  задовільно відповідають сталим кубічної ґрат-

ки металевого нікелю, яка рівна  $3,52 \text{ \AA}$ .



**Рис. 9** – Результати СТС ПС (0001) чистого  $\text{InSe}$  (крива 1) та інтеркалату  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  (крива 2), які подані диференційованими та нормованими кривими  $(dI/dV)/(IV)$ , що представляють енергетичні залежності локальної густини поверхневих електронних станів  $N_s(E)$  і демонструють електронно-енергетичну структуру ПС (0001): ВЗ – валентна зона; ЗЗ – заборонена зона, ЗП – зона провідності

Отже, результати СТМ також підтверджують: поперше – розміщення нікелю у міжшаровій щілині сколювання інтеркалату  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ ; по-друге – відсутність взаємодій атомів нікелю з індієм і селеном, та формування власної двовимірної фази металічного нікелю на ПС (0001) інтеркалату  $\text{Ni}_x\text{InSe}$ .



Застосування СТС для одержання електронно-енергетичної структури ПС (0001) інтеркалату  $Ni_xInSe$  та аналізу густини електронних станів на ПС (0001) підтвердило присутність  $Ni$  на ПС (0001) інтеркалату  $Ni_xInSe$  у вільному, незв'язаному з  $InSe$  стані (рис. 9).

Струм тунелювання між вістрям та ПС зразка можна подати так [25]:

$$I_t \propto \exp(-\alpha S \sqrt{\Phi}) \times \int_0^{eV} N_s(E) \times N_t(eV - E) dE \quad (9)$$

де  $\alpha = 2\sqrt{2m}/\hbar$ ,  $S$  – проміжок тунелювання,  $\Phi$  – робота виходу вістря,  $E$  – енергія електронів відносно рівня Фермі;  $N_s(E)$  – локальна густина поверхневих електронних станів ПС під вістрям та  $N_t = \text{const}$  на кінці вістря.

Крива  $dI_t(V)/dV \propto (dI/dV)/(IV)$  залежності як функція напруги зміщення  $V$  є функцією енергії ( $eV = E$ ) і є пропорційною локальній густині поверхневих електронних станів ПС (0001) ШК  $N_s(E)$  [25]. Відповідно до рівняння (9)

$$dI_t/dV \propto N_s(E). \quad (10)$$

Криві 1 і 2 (рис. 9) є характерними для різних точок, вибраних на площі  $50 \times 50 \text{ нм}^2$  ПС (0001) і є результатом їх інтегрування на вказаній площі. Крива 1 локальної густини поверхневих електронних станів ПС (0001) ШК  $InSe$  демонструє типову для чистого  $InSe$  ширину забороненої зони (ЗЗ) величиною 1,4 еВ. Крива 2 для ПС (0001) ШК інтеркалатів  $Ni_xInSe$  демонструє наявність густини локальних станів енергетично розміщених в ЗЗ чистого  $InSe$  внаслідок присутності металічної складової (нікелю) на поверхні сколу.

Крива 2 згідно методології СТС [25] представляє собою диференційовано-нормовану суму локальних густин поверхневих станів ПС (0001) чистого  $InSe$  та інтеркальованого нікелем інтеркалату  $Ni_xInSe$ , де у зоні заборонених енергій ШК  $InSe$  присутні розпошені з різною глибиною залягання Моттівські стани зумовлені незв'язаним з  $InSe$  нікелем на ПС (0001) ШК інтеркалату  $Ni_xInSe$ .

## 5. ВИСНОВКИ

1. Проведеними ХФЕС-дослідженнями ПС (0001) шаруватих кристалів  $InSe$  та їх інтеркалатів  $Ni_xInSe$  виявлені у ХФЕС-спектрах ПС (0001) інтенсивні піки хімічних елементів основних фаз  $InSe$  – дублетні піки селену  $Se 3d_{5/2+3/2}$  та індію  $In 3d_{3/2+5/2}$  та інтеркалюючої домішки нікелю  $Ni 2p_{3/2}$  для інтеркалатів  $Ni_xInSe$ . Крім того встановлено наявність на ПС (0001) піків  $O 1s$ ,  $N 1s$ ,  $C 1s$ , що закономірно з'являються внаслідок адсорбції газів лабораторної атмосфери  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CN_x$  при сколюванні кристалів на повітрі перед перемі-

щенням зразків в аналітичну камеру спектрометра.

2. Як показали розклади реперних піків нікелю  $Ni 2p_{3/2}$ , кисню  $O 1s$ , вуглецю  $C 1s$ , аналіз дублетних піків селену  $Se 3d_{5/2+3/2}$ , індію  $In 3d_{3/2+5/2}$ , нікель, який перебуває у міжшарових щілинах інтеркалатів  $Ni_xInSe$  ( $x = 0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0$  ат. %) і, відповідно, на міжшарових ПС (0001) не взаємодіє зі селеном, індієм, відсутні взаємодії з киснем та вуглецем, і представляє собою, у більшій мірі, дрібнодисперсну фазу металевих кластерів нікелю у міжшарових щілинах  $Ni_xInSe$ .

3. Розраховано, використовуючи методику кількісної ХФЕС за методом чистих стандартів, відносні атомні концентрації хімічних елементів на ПС (0001) інтеркалатів  $Ni_xInSe$  ( $x = 0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0$  ат. %) з та без врахування адсорбованих газів.

4. Встановлено, що для ШК інтеркалатів із різною концентрацією нікелю у вихідних синтезованих сплавах  $InSe + x$  ат. %  $Ni$  ( $x \leq 2,0\%$ ) і вирощених із них методом Бріджмена-Стокбаргера ШК та підданих інтеркалюванню, максимальна концентрація нікелю на ПС (0001) інтеркалатів  $Ni_xInSe$  і, відповідно, у міжшарових щілинах у кількості до 7,67 ат. % спостерігається при 0,75 ат. % нікелю у сплавах, що й підтверджує його випадання у міжшарові щілини при інтеркалюванні.

5. На ДПЕ картинах інтеркалатів  $Ni_xInSe$  спостерігаються чіткі рефлекси 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 зумовлене вищою поверхневою провідністю та структурною стабільністю ПС (0001) інтеркалатів  $Ni_xInSe$ .

6. 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 та інтерференції електронів.

7. Розраховані на основі ДПЕ зображень постійні двовимірної ґратки ПС (0001) як для чистих  $InSe$  так і для інтеркалатів  $Ni_xInSe$  відповідають значенням характерним для об'єму кристалу  $InSe$   $a = b = 4,0 \text{ \AA}$ , що вказує на структурну стабільність ПС (0001).

8. 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 проєкції на ПС (0001) інтеркалатів  $Ni_xInSe$  кубічної структури металічного нікелю з періодом 3,5  $\text{\AA}$ .

9. За результатами СТС досліджень встановлено наявність локалізованих поверхневих станів у забороненій зоні інтеркалатів  $Ni_xInSe$ , що зумовлена металічною фазою  $Ni$  на їх ПС (0001), на відміну від чистого  $InSe$ .

## Исследование микро- и наноструктуры межслоевых поверхностей скальвания слоистых кристаллов InSe, интеркалированных никелем

П.В. Галий<sup>1</sup>, П. Мазур<sup>2</sup>, А. Цижевский<sup>2</sup>, И.Р. Яровец<sup>1</sup>, Т.М. Ненчук<sup>1</sup>, Франк Симон<sup>3</sup>, Я.М. Бужук<sup>1</sup>, В.Л. Фоменко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина

<sup>2</sup> Institute of Experimental Physics, University of Wrocław, pl. Maxa Borna 9, Wrocław, 50-204, Poland

<sup>3</sup> Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, P. O. Box 120 411, D-01005 Dresden, Germany

В работе приведены результаты экспериментального исследования элементно-фазного состава и кристаллографической структуры и топографии, а также электронно-энергетической структуры междуслоевых поверхностей скальвания (0001) слоистых кристаллов InSe, интеркалированных никелем (интеркалатов Ni<sub>x</sub>InSe) методами качественной и количественной X-лучевой фотоэлектронной спектроскопии (ХФЭС), дифракции медленных электронов (ДМЭ), а также сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС). Установлено, что для всех слоистых кристаллов интеркалатов с разной концентрацией никеля в исходных синтезированных сплавах InSe + x ат.% Ni (x ≤ 10,0 %) и выращенных из них методом Бриджмена-Стокбаргера слоистых кристаллах с последующим интеркалированием, максимальная концентрация никеля на поверхности скальвания (0001) интеркалатов Ni<sub>x</sub>InSe и, следовательно, в междуслоистых щелях в количестве до 7,67 ат. %, наблюдается при 0,75 ат. % никеля в синтезированных сплавах. Никель не взаимодействует с селеном и индием, также отсутствуют взаимодействия с кислородом и углеродом. Установлено, что никель располагается в междуслоистых щелях интеркалатов Ni<sub>x</sub>InSe и, соответственно, оказывается на междуслоевых поверхностях скальвания (0001), и представляет собой мелкодисперсную фазу металлических кластеров никеля. Исследованная интеркалатная система Ni<sub>x</sub>InSe является собой совершенную гибридную структуру с возможностью ее использования в магнитоэлектронике.

**Ключевые слова:** Слоистые кристаллы, Междуслоевые поверхности скальвания, X-лучевая фотоэлектронная спектроскопия, Элементно-фазный состав, Топография, Атомная структура, Сканирующая туннельная микроскопия, Сканирующая туннельная спектроскопия, Дифракция медленных электронов.

## The Study of Surfaces' Micro- and Nanostructure on Interlayer Cleavages of InSe Layered Crystals Intercalated by Nickel

P.V. Galiy<sup>1</sup>, P. Mazur<sup>2</sup>, A. Ciszewski<sup>2</sup>, I.R. Yarovets<sup>1</sup>, T.M. Nenchuk<sup>1</sup>, Frank Simon<sup>3</sup>, Ya.M. Buzhuk<sup>1</sup>, V.L. Fomenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragomanov St., 79005 Lviv, Ukraine

<sup>2</sup> Institute of Experimental Physics, University of Wrocław, 9, Maxa Borna Pl., 50-204 Wrocław, Poland

<sup>3</sup> Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, P. O. Box 120 411, D-01005 Dresden, Germany

This paper presents the results of experimental study concerning element-phase composition, crystallographic structure, topography and electron-energy structure of interlayer cleavage (0001) surfaces, obtained for nickel intercalated (Ni<sub>x</sub>InSe intercalate) InSe layered crystals, by means of qualitative and quantitative X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), low energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS). It was established that for all layered crystals' intercalates with different concentrations of nickel in initial synthesized InSe + x at.% Ni (x ≤ 10,0 %) alloys and layered crystals further grown from them by Bridgman-Stockbarger method and subjected to intercalation, the maximum concentration of nickel on the cleavage (0001) surfaces of Ni<sub>x</sub>InSe intercalates and, accordingly, in the interlayer gaps of up to 7.67 at. % is observed at 0.75 at. % of nickel in synthesized alloys. Nickel doesn't interact with selenium and indium and there are also no interaction with oxygen and carbon. It is established that nickel is placed in the interlayer gaps of Ni<sub>x</sub>InSe intercalates and, accordingly, appears on the interlayer cleavage (0001) surfaces as fine-phase metal nickel clusters. The studied Ni<sub>x</sub>InSe intercalate system is the perfect hybrid structure with the ability to use in magnetoelectronics.

**Keywords:** Layered crystals, Interlayer cleavage surfaces, X-ray photoelectron spectroscopy, Element-phase composition, Topography, Atomic structure, Scanning tunneling microscopy, Scanning tunneling spectroscopy, Low energy electron diffraction.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. І.І. Григорчак, *ФХТТ* 2 No 1, 7 (2001) (I.I. Grygorchak, *Phys. Chem. Solid State* 2 No 1, 7 (2001)).
2. В.Р. Zakharchenya, V.L. Korenev, *Phys.-Usp.* 48, 603 (2005).
3. С.А. Войтович, І.І. Григорчак, О.І. Акіментьєва, М.М. Мішов, *Фізична інженерія поверхні* 5 No 3-4, 222 (2007) (S.A. Voytovych, I.I. Hryhorchak, O.I. Aksimentyeva, M.M. Mitsov, *Fizychna inzheneriya poverkhni* 5 No 3-4, 222 (2007)).
4. І.М. Стахіра, Н.К. Товстюк, В.Л. Фоменко, В.М. Цмоць, А.Н. Щупляк, *ФТП* 45 No 10, 1308 (2011) (I.M. Stakhira, N.K. Tovstyuk, V.L. Fomenko, V.M. Tsmots, A.N. Shchupliak, *Semiconductors* 45, 1258 (2011)).
5. A. Fert, *Phys.-Usp.* 51, 1336 (2008).
6. Ю.П. Сухоруков, Б.А. Гижевский, Е.В. Мостовщикова, А.Е. Ермаков, С.Н. Тугушев, Е.А. Козлов, *Письма в ЖТФ* 32 No 3, 81 (2006) (Yu.P. Sukhorukov, B.A. Gizhevskii, E.V. Mostovshchikova, A.Ye. Yermakov, S.N. Tugushev, E.A. Kozlov, *Tech. Phys. Lett.* 32 No 2, 132 (2006)).
7. Я.М. Бужук, Л.С. Демків, Й.М. Стахіра, Н.К. Товстюк, В.Л. Фоменко, *Нові технології* 2 No 28, 68 (2010) (Ya.M. Buzhuk, L.S. Demkiv, Y.M. Stakhira, N.K. Tovstyuk, V.L. Fomenko, *Novi Tekhnolohiyi* 2 No 28, 68 (2010)).
8. З.Р. Кудринський, *Формування та властивості наноструктур на основі шаруватих кристалів селенідів індію і галію*. Автореф. дис. канд. фіз.-мат. наук, (Чернівці: 2014) (Z.R. Kudrynskyu, *Formuvannya ta vlastyvoli nanostруктур na osnovi sharuvatykh krystaliv selenidiv indiyu i haliyu*. Avtoref. dys. kand. fiz.-mat. nauk, (Chernivtsi: 2014)).
9. J.F. Sanchez-Royo, G. Munoz-Matutano, M. Brotons-Gisbert, J.P. Martinez-Pastor et al., *Nano Res.* 7 No 10, 1556 (2014).
10. P. Galiy, A. Musyanovych, *Functional Mater.* 12 No 3, 467 (2005).
11. P.V. Galiy, A.V. Musyanovych, T.M. Nenchuk, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* 142 No 2, 121 (2005).
12. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Ver. 4.1, Distributed by the Measurement Services Division of the National Inst. of Stand. and Techn. (NIST), <http://srdata.nist.gov/xps/>.
13. P.V. Galiy, Ya.B. Losovuj, T.M. Nenchuk, A. Ciszewski, P. Mazur, I.R. Yarovets', *The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*, 49 (Lviv: 2015).
14. П. Галій, Т. Ненчук, *Вісн. Львів. ун., Сер. фіз.* 32, 121 (1999) (P. Galiy, T. Nenchuk, *Visn. Lviv. un., Ser. fiz.* 32, 121 (1999)).
15. P. Galiy, T. Nenchuk, A. Ciszewski, P. Mazur, S. Zuber, I. Yarovets, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* 37 No 6, 789 (2015).
16. Л.І. Ман, Р.М. Имамов, С.А. Семилетов, *Кристаллография* 21 No 3, 628 (1976) (L.I. Man, R.M. Imamov, S.A. Semiletov, *Kristallografiya* 21 No 3, 628 (1976)).
17. J. Rigoult, A. Rimskeya, A. Kuhn, *Acta Crystallographica Section B* 36 No 4, 916 (1980).
18. D.M. Bercha, K.Z. Rushchanskii, L.Yu. Kharkhalis, M. Sznajder, *Condens. Matter Phys.* 3 No 4, 749 (2000).
19. T. Hayashi, K. Ueno, K. Saiki, A. Koma, *J. Crystal Growth* 219 No 1-2, 115 (2000).
20. *Hydrogen Storage* (Ed. by J. Liu) (InTech: 2012).
21. Erica T. Shen, Nancy Yu, Dr. Kenneth T. Park, Low-energy electron diffraction and ultraviolet photoemission spectroscopy study of (1 × 1) TiO<sub>2</sub> (110). CASPER Summers – Research Experience for Undergraduates (REU) Program, 2009 REU Final Projects. Baylor Univer., Waco, USA. – 2009, 7 p. <http://www.baylor.edu/content/services/document.php/98314.pdf>.
22. P.V. Galiy, T.M. Nenchuk, I.R. Yarovets, *J. Nano- Electron. Phys.* 6 No 2, 02029 (2014).
23. П.В. Галій, *Хімія, фізика та технологія поверхні* 5 No 3, 245 (2014) (P.V. Galiy, *Khimiya, fizyka ta tekhnolohiya poverkhni* 5 No 3, 245 (2014)).
24. P.V. Galiy, Ya.B. Losovuj, T.M. Nenchuk, I.R. Yarovets, *Ukr. J. Phys.* 59 No 6, 612 (2014).
25. P. Galiy, T. Nenchuk, O. Dveriy, A. Ciszewski, P. Mazur, S. Zuber, *Visn. Lviv. un., Ser. fiz.* 43, 28 (2009).