

## Топографія та густина поверхневих електронних станів ювенільних та дефектних наноструктурованих поверхонь сколювання (100) шаруватих кристалів $\text{In}_4\text{Se}_3$

П.В. Галій<sup>1\*</sup>, П. Мазур<sup>2</sup>, А. Ціжевський<sup>2</sup>, Т.М. Ненчук<sup>1</sup>, І.Р. Яровець<sup>1</sup>, Я.М. Бужук<sup>1</sup>, О.Р. Дверій<sup>3</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> Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного, вул. Героїв Майдану, 32, 79012 Львів, Україна

(Одержано 15.03.2018, опубліковано online 25.08.2018)

В роботі наведені результати системного експериментального дослідження методами: дифракції повільних електронів (ДПЕ), скануючої тунельної мікроскопії та скануючої тунельної спектроскопії (СТМ/СТС), а також атомно силової мікроскопії та спектроскопії (АСМ/АСС), з врахуванням їх унікальних можливостей всестороннього, глибокого аналізу поверхонь шаруватих кристалів (ШК)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Системне дослідження наноструктурованих напівпровідникових анізотропних матриць – поверхонь сколювання (ПС) (100) ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  проведено з метою їх використання для одержання наносистем на основі їх ПС. Досліджено вплив дефектів різної природи (точкових, лінійних, макродефектів) міжшарових (ПС) (100) ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  на їх топографію та локальну густину поверхневих електронних станів (ЛГПЕС), а також на їх електронно-енергетичну структуру. Встановлено, що для всіх ШК із різною концентрацією дефектів має місце їх значний вплив на ЛГПЕС та електронно-енергетичну структуру міжшарових ПС. Показані унікальні експериментальні можливості СТМ/СТС, АСМ/АСС щодо дослідження топографії ПС, поряд з одержаними, з їх використанням, широкого ряду результатів спектроскопії анізотропних наноструктурованих ПС (100) напівпровідникових ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

**Ключові слова:** Шаруваті кристали, Міжшарові поверхні сколювання, Топографія, Скануючі тунельна та атомно силова мікроскопії та спектроскопії, Поверхневі дефекти та густина поверхневих електронних станів.

DOI: [10.21272/jnep.10\(4\).04002](https://doi.org/10.21272/jnep.10(4).04002)

PACS numbers: 68.47.Fg, 61.46.w,  
68.37.Ef, 68.37.Ps, 61.05.Jh

### 1. ВСТУП

Дослідження поверхневих самоорганізованих низькорозмірних 1D та 2D об'єктів та наносистем, одержаних на наноструктурованих матрицях, є актуальними при отриманні функціональних наноструктур та нанопристроїв [1-3]. З цієї точки зору, поверхні сколювання ПС (100) шаруватого напівпровідникового кристалу  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , як і  $\text{InSe}$  [2], можуть виступати у ролі 1D та 2D природного нанощаблону [3, 4] для одержання низькорозмірних наногетеросистем. Значна анізотропія шаруватих кристалів (ШК)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe}$  та ін. [5, 6], дозволяє отримувати сколи з ланцюжково-борознистими, гофрованими структурами на субнано рівні.

Існування наноструктурованих природних кристалічних матеріалів до яких належать шаруватоланцюжкові кристали халькогенідів індію, значно спрощує завдання одержання поверхневих 1D та 2D наноструктур та наносистем [2]. ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  зі слабким ван-дер-ваальсівським зв'язком між шарами-пакетами і сильною ковалентно-іонною взаємодією у шарі-пакеті дозволяють легко отримувати у надвисокому вакуумі (НВВ – *in situ*) міжшарові ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , з присутніми на них низькорозмірними природними ланцюжками. Крім того ПС ШК  $\text{InSe}$ ,  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{In}_4\text{Te}_3$  та інші є зручними модельними об'єктами для дослідження систем з пониженою розмірністю – окремих шарів-пакетів, що інтенсивно проводяться останнім часом з метою кращого розуміння властивостей природних 1D та 2D утворень і їх можливого технологічного застосування у нанопри-

роях [2-4].

В роботі наведені результати системного експериментального дослідження методами скануючої тунельної мікроскопії та скануючої тунельної спектроскопії (СТМ/СТС), атомно силової мікроскопії й спектроскопії (АСМ/АСС), а також дифракції повільних електронів (ДПЕ) на відбивання ПС (100) ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , впливу дефектів (точкових, лінійних, макродефектів) міжшарових поверхонь сколювання (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  на локальну густину поверхневих електронних станів (ЛГПЕС), а також на електронно-енергетичну структуру ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Використання поверхнево чутливих методів – АСМ, СТМ, ДПЕ дозволяє вивчати низьковимірні 0D, 1D, 2D об'єкти і їх параметри на ПС, можливу реконструкцію як їх самих так і сформованих на них наноструктур методами нанотехнологій.

### 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

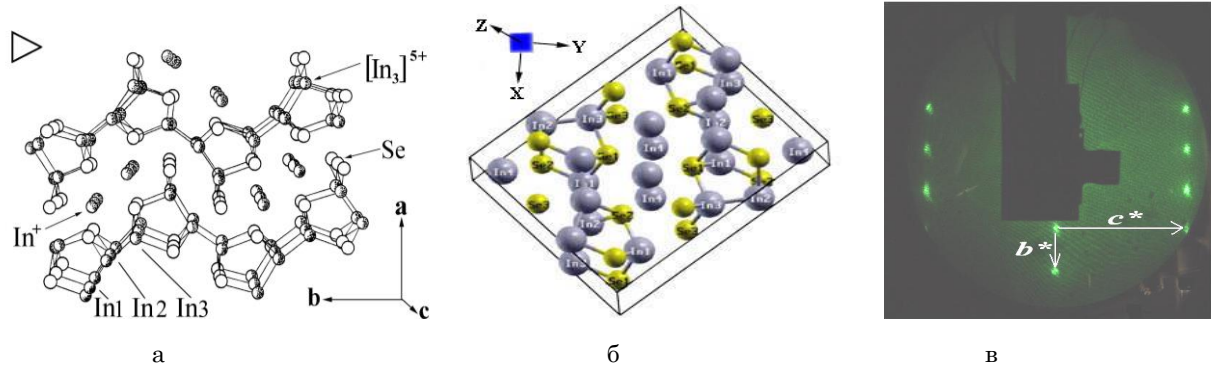
Топографія та дефектність ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , одержаних *in situ*, досліджувалась методами СТМ/СТС, АСМ/АСС, а кристалографія ПС – методом ДПЕ на відбивання. Досліджувались монокристалічні зразки ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , вирощених методом Чохральського у відновлювальній водневій атмосфері з розплав-розчину синтезованого сплаву  $\text{In}_4\text{Se}_3 + 10$  ат. %  $\text{In}$ , що містить надстехіометричний ( $\leq 10$  ат.%)  $\text{In}$ , який виступає як розчинник. Орторомбічна структура ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , згідно [5], у кількості двох шарів-пакетів та 3D зображення шару-пакету наведені на рис. 1.

\* [galiy@electronics.lnu.edu.ua](mailto:galiy@electronics.lnu.edu.ua)

Для отримання ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  зразки спеціальної форми типу “п’єдестал” розміром  $3 \times 6 \times 4 \text{ мм}^3$  сколювалися *in situ* при 295 К ножем ультрамікротома з нержавіючої сталі, для дослідження кристалографії атомно-чистих ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  методом ДПЕ, та сталюю голкою при дослідженні СТМ, АСМ.

Експерименти з СТМ/СТС, АСМ/АСС проводились

на установці “Omicron NanoTechnology STM/ AFM System” (Germany) у конструкції якої передбачена можливість заміни *in situ* провідного вістря для проведення СТМ/СТС, яке виготовлялось з вольфрамової (W) дротини діаметром 500 мкм на гнучке непровідне коромисло (cantilever) для проведення АСМ/АСС досліджень ПС.



**Рис. 1** – Структурні особливості ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ : **а**) фрагменти міжшарових ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  відповідно до структури кристалу (проекція на площину (001)), яка вказує на ті атоми які “виходять” на поверхню. Трикутник у верхній лівій частині рисунку вказує напрям сколювання.  $[\text{In}_3]^{5+}$  – полікатион індію, утворений ковалентно зв’язаними – In1, In2, In3 у шарі-пакеті;  $\text{In}^+$  – катіон індію у міжшаровій щільні. Сталі ґратки:  $a = 15,297(1) \text{ \AA}$ ;  $b = 12,308(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 4,0810(5) \text{ \AA}$ ; **б**) 3D зображення елементарної комірки  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , як “верхнього шару” ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , що містить 28 атомів, як структурна одиниця шару-пакету, де напрямки осей XYZ збігаються з напрямком векторів сталих ґратки  $c(X)$ ,  $b(Y)$ ,  $a(Z)$ , осі X та Y лежать у площині ПС (100); **в**) картинка ДПЕ (54 еВ) атомно чистої ПС (АЧПС) (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  відразу після сколювання *in situ*, де  $b^*$  та  $c^*$  – сталі оберненої ґратки (при 295 К), які рівні  $b^* = 2\pi/b$  та  $c^* = 2\pi/c$  відповідно ( $b^* = 0,5104(8) \text{ \AA}^{-1}$ ;  $c^* = 1,5397(4) \text{ \AA}^{-1}$ ), а  $b$  та  $c$  – сталі реальної ґратки ПС (100)

Каркасна блок-схема установки при роботі у режимі СТМ/СТС наведена на рис. 2. і дозволяє проводити СТМ/СТС, АСМ/АСС дослідження при кімнатній 295 К та при температурі рідкого азоту 80 К. СТМ/СТС-дослідження топографії та дефектності ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , одержаних *in situ* проводились в умовах НВВ ( $2 \times 10^{-11} \text{ Тор}$ ) при 295 К та 80 К у режимі постійного струму (у випадку СТМ). Струм тунелювання W-вістря – ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  був на рівні  $(1-2) \times 10^{-10} \text{ А}$  при напрузі зміщення 1,5 В.

Оскільки основною метою роботи є дослідження впливу дефектності наноструктурованих ПС (100) ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  на електронно-енергетичну структуру та густина поверхневих електронних станів (ПЕС) то на методологію СТС, що є доповнюючою опцією СТМ, необхідно звернути особливу увагу, так як, саме вона, на основі результатів СТМ, одержаних у режимі “spectro” дозволяє отримати електронно-енергетичну структуру ПС (100) та локальну густину ПЕС – ЛГПЕС. Відомо, що ймовірність тунелювання зменшується експоненційно із збільшенням проміжку тунелювання – приблизно у 10 разів на кожний 1  $\text{ \AA}$  відстані.

$$\omega \propto \exp\left(-\frac{2S}{\hbar} \sqrt{2mU}\right), \quad (1)$$

де  $S$  – проміжок тунелювання,  $U$  – енергетична висота бар’єру тунелювання. Тунелюючі електрони беруться з інтервалу енергій  $eV$ , де  $V$  – прикладена

між W-вістрям та ПС напруга зміщення. Тунельний струм  $I_t$  пропорційний згортці ЛГПЕС, енергетично розміщених біля рівня Фермі  $N^*(E_F)$ , помноженій на  $eV$  (їх енергетичний інтервал) і його можна подати як

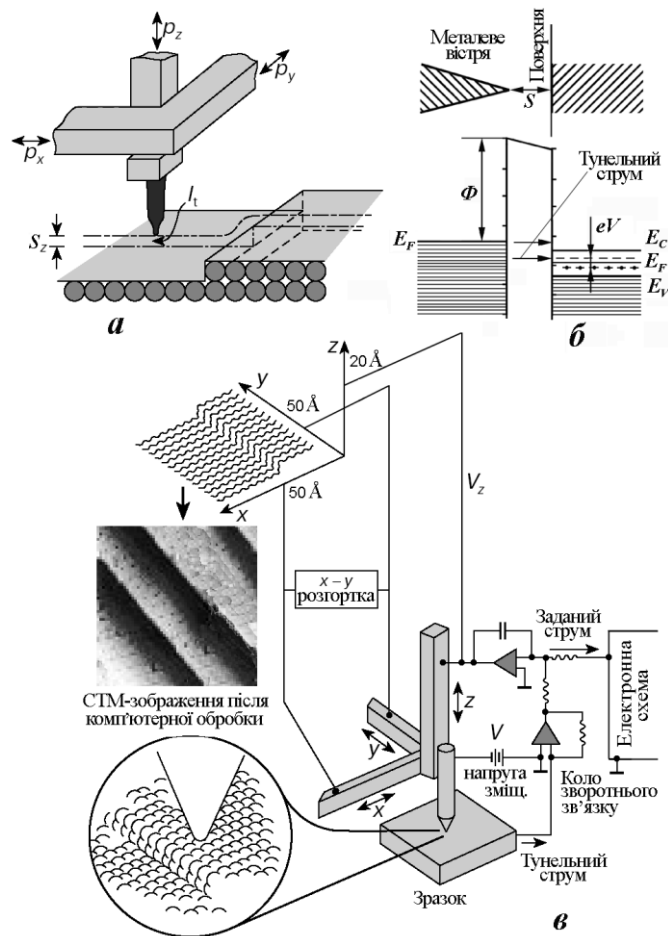
$$I_t \propto eV \times N^*(E_F^*) \times \exp\left(-\frac{2S}{\hbar} \sqrt{2m\Phi^*}\right), \quad (2)$$

де  $\Phi^*$  – локальна ефективна робота виходу вістря – ПС зразка (згортка). Струм тунелювання між вістрям та ПС зразка можна подати ще так:

$$I_t \propto \exp(-\alpha S \sqrt{\Phi}) \times \int_0^{eV} N_s(E) \times N_t(eV - E) dE, \quad (3)$$

де  $\alpha = 2\sqrt{2m}/\hbar$ ,  $E$  – енергія тунелюючих електронів відносно рівня Фермі;  $N_t$  та  $N_s(E)$  відповідно ЛГПЕС на кінці вістря та ПС під вістрям;  $\Phi$  – робота виходу вістря (рис. 2 б). Якщо ПС напівпровідникового зразка під позитивним потенціалом, то електрони течуть з вістря на незайняті стани ПС вище, або ж біля рівня Фермі  $E_F$ . Тобто, тунелюють тільки ті електрони W-вістря, котрим енергетично відповідають незайняті ПЕС ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  і тільки вони утворюють струм тунелювання. В СТМ-топографії вістря є металічним, тому функція ЛГПЕС  $N_t$  для нього є “ступінчатою” біля рівня Фермі. Тоді рівняння (3) можна записати, як (4) де СТМ-струм є зумовлений ЛГПЕС  $N_s(E)$  у діапазоні  $eV$  і пропорційним до неї:

$$I_t \propto \exp(-\alpha S \sqrt{\Phi}) \times \int_0^{eV} N_s(E) dE \cong \exp(-\alpha S \sqrt{\Phi}) \times N_s(E) \times eV. \quad (4)$$



**Рис. 2** – Методика СТМ/СТС: а) блок переміщення вістря (п'єзокерамічні штабіки – двигуни переміщення  $p_x, p_y, p_z$ );  $S_z$  – щілина тунелювання (відстань вістря – поверхня зразка);  $I_t$  – тунельний струм; площина відображає однорідний розподіл електронної густини на ПС. б) W-вістря – поверхня ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ; та їх енергетичні діаграми. Стрілкою показане тунелювання електронів з вістря (–) на незайняті стани ПС (+) біля рівня Фермі (відповідно до полярності напруги зміщення). в) Схема одержання СТМ-топограм та приклад атомної реконструкції (відтворення) поверхні за топографією з використанням комп'ютерних програм

Апарат “Omicron NanoTechnology STM/AFM System” (рис. 2) дозволяє проводити СТМ/СТС дослідження *in situ* одночасно. Для візуалізації і обробки СТМ-сканограм, одержаних у режимі постійного струму тунелювання, використовується спеціальне програмне забезпечення WSxM 4.0 різних версій, наприклад, v.2.2, розроблене Nanotec Electronica, Іспанія (<http://www.nanotec.es>), яке також використовується і для АСМ/АСС.

При СТС електричне коло зворотного зв'язку (рис. 2 в), яке реалізоване для підтримання постійною величиною струму тунелювання, при записі СТМ-сканограм у режимі  $I_t = \text{const}$ , розмикається періодично на короткий час ( $\sim 10$  мс). Протягом якого напруга зміщення  $V$  пилкоподібно змінюється від  $-V$  до  $+V$  і при цьому записуються зміни у величині струму тунелювання. Це простий спосіб одержання залежності струму тунелювання від напруги зміщення, тобто “точкової” ( $\cong 1\text{-}2 \text{ \AA}$ ) вольт-амперної характеристики (ВАХ)  $I_t(V)$  системи – точка на поверхні зразка – W-вістря і локальної енергетичної структури вибраної ділянки на ПС. Відомо, за оцінками квантової механіки, що 90 % тунельного струму протікає через найбільш наближений до поверхні зразка атом

вістря. Залежності  $dI_t/dV$  як функція напруги зміщення  $V$  є функцією енергії ( $eV = E$ ) і пропорційною ЛГПЕС  $N_s(E)$  (див. рівняння (4) та (5))

$$dI_t/dV \propto N_s(E), \tag{5}$$

а при  $V = 0$  відповідає ЛГПЕС на рівні Фермі  $N_s(E_F)$ .

Зауважимо, що дотепер існують деякі непорозуміння в інтерпретації результатів СТС, однак, вони зумовлені “надлишковою локальністю”, щодо колективних проявів електронної густини. Усереднення  $N_s(E)$  у межах розумних за розмірами ділянок на ПС, знімають ці протиріччя. Більш детальний опис технології СТС, як опції СТМ полягає у тому, що для СТС досліджень використаний режим Current-Imaging Tunneling Spectroscopy (CITS), тобто спектроскопії, яка забезпечує запис  $I$ - $V$ -кривих – ВАХ для масиву пікселів топографічного СТМ-зображення. Використання ВАХ дозволяє оцінити як точкову – у місці протікання тунельного струму, так і локальну – у певній виділеній області, електронно-енергетичну структуру ПС. CITS-режим також поєднує аналіз методом СТС із побудовою СТМ зображень.

Інформація щодо енергетичного положення і гус-

тини електронних станів на ПС має велике значення для інтерпретації результатів СТМ/СТС напівпровідників. Наявність і густина станів нижче або вище рівня Фермі має вирішальний вплив на величину і напрям струму тунелювання (рис. 2 б).  $I_t(V)$  формується за участі станів зони провідності (ЗП) напівпровідника, валентної зони (ВЗ) та станів забороненої зони (ЗЗ) густина яких є однозначно різною. Справедливо, що значний вклад у варіацію тунельного струму у процесі сканування ПС і отримання СТМ зображення вносять структурні неоднорідності – дефекти різноманітної природи пов'язані із ПС (100) ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , які часто енергетично потрапляють у поверхневу ЗЗ.

У результаті методології СІТS-аналізу у форматі даних системи “Omicron NanoTechnology STM/ AFM System” отримують  $n$ -кількість, як правило, 256 чи більше “просторових” карт струмів тунелювання  $W$ -вістря – ПС (100) при деякому кроці дискретизації напруги зміщення у діапазоні від  $-V_B$  до  $+V_B$ , які трактують, як відображення відносної величини ЛГПЕС, що беруть участь у тунелюванні (рис. 2 б). На основі цих даних програмному забезпеченню WSxM 4.0 надається можливість представлення ВАХ системи  $W$ -вістря – ПС зразка як усереднених по вибраній площі, так і для окремих 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 x 80 незалежно від розміру сканованої області поверхні. Це значно менше за матрицю результатів сканування області того ж розміру методом СТМ (матриця 400 x 400). Тому, отримані СТМ-зображення, при паралельно здійснюваному СТС скануванні, є суттєво меншої роздільної здатності, а також топографічної якості.

АСМ-топограми та АСС-спектри, що подані на рис. 3, одержані скануванням пірамідального кремнієвого коромисла (cantilever Nanosensors Pointprobe PPP-CONT Pt), з радіусом заокруглення Si-піраміди менше 7 нм та силовою константою коромисла 0,2 Н/м, у режимі постійної контактної сили взаємодії (контактна мода АСМ). При цьому сила взаємодії коромисла (зонд) – ПС в АСМ дослідженнях становила 2-4 нН. Для обробки АСМ/АСС даних використано також програмне забезпечення WS x M 4.0.

Експерименти з ДПЕ проводились з використанням вакуумного модуля BDL800IR, виробництва OSI Vacuum Microengineering (<http://www.ocivm.com>), зібраного на несучому фланці, що приєднується до НВВ камери, вакуум у якій становить  $1,5 \cdot 10^{-10}$  Тор. Використана в конструкції ДПЕ модуля електронна гармата з катодом у формі нитки з монокристалу  $\text{LaB}_6$  забезпечувала силу струму електронного променя діаметром від 250 мкм до 1 мм, у площині ПС (100) зразка, до 2 мкА, достатню для одержання, яскравих дифракційних рефлексів. Дослідження ДПЕ починалися через  $\sim 15$ -20 хв. після сколювання у НВВ при  $P = 1,5 \cdot 10^{-10}$  Тор та 295 К. Для візуалізації ДПЕ-картин використовувався люмінесцентний екран та їх запис цифровою камерою й подальша обробка графічних зображень.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Кристалографія ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3$

Кристалографія ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , одержаних *in situ*, досліджувалась методом ДПЕ. Орторомбічність кристалічної структури  $\text{In}_4\text{Se}_3$  та локальну досконалість їх атомно-чистих ПС (АЧПС(100)), одержаних *in situ*, демонструють ДПЕ-картинки рис. 1 в. Картинки для (100) ПС, отримані при енергії електронів 54 еВ, показують поверхневу атомну структуру властиву орторомбічним кристалам [5, 7].

ДПЕ атомно чистих ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , одержаних у НВВ, свідчать про наявність досконалої структури ПС (100) зразка у мінімальних областях когерентності дифрагуючого електронного променя  $\sim 0,1$ -1 мкм. Експозиція ПС в атмосфері залишкових газів НВВ ( $10^{-10}$  Тор) і, як наслідок, формування інтерфейсного покриття із них на поверхні, приводить до зменшення інтенсивності дифракційних рефлексів та розмиття картини ДПЕ, але без зміни її симетрії і, відповідно, свідчить про відсутність реконструкції ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

В цілому, методом ДПЕ встановлено:

- відношення векторів (сталіх)  $c^*/b^*$  двовимірних обернених ґраток (відповідно векторів  $b/c$  прямих ґраток) ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  не залежить ні від часу експозиції після сколювання у НВВ, ні від температури у діапазоні 80-295 К і вказує на те, що після сколювання ґратка не перебудовується і ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  є структурно стабільними щодо кристалографії ПС;

- зменшення інтенсивності дифракційних рефлексів і деяке їх розмиття, спостережуване з часом експозиції у НВВ, зумовлене формуванням інтерфейсів з компонентів залишкових газів НВВ камери.

#### 3.2 Топографія ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3$

Зауважимо, що метод АСМ є найбільш придатним для дослідження з атомним розділенням непровідних поверхонь та таких, що не містять частинок, які слабкозв'язані з поверхнею [8]. ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  досліджувались контактною АСМ в режимі постійної сили взаємодії 2 нН для запобігання пошкодження ПС. Одержані АСМ-топограми ПС без фільтрування та з Фур'є фільтруванням (FFT – Fast Fourier Transform) зображень, подані на рис. 3. Особливістю Фур'є фільтрування (FFT), яке працює за принципом інтерференційних фільтрів, є відтворення періодичностей, якщо такі присутні на поверхні, не даючи реальних порівняльних висот цих періодичностей.

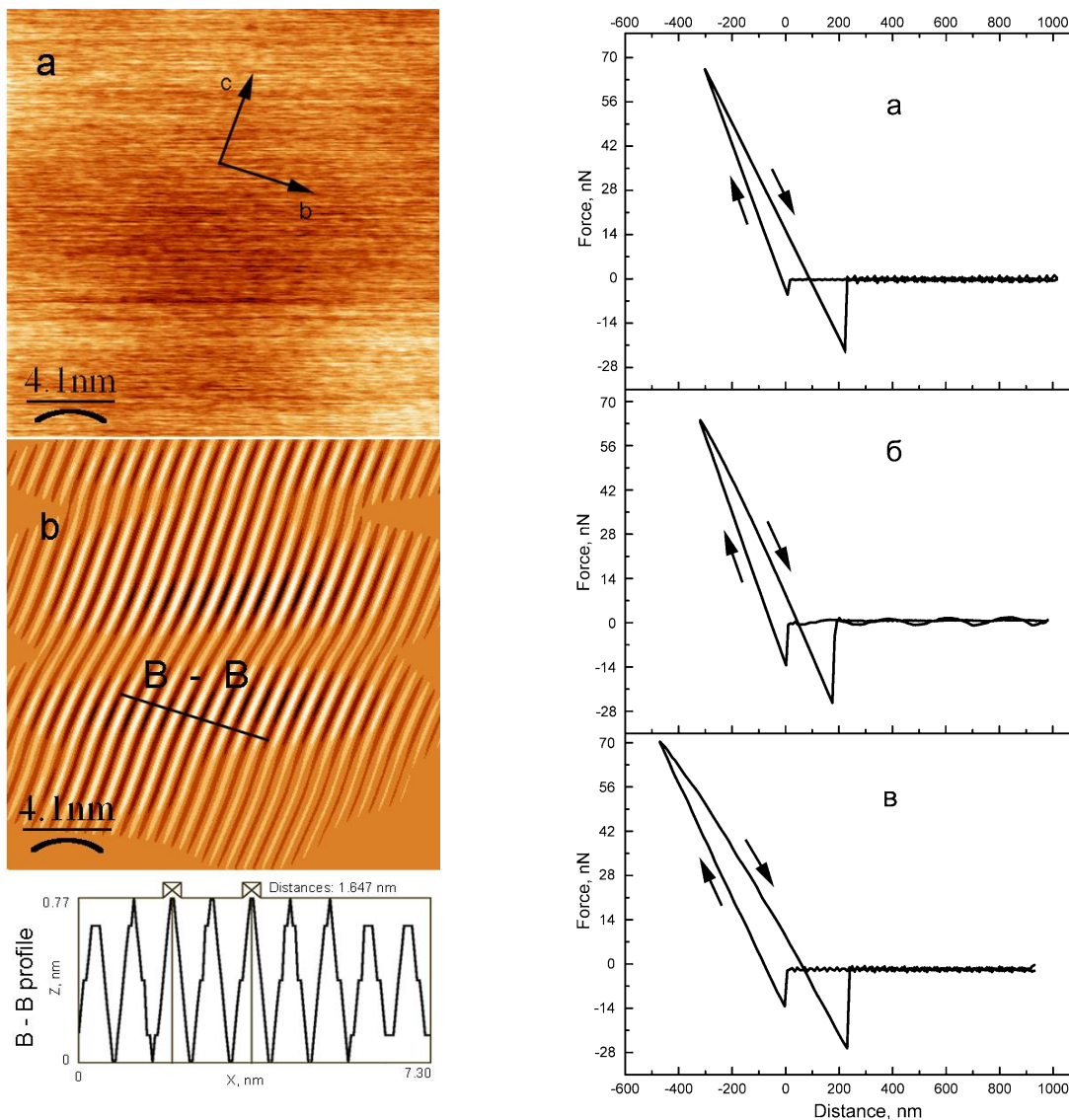
На одержаних АСМ-топограмах ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , наведених на рис. 3 можна бачити періодичні борознисті структури, що відповідають структурі ПС (100) ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  і вказують на існування регулярної гофрованої структури на ПС [9]. Наведені профілі задовільно співпадають з періодом поверхневої ґратки вздовж відповідного напрямку ( $b(y)$ ), що вказує на те, що після сколювання поверхнева ґратка  $\text{In}_4\text{Se}_3$  не перебудовується і ПС (100) є структурно стабільною.

Одержані АСМ-топограми, як і у випадку ДПЕ, вказують на існування періодичної, структури на ПС. Наведені на ПС (100) лінії В – В та одержані вздовж цих ліній профілі задовільно співпадають з періодом ґратки вздовж відповідного напрямку

( $b(y)$ ), а також ( $c(x)$ ), що разом вказує на те, що після сколювання поверхнева ґратка  $\text{In}_4\text{Se}_3$  не перебудовується і ПС (100) є структурно стабільною.

Відомо [8], що для напівпровідникових поверхонь, атомне розділення методом АСМ найімовірніше для ковалентних взаємодій на поверхні. Однак, для АЧПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  не вдавалось одержати такого розділення, тим більше для їх ПС, отриманих та експонованих на повітрі, коли інтерфейсні шари адсорбатів змінюють й завуальовують взаємодії на

ПС. Такі зміни приводять до появи гістерезису на залежностях сила взаємодії – відстань між ПС та вістрям. Тому, відмінність взаємодій у системі ПС – вістря для АЧПС, свіжих ПС (СВПС), що сколювались й перебували на повітрі до 15хв. та старих ПС (СТПС), що перебували на повітрі до 24 год. одержана методом АСС, і дає інформацію про присутність тонких інтерфейсних шарів адсорбатів на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . (рис. 3 – праворуч).



**Рис. 3** – Ліворуч. а – АСМ-топограма ділянки  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  СВПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ; б) – 2D FFT-зображення ділянки і В – В – профіль на якому маркери відмічають типову, дещо збільшену відстань для поверхневої і частково деформованої сколюванням. періодичної ґратки ( $b = 1,454\text{-}1,640 \text{ nm}$ ). Праворуч. Локальна АСС. Залежності сили контактної взаємодії ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  – вістря як функція відстані між ними  $F(d)$  : а – АЧПС, отримані *in situ*. б – Свіжі поверхні сколювання (СВПС), що сколювались та перебували на повітрі до 15 хв. і шлюзувались у НВВ вимірювальну камеру, в – старі поверхні сколювання (СТПС), що сколювались та експонувались на повітрі більше 24 год.

З результати дослідження таких ПС методом АСС видно гістерезис взаємодії при наблизенні вістря до та при відведенні від ПС. Гістерезис взаємодії у всіх випадках зумовлений появою, після локального контакту, додаткових адгезійних взаємодій, які необхідно перебороти при відведенні вістря від ПС [9, 10].

З порівняння присутнього гістерезису для різних ПС стає зрозумілим, що він залежить від ступеня покриття ПС адсорбатами. Порівняння одержаних силових кривих – сила взаємодії  $F(d)$  як функція відстані  $d$  – вістря/ПС для АЧПС (а) з кривими для СВПС (б), СТПС (в), видно, що найбільші зміни й відмінності по-

лягають у змінах контактної ділянки “силової кривої” ( $d = 400\text{-}250$  нм) для ПС, що різний час експонувались у газовій атмосфері. Найслабша взаємодія вістря – ПС, при його відведенні від ПС має місце для АЧПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , одержаної *in situ*, і на якій відсутні товсті інтерфейси адсорбатів залишкових газів НВВ камери.

Формування покриттів адсорбатів на СВПС та СТПС приводить до перерозподілу поверхневої електронної густини і змінює взаємодію вістря – ПС. Величина сили адгезійної взаємодії є максимальною у момент розриву контакту вістря – ПС. Аналіз адгезійних сил у момент встановлення контакту вістря – ПС, на кривих підведення вістря, показує їх відмінність для АЧП та СВПС і СТПС.

Також спостерігається відмінність у ході контактної ділянки “силової кривої” в частині наближення до поверхні, коли порівнювати кути нахилу кривих  $F(d)$  для різних ПС. Кут нахилу цих кривих для АЧП і СВПС досягає значень  $\approx 0,24\text{-}0,25$  Н/м, тоді як для СТПС він значно менший  $\approx 0,17$  Н/м. Останнє дозволяє зробити висновок про те, що СТПС покриті товстими шарами адсорбатів і сформованими інтерфейсами, які є у півтора рази “м’якшими”, ніж АЧП без аморфних покриттів. Тому, при підведенні, вістря мусить, для досягнення контакту з ПС, індентувати інтерфейс, а при відведенні, вістря “в’язне” в аморфному інтерфейсі, що й зумовлює зменшення кута

нахилу кривої  $F(d)$  при відведенні вістря до  $\approx 0,14$  Н/м (рис. 3 в). На елементно-фазовому рівні, інтерфейсні покриття ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  досліджені методом X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС).

Наведені СТМ-зображення, при дослідженні топографії ПС, одержані в режимі постійного струму. Струм тунелювання W-вістря – ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  був  $2 \times 10^{-10}$  А при напрузі зміщення  $\leq 1,5$  В. Як показали СТМ-дослідження топографії ПС, проведені при кімнатній температурі, атомного розділення на СТМ-топограмах, як і методом АСМ при 295 К, не вдалося досягнути. Крім того, обома методами АСМ та СТМ при 295 К не вдалося спостерігати й наномірні дефекти – нанопори, які отримані методом СТМ при 80 К і наведені на рис. 7.

На рис. 4 а наведена СТМ-топограма ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  та її 3D-зображення (б). СТМ-топограма вказує на шаруватість ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  з існуванням дислокацій зрощування ланцюжків-гофрів та одночасно на досконалість ПС. Проведені профілювання вздовж векторів сталих ґраток добре співпадають зі значеннями сталих ґраток  $b$  і  $c$ . Обриви шарів-пакетів та ланцюжків ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  з ковалентно-іонними зв’язками приводить до появи на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  вільних ненасичених електронних зв’язків і змінює ЛГПЕС.

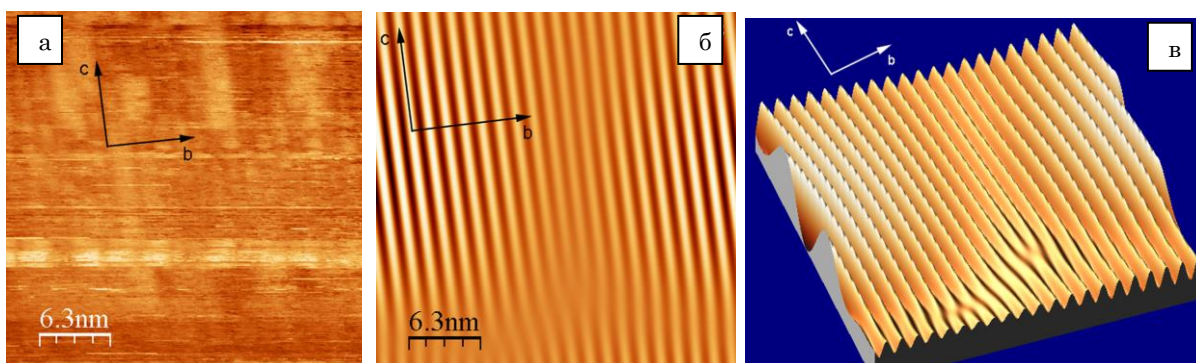


Рис. 4 – СТМ-зображення при 295 К ділянки  $30 \times 30$  нм<sup>2</sup> ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (зліва) та 2D і 3D FTF-зображення тієї самої ділянки відповідно (праворуч). Стала поверхневої періодичної структури вздовж вектора  $b$  на 2D-зображенні становить 1,433 нм

Для анізотропних ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  поведінка точкових і інших дефектів структури суттєво відрізняється від їх поведінки в ізотропних матеріалах. Для спеціально нелегованих ШК характерними дефектами, які можуть суттєво впливати на електронні властивості, зокрема адсорбційну активність ПС, є точкові дефекти і їх кластери, обірвані шари-пакети і їх сходинки з ненасиченими електронними зв’язками.

Механічна дія, сколюючою голкою, на зразок  $\text{In}_4\text{Se}_3$  перпендикулярно, чи під іншим кутом до шарів-пакетів ШК (не вздовж шарів), призводить до його руйнування, зумовлюючи складний рельєф одержаних ПС  $\text{In}_4\text{Se}_3$  і ненасичені електронні зв’язки.

Як показали подальші СТМ-дослідження ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , проведені при 295 К, СТМ-топограми з атомним розділенням на ПС кристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , навіть при розмірах скануючих площадок  $10 \times 10$  чи  $5 \times 5$  нм<sup>2</sup>, не вдалось одержати при 295 К.

Зміна потенціалів на протилежні на вістрі і зразку, зменшення напруги зміщення, чи заміна вістря, не

привели до бажаного результату при 295 К. Стало зрозумілим, що причиною одержання слабого розділення, при розмірах площадок сканування  $5 \times 5$  нм<sup>2</sup> і навіть менше є інші причини.

Так причиною одержання смугоподібних СТМ-топограм ПС  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (рис. 4 а) може бути індуквана полем вістря електроміграція іонів/атомів  $\text{In}^+$ ,  $\text{In}^0$  на ПС, подібно, як і у випадку поверхневих фаз системи c-Si-In.

Однак, фільтрації СТМ-топограм АЧПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , одержаних *in situ* як і АСМ-топограми, вказують на те, що поверхнева ґратка ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  не перебудовується і її ПС (100) є структурно стабільними [8, 10].

Крім того на сканограмах рис. 4 б,в після Фур’є фільтрування (FFT), яке працює за принципом інтерференційних фільтрів, є відтворення періодичностей з появою дислокаційних нерегулярностей.

Отже, одержані методами ДПЕ, АСМ, СТМ результати з кристаллографії і топографії ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , вказують, що періодична й борозниста структура ПС

добре відповідає структурі і сталим ґратки, одержаних для орторомбичних ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  методом X-променевого структурного аналізу (ХСА). Результати вказують на стабільність міжшарових (100) ПС, та перспективність використання сколів для формування поверхневих наноструктур та наногетеросистем на їх основі.

### 3.3 СТС та ЛГПЕС і електронно-енергетична структура ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3$

Унікальність СТС, як опції СТМ, полягає у тому, що вона дозволяє вивчати локальну та оцінювати “точкову”, у межах тунельного контакту W-вістря – ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , густину ПЕС. ЛГПЕС у певних вибраних на СТМ-топограмах областях  $\approx 1 \text{ nm}^2$ , і менших, ніж характерний розмір  $sp^2$  і  $sp^3$ -кластерів вуглецю [8] за “точковою”, чи усередненою сумою з певної області ВАХ шляхом їх диференціювання та нормування. Крім того за структурою ЛГПЕС, визначають електронно-енергетичну структуру ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , – її ширину ЗЗ  $\Delta E_g$ , енергетичні ВЗ та ЗП що й розглянемо більш детально. Проте, метод СТС, як опція СТМ, має і ряд недоліків.

Перший з них пов’язаний з конструктивними особливостями СТМ-мікроскопа. У СТМ існує коло зворотного зв’язку (рис. 2 в), що підтримує розмір щілини між вістря і поверхнею зразка при записі сканограм у режимі постійного струму тунелювання. Простий спосіб отримання “точкової” ВАХ у межах тунельного контакту вістря – ПС (рис. 2 б), при фіксованому положенні вістря – це розімкнення кола зворотного зв’язку.

Перехідні процеси у момент розмикання цього кола, електростатичні сили притягання між вістря і ПС, можуть привести до неконтрольованої зміни відстані між вістря і зразком. Альтернативним способом вимірювання тунельного спектру є звуження смуги пропускання кола зворотного зв’язку СТМ так, щоб час його спрацювання був більший за час пилкоподібної модуляції напруги зміщення і одержання ВАХ точкового тунельного контакту W-вістря – ПС.

Другий недолік методу СТС – труднощі з інтерпретацією одержаних результатів. Так, у залежності від комбінації умов реєстрації, величина тунельного струму може бути пропорційною, як ЛГПЕС на поверхні зразка, так і її згортці, разом з густиною станів на поверхні скануючого СТМ-вістря (формула 2).

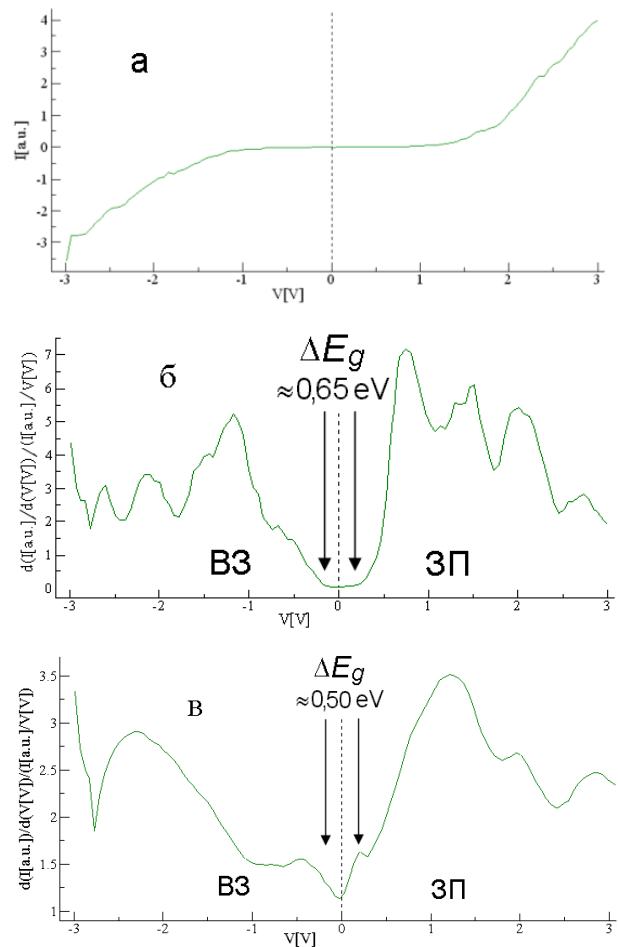
Результати СТС досліджень ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  подані на рис. 5, і демонструють усереднену по невеликій ділянці на ПС, ВАХ – характерну для тунельного контакту W-вістря – напівпровідникова ПС.

Задовільна якість одержаних усереднених ВАХ  $I_t(V)$  тунельного контакту напівпровідникова (100) АЧПС – W-вістря (рис. 5 а) дозволила якісно оцінити хід ЛГПЕС  $N_s(E)$  (рис. 5 б) та ширину ЗЗ АЧПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Причому, на краях ВЗ та ЗП видно, що ЛГПЕС  $N_s(E) \propto \sqrt{E}$ , як і для 3D об’єктів. Наголосимо, що усереднені 100 “точкових” ВАХ, одержані у “квадраті” на СТМ-зображенні ділянки  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ , і одержана за ними одна ВАХ з колективними проявами за якою програма WS x M 4.0 і на-

дає ЛГПЕС  $N_s(E)$  рис. 5 б.

Одержані значення ширини ЗЗ  $\Delta E_g = 0,65 \text{ eV}$  (рис. 5 б) для АЧПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  за результатами СТС задовільно узгоджується з  $\Delta E_g$ , одержаними іншими методами для об’єму ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  n-типу ( $n \approx 5 \times 10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , при  $T = 300 \text{ K}$ )  $\Delta E_g \approx 0,62 - 0,67 \text{ eV}$  [16]. Порівняння ширини ЗЗ для АЧПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  й об’єму ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  є коректним, оскільки електронно-енергетична структура ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  визначається ковалентними взаємодіями у шарі-пакеті, а не ван-дер-ваальсівськими між шарами.

Для  $\text{In}_4\text{Se}_3$  стеля ВЗ визначається In-s, In-p і Se-p електронними густинами станів [12, 13], у той же час, стани, з енергіями зв’язку більшими 1,5 eV (теорія) або 2,0 eV (експеримент), мають переважно In-p характер.



**Рис. 5** – СТМ/СТС АЧПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ : СТМ ділянки  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  наведено на рис. 4. (а) – Типова усереднена для 100 точкових ВАХ  $I_t(V)$  у межах окремої прямокутної ділянки на СТМ топограмі і характерна для тунельного контакту W-вістря – ПС напівпровідника; (б) – побудована на основі ВАХ (а) тунельного контакту W-вістря – АЧП (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  диференційована  $dI_t/dV \propto N_s(E)$  та нормована на  $I_t/V$ ; (в) – Усереднений СТС-спектр фрагменту ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  з максимальною концентрацією поверхневих дефектів (ПС наведена на рис. 6 а). Для ПС з мінімальними концентраціями поверхневих дефектів характерні СТС-спектри, наведені на рис. 5 б

Експерименти з СТС, наведені на рис. 5 б, в у вигляді диференційованих  $dI_t(V)/dV$  та нормованих

на  $I_t/V$  ВАХ тунельного контакту вістря – АЧПС дають реальні залежності густини станів біля країв ВЗ та ЗП і реальну ширину ЗЗ, про що не можна сказати на диференційованих, але не нормованих на  $I_t/V$  ВАХ.

Ця опція диференціювання та нормування ВАХ є важливою перевагою “Omicron NanoTechnology STM/AFM System” і програмного забезпечення WSxM4.0.

Особливості у густині ПЕС є дуже важливими для електронних властивостей ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , оскільки визначають ширину його ЗЗ  $\Delta E_g$ , зокрема, In-s катіонні стани, гібридизовані з їх p-катіонними і аніонними партнерами і формуючи зв'язки. Крім того, поява “пилкоподібних” максимумів на залежностях  $N_s(E)$  для АЧПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  є характерною для 2D систем, яким є окремий шар-пакет поверхні (рис. 1 а, б) слабо взаємодіючий з іншими, розташованими нижче.

Ширина  $\Delta E_g = 0,65$  еВ, одержана методом СТС при 295 К зі структури кривих ЛГПЕС, наведених на рис. 5 б, задовільно узгоджується з раніше розрахованими її значеннями  $\sim 0,67$  еВ і отриманими з оптичних досліджень  $\sim 0,62$  еВ [15, 16]. УФЕС при низьких температурах дає значно більшу енергетичну щільність  $\sim 0,84$  еВ на ПС (100). Окрім того, методом УФЕС, нами вперше, для ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  одержана ширина ЗЗ  $\Delta E_g \sim 0,78-0,84$  еВ при 273 К та 80 К [9], а також при 15 К, яка становить  $\Delta E_g = 0,86 \pm 0,05$  еВ [13, 14].

### 3.4 Дефекти ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3$ та густина ПЕС

Існування ПЕС на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  не може викликати сумніву, оскільки це переконливо демонструють результати з кінетики адсорбції  $\text{CO}$ , а також формування інтерфейсів на ПС, одержані багатьма методами – ОЕС, ХФЕС та УФЕС [13, 14]. Однак, природа ПЕС на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  є різноманітною: квазілокалізовані стани (КЛС), локалізовані стани (ЛС), стани обірваних шарів і фазових включень та виділені і причини їх появи є надзвичайно складними і до кінця не з'ясованими [15]. Як окремі дискретні, так і їх зони, енергетично розміщені біля країв ВЗ та ЗП, з хвостами ЛГПЕС, “залізаючими” у ЗЗ (рис. 5 в)

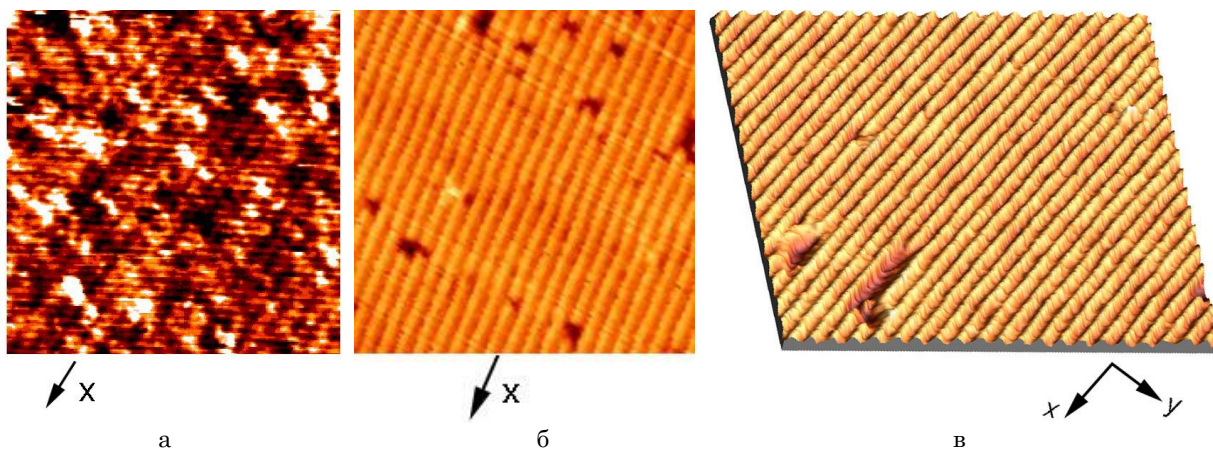
У наведених нижче дослідженнях, зроблено спробу з'ясувати вплив дефектів ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  різної природи на енергетичне розміщення ПЕС та електронно-енергетичну структуру ПС взагалі. Уже зараз можна говорити, що це можуть бути, як локалізовані на ПС домішкові атоми, що дають рівні у ЗЗ ШК біля рівня Фермі, так звані, ЛС домішкової природи (рис. 1 б), але й можливі стани зумовлені динамічним розпорядкуванням ШК, які утворюють стани також біля рівня Фермі – , так звані, КЛС.

Природа останніх, як показали дослідження, полягає у флуктуаціях електронної густини на атомах селену у ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , як результат згинних коливань шару-пакету і їх взаємодією з фононою підсистемою шару.

Вплив дефектів на густина ПЕС і енергетичну структуру ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  демонструє рис 5 в. У більшості випадків для ПС напівпровідників, наприклад, таких як c-Si, c-Ge, зв'язок між дефектами ПС та ПЕС давно з'ясований, в той же час, результати для ПС ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  відсутні взагалі. Зрозуміло, що розв'язання такого завдання є не простим для будь-якого напівпровідника. Нами зроблена спроба встановити зв'язок між дефектами ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  та ПЕС, використавши методи СТС/СТС, а саме, зроблена спроба дослідити кореляцію між концентраціями дефектів ПС, які оцінювались методом СТС та ЛГПЕС, що якісно оцінювалась методом СТС. Узагальнені результати теперішніх досліджень наведені на рис 5 в.

Рис. 6 демонструє фрагменти СТС-топограм для сильно (а), слабо (б) і дуже слабо (в) дефектних ділянок ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Поверхневі дефекти “вакансійного” типу легко ідентифікувати на фрагментах СТС-топограм за “темними” плямами. У різних точках СТС-топограм (а) та (б) у межах ділянок  $5 \times 5$  нм<sup>2</sup> записували 100 локальних ВАХ  $I_t = f(V)$  на тунельному контакті.

На рис 5 в для СТС-топограми (рис. 6 а), наведені спектри СТС, що вказують на ЛГПЕС для сильно дефектних ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Результати СТС демонструють значні зміни в локальній електронно-



**Рис. 6** – Фрагменти СТС-топограм ( $30 \times 30$  нм<sup>2</sup>) ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  з різними концентраціями дефектів поверхні “вакансійно-дислокаційного типу” при 80 К: (а) – фрагмент ПС з максимальною та (б) мінімальною концентраціями дефектів; (в) – 3D зображення СТС-топограми з мінімальною концентрацією дефектів на ПС ( $36 \times 36$  нм<sup>2</sup>). Тут напрям X співпадає за напрямком зі сталюю ґратки  $c = 4,0806(5)$  Å, а Y співпадає за напрямком з віссю  $b = 12,308(1)$  Å кристалу  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , знаходячись у площині його ПС (100).



енергетичній структурі (ЛГПЕС) сильно дефектних ПС, одержаних *in situ* зі станами неперервного спектру “залізаючими” у ЗЗ.

Усереднення залежностей  $dI_t/dV \propto N_s(E)$  для тунельного контакту ПС – вістря дозволило оцінити ширину ЗЗ ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\Delta E_g = 0,3-0,5$  еВ, але не дає надійно визначити енергетичну залежність ЛГПЕС, так як форма кривої  $N_s(E)$  змінюється у межах топограми для різних площадок ( $5 \times 5 \text{ nm}^2$ ), вибраних на ПС.

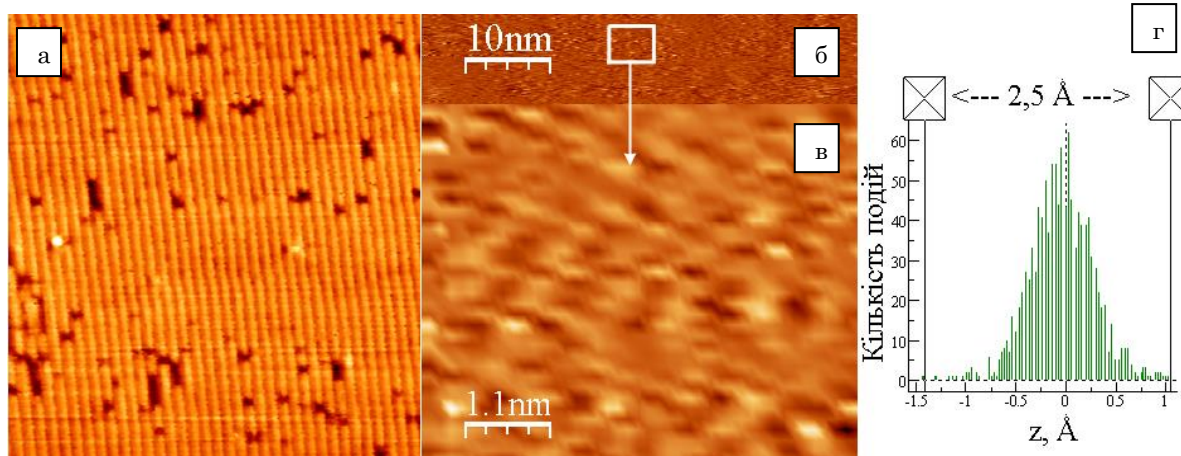
Зміни у формі  $N_s(E)$ , що представляє ЛГПЕС для різних площадок  $5 \times 5 \text{ nm}^2$ , вибраних на сильно і слабо дефектних ділянках ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  обумовлена локальною неоднорідністю ПС. Порівняння одержаних нормованих ЛГПЕС та енергетичних щільностей  $\Delta E_g$  для них, вказують на існування значних відмінностей для цих характеристик та кореляцію між концентраціями дефектів і ЛГПЕС.

Існування значних концентрацій поверхневих дефектів (рис. 6 а) приводить до значних, нетривіальних змін в енергетиці ПС – як до зміни ЛГПЕС, так і ширини ЗЗ  $\Delta E_g$  (рис. 5 в), причому зміни ЛГПЕС мають місце, як у ВЗ, ЗП, так і енергетичній щільності. Також можна стверджувати, що ПЕС дефектної природи (відхилення від стехіометрії, присутність на ПС самоінтеркалюючої домішки надстехіометричного In), утворюють дискретні локалізовані стани (ЛС) як біля рівня Фермі, так і цілі смуги ЛС біля дна ЗП та стелі ВЗ. При цьому формуючи ПЕС широкого енергетичного спектру з можливим перекриттям хвостів ЛГПЕС  $N_s(E)$ . Значні локальні концентрації дефектів на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , приводять, також, до змін ЛГПЕС, що енергетично “накладаються” на ЗП, ВЗ та ЗЗ ПС(100) бездефектного

ПС  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Додаткові смуги густини станів у ЗЗ – в області стелі ВЗ та дна ЗП безперечно зумовлені дефектністю ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

Накінець зауважимо, що за результатами СТМ дослідження топографії ПС можна оцінити ступінь “поруватості” її поверхневого шару, сканованого вістря, у межах розміру вибраної області на ПС кристалу [16]. Використанням шкали розподілу висот (вісь Z для п'езосканера) для ПС знаходять як максимальний розмір заглиблень на поверхні у залежності від діаметра пори і якості W-вістря, що дозволяє оцінити загальний об'єм поруватого шару, використовуючи також амплітудні дані для осей X і Y п'езосканера, так і підсумковий об'єм порожнин, шляхом аналізу їх площі і глибини.

Для векторних зображень в оригінальних форматах даних установки “Omicron NanoTechnology STM/AFM System” можна застосувати аналіз з використанням програми WSxM4.0 [17]. Для цього зручно використати функцію аналізу шорсткості досліджуваної поверхні, яка, за замовчуванням, дає на моніторі гістограму розподілу висот пікселів зображення та, відповідно, їх кількість (рис. 7 г). У випадку растрових зображень можна легко скористатися гістограмами яскравості (колірності) пікселів досліджуваної ділянки ПС, програм редакторів растрової графіки, наприклад, Adobe Photoshop. Отримані дані величини “поруватості” змінюються у межах від 25 % для недосконалих ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  до 4,5 % – для слабо дефектних ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , СТМ топограми яких наведені на рис. 7 а і б, відповідно. Значення поруватості для середніх за дефектності ПС, типовий фрагмент яких подано на рис. 8 а, отримується у межах 10 – 15 %.



**Рис. 7** – Фрагменти 2D зображення СТМ-топограм ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  зі “середньою”, у порівнянні з поверхнями (рис. 6 а та б, концентраціями дефектів поверхні “вакансійно-дислокаційного типу”: (а) – фрагмент ( $36 \times 36 \text{ nm}^2$ ) ПС зі середньою та (б) – фрагмент ( $52 \times 52 \text{ nm}^2$ ) з мінімальною концентраціями дефектів; (в) – “збільшений” фрагмент розміром  $5,6 \times 4,5 \text{ nm}^2$  прямокутної області виділеної на зображенні (б); (г) – гістограма розподілу висот пікселів зображення наведеного на (в)

Зрозуміло, що оцінка параметра поруватості з використанням топографічних СТМ зображень є індикативною, тому що на результат може суттєво впливати ступінь неоднорідності ПС по висоті, внаслідок, ефекту зворотного зв'язку по осі Z у системі керування п'езосканера. У цьому випадку строго циліндричні заглиби-

ни, відображаються у вигляді різного роду трапецеоподібних формувань. Окрім цього, на результат може вплинути наявність заглибин не зовсім перпендикулярних до ПС (100) зразка (див. рис. 8 а та б).

З аналізу СТМ топограм зображень ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  однозначно випливає висновок що до складної “непло-

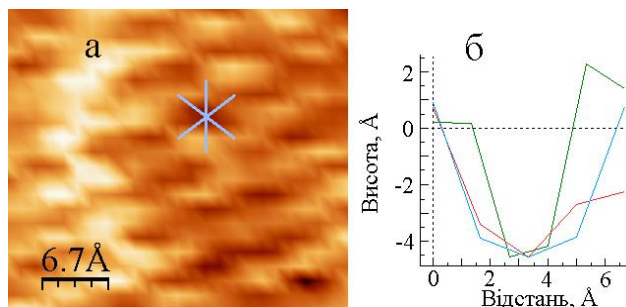
скої" морфології ПС у наномасштабі. Зрозуміло, що це швидше за все є результатом сколювання вздовж між-площинних щілин у яких, в результаті самоінтеркаляції, опиняється слабо зв'язаний In, який, як свідчить, результат програмного 2D FFT фільтрування вибраних візуально гладких областей СТМ зображень утворює іноді власну фазу In<sup>0</sup>. Підтвердженням того, що маємо справу із "вириванням" індію із цієї фази на рівні нанокластерів є, безсумнівно, результати ДПЕ та й СТМ.

Аналіз якості площадки ПС у наномасштабі можна проводити з використанням стандартних параметрів для статистичного аналізу топографії для СТМ-зображень, а саме – середньоквадратичної шорсткості (Root MeanSquare (RMS) roughness), асиметрії (skewness) і ексцесу (kurtosis).

У табл. 1 наведено параметри, отримані, як приклад, відповідного статистичного аналізу для фрагмен-

тів зображення на рис. 9 б, в, які візуально представляють собою топографічно неоднорідну та однорідну площадку вибрані на СТМ зображенні (рис. 9).

Вище відзначалось, що судячи з результатів топографії, ПС (100) In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> є неоднорідними. Середньоквадратична шорсткість вибраної області на ПС дозволяє однозначно оцінити її неоднорідність, порівняно з іншими областями. Відомо, що симетричний розподіл висот пікселів зображення отримують при величині параметра асиметрії, рівний нулеві. Візуально неоднорідна площадка на ПС теж однозначно вирізняється за його величиною. Ексцес (гострота поверхні – її піковість) для Гаусівських розподілів висот наближається до величини 3,0. Більші значення ексцесу для візуально неоднорідних площадок на ПС вказують, що для них характерними є більш вузькі розподіли пікселів СТМ-зображення по висоті.



Таблиця 1

Аналіз якості площадки ПС (100)	Неоднорідна площадка	Однорідна площадка
Середньоквадратична шорсткість, нм	0,1768	0,1499
Асиметрія, в.о.	0,1442	0,027
Ексцес, в.о.	3,3631	2,8458

Рис. 8 – а) СТМ зображення 3,3 x 2,9 нм² (напруга зміщення 2,1 В, струм тунелювання 146 пА) більш неоднорідної за даними оцінки середньоквадратичної шорсткості; б) топографічні профілі, отримані для субнанопори, вибраної на рис. 8 а

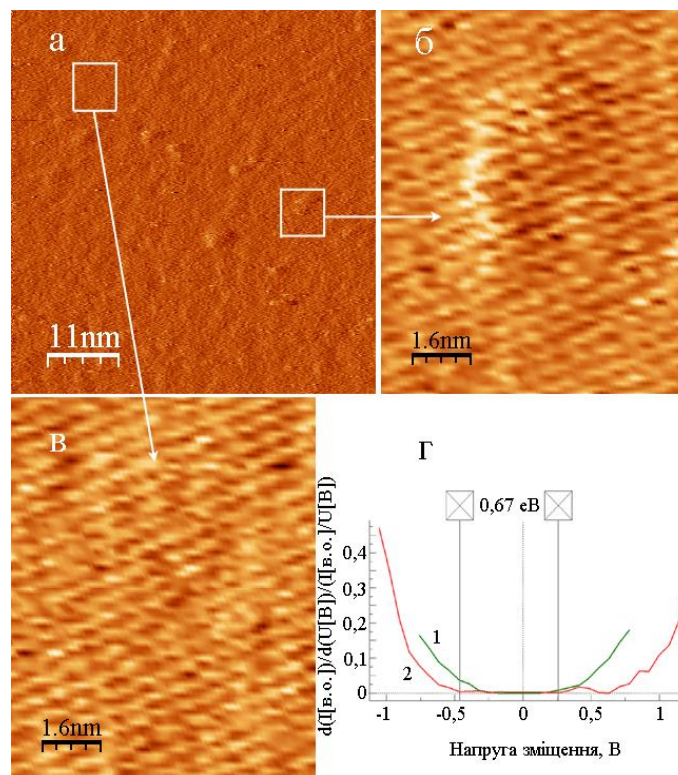


Рис. 9 – а) СТМ зображення області 55 x 55 нм² ПС (100) ШК In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> та збільшені фрагменти цього зображення; б, в) візуально неоднорідна і однорідна площадки. г) СТС спектри усереднені для площадки на рис. б – крива 1 і рис. в – крива 2. Маркерами відмічена енергетична ширина зони заборонених енергій на ПС (100) напівпровідникового ШК In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>

Для вибраних фрагментів зображення на рис. 9 б, в проведено СТС аналіз спектрів, результати якого наведено на рис. 9 г. Усереднення спектрів для відповідних площадок на ПС (100) дозволяє зробити однозначний висновок щодо впливу неоднорідності топографії поверхні, тобто її дефектності з появою ПЕС і змін у ЛГПЕС обумовленої, зокрема, різного роду дефектами на величину ширини ЗЗ ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

Очевидно, що наявність локалізованих станів у ЗЗ напівпровідникового ШК, пов'язаних з дефектністю ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  у наномасштабі, приводить до суттєво меншої оцінки для величини зони заборонених енергій за спектрами СТС, ніж у випадку більш досконалої поверхні. Програмна обробка неоднорідностей на ПС, як і топографічний аналіз концентрацій дефектів та СТС вказують на їх вплив на електронно-енергетичну структуру і густину електронних станів ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Одержані методами ДПЕ, СТМ та АСМ результати з кристаллографії і топографії ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , вказують, що періодична, борозниста структура ПС добре відповідає структурі і сталім ґратки, одержаних для орторомбічних ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  методом X-променевого структурного аналізу. Результати вказують на стабільність міжшарових (100) ПС, отриманих у НВВ ( $3 \cdot 10^{-11}$  Тор) при кімнатній температурі, та перспективність використання сколів для формування поверхневих наноструктур та наногетеросистем на основі ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

2. Показано, що “квазидвовимірність” шарів-пакетів ШК  $\text{In}_4\text{Se}_3$  і, як наслідок, можлива відсутність ненасичених електронних зв'язків на його (100) ПС, не може беззастережно виконуватись, оскільки при сколюванні з'являються обриви шарів-пакетів і, таким чином, ненасичені електронні зв'язки. Крім того, поверхні шарів-пакетів є гофрованими і борознистими у нано- та атомному масштабі, а не плоскими, що проявляється в існуванні димерно/тримерних ланцюжкових індієвих структур

на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Їх існування, разом з динамічним розупорядкуванням ШК і взаємодією його електронних та фононних підсистем, приводить до появи особливих електронних станів, так званих, електронних КЛС на ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Атоми Se1, Se2, Se3, розміщені у площині ПС (100) при такому динамічному розупорядкуванні, дають найбільший внесок у флуктуації електронної густини, формуючи електронні КЛС, що відіграють роль ПЕС у ювенільних ПС (100).

3. Порівняння одержаних нормованих ЛГПЕС та енергетичних щільностей  $\Delta E_g$  для (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , сильно і слабо дефектних ПС, вказують на існування значних відмінностей для цих характеристик та кореляцію між концентраціями дефектів ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  і ЛГПЕС. Існування значних концентрацій поверхневих дефектів приводить до значних, нетривіальних змін в енергетиці ПС. Тобто, приводить, як до зміни ЛГПЕС, так і ширини ЗЗ  $\Delta E_g$ , причому зміни ЛГПЕС мають місце, як у ВЗ, ЗП, так і енергетичній щільності. Також можна стверджувати, що ПЕС дефектної природи (відхилення від стехіометрії, присутність на ПС самоінтеркалюючої домішки надстехіометричного In), утворюють дискретні локалізовані стани (ЛС) як біля рівня Фермі, так і цілі смуги ЛС біля дна ЗП та стелі ВЗ. При цьому формуючи ПЕС широкого енергетичного спектру, з можливим перекриттям хвостів ЛГПЕС  $N_s(E)$  із ЗЗ. Великі концентрації поверхневих дефектів завуальовують 2D характер шару-пакету і “пікову пілкоподібну” структуру ходу ЛГПЕС  $N_s(E)$  ПС (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

4. Отже одержано, що існування значних концентрацій дефектів на АЧП (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (домішок, фазових вклучень, вакансій, обривів шарів, дислокацій) приводить до нетривіальних змін в енергетиці ПС, таких як зміни ЛГПЕС і ширини зони заборонених енергій  $\Delta E_g$ , причому зміни ЛГПЕС мають місце як у ВЗ, ЗП так і енергетичній щільності.

### Топография и плотность поверхностных электронных состояний ювенильных и дефектных наноструктурированных поверхностей скальвания (100) слоистых кристаллов $\text{In}_4\text{Se}_3$

П.В. Галий<sup>1</sup>, П. Мазур<sup>2</sup>, А. Цижевский<sup>2</sup>, Т.М. Ненчук<sup>1</sup>, И.Р. Яровец<sup>1</sup>, Я. Бужук<sup>1</sup>, О.Р. Дверий<sup>3</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> Национальная академия сухопутных войск имени гетмана Петра Сагайдачного, ул. Героев Майдана, 32, 79012 Львов, Украина

В работе приведены результаты системного экспериментального исследования методами: дифракции медленных электронов (ДМЭ), сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии (СТМ/СТС), а также атомно силовой микроскопии и спектроскопии (АСМ/АСС), с учетом их уникальных возможностей всестороннего, глубокого анализа поверхностей слоистых кристаллов  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Системное исследование наноструктурированных полупроводниковых анизотропных матриц – поверхностей скальвания (100) слоистых кристаллов  $\text{In}_4\text{Se}_3$  проведено с целью их использования для получения наносистем на основе их поверхностей скальвания. Исследовано влияние дефектов различной природы (точечных, линейных, макродефектов) междислоевых поверхностей скальвания (100) слоистых кристаллов  $\text{In}_4\text{Se}_3$  на их топографию и локальную плотность поверхностных электронных состояний, а также на их электронно-энергетическую структуру. Уста-

новлено, що для всіх слоистих кристаллов с разной концентрацией дефектов имеет место их значительное влияние на локальную плотность поверхностных электронных состояний и электронно-энергетическую структуру междуслоевых поверхностей скальвания.

**Ключевые слова:** Слоистые кристаллы, Междуслоевые поверхности скальвания, Топография, Сканирующие туннельная и атомно силовая микроскопии и спектроскопии, Поверхностные дефекты и плотность поверхностных электронных состояний.

## Topography and Surface Density of Electron States on Juvenile and Defect Nanostructured (100) Cleavage Surfaces of $\text{In}_4\text{Se}_3$ Layered Crystals

P.V. Galiy<sup>1</sup>, P. Mazur<sup>2</sup>, A. Ciszewski<sup>2</sup>, T.M. Nenchuk<sup>1</sup>, I.R. Yarovets<sup>1</sup>, Ya.M. Buzhuk<sup>1</sup>, O.R. Dveriy<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup> *Hetman Petro Sahaidachnyi National Army Academy, 32, Geroiv Majdanu Str., 79012 Lviv, Ukraine*

The results of complex experimental study of  $\text{In}_4\text{Se}_3$  layered crystal cleavage surfaces by methods of low energy electron diffraction (LEED), scanning tunneling microscopy and spectroscopy (STM/STS) and atomic force microscopy and spectroscopy (AFM/AFS) are presented. System study of nanostructured semiconductor anisotropic matrices, such as cleavage (100) surfaces of  $\text{In}_4\text{Se}_3$  was conducted with the purpose to obtain nanosystems on them as substrate. The influence of different kinds of defects (point, linear, macro defects) of interlayer (100)  $\text{In}_4\text{Se}_3$  layered crystal cleavage surfaces on their topography and local density of surface electronic states (LDOS) and their electron energy structure was studied. It has been established the significant influence of different defect's concentrations on LDOS and on electron-energy structure of interlayer cleavage surfaces for all layered crystals.

**Keywords:** Layered crystals, Interlayer cleavage surfaces, Topography, Scanning tunneling and atomic force microscopy and spectroscopy, Surface defects, Surface density of states.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. P. Kumar, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, No 9, 1367 (2010).
2. D.A. Bandurin, A.V. Tyurnina, G. L. Yu, A. Mishchenko, V. Zolyomi, S.V. Morozov, R.K. Kumar, Z.R. Kudrynskiy, S. Pezzini, Z.D. Kovalyuk, U. Zeitler, K.S. Novoselov, A. Patane, L. Eaves, I.V. Grigorieva, V.I. Falko, A.K. Geim, Y. Cao, *Nature Nanotech.* **12**, 223 (2017).
3. A.K. Geim, I.V. Grigorieva, *Nature* **499**, 419 (2013).
4. X. Cui, G.-H. Lee, Y.D. Kim, G. Arefe, P.Y. Huang, C.-H. Lee, D.A. Chenet, X. Zhang, L. Wang, F. Ye, F. Pizzocchero, B.S. Jessen, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. Muller, T. Low, P. Kim, J. Hone, *Nature Nanotech.* **10**, 534 (2015).
5. U. Schwarz, H. Hillebrecht, *Zeitschrift fur Kristallog.* **210** No 5, 342 (1995).
6. J.-S. Rhyee, K.H. Lee, S.M. Lee, E. Cho, S.I. Kim, E. Lee, Y.S. Kwon, J.H. Shim, G. Kotliar, *Nature* **459** No 9, 965 (2009).
7. C. De Blasi, G. Micocci, S. Mongelli, A. Tepore, *J. Cryst. Growth.* **57** No 3, 2 (1982).
8. S. Yongho, J. Wonho, *Rep. Prog. Phys.* **71** No 1, 016101 (2008).
9. P.V. Galiy, T.M. Nenchuk, O.R. Dveriy, A. Ciszewski, P. Mazur, S. Zuber, *Phys. E* **41** No 3, 465 (2009).
10. H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, *Surf. Sci. Rep.* **59** No 1/6, 1 (2005).
11. D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, A.I. Bercha, M. Sznajder, *phys. status solidi b* **203**, No 2, 427 (1997).
12. M. Sznajder, K. Rushchanskii, L. Kharkhalis, D.M. Bercha, *phys. status solidi b* **243** No 3, 592 (2006).
13. Keisuke Fukutani, Yasunari Miyata, Idea Matsuzaki, Pavlo V. Galiy, Peter A. Dowben, Takafumi Sato, Takashi Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** No 7, 074710 (2015).
14. K. Fukutani, T. Sato, P.V. Galiy, K. Sugawara, T. Takahashi, *Phys. Rev. B* **93**, No 20, 205156 (2016).
15. L. Johansson, R. Uhrberg, P. Martensson, G.V. Hansson, *Phys. Rev. B* **42** No 2, 1305 (1990).
16. І. Оленіч, В. Матвішин, *Електроніка та інформаційні технології* **6**, 150 (2016) (I. Olenych, V. Matviyishyn, *Elektronika ta informatsiyi tekhnohohiyi* **6**, 150 (2016) [In Ukrainian]).
17. I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78** No 1, 013705 (2007).