

13,03

Исследование морфологии ван-дер-ваальсовой поверхности монокристалла InSe

© А.И. Дмитриев¹, В.В. Вишняк², Г.В. Лашкарев¹, В.Л. Карбовский², З.Д. Ковалюк¹, А.П. Бахтинов¹¹ Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Киев, Украина² Институт металлофизики им. Г.Н. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: dmitr@pms.kiev.ua, vladimir_kiev@i.ua

(Поступила в Редакцию 24 июня 2010 г.)

В окончательной редакции 15 июля 2010 г.)

Методами сканирующей зондовой микроскопии исследована морфология ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) слоистого монокристалла $\text{In}_{1.03}\text{Se}_{0.97}$ при разных способах ее приготовления. Предположено, что поверхность Ван-дер-Ваальса, приготовленная при помощи адгезивной ленты, окисляется на воздухе в результате хемосорбции кислотных агентов оборванными связями металла и селена. Вольт-амперные характеристики туннельного тока позволяют утверждать, что состав естественных окислов представляет собой смесь фаз оксида In_2O_3 и широкозонных окислов селена.

Сканирование туннельным микроскопом поверхности InSe, полученной скалыванием и последующей экспозицией на воздухе в течение порядка 2 min, вызывает поверхностное упорядочение в виде гофра сложного профиля с тонкой структурой. Последнее отражает перераспределение плотности заряда после хемосорбции на ней молекул газов из воздуха и релаксации этой поверхности в состояние с минимальной энергией.

На ван-дер-ваальсовой поверхности InSe (0001), полученной скалыванием в бескислородной среде, наблюдаются атомы базисной плоскости. Гофрирование поверхности отсутствует. Точечные дефекты вызывают возмущение периодического потенциала монокристалла, которое распространяется на расстояние до 4 периодов решетки и выглядит как затенение.

Предложен способ получения оксидных наноструктур In_2O_3 на поверхности монокристалла слоистого полупроводника InSe с использованием зонда атомного силового микроскопа в качестве наноиндентора. Способность зонда работать как в газообразных, так и в жидких средах существенным образом расширяет возможности метода.

1. Введение

Слоистый полупроводник InSe принадлежит к группе слоистых соединений A^3B^6 . Каждый слой этого кристалла состоит из атомных групп Se–In–In–Se с сильными ковалентными связями в слое, а атомы Se соседних слоев связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Это обуславливает анизотропию физических свойств монокристаллов InSe [1–3]. При температуре ниже ~ 120 К газ носителей тока становится двумерным [4,5]. Происходит фазовый переход металл–полупроводник пайерсовского типа с образованием щели запрещенных энергий $\Delta = 10\text{--}20$ meV в континууме энергий зоны проводимости и возникновением волн зарядовой плотности (ВЗП). В состоянии ВЗП щель запрещенных энергий Δ оказывает влияние на транспортные и фотоэлектрические свойства монокристаллов. Это позволяет использовать InSe в качестве материала приемников электромагнитного излучения в диапазоне 1–4 THz [6,7]. Высокая фоточувствительность и оптимальная ширина запрещенной зоны ($E_g = 1,3$ eV при $T = 300$ К [2]) делают InSe привлекательным для создания преобразователей солнечной энергии.

Атомы Se, которые образуют ВдВ-поверхность кристаллов InSe (GaSe), имеют неметаллическую природу. Это затрудняет окисление слоистых кристаллов (СК) [8]. Высокая химическая стабильность, низкая шероховатость поверхности и отсутствие на ней оборванных связей используются для „электронной пассивации“ поверхности Si (111) путем нанесения на нее слоев СК [9]. С помощью выращивания тонких пленок слоистых полупроводников на подложках разных материалов можно формировать гетеропереходы даже при наличии большого рассогласования периодов кристаллических решеток слоя и подложки, которое, например, для пары InSe и GaSe составляет $\sim 6.5\%$ [10]. Такая технология („некогерентная ВдВ-эпитаксия“), а также способ выращивания неслоистых полупроводников на подложках СК (ZnSe/InSe[11]; PbTe, SnTe/GaSe[12] — „квази-ВдВ-эпитаксия“) основаны на использовании слабого взаимодействия между слоем и подложкой, которое осуществляется молекулярными (ВдВ) силами.

Эффективным методом исследования морфологии поверхности на нанометровом масштабном уровне является комплекс методов сканирующей зондовой микроскопии, который включает в себя атомную силовую микроскопию (АСМ), сканирующую туннельную ми-

кроскопию (СТМ) и туннельную спектроскопию. Мы применяли АСМ-способ ранее для исследования морфологии поверхности СК при использовании разных технологий выращивания барьерных структур [12–15], а также после термической обработки СК при высоких давлениях молекулярного водорода [16] и их термического окисления [17]. АСМ-исследования проводились после приготовления образцов (*ex situ*) на воздухе. Наличие тонкой оксидной пленки на ВдВ-поверхности СК, которая возникает уже через несколько минут после экспозиции образцов на воздухе [13], необходимо учитывать при представлении реальной атомной структуры исследуемой поверхности [18]. Способ АСМ основан на использовании сил ВдВ-взаимодействия между исследуемой поверхностью и острием зонда, который является частью осциллирующего кантилевера. При АСМ-измерениях в контактом режиме на воздухе образцов, на поверхности которых присутствуют наноразмерные образования (НО) аморфных гидрофобных оксидов (In_2O_3 , Ga_2O_3 , оксиды селена SeO_2 , SeO_3 и Se_2O_5 [13]), возможно также влияние поверхностного адсорбированного слоя на адгезионные силы и на силы трения между острием зонда и поверхностью образца. Такое взаимодействие между зондом и поверхностью приводит к ухудшению контраста АСМ-изображения. При АСМ-исследованиях поверхности мягких (в смысле механических свойств) СК в контактом режиме необходимо контролировать силу механического воздействия острия зонда на ВдВ-поверхность, чтобы исключить деформирование образца. При АСМ-исследованиях окисленных поверхностей в бесконтактном режиме сила взаимодействия между острием зонда и поверхностью определяется электростатическими зарядами и на поверхности оксида, а также действующими ВдВ-силами [18].

Бесконтактные СТМ-исследования проводятся в высоком вакууме и отображают поверхностную плотность состояний вблизи уровня Ферми. Метод СТМ использовался для исследования атомной структуры окисленных поверхностей проводящих структур [18] и для изучения поверхностных дефектов вблизи границы раздела структур GaSe/Si (111), выращенных способом ВдВ-эпитаксии [9].

Существует ограниченное количество работ, представляющих результаты АСМ- и СТМ-исследований ВдВ-поверхности InSe [17,19,20]. В работе [19] получено АСМ-изображение с атомарным разрешением при изучении ВдВ-поверхности (0001) монокристаллов InSe на воздухе в контактом режиме. Исследования проводились после удаления нескольких слоев СК при помощи адгезивной (липкой) ленты. Неоднозначность интерпретации полученных АСМ-изображений, по мнению авторов [19], связана с большим радиусом кривизны острия зонда (~ 40 nm) и с его асимметричной формой, а также с загрязнением поверхности при измерениях на воздухе. Увеличение величины шероховатости поверхности от ~ 0.05 до ~ 0.4 nm при проведении повторных сканирований определенного участка поверхности объясня-

лось деформационным воздействием острия зонда (величина силы ~ 10 nN) на исследуемую поверхность [19]. АСМ-образ с атомным разрешением поверхности InSe, очищенной путем снятия нескольких верхних слоев при помощи адгезивной ленты, в воздушной среде наблюдался всего в течение нескольких минут [20]. Атомарное разрешение поверхности *p*-InSe, легированного 0.1 at.% Zn, наблюдалось в воде более 10 min [20]. Его поверхность также готовили для измерений с помощью адгезивной ленты. АСМ-методика была применена для исследования процессов формирования оксидных НО на поверхности СК в процессе термического воздействия на эти кристаллы в течение длительного времени (до 20 h) при $T = 693$ K [17]. Атомарное разрешение термически неокисленной поверхности достигнуто не было, хотя она и обладала среднеарифметическим значением шероховатости $R_a = 0.53$ nm, что позволяло авторам считать ее атомно-гладкой. В результате термической обработки поверхность покрывалась оксидами, изменявшими ее морфологию в зависимости от длительности процесса окисления.

СТМ-образ атомной решетки наблюдали в вакууме на поверхности домена пленки InSe, полученной ВдВ-методом на монокристаллической подложке MoS_2 [21]. Геометрическое расположение атомов соответствует гексагональной структуре с периодом решетки $a = 0.409$ nm, что превышает соответствующую величину для монокристаллического InSe ($a = 0.400$ nm [21]). В [22] представлены результаты СТМ-эксперимента, в котором не достигнуто атомарное разрешение ВдВ-поверхности InSe. К сожалению отсутствуют сведения о методе получения образца, подготовке поверхности, условиях эксперимента.

Анализ опубликованных результатов АСМ- и СТМ-исследований ВдВ-поверхности InSe указывает на зависимость степени атомного разрешения от способов получения образца и приготовления поверхности, длительности хранения, среды исследования и температуры.

Целью настоящей работы является изучение морфологии ВдВ-поверхностей *n*-InSe, полученных различными способами, с использованием СТМ- и АСМ-методов.

2. Методика эксперимента

Монокристаллический слоистый полупроводник InSe выращен вертикальным методом Бриджмена–Стокбаргера из предварительно синтезированного слитка нестехиометрического состава $\text{In}_{1.03}\text{Se}_{0.97}$, что обеспечивало электронную проводимость порядка $0.1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и холловскую концентрацию электронов $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ при 290 K. Методом Вайсенберга установлено, что кристалл имеет ромбоэдрическую структуру γ -политипа (пространственная группа C_{3v}^5) с периодами элементарной ячейки $a = 4.003 \text{ \AA}$, $c = 24.9553 \text{ \AA}$ (в гексагональных осях).

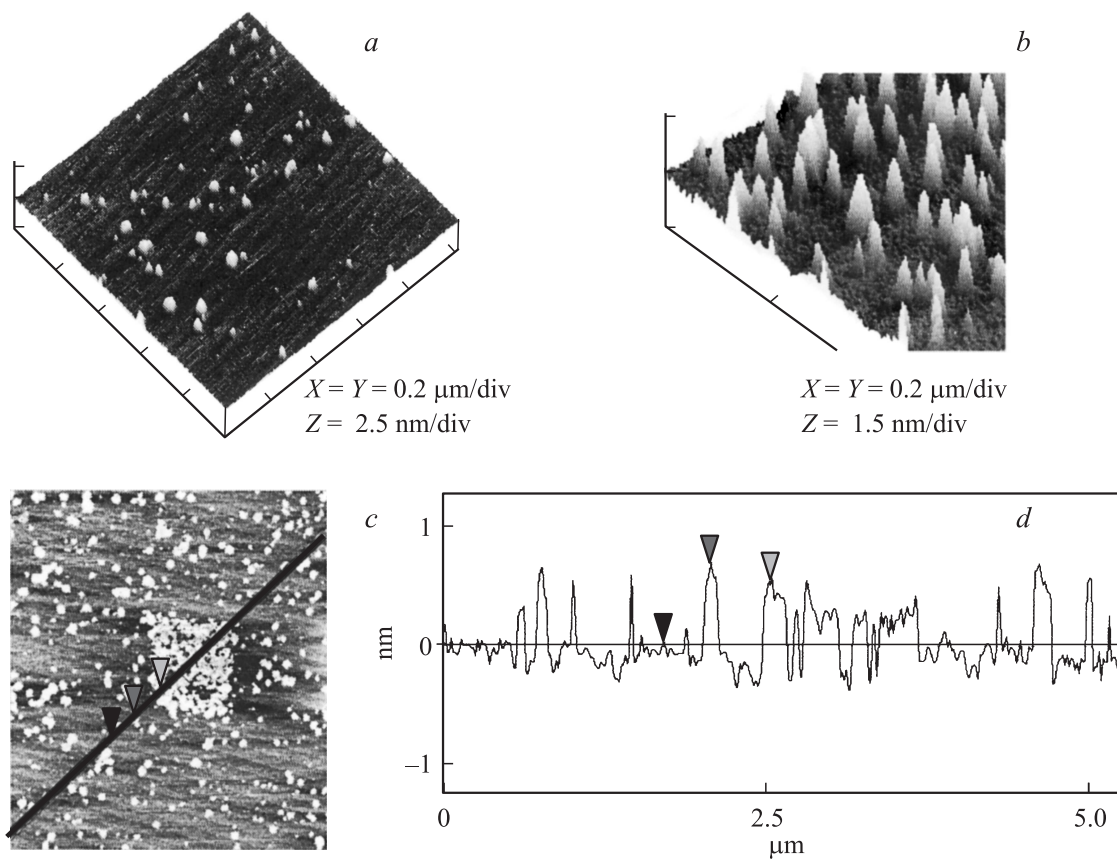


Рис. 1. АСМ-изображение ВдВ-поверхности InSe (0001), полученное в контактном режиме после сканирования на воздухе при использовании зонда АСМ в качестве наноиндентора. Наноиндентор деформирует поверхность в области контакта, где происходит образование новой фазы. Эта фаза в виде контрастных светлых областей присутствует на АСМ-изображениях: *a* — изображение после первого сканирования; *b* — увеличенный фрагмент изображения поверхности после четырех сканирований; *c* — АСМ-изображение после повторного сканирования на увеличенной в 25 раз площади поверхности (светлый фрагмент в центре находится на участке, где проводилось первое сканирование), масштаб определяется длиной линии сечения (см часть *d*); *d* — распределение вертикальных размеров НО на поверхности вдоль линии сечения, показанной на части *c*.

АСМ-исследования проводили с использованием атомного силового микроскопа Digital Instruments Nanoscope IIIa в контактном режиме на воздухе. Радиус острия зонда не превышал 10 nm. В СТМ-методике применялся сверхвысоковакуумный (10^{-8} Pa) сканирующий зондовый туннельный микроскоп JSPM-4610. Использовался зонд радиусом не более 5 nm.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для АСМ-исследований ВдВ-поверхность образца формировали посредством удаления нескольких верхних слоев монокристалла адгезивной лентой на воздухе. Длительность последующего монтажа и подготовки аппаратуры не превышала 10 min.

На АСМ-изображении поверхности InSe, полученной в контактном режиме в атмосфере воздуха, наблюдали отдельные НО, которые имели пирамидальную форму (рис. 1, *a, b*) [23]. Повторное сканирование приводит

к появлению новых НО (не присутствовавших ранее на АСМ-изображении). После расширения поля сканирования и проведения на этом участке очередного процесса сканирования было обнаружено, что на выделенном ранее участке плотность НО увеличилась за счет вновь образованных (рис. 1, *c*). Размеры НО по высоте достигали ~ 0.7 nm (рис. 1, *d*). Дальнейшее сканирование увеличивало плотность НО без увеличения их размера по высоте. Отмечено, что окисление ВдВ-поверхности СК происходит в дефектных областях этих кристаллов [8]. Структурные поверхностные дефекты в СК формируются в базисной плоскости (0001). Преимущественное зарождение дефектов в этой плоскости связано с малой энергией образования вакансий Se. Они образуются при выращивании СК [8] и их нагреве в вакууме [12] в результате деформационных и химических процессов на ВдВ-поверхности при водородной обработке [16] или термическом окислении кристаллов [17], а также при выращивании наноструктур из жидкой фазы [15]. Эти вакансии взаимодействуют между собой и образуют кластеры заряженных вакансий (нанопоры) [16]. Вакан-

сии халькогена перемещаются с высокой скоростью и коалесцируют в базисной плоскости (0001) СК. Вакансия халькогена и их наноразмерные кластеры являются адсорбционными центрами при вакуумной эпитаксии на подложках СК [12] и при окислении нанопористых СК [16]. На АСМ-изображениях поверхности (0001) нанопористых кристаллов GaSe, полученных в режиме периодического контакта на воздухе, наблюдаются выпуклые оксидные НО с высотой до ~ 1 nm. Морфология этих НО в латеральной плоскости (кольца, круги) отражает характер взаимодействия между заряженными вакансиями на поверхности с молекулярным типом связи. При образовании поверхностных дефектов, которые имеют в базисной плоскости СК форму круга (близкого к шестиграннику) с радиусом более ~ 10 nm, ковалентные связи между атомами металла в слое разрываются и они выпадают в межслоевое пространство. Глубина нанополостей с „круглым“ поперечным сечением обычно не превышает величину параметра c кристаллической решетки СК.

Сканирующий зонд АСМ в контактном режиме можно рассматривать как наноиндентор, который деформирует ВдВ-поверхность СК [24]. Исследования механических свойств СК InSe с применением наноиндентора показали, что при приложении к ВдВ-поверхности поперечной нагрузки ~ 10 GPa в направлении оси c связи Se–In в слое начинают разрываться [24]. При дальнейшем увеличении нагрузки и проникновении зонда в глубь кристалла связи In–In ослабевают. Они разрываются при нагрузке более ~ 16 GPa. Часть атомов In при этом выпадает в межслоевое пространство. Оборванные связи In внутри образовавшейся полости являются центрами хемосорбции молекул кислорода и воды, которые могут диссоциировать на поверхности дефектного СК. Лимитирующей стадией окисления может быть реакция на поверхности окисел–газ [25]. При протекании этой реакции рост оксидных НО (рис. 1) осуществляется путем присоединения к хемосорбированному иону кислорода иона In, который поступает на поверхность из ВдВ-щелей. Результаты исследований спектров катодolumинесценции [26] и комбинационного рассеяния света [27] окисленных при низких температурах СК InSe показывают, что основным продуктом такого окисления является In_2O_3 . В естественном окисле могут также присутствовать оксиды селена SeO_2 , SeO_3 и Se_2O_5 , которые были обнаружены на ВдВ-поверхности GaSe [13].

Размеры оксидных НО допускают проявление в них эффектов пространственного квантования. Величину плотности НО можно регулировать изменением количества сканирований. НО размещены преимущественно вдоль линий сканирования. Поэтому, задавая программу топографии области сканирования, можно создавать элементы наноэлектроники. В частности, иглообразная форма НО привлекательна для использования в качестве катодных эмиттеров полевых полупроводниковых приборов [28,29].

Отметим, что описанный выше способ формирования оксидных НО при помощи зонда-наноиндентора реализуется на поверхности СК без протекания электрического тока через кантилевер и зонд, как это имеет место при nanoокислении кристаллов с использованием электрохимических реакций. Формирование НО In_2O_3 с помощью зонда-наноиндентора в отличие от способа термического окисления этих кристаллов [17] происходит при комнатной температуре, что способствует уменьшению плотности дислокаций в окрестности разделенных между собой НО. Наногетеропереходы $\text{In}_2\text{O}_3/\text{InSe}$ представляют большой интерес для изготовления преобразователей солнечной энергии. Вследствие проявления квантово-размерных эффектов в таких системах уменьшается экситон-фононное взаимодействие [17]. Кроме того, для массива наногетероструктур, которые сформированы в упорядоченных пирамидальных нанополостях на ВдВ-поверхностях InSe, наблюдается сдвиг спектрального распределения фоточувствительности в длинноволновую область спектра [16], что приводит к повышению эффективности преобразователей солнечного излучения. Сочетание высокой электропроводности In_2O_3 с достаточной электропроводностью InSe делает перспективным использование таких структур в наноэлектронике.

Для проверки высказанных предположений о влиянии зонда АСМ на процесс окисления и выявления поверхностных дефектов при окислении ВдВ-поверхности были проведены СТМ-исследования ВдВ-поверхности InSe, подвергнутой воздействию содержащей кислород атмосферы в течение различного периода времени. В отличие от контактного АСМ-метода в случае СТМ-исследований отсутствует механическое взаимодействие зонда с ВдВ-поверхностью, а сверхвысокий вакуум исключает ее окисление во время сканирования.

Предварительно была исследована исходная поверхность скола (0001), которая подвергалась естественному воздействию атмосферы в течение длительного (более 6 месяцев) срока. На СТМ-изображении таких образцов наблюдаются бугристые структуры с расположенными на них отдельными острыми кристаллитами. Максимальные значения высоты h этих кристаллитов составляют ~ 16 nm (рис. 2, *a*). Плотность максимальных по высоте кристаллитов неравномерна, их среднее число составляет ~ 50 единиц на площади $\sim 10^4$ nm². Ансамбли кристаллитов образуют кратеры с диаметрами от 20 до 35 nm. Наблюдаются также отдельные близко расположенные сросшиеся у основания группы кристаллитов, плотность которых менее 20 единиц на площади поверхности ~ 15 nm². Редко встречаются более крупные фрагменты НО оксидного слоя с площадью основания более 500 nm² и высотой $h \sim 16$ nm, а также с h менее 30 nm и с площадью $\sim 10^4$ nm² (рис. 2, *b*). Их вершина относительно плоская с перепадом высот до 3 nm (рис. 2, *b*). Эти результаты показывают, что на ВдВ-поверхности InSe при длительном пребывании на воздухе формируется сплошная пленка естественного осиды,

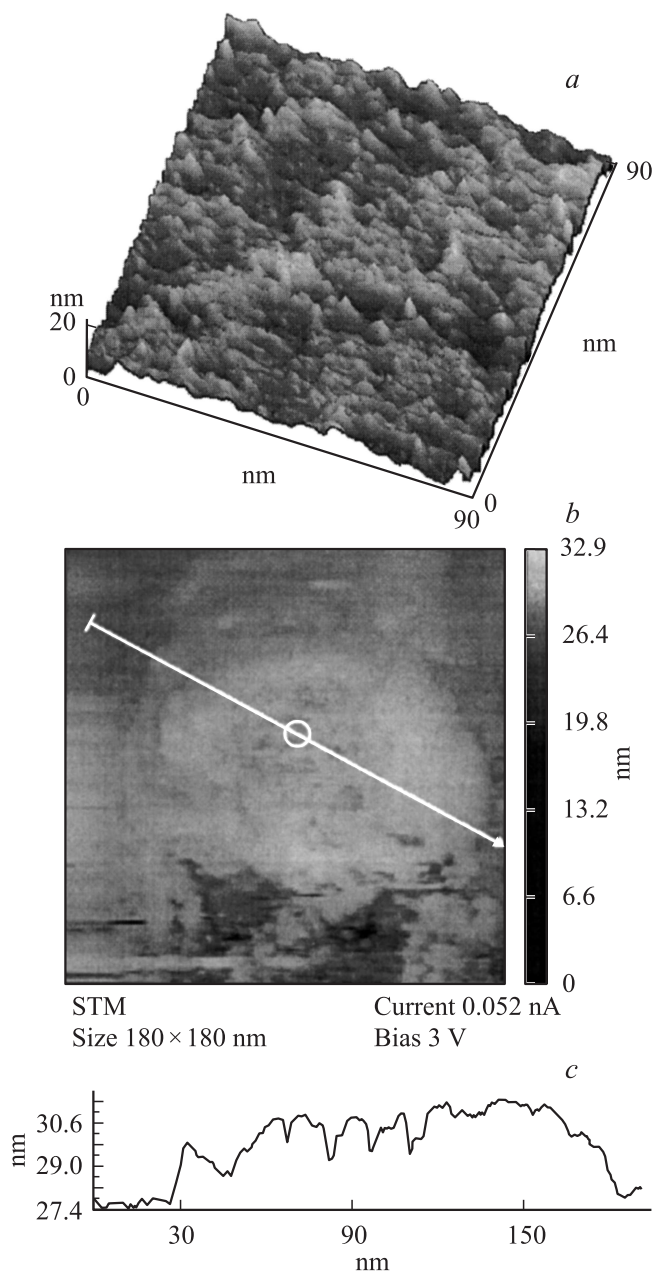


Рис. 2. STM-образ ВдВ-поверхности InSe (0001) после ее естественного окисления в процессе длительного (~ 6 месяцев) хранения на воздухе при комнатной температуре. *a* — общий вид поверхности, *b* — фрагмент окисленной поверхности; *c* — спектр высот неровностей на окисленной поверхности вдоль линии, показанной на части *b*.

как это наблюдалось на АСМ-изображениях окисленной поверхности GaSe [13]. Формирование этой пленки, как и в случае термического окисления InSe [17], происходит в результате протекания процессов окисления в дефектных областях СК, процессов зарождения нанокристаллитов, их коалесценции и рекристаллизации, а также деформационных процессов на границе между оксидной пленкой и СК. В отличие от оксида, полученного термическим способом [17], естественный оксид, который

исследовался СТМ-методом в настоящей работе, формировался при комнатной температуре в присутствии атмосферной влаги. Это предполагает меньшее влияние температурных деформаций на структуру границы раздела СК–оксидный слой в исследуемых образцах. Зарождение этих оксидных НО может быть связано с хемосорбцией молекул воды и кислорода на отдельных структурных дефектах поверхности и их „ансамблях“, которые неупорядоченно расположены на ВдВ-поверхности СК [16]. Рост этого слоя, вероятно, происходит при протекании химических реакций, которые имеют место между оксидом селена и водой с образованием селенистой кислоты $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3$ [13]. Протекание химических реакций с участием кислоты и атомов металла приводит к формированию оксидных НО. Пленки оксидов на поверхности СК адсорбируют атмосферную влагу [13]. Это способствует их росту за счет протекания реакций на границе раздела СК–оксидный слой. При хранении СК на воздухе в течение нескольких лет толщина оксидных слоев может достигать величины нескольких μm [13]. Поскольку метод СТМ отражает интегральную плотность поверхностных зарядов на исследуемой поверхности, полученное СТМ-изображение окисированной поверхности сильно зависит от толщины оксидной пленки [18]. Это связано с большим накоплением заряда на поверхности оксидной пленки при увеличении ее толщины. В методике СТМ в приближении точечного зонда можно считать, что туннельный ток представляет собой свертку плотности состояний вблизи уровня Ферми атомов зонда и образца. В МОП-структурах, созданных окислением СК с проводящим оксидом, толщина которого не превышает нескольких нанометров (~ 5 nm), механизм протекания тока — туннельный [30]. При увеличении толщины оксидного слоя в таких структурах основным механизмом переноса тока является эмиссия Шоттки [13]. Поэтому СТМ-образ поверхности СК, которая покрыта достаточно тонким для туннелирования электронов слоем адсорбированных атомов или наноразмерной оксидной пленкой, должен отображать плотность поверхностных состояний на границе раздела между СК и этим слоем. На СТМ-образах поверхности структур с более толстым слоем проводящего оксида (к таким оксидам относятся продукты окисления поверхности InSe) отображается плотность состояний на поверхности оксида.

С целью изучения влияния окружающей атмосферы на состояние ВдВ-поверхности (0001) проводился следующий эксперимент. Исследуемый образец был эвакуирован из вакуумной камеры и при помощи адгезивной ленты удалялись верхние слои СК, которые находились под оксидной пленкой. Предполагалось, что полученная таким образом поверхность (которая находилась на воздухе всего в течение ~ 2 min) представляет собой „условно атомарно-чистую поверхность“ InSe. Действительно, перепад высоты рельефа на этой поверхности составляет величину не более 4 nm (рис. 3). На ней наблюдаются одиночные НО с высотой $h \sim 7$ nm и диаметром основа-

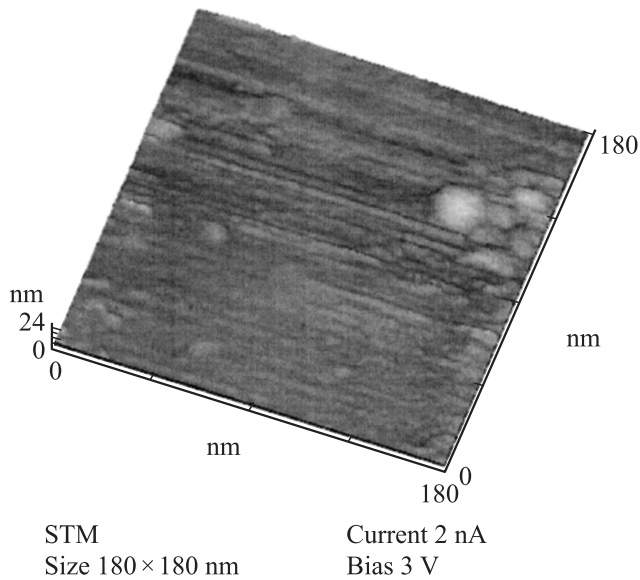


Рис. 3. СТМ-образ „условно атомарно-чистой поверхности“ InSe (0001), полученной после удаления верхних слоев кристалла при помощи адгезивной ленты в воздушной атмосфере, где она находилась в течение ~ 2 min. На поверхности наблюдаются отдельные НО.

ния до ~ 10 nm. Количество НО составляет ~ 3 единиц на площади 10^4 nm. Повторные сканирования поверхности в высоком вакууме не приводили к появлению новообразований. Однако атомарное разрешение такой поверхности InSe (0001) получено не было.

Важнейшим методом прямого исследования мезоскопических структур является туннельная спектроскопия, при которой игла туннельного микроскопа фиксируется в конкретной точке над поверхностью пленки и измеряется вольт-амперная характеристика (ВАХ) полученной таким образом туннельной структуры. В случае СТМ-исследования структур, в которых не наблюдаются квантово-размерные эффекты при туннелировании электронов между зондом и элементами этих структур, интерпретация таких характеристик, как правило, не составляет труда. При не слишком больших температурах и напряжениях дифференциальная проводимость туннельного контакта пропорциональна произведению плотности состояний на уровне Ферми в игле СТМ и плотности свободных (либо при обратной полярности занятых) состояний в исследуемом материале на уровне, смещенном относительно уровня Ферми соответственно приложенному напряжению,

$$\frac{\partial I}{\partial V} \propto \rho_{\text{STM}}(E_F) \rho_{\text{SP}}(V),$$

где $\rho_{\text{STM}}(E_F)$ — плотность состояний в металлической игле СТМ на уровне Ферми (предполагается, что плотность состояний в ней в окрестности уровня Ферми близка к постоянной величине); $\rho_{\text{SP}}(V)$ — плотность состояний в образце на расстоянии V от уровня Ферми. Изучив функцию $\rho_{\text{SP}}(V)$, можно восстановить по

ней энергетическую диаграмму плотности состояний материала. Область нулевых значений производной $\frac{\partial I}{\partial V}$ соответствует ширине запрещенной зоны E_g . Такой подход к исследованию энергетического спектра аморфного углерода применен в работе [31].

Производная ВАХ туннельного тока на условно атомарно-чистой поверхности InSe представлена на рис. 4. Область значений, где $\frac{\partial I}{\partial V} = 0$, ограничена потенциалом $\approx (1.4 \pm 0.2)$ V, что соответствует ширине запрещенной зоны InSe ≈ 1.3 eV при $T = 300$ K. В области вершин НО E_g достигает значений 3.7 ± 0.2 eV, что соответствует ширине запрещенной зоны оксида In_2O_3 . Это является подтверждением высказанного нами на основании результатов АСМ-исследований в кон-

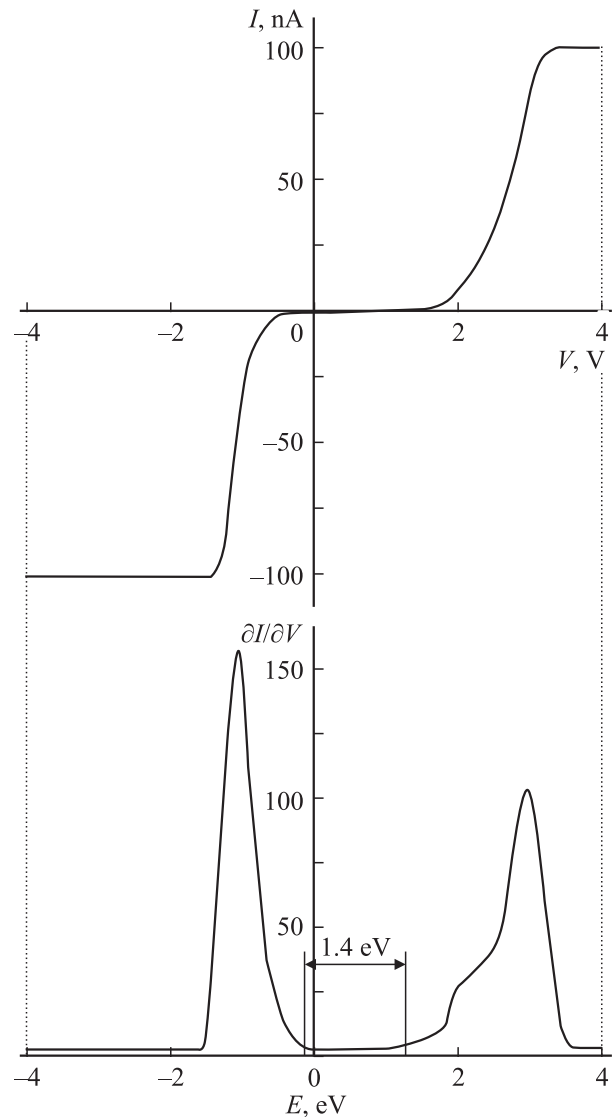


Рис. 4. ВАХ туннельного тока и ее производная на „условно атомарно-чистой поверхности“ InSe. Область значений напряжений, где $\frac{\partial I}{\partial V} = 0$, ограничена величиной $\approx 1.4 \pm 0.2$ V, что соответствует ширине запрещенной зоны InSe ≈ 1.3 eV при $T = 300$ K.

тактом режиме [23] предположения о том, что при воздействии зонда на ВдВ-поверхность InSe она теряет ионы селена и на месте расположения поверхностного дефекта в атмосфере воздуха образуются $\text{HO In}_2\text{O}_3$. Анализ производной ВАХ туннельного тока в нескольких точках поверхности указывает также на существование оксидных образований с шириной запрещенной зоны $\sim (4.4 \pm 0.2)$ eV, что свойственно широкозонным оксидам SeO_2 , SeO_3 , Se_2O_3 , Se_2O_5 .

Факт быстрого роста $\text{HO In}_2\text{O}_3$ без деформационного воздействия зонда на сколотой поверхности InSe в результате протекания медленных химических реакций можно объяснить следующим образом. Жидкая кислотосодержащая компонента могла проникнуть в межслоевые щели, расположенные в глубине кристалла, через образованные дефектами наноразмерные каналы-полости, которые пронизывают верхние слои СК. Это могло произойти в процессе формирования толстой оксидной пленки на ВдВ-поверхности InSe перед скальванием СК. Механизм образования таких полостей в СК был рассмотрен выше. Возможность такого механизма окислительного внедрения в решетку InSe подтверждается результатами АСМ и рентгеновских исследований молекулярных наноструктур, выращенных на ВдВ-поверхности InSe из растворов, содержащих кислотные компоненты [15].

Для выяснения вклада поверхностных дефектов в InSe в процесс образования оксидных HO в глубине кристалла были проведены СТМ-исследования поверхности InSe после последовательного удаления слоев СК, которые прилегали к толстой (образовавшейся в результате длительного хранения) оксидной пленке. Мы провели окисление „условно атомарно-чистой поверхности“, СТМ-образ которой приведен на рис. 3, на воздухе при комнатной температуре в течение 5 min. Перед окислением мы извлекли образец из шлюза вакуумной камеры без его демонтажа с держателя. Поскольку шлюз был заполнен азотом, операции по установке держателя и откачке камеры не влияли на окисление поверхности. В результате окисления „условно атомарно-чистая поверхность“ покрылась слоем окисла, морфология поверхности которого не отличалась от морфологии окисляемой поверхности. Быстрое окисление поверхности характерно для пленок оксидов *sp*-металлов *n*-типа проводимости с большой концентрацией кислородных вакансий. На СТМ-изображении полученной поверхности просматривается тенденция к образованию поверхностных оксидных образований, которые, как и на АСМ-изображениях окисленных нанопористых ВдВ-поверхностей [16], имеют вид кратеров с внутренним диаметром $\sim (25\text{--}35)$ nm. Высота оксидных HO достигает величины ~ 20 nm.

Размер образца 1×7 mm в плоскости (0001) толщиной с 0.5 mm (вдоль оси *c*) позволял легко произвести очистку поверхности путем скальвания верхних слоев лезвием бритвы. СТМ-образ ВдВ-поверхности, полученной после скальвания и экспонирования ее

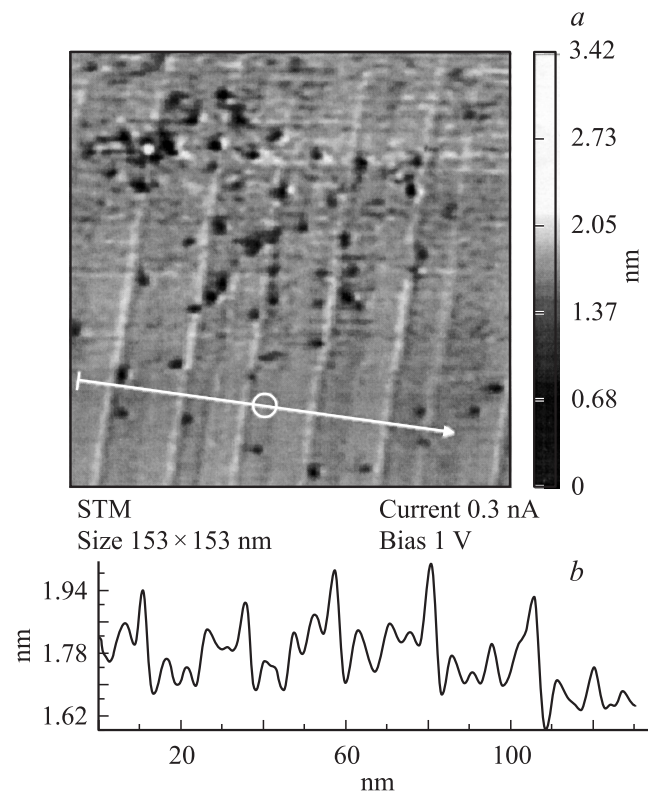


Рис. 5. СТМ-образ ВдВ-поверхности InSe (0001), полученной сколом лезвия по ВдВ-плоскости в глубине кристалла в атмосфере обезвоженного азота и экспонированной на воздухе 2 min. *a* — участок гофрированной дефектной поверхности после хемосорбции молекул из окружающей среды; *b* — спектр высот вдоль линии, по указанной на части *a*.

на воздухе в течение не более 2 min, представляет собой гофрированную поверхность с шероховатостью $R_a = 0.055$ nm (рис. 1, *a*). Обращает на себя внимание сложный характер гофрирования, профиль которого приведен на рис. 5, *b*. Это последовательность максимумов различной амплитуды. Периодичность следования больших максимумов составляет ~ 24 nm, максимальное значение амплитуды (перепад высот от основания до максимального значения) ~ 16 nm. Можно выделить еще три сдвинутых относительно большого максимума пика, которые повторяются с таким же периодом (~ 24 nm). Они характеризуются значениями амплитуды ~ 0.12 , ~ 0.1 , ~ 0.2 nm соответственно их расположению относительно большого максимума. Эти значения сопоставимы с атомным радиусом кислорода (0.066 nm) и с равновесным межъядерным расстоянием в гидроксильной группе O–H (~ 0.098 nm). Такое изображение наблюдается на различных участках поверхности.

Можно предположить, что за время экспозиции СК на воздухе (~ 2 min) на поверхности (0001) монокристалла InSe были адсорбированы молекулы кислорода и воды. В результате хемосорбции на оборванных связях ВдВ-поверхности эти молекулы могут диссоциировать. Продукты диссоциации могут быть соединены с ионами

металла на этой поверхности „прочной“ или слабой связью [25]. При „прочной“ форме связи хемосорбированная частица удерживает около себя свободный электрон решетки. Между частицами, которые находятся в состоянии „прочной“ связи, возникает электростатическое взаимодействие. В случае „слабой“ формы связи хемосорбированный атом поляризуется вследствие того, что электронное облако с этого атома затягивается в решетку кристалла вблизи иона металла. Возникающий при этом дипольный момент имеет квантово-механическую природу и превышает по величине момент, возникающий при физической адсорбции. При „слабой“ форме связи имеет место дипольное взаимодействие между частицами, которое при большой концентрации частиц осуществляется через кристаллическую решетку СК [25]. Вакансии селена легко перемещаются в базисной плоскости СК, о чем свидетельствуют проведенные методом электронной микроскопии в вакууме (*in situ*) исследования поверхности VSe_2 при осаждении меди [32]. В результате хемосорбции молекул на структурных дефектах решетки $InSe$ и взаимодействия между хемосорбированными частицами с участием подвижных структурных дефектов изменяется поверхностная энергия СК. Неравновесная система дефектов и адсорбированных частиц на ВдВ-поверхности стремится к равновесию путем самоорганизации, формируя при этом поверхность с минимальной энергией [33]. При таких процессах формируется пространственно упорядоченная гофрированная структура, которая наблюдается на ВдВ-поверхности.

Авторы [19] наблюдали сложную гофрированную картину ВдВ-поверхности $InSe$ при АСМ-исследованиях в контактном режиме на воздухе. На этих изображениях присутствовали всего два максимума, которые, по мнению авторов, должны были отражать расположение атомов на поверхности $InSe$ (0001). Однако проведенный сравнительный анализ расположения атомов In и Se в кристаллической решетке и АСМ-изображения не подтвердил это предположение и указал на необходимость учета взаимодействия между зондом и поверхностью СК, а также влияния окружающей образцов атмосферы. Можно предположить, что гофрированная поверхность формируется путем самоорганизации в результате протекания кооперативных дислокационных процессов в базисных и пирамидальных кристаллографических плоскостях в верхних слоях СК. Гофрирование ВдВ-поверхности ранее наблюдалось в системе $Ni-Ga-Se$ [14], для кластеров атомов Cu в верхних слоях VSe_2 [32]. При этом наблюдалась простая гофрированная поверхность с периодическим чередованием максимумов, которые характеризовались малыми значениями амплитуды ($\sim 1-1.5$ nm) и большими значениями периода (~ 1000 nm).

СТМ-изображение со сложным гофром (рис. 5) характеризуется малым значением периода. Оно отражает перераспределение плотности электронных состояний

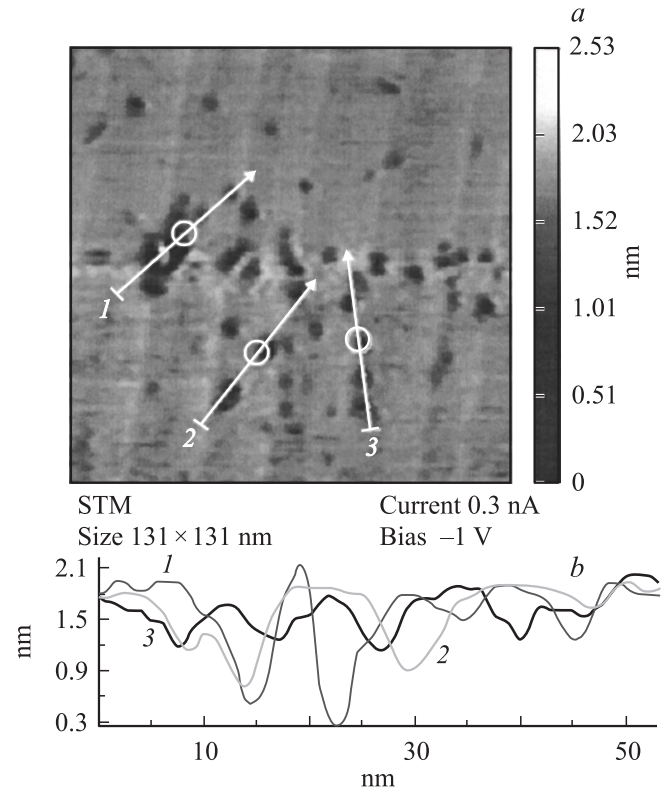


Рис. 6. СТМ-образ дефектов поверхности (рис. 5, а). а — гофрированная поверхность $InSe$ (0001) с дефектами; б — спектр высот вдоль линий, показанных на части а.

на дефектной ВдВ-поверхности после хемосорбции молекул из воздушной атмосферы и протекания деформационных процессов самоорганизации на этой поверхности. Просматриваются поверхностные дефекты — нанополости (темного цвета), которые имеют в базисной плоскости круглое или треугольное сечение. Их латеральные размеры и глубина достигают ~ 10 , ~ 0.3 nm соответственно (рис. 6), что сопоставимо с периодом решетки $InSe$ $c = 24.9553$ Å. Они сформированы собственными дефектами и ответственны за присутствие оксидных НО в глубине СК. Поверхностные дефекты такого типа („кластеры точечных дефектов“ треугольной формы в базисной плоскости СК [9]) были обнаружены ранее методом СТМ вблизи гетерограницы $GaSe/Si(111)$. Напряжения, которые возникали в этой области структуры вследствие рассогласования периодов кристаллических решеток $GaSe$ и $Si(111)$, релаксировали в объеме растущей пленки путем сдвига атомов в пределах нескольких слоев СК. Поэтому авторы [9] не исключали, что необычный контраст (гофрирование) СТМ-образа дефектной ВдВ-поверхности СК на поверхности кремния связан с волнами зарядовой плотности. Известно, что этот эффект отражает коррелированные электронные взаимодействия. Он может быть обнаружен путем сравнения СТМ-образов поверхности, полученных при значениях температуры кристалла выше и

ниже температуры пайерлского перехода [18]. Проявление этого эффекта связывается с наличием на СТМ-изображениях сложного контраста, который отражает суперпозицию нескольких периодических распределений плотности заряда на поверхности. Период такого контраста отличается от периода атомной структуры поверхности кристалла, полученного на СТМ-изображении при температурах выше температуры пайерлского перехода [18]. Поскольку при пластическом течении деформации в пирамидальных плоскостях СК и при гофрировании поверхности происходит смещение отдельных слоев относительно друг друга, этот эффект также может быть причиной необычного контраста, который наблюдается на СТМ-изображении (рис. 5).

Гофрирование слоев монокристалла InSe в состоянии волн зарядовой плотности при $T < 50$ К объясняет появление отрицательного коэффициента термического расширения в этих кристаллах и является следствием стремления системы к минимуму свободной энергии [34]. Мы полагаем, что гофрирование ВдВ-поверхности слоистых структур отражает их стремление к сохранению минимальной свободной энергии. Мы полагаем также, что гофрированные ВдВ-поверхности могут обладать уникальными свойствами подобно монокристаллу слою графита (графен), которому прогнозируют широкое практическое применение в нанотехнологиях [35].

Процесс приготовления поверхности для исследований с использованием адгезивной ленты, вероятно, приводит к возникновению оборванных связей и других дефектов структуры на разделяемых ВдВ-поверхностях, которые возникают вследствие деформации при их изгибе. Соприкасающиеся ВдВ-поверхности СК с большим количеством дефектов удерживаются вместе не только молекулярными, но и электростатическими силами. Поэтому при скальвании лезвием бритвы расслоение СК легко происходит по ВдВ-плоскостям с минимальной дефектностью, где силы связи между поверхностями наиболее слабые (близкие по величине к ВдВ-силам). Это предположение имеет экспериментальное подтверждение. На СТМ-изображениях ВдВ-поверхности InSe, сколотой лезвием в бескислородной среде (в потоке обезвоженного азота в вакуумном шлюзе СТМ), на которой практически отсутствуют точечные дефекты, гофрирование не наблюдалось (рис. 7, *a*). Расположение атомов в базисной плоскости (0001) соответствует гексагональной упаковке с периодом $a = 0.403$ nm. СТМ-образ такой поверхности обладает атомарным разрешением и позволяет наблюдать отдельные дефекты в виде затемненных участков (рис. 7, *b*). Затемнение имеет диаметр ~ 4 nm.

Явление затемнения состоит в том, что электронная плотность экранирует локальные возмущения периодического потенциала. При этом возникает особенность плотности состояний электронов вблизи уровня Ферми. Принятым методом обнаружения особенностей плотности состояний является туннельная спектроскопия,

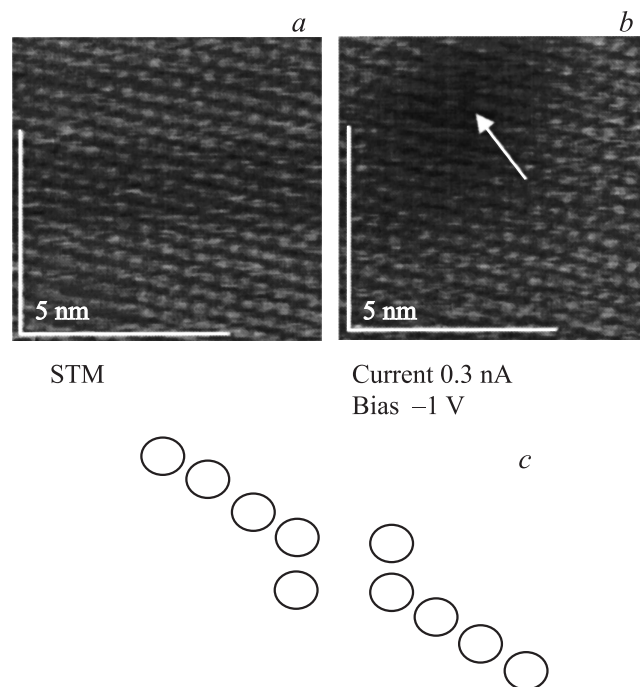


Рис. 7. СТМ-образ атомов ВдВ-поверхности InSe (0001), полученной скальванием лезвием в атмосфере обезвоженного азота: *a* — участок без дефектов; *b* — участок поверхности с дефектом (отмечен стрелкой), *c* — схема дефекта упаковки атома селена, отмеченного стрелкой на части *b*.

т.е. регистрация вольт-амперных характеристик туннельных переходов. Немонотонности ВАХ свидетельствуют об особенностях плотности состояний. Затемнение на СТМ-образе соответствует углублению поверхности. На самом деле вдавливания нет. В области затемнения находится дефект структуры, выраженный нарушением регулярности расположения атомов. Схема дефекта представлена на рис. 7, *c*. Нарушение периодического поля монокристалла, вызванное дефектом упаковки, приводит к уменьшению заряда в этой области вследствие компенсации зарядового состояния электронами ближайших атомов. Видимое затемнение накладывается на изображения окружающих атомов, а сами атомы остаются на местах. Если вспомнить, что картинка СТМ — это визуализация токов над соответствующими точками, то становится ясно, что это локальная особенность ВАХ. Доказательством этого является отсутствие выпуклостей на исследуемой ВдВ-поверхности, — которые соответствовали бы углублениям. Эффект затемнения наблюдался ранее [36] в области специально внедренного немагнитного атома на атомно-чистой поверхности Cr (100) при изучении с помощью СТМ орбитального эффекта Кондо, когда электроны проводимости магнитных центров (Cr) взаимодействуют с орбитальными, создавая увеличенную плотность заряда и общий светлый тон СТМ-образа. А в области немагнитного

атома возникает пониженная плотность электронных состояний, визуализируемая как затененный участок.

4. Заключение

Методами сканирующей зондовой микроскопии исследована морфология ВдВ-поверхностей (0001) слоистого монокристалла $\text{In}_{1.03}\text{Se}_{0.97}$, приготовленных разными способами и экспонированных в воздушной и нейтральной средах.

Методом СТМ изучена морфология ВдВ-поверхности после формирования на ней сплошной пленки в результате длительного хранения на воздухе. Предложен механизм окисления ВдВ-поверхности. Он протекает в результате хемосорбции молекул воды и кислорода оборванными связями металла на ВдВ-поверхности СК, которые обусловлены наличием вакансий селена в атомной плоскости халькогена. Проникновение кислотных агентов в глубь кристалла происходит через наноповреждения в слоях — структурные дефекты, которые простираются на расстояние нескольких периодов решетки вдоль оси c .

В результате исследований производной ВАХ туннельного тока, протекающего между зондом СТМ и исследуемой поверхностью в разных ее точках, установлено, что состав естественных окислов является результатом окисления компонентов кристалла и представляет собой смесь фаз оксида In_2O_3 и широкозонных оксидов селена.

На СТМ-изображениях участков атомарно-гладкой ВдВ-поверхности InSe после хемосорбции атмосферных газов наблюдается пространственно упорядоченная структура в виде гофра сложного профиля.

Высказано предположение, что гофрирование поверхности является характерным для СК. Такая форма самоорганизованной поверхности в кристаллах с молекулярным типом связи между слоями возникает в результате протекания кооперативных дислокационных процессов в базисных и пирамидальных кристаллографических плоскостях во внешних ВдВ-плоскостях СК. Полученное в настоящей работе СТМ-изображение с тонкой структурой гофрирования отражает на атомном масштабном уровне перераспределение плотности заряда на ВдВ-поверхности InSe после хемосорбции на ней молекул газов из воздуха и релаксации этой поверхности в состояние с минимальной энергией

СТМ-образ ВдВ-поверхности InSe (0001) (полученной скалыванием верхних слоев в бескислородной среде), на которой практически отсутствуют структурные дефекты, выявляет атомное разрешение. Гофрирование поверхности в этом случае не наблюдалось. Точечные дефекты вызывают возмущение периодического потенциала монокристалла, которое распространяется на расстояние до 4 периодов решетки.

Деформационное воздействие зонда (в качестве нанопиндентора) на ВдВ-поверхность в контактной моде

приводит к образованию нанополостей, внутри которых структурные связи между атомами разрушены. На оборванных связях решетки СК происходит хемосорбция молекул кислорода и воды из воздуха. В результате протекания химических реакций в этих полостях растут оксидные пирамидальные нанообразования In_2O_3 . Их плотность растет с числом контактных сканирований заданного участка. Определяя программу количества сканирований и топографию площади сканирования, можно создавать элементы нанoeлектроники.

Предложен способ получения оксидных наноструктур In_2O_3 на поверхности монокристалла слоистого полупроводника InSe с использованием АСМ-зонда-нанопиндентора. Этот способ отличается от способа получения наноструктур окислением поверхности полупроводников с применением электрохимических процессов, протекающих между зондом и образцом, а также от способа термического окисления, которые способствуют увеличению плотности дислокаций.

Использование квантово-размерных эффектов, которые имеют место в наногетеропереходах на основе InSe , открывает новые возможности для их применения в оптоэлектронике. Сочетание высокой электропроводности In_2O_3 с достаточной электропроводностью InSe делает перспективным использование таких структур в нанoeлектронике. Способность зонда АСМ работать как в газообразных, так и в жидких средах существенным образом расширяет возможности метода.

Список литературы

- [1] Г.В. Лашкарев, А.И. Дмитриев, А.А. Байда, З.Д. Ковалюк, М.В. Кондрин, А.А. Пронин. ФТП **37**, 2, 145 (2003).
- [2] В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский, М.В. Товарицкий. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **20**, 11, 1921 (1984).
- [3] А.И. Дмитриев, Г.В. Лашкарев, З.Д. Ковалюк, В.И. Лазоренко, Д.А. Федорченко. УФЖ **35**, 3, 400 (1990).
- [4] Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, З.Д. Ковалюк, Г.В. Лашкарев. ФТП **21**, 6, 1001 (1987).
- [5] A.I. Dmitriev, Z.D. Kovaljuk, G.V. Lashkarev, V.I. Lazorenko. Phys. Status. Solidi B **162**, 1, 225 (1990).
- [6] A.I. Dmitriev, G.V. Lashkarev, D.A. Fedorchenko. Proc XVIII Int. Cond. on Infrared and Millimeter Waves. Colchester (1993). P. 226.
- [7] A.I. Dmitriev, G.V. Lashkarev, V.K. Kiselyev, V.K. Kononenko, E.M. Kuleshov. Int. J. Infrared Millimetre Waves **16**, 775 (1995).
- [8] А.Ю. Завражнов, Д.Н. Турчен. Конденсированные среды и межфазные границы **1**, 2, 190 (1999).
- [9] T. Ohta, A. Klust, J.A. Adams, Q. Yu, M.A. Olmstead, F.S. Ohuchi. Phys. Rev. B **69**, 125 322 (2004).
- [10] O. Lang, A. Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, A. Chevy. J. Appl. Phys. **80**, 3817 (1996).
- [11] E. Wisotzki, A. Klein, W. Jaegermann. Thin Solid Films **380**, 263 (2000).
- [12] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, Е.И. Слынько, З.Д. Ковалюк. Письма в ЖТФ **33**, 2, 80 (2007).

- [13] С.И. Драпак, С.В. Гаврилюк, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин. ФТП **42**, 4, 423 (2008).
- [14] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин. ФТП **44**, 2, 180 (2010).
- [15] S.I. Drapak, A.P. Bakhtinov, S.V. Garvrylyuk, Z.D. Kovalyuk, O.S. Lytvyn. Superlattices Microstruct. **44**, 563 (2008).
- [16] Z.D. Kovalyuk, A.P. Bakhtinov, V.N. Vodop'yanov, A.V. Zasloukin, V.V. Netyaga. In: Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems / Eds B. Baranowski, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur, V.V. Skorokhod, A. Veziroglu. Springer, Netherlands (2009). P. 765.
- [17] А.П. Бахтинов, З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор, В.Н. Катеринчук, О.С. Литвин. ФТП **49**, 8, 1497 (2007).
- [18] D.A. Bonnell, J. Garra. Rep. Prog. Phys. **71**, 155308 (2008).
- [19] K. Uosaki, M. Koinuma. J. Appl. Phys. **74**, 1675 (1993).
- [20] K. Uosaki, M. Koinuma. Electroanal. Chem. **357**, 301 (1993).
- [21] T. Hayashi, K. Ueno, K. Saiki, A. Koma. J. Cryst. Growth **219**, 115 (2000).
- [22] Z. Zarbaliev. Fizika CILD **X**, 3, 8 (2004).
- [23] А.И. Дмитриев, Г.В. Лашкарев, З.Д. Ковалюк. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, **4**, 2, 407 (2006).
- [24] D.H. Mosca, N. Mattoso, C.M. Lepienci, W. Veiga, I. Mazzaro, V.H. Etgens, M. Eddrief. J. Appl. Phys. **91**, 140 (2002).
- [25] Ф.Ф. Волькенштейн. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. Наука, М. (1987). 432 с.
- [26] О.А. Balitskii, R.V. Lutsiv, V.P. Savchyn, J.M. Stakhira. Mater. Sci. Eng. **B 56**, 5 (1998).
- [27] О.А. Balitskii, V.P. Savchyn, V.O. Yukhymchuk. Semicond. Sci. Technol. **17**, L 1 (2002).
- [28] V.N. Tondare, B.I. Birajdar, N. Pradeep, D.S. Joag, A. Lobo, S.K. Kulkarni. Appl. Phys. Lett. **77**, 15, 2394 (2000).
- [29] Z.F. Krasil'nik, P. Lytvyn, D.N. Lobanov, N. Mestres, A.V. Novikov, J. Pascual, M.Ya. Valakh, V.A. Yukhymchuk. Nanotechnology **13**, 1, 81 (2002).
- [30] С.И. Драпак, З.Д. Ковалюк. ФТП **41**, 3, 312 (2007).
- [31] C. Arena, B. Kleinsorge, J. Robertson, W.J. Milne, M.E. Welland. J. Appl. Phys. **85**, 1609 (1999).
- [32] E. Spiecker, S. Hollensteiner, W. Jager, A.K. Schmid, A.M. Minor, U. Dahmen. Abstracts of E-MRS 2005 Spring Meeting. Symp. A: Current trends in nanoscience from materials to application. Strasburg, France (2005). P. A-3/3.
- [33] Г.А. Малыгин. ФГТ **49**, 8, 1392 (2007).
- [34] А.И. Дмитриев, В.М. Каминский, Г.В. Лашкарев, П.Е. Буторин, З.Д. Ковалюк, В.И. Иванов, А.И. Бескровный. ФГТ **51**, 11, 2207 (2009).
- [35] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Science **306**, 5696 (2004).
- [36] O.Yu. Kolesnychenko, R.De Kort, M.I. Katsnelson. Nature **415**, 507 (2002).