

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 68.35.bg, 68.37.Ef, 68.47.De, 68.47.Fg, 71.20.Tx, 73.20.At, 82.80.Pv

Наноструктурні дослідження поверхонь (100) кристалів In_4Se_3 , інтеркальованих сріблом

П. В. Галій, Т. М. Ненчук, А. Ціжєвський*, П. Мазур*,
Я. М. Бужук, І. Р. Яровець

*Львівський національний університет ім. Івана Франка,
факультет електроніки,
вул. Драгоманова, 50,
79005 Львів, Україна
*Вроцлавський університет,
Інститут експериментальної фізики,
пл. Макса Борна, 9,
50-204 Вроцлав, Польща*

Одержані методом сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ) зображення поверхонь сколювання (100) шаруватого кристалу In_4Se_3 , інтеркальованого сріблом, відтворюють борознисту структуру (100) поверхонь сколювання відповідно до результатів їх структурно-кристаллографічних досліджень. Встановлено відсутність реконструкції поверхні (100) кристалу після інтеркаляції сріблом. Для поверхонь сколювання інтеркальованих сріблом кристалів також характерним є наявність областей з «темними і світлими плямами», для яких відсутня періодичність, що обумовлено, згідно з даними сканувальної тунельної спектроскопії (СТС), наявністю або браком на поверхні інтеркалату. Спектри СТС однозначно уможливають зробити висновок про існування на поверхні сколювання різних локальних областей, які виявляють або напівпровідникові, або суто металічні властивості. У цілому дані СТС/СТМ вказують на неоднорідний в наномасштабі розподіл інтеркалату срібла на поверхні відколу.

Полученные методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) изображения поверхностей скалывания (100) слоистого кристалла In_4Se_3 , интеркалированного серебром, отображают бороздчатую структуру (100) поверхностей скалывания в соответствии с результатами их структурно-кристаллографических исследований. Установлено отсутствие реконструкции поверхности (100) кристалла после интеркаляции серебром. Для поверхностей скалывания интеркалированных серебром кристаллов также характерным является наличие областей с «тёмными и светлыми

пятнами», для которых отсутствует периодичность и которые обусловлены, согласно данным сканирующей туннельной спектроскопии (СТС), наличием или отсутствием на поверхности интеркалата. Спектры СТС однозначно позволяют сделать вывод о существовании на поверхности скалывания разных локальных областей, которые проявляют либо полупроводниковые, либо чисто металлические свойства. В целом данные СТС/СТМ указывают на неоднородное в наномасштабе распределение интеркалата серебра на поверхности скола.

Scanning tunnelling microscopy (STM) images of (100) surfaces of layered In_4Se_3 crystal intercalated with silver show the striated structure of the cleavage surface, in accordance with their structural and crystallography investigations. Crystal surface (100) does not reveal reconstruction after silver intercalation. Surfaces of intercalated crystal also reveal 'dark and bright patches' associated with the presence or absence of intercalate, according to scanning tunnelling spectroscopy (STS) data. STS spectra unambiguously allow to conclude that different local areas exist on the cleavage surface and demonstrate semiconductor or pure metallic properties. As a whole, STM/STS data point to non-uniform distribution of intercalated silver on the cleavage surface in nanoscale level.

Ключові слова: Оже-електронна спектроскопія, сканувальна тунельна мікроскопія та спектроскопія, шаруваті кристали, інтеркаляція металами, наноструктури.

(Отримано 4 липня 2013 р.)

1. ВСТУП

Ріст і дослідження металічних плівок у наномасштабі на поверхні напівпровідникових кристалів є однією з базових проблем, що важлива як з фундаментальної точки зору, так і характерна для багатьох застосувань напівпровідників у нанотехнологіях. Шаруваті напівпровідникові кристали In_4Se_3 зі слабкими міжшаровими Ван дер Ваальсовими зв'язками, і, як наслідок цього, придатні до інтеркаляції, зокрема, металічних домішок у міжшарову щілину, викликають інтерес як природні матриці з низькою питомою електропровідністю ($\cong 0,01-0,05 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$) для формування провідних металічних наноструктур [1].

У роботі наведено результати дослідження з формування наноструктур на міжшарових поверхнях сколювання (ПС) (100) шаруватих напівпровідникових кристалів In_4Se_3 , інтеркальованих сріблом, методами: Оже-електронної спектроскопії (ОЕС), сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ) та сканувальної тунельної спектроскопії (СТС).

Сколювання кристалів $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ у надвисокому вакуумі (НВВ) схематично наведено на рис. 1, б. Внаслідок сколювання металічні

наноструктури, що формуються в процесі інтеркалювання в об'ємі шаруватого кристалу (ШК) в міжшарових щілинах, «виходять» на поверхню сколювання (100). Процедура сколювання ШК $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ у НВВ (10^{-9} – 10^{-10} Тор) вздовж міжшарових щілин у напрямку $\langle 010 \rangle$ [2] дає можливість дослідження їх міжшарових ПС (100) поверхнево чутливими методами — ОЕС, СТМ/СТС.

2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ Й УМОВИ

Досліджені ШК In_4Se_3 , інтеркальовані сріблом, вирощено методом Чохральського з надстехіометричного по індію та з додатковим вмістом срібла розтопу $\text{In}_4\text{Se}_3 + 10$ ат.% In + 35 ат.% Ag. Термооброблення ШК $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ з домішкою срібла у вакуумованих кварцових ампулах на протязі 30 год. при 540 К призводить до інтеркаляції Ag [2, 3]. З термодинамічних міркувань, наведених у [3, 4], впливає, що домішки, які при легуванні первісно увійшли в кристалічні шари ШК, будуть переходити з них у Ван дер Ваальсівські щілини, забезпечуючи у такий спосіб самоочищення шарів від домішок, що й лежить в основі самовільного по In та спеціального по Ag інтеркалювання ШК In_4Se_3 .

Шляхом термооброблення одержаних ШК $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ інтеркалююча домішка наприкінці випадає в міжшарові щілини. ШК з реальними інтегральними концентраціями інтеркалюючих домішок Ag $x = 0$ –3,5 ат.%, що увійшли до них, мали виразну шаруватість і легко сколювались.

Шляхом інтеркалювання $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ з наступним сколюванням *in situ* вздовж міжшарових щілин, одержували леговані металічним сріблом ПС (100) In_4Se_3 (див. рис. 1, б). Термічне оброблення прискорює встановлення термодинамічної рівноваги в спеціально неінтеркальованих та інтеркальованих ШК $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ й структурно впорядковує останні. Також, відпал не впливає на усереднену за об'ємом величину концентрації інтеркалату в $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, що підтверджено методом кількісної ОЕС.

X-променева дифрактометрія зразків In_4Se_3 та In_4Se_3 , інтеркальованих Ag, виконувалась з використанням порошкового дифрактометра ('STOE STADI I' powder diffractometer, Germany) з $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінюванням $\lambda = 1,540598$ Å. Оброблення результатів дифрактометрії виконано з використанням програмного забезпечення і баз даних 'STOE Powder Diffraction Software (WinXPOW)'.

X-променевий структурний фазовий аналіз інтеркальованих ШК $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ підтверджує їх шарувату структуру, яка дозволяє відносно легко одержувати міжшарові (100) ПС. Отже, для всіх спеціально неінтеркальованих та інтеркальованих сріблом ШК In_4Se_3 ПС (100) одержували сколюванням *in situ* кристалічних зразків спеці-

альної форми в НВВ вістря з неіржавійної сталі.

Для елементно-фазового аналізу ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ використовували Оже-спектрометр 09 ІОС-2. Оже-електронні спектри одержано при енергії первинних електронів 3 кеВ з використанням циліндричного дзеркального енергоаналізатора Оже-електронів. У диференційованому $dN(E)/dE$ Оже-спектрі ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, наведеному на рис. 1, а, присутній пік Оже-електронів з енергією 351 еВ, який відповідає MNN Оже-переходу електронів срібла. Оже-спектр ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, одержаний безпосередньо після сколювання в НВВ при тиску залишкових газів у камері 10^{-9} Тор, не містить піків вуглецю або інших можливих забруднень, які характерні для поверхонь, одержаних сколюванням на повітрі.

Незважаючи на велику концентрацію Ag у розтопі (до 35 ат.%), результати кількісного Оже-аналізу методом чистих стандартів з матричними поправками [5] показали, що усереднена концентра-

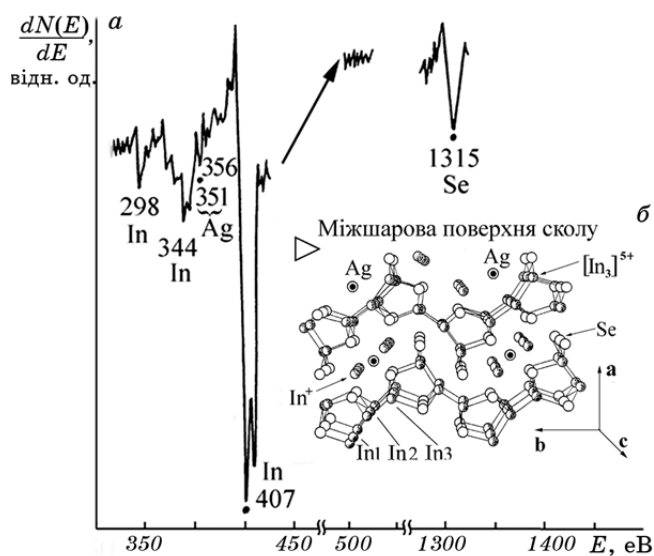


Рис. 1. Типовий спектр Оже-електронів ПС (100) напівпровідникового інтеркальованого сріблом ШК $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, записаний безпосередньо після сколювання в НВВ ($5 \cdot 10^{-9}$ Тор) (а). Фрагмент міжшарової ПС (100) інтеркальованого сріблом ШК $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ відповідно до структури кристалу In_4Se_3 (проекція на площину (001)) в [2] та X-променевої структурних досліджень. Трикутник у верхній лівій частині вказує напрямок сколювання. $[\text{In}_3]^{5+}$ — полікатион індію (In1, In2, In3) в шарі, In^+ — катион індію в міжшаровій щілині (In4), Ag — інтеркалююча домішка в міжшаровій щілині і на одержаній ПС (100) (поверхнєве легування). Константи кристалічної ґратниці за результатами X-променевої дифрактометрії: $a = 15,297(1)$, $b = 12,308(1)$, $c = 4,0810(5)$ Å; ґратниця орторомбічна, $Pnnt$ (D_{2h}^{12}) (б).

ція срібла на ПС (100) і в тонкій приповерхневій області Оже-аналізу ($\cong 1$ нм) є меншою, ніж 2,5–3 ат.%. Реальна концентрація Ag на поверхні, що власне формує наноструктури внаслідок інтеркаляції в міжшарову щілину, може бути в декілька разів більшою, тому що в розрахунку відносних атомних концентрацій беруть участь Оже-сигнали атомів індію та селену майже моношару ПС кристалу, в той же час, Оже-пік Ag формується атомами, які знаходяться на ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$.

Діаметр зондувального електронного променя в ОЕС становив $\cong 40$ мкм, а ефективна глибина виходу найбільш високоенергетичних Оже-електронів Se 1315 eВ в Оже-спектрі — $\cong 1,5$ нм (рис. 1, а), що не перевищує товщини моношару ШК In_4Se_3 в напрямку вектора сталої ґратниці *a* (1,53 нм [2], рис. 1, б). Однак, навіть у цьому випадку складно передбачити однорідність та структурованість інтеркалату срібла в міжшаровій щілині на атомному рівні. Тому дослідження металічних наноструктур на атомно шорстких, гофрованих ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ (рис. 1, б) сканувальними методами СТМ/СТС могло б дати відповіді на питання щодо їх структурованого або неупорядкованого розміщення, форми та ін.

Дані СТМ/СТС одержано на установці Omicron NanoTechnology STM/AFM System, Germany. Експерименти виконували в НВВ, кращому за 10^{-10} Тор при кімнатній температурі. Дослідження в НВВ такого рівня дозволяє уникнути впливу адсорбатів, поява яких на ПС (100) In_4Se_3 з атмосфери залишкових газів НВВ камери, вивчалась нами раніше [6, 7].

СТМ-зображення ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ записували в режимі постійного струму тунелювання, як правило, меншому за 0,1 нА з використанням вольфрамового вістря. СТС застосовували в режимі зображень тунельного струму (режим current imaging tunnelling spectroscopy (CITS)). Результати CITS дозволяють пов'язати електронні властивості ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ з «просторовою» інформацією методом екстрагування зображень, одержаних у діапазоні зміщень між вістрям і поверхнею від -4 В до $+4$ В, і застосуванням мультипрофілювання зображень з аналізом їх топографічних особливостей і локальної густини поверхневих електронних станів (ЛГПЕС).

Аналіз і оброблення СТМ/СТС даних виконувалися із використанням програмного забезпечення WSxM v.4.0 від Nanotec Electronica [8].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

3.1. Сканувальна тунельна мікроскопія поверхні

Відомо, що СТМ дозволяє одержувати зображення поверхонь з атомним розділенням, однак, у випадку ПС (100) In_4Se_3 , навіть для

спеціально неінтеркальованих кристалів, як правило, його важко досягнути при кімнатній температурі, тому обмежуються ґратницевим розрізненням, яке полягає в ідентифікації борознистої структури поверхні. Така структура характеризується періодичністю в напрямку вектора сталої ґратниці \mathbf{b} з розміром сумірним з відповідною відстанню в об'ємі ШК (див. рис. 1, б). Попередньо нами було одержано двовимірні СТМ-зображення ПС (100) In_4Se_3 спеціально неінтеркальованих, які дозволяють кількісно оцінити морфологію ПС (100) в напрямках \mathbf{b} і \mathbf{c} (рис. 1, б) з використанням для аналізу СТМ-зображень двовимірної Фур'є-фільтрації [9].

За результатами СТМ-аналізу одержано зображення, які мають високу роздільну здатність як вздовж ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, так і по висоті для достатньо гладких в атомному масштабі ПС (100). На рисунку 2 наведено відповідне фільтроване зображення поверхні. Фільтр «Похідна», використаний у цьому випадку, дозволяє зробити більш контрастними області топографічних особливостей на поверхні, в той же час області незначних висотних змін заповнюються однаковим кольором. Аналіз СТМ-зображення, наведеного на рис. 2, дозволяє встановити неоднорідність структури поверхні, яка, очевидно, обумовлена неоднорідним розподілом інтеркалату по ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ в атомному масштабі і/або особливостями утворення досліджуваної поверхні, оскільки, ми маємо справу з однією з частин розколеного кристалу.

Поряд з вивченням металевих наноструктур на поверхні In_4Se_3 важливо також дослідити можливу реконструкцію поверхні «підкладки» в безпосередньому контакті з інтеркалатом, тобто, поверхні (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, в той час, коли відомо з досліджень методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) [10], СТМ та дифракції повільних електронів [11, 12], що поверхня спеціально неінтеркальованих кристалів In_4Se_3 не перебудовується під час сколювання кристалу.

Для оцінки періодичності поверхневих структур на ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ використовується аналіз профілів вздовж вибраних на зображенні напрямків. З наведеного на рис. 2, в профілю поверхні вздовж напрямку вектора сталої ґратниці \mathbf{b} і профілю на рис. 2, д, одержаного із збільшеного фрагмента зображення поверхні (рис. 2, з), і який добре відповідає профілю борозни на поверхні кристалу, відповідно до кристалографічних даних (стала ґратниці для об'єму вздовж напрямку \mathbf{c} , паралельному до борозни, становить $4,0810(5)$ Å, а вздовж напрямку \mathbf{b} , перпендикулярному до неї або до ланцюжків — $12,308(1)$ Å), можна зробити висновок про нереконструйовану структуру ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, принаймні в напрямку \mathbf{b} . Одержати дані про період ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ у напрямку \mathbf{c} , як це було для ПС (100) спеціально неінтеркальованого кристалу в [5], не вдалося через недостатню роздільну здатність одержаних зображень.

Крім того, виконано аналіз профілів для «зашумлених» областей

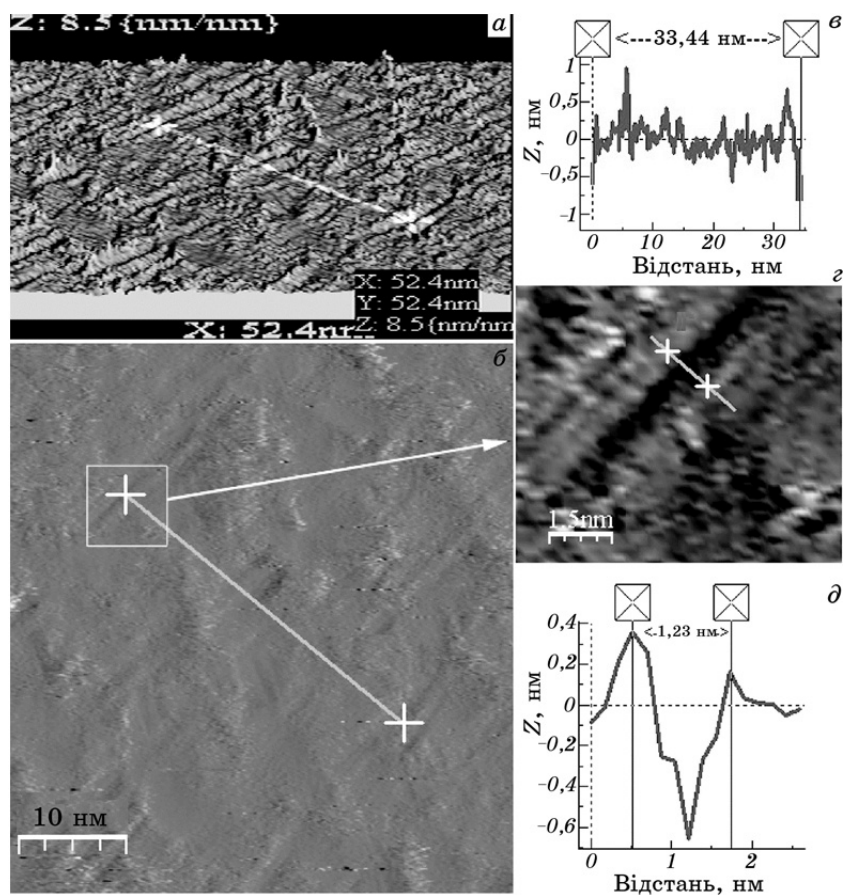


Рис. 2. Фільтроване (фільтр «Похідна») СТМ-зображення площадки $52 \times 52 \text{ нм}^2$ ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, одержаної *in situ*, записане в режимі постійного струму при напрузі зміщення $+1,6 \text{ В}$: 3D (а); 2D (б) та відповідний профіль (е). Відстань $34,44 \text{ нм}$ відповідає 28 періодам ґратниці ШК In_4Se_3 вздовж осі **b**. Збільшений фрагмент зображення (с) і відповідний профіль (д) вздовж осі **b** відображають характерну структуру борозни.

СТМ-зображень ПС (100), тобто, для яких не вдалося спостерігати будь-яку періодичність, а лише яскраві і темні плями, які можна пов'язати з наявністю або браком інтеркалату, як це впливає з даних СТС, розглянутих нижче.

Як можна визначити з наведеного на рис. 3 відповідного профілю, перепад по висоті для таких плям на СТМ-зображенні не перевищує величину 15 \AA , яка є сумірною з товщиною моношару досліджуваного кристалу $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$.

Кількісно морфологію ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ з присутністю на ній наноструктур можна оцінити використовуючи стандартні статис-

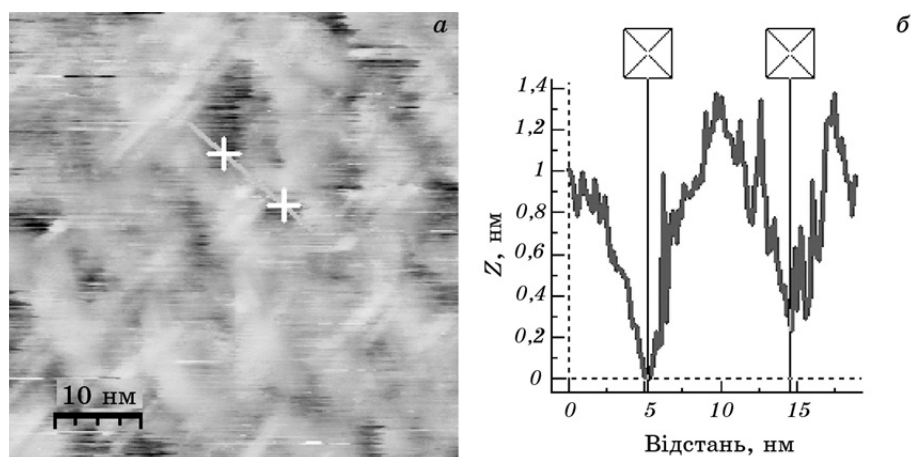


Рис. 3. СТМ-зображення площадки $50 \times 50 \text{ nm}^2$ з одержаної *in situ* ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, записане в режимі постійного струму при напрузі зміщення $+1,6 \text{ В}$ (а), та відповідний профіль між двома затіненими областями (б).

тичні дані стосовно шорсткості поверхні, її асиметрії та гостроти (піковості) [13]. Однак, необхідно усвідомлювати, що така інформація відрізнятиметься від даних, одержаних іншими методами дослідження поверхні, які безпосередньо надають усереднені значення по досліджуваній області поверхні.

По-перше, необхідно відмітити, що просте порівняння таблиць кольорів, як відображення висоти відповідного пікселя, для СТМ-зображень у випадках чистого і інтеркальованого сріблом ШК, одержаних при сумірних напругах зміщення вістря–поверхня і розмірах сканованої області, дозволяє зробити висновок щодо суттєво більшого розкиду амплітуд по вісі висот для останніх, ніж для спеціально неінтеркальованих ПС, як правило, в 2–3 рази.

Детальний аналіз з використанням стандартних параметрів для статистичного аналізу топографії ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ для СТМ-зображень, а саме середньоквадратичної шорсткості (Root Mean Square (RMS) roughness), асиметрії (skewness) і ексцесу (kurtosis), підтверджує таку тенденцію для масивів значень всього зображення (див. табл. 1).

Середньоквадратична шорсткість однозначно вказує на більшу неоднорідність ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ порівняно з неінтеркальованими. Величина параметра асиметрії свідчить про майже симетричний розподіл висот пікселів зображення відносно усередненої площини (симетричний розподіл при величині параметра, що дорівнює нулю) для поверхонь спеціально неінтеркальованих кристалів, а також про наявність «суттєвих дір» у поверхні (від’ємна величина більша за 1) для ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$.

ТАБЛИЦЯ 1. Порівняльна таблиця параметрів поверхонь ШК In_4Se_3 .

	Спеціально неінтеркальований In_4Se_3	Інтеркальований $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$
Середньоквадратична шорсткість (RMS roughness), нм	0,1–0,2	0,3
Асиметрія (skewness)	0,02–0,05	–(0,45–1,09)
Екссес (kurtosis)	2,79–3,15	3,2–5,45

Екссес (гострота поверхні або піковість) для Гауссівських розподілів висот наближається до величини 3,0, що є, насправді, характерним для поверхонь спеціально неінтеркальованих кристалів. Більші значення для $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ вказують на більш вузькі розподіли по висоті пікселів СТМ-зображення досліджуваних поверхонь.

Для СТС-досліджень, як вказувалось вище, застосовано метод СІТС (current-imaging tunnelling spectroscopy), який забезпечує запис $I-V$ кривих для кожного пікселя топографічного СТМ-зображення. Вимірювання локальних СІТС-кривих дозволяє оцінити зміни локальної електронної структури поверхні, оскільки залежність dI/dV від напруги зміщення V ($dI(V)/dV = f(V)$) є пропорційною до ЛГПЕС.

Необхідно нагадати, що тунельний струм зондує область з діаметром $\cong 5 \text{ \AA}$, тому СТС-спектри, навіть одержані в багатьох точках та усереднені по достатньо великих у наномасштабі ділянках поверхні, є відмінними від таких, що одержані іншими методами спектроскопії поверхні, наприклад, ультрафіолетовою фотоелектронною спектроскопією, яка «інтегрує» значно більші ділянки поверхні.

У методі СІТС проводиться аналіз даних СТС з просторовим розділенням, тобто поєднується одержання локальних вольт-амперних ($I-V$) характеристик з побудовою відповідних СТМ-зображень. Причому, особливості топографії СТМ-зображень однієї і тієї ж області поверхні, одержані при різних величинах напруги зміщення, можна легко порівнювати, використовуючи «інструментарій» мультипрофілювання зображень. Відомо, що за певних умов дані СІТС уможливають ідентифікацію хімічних або структурних чинників, які призводять до особливостей в спектрах [14, 15].

Нами аналізувалися так звані нормовані СІТС-зображення, тобто залежності ($(dI/dV)/(I/V) = F(V)$), які більш адекватно відображають відносну ЛГПЕС і одержуються при різних напругах зміщення вістря–поверхня, і тому, окрім позиціонування особливостей топографії на поверхні дають можливість оцінити відносну ЛГПЕС для відповідних точок на поверхні.

Порівняння СТС-спектрів ПС (100), усереднених за площею по-

верхні $50 \times 50 \text{ нм}^2$ (тобто одержаних шляхом усереднення 6400 «точкових локальних спектрів» від областей з діаметром $\cong 5 \text{ \AA}$), для спеціально неінтеркальованих кристалів In_4Se_3 та кристалів, інтеркальованих сріблом, наведено на рис. 4. У цьому випадку для ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ спостерігаються два максимуми ЛГПЕС по обидва боки рівня Фермі при енергіях $-0,37 \text{ eV}$ і $+0,3 \text{ eV}$, на відміну від ПС (100) спеціально неінтеркальованих кристалів, для яких спостерігається один максимум ЛГПЕС при енергії $+0,3 \text{ eV}$. Вочевидь, можна зробити висновок, що причиною максимумів ЛГПЕС біля рівня Фермі в спектрах ПС (100) спеціально неінтеркальованих ШК In_4Se_3 є присутність самоінтеркальованого індію на поверхнях в обох випадках і срібла додатково на поверхнях $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$. Висота цих піків ЛГПЕС змінюється суттєво від точки до точки на ПС (100); у той же час енергетичне положення є незмінним. Такі результати вказують на те, що обидві металічні фази як індію, так і срібла, що обумовлені інтеркалатами, є присутніми на відколах $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$.

На рисунку 5 наведено двовимірне та відповідне тривимірне СТМ-зображення ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, а також локальні нормовані СТС-спектри у відповідних вибраних областях на поверхні з характерними особливостями топографії. Кожен з цих СТС-спектрів одержано з даних СІТS шляхом вибору однієї або декількох з 6400 точок на поверхні. В останньому випадку він представляє усереднені дані декількох локальних СТС-спектрів. Як правило, більшість аналізованих точок характеризуються типовими напівпровідниковими СТС-спектрами, наведеними на рис. 5, в. Виступи на ПС (100)

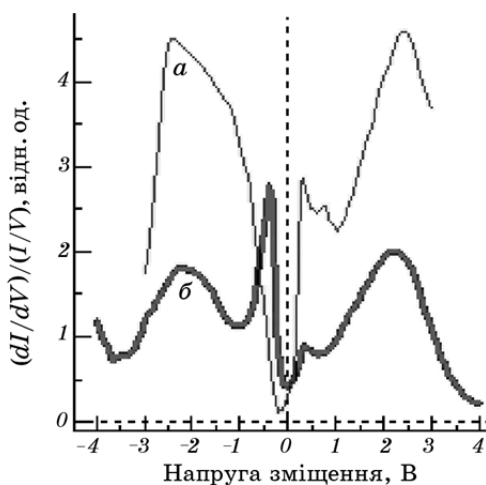


Рис. 4. Усереднені за область $50 \times 50 \text{ нм}^2$ (6400 точок) ПС (100) НВВ-відколу In_4Se_3 нормовані $(dI/dV)/(I/V) = F(V)$ спектри СТС: *a* — для спеціально неінтеркальованого, *б* — для інтеркальованого сріблом кристалу In_4Se_3 .

$\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, як видно зі спектра СТС на рис. 5, з, однозначно мають металічну природу.

Внаслідок методології СІТS-аналізу одержують 110 просторових карт струмів тунелювання при певних напругах зміщення вістря-ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ з діапазону від -4 В до $+4$ В, які можна трактувати, як відображення відносної величини ЛГПЕС, що задіяні у процесах тунелювання.

Кількісний аналіз таких просторових карт струмів тунелювання в діапазоні напруг зміщення вістря-поверхня зразка $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ в межах величини забороненої зони в напівпровіднику In_4Se_3 , яка сумірна з даними для об'єму $0,68$ еВ, дозволяє оцінити відносну кількість локальних точок, які мають суто металічну природу серед усіх аналізованих точок на вибраній ділянці ПС (100) кристалу.

Таким чином, для невеликих за розмірами ділянок ПС (100),

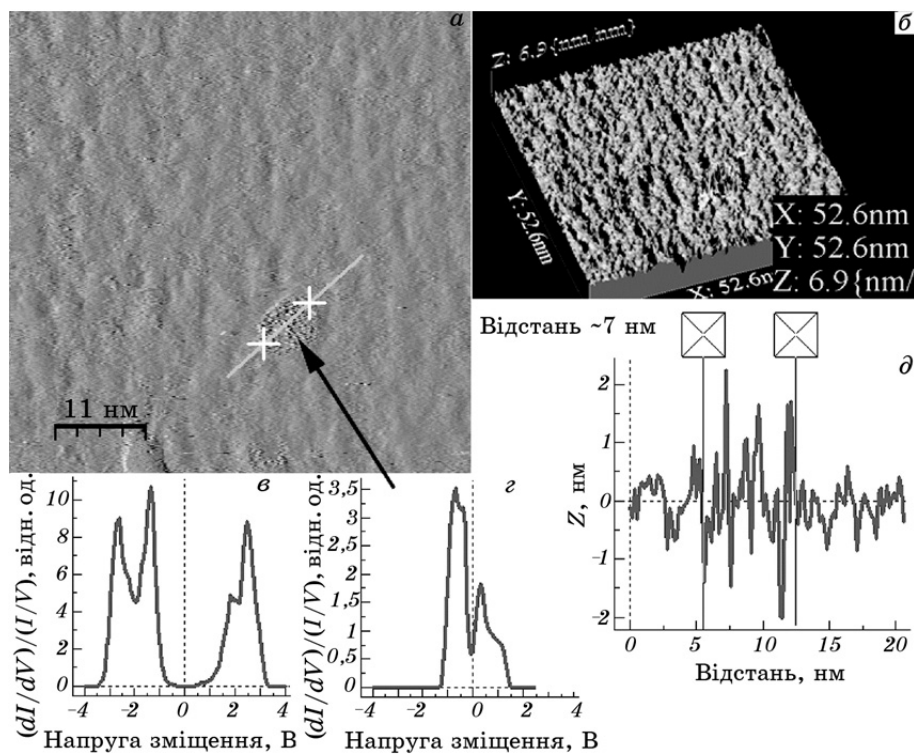


Рис. 5. Записані в режимі постійного струму при напрузі зміщення $+1,6$ В 2D (а) і 3D (б) СТМ-зображення площадки 50×50 нм², одержаної *in situ* ПС (100) $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ з металічним включенням, яке характеризується локальним суто металічним СТС-спектром (з), на відміну від решти типових локальних СТС-спектрів поверхні (в); профіль поверхні металічного включення (д).

стандартно це області 50×50 нм², оцінено відносні концентрації наявної металічної складової, які змінюються в достатньо широких межах від 12 до 24%. Якісний склад цієї металічної складової для ПС (100) ШК $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ і спеціально неінтеркальованих In_4Se_3 , як і слід було очікувати, є трохи різним, що можна бачити з типових СТС-спектрів, наведених на рис. 4.

Ще одним висновком, який випливає з порівняння відносних концентрацій металічної фази і аналогічних даних з результатів кількісної ОЕС, щодо відносної концентрації срібла, є неоднорідність шару інтеркалату на ПС (100) ШК у локальному масштабі для кристалів $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, на відміну від поверхонь спеціально неінтеркальованих кристалів, для яких СТС-спектри в локальних точках поверхні демонструють відносну однорідність розподілу ЛГПЕС по досліджуваній поверхні (100) шаруватого кристалу In_4Se_3 .

4. ВИСНОВКИ

ПС (100) інтеркальованих сріблом ШК $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ показують відсутність реконструкції поверхні і добру відповідність параметрів поверхневої і об'ємної ґратниць. Для поверхонь інтеркальованих кристалів характерним є наявність СТМ-областей з «темними і світлими плямами», для яких відсутня регулярність та періодичність, що обумовлено наявністю або браком інтеркалату і (або) особливостями утворення поверхонь під час сколювання. Різниця висот за топографічним профілем для таких областей не перевищує товщини моношару кристалу.

Результати СТС з просторовим розділенням дозволяють зробити висновок, що поряд з наявністю локалізованих станів на ПС (100) In_4Se_3 , зумовлених самоінтеркалатом індію, які характерні для спеціально неінтеркальованих кристалів, спостерігаються стани обумовлені сріблом, введеним у міжшарову щілину в процесі інтеркаляції. Крім того, СТС-спектри однозначно дозволяють зробити висновок про існування на поверхні сколювання різних локальних областей, які виявляють або напівпровідникові, або суто металічні властивості.

У цілому, результати СТС/СТМ вказують на неоднорідний розподіл інтеркалату на поверхні відколу (100) кристалу $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ в наномасштабі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. P. V. Galiy, T. M. Nenchuk, A. Ciszewski, P. Mazur, S. Zuber, and Ya. M. Buzhuk, *Functional Materials*, **20**, No. 1: 37 (2013).
2. U. Schwarz and H. Hillebrecht, *Z. Kristallogr.*, **210**, No. 5: 342 (1995).

3. Г. С. Гертович, С. И. Гринева, О. П. Столярчук и др., *Сб. науч. трудов «Материаловедение узкощелевых и слоистых полупроводников»* (Киев: Наукова думка: 1989).
4. З. Д. Ковалюк, *Физические основы полупроводникового материаловедения* (Киев: Наукова думка: 1982).
5. М. Ю. Барбашов, В. А. Горелик, О. Д. Протопопов и др., *Электронная промышленность*, **2** (130): 33 (1984).
6. P. V. Galiy, T. M. Nenchuk, J. M. Stakhira, and Ya. M. Fiyala, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **105**: 91 (1999).
7. П. В. Галій, Т. М. Ненчук, О. Я. Мельник, Й. М. Стахіра, *УФЖ*, **48**, № 3: 256 (2003).
8. I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**: 013705 (2007).
9. P. V. Galiy, T. M. Nenchuk, O. R. Dveriy, A. Ciszewski, P. Mazur, S. Zuber, and Ya. M. Buzhuk, *Chem. Met. Alloys*, **4**, Iss. 1/2: 63 (2011).
10. P. V. Galiy, A. Ciszewski, O. R. Dveriy, Ya. B Losovyj, P. Mazur, T. M. Nenchuk, S. Zuber, and Ya. M. Fiyala, *Functional Materials*, **16**, No. 3: 279 (2009).
11. P. V. Galiy, T. M. Nenchuk, O. R. Dveriy, A. Ciszewski, P. Mazur, and S. Zuber, *Phys. E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **41**, Iss. 3: 465 (2009).
12. П. В. Галій, Т. М. Ненчук, О. Р. Дверій, О. П. Поплавський, Я. М. Фіяла, *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**, № 4: 813 (2009).
13. M. Aguilar, A. I. Oliva, and E. Anguiano, *Surf. Sci.*, **420**: 275 (1999).
14. K. S. Nakayama, T. Sugano, K. Ohmori, A. W. Signor, and J. H. Weaver, *Surf. Sci.*, **600**: 716 (2006).
15. Z. Klusek, P. Kobierski, and W. Olejniczak, *Appl. Phys. A*, **66**: S129–S133 (1998).