

PACS: 61.46.-W, 68.37.EF, 68.37.PS, 68.47.FG, 61.05.JH

П.В. Галій<sup>1</sup>, І.Р. Яровець<sup>1</sup>, Франк Сімон<sup>2</sup>, Я.М. Бужук<sup>1</sup>, В.Л. Фоменко<sup>1</sup>

## Первнєво-фазовий склад міжшарових поверхонь сколювання шаруватих кристалів InSe, інтеркальованих ніколем

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна

<sup>2</sup>Leibniz Institute of Polymer Research Dresden,

P.O. Box 120 411, D-01005 Dresden, Germany

У роботі наведені результати експериментального дослідження первнєво-фазового складу міжшарових поверхонь сколювання (ПС) (0001) шаруватих кристалів (ШК) InSe, інтеркальованих ніколем (інтеркалятів  $Ni_{3d}InSe$ ) методом якісної та кількісної X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС). Встановлено, що для всіх ШК інтеркалятів із різною концентрацією ніколю у вихідних синтезованих стопах  $InSe + x \text{ ат.}\% Ni$  ( $x \leq 2,0\%$ ) і вирощених із них методом Бріджмена-Стокбаргера ШК і підданих інтеркаляції, максимальна концентрація ніколю на ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  і, відповідно, у міжшарових щілинах у кількості до 7,67 ат.% спостерігається за 0,75 ат.% ніколю в синтезованих стопах. Нікол, який перебуває у міжшарових щілинах інтеркалятів  $Ni_xInSe$  і, відповідно, на міжшарових ПС (0001) не взаємодіє зі селеном, індієм, відсутні взаємодії з киснем та карбоном, а представляє собою, у більшій мірі, високодисперсну фазу металевих кластерів ніколю у міжшарових щілинах  $Ni_xInSe$ . Вказана інтеркалятна система  $Ni_xInSe$  являє собою досконалу гібридну структуру з можливим її використанням у магнітоелектроніці – спінтроніці.

**Ключові слова:** шаруваті кристали, міжшарові поверхні сколювання, X-променева фотоелектронна спектроскопія, первнєво-фазовий склад.

P. V. Galiy<sup>1</sup>, I. R. Yarovets<sup>1</sup>, Frank Simon<sup>2</sup>, Ya. M. Buzhuk<sup>1</sup>, V. L. Fomenko<sup>1</sup>

## Element-Phase Composition of Interlayer Cleavage Surfaces of Inse Layered Crystals Intercalated by Nickel

<sup>1</sup>Ivan Franko Lviv National University,

50, Drahomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine

<sup>2</sup>Leibniz Institute of Polymer Research Dresden,

P.O. Box 120 411, D-01005 Dresden, Germany

The results of experimental study of element-phase composition on (0001) interlayer cleavage surfaces of InSe layered crystals intercalated by nickel (intercalate  $Ni_{3d}InSe$ ) by the methods of qualitative and quantitative X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are presented. It was established that for all layered intercalates with various concentrations of nickel in initial synthesized alloys, like  $InSe + x \text{ atm.}\% Ni$  ( $x \leq 2,0\%$ ), and further obtained from them layered crystals, like  $Ni_xInSe$ , grown by Bridgman-Stockbarger method and treated for intercalation, the maximum of nickel concentration up to 7.67 at.% in the interlayer gap is attained at nickel concentration in synthesized alloys equal to 0.75 at.%. Nickel, which is in the interlayer gaps of  $Ni_xInSe$  intercalates and, respectively, on interlayer cleavage (0001) surfaces doesn't interact with selenium, indium and also with oxygen and carbon, and represents, to a greater extent, fine-phase of metal nickel clusters in the interlayer gaps of  $Ni_xInSe$ . The above  $Ni_xInSe$  system of intercalate is the perfect hybrid structure with its possible application for magnetoelectronics -spintronics.

**Key words:** layered crystals, interlayer cleavage surfaces, X-ray photoelectron spectroscopy, element-phase composition.

Стаття поступила до редакції 02.09.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

## Вступ

Однією з особливостей напівпровідникових шаруватих кристалів (ШК), до яких належить і InSe, є наявність ван дер Валсівської щілини між шарами, що дає можливість впроваджувати у міжшаровий простір кристалів, методом інтеркаляції, атомів інших речовин, наприклад, 3d-атомів металів групи феруму, зокрема, ніколу, хрому та ін. [1].

Такі гібридні структури InSe(Me), отримані на основі ШК InSe (рис. 1 а, б), які ще називають інтеркаляти  $Me_{3d}InSe$  є новими матеріалами [2] і мали б являти собою систему «плоских» наноструктур, сформованих магнітними домішками 3d-атомів металів, розміщеними у ван дер Валсових щілинах шаруватого напівпровідникового кристалу InSe (рис. 1 б).

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

ван дер Валса в кластери.

Тому, метою роботи було провести, так звані, прямі дослідження первнево-фазового складу та мікронаноструктури міжшарових поверхонь сколювання (ПС) (0001) інтеркалятів  $Ni_{3d}InSe$ . Такі дослідження повинні дати пряму відповідь про присутність або відсутність ніколу та його кількості і фазовий стан на міжшарових поверхнях сколювання і, таким чином, якість одержуваних гібридних структур у цілому і перспективність застосування їх інтеркаляції  $Ni_{3d}$  у процесі росту з подальшою термообробкою. Це важливо, зваживши на те, що технологія електрохімічної інтеркаляції з прикладанням електричного поля і руху інтеркалюючих іонів ніколу в інтеркаляті є більш складною.

Інтеркаляційне формування наносистем [1, 3, 4] має ряд суттєвих переваг перед іншими методами подолання коагуляційних та агломератційних процесів з метою створення матеріалів для спінтроники [2, 5], нанофотоники [6], у яких напівпровідникові шари чергуються з прошарками інших речовин, що можуть мати іншу природу. Ця технологія на сьогоднішній час забезпечує формування на атомно-молекулярному рівні наноструктур функціональної мікро-, наноелектроніки, а у майбутньому можливе створення цілих функціональних мікроблоків з «виходом» на макрофункціональні пристрої [3]. Тому, дослідження інтеркалятів  $Me_{3d}InSe$ , як і  $Ni_{3d}InSe$  зокрема, під постійною увагою дослідників [6-8].

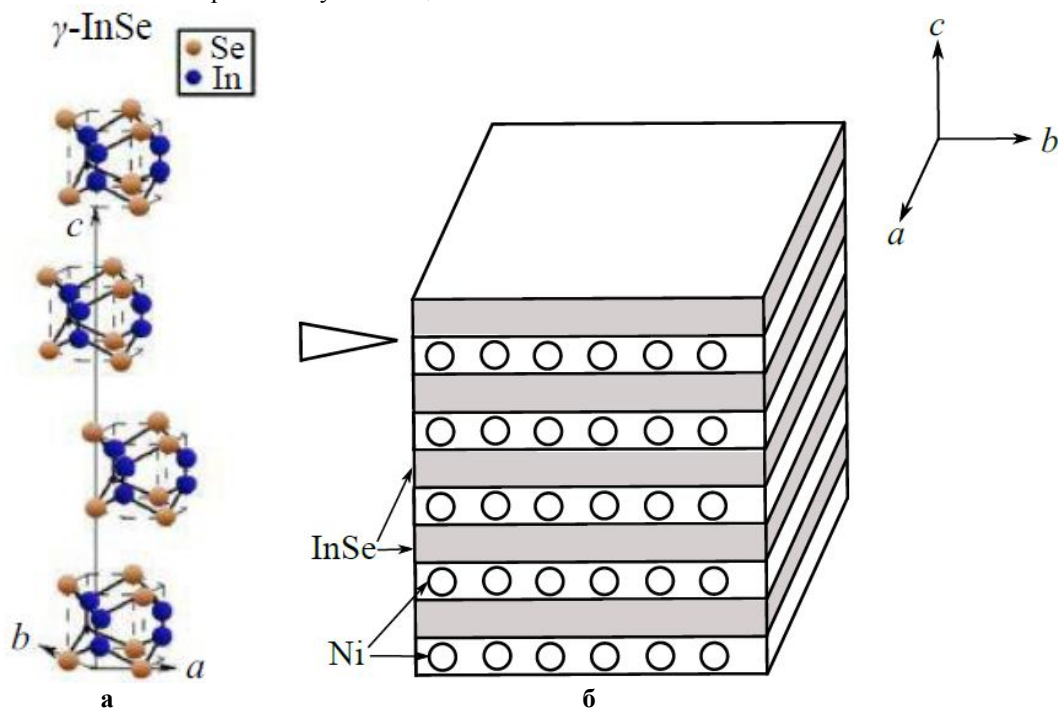


Рис. 1. Структура шаруватого кристалу (ШК)  $\gamma$ -InSe (а) та схематичне зображення гібридної структури (інтеркаляту)  $Ni_xInSe$  (б). Кристалічна структура ШК  $\gamma$ -InSe (а). Сталі кристалічної ґратки за даними роботи [9]:  $a=b=4,002 \text{ \AA}$ ,  $c=24,946 \text{ \AA}$  (просторова група  $R3m (C_{3v}^5)$ ). Схематичне представлення гібридної структури  $Ni_xInSe$ , в якій 3d-атоми металу ніколу (Ni) розміщені у міжшарових щілинах ШК (між ковалентно зв'язаними у напівпровідникові шари атомами InSe) (б). Трикутник у лівій верхній частині рисунка вказує напрям сколювання з одержанням ПС (0001)  $Ni_xInSe$ .

## I. Об'єкти дослідження

Кристали інтеркалятів  $Ni_xInSe$  з різними вихідними дискретними атомними концентраціями ніколу одержувались наступним чином. Синтез сполук  $Ni_xInSe$  ( $x=0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0$  ат.% Ni), з яких вирощували ШК  $InSe(Ni)$ , проводився безпосереднім синтезом стопу вихідних компонент (In, Se, Ni) у кварцових ампулах, вакуумованих до тиску залишкових газів  $10^{-3}$  Тор. З метою гомогенізації стопу використовували вібраційне перемішування. В якості вихідних компонент брались речовини марки «ОСЧ». Синтез проводився впродовж трьох діб за температури не вище 960 К, щоб запобігти утворенню сполук селенідів ніколу. Із синтезованих стопів  $InSe + x$  ат.% Ni ( $x \leq 10\%$ ) вирощували методом Бріджмена-Стокбаргера [4, 7] у кварцових вакуумованих ампулах монокристали шаруватих інтеркалятів  $Ni_xInSe$ . Для рівномірного розподілу домішки Ni в шаруватому монокристалі і прискорення процесу випадання її у міжшарові щілини (інтеркалювання ніколом) (рис. 1 а, б), вирощені ШК були термооброблені у вакуумованих кварцових ампулах за температури 870 К протягом 60 год. [7].

Для дослідження структури і фазового складу отриманих монокристалів шаруватих інтеркалятів  $Ni_xInSe$  був проведений X-променеви структурний та фазовий аналіз із застосуванням дифрактометра ДРОН-4-07 ( $Cu_{K\alpha}$  X-випромінювання). Дифрактограми чистого вихідного інтеркаляту  $Ni_xInSe$  ( $x=0$ , чистий ШК  $InSe$ ) та інтеркальованого різною концентрацією ніколу  $Ni_xInSe$  ( $x \neq 0$ ) індексуються у тригональній сингонії (ромбодрична структура,  $\gamma$ -політип), просторова група  $R3m(C_{3v}^5)$  (рис. 1 а, б). X-променеви фазовий аналіз, як інтегральний метод дослідження об'єму ШК, показав, що отриманий інтеркалят  $Ni_xInSe$  є гомогенним. Фаз заміщення сполук селенідів ніколу, а також вільного ніколу виявлено не було [4]. Відсутність X-дифракційних максимумів (при дослідженні об'єму ШК), які відповідають металічному ніколу, також підтверджує інтегральну гомогенність отриманого кристалічного інтеркаляту  $Ni_xInSe$ . Хоча, як показали подальші дослідження міжшарових поверхонь сколювання (ПС) ШК  $InSe$ , інтеркальованих ніколом (ПС (0001) ШК  $Ni_xInSe$ ) у наномасштабі ситуація є дещо іншою. Результати цих досліджень, що отримані відповідними поверхнево чутливими методами, будуть частково наведені нижче.

Для отримання ПС (0001) чистих ШК  $\gamma$ - $InSe$  та інтеркальованих  $Ni_xInSe$  зразки спеціальної форми (п'ядестал) розміром  $3 \times 6 \times 4$  мм<sup>3</sup> сколювались за 295 К сталюною голкою. Серед ефективних методів дослідження поверхні матеріалів на сьогоднішній провідне місце займають методи електронної спектроскопії та мікроскопії, які є винятково інформативними. Серед основних мікроскопічних характеристик поверхні, окрім кристалографії, топографії та електронно-енергетичної структури є

їх первнево-фазовий склад, що у нашому випадку дослідження міжшарових ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  є основним завданням. Тобто, питання наявності чи відсутності 3d-атомів Ni і у якій фазі (дисперсній «кластерній» фазі металів) та у яких кількостях вони знаходяться на міжшарових ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  є ключовим.

Тому, у роботі наведені результати експериментального дослідження первнево-фазового складу ПС (0001) чистих ШК  $InSe$  та їх інтеркалятів  $Ni_xInSe$ , одержані методом X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС).

## II. Результати та обговорення

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

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

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

ХФЕС-спектри отримані півсферичним енергоаналізатором. Спектральні дані виводились на інтенсиметр та через інтерфейс подавались на ПК. Проведення повторних прецизійних сканувань за енергією, накопичення даних та їх обробка прог-

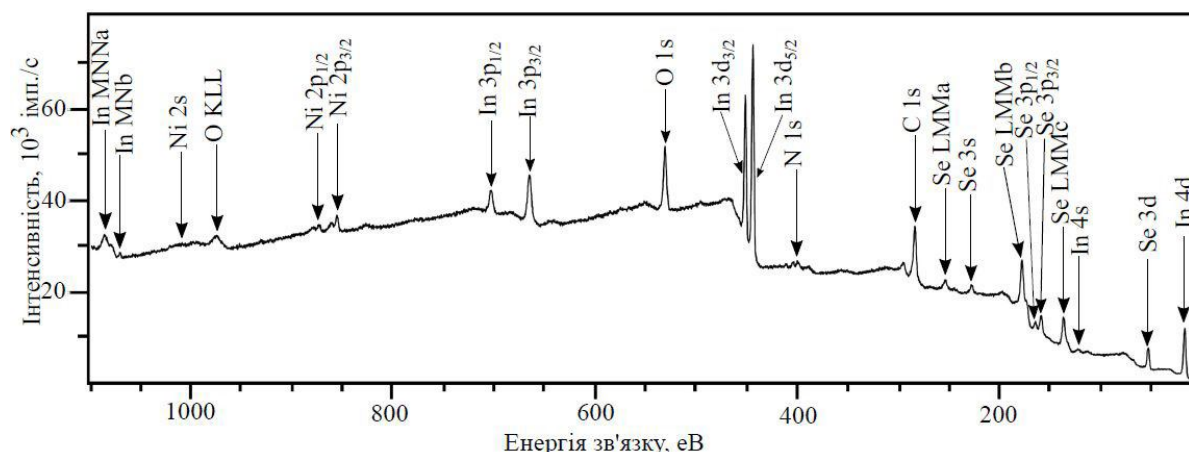


Рис. 2. Панорамний спектр (10-1100 eV) ПС (0001) інтеркалятів ШК  $Ni_xInSe$  без фонові корекції інтенсивності піків хімічних первнів при концентрації ніколу  $x=0,75$  ат.% у вихідному стопі  $Ni_xInSe$ , використаному для отримання монокристалу.

рамними методами призводить до покращення відношення сигнал : шум та досягнення енергетичного розділення у спектрі  $\Delta E \approx 0,025-0,03$  eV. Це, в цілому, забезпечує поліпшення якості ХФЕС-спектрів, проведення їх фонові корекції програмними методами та більш точне визначення енергії зв'язку «піків» та площі піків для спостережуваних хімічних первнів. Площа піків хімічних первнів використана для кількісного визначення відносного первневого складу ПС (0001) інтеркалятів ШК  $Ni_xInSe$  та можливого формування на них, під час сколювання на повітрі, інтерфейсних шарів за участю основних хімічних первнів In, Se, Ni та газів атмосфери –  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_x$ .

Форма експериментальних піків, їх розклад на складові та енергія зв'язку можуть змінюватися внаслідок змін у хімічних взаємодіях первнів на міжшарових ПС (0001) інтеркалятів ШК  $Ni_xInSe$  з формуванням нових фаз в інтерфейсах. Таким чином, ХФЕС-дослідження дають інформацію про первнево-фазовий склад інтерфейсних шарів, сформованих на ПС (0001) ШК.

Панорамний ХФЕС-спектр ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  поданий на рис. 2. У ХФЕС-спектрі ПС (0001), окрім присутніх основних реперних піків компонент інтеркаляту ШК  $Ni_xInSe$  ( $Se\ 3d$ ,  $In\ 3d_{5/2}$ ,  $In\ 3d_{3/2}$ ,  $Ni\ 2p_{3/2}$ ), також присутні піки  $C\ 1s$ ,  $O\ 1s$ ,  $N\ 1s$ , що є наслідком взаємодії компонент атмосфери з ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  під час їх сколювання на повітрі і є наслідком адсорбції газів. Крім того, присутні релаксаційні піки оже-електронів  $Se\ LMM$ ,  $In\ MNN$  і  $O\ KLL$ . Подібне автори [10, 11] спостерігали для ПС (100) ШК  $In_4Se_3$ .

Найбільш інтенсивні ХФЕС-піки  $Se\ 3d_{5/2+3/2}$ ,  $In\ 3d_{5/2}$ ,  $In\ 3d_{3/2}$ ,  $Ni\ 2p_{3/2}$ ,  $C\ 1s$ ,  $O\ 1s$ , які, як і всі інші, ідентифікувалися використанням бази даних [12], та записувалися у прецизійній шкалі «енергій зв'язку» для того, щоби оцінювати прояв нових хімічних взаємодій з переносом електронного заряду на ПС (0001) інтеркалятів ШК  $Ni_xInSe$  та в їх

інтерфейсних шарах. Контроль можливого зарядження ПС при Х-опроміненні та запису ХФЕС-спектрів був необхідним, оскільки він впливає на ХФЕС-результати (одержані енергії зв'язку хімічних первнів), тому енергії зв'язку первнів коректувалися відносно  $C\ 1s$ -піку карбону (284,5 eV).

Для прецизійного розширеного сканування і більш точного визначення енергій зв'язку хімічних первнів ( $Se\ 3d_{5/2+3/2}$ ,  $In\ 3d_{5/2}$ ,  $In\ 3d_{3/2}$ ,  $Ni\ 2p_{3/2}$ ) та форми їх піків (виявлення хімічних зсувів) з метою фазового аналізу (поява нових електронних взаємодій на ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  та у їх інтерфейсних шарах) аналізатор використовував енергетичне вікно в 20-30 eV (з кроком зміни енергії 20-30 meV) (рис. 3, рис. 4, рис. 5).

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

Важливим є з'ясування у яких електронних (хімічних) взаємодіях знаходиться нікол, що локалізований у міжшарових щілинах інтеркалятів  $Ni_xInSe$  і під час їх сколювання вздовж міжшарових щілин, з'являється на ПС (0001) інтеркалятів.

У результаті обробки ХФЕС-спектрів ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$ , аналізуючи дублетні піки індію ( $In\ 3d_{3/2}$ ;  $In\ 3d_{5/2}$ ) (рис. 3) та селену ( $Se\ 3d_{3/2}$ ;  $Se\ 3d_{5/2}$ ) (рис. 3 та рис. 4) щодо їх енергій зв'язку та форми (структури), встановлено, що для свіжих ПС (0001) і, відповідно, у міжшарових щілинах – взаємодії ніколу з індієм та ніколу зі селеном відсутні.

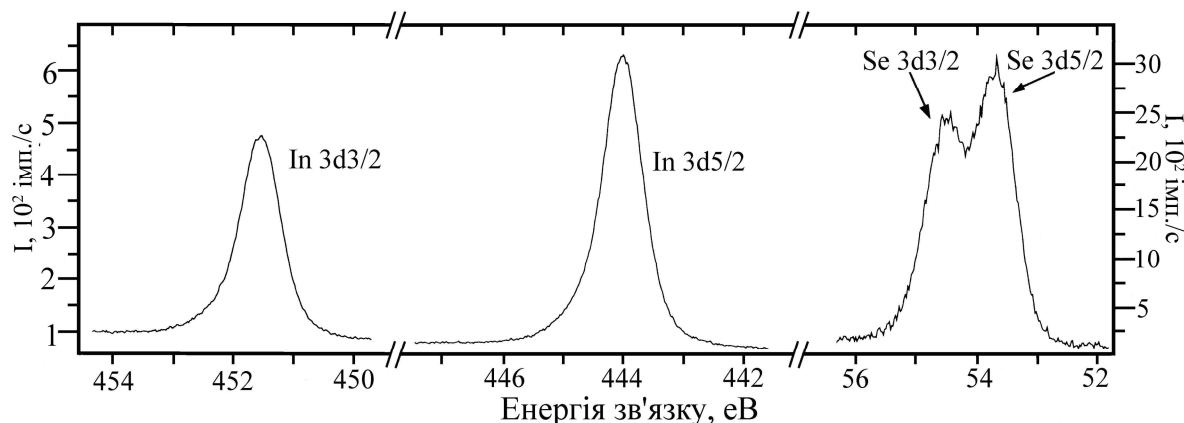
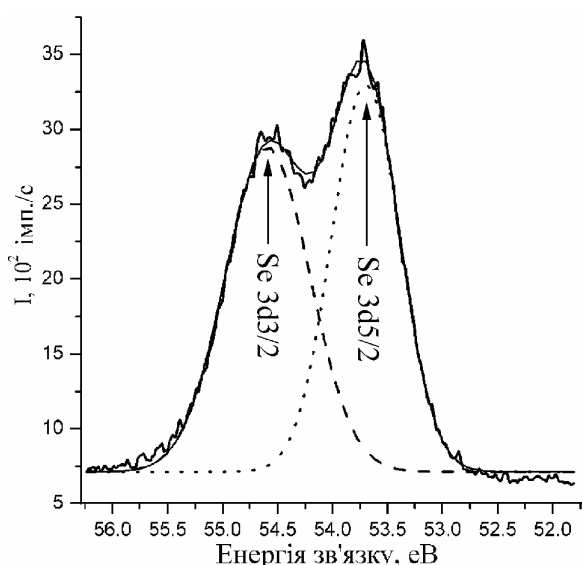


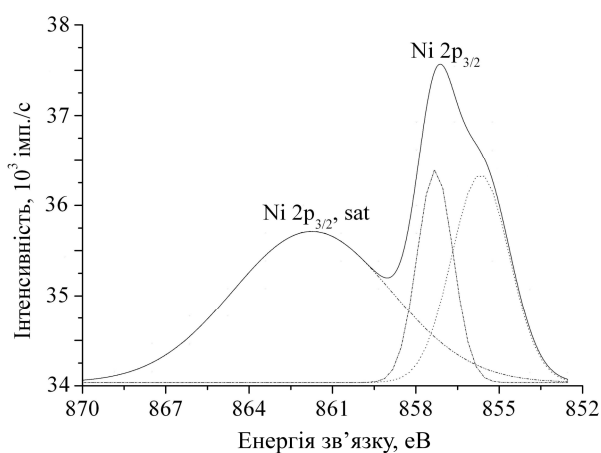
Рис. 3. Розширені ХФЕС-спектри компонентів (Se 3d<sub>3/2</sub>; Se 3d<sub>5/2</sub>; In 3d<sub>3/2</sub>; In 3d<sub>5/2</sub>) для свіжих ПС (0001) інтеркалятів Ni<sub>x</sub>InSe (нетривалий час експозиції на повітрі після сколювання 2-15 хв.).



Data:	Data1_B	
Model:	Gauss	
Chi <sup>2</sup> /DoF	0.19921	
R <sup>2</sup>	= 0.998	
y0	7.12867	±0.01958
xc1	53.69818	±0.00154
w1	0.62029	±0.00234
A1	20.19895	±0.10559
xc2	54.59079	±0.0022
w2	0.76727	±0.0037
A2	20.83136	±0.11299

Рис. 4. Фрагмент «розширеного ХФЕС-спектру» дублетного піку Se для свіжих ПС (0001) інтеркалятів Ni<sub>x</sub>InSe та його розкладу на окремі гавсіани з фоновою корекцією.

Фонова корекція інтенсивності піків хімічних первнів, знаходження енергій зв'язку та «інтенсивності» піку первня за наявності дублетів з накладанням інтенсивностей окремих піків, як наприклад у випадку Se 3d<sub>5/2+3/2</sub> (рис. 3), появи нових хімічних взаємодій зі зміною форми та енергетичного положення, виконані за допомогою програмного па-



Data:	Data1_B	
Model:	Gauss	
Equation:	y=y0 + (A/(w*sqrt(PI/2)))*exp(-2*((x-xc)/w)^2)	
Weighting:	y No weighting	
Chi <sup>2</sup> /DoF	= 176204.81835	
R <sup>2</sup>	= 0.88671	
y0	34036.54006	±361.73351
xc1	861.73903	±0.87992
w1	5.69098	±2.49148
A1	11972.86534	±6849.1224
xc2	855.66986	±14.23197
w2	2.08386	±13.17819
A2	6026.45484	±69142.74522
xc3	857.30274	±4.91132
w3	1.29174	±8.97082
A3	3817.40253	±65638.87476

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

кету Origin 7.5 з розкладом складних за формою піків (рис. 4) на елементарні гавсіани (1):

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

де y<sub>0</sub> – рівень фону;  
x<sub>c</sub> – центри піків (гавсіанів) – енергії зв'язку;

$w$  – ширини піків на піввисоті;

$A$  – площа піку (гавсіяну) – «інтенсивність» піку хімічного первня.

Подібна процедура розкладу «складних піків хімічних первнів» на складові з одержанням реперних (основних елементарних піків первнів) з вирахуванням фону (фоновую корекцією) є необхідною для кількісної ХФЕС ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  за методом чистих стандартів.

З аналізу експериментальних ХФЕС-піків ніколу ( $Ni\ 2p_{3/2}$ ) (рис. 2 та рис. 5), а також енергій зв'язку електронів ніколу, наведених у базах даних [12] при його перебуванні у різних сполуках, можна гіпотетично припустити, що нікол може взаємодіяти головним чином із киснем «утворюючи зв'язки  $Ni-O$ » та водяною парою (взаємодія  $Ni-H_2O$ ) «утворюючи  $Ni(OH)_2$ » (табл. 1). Останні взаємодії на ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  є не можливі за кімнатних температур.

Тому, як показали розклади реперних піків ніколу  $Ni\ 2p_{3/2}$ , кисню  $O\ 1s$ , карбону  $C\ 1s$ , аналіз дублетних піків селену  $Se\ 3d_{5/2+3/2}$ , індію  $In\ 3d_{3/2+5/2}$ , вдалося з'ясувати, що нікол, який перебував у міжшарових щілинах інтеркалятів  $Ni_xInSe$  ( $x=0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0$  ат.%) і, відповідно, на міжшарових ПС (0001) не взаємодіє зі селеном, індієм, відсутні взаємодії з киснем та карбоном (рис. 3, рис. 4, рис. 5, табл. 1), а представляє собою, у більшій мірі, високодисперсну фазу металевих кластерів ніколу, що підтверджують наведені у нашій роботі [14] результати одержані методами скануючої тунельної мікроскопії/спектроскопії (СТМ/СТС) та дифракції повільних електронів (ДПЕ). Результати цього аналізу енергій зв'язку реперних піків ХФЕС-спектрів ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  та їх інтерфейсних шарів  $Ni_xInSe(O, C)$  з енергіями зв'язку для хімічних первнів, що їх утворюють, наведеними у базах даних, при перебуванні хімічних первнів  $In, Se, Ni$  у різних можливих (для нашого випадку) сполуках, наведені у зведеній табл. 1.

Результати роботи [4] вказують на особливості у зміні магнітної сприйнятливості інтеркалятів ШК  $Ni_xInSe$ , інтеркальованих магнітними домішками  $3d$ -атомів ніколу, розміщеними у ван дер Валсових щілинах ШК  $InSe$  у залежності від їх концентрації. Кількісні характеристики, щодо знаходження ніколу на ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  можуть бути одержанні за експериментальними результатами ХФЕС методом чистих стандартів, описаному в працях [10, 11, 13, 14].

**2. Кількісна ХФЕС ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  за методом чистих стандартів.** Метод чистих стандартів для кількісної ХФЕС ґрунтується на лінійній інтерполяції інтенсивності сигналу  $X$ -фотоелектронів певного  $I_E^i$ -того хімічного первня щодо його концентрації у досліджуваному об'єкті:

$$I_E^i \approx k \times \tilde{N}_i^i. \quad (2)$$

Більш точно цю пропорційність можна переписати так:

Таблиця 1

Результати аналізу реперних піків ХФЕС-спектрів ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  та їх інтерфейсних шарів

	Реперний пік	Сполука: електронні взаємодії та енергія зв'язку, eV	
База даних [12]	In $3d_{5/2}$	InSe	444,80
	Se $3d_{5/2}$		54,14
	Se $3d_{3/2+5/2}$	NiSe	54,90
	Ni $2p_{3/2}$	Ni-Ni (метал)	852,20-853,80
		Ni-O	852,70-857,20
	C $1s$	C-C	284,50
O $1s_{1/2}$	Ni-O	530,70	
ПС(0001) $Ni_xInSe$	In $3d_{5/2}$	$Ni_xInSe$	444,00
	Se $3d_{5/2}$		53,70
	Ni $2p_{3/2}$	$Ni_xInSe$	857,30 (Ni-O)
			855,67 (Ni-H <sub>2</sub> O)
	C $1s$	$Ni_xInSe$	283,70
O $1s_{1/2}$	$Ni_xInSe$	530,72	

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

де  $k$  – апаратний коефіцієнт, або апаратна функція;

$I_{hv}$  – інтенсивність  $X$ -випромінювання;

$\sigma_{ion}^i$  – ефективний переріз іонізації атомів  $i$ -го сорту квантами з енергією  $h\nu$ ;

$\lambda^i$  – довжина пробігу електронів (глибина виходу) для їх пружного розсіяння;

$C_i$  – концентрація атомів  $i$ -того сорту в досліджуваному об'єкті (в матеріалі);

$S_i$  – відносна первнева чутливість даного апарату до атомів  $i$ -того сорту.

Для розрахунку відносних атомних концентрацій хімічних первнів необхідно мати «інтенсивності» піків  $I_E^i$  для чистих стандартів хімічних первнів. Тобто необхідно провести калібрування спектрометра за допомогою еталонів – визначити відносну первневу чутливість  $S_i$ , або ж чутливість методу ХФЕС до різних хімічних первнів.

$S_i$  – фактор первневої чутливості (відносна первнева чутливість) отримується під час нормування на реперні піки певного первня за інтенсивністю, або за площею під його реперним піком. Проводять нормування на пік хімічного первня фтору – F  $1s$ , для якого приймають, що  $S_{F1s}=1$ .

Таблиця 2

Кількісний аналіз поверхонь сколювання (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  без та з\*\*  
врахуванням адсорбованого кисню та карбону

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

Оскільки  $i$ -тий ефективний переріз йонізації атомів  $i$ -го сорту квантами з енергією  $\sigma_{ion}^i(h\nu)$  буде різним для різних первнів, як і глибина виходу електронів для їх пружного розсіяння (без енергетичних втрат)  $\lambda^i$ . У загальному в методі чистих стандартів для розрахунку відносних атомних концентрацій первнів, вважають, відповідно до гіпотези (рівняння (2)):

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

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

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

Кількісний первневий аналіз поверхні матеріалів методом ХФЕС у відносних одиницях (відсотках) проводять, вимірюючи амплітуди реперних ХФЕС-пиків хімічних первнів у спектрах фотоелектронів  $I_E^i$ , або ж визначають площу цих піків у «кількостях імпульсів за секунду в енергетичному інтервалі реперного піка – повній енергетичній ширині на піввисоті піка». Тоді, відповідно до формули (4):

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

де  $S_i$  – чинник первневої чутливості  $i$ -того первня;  $I_i$  – інтенсивність ХФЕС піку  $i$ -го хімічного первня.

Формулу (7), врахувавши (5), можна переписати так:

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

де  $n$  – кількість хімічних первнів, зареєстрована в ХФЕС-спектрі поверхні досліджуваного матеріа-

лу. Коли ж кількість первнів  $i = 1, 2, 3$ , як у випадку ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$ , тоді формула (7) для визначення концентрації одного з хімічних первнів може бути записана так:

$$C_1 = \frac{I_1/S_1}{I_1/S_1 + I_2/S_2 + I_3/S_3} = \frac{1}{1 + \frac{I_2 S_1}{I_1 S_2} + \frac{I_3 S_1}{I_1 S_3}}. \quad (8)$$

Відносні атомні концентрації  $C_i$  хімічних первнів ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  та у тонкому інтерфейсному шарі ПС (0001)  $Ni_xInSe$  з присутністю адсорбатів розраховані з використанням рівнянь (8) та (7) наведені у табл. 2.

У табл. 2:  $I_E$  – площа під піком, а  $S_i$  – чинник первневої чутливості методу ХФЕС, який для атомів, зареєстрованих в інтерфейсних шарах наведений у дужках для первнів: Se (0,853), In (4,359), Ni (2,67), C (0,287) і O (0,78). Площа піку первнів відрховується від лінії фону. Результати кількісного аналізу  $Ni_xInSe(C,O)$  за методом чистих стандартів, з використанням спектрів ХФЕС для «чистих» ПС (0001)  $Ni_xInSe$  та для ПС\*\*(0001) інтеркалятів зі сформованих інтерфейсним покриттям адсорбатами наведені у табл. 2.

Таким чином, як видно з результатів кількісного ХФЕС аналізу первневого складу ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  (без врахування адсорбованого кисню та карбону) для всіх ШК інтеркалятів із різною концентрацією ніколу ( $x=0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0$  ат.%) у вихідних синтезованих стопах  $InSe + x$  ат.% Ni ( $x \leq 2,0\%$ ) і вирощених із них методом Бріджмена-Стокбаргера ШК і підданих інтеркаляції, максимальна концентрація ніколу на ПС (0001) і, відповідно, у міжшарових щілинах у кількості до 7,67 ат.% спостерігається за 0,75 ат.% ніколу у синтезованих стопах. Подібні обмеження щодо входження ніколу в ШК  $InSe$  в процесі його вирощування спостерігались у роботі [4].



## Висновки

**1. Проведеними X-проміневими фотоелектронними спектроскопічними дослідженнями поверхонь сколювання (0001) шаруватих кристалів InSe та їх інтеркалятів  $Ni_xInSe$  виявлені у спектрах цих поверхонь (0001) інтенсивні піки хімічних первнів основних фаз InSe – дублетні піки селену  $Se\ 3d_{5/2+3/2}$  та індію  $In\ 3d_{3/2+5/2}$  та інтеркалюючої домішки ніколу  $Ni\ 2p_{3/2}$  для інтеркалятів  $Ni_xInSe$ . Крім того, встановлено наявність на поверхнях сколювання (0001) піків O 1s, N 1s, C 1s, що закономірно з'являються внаслідок адсорбції газів лабораторної атмосфери  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , CO,  $H_2O$ ,  $CH_4$  під час сколювання кристалів на повітрі перед переміщенням зразків в аналітичну камеру спектрометра.**

**2. Як показали розклади реперних піків ніколу  $Ni\ 2p_{3/2}$ , кисню O 1s, карбону C 1s, аналіз дублетних піків селену  $Se\ 3d_{5/2+3/2}$ , індію  $In\ 3d_{3/2+5/2}$ , що нікол, який перебував у міжшарових щілинах інтеркалятів  $Ni_xInSe$  ( $x=0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0$  ат.%) і,**

відповідно, на міжшарових поверхнях сколювання (0001) не взаємодіє зі селеном, індієм, відсутні взаємодії з киснем та карбоном, а представляє собою, у більшій мірі, дрібнодисперсну фазу металевих кластерів ніколу у міжшарових щілинах  $Ni_xInSe$ .

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

**4. Встановлено, що для шаруватих кристалів інтеркалятів із різною концентрацією ніколу у вихідних синтезованих стопах  $InSe+x$  ат.% Ni ( $x \leq 2,0\%$ ) і вирощених із них методом Бріджмена-Стокбаргера шаруваті кристали та підданих інтеркаляції, максимальна концентрація ніколу на поверхнях сколювання (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  і, відповідно, у міжшарових щілинах у кількості до 7,67 ат.% спостерігається за 0,75 ат.% ніколу у стопах.**

## Література

1. І.І. Григорчак, Фізика і хімія твердого тіла, 2 (1), 7 (2001).
2. Б.П. Захарченя, В.Л. Коренев, Успехи физ. наук, 175 (6), 629 (2005).
3. С.А. Войтович, І.І. Григорчак, О.І. Аксіментьєва, М.М. Міцов, Фізична інженерія поверхні, 5 (3-4), 222 (2007).
4. И.М. Стахіра, Н.К. Товстюк, В.Л. Фоменко, В.М. Цмоць, А.Н. Щупляк, Фізика и техника полупроводников, 45 (10), 1308 (2011).
5. А. Ферт, Успехи физ. наук, 178 (12), 1336 (2008).
6. Ю.П. Сухоруков, Б.А. Гижевский, Е.В. Мостовщикова, А.Е. Ермаков, С.Н. Тугушев, Е.А. Козлов, Письма в ЖТФ, 32 (3), 81 (2006).
7. Я.М. Бужук, Л.С. Демків, Й.М. Стахіра, Н.К. Товстюк, В.Л. Фоменко, Нові технології, 2 (28), 68 (2010).
8. З.Р. Кудринський, Формування та властивості наноструктур на основі шаруватих кристалів селенідів індію і галію, Автореф. дис. канд. фіз.-мат. наук, Чернівці (2014).
9. J.F. Sanchez-Royo, G. Munoz-Matutano, M. Brotons-Gisbert, J.P. Martinez-Pastor, A. Segura et al., Nano Research, 7 (10), 1556 (2014).
10. P. Galiy, A. Musyanovych, Functional materials, 12 (3), 467 (2005).
11. P.V. Galiy, A.V. Musyanovych, T.M. Nenchuk, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom., 142 (2), 121 (2005).
12. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Ver. 4.1, Distributed by the Measurement Services Division of the National Inst. of Stand. and Techn. (NIST), <http://srdata.nist.gov/xps/>.
13. П. Галій, Т. Ненчук, Вісн. Львів. ун., Сер. фіз., 32, 121 (1999).
14. P.V. Galiy, Ya.B. Losovyj, T.M. Nenchuk, A. Ciszewski, P. Mazur, I.R. Yarovets', The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Львів, 2015), с.49.

**Галій Павло Васильович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики напівпровідників.

**Яровець Ігор Романович** – аспірант кафедри фізики напівпровідників.

**Франк Сімон** – DhD., senior researcher.

**Бужук Ярослава Михайлівна** – інженер кафедри фізики напівпровідників.

**Фоменко В'ячеслав Леонтійович** – завідувач лабораторії.