

І.М. БОЛЕСТА,¹ І.М. РОВЕЦЬКИЙ,¹ М.В. ПАРТИКА,² І.Д. КАРБОВНИК,¹
Б.Я. КУЛИК²

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка, факультет електроніки,
кафедра радіофізики та комп'ютерних технологій

(Вул. Генерала Тарнавського, 107, Львів 79017; e-mail: ivan.rovetskyj@mail.ru)

² Львівський національний університет ім. Івана Франка, фізичний факультет,
кафедра фізики твердого тіла

(Вул. Драгоманова, 50, Львів 79005)

ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУР НА ВДВ-ПОВЕРХНІ КРИСТАЛІВ CdI₂

УДК 53.05

Досліджено морфологічні характеристик нанорозмірних дефектів і наноструктур, сформованих на поверхні шаруватого кристала CdI₂, а також проаналізовано процеси їх росту в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. У результаті проведених досліджень вперше виявлено формування на поверхні CdI₂ нанорозмірних структур – нанокластерів та нанопор, що утворюються внаслідок витримування кристала на повітрі протягом деякого часу. Запропоновано механізм формування кластерів, який охоплює декілька стадій їхнього росту: зародження, формування окремих наноутворень, що не взаємодіють між собою та їх об'єднання у агломерації. Проаналізовано основні морфометричні характеристики наноструктур: середній радіус та висоту, середню відстань до найближчого сусіда.

Ключові слова: нанокластери, нанопори, ван-дер-ваальсові поверхні, метод Бріджмена–Стокбаргера.

1. Вступ

Широкозонні кристали CdI₂ належать до галогенідів типу MX₂ з шаруватою структурою, яка формується щільним гексагональним пакуванням атомів йоду, у половині октаедричних порожнин якої шарами розміщені атоми кадмію. Взаємодія атомів кадмію, які володіють сильною поляризувальною здатністю, з атомами йоду, що легко поляризуються, приводить до утворення потрійних шарів I–Cd–I, всередині яких існують сильні іонно-ковалентні зв'язки, енергія яких, оцінена по енергії дисоціації молекулярного зв'язку Cd–I, становить 50 ккал/моль [1]. Сусідні потрійні шари зв'язані між собою слабкими ван-дер-ваальсовими зв'язками з енергією 0,4 ккал/моль, так що анізотропія сил зв'язку Cd–I/I–I становить ~125 [1]. Вона зумовлює різку анізотропію механічних властивостей CdI₂, яка проявляється у ідеальній спайності кристала вздовж базисних площин (0001) [2]. Завдяки цьому атомами йоду формуються ідеальні поверхні, що називають ван-дер-ваальсовими

(ВДВ) і які можна отримати шляхом сколювання кристала по базисних площинах.

Низька густина обірваних зв'язків на ВДВ-поверхнях шаруватих кристалів зумовлює їх застосування як підкладок для формування молекулярних, органічних та металічних наноструктур [3–5], отримання напівпровідникових гетероструктур методом ВДВ-гетероепітаксії [6, 7], а також як стандарт нанорельєфу в метрології nanoоб'єктів [8].

Процеси формування нанорозмірних структур на ВДВ-поверхні інтенсивно досліджуються для вузькозонних шаруватих кристалів групи A_{III}B_V: GaSe [9, 10], InSe [11, 12] та сплавів In_xSe_{1-x} [13–16]. Аналогічні дослідження для широкозонних шаруватих кристалів групи MX₂, наскільки нам відомо, відсутні.

Існують декілька робіт, присвячених мікроскопічним дослідженням поверхні шаруватих кристалів CdI₂, вирощених, як правило, з водних розчинів. Методами оптичної, тунельної (ТЕМ) та скануючої (SEM) електронної мікроскопії були виявлені нові елементи спіралей росту, що формуються на базисних поверхнях (0001) CdI₂, а саме: субсо-

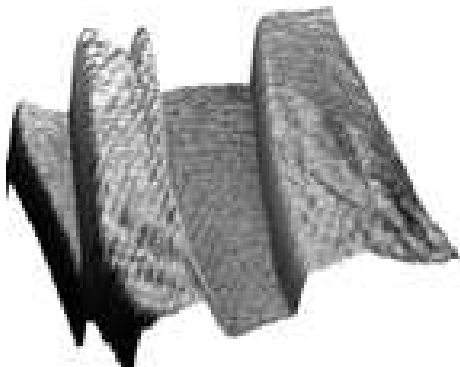


Рис. 1. 3D-вид морфології свіжосколотої поверхні кристала CdI_2 після відривання площини за допомогою скотчу (image size: 20×20 мкм; z range: 24,40 нм)

динки з висотою, рівною c -періоду структури та кратною величині c . Горизонтальна відстань між сходинками є кратною a -параметру ґратки [17–19]. Було виявлено також невідповідність між висотою спіралі росту та c -періодом ґратки, яку автори [20] пояснювали взаємодією нескомпенсованих зв'язків на обірваних шарах (сходинках) $\text{I}-\text{Cd}-\text{I}$ з поверхнею кристала, яка приводила до зменшення ширини пакета $\text{I}-\text{Cd}-\text{I}$ з 0,343 до 0,310 нм.

Досліджено морфології поверхні вирощених з водного розчину кристалів CdI_2 методом атомно-силової мікроскопії (АСМ), виявлено лінійні сходинки (тераси), впадини та острівці. Між цими елементами поверхня CdI_2 є атомарно плоскою: неоднорідність рельєфу становила 10,2 і 4,7 Å [21]. Довготривалий відшал (~44 год) на повітрі приводив до появи на поверхні кратерів (впадин) та елементів пірамідальної форми, висота яких становила 20–30 нм [22].

У роботі [23] виявлено формування наночастинок в CdI_2 під дією електронного променя. Автори вважають, що частинки виникають внаслідок перекристалізації випаруваного під дією електронного променя матеріалу. Ці частинки є переважно металічними, оскільки у них відношення $\text{Cd}:\text{I}$ становить 2:1, тоді як у стехіометричних сполуках це відношення дорівнює 1:1,5. Металічні кластери виявлені також у нестехіометричних кристалах CdI_2 , вирощених з розплаву [24].

З наведених даних випливає, що процеси утворення нанорозмірних дефектів та наноструктур на ВдВ-поверхні шаруватих кристалів CdI_2 практично не досліджувалися. Тому у даній роботі мето-

дом АСМ досліджено нанорозмірні дефекти та наноструктури, що формуються на поверхні, а також аналізуються їхні процеси росту в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних.

2. Зразки і методика експерименту

Монокристали CdI_2 вирощували з розплаву методом Бріджмена–Стокбаргера з попередньо очищеної зонною плавкою сировини. Одночасно при вирощуванні монокристала, на стінках верхньої частини ампули, формувалися тонкі монокристалічні пластинки CdI_2 з газової фази, поверхні яких не піддавалися попередній механічній обробці.

Досліджувалися “старі” та свіжосколоти ВдВ-поверхні кристалів CdI_2 , вирощених з розплаву та отриманих з газової фази. “Старі” поверхні формувалися при зберіганні зразків на повітрі в темноті упродовж тривалого часу (~1 місяць і більше). Свіжі сколи кристалів отримувалися видаленням верхніх шарів за допомогою леза бритви або плівки скотчу.

Дослідження морфології ВдВ-поверхні монокристала проводились методами контактної та напівконтактної атомно-силової мікроскопії з використанням мікроскопа Solver P47-PRO. Конструкція цієї моделі скануючого зондового мікроскопа дозволяє реалізувати лише один тип сканування, який має назву “сканування зразком”. Радіус вістря зонда не перевищував 10 нм. Роздільна здатність приладу по висоті становить 1 Å.

Розміри зразків становили не менше 5×5 мм, а товщина – 0,5–1 мм. Зразки закріплювалися на спеціальних полікристалічних підкладках за допомогою двостороннього скотчу.

Для обробки цифрових електронно-мікроскопічних зображень нами було створено прикладну програму мовою Matlab, яка дозволяла отримувати числові характеристики наноструктур.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Типове зображення морфології свіжосколотої (за допомогою скотчу) ВдВ-поверхні вирощеного з розплаву кристала CdI_2 наведено на рис. 1. Видно, що на поверхні кристала існують атомарно гладкі ділянки – тераси, розділені між собою сходинками. Утворення на поверхні терас можна пояснити тим, що розшарування кристала CdI_2 відбувається по ВдВ-площинах з мінімальною дефе-

ктивністю, де сили зв'язку між поверхнями найбільш слабкі (близькі по величині до ВдВ-сил), що властиво для шаруватих кристалів [8]. Тому можна вважати, що сходинки є деякими дефектними границями, які утворилися при вирощуванні кристала (наприклад, крайові дислокації). Висоти сходинок на рис. 1 змінюються в межах 7–11 нм. Оскільки розмір c -параметра CdI_2 становить 0,687 нм [20], то з цього випливає, що сходинки містять приблизно 10–15 потрійних шарів I–Cd–I.

На рис. 2, *a* наведено морфологію свіжосколотої поверхні після ~ 1 год витримування кристала на повітрі. На цій поверхні спостерігаються сходинки (I, II, III на рис. 2, *a*) складної конфігурації. Вони перетинаються під кутами, значення яких є рівними або кратними 60° , що відповідає гексагональній щільній укладці атомів шаруватого кристала. Для прикладу, на рис. 2, *b* кут між сходинками становить приблизно 64° , тоді як кут між сходинками II на рис. 2, *a* дорівнює приблизно 125° .

Витримування свіжосколотої ВдВ-поверхні на повітрі приводить до утворення на ній наноструктур пірамідальної форми. Виявлено, що ці наноструктури формуються тільки вздовж сходинок. Середній радіус утворених кластерів становить $r_c = 120,9$ нм, а значення їх середньої висоти становить $h_c = 18,1$ нм, що є більшим за висоти I, II та III сходинок (рис. 2, *a*), які становлять 9–12 нм, 3–6 нм, 3–4 нм відповідно.

На поверхні CdI_2 , сколотої за допомогою бритви за 3 доби до вимірювання, вдалося зафіксувати утворення нанопор шестикутної форми, в яких формуються нанокластери (рис. 2, *c*). Шестикутна форма нанопор також відповідає гексагональній структурі CdI_2 . В табл. 1 подано геометричні розміри трьох наноструктур, позначених на рис. 2, *c* відповідно A, B і C.

На рис. 3 наведено АСМ-зображення морфології деякої ділянки “старої” поверхні вирощеного з розплаву кристала CdI_2 . Як і у випадку свіжосколотої поверхні, на “старій” поверхні кристала існують атомарно гладкі ділянки – тераси, де кластери ще не сформувалися (ділянка A на рис. 3). Також виявлено ділянки, на яких спостерігається формування значної кількості кластерів – кластерних наносистем (ділянки B, C, D, E на рис. 3).

В табл. 2 подано числові параметри кластерів, сформованих на ділянках B, C, D, E (рис. 3) розмірами 2×2 мкм. Кластери, утворені на ділянці B,

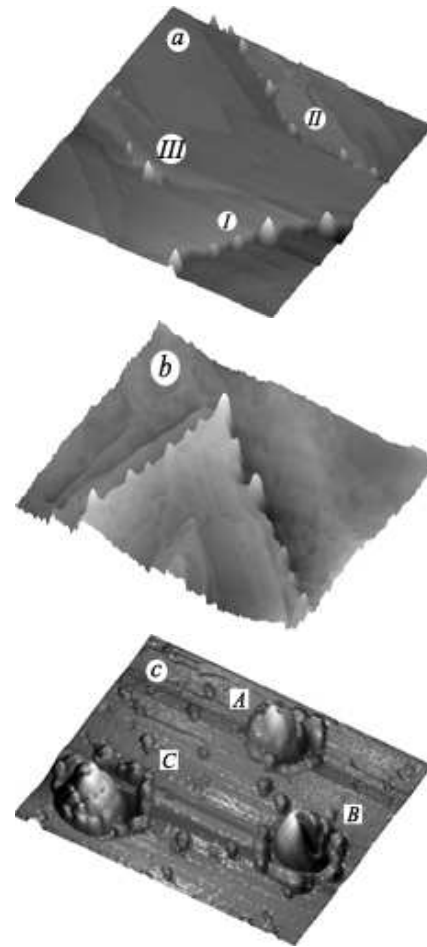


Рис. 2. Формування наноструктур на дислокаціях (*a*), (*b*) та в нанопорах (*c*) (image sizes: *a* – 10×10 мкм, *b* – 8×10 мкм, *c* – $2,6 \times 3,1$ мкм; z range: *a* – 45,80 нм, *b* – 37,20 нм, *c* – 46,6 нм)

Таблиця 1. Розміри наноструктур, сформованих на свіжосколотої поверхні CdI_2 (рис. 2, *c*)

Пора (кластер)	Діаметр пори, нм	Діаметр кластера, нм	Висота кластера, нм
A	453,1	627,2	41,1
B	644,3	655,2	37,4
C	849,2	776,1	32,7

мають найменшу середню висоту ($h_c = 3,1$ нм). На ділянках C, D їх кількість є найбільшою ($n = 54$) і розміщені вони тут щільніше, про що свідчить зменшення середньої відстані до найближчого сусіда (ВНС) ($d_c = 174,1$ нм). Найменша кількість

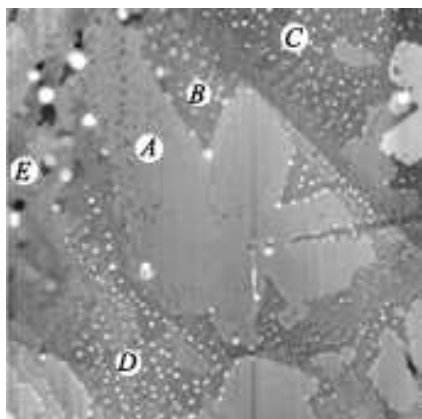


Рис. 3. Формування кластерних наносистем на “старій” поверхні CdI₂, вирощеного з розплаву (image size: 10 × 10 мкм; z range: 30,23 нм)

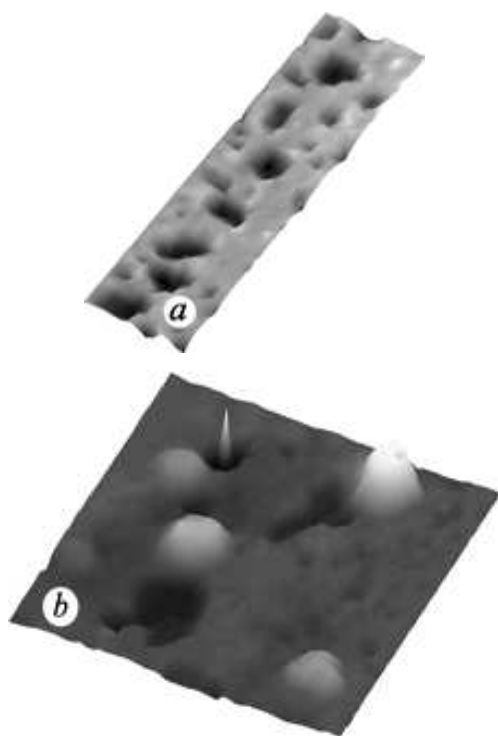


Рис. 4. Формування нанопор (a) та нанокластерів (b) на “старій” поверхні CdI₂ (image sizes: a – 3,5 × 0,75 мкм, b – 2 × 2 мкм; z range: a – 4,95 нм, b – 30,23 нм)

($n = 4$) кластерів спостерігається на ділянці E, однак тут вони сягають найбільших геометричних розмірів ($h_c = 13,3$ нм, $r_c = 139,9$ нм) та є найбільш віддаленими між собою ($d_c = 831,2$ нм).

Отримані результати морфометричних параметрів кластерів можна пояснити у припущенні, що на цих ділянках вони перебувають на різних стадіях стохастичного росту.

На терасах “старої” поверхні нами виявлено формування “від’ємних” кластерів – нанопор (рис. 4, a), всередині та на межі яких формуються наноутворення (рис. 4, b). Глибина нанопор на рис. 4, a змінюється в межах 2–4 нм. Висота наноутворення в порі (рис. 4, b) становить 29,8 нм, а глибина пори – 7,7 нм. Середня висота чотирьох наноутворень, сформованих на межах нанопор (рис. 4, b), становить ~ 14 нм, а середня глибина пор ~ 4 нм.

На рис. 5, a позначено три ділянки (I, II, III), які відображають динаміку процесу формування кластерів на “старій” ВдВ-поверхні кристалів CdI₂, отриманих з газової фази. На ділянці I спостерігаються лише нанопори. На ділянці II в порах зароджуються кластери, які в процесі свого формування заповнюють їх (ділянка III). Середні висоти наноутворень, сформованих на цих ділянках поверхні, становлять $\sim 1,3$ нм та $\sim 2,6$ нм відповідно. Діаметр та глибина нанопор на усіх стадіях росту кластерів становлять 200 нм та 0,5 нм відповідно.

Подібно, як і у випадку поверхні з розплаву, зародження і формування кластерів на поверхні з газової фази спостерігається не тільки в середині пор, а й на їх межах (рис. 5, b). Однак розміри кластерів та нанопор на поверхні цих кристалів є значно меншими. Для прикладу наведено рис. 5, b, на якому кластери висотою 0,7 нм формуються на межі пор глибиною 0,3 нм. На ділянці, зображеній на рис. 5, c, кластери вже повністю заповнили пори та починають взаємодіяти між собою. Їх середня висота на цій стадії становить $h_c = 6,6$ нм.

Експериментальні дані свідчать, що після зародження кластерів відбувається їх ріст (рис. 3, 5, a)

Таблиця 2. Морфометричні параметри кластерів, сформованих на ділянках B, C, D, E (рис. 3)

Ділянка	Кількість кластерів	Середня висота кластерів, нм	Середній радіус кластерів, нм	ВНС, нм
B	27	3,1	51,1	266,1
C	54	5,2	34,1	174,1
D	54	6,9	39,1	194,1
E	4	13,3	139,9	831,2

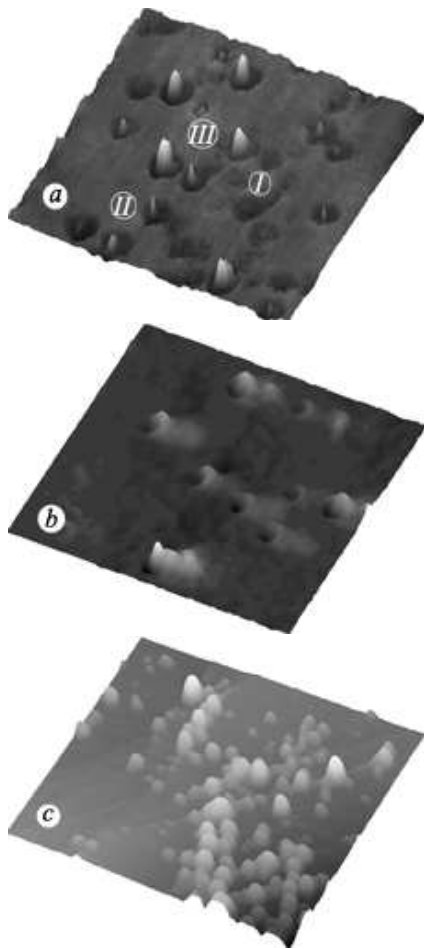


Рис. 5. Динаміка процесу утворення кластерів (а), їх формування на межі пор (b) та взаємодія між ними (с) (image sizes: $a - 2 \times 2$ мкм, $b - 1 \times 1$ мкм, $c - 5 \times 5$ мкм; z range: $a - 3,15$ нм, $b - 2,43$ нм, $c - 35,80$ нм)

та взаємодія (рис. 5, с) під час витримування кристала на повітрі. Для підтвердження цих експериментальних фактів протягом тижня досліджувалась часова динаміка формування кластерів на деякій одній і тій самій ділянці свіжосколотої (за допомогою леза бритви) ВдВ-поверхні CdI_2 , вирощеного з розплаву.

Перше вимірювання проведено через ~ 3 год витримування кристала на повітрі (рис. 6, а). Цей час виявився достатнім для формування нанотворень вздовж лінійних сходинок. Через приблизно 70 год (3 доби) після сколювання поверхні було зафіксовано суттєвий ріст і взаємодію кластерів, а саме їх коагуляцію (рис. 6, b). Внаслідок цьо-

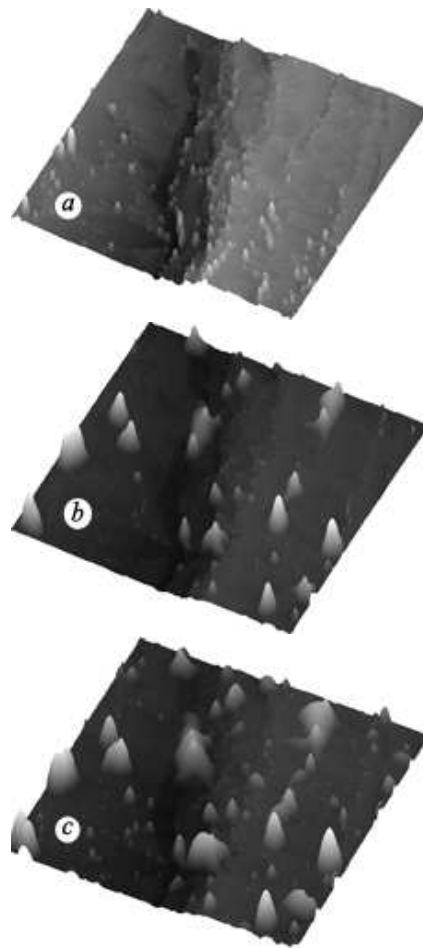


Рис. 6. Часова динаміка формування наноструктур на поверхні CdI_2 після 3 год (а), 3 діб (b) та 6 діб (с) його витримування на повітрі (image sizes: 5×5 мкм; z range: $a - 23,0$ нм, $b - 55,7$ нм, $c - 61,1$ нм)

го процесу кількість кластерів зменшується, проте вони досягають більших розмірів (табл. 3). Третє вимірювання морфології вибраної ділянки поверхні, проведене через приблизно 140 год (6 діб) після сколювання (рис. 6, с), показало збільшення кількості нанотворень за рахунок формування нових, менших кластерів (табл. 3).

Нами виявлено інший тип взаємодії між кластерами – їх “спікання”, яке приводить до формування агломерацій – структур зі значно більшими розмірами (рис. 7). Формування агломерацій вздовж лінійних сходинок спостерігається і на поверхні кристала з газової фази (рис. 8). Середня висота кластерів, що утворюють агломерації (рис. 8) є рівною $h_c = 1,9$ нм.

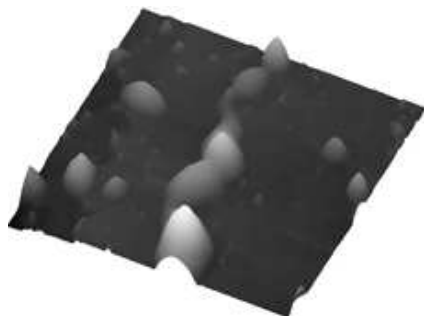


Рис. 7. Утворення агломерацій кластерів на поверхні CdI₂ після 6 діб витримки на повітрі (image size: 2 × 2 мкм; z range: 48,0 нм)

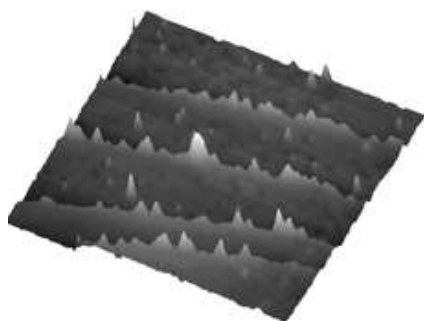


Рис. 8. Утворення агломерацій кластерів на “старій” поверхні кристала CdI₂, отриманого з газової фази (image size: 6 × 6 мкм; z range: 5,31 нм)

Таблиця 3. Морфометричні характеристики кластерів після 3 год, 70 год (3 доби) та 140 год (6 діб) витримування кристала на повітрі

Параметр кластерів	3 год витримки	3 доби витримки	6 діб витримки
Кількість	148	55	61
Середня висота, нм	4,9	17,3	17,3
Середній радіус, нм	26,7	77,6	86,7
ВНС, нм	183,4	406,5	385,2

Сильна залежність числа нанотворень від часу витримування на повітрі вказує найперше на важливу роль парів води і, ймовірно, кисню на процес їхнього формування. Первинним етапом цього процесу необхідно вважати адсорбцію молекул Н₂О на дефектних місцях ВдВ-поверхні (наприклад, крайових та/або гвинтових дислокаціях), внаслідок чого відбувається процес розчинення кристала. В результаті цього виникають по-

верхневі дефекти, що мають форму шестикутників, характерних для гексагональної структури CdI₂. В околі таких дефектів зв'язки між атомами металу розриваються, в результаті чого формуються вільні атоми Cd, які взаємодіючи з атмосферним киснем стають “будівельним матеріалом” нанотворень.

Отримані експериментальні результати дозволяють запропонувати механізм формування кластерів на поверхні CdI₂. Суть його полягає в тому, що на початковій стадії формуються дефектні нанопори, в середині та на межах яких зароджуються окремі нанокластери, які не взаємодіють між собою і під час свого формування повністю заповнюють їх. Особливо чітко ця стадія росту нанотворень фіксується на “вільній” ВдВ-поверхні кристалів CdI₂, отриманих з газової фази. На наступній стадії кластери починають взаємодіяти між собою і в результаті процесу коагуляції їх кількість зменшується, однак вони досягають значно більших розмірів. На останній стадії процесу, за рахунок зародження нових, менших кластерів, відбувається збільшення їх кількості та спостерігається процес їх “спікання”. В результаті цього процесу зникають межі між кластерами, і вони об'єднуються, утворюючи агломерації.

4. Висновки

Таким чином, дослідження морфології “старих” та свіжосколотих поверхонь кристалів CdI₂, вирошених з розплаву та з газової фази, методами атомно-силової мікроскопії, дозволило виявити формування на ВдВ-поверхнях нанорозмірних структур – нанокластерів і нанопор. Визначено їхні морфометричні характеристики (висоту та радіус). Встановлено, що центрами зародження нанокластерів є лінійні сходинки та нанопори. За результатами досліджень часової динаміки формування кластерів на ВдВ-поверхнях кристалів CdI₂ запропоновано механізм їхнього росту та взаємодії між ними.

1. M.A. Wahab and G.C. Trigunayat, Solid State Commun. **36**, 885 (1981).
2. Q.-J. Liu, Z.-T. Liu, and L.-P. Feng, Phys. Status Solidi B **248**, 1629 (2011).
3. K. Ueno, K. Sasaki, K. Saiki, and A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 511 (1999).

4. С.И. Драпак, А.П. Бахтинов, С.В. Гаврилюк, Ю.И. Прилуцкий, З.Д. Ковалюк, ФТТ **48**, 1515 (2006).
5. W. Jaegermann, C. Pettenkofer, and B.A. Parkinson, Phys. Rev. B **42**, 7487 (1990).
6. E. Wisotzki, A. Klein, W. Jaegermann, Thin Solid Films **380**, 263 (2000).
7. O. Lang, R. Schlaf, Y. Tamm, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, J. Appl. Phys. **75**, 7805 (1994).
8. А.И. Дмитриев, ЖТФ **82**, 114 (2012).
9. А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, Е.И. Слынько, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин, Письма в ЖТФ **33**, № 2, 80 (2007).
10. А.П. Бахтинов, З.Р. Кудринский, О.С. Литвин, ФТТ **53**, 2045 (2011).
11. А.П. Бахтинов, З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор, В.Н. Катеринчук, О.С. Литвин, ФТТ **49**, 1497 (2007).
12. А.И. Дмитриев, В.В. Вишняк, Г.В. Лашкарев, В.Л. Карбовский, З.Д. Ковалюк, А.П. Бахтинов, ФТТ **53**, 579 (2011).
13. O.A. Balitskii, V.P. Savchyn, and Ya.M. Fiyala, Funct. Mater. **12**, 206 (2005).
14. O.A. Balitskii, Mater. Lett. **60**, 594 (2006).
15. O.A. Balitskii, J. Electr. Microsc. **55**, 261 (2006).
16. O.A. Balitskii, V.P. Savchyn, B. Jaeckel, and W. Jaegerman, Physica E **22**, 921 (2004).
17. R. Singh, S.B. Samanta, A.V. Narlikar, and G.C. Tringunayat, J. Cryst. Growth **204**, 233 (1999).
18. R. Singh, S.B. Samanta, A.V. Narlikar, and G.C. Tringunayat, Bull. Mater. Sci. **23**, 131 (2000).
19. B. Kumar and N. Sinha, Cryst. Res. Technol. **40**, 887 (2005).
20. R. Singh, S.B. Samanta, A.V. Narlikar, and G.C. Tringunayat, Surf. Sci. **422**, 188 (1999).
21. N.-Y. Cui, N.M.D. Brown, and A. McKinley, Appl. Surf. Sci. **152**, 266 (1999).
22. R. Popovitz-Biro, N. Sallacan, and R. Tenne, J. Mater. Chem. **13**, 1631 (2003).
23. N. Sallacan, R. Popovitz-Biro, and R. Tenne, Solid State Sci. **5**, 905 (2003).
24. І.М. Болеста, Р.І. Грицьків, Ю.Р. Дацок, Б.М. Павлищенко, УФЖ **48**, 1 (2003).

Одержано 31.07.12

*И.М. Болеста, И.Н. Ровецкий,
М.В. Партика, И.Д. Карбовник, Б.Я. Кулик*

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР НА ВДВ-ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ CdI₂

Резюме

Исследованы морфологические характеристики наноразмерных дефектов и наноструктур, сформированных на поверхности слоистых кристаллов CdI₂, а также процессы их роста в условиях, близких к термодинамически равновесным. В результате проведенных исследований впервые выявлено формирование на поверхности CdI₂ наноразмерных структур – нанокластеров и нанопор, образующихся в результате выдержки кристалла на воздухе в течение некоторого времени. Предложен механизм формирования кластеров, охватывающий несколько стадий их роста: зарождение, формирование отдельных нанообразований, не взаимодействующих между собой, а также их объединение в агломерации. Проанализированы основные морфометрические характеристики наноструктур: средний радиус и высота, среднее расстояние до ближайшего соседа.

*I.M. Bolesta, I.N. Rovetskyj,
M.V. Partyka, I.D. Karbovnyk, B.Ya. Kulyk*

FORMATION OF NANOSTRUCTURES ON THE VdW-SURFACE OF CdI₂ CRYSTALS

Summary

Morphological characteristics of nanosized defects and nanostructures formed on the surface of CdI₂ layered crystals have been studied and the processes of their growth under the conditions close to the thermodynamic equilibrium have been analyzed. The formation of nanosized structures – nanoclusters and nanopores – emerging on the CdI₂ surface after holding the crystals in air for some time was revealed for the first time. A mechanism of cluster formation was proposed, which includes a number of stages of cluster growth; these are nucleation, formation of separate noninteracting nanoaggregates, and association of the latter into agglomerates. The major morphometric characteristics of nanostructures – their average radius and height, and the average distance between the nearest neighbors – were analyzed.