П.В. ГАЛІЙ,[1] Я.Б. ЛОЗОВИЙ,[2] Т.М. НЕНЧУК,[1] І.Р. ЯРОВЕЦЬ [1]

[1] Львівський національний університет ім. Івана Франка
(Вул. Драгоманова, 50, Львів 79005; e-mail: galiy@electronics.lnu.edu.ua)
[2] Nanoscale Characterization Facility, Department of Chemistry, Indiana University
(800, E. Kirkwood Ave., Bloomington, IN 47405, USA)

СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХОНЬ СКОЛЮВАННЯ (100) ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ In_4Se_3 МЕТОДОМ ДИФРАКЦІЇ ПОВІЛЬНИХ ЕЛЕКТРОНІВ

УДК 537.533.73

Методом дифракції повільних електронів на відбивання досліджено стабільність структури поверхонь сколювання (100) шаруватих кристалів In_4Se_3 та їх "теплові" характеристики. Показано, що поверхні сколювання (100) In_4Se_3 є структурно стабільними, і не зазнають атомної реконструкції у широкому температурному діапазоні 77–295 K. За результатами експериментів з температурної залежності інтенсивності дифракційних рефлексів, яка зменшується з ростом температури зразка, одержано такі теплові характеристики поверхонь сколювання, як: температура Дебая та фактор Дебая–Уоллера. Розрахована температура Дебая поверхонь сколювання (100) In_4Se_3 є температурно-залежною величиною, і її значення є різними у трьох різних температурних областях для вказаного вище температурного діапазону 77–295 K. Підтверджено, що температура Дебая для поверхонь сколювання (100) In_4Se_3 та для об'єму кристала є різною, а також встановлено анізотропію теплового розширення поверхонь сколювання за основними кристалографічними напрямками у площині сколу (100) In_4Se_3.

Ключові слова: дифракція повільних електронів, шаруваті кристали, міжшарові поверхні сколювання, температура Дебая, фактор Дебая–Уоллера, анізотропія теплового розширення.

1. Вступ

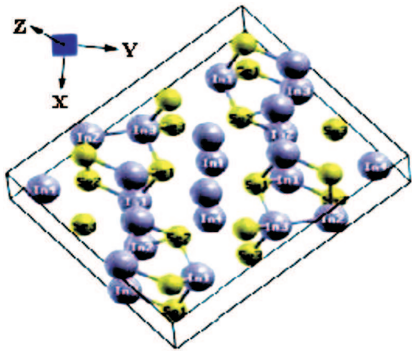
Як відомо, поверхня твердої фази, як межа поділу, для значної кількості сполук має багато особливостей, відмінних від об'єму – свою кристалографію, електронно-енергетичну структуру, електронні та фононні спектри, термодинамічні (теплові) характеристики [1–4]. З поверхнею твердих тіл пов'язані численні атомні процеси: адсорбція і десорбція атомів і молекул, дисоціація молекул, міграція атомів по поверхні, дифузія їх в об'єм, реакції на поверхні та ін. [1–4]. Рівень розуміння цих і багатьох інших поверхневих явищ визначає на даний час прогрес у таких важливих областях науки і технологій, як, наприклад, тонкоплівкова мікро- і наноелектроніка, каталіз, нанотехнологія і наноінженерія.

Серед методів дослідження поверхні матеріалів напівпровідникової електроніки провідне місце посідають методи електронної спектроскопії, які є винятково інформативними. Серед мікроскопічних характеристик поверхні, окрім елементно-фазового складу та електронно-енергетичної структури є: геометрія розміщення атомів на поверхні – атомна структура, або ж кристалографія поверхні; динаміка атомів або ж фононні спектри поверхні, що визначають її теплові властивості.

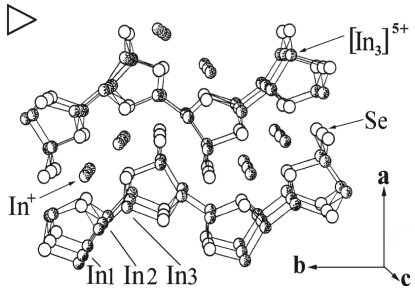
Одним із методів електронної спектроскопії поверхні, що дає можливість безпосередньо отримувати інформацію про кристалографію поверхні є дифракція повільних електронів (ДПЕ) [1–4]. Використанням ДПЕ можна дізнатися про двовимірні структури та їх параметри на поверхні, можливу реконструкцію як самих поверхонь, так і сформованих на ній поверхневих моношарових структур та ін.

Шаруваті кристали (ШК) In_4Se_3 із сильною ковалентно-іонною взаємодією всередині шару та слабким ван-дер-ваальсівським зв'язком між шарами [5], як і їх поверхні сколювання (ПС) (100)

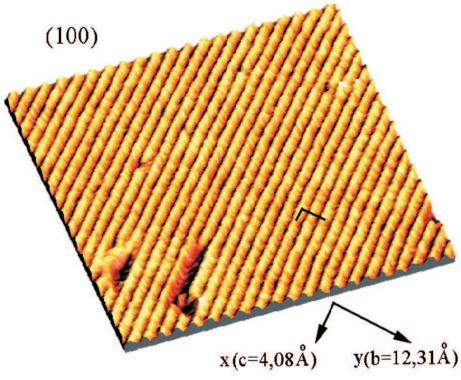
© П.В. ГАЛІЙ, Я.Б. ЛОЗОВИЙ, Т.М. НЕНЧУК, І.Р. ЯРОВЕЦЬ, 2014



а



б



в

Рис. 1. Структурні особливості шаруватого кристала (ШК) In_4Se_3: *а* – елементарна комірка In_4Se_3, як структурна одиниця шару-пакета, де напрямки осей XYZ збігаються з напрямком векторів сталих ґратки $\boldsymbol{c}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{a}$; осі X та Y лежать у площині ПС (100); *б* – фрагменти міжшарових ПС (100) In_4Se_3 відповідно до структури кристала (проекція на площину (001)), з якого видно, які атоми "виходять" на поверхню. Трикутник у верхній лівій частині рисунка вказує напрям сколювання. $[In_3]^{5+}$ – полікатіон індію, утворений ковалентно зв'язаними – In1, In2, In3 в шарі-пакеті; In^+ – катіон індію у міжшаровій щілині; *в* – фрагмент 3D-зображення СТМ-картинки (36×36 нм$^{2)}$ площадки поверхні НВВ сколу (ПС (100) In_4Se_3 та ланцюжки вздовж напрямку $x(\boldsymbol{c})$. СТМ-зображення одержане при: 80 K, напрузі зміщення $V_b = 2$ В та струмі тунелювання $I_t = 150$ pA

є об'єктами сучасних досліджень [6–8], даючи нові можливості розуміння властивостей низькорозмірних (2D) та ланцюжково-подібних структур і їх потенційного технологічного застосування [9]. Слабка ван-дер-ваальсівська взаємодія між шарами дозволяє легко отримувати *in situ* міжшарові ПС (100) In_4Se_3 (рис. 1, *а*, *б*) з майже відсутніми на них, в ідеальному випадку, "розірваними" і ненасиченими електронними зв'язками [10].

Так, зокрема, згідно з результатами, отриманими нами в [6–8], методами атомно-силової та скануючої тунельної мікроскопій (АСМ та СТМ), ПС (100) In_4Se_3, одержані у надвисокому вакуумі (НВВ) при $P = 1{,}5 \cdot 10^{-10}$ Тор, були структурно стабільними, маючи борознисту, ланцюжково-подібну структуру (рис. 1, *в*) і можуть бути використані як анізотропні, слабко провідні матриці/шаблони/підкладки для створення поверхневих провідних (In/Au) нанодротів чи інших наноструктур.

Дослідження ПС, одержаних у НВВ для ШК MoS_2, WSe_2, SnS_2 [11], GaSe [12], методами ДПЕ, СТМ та ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії [9] свідчать про відсутність на ПС ШК гексагональної сингонії ненасичених електронних зв'язків. При цьому, електронні спектри ПС слабко відрізняються від об'ємних [9, 13], і "малюнок" площини поверхні, тобто її кристалографія, повторює "малюнок" цієї площини в об'ємі ШК, на відміну від ПС інших напівпровідників, наприклад, кристалічного Si [14]. В [15] підтверджено відсутність ненасичених електронних зв'язків на ПС (0001) ШК GaSe. Про інертність ПС (0001) MoS_2 свідчать результати роботи [16]. У той самий час, для халькогенідних ШК GaTe, автори [17] методом ДПЕ спостерігали часткову реконструкцію ПС, одержаних у НВВ, з моноклінної у гексагональну.

У даній роботі наведені результати експериментального дослідження методами ДПЕ стабільності ПС (100) In_4Se_3 до атомної реконструкції у широкому температурному діапазоні 77–295 K, а також одержано такі теплові характеристики поверхонь: температура Дебая та фактор Дебая–Уоллера, а також встановлена, за структурою дифракційних рефлексів і їх температурними зміщеннями, анізотропія теплового розширення поверхонь. Подібні дослідження, як і одержані теплові характеристики ПС (100) In_4Se_3, є важливими при їх застосу-

ванні як шаблонів для одержання наноструктур і для ПС (100) In_4Se_3, одержані нами вперше та апробовані і подані в роботі [18].

Дослідження термодинамічних характеристик ШК ряду халькогенідних сполук, в тому числі для In_4Se_3, проведено в роботі [19]. Експериментальні дослідження температури Дебая кристалів проводилися шляхом вимірювання теплоємності в області низьких температур, а при обробці експериментальних результатів вважалося, що основний внесок у теплоємність роблять фонони із квадратичним законом дисперсії. Під час обговорення результатів відзначається можливий вплив особливості фононного спектра шаруватих структур, а саме, наявності згинної вітки коливань шару-пакета, як окремої структурної одиниці ШК на їх термодинамічні характеристики. Тому для температури Дебая об'єму ШК In_4Se_3 наведено два її значення – 192 та 73,7 К.

2. Методика експерименту, результати та їх обговорення

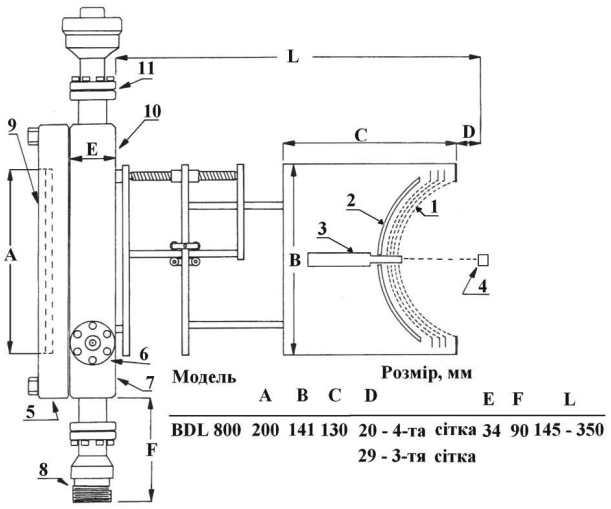
Експерименти з ДПЕ з енергіями 25–72 еВ проводились на установці BDL-800IR, виробництва OCI Vacuum Microengineering (http://www.ocivm.com), у вакуумі $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ Тор в температурному діапазоні 77–295 К, вакуумний модуль якої зібраний на несучому фланці, що приєднується до НВВ камери, схематично зображений на рис. 2. Для дослідження кристалографії атомночистих (АЧ) ПС (100) In_4Se_3 методом ДПЕ зразки спеціальної форми розміром $3\times6\times4$ мм^3, сколювалися *in situ* ножем ультрамікротома з нержавіючої сталі при 77 та 295 К.

Досліджувались монокристалічні зразки шаруватих кристалів (ШК) In_4Se_3, вирощених методом Чохральського у відновлюваній водневій атмосфері з розплав-розчину синтезованого сплаву In_4Se_3 + 10 ат.% In, що містить надстехіометричний ($\leq$10 ат.%) In, який виступає як розчинник. ШК In_4Se_3 кристалізуються в орторомбічній сингонії і мають виражену шаруватість, а шари – складну будову (рис. 1, *а, б*) [5, 10]. Кристали In_4Se_3 володіють достатньо сильною анізотропією фізичних властивостей, які повинні безпосередньо транслюватися на анізотропію та особливості властивостей ПС (100) [10, 20, 21].

2.1. Структурні особливості ШК In_4Se_3

Структурними дослідженнями з використанням порошкового дифрактометра X-променів "Stoe STADI I" встановлено, що орторомбічній фазі відповідає структурна формула In_4Se_3, тобто, напівпровідниковий ШК In_4Se_3 кристалізується у ромбічній сингонії і має орторомбічну примітивну ґратку зі сталими: $\boldsymbol{a}$ = 15,296(1), $\boldsymbol{b}$ = 12,308(1), $\boldsymbol{c}$ = 4,0806(5) Å, просторова група P_{nnm} (D_{2h}^{12}) [5–8, 10] і фрагменти його структури наведені на рис. 1, *а, б*.

Зауважимо, що ШК In_4Se_3 не є у канонічному розумінні шаруватим, тобто таким, що складається з плоских шарів зв'язаних ван-дерваальсівською взаємодією, як, наприклад, ШК гексагональної сингонії InSe та GaSe, а складається з неплоских гофрованих шарів-пакетів із послабленим міжшаровим зв'язком. Тому міжшарові ПС (100) In_4Se_3 також мають гофровану структуру (рис. 1, *б, в*).



Модель	Розмір, мм							
	A	B	C	D	E	F	L	
BDL 800	200	141	130	20 - 4-та сітка 29 - 3-тя сітка	34	90	145 - 350	

Рис. 2. Спрощена схема основних вузлів та деталей вакуумного модуля установки для дослідження ДПЕ: *1* – сітки для сепарації електронів за їх енергіями, *2* – люмінесцентний екран, *3* – електронна гармата, *4* – зразок, *5* – фланець з вікном (*9*) для спостереження ДПЕ-картин поверхні зразків з їх записом цифровою відеокамерою, *6* – два вакуумні вводи симетрично орієнтовані відносно вертикальної осі під кутом 54 градуси, *7* – фланець для кріплення вакуумного модуля для дослідження ДПЕ до вакуумної камери, *8* – ввід живлення електронної гармати, *9* – вікно, *10* – сторона надвисоковакуумної (НВВ) камери, *11* – вакуумний ввід регулятора геометрії ДПЕ-експериментів

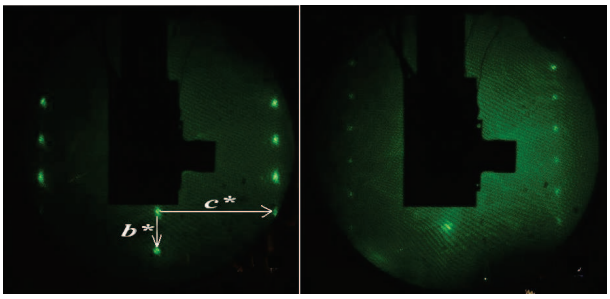


Рис. 3. Картинки ДПЕ (54 еВ) ПС (100) In_4Se_3: *ліворуч* – відразу після сколювання *in situ* при температурі 77 К; *праворуч* – після експозиції ПС у НВВ $1{,}5\cdot10^{-10}$ Тор протягом 12 год, $\boldsymbol{b}^*$, $\boldsymbol{c}^*$ – сталі оберненої ґратки; $\boldsymbol{b}^* = 0{,}5104(8)$ Å^{-1}; $\boldsymbol{c}^* = 1{,}5397(4)$ Å^{-1}

Просторове зображення елементарної комірки ШК In_4Se_3 подане на рис. 1, *а*, виходячи із структурних досліджень. Взаємодіючі атоми індію (In1, In2, In3) та селену (Se) у ковалентно-іонних зв'язках (рис. 1, *б*), які належать одному структурному шару-пакету, є з'єднаними між собою, окрім In^+, та позначені символами хімічних елементів. Осі *XYZ*, які дають розуміння кута розгляду елементарної комірки, наведені у верхній частині рис. 1, *а*. Відзначимо, що анізотропія зв'язків у шарі ШК позначається на анізотропії їх електронних спектрів [20, 21].

Таке представлення комірки ШК дозволяє краще роздивитись і переконатись у їх шаруватоланцюжковій гофрованій структурі міжшарових ПС (100) In_4Se_3, поданій на рис. 1, *б*, одержаній методом СТМ [20] та появі динамічного розупорядкування у напрямку слабкого міжшарового зв'язку [22].

In_4Se_3 має 28 атомів у комірці, згрупованих у два атомні моношари, з сімома кристалографічно нееквівалентними вузлами (4 – In, 3 – Se), кожен з яких займає 4 еквівалентні позиції (рис. 1, *а, б*) і перебуває у таких електронних конфігураціях – $_{49}$In[Kr^{36} $4d^{10}$] $5s^25p^1$; $_{34}$Se[Ar^{18} $3d^{10}$] $4s^24p^4$, з можливими *sp*-гібридизаціями.

Таблиця 1. **Сталі тривимірної прямої та оберненої* ґраток In_4Se_3**

$\boldsymbol{a}$, Å	$\boldsymbol{b}$, Å	$\boldsymbol{c}$, Å
15,296(1)	12,308(1)	4,0810(5)
$\boldsymbol{a}^*$, Å^{-1}	$\boldsymbol{b}^*$, Å^{-1}	$\boldsymbol{c}^*$, Å^{-1}
0,410(8)	0,510(4)	1,5397(4)

Зауважимо, що, оскільки ґратка In_4Se_3 є орторомбічною, то обернена ґратка також є орторомбічною, а вектори прямої та оберненої ґраток є зворотно співнапрямленими [23]. У табл. 1 наведена деяка структурна інформація, що стосується прямої та оберненої ґраток кристала In_4Se_3 та відповідно ПС (100). Сталі кристалічної орторомбічної ґратки (просторова група $Pnnm$ (D_{2h}^{12})) наведені в табл. 1, одержані методом X-променевого структурного аналізу.

Нагадаємо, що дифракційні рефлекси ДПЕ є інтерференційними максимумами пружно і когерентно розсіяних плоских електронних хвиль де-Бройля електронів з імпульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ на атомах поверхні, де $\mathbf{k}$ – їх хвильовий вектор. Тому простір дифракційних рефлексів є простором хвильових векторів, або ж простором оберненої ґратки розмірності Å^{-1}, а відстані між рефлексами у певних напрямках є векторами оберненої ґратки (див. нижче рис. 3, *ліворуч*).

2.2. ДПЕ атомно-чистих ПС (100) In_4Se_3 на відбивання

Дослідження ДПЕ починалися через ∼15–20 хв після сколювання ШК In_4Se_3 у НВВ ($P = 1{,}5\times$ $\times10^{-10}$ Тор) при 77 К та 295 К. Використана у ДПЕ модулі (рис. 2) електронна гармата з катодом у формі нитки з монокристала LaB_6 забезпечувала, при енергіях бомбардуючих електронів 25–72 еВ, струми електронного променя 1–2 нА діаметром від 0,25 до 1 мм у площині ПС (100) In_4Se_3, достатні для яскравих дифракційних рефлексів. Для візуалізації ДПЕ-картин використовувався люмінесцентний екран (рис. 2) та їх запис цифровою відеокамерою. Обробка інтенсивностей дифракційних рефлексів та вимірювання відстаней між ними проводилась з використанням графічних пакетів Gwyddion (http://gwyddion.net) та Adobe Photoshop (http://www.adobe.com).

Орторомбічність структури напівпровідникових ШК In_4Se_3 та локальну досконалість їх (100) ПС, одержаних *in situ*, демонструють ДПЕ-картинки, наведені на рис. 3, які за стуктурою розміщення дифракційних рефлексів відповідають поверхням орторомбічних структур [1, 2]. ДПЕ-картинки для атомно-чистих (АЧ) ПС (100) In_4Se_3, отримані

при енергії електронів 54 еВ, показують поверхневу атомну структуру (рис. 3, *ліворуч* та *праворуч*) і свідчать про досконалість структури ПС (100) In_4Se_3 у мінімальних областях когерентності дифрагуючого електронного променя ∼0,1–1 мкм.

Експозиція ПС в атмосфері залишкових газів НВВ камери (10^{-10} Тор, $t_{\text{експ.}}$ >10–12 год) і, як наслідок, формування інтерфейсного покриття адсорбованих газів на поверхні [10], приводить до зменшення інтенсивності дифракційних рефлексів та розмиття картини ДПЕ, але без зміни її симетрії (рис. 3) і свідчить, відповідно, про відсутність атомної реконструкції у моношарі-пакеті ПС (100) In_4Se_3 (див. моношар-пакет In_4Se_3 на рис. 1, *а, б*).

ДПЕ ПС (100) In_4Se_3, одержаних у НВВ при різних температурах, у температурному діапазоні 77–295 K показали, що підвищення температури зразка приводить до: розмиття картини ДПЕ, зменшення інтенсивностей дифракційних рефлексів та зростання фону, але без зміни симетрії ДПЕ-картинки (рис. 4). Останнє свідчить про температурну стабільність атомно-чистих ПС (100) In_4Se_3 з відсутністю атомної реконструкції у моношарі-пакеті ПС (100) In_4Se_3.

Нанесені на рис. 3 *ліворуч* вектори – є співмірними векторам $\boldsymbol{c}^* = 1{,}5397(4)$ Å^{-1} та $\boldsymbol{b}^* = 0{,}510(4)$ Å^{-1} оберненої двовимірної ґратки ПС (100) In_4Se_3, причому, відстані між рефлексами за напрямками вздовж векторів $\boldsymbol{c}^*$ та $\boldsymbol{b}^*$ оберненої ґратки змінюються зі зміною температури зразка. Крім того, спостерігається анізотропія лінійного розширення по напрямках векторів сталих ґратки $\boldsymbol{b}$ та $\boldsymbol{c}$ реальної двовимірної ґратки ПС (100) In_4Se_3. Як можна бачити з рис. 5, температурний коефіцієнт лінійного розширення по напрямку вектора сталої ґратки $\boldsymbol{c}$ є більшим, ніж цей самий коефіцієнт по напрямку вектора сталої ґратки $\boldsymbol{b}$. Це і слід було очікувати з анізотропії електронних спектрів цієї поверхні по напрямках $\boldsymbol{b}$ та $\boldsymbol{c}$, отриманих у роботах [20, 21], де для напрямку $\boldsymbol{c}$ – вздовж In-ланцюжків (рис. 1, *б, г*), отримано електронні спектри $E(k_x)$, характерні для електронів, які реалізують квазіметалічний зв'язок.

Необхідно нагадати, що відношення векторів (сталих) $\boldsymbol{c}^*/\boldsymbol{b}^*$ двовимірних обернених ґраток при різних температурах, яке можна одержати зі значень, виміряних з картин ДПЕ ПС (100) In_4Se_3, одержаних при різних температурах, рівне відповідно відношенню векторів (сталих) $\boldsymbol{b}/\boldsymbol{c}$ прямих ґраток, що й наведено на рис. 5.

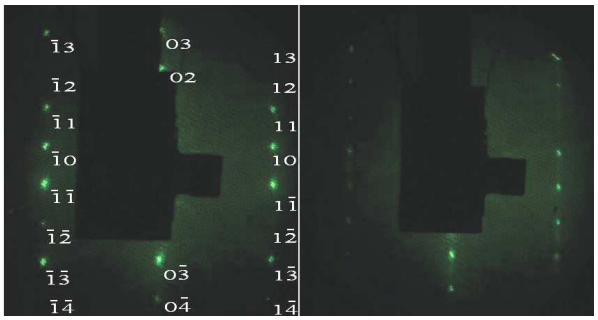


Рис. 4. Картинки ДПЕ (61 еВ) ПС (100) In_4Se_3 при різних температурах зразка: *ліворуч* – 77 K; *праворуч* – 295 K. Біля кожного рефлексу подані його індекси, що відповідають вузлам двовимірної оберненої ґратки

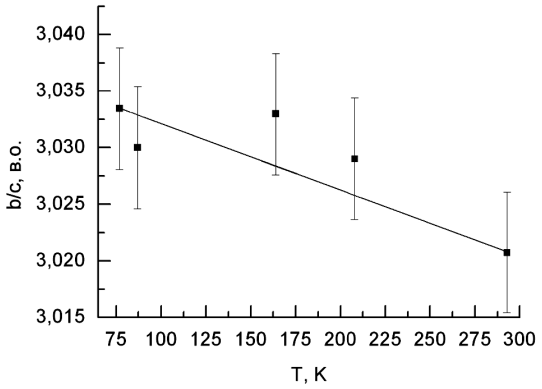


Рис. 5. Температурна залежність відношення сталих ґратки b/c ПС (100) In_4Se_3. Похибки для відношення b/c визначались як середньоквадратичні

Зауважимо, що проблеми, які виникають при записі ДПЕ-картин з чіткою яскравістю дифракційних рефлексів АЧ ПС (100) напівпровідникових ШК In_4Se_3, особливо при температурах рідкого азоту, зумовлені їх низькою питомою електропровідністю. Так, при кімнатній температурі питома електропровідність для нелегованого ШК In_4Se_3 є рівною $(1–5)\cdot 10^{-2}$ (Ом·см)$^{-1}$ і зі зменшенням його температури до 77 K зменшується до 10^{-8}–10^{-10} (Ом·см)$^{-1}$. Утруднене стікання електронів бомбардуючого пучка може приводити до локального динамічного накопичення заряду, що залежить також від товщини зразка під пучком (2–3 мм), і змінює енергію бомбардуючих електронів та може бути причиною проблеми запису ДПЕ-

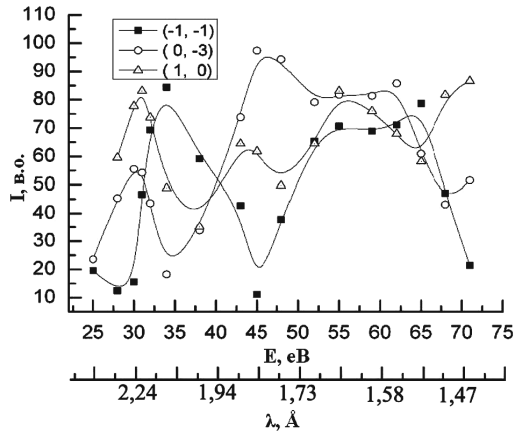


Рис. 6. Інтенсивність дифракційних рефлексів з різними координатами (див. рис. 4 (*ліворуч*)) на картинках ДПЕ залежно від енергії електронів (25–72 еВ) бомбардуючих ПС (100) In_4Se_3

картин з чіткою яскравістю дифракційних рефлексів і зростання фону.

На рис. 6 наведені залежності інтенсивностей дифракційних рефлексів, з різними координатами на картинках ДПЕ, від енергії бомбардуючих електронів, коли їх енергія змінюється у діапазоні 25–72 еВ, що зумовлює зміну довжини хвилі набігаючих і дифрагуючих електронних плоских хвиль де-Бройля у діапазоні від 2,45 до 1,43 Å. Наведені результати вказують на найбільш ефективне використання у наших експериментах електронів з енергіями діапазону від 47 до 65 еВ.

2.3. Температура Дебая та фактор Дебая–Уоллера ПС (100) In_4Se_3

В цілому температура Дебая – це характеристика твердого тіла, яка визначає характер температурної залежності теплоємності c_v твердого тіла при сталому об'ємі. Температуру Дебая θ_D можна визначити з такого виразу:

$$k_B\theta_D = \hbar\omega_D, \tag{1}$$

що вказує на те, що температура Дебая – це така температура кристала, коли енергія акустичних фононів ґратки $\hbar\omega_D$ рівна $k_B\theta_D$, де θ_D – температура Дебая, k_B – стала Больцмана, $\hbar$ – приведена стала Планка, ω_D – максимальне значення частоти коливань акустичних фононів. Температура Дебая характеризує жорсткість ґратки твердого тіла і вона є більшою для жорсткої ґратки, і меншою для ґратки з м'яким типом пружних акустичних коливань атомів [24]. В теорії Дебая кристалічне тверде тіло розглядається як пружний континіум, в якому теплові коливання представлені набором стоячих хвиль з частотами від ω=0 до $\omega = \omega_{max}$. При температурі зразка $T \gg \theta_D$, залежність теплоємності твердого тіла від температури при сталому об'ємі наближається до класичного закону Дюлонга і Пті [24]:

$$c_v = 3Nk_B = 3R, \tag{2}$$

а при температурі $T \ll \theta_D$

$$c_v = \frac{12\pi^4 Nk_B T^3}{5\theta_D^3} = 234Nk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3, \tag{3}$$

де N – кількість атомів в об'ємі елементарної комірки кристала.

Для коректності оцінок і розрахунків температури Дебая і фактора Дебая–Уоллера для ПС (100) In_4Se_3 за результатами ДПЕ та мінімізації похибок розрахунків, дифракційні картини вибирались ті, де інтенсивності дифракційних рефлексів є максимальними. Для цього й були проведені дослідження залежності інтенсивностей ДПЕ-рефлексів для пучків бомбардуючих електронів різних енергій, наведені на рис. 6. Нагадаємо, що обробка рефлексів і оцінка їх інтенсивностей проводилась з використанням графічних пакетів Gwyddion та Adobe Photoshop.

Використовуючи ДПЕ-картинки, наведеної вище симетрії (рис. 3 та 4), отримані в експериментах ДПЕ при різних температурах (рис. 4), на яких інтенсивність рефлексів зменшувалась із зростанням температури зразка, що може бути описане формулою (4), наведеною в [24, 25]:

$$I(T) = I_0 \exp\left(-2W\left(\frac{T}{\theta_D}\right)\right), \tag{4}$$

де $I(T)$ – інтенсивність дифракційного рефлексу при "біжучій" температурі зразка; I_0 – максимальна інтенсивність рефлексу, що спостерігається при температурі 77 K, і, відповідно, найменшій амплітуді коливань атомів поверхні, розсіюючих електронні хвилі. Явний вигляд показника $2W$ під експонентою такий [25]:

$$2W = \frac{3T(\hbar\Delta k)^2}{2mk_B\theta_D^2}, \tag{5}$$

де W – фактор Дебая–Уоллера, T – температура досліджуваного зразка, $h(\Delta k)$ – зміна імпульсу електрона при його розсіянні на атомах поверхні, m – усереднена маса розсіювального центру, $k_{\rm B}$ – стала Больцмана, $\theta_{\rm D}$ – температура Дебая.

Завдяки відомій геометрії експериментів з ДПЕ на відбивання і спостереження дифракційних рефлексів та геометричних параметрів ДПЕ-модуля, зміна імпульсу електрона (його хвильового вектора) при розсіянні на атомах поверхні можна представити як у [25, 26]:

$$|\Delta\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i| = \left|2k\cos\frac{\alpha}{2}\right|, \tag{6}$$

де α – кут між нормаллю до ПС (100) In_4Se_3 і дифрагованим електронним променем. Згідно з геометрією експерименту з ДПЕ кут α малий і $\sin^2(\alpha/2)$ (паралельна компонента) є набагато меншим, ніж $\cos^2(\alpha/2)$ (нормальна компонента) [26].

Розрахунок маси розсіювального центру у (6) провели за формулою середнього геометричного значення атомних мас Se та In:

$$m = \sqrt{m_{\rm Se} m_{\rm In}}, \tag{7}$$

де $m_{\rm Se}$ – маса атома селену, $m_{\rm In}$ – маса атома індію. Масу атома селену розрахували використовуючи молярну масу M, та число Авогадро $N_{\rm A}$:

$$m_{\rm Se} = \frac{M\,({\rm Se})}{N_{\rm A}}. \tag{8}$$

Розрахунок маси атома індію провели аналогічно. У результаті обчислень маса розсіювального центру ПС (100) In_4Se_3 становить $m = 15{,}81 \cdot 10^{-26}$ кг.

Використавши рівняння (4), що описує зміну інтенсивності, експериментально отриманих, дифракційних рефлексів у діапазоні температур зразка 77–295 K, та побудувавши температурну залежність логарифма інтенсивності початково найбільш яскравих рефлексів ДПЕ $I(T)$ з вираховуванням фону $I_{\rm bg}$, нормовану на максимальне значення інтенсивності рефлексу I_0 при 77 K (9):

$$\ln\left[\left(I\left(T\right) - I_{\rm bg}\right)/I_0\right] = f\left(T\right) = -2W = \\ = -\frac{3T\left(\hbar\Delta k\right)^2}{2mk_{\rm B}\theta_{\rm D}^2}, \tag{9}$$

та використавши рівняння (5)–(9), одержано температури Дебая $\theta_{\rm D}$ та фактор Дебая–Уоллера W для ПС (100) In_4Se_3.

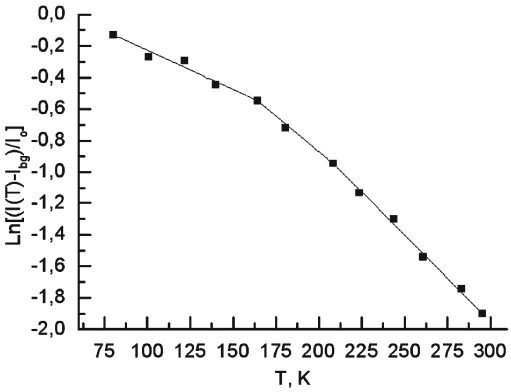


Рис. 7. Температурна залежність логарифма інтенсивності дифракційного рефлекса (–1, –1) $I(T)$ з вираховуванням фону $I_{\rm bg}$ та нормуванням на максимальне значення його інтенсивності I_0 при 77 K

Інтенсивності дифракційних рефлексів ПС (100) In_4Se_3 у режимі розігріву (ступінчатого) від 77 до 295 K та охолодження від 295 до 77 K "неперевно" записувались цифровою відеокамерою. Точність вимірювання "біжучої" температури становила ± 1 K. Подальша комп'ютерна обробка і оцінка інтенсивностей дифракційних рефлексів проводилась з використанням вказаних вище графічних пакетів.

Як можна бачити з графічної температурної залежності інтенсивності рефлексів, наведеної на рис. 7 з кроком приблизно через кожні 20 K для одного із дифракційних рефлексів з індексами $(-1, -1)$, одержаної за формулою (9), як і для інших початково яскравих рефлексів – $(1, 0)$; $(1, -1)$; $(-1, -3)$, $(0, -3)$; $(1, 3)$ (рис. 4 (*ліворуч*)), існує три температурні області, кожній з яких відповідає ділянка кривої зі своїм "кутом нахилу" (див. рис. 7, табл. 2).

Використавши цей факт, теплові характеристики – температури Дебая $\theta_{\rm D}$ та фактори Дебая–Уолера W для ПС (100) In_4Se_3 розраховані в кожній з цих трьох температурних областей діапазону 80–295 K за певних температур і результати "формальних" розрахунків $\theta_{\rm D}$ та W, наведені у табл. 2.

Оцінені, як середньо геометричні, ефективні значення температури Дебая та фактора Дебая–Уоллера – $\theta_{\rm D}^{\rm ef}$, $W^{\rm ef}$ за "формальними" значеннями $\theta_{\rm D}^i$, W^i, де $i = 1, 2, 3$ разом з отриманими "формальними" значеннями, наведені у табл. 2, і є рівними відповідно: $\theta_{\rm D}^{\rm ef} = 377$ K, $W^{\rm ef} = 0{,}00390$.

Таблиця 2. **Результати розрахунків температури Дебая та фактора Дебая–Уоллера для ПС (100) In_4Se_3**

№	Температура зразка T, K	Температурний діапазон, K	Температура Дебая для поверхні θ_D, K	Фактор Дебая–Уоллера W, в.о.
1	122	80–164	398 ± 20	0,00240
2	186	164–208	358 ± 20	0,00451
3	251	208–295	377 ± 20	0,00549
Ефективні температура Дебая θ_D^{ef} та фактор Дебая–Уоллера W^{ef}			377 ± 20	0,00390

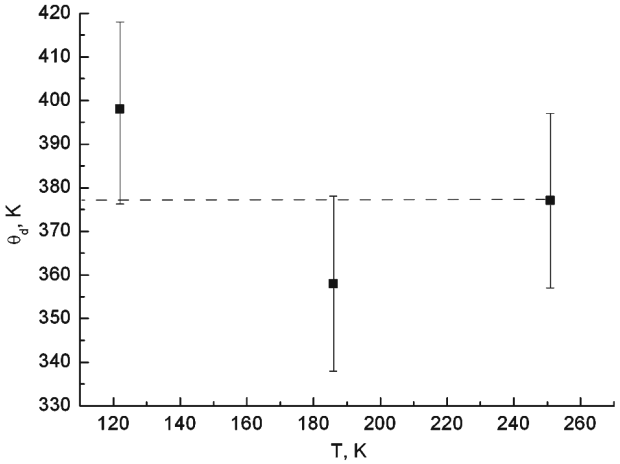


Рис. 8. "Температурна залежність" θ_D для ПС (100) In_4Se_3. Штрихованою лінією наведено значення θ_D^{ef}. Похибки для θ_D^i, де $i = 1, 2, 3$ визначались як середньоквадратичні

Якщо припустити, що температура Дебая, як характеристика поверхні кристала, не може залежати від температури, то, як можна бачити з рис. 8, що ефективне значення температури Дебая, подане штриховою лінією, збігається, з урахуванням середньоквадратичних похибок, з цими трьома значеннями, отриманими для трьох областей і тотожно рівне одному з них $\theta_D^{ef} = \theta_D^3 = 377$ K (див. табл. 2). На наш погляд, таке представлення має рацію. Крім того, воно, в кінцевому рахунку, підтверджує відсутність температурної залежності температури Дебая.

2.4. Оцінка температури Дебая кристала In_4Se_3 за розрахованими фононними спектрами

Щоб оцінити ефективне значення температури Дебая для об'єму ШК In_4Se_3, співвідношення (1) записано дещо по-іншому:

$$k_B\theta_D = \hbar\omega_{LA}^{max}, \tag{10}$$

де ω_{LA}^{max} – максимальне ефективне значення частоти коливань поздовжніх акустичних фононів по напрямках X, Y, Z.

Динаміку ґратки ШК In_4Se_3 розглянуто у роботі [27], де подано результати розрахунку його фононного спектра в моделі центральних парних взаємодій без врахування далекодійних сил. Авторами отримано, що фононний спектр кристала містить велику кількість низькочастотних мод, деформуючих, як вказують автори [27], "класичний" вигляд акустичних віток. Тому максимальне ефективне значення частоти коливань поздовжніх акустичних фононів – ω_{LA}^{max} присутнє у рівнянні (10) і необхідне для розрахунку ефективного значення температури Дебая для об'єму ШК In_4Se_3, взяте як середнє геометричне максимальних значень $\omega_{LA}^{max}(k_x)$ у напрямку X, $\omega_{LA}^{max}(k_y)$ у напрямку Y та $\omega_{LA}^{max}(k_z)$ у напрямку Z. Згідно з проведеними розрахунками за рівнянням (10) та даними роботи [27], ефективне значення температури Дебая для об'єму ШК In_4Se_3 становить 132 K, а оцінена таким самим методом θ_D^{ef} у площині поверхні сколювання (X, Y) становить 108 K.

Існуючі відмінності у значеннях температур Дебая для ПС (100) In_4Se_3 та об'єму, у першу чергу, можуть бути зумовлені відмінністю динамічних констант взаємодії атомів, зумовлених відмінністю симетрії взаємодій на поверхні та в об'ємі [24]. Необхідно також нагадати, що крім існування фононних спектрів шару-пакета [27], існують, як показано у роботах [22, 28], особливі нелінійні згинні коливання шару-пакета, як окремої структурної одиниці ШК In_4Se_3, що можуть змінювати ефективне значення температури Дебая як для об'єму ШК In_4Se_3 так і ПС (100) In_4Se_3. Ці особливості по-

яви динамічного розупорядкування ШК In_4Se_3 у напрямку слабкого ван-дер-ваальсівського міжшарового зв'язку і появи в електронно-енергетичній структурі квазілокалізованих електронних станів показано теоретично в [22, 28], а їх геометрична локалізація на ПС (100) In_4Se_3 вперше експериментально підтверджена нами у роботах [29, 30].

3. Висновки

Проведеними структурними дослідженнями ПС (100) шаруватих кристалів In_4Se_3 методом ДПЕ встановлено, що:

– симетрія оберненої ґратки і відношення сталих $\boldsymbol{c}^*/\boldsymbol{b}^*$ двовимірних обернених ґраток (відповідно векторів $\boldsymbol{b}/\boldsymbol{c}$ прямих ґраток) ПС (100) In_4Se_3 не залежить від часу експозиції при 295 K після сколювання у НВВ, і вказує на те, що після сколювання ґратка не перебудовується і ПС (100) In_4Se_3 є структурно стабільними;

– зменшення інтенсивності дифракційних рефлексів ПС (100) In_4Se_3 з часом при тривалій експозиції після сколювання у НВВ ($t_{\text{експ.}} > 10$–12 год) і деяке їх розмиття зумовлене формуванням інтерфейсів з компонентів атмосфери залишкових газів НВВ камери.

Картинки ДПЕ атомно-чистих ПС (100) In_4Se_3, одержаних у НВВ при різних температурах, показали, що підвищення температури зразка приводить до:

– розмиття картини ДПЕ, зменшення інтенсивностей дифракційних рефлексів та зростання фону, але без зміни симетрії ДПЕ-картинки – це свідчить про температурну стабільність атомночистих ПС (100) In_4Se_3 з відсутністю атомної реконструкції у моношарі-пакеті ПС (100) In_4Se_3.

Встановлена анізотропія лінійного розширення ПС (100) In_4Se_3 по напрямках вектора сталих ґратки $\boldsymbol{b}$ та $\boldsymbol{c}$: температурний коефіцієнт розширення по напрямку вектора сталої ґратки $\boldsymbol{c}$ є більшим, ніж температурний коефіцієнт розширення по напрямку вектора сталої ґратки $\boldsymbol{b}$.

Обчислені з експериментальних результатів температури Дебая для ПС (100) In_4Se_3 показали, що вони відрізняються від температур для об'єму ШК In_4Se_3, що може бути зумовлено існуванням особливих нелінійних згинних коливань шарупакета, як окремої структурної одиниці ШК In_4Se_3 та зміни симетрії взаємодій атомів на поверхні в порівнянні з об'ємом, і що разом може змінювати ефективне значення температури Дебая для ПС (100) ШК In_4Se_3.

1. К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма, *Введение в физику поверхности* (Наука, Москва, 2005).
2. Д. Вудраф, Т. Делчар, *Современные методы исследования поверхности* (Мир, Москва, 1989).
3. H. Wedler and K. Heinz, Vakuum Forsch. Prax. **2**, 107 (1995).
4. А.Р. Шульман, С.А. Фридрихов, *Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела* (Наука, Москва, 1977).
5. U. Schwarz, H. Hillebrecht, H.J. Deiseroth, and R. Walther, Z. Kristallogr. **210**, 342 (1995).
6. P.V. Galiy, A.V. Musyanovych, and Ya.M. Fiyala, Physica E **35**, 88 (2006).
7. P.V. Galiy, T.M. Nenchuk, Ya.B. Losovyj, and Ya.M. Fiyala, Funct. Mater. **15**, 68 (2008).
8. P.V. Galiy, T.M. Nenchuk, O.R. Dveriy, A. Ciszewski, P. Mazur, and S. Zuber, Physica E **41**, 465 (2009).
9. W. Jaegermann, A. Klein, and C. Pettenkofer, in *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Structures,* edited by H.I Hughes and H.P. Starnberg (Kluwer, Dordrecht, 2000), p. 317.
10. П.В. Галій, Т.М. Ненчук, О.Я. Мельник, Й.М. Стахіра, УФЖ **48**, 256 (2003).
11. T.D. Henson, D. Sarid, and L.S. Bell, J. Microsc. **152**, 467 (1988).
12. J.M. Nicholls and J.M. Debever, Surf. Sci. **189/190**, 919 (1987).
13. J. Brandt, Dissert. zur Erlangung des Dokt. der Mathem.-Nat. (Kiel, 2003).
14. Б.А. Нестеренко, В.Г. Ляпин, *Фазовые переходы на свободных гранях и межфазовых границах в полупроводниках* (Наукова думка, Киев, 1990).
15. Li Ming, P. Thiry, and A. Degiovanni, Phys. Rev. B **49**, 11613 (1994).
16. Bo Ying Han, K. Hevesi, Yu. Li-Ming, J. Vacuum Sci. Technol. A **13**, 1036 (1994).
17. O.A. Balitskii, B. Jaeckel, and W. Jaegermann, Phys. Lett. A **372**, 3303 (2008).
18. P.V. Galiy, Ya.B. Losovyj, T.M. Nenchuk, and I.R. Yarovets, in *Abstracts of the 6th International Workshop on Surface Physics, 1–6 September 2013, Niemcza, Poland* (University of Wroclaw, Wroclaw, 2013), p. 51.
19. Э. Е. Андерс, Б. Я. Сухаревский, Л. С. Шестаченко, ФНТ **5**, 783 (1979).
20. Ya.B. Losovyj, M. Klinke, E. Cai, I. Rodriges, J. Zhang, L. Makinistian, A.G. Petukhov, E.A. Albanesi, P. Galiy, Ya. Fiyala, J. Liu, and P.A. Dowben, Appl. Phys. Lett. **92**, 122107 (2008).
21. Ya.B. Losovyj, L. Makinistian, E. Albanesi, A.G. Petukhov, J. Liu, P.V. Galiy, O.R. Dveriy, and P.A. Dowben, J. Appl. Phys. **104**, 083713 (2008).

22. И.М. Стахира, П.Г. Ксьондзык, УФЖ **26**, 762 (1981).
23. Б.Ф. Ормонт, *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников* (Высшая школа, Москва, 1973).
24. J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis. An Introduction* (Wiley, Weinheim, 2007).
25. C.N. Borca, T. Komesu, H.-k. Jeong, P.A. Dowben, and D. Ristoiu, Appl. Phys. Lett. **77**, 88 (2000).
26. K. Fukutani, N. Lozova, S.M. Zuber, P.A. Dowben, P.V. Galiy, and Ya.B. Losovyj, Appl. Surf. Sci. **256**, 4796 (2010).
27. Д.М. Берча, К.З. Рущанский, ФТТ **40,** 2103 (1998).
28. И.М. Стахира, П.Г. Ксьондзык, УФЖ **27**, 1186 (1982).
29. П.В. Галій, Т.М. Ненчук, В.П. Савчин, Й.М. Стахіра, УФЖ **40**, 230 (1995).
30. P.V. Galiy, T.M. Nenchuk, and J.M. Stakhira, J. Phys. D **34**, 18 (2001).

Одержано 02.08.13

П.В. Галий, Я.Б. Лозовый,
Т.М. Ненчук, И.Р. Яровец

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СКАЛЫВАНИЯ (100) СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ In_4Se_3 МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Р е з ю м е

Методом дифракции медленных электронов на отражение исследована стабильность структуры поверхностей скалывания (100) слоистых кристаллов In_4Se_3 и их "тепловые" характеристики. Показано, что поверхности скалывания (100) In_4Se_3 являются структурно стабильными и не претерпевают атомной реконструкции в широком температурном диапазоне 77–295 K. По результатам экспериментов с температурной зависимостью интенсивности дифракционных рефлексов, которая уменьшается с ростом температуры образца, получены следующие тепловые характеристики поверхностей скалывания – температура Дебая и фактор Дебая–Уоллера. Рассчитанная температура Дебая для поверхностей скалывания (100) является температурнозависимой и ее значения отличаются для трех температурных областей из указанного выше температурного диапазона 77–295 K. Подтверждено, что температуры Дебая для поверхностей скалывания (100) In_4Se_3 и для объема кристаллов различаются, а также установлено существование анизотропии теплового расширения поверхностей скалывания по основным кристаллографическим направлениям в плоскости скалывания (100) In_4Se_3.

P.V. Galiy, Ya.B. Losovyj,
T.M. Nenchuk, I.R. Yarovets'

LOW-ENERGY-ELECTRON-DIFFRACTION STRUCTURAL STUDIES OF (100) CLEAVAGE SURFACES OF In_4Se_3 LAYERED CRYSTALS

S u m m a r y

Structure stability and "thermal" parameters of (100) cleavage surfaces of In_4Se_3 crystals have been studied using the low energy electron diffraction method. The structure of (100) cleavage surfaces of In_4Se_3 crystals is shown to be stable and not subjected to any reconstruction in a wide temperature interval of 77–295 K. The Debye temperature and the Debye–Waller factor of studied surfaces were calculated on the basis of experimental data obtained for the temperature dependence of the intensities of diffraction spots (the intensities decreased, as the temperature grew). It is confirmed that the Debye temperatures for the cleavage surface (100) and in the bulk of In_4Se_3 crystal are different. The anisotropy of thermal expansion along the main crystallographic lattice directions in the cleavage plane (100) of In_4Se_3 is established.