

12,13

Морфология, химический состав и электрические характеристики гибридных структур, выращенных на основе нанокompозита (Ni–C) на ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) GaSe

© А.П. Бахтинов¹, В.Н. Водопьянов¹, З.Д. Ковалюк¹, З.Р. Кудринский¹, В.В. Нетяга¹,
В.В. Вишняк², В.Л. Карбовский², О.С. Литвин³

¹ Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины (Черновицкое отделение), Черновцы, Украина

² Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

³ Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: kudrynskyi@gmail.com

(Поступила в Редакцию 2 августа 2013 г.)

В окончательной редакции 30 апреля 2014 г.)

Методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы морфология и химический состав металлических (Ni), углеродных и нанокompозитных (Ni–C) наноструктур, выращенных в вакууме на окисленных и неокисленных поверхностях (0001) слоистого кристалла GaSe методом испарения материала электронным пучком из жидкого ионного источника в электрическом поле. Установлено, что в зависимости от режимов выращивания и состояния поверхности подложки при помощи этой технологии могут быть выращены наноструктуры с различной морфологией. На неокисленной ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) GaSe выращены плотные однородные массивы капсулированных в углеродные оболочки наночастиц никеля (Ni@C) (с геометрическими размерами $\sim 1–15$ nm и латеральной плотностью $> 10^{10}$ cm⁻²) и углеродные слои (с толщиной порядка нескольких нанометров), а на окисленной поверхности — нанокompозитные (Ni–C) наноструктуры. Исследованы процессы формирования оксидных наноструктур на ван-дер-ваальсовой поверхности и их химический состав. На поверхности (0001) GaSe выращены вертикальные гибридные структуры Au/Ni/(Ni–C)/n-Ga₂O₃(Ni@C)/p-GaSe, которые содержат встроенные в широкозонный оксид n-Ga₂O₃ наночастицы Ni@C. На вольт-амперных характеристиках этих структур при температурах, близких к $T = 300$ K, наблюдались особенности, характерные для эффекта кулоновской блокады проводимости.

1. Введение

Перспектива создания новых устройств в нанoeлектронике связана с применением в них углеродных наноструктурированных материалов: нанотрубок [1], графена [2], многослойного графена [3]. Эти материалы могут применяться для изготовления ван-дер-ваальсовых (ВдВ) гетероструктур [4], капсуляции наночастиц ферромагнитных металлов [5] и для спиновой фильтрации носителей заряда в гибридных устройствах [3]. Многослойные ВдВ-гетероструктуры могут быть сформированы из отдельных 2D-слоев различных слоистых кристаллов путем их набора в вертикальные стопки („Лего-конструирование“ [4]). В таких структурах химическая связь между атомами в слоях ковалентная, а связь между отдельными слоями осуществляется при помощи слабых сил Ван-дер-Ваальса. Высокое качество границ раздела между слоями связано с минимальной плотностью оборванных связей на ВдВ-поверхностях. Это обстоятельство делает перспективным применение ВдВ-гетероструктур в спинтронных устройствах. Резкие гетерограницы в гибридных наноструктурах необходимы для уменьшения рассеяния спин-поляризованных

электронов и повышения эффективности спиновой инжекции (экстракции) в этих структурах [6]. ВдВ-гетероструктуры с резкими гетерограницами могут быть изготовлены способом „ВдВ-эпитаксии“ в вакууме [7]. При помощи этой технологии выращивались гетероструктуры на основе слоистых полупроводников A^{III}B^{VI} и дихалькогенидов металлов [8], пленки органических материалов [9], 2D-слои InSe на ВдВ-поверхности пиролитического графита [10]. Процессы роста углеродных наноструктур в вакууме на ВдВ-поверхностях слоистых кристаллов и их морфология практически не исследовались. Такие исследования проводились ранее только для наноструктур фуллеренов C₆₀ и C₇₀, сформированных на GaSe и MoS₂ [9].

Тонкие слои наноструктурированного углерода и капсулированные в углерод магнитные наночастицы (FM@C) обычно выращиваются при помощи высокотемпературных методов [5,11]. Эти технологии не могут быть использованы для выращивания наноструктур на основе углерода на ВдВ-поверхностях кристаллов A^{III}B^{VI}, которые имеют невысокие температуры плавления. Для выращивания металлических наночастиц и углеродных структур в вакууме может быть исполь-

зован метод нанесения материала из жидкого ионного источника в электрическом поле, который позволяет получать ионные пучки тугоплавких металлов и углерода [12]. При этом можно обеспечить выращивание массивов наноразмерных наночастиц с узкой дисперсией геометрических размеров [13] путем переноса жидких капель материала на слоистую подложку GaSe. Температура этой подложки для исключения процесса термического травления ВдВ-поверхности не должна превышать 300°C [14]. Этот метод мы использовали ранее для осаждения Ni и нанокompозитного материала (Ni–C) на GaSe(0001) при формировании гибридных структур [15]. Морфология поверхности и химический состав этих наноструктур детально не исследовались. В настоящей работе представлены результаты проведенных методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследований морфологии и химического состава металлических (Ni), углеродных и нанокompозитных (Ni–C) наноструктур, выращенных на окисленных и неокисленных поверхностях (0001) методом испарения материала из жидкого ионного источника электронным пучком в вакууме. Исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) гибридных вертикальных наноструктур, которые были выращены на поверхности (0001) GaSe и содержали встроенные в широкозонный оксид Ga_2O_3 массивы капсулированных углеродом наночастиц Ni@C.

2. Методика эксперимента

В качестве подложек, на которых выращивались наноструктуры Ni, (Ni–C) и Ga_2O_3 , использовались ВдВ-поверхности (0001) GaSe (ε -политип). Эти поверхности получались после скальвания выращенных методом Бриджмена слоистых кристаллов GaSe. Удельное сопротивление кристаллов GaSe при $T = 300\text{ K}$ составляло величину $\sim 10^3\text{--}10^4\ \Omega \cdot \text{cm}$, концентрация дырок $p \sim 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$.

Металлические (Ni) и композитные (Ni–C) наноструктуры выращивались в вакууме $\sim 10^{-4}\ \text{Pa}$ с использованием жидкого ионного источника [13]. При выращивании нанокompозитного материала (Ni–C) порошки металла и углерода смешивались в соотношении 1:1 и помещались в графитовый электрод, который служил анодом. На этот электрод подавалось положительное напряжение $\sim 1000\text{--}3500\ \text{V}$. Смесь порошков (Ni–C) нагревалась пучком электронов до температуры $\sim 1700^{\circ}\text{C}$, при которой она выдерживалась в течение 20 min. Испарение материала производилось при значениях температуры расплава $\sim 1700\text{--}2200^{\circ}\text{C}$, при которой на фазовых диаграммах системы Ni–C существует устойчивая жидкая фаза карбида никеля Ni_3C [16]. В процессе выращивания зона роста наноструктур облучалась высокоэнергетическим УФ-излучением с помощью галогенной лампы с кварцевой оболочкой КГМ-500. Известно, что оптическое излучение влияет на формирование жидких

капель, химические связи в углеродных наноматериалах, фазовые диаграммы и процессы сегрегации в сплавах различных материалов [17], а также на магнитные свойства наноструктурированного углерода [18]. Нагрев подложек в процессе роста наноструктур при помощи дополнительных нагревателей не осуществлялся.

Формирование наноструктур Ga_2O_3 на ВдВ-поверхности (0001) GaSe осуществлялось по методике [15] путем облучения этой поверхности высокоэнергетическим оптическим УФ-излучением в атмосфере, содержащей кислород. Вертикальные гибридные структуры, которые содержали несколько слоев встроенных в широкозонный оксид Ga_2O_3 наночастиц Ni@C, выращивались при последовательном осаждении и окислении слоев нанокompозитного материала (Ni–C) на поверхности (0001) GaSe.

Морфология поверхности наноструктур исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000SPM (Digital Instruments). АСМ-измерения осуществлялись в режиме периодического контакта (tapping mode). Радиус острия зонда АСМ не превышал 10 nm. Измерения проводились на воздухе (*ex situ*) после изготовления образцов.

Для исследования химического состава выращенных наноструктур и характеристики химических связей в системе слоистая подложка–осажденный материал применялся метод РФЭС. Измерения проводились в высоком вакууме $\sim 10^{-7}\ \text{Pa}$ на оборудовании, входящем в измерительный комплекс JSPM-4610. В качестве источника ионизирующего излучения использовался алюминиевый анод с характеристическим излучением Al K_α (энергия возбуждающих фотонов 1486.6 eV). Ускоряющее напряжение составляло 10 kV, ток $\sim 15\ \text{mA}$. Анализатор энергий обеспечивал энергетическую разрешающую способность не хуже 0.1 eV. Энергетическая шкала электронных спектров калибровалась по положению линии $\text{Au } 4f_{7/2}$. Химические состояния элементов на ВдВ-поверхности подложки GaSe определялись после формирования наноструктур путем анализа фотоэлектронных линий Ga 3d, Se 3d, Ni 2p, C 1s, O 1s. Идентификация химического состава наноструктур производилась по энергетическому положению этих линий с использованием атласов эталонных спектров и литературных данных.

ВАХ гибридных структур исследовались в темноте с использованием измерительного комплекса Solartron SI 1286 в диапазоне температур 77–300 K.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На сформированных атомами селена ВдВ-поверхностях (0001) InSe и GaSe после механического скальвания кристаллов могут возникать точечные дефекты. Слои естественного окисла, которые имеют нанометровую толщину, растут на поверхностях скола

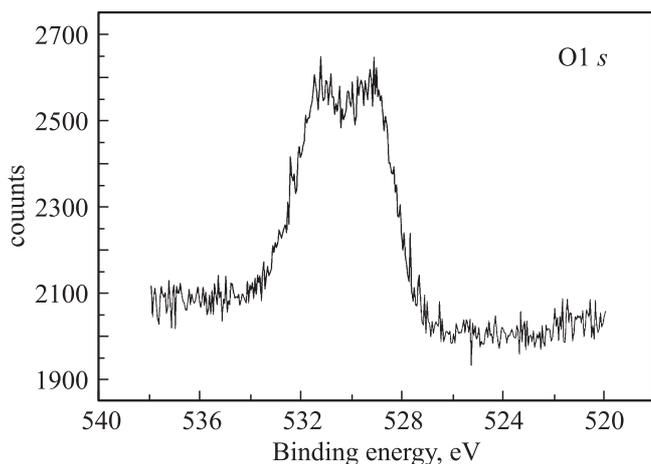


Рис. 1. Фотоэлектронная линия O 1s в РФЭ-спектре для дефектной поверхности скола (0001) монокристалла GaSe.

слоистых кристаллов после хемосорбции атмосферного кислорода и гидроксильных групп с участием этих дефектов [19]. Рентгеновские исследования окисленных ВдВ-поверхностей этих кристаллов [20] и исследования, проведенные методом сканирующей туннельной спектроскопии [19], показывают, что естественные окислы состоят из широкозонных оксидов галлия и селена. При окислении поверхности (0001) GaSe на воздухе при комнатной температуре формируются пленки оксидов GaO, Ga₂O₃, SeO₂, Ga₂(SeO₄)₃, Ga₂(SeO₃)₃ · 6H₂O [20]. В рентгеновском фотоэлектронном (РФЭ) спектре дефектной ВдВ-поверхности (0001) GaSe, полученной в результате скалывания кристалла на воздухе, на линии O 1s наблюдаются два максимума при энергиях 531.1 и 529.2 eV (рис. 1). Наличие этих максимумов свидетельствует о двух неэквивалентных химических состояниях, в которых находится кислород в слое оксида и на гетерогранице между ВдВ-поверхностью и этим слоем [21]. Кластеры точечных дефектов на ВдВ-поверхности образуют наноразмерные полости, которые распространяются в глубину слоистого кристалла на расстояние порядка нескольких постоянных кристаллической решетки *c* [14,19]. Через эти полости кислород может поступать в ВдВ-щели кристалла [19]. Пик при 531.1 eV указывает на формирование оксида β-Ga₂O₃ на поверхности (0001) GaSe [22], а пик при 529.2 eV может быть связан с интеркалированным в ВдВ-щели кристалла кислородом [21,22].

Для выращивания наноструктур использовались подложки (0001) GaSe с минимальной концентрацией дефектов селена в базисных плоскостях кристалла. Для удаления интеркалированного кислорода и поверхностных оксидов подложки перед осаждением слоев отжигались при $T = 200^\circ\text{C}$ в вакууме и в атмосфере H₂ и Ar [23]. АСМ-изображения поверхности Ni- и Ni-C-наноструктур, выращенных при одинаковых условиях на не окисленных ВдВ-поверхностях (0001)

GaSe, показаны на рис. 2, *a, b*. На этих поверхностях наблюдаются наночастицы, которые имеют форму диска и не имеют кристаллографической огранки. Такая форма характерна для жидких капель металла, которые сплющиваются при соударении с подложкой [24].

Морфология поверхности наноструктур, выращенных путем осаждения Ni (рис. 2, *a*) и композитного материала (Ni-C) (рис. 2, *b*) на неокисленной поверхности (0001) GaSe, различная. Массивы наночастиц в Ni-наноструктурах характеризуются большим разбросом по геометрическим размерам. Высота наночастиц в этих структурах < 2.5 nm, а их латеральный размер < 50 nm. Видно, что они неоднородно распределены по поверхности подложки и образуют отдельные скопления. На поверхности (0001) GaSe наблюдаются бугры и впадины, характерные для деформированных поверхностей слоистых кристаллов. Деформационные процессы, которые наблюдаются при осаждении металлов переходной группы на эту поверхность [23], связаны с протеканием химических реакций [25] и разрушением верхних слоев GaSe [26]. Композитные (Ni-C) наноструктуры (рис. 2, *b*) представляют собой однородные массивы наночастиц с высокой латеральной плотностью ($> 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Массивы наночастиц в этих структурах характеризуются дисперсией геометрических размеров < 35%, о чем свидетельствуют гистограммы (рис. 2, *c*). Низкое значение среднеквадратичного отклонения поверхности композитных наноструктур по высоте (< 0.1 nm) свидетельствует об отсутствии деформирования верхних слоев подложки (0001) GaSe.

Информацию о химическом взаимодействии между атомами осаждаемого материала и подложки GaSe можно получить из анализа фотоэлектронных линий Ga 3d и Se 3d в РФЭ-спектрах поверхности наноструктур [22,25,26]. Максимумы на линии Ga 3d для Ni- и Ni-C-наноструктур (рис. 3, *a*) наблюдаются при 18.6 eV (кривая 1) и 19.7 eV (кривая 2) соответственно. Пик при 18.6 eV соответствует металлу Ga [22,25,26]. На кривой 1 наблюдается перегиб со стороны больших энергий связи, который свидетельствует о наличии линии Ga₂O₃ (энергия ~ 20.3 eV [22]). Максимум при 19.7 eV на кривой 2 соответствует химическому состоянию Ga в слоистых кристаллах GaSe. Он наблюдался при этом значении энергии в РФЭ-спектрах подложек GaSe, измеренных перед выращиванием наноструктур. При осаждении Ni на поверхность (0001) GaSe сдвиг линии Se 3d в РФЭ-спектрах не наблюдался. Эти результаты хорошо согласуются с результатами РФЭС-исследований поверхности (0001) GaSe, проведенных после осаждения на эту поверхность Fe [26] и Ni [25]. Осаждение переходных металлов на подложку GaSe сопровождается разрывом химических связей между атомами Ga и Se в верхних слоях кристалла [25,26] и окислением этих элементов [22]. Селен и его окислы легко испаряются в вакууме при температурах выше 200°C. Атомы Ga остаются на поверхности слоистой подложки, где формируется Ga₂O₃, а также выпадают в пространство

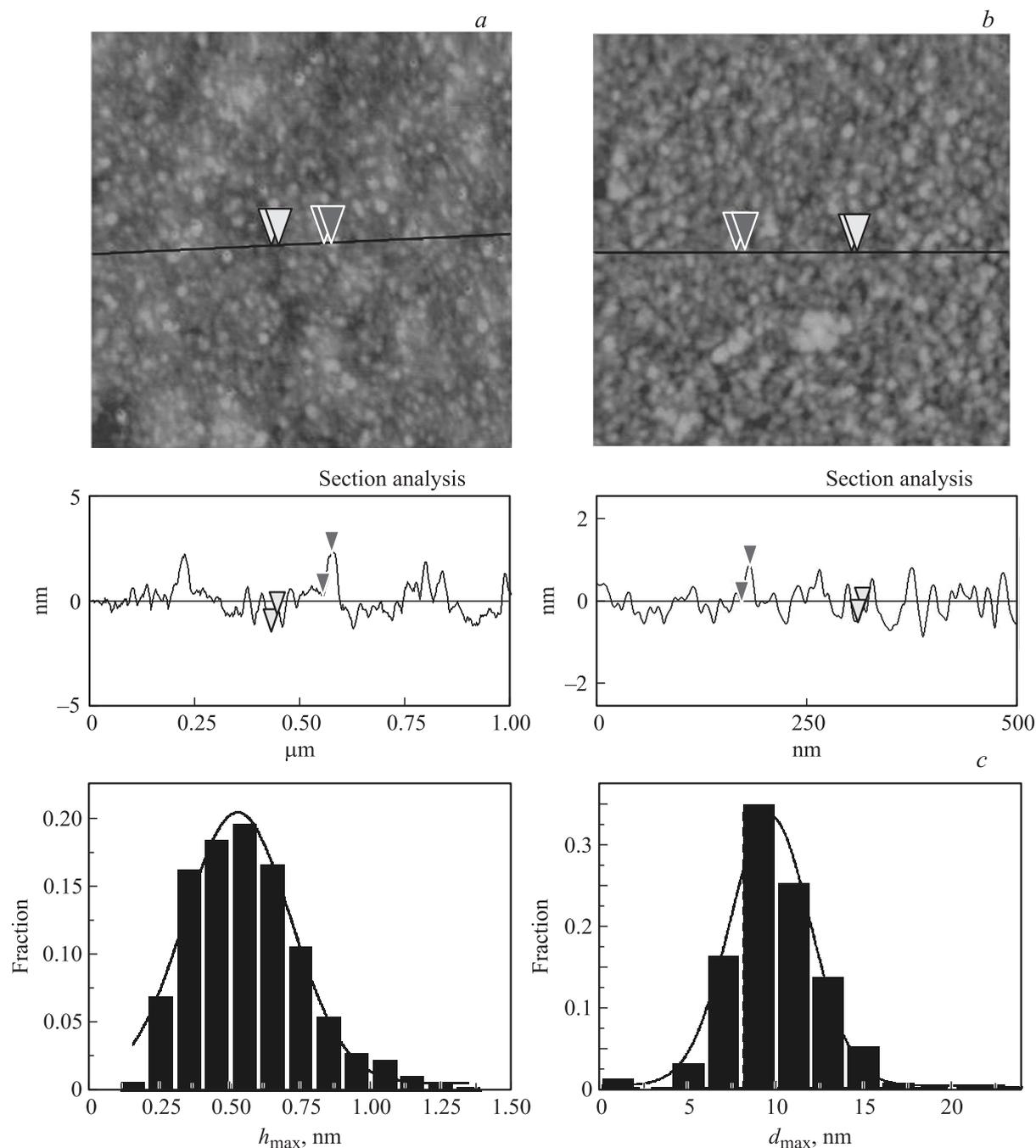


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности металлической (Ni) (a) и композитной (Ni-C) (b) наноструктур, выращенных на неокисленной поверхности (0001) GaSe, и гистограммы распределения наночастиц по высоте h и латеральному размеру d для Ni-C-наноструктуры (c).

между слоями GaSe, что проявляется в РФЭ-спектре (рис. 3, a, кривая 1). Полученные результаты РФЭС-исследований композитных наноструктур (Ni-C), выращенных при определенных технологических режимах, позволяют утверждать отсутствие химического взаимодействия между атомами осаждаемого материала и ВдВ-поверхностью подложки в этих структурах.

В РФЭ-спектрах C 1s для нанокомпозитных структур Ni-C, сформированных в течение различного вре-

мени осаждения материала, наблюдаются максимумы при энергиях связи ~ 284.4 и ~ 284.2 eV (рис. 3, b, кривые 2 и 3). Их интенсивность растет с увеличением количества осажденного на подложку материала. Интенсивности этих максимумов значительно выше, чем интенсивность максимума на линии C 1s для углеводородов, адсорбированных на сколотой поверхности подложки из атмосферы (кривая 1). Пики в диапазоне энергий связи 284.0–284.6 eV на рис. 3, b связаны с

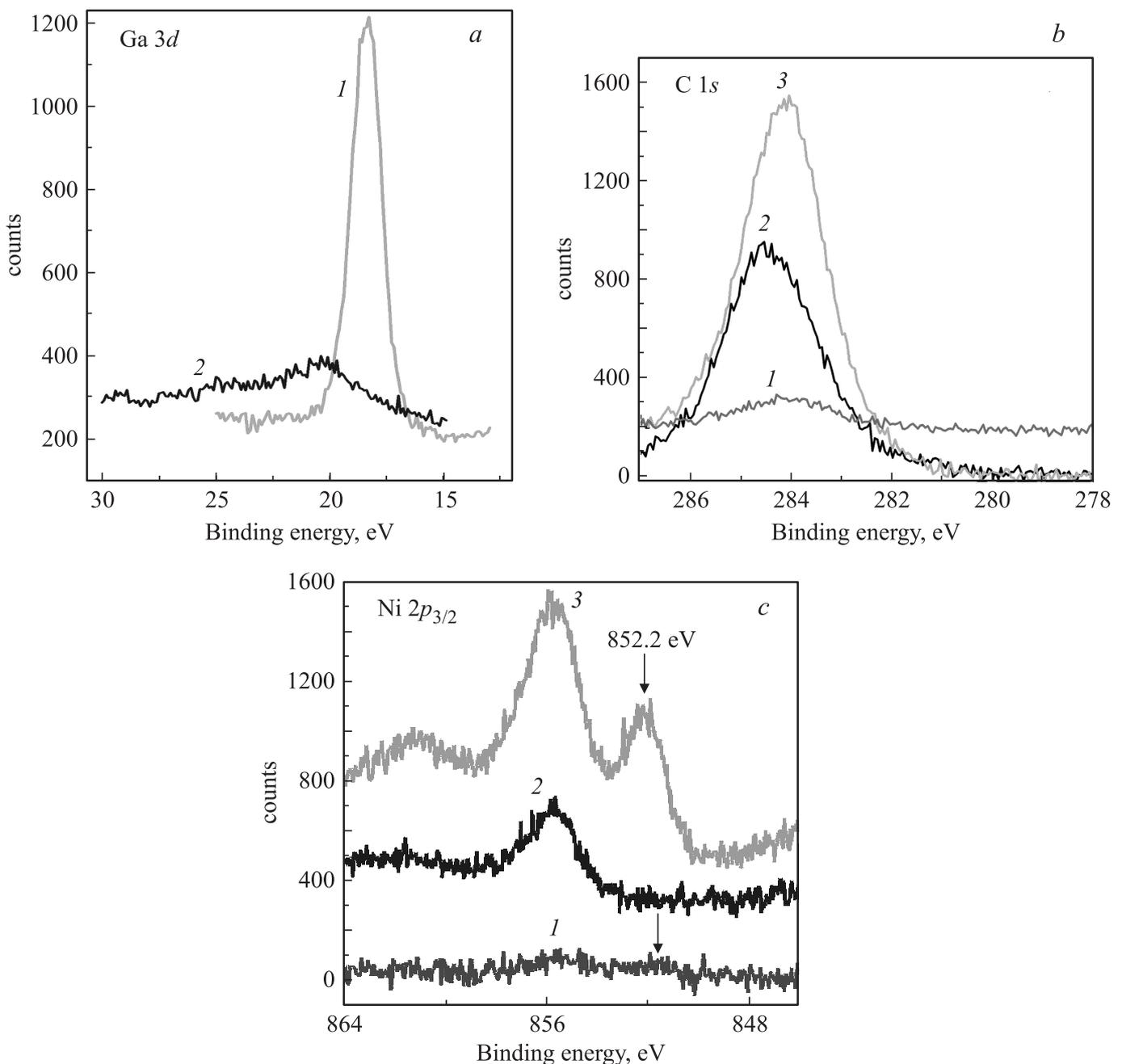


Рис. 3. Фотоэлектронные линии Ga 3d (a), C 1s (b), Ni 2p_{3/2} (c) в РФЭ-спектре Ni- и Ni-C-наноструктур, выращенных на неокисленной поверхности (0001) GaSe. a) 1 — РФЭ-спектр для Ni-наноструктуры, 2 — РФЭ-спектр для Ni-C-наноструктуры; b) 1 — РФЭ-спектр для сколотой поверхности (0001) GaSe, 2 — РФЭ-спектр для Ni-C-наноструктуры с одним слоем наночастиц Ni@C, 3 — РФЭ-спектр для Ni-C-наноструктуры с тремя слоями наночастиц Ni@C; c) 1 — РФЭ-спектр для Ni-C-наноструктуры с одним слоем наночастиц Ni, 2 — РФЭ-спектр для Ni-наноструктуры, 3 — РФЭ-спектр для Ni-C-наноструктуры с тремя слоями наночастиц Ni@C.

sp^2 -гибридизованными атомами углерода. Они наблюдались в фотоэлектронном спектре C 1s для нанокompозитных структур (Ni-C), выращенных при совместном испарении Ni и углерода из разных источников и магнетронном распылении смеси (Ni-C) [27–29].

На линии Ni 2p_{3/2} в РФЭ-спектрах композитных наноструктур Ni-C, которые содержат один слой (рис. 3, c,

кривая 1) и три слоя наночастиц (рис. 3, c, кривая 3), наблюдается максимум при энергии связи 852.2 eV, соответствует металлу Ni⁰ [27,30]. Этот пик отсутствует в РФЭ-спектре металлических наноструктур, изготовленных без углерода (рис. 3, c, кривая 2). Наличие максимума на линии Ni 2p_{3/2} при энергии 852.2 eV свидетельствует о капсуляции наночастиц Ni углеродом,

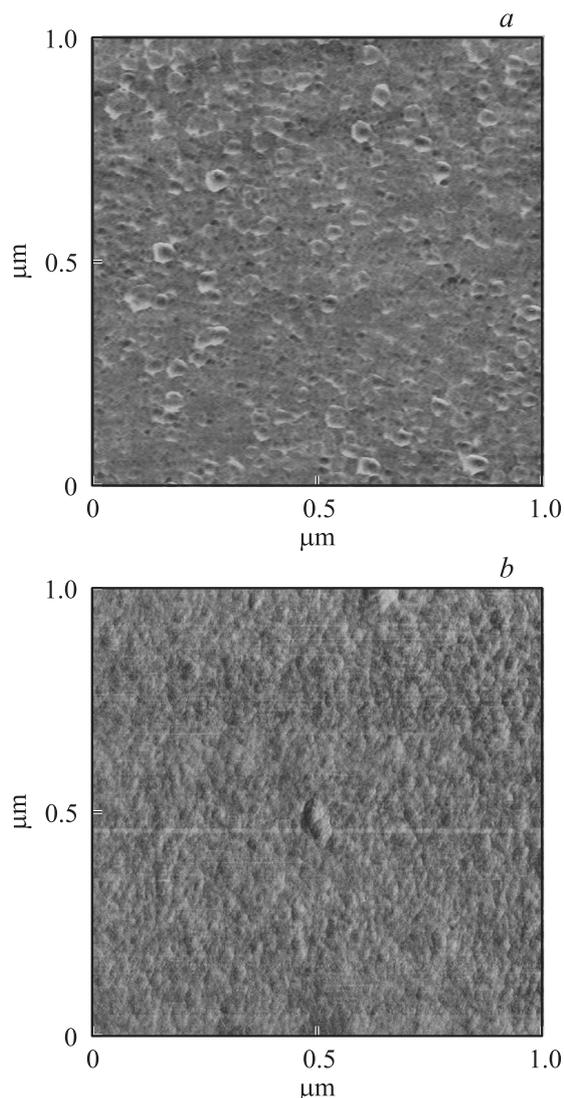


Рис. 4. АСМ-изображения распределения фазового контраста на поверхности Ni–C-наноструктуры (а) и Ni-наноструктуры (b).

который препятствует окислению металлических наночастиц [27,31].

На рис. 4 приведены АСМ-изображения распределения фазового контраста на поверхности Ni–C-наноструктуры (рис. 4, а) и Ni-наноструктуры (рис. 4, б). На рис. 4, а в области границ раздела между наночастицами видна каемка (повышенный контраст), которая не наблюдается на рис. 4, б. Наночастицы Ni–C (рис. 4, а) имеют кристаллическую огранку. Их геометрические размеры (латеральный размер < 60 nm, высота < 6 nm) больше, чем размеры наночастиц Ni–C-наноструктуры, показанной на рис. 2, б. Несмотря на высокую поверхностную плотность массива наночастиц Ni–C агломерация этих частиц не наблюдается, что свидетельствует о капсуляции наночастиц Ni углеродом. Отметим, что при формировании Ni-наноструктур наблюдались агломерация и коалесценция наночастиц. Композитные

наноструктуры Ni–C, представленные на рис. 2, б и 4, а, выращивались в течение 6 и 10 min соответственно. Композитная наноструктура с ограненными наночастицами (рис. 4, а) выращивалась при более интенсивном оптическом облучении зоны роста. В процессе роста наноструктур за счет теплопередачи от осажденного материала и вследствие оптического радиационного нагрева средняя температура подложек GaSe возрастала до значений $\sim 120^\circ\text{C}$ (время осаждения 6 min) и $\sim 160^\circ\text{C}$ (время осаждения 10 min). Фазовое состояние и структура наночастиц связаны с фазовыми превращениями и диффузионными процессами, которые протекают при охлаждении наноразмерных жидких капель сплава Ni–C на поверхности подложки. Они зависят от интенсивности потока оптического излучения и скорости охлаждения наночастиц [13,17]. С этим может быть связана разная морфология наноструктур, приведенная на рис. 2, б и 4, а.

При проведении АСМ-исследований в полуконтактном режиме колебаний кантилевера (intermittent contact или tapping mode) регистрируются изменения амплитуды и фазы колебаний кантилевера при сканировании поверхности образца. Они зависят от того, как взаимодействуют поверхность и зонд в нижней точке колебаний кантилевера, в которой зонд взаимодействует с поверхностью. Фазовый сдвиг между колебаниями возбуждающего пьезоэлектрического вибратора и установившимися колебаниями кантилевера определяется диссипацией энергии при этом взаимодействии и зависит от свойств поверхности. Распределение фазового контраста на исследуемой поверхности отображает изменение состава на поверхности гетерогенного материала [32]. Проявление каемок в области края наноразмерных ямок травления на АСМ-изображениях фазового контраста поверхности моноатомного слоя графита, полученных в полуконтактном режиме, связывается с изменениями поверхностной энергии [33]. Эти изменения могут быть обусловлены наличием нового химического компонента (например, адсорбированных на поверхности молекул атмосферного газа) и связаны с нарушениями структуры химических связей между атомами углерода, возникающими при деформации углеродного слоя. Для инкапсулированных наночастиц, которые имеют форму диска, нарушения структуры химических связей в углеродной оболочке могут проявляться на краях наночастиц в области границы между горизонтальной и боковой поверхностями оболочки.

Композитные наноструктуры Ni–C состоят из углеродной матрицы и наночастиц Ni [27–29,31,34]. Углеродная матрица может быть в аморфном состоянии или иметь структуру графита. Графитизация углеродных оболочек на поверхности наночастиц Ni происходит после термического отжига выращенных наноструктур [31], при их облучении потоком электронов [35] и оптическим излучением [17]. При выращивании композитных наноструктур сегрегация углерода на поверхности наночастиц Ni может происходить под действием облучения

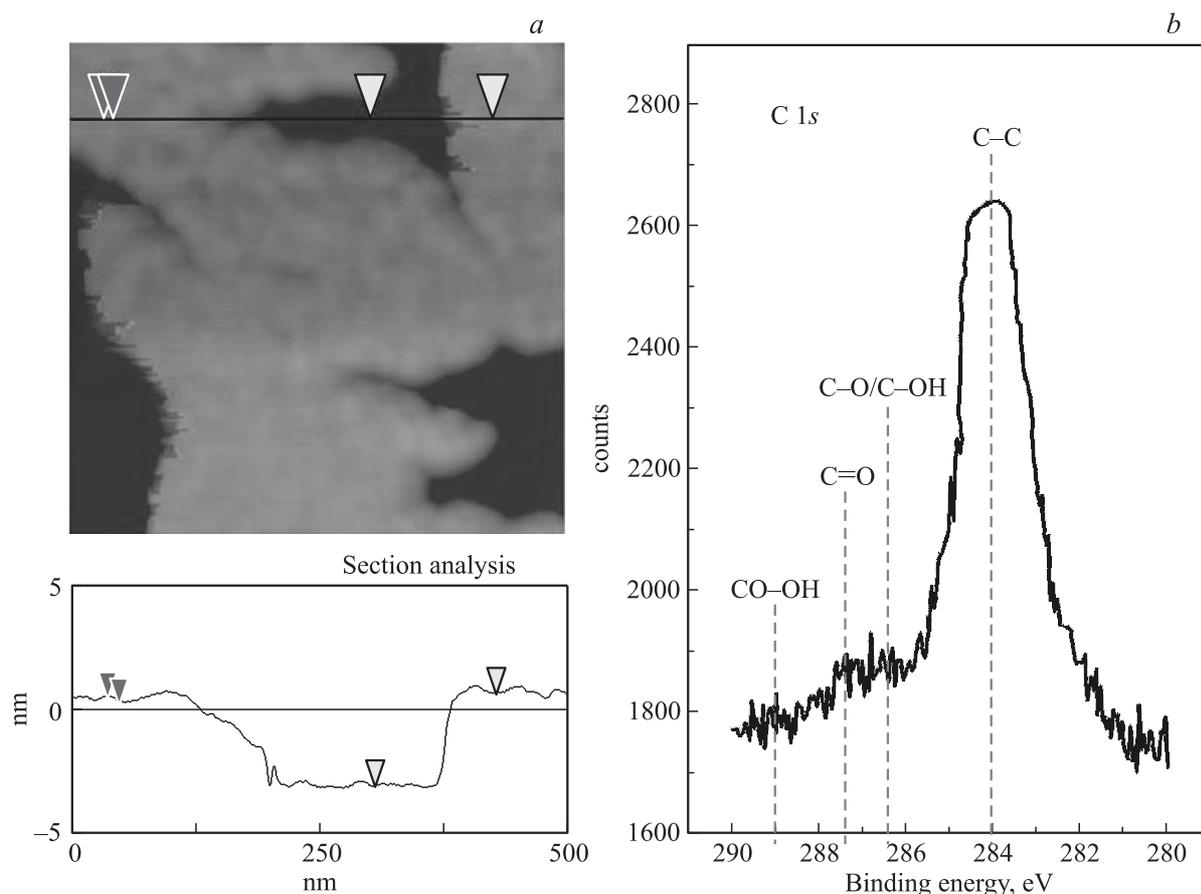


Рис. 5. АСМ-изображение рельефа поверхности углеродной наноструктуры, выращенной на неокисленной поверхности (0001) GaSe (а), и РФЭ-спектр C 1s для этой наноструктуры (б).

капель Ni_3C высокоэнергетическим УФ-излучением и потоком электронов, а также в процессе их контролируемого охлаждения на поверхности подложки [31,36]. Отметим, что в РФЭ-спектрах C 1s композитных наноструктур Ni-C (рис. 3, б, кривые 2 и 3) не наблюдается максимум при энергии ~ 281.5 eV, соответствующий карбиду Ni_3C [27]. При охлаждении метастабильных жидких капель карбида Ni_3C на ВдВ-поверхности происходит распад материала капель на фазы Ni и C. В процессе распада Ni_3C атомы углерода диффундируют из объема наночастиц на их поверхность. В результате этого процесса формируются массивы капсулированных углеродными оболочками наночастиц Ni [36]. Формирование графитовых оболочек на поверхности наночастиц Ni может происходить при низких температурах ($\sim 400^\circ\text{C}$) [31]. Этому процессу способствует слабое взаимодействие между атомами углерода и ВдВ-поверхностью подложки GaSe.

Процесс самоорганизации нанокompозитных наноструктур Ni-C на ВдВ-поверхности слоистого полупроводника осуществляется в результате электростатического взаимодействия между заряженными электрическими каплями и этой поверхностью, ван-дер-ваальсового, диполь-дипольного электрического и маг-

нитного взаимодействия между наночастицами [37]. При осаждении наноразмерных капель материалов из жидкого ионного источника латеральная плотность массивов нанобразований и их геометрические размеры зависят от режимов осаждения (напряжения на аноде, анодного тока, плотности потока электронов, заряжающего наноразмерные капли). Морфология наноструктур определяется электрическим потенциалом поверхности полупроводниковой подложки и интенсивностью потока оптического излучения, которым облучается зона роста наноструктур. Отсутствие химического и деформационного взаимодействия между осаждаемым материалом и подложкой при выращивании нанокompозитных структур Ni-C на ВдВ-поверхности GaSe может быть связано с наличием слоистой углеродной оболочки на поверхности капель Ni. В этом случае резкая граница раздела между наночастицами и подложкой формируется при контакте ВдВ-поверхностей с низкой плотностью обрванных связей осаждаемого материала и подложки [7].

Процессы роста и морфология слоев при ВдВ-эпитаксии определяются электронными взаимодействиями на границах раздела между слоистыми материалами. Электронная структура контактирующих ВдВ-поверхностей определяет различные механизмы роста, которые на-

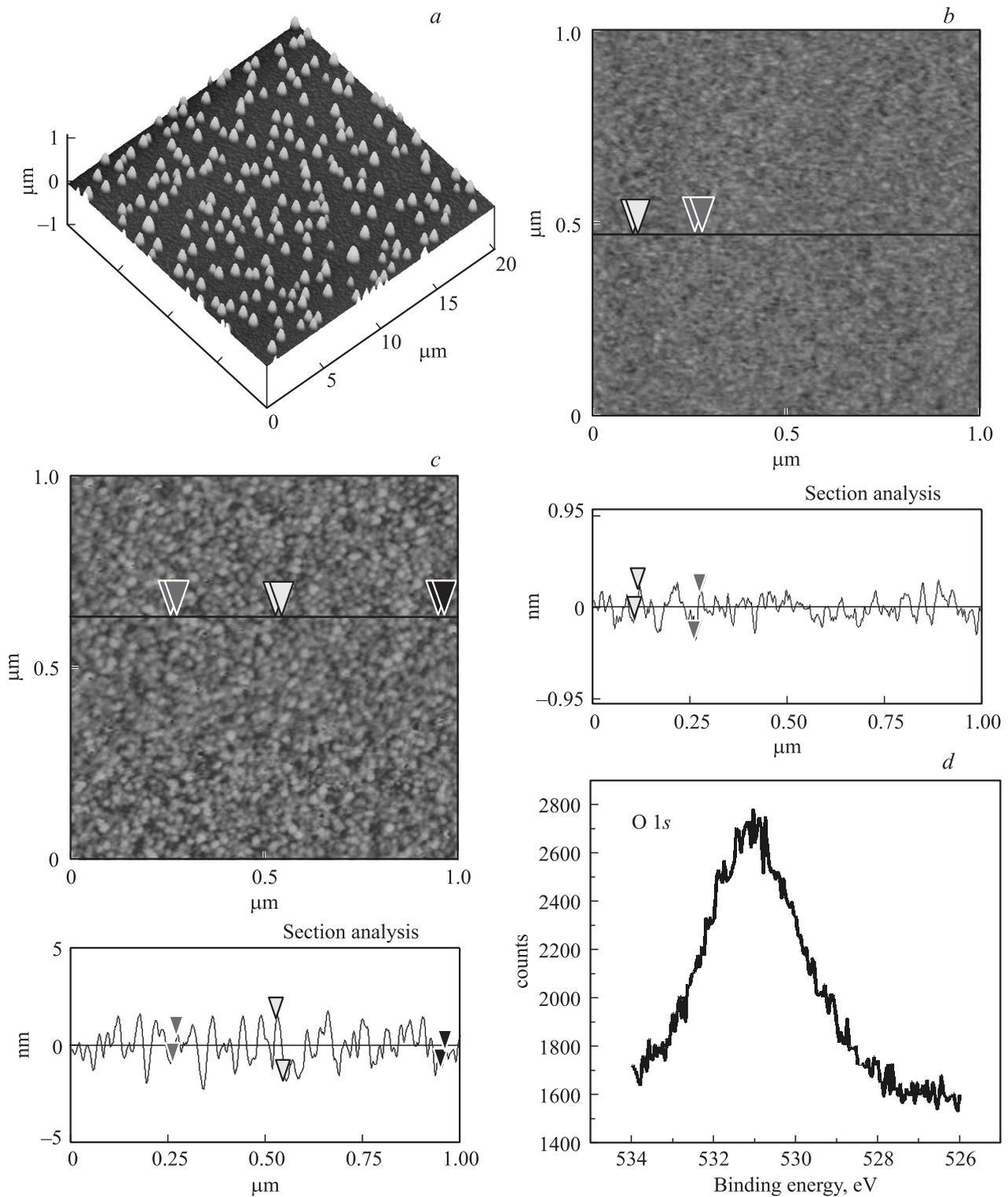


Рис. 6. АСМ-изображения поверхности оксидных наноструктур, сформированных на поверхности (0001) GaSe при использовании оптического УФ-облучения этой поверхности (*a, b*) и после термического отжига (*c*) монокристаллов GaSe на воздухе при $T = 350^\circ\text{C}$. *d* — РФЭ-спектр O 1s, измеренный для окисленных под действием УФ-излучения поверхностей (0001) GaSe.

блюдались для разных пар слоистых материалов [8]. При ВдВ-эпитаксии InSe, SnS₂, WS₂ на ВдВ-поверхности графита рост 2D-слоев этих материалов происходит по послойному (layer by layer growth) механизму [8,10].

АСМ-изображение рельефа поверхности углеродной наноструктуры, выращенной на неокисленной поверхности (0001) GaSe (рис. 5, *a*), имеет вид, характерный для выращенных методом ВдВ-эпитаксии слоистых струк-

тур [8]. Толщина выращенного углеродного слоя составляет ~ 3.5 nm. Отклонения по высоте на его поверхности не превышают 0.25 nm. Поверхность подложки GaSe имеет шероховатость ~ 0.095 nm. На фотоэлектронной линии C 1s в РФЭ-спектре исследуемых углеродных наноструктур (рис. 5, b) при энергии ~ 284.0 eV наблюдается максимум. Он указывает на наличие sp^2 -гибридизированных атомов углерода. При более высоких энергиях (286.2 и 286.8 eV) на линии C 1s наблюдается вклад от C–O- и C–ОН-групп. На присутствие карбонильных групп указывает максимум при значении энергии ~ 287.4 eV, а карбоксильных групп — максимум при ~ 289.0 eV [27,29].

Для формирования тонких слоев окисла Ga₂O₃ на поверхности (0001) GaSe могут быть использованы как термический отжиг кристаллов в содержащей кислород атмосфере, так и технология окисления этой поверхности в условиях ее облучения оптическим УФ-излучением [15]. При использовании технологии [15] излучение с энергией фотонов, превышающей ширину запрещенной зоны GaSe, поглощается в верхних слоях кристалла. Анизотропные слоистые кристаллы GaSe имеют низкую теплопроводность вдоль оси C. Слои GaSe нагреваются до высоких (более 300°C) температур, при которых на поверхности (0001) GaSe наблюдаются наноразмерные капли жидкого Ga [8,14]. Формирование наноструктур Ga₂O₃ на ВдВ-поверхности происходит из жидкой фазы в результате протекания фотохимических реакций. Морфология этих наноструктур определяется технологическими условиями выращивания (плотностью потока УФ-излучения, температурой поверхности подложки, концентрацией кислорода, длительностью процесса окисления). Она позволяет сформировать различные по морфологии оксидные наноструктуры: одиночные кристаллические 3D-квантовые точки Ga₂O₃ (рис. 6, a) и тонкие (с толщиной менее 2 nm) сплошные слои Ga₂O₃ (рис. 6, b). Величина шероховатости поверхности для этих слоев не превышает 0.3 nm. Отметим, что поверхность окисленных в результате термического отжига при $T = 350^\circ\text{C}$ на воздухе кристаллов GaSe характеризуется большой шероховатостью (порядка нескольких нанометров) (рис. 6, c).

РФЭ-спектр O 1s (рис. 6, d), измеренный для окисленных под действием УФ-излучения поверхностей (0001) GaSe, отличается от приведенного на рис. 1 спектра. На рис. 6, d наблюдается один пик, расположенный при 531.1 eV. Он соответствует монокристаллическому окислу β -Ga₂O₃ [22]. Эта технология использовалась для выращивания наноструктур, которые содержат встроенные в окисел Ga₂O₃ капсулированные в углеродные оболочки наночастицы никеля. В этих наноструктурах наночастицы Ni@C формируют цепочки и наноразмерные кольца (рис. 7). Такая морфология наблюдалась для магнитных наноструктур, выращенных из жидкой фазы на ВдВ-поверхностях слоистых кристаллов A^{III}B^{VI} после внедрения магнитных ионов

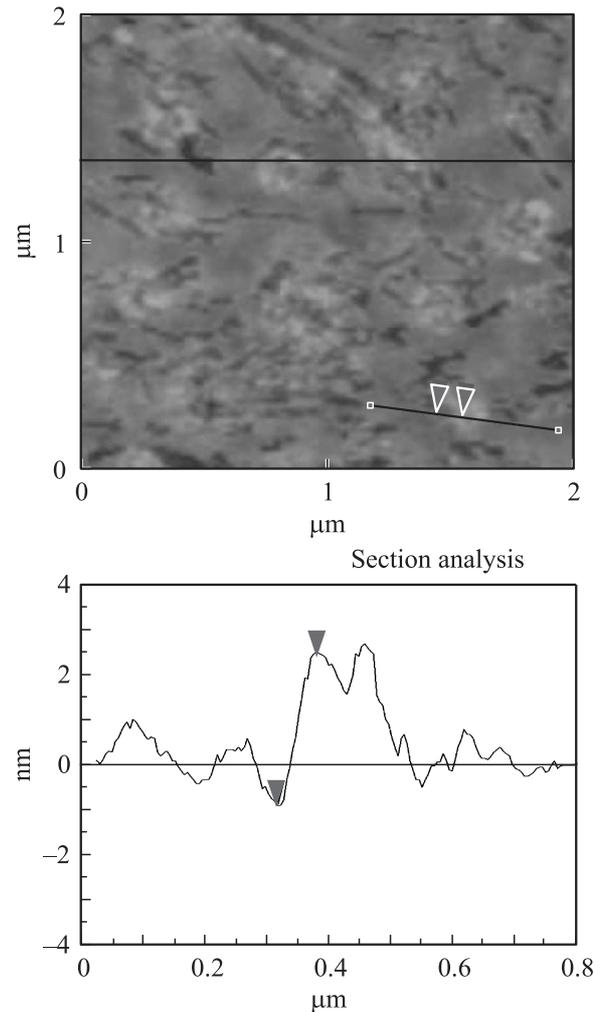


Рис. 7. АСМ-изображение окисленной поверхности (0001) GaSe с наночастицами Ni@C, которые встроены в окисел Ga₂O₃.

кобальта в ВдВ-щели этих кристаллов [38]. Она формируется в результате самоорганизации магнитных наночастиц в жидкой фазе на поверхности твердого тела при слабом молекулярном взаимодействии между наночастицами и подложкой и сильном взаимодействии между магнитными моментами наночастиц [37]. При облучении композитных наноструктур Ni–C оптическим УФ-излучением на ВдВ-поверхности GaSe образуется суспензия (nanofluid [37]) наночастиц Ni@C в жидкой фазе, из которой формируется окисел Ga₂O₃. Углеродная оболочка на поверхности наночастиц исключает протекание химических реакций с участием Ni в процессе окисления наноструктур. Кольцевые наноструктуры (рис. 7) могли сформироваться в результате магнитного взаимодействия между наночастицами Ni@C в жидкой фазе на ВдВ-поверхности (0001) GaSe.

Для выращивания композитных наноструктур Ni–C на окисленных поверхностях (0001) GaSe использовались поверхности, которые имели показанную на

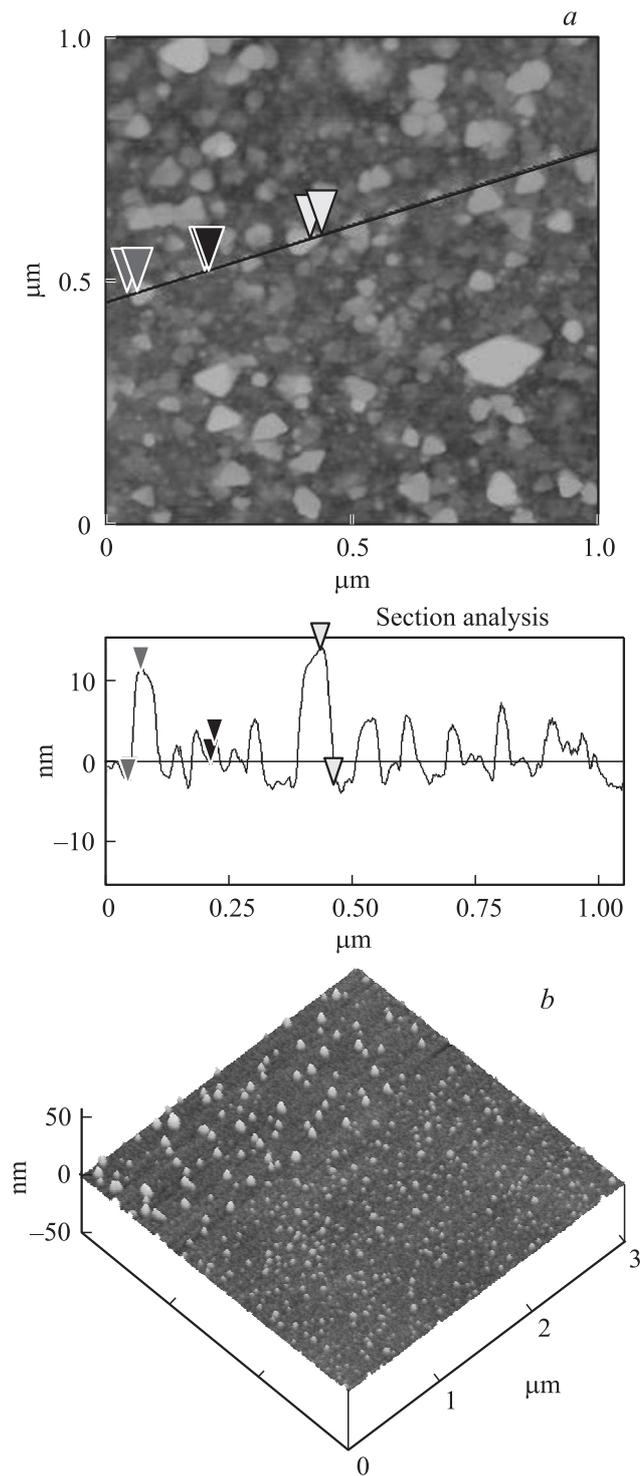


Рис. 8. АСМ-изображения поверхности наноструктуры Ni–C, сформированной на окисленной поверхности (0001) GaSe в течение 10 (a) и 2 min (b).

рис. 6, b морфологию. Морфология композитных наноструктур Ni–C, выращенных на окисленной (рис. 8) и неокисленной (рис. 2, b) поверхностях GaSe, различна. На окисленной поверхности (0001) GaSe наблюдается рост островков Ni с ярко выраженной кристаллической

огранкой. Островки, выращенные путем осаждения материала Ni–C в течение 10 min, различаются по размерам и имеют разную равновесную форму (рис. 8, a). Островки с малым объемом имеют форму трехгранной пирамиды с ориентацией (111) в плоскости подложки, а образцы с большим объемом — сложную форму усеченной пирамиды. Равновесная форма 3D-островков, сформированных по механизмам Вольмера–Вебера и Странски–Крастанова, зависит от величины рассогласования постоянных кристаллических решеток осаждаемого материала и подложки. Она определяется как термодинамическими факторами (соотношениями между свободными энергиями единицы поверхности кристаллических граней островков и подложки), так и кинетическими процессами, протекающими на поверхности подложки [39,40]. Например, равновесная форма островков SiGe, выращенных по механизму Странски–Крастанова на атомарно-тонком смачивающем слое на подложке Si(001), зависит от размера островков и изменяется в процессе их роста от пирамидальной для образцов с малым объемом до сложной (усеченной пирамиды), которую имеют крупные островки [39]. Такая эволюция формы связана с высокой поверхностной диффузией материала на поверхности подложки и процессами оствальдовского созревания островков.

При выращивании композитных наноструктур Ni–C методом высокоэнергетического ионного осаждения из паровой фазы на поверхности окисла SiO₂ наблюдался распад метастабильных кластеров Ni₃C [34]. При этом формировалась композитная вертикальная наноструктура. Она состояла из слоев мультиграфена и наночастиц Ni, расположенных на поверхности этих слоев. Можно предположить, что на окисленной поверхности (0001)GaSe формируются наноструктуры такого типа. Поверхность окисла Ga₂O₃ характеризуется большой концентрацией оборванных связей (вакансий кислорода). При осаждении наноразмерных капель карбида Ni₃C на эту поверхность может происходить их распад на атомы никеля и углерода. Морфологию, показанную на рис. 8, имеют эпитаксиальные наноструктуры Ni, выращенные на поверхностях графена и мультиграфена [41–43]. Для этих наноструктур величина рассогласования кристаллических решеток между Ni (111) ($a_{Ni(111)} = 2.49 \text{ \AA}$) и слоем графита ($a_{gr} = 2.47 \text{ \AA}$) менее 1% [3]. Рост металлических наноструктур на ВдВ-поверхности происходит по механизму Вольмера–Вебера [8]. Рост наноструктур Ni на поверхности графена по этому механизму обусловлен тем, что значение удельной поверхностной энергии для Ni (111) ($2.02 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) значительно больше, чем для графена ($0.1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$). На АСМ-изображениях этих наноструктур всегда наблюдается азимутальная разориентация островков Ni относительно друг друга в плоскости (111). Повышенной латеральной плотности островков Ni, выращенных на поверхности мультиграфена, вдоль границы между отдельными слоями графена не наблюдается [41–43]. Равновесная форма этих островков может иметь вид трехгранной пирамиды и усеченной

пирамиды [43]. Это обусловлено высокой скоростью поверхностной диффузии атомов Ni на поверхности графита. В этих условиях рост металлических островков в основном происходит путем присоединения атомов металла к их краям [8]. Этот механизм роста и малое рассогласование кристаллических решеток обуславливают плоскую форму и малое значение aspect ratio (отношения высоты островков к их латеральному размеру) этих островков [43]. На АСМ-изображении поверхности наноструктуры Ni–C (рис. 8, *b*), сформированной на начальных стадиях роста (когда процессы оствальдовского созревания островков не проявляются), наблюдаются два участка с различной морфологией. Выращенные на этих участках поверхности подложки островки имеют разный объем и равновесную форму, а их массивы различаются по латеральной плотности. Известно, что равновесная форма островков и латеральная плотность массивов островков определяются величиной работы их адгезии на поверхности подложки. Эта величина зависит от количества слоев мультиграфена, на поверхности которого происходит эпитаксиальный рост островков Ni [41]. Показанную на рис. 8, *b* морфологию имеют Ni-наноструктуры, выращенные в области границы между отдельными слоями мультиграфена [41].

На основе разработанной технологии были сформированы гибридные МОП-структуры (структуры металл-оксид-полупроводник), которые содержат встроенные в широкозонный оксид Ga₂O₃ магнитные наночастицы Ni@C (рис. 9). Они состоят из гетероперехода *n*-Ga₂O₃/*p*-GaSe, спинового фильтра и ферромагнитного Ni-контакта [15]. Толщина прослоек окисла между наночастицами, а также между наночастицами и спиновым фильтром не превышает 1.5 нм. Предполагается, что в качестве спинового фильтра может служить тонкий δ -слой *n*⁺-Ga₂O₃ с высокой концентрацией электронов, сформированный на поверхности *n*-Ga₂O₃ [15,44], или осажденный на поверхность Ga₂O₃ нанокompозитный

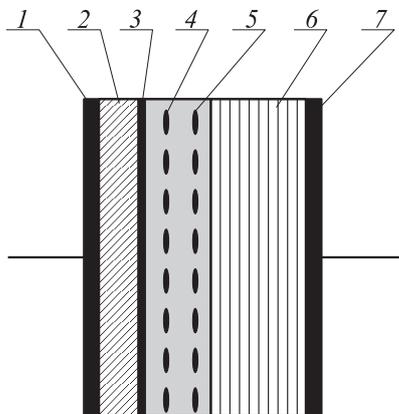


Рис. 9. Схема гибридной структуры. 1 — слой Au (толщина ~ 20 нм), 2 — слой Ni (толщина ~ 50 нм), 3 — слой нанокompозита (Ni–C) (толщина ~ 3–5 нм), 4 — наночастицы Ni@C, 5 — оксид Ga₂O₃, 6 — слоистый кристалл GaSe (толщина ~ 0.3 мм), 7 — слой In (толщина ~ 500 нм).

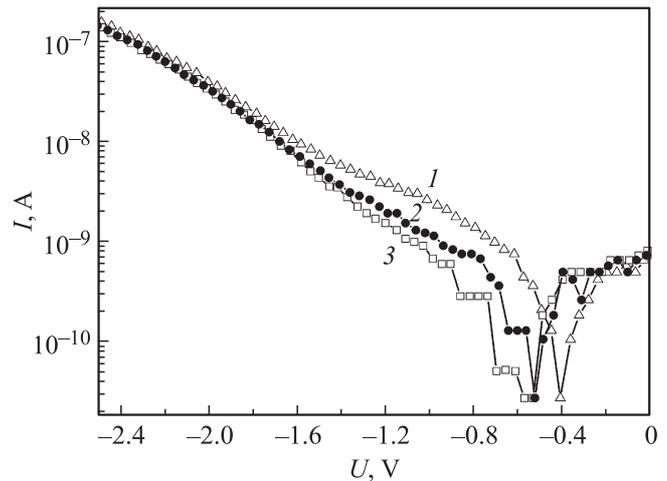


Рис. 10. Вольт-амперные характеристики гибридной структуры с встроенными в оксид Ga₂O₃ наночастицами Ni@C, измеренные при разных температурах. *T*, К: 1 — 274, 2 — 263, 3 — 252.

слой Ni–C [3]. Площадь исследуемой структуры составляет ~ 10⁻² см².

При прикладывании положительного постоянного напряжения к Ni-контакту („–“ полярность на ВАХ, рис. 10) в структуре происходит туннельный перенос электронов через наночастицы Ni@C и спиновый фильтр в ферромагнитный Ni-контакт [15]. Этот режим соответствует экстракции спинов из *n*-Ga₂O₃, когда спин-поляризованные ($\sigma = \downarrow$) электроны туннелируют из полупроводника с *n*-типом проводимости через спин-селективный барьер в ферромагнитный металл, а электроны с противоположным направлением спина ($\sigma = \uparrow$) аккумулируются в *n*-Ga₂O₃ вблизи этого барьера [15,44]. На ВАХ этой структуры наблюдаются линейные участки в виде ступенек (staircases), которые характерны для эффекта кулоновской блокады. При повышении температуры они становятся неразличимыми. Транспорт электронов в исследуемых структурах происходит с участием наночастиц, размер которых в направлении протекания тока составляет величину порядка нескольких нанометров. Поэтому квантово-размерный эффект в них проявляется при повышении температуры вплоть до *T* = 273 К.

4. Заключение

Морфология и химический состав наноструктур никеля, углерода и нанокompозитного материала Ni–C, выращенных методом испарения материалов электронным пучком из жидкого ионного источника в электрическом поле в вакууме, определяются технологическими параметрами режимов выращивания, составом осаждаемого материала и состоянием поверхности слоистой подложки (0001) GaSe.

При осаждении наноразмерных капель Ni на неокисленную ВдВ-поверхность (0001) GaSe имеет место деформационное и химическое взаимодействие между осаждаемым материалом и подложкой. Это приводит к разрушению поверхности подложки и формированию неоднородной гетерограницы в гибридных наноструктурах.

Показано, что при определенных технологических режимах осаждения нанокompозитного материала Ni–C на неокисленной ВдВ-поверхности (0001) GaSe можно вырастить плотные однородные массивы наночастиц Ni@C и тонкие (с толщиной порядка нескольких нанометров) углеродные слои.

Исследована морфология наноструктур, сформированных путем окисления поверхности (0001) GaSe с расположенными на ней наночастицами Ni@C при облучении этой поверхности оптическим УФ-излучением.

Установлено, что при осаждении нанокompозитного материала Ni–C на окисленную ВдВ-поверхность (0001) GaSe происходит распад кластеров Ni₃C и наблюдается рост ограниченных островков Ni на поверхности углеродного слоя.

На ВдВ-поверхности (0001) GaSe выращены вертикальные гибридные МОП-структуры, которые содержат встроенные в широкозонный оксид Ga₂O₃ наночастицы Ni@C. Особенности, наблюдаемые на ВАХ этих структур, связываются с проявлением эффектов кулоновской блокады проводимости и спиновой аккумуляции при транспорте спин-поляризованных электронов в этих структурах.

Список литературы

- [1] А. Ферт. УФН **178**, 1336 (2008).
- [2] N. Tombros, C. Jozsa, M. Popincius, H.T. Jonkman, B.J. van Wees. Nature **448**, 571 (2007).
- [3] V.M. Karpan, P.A. Khomyakov, A.A. Starikov, G. Giovannetti, M. Zwierzycki, M. Talanana, G. Brocks, J. Van Den Brink, P.J. Kelly. Phys. Rev. B **78**, 195 419 (2008).
- [4] A.K. Geim, I.V. Grigorieva. Nature **499**, 419 (2013).
- [5] K.C. Hwang. J. Phys. D **43**, 374001 (2010).
- [6] R. Fleet, H. Kobayashi, Y. Ohno, J.-Y. Kim, C.H.W. Barnes, A. Hirohata. J. Appl. Phys. **109**, 07C504 (2011).
- [7] A. Koma, K. Yoshimura. Surf. Sci. **174**, 556 (1986).
- [8] W. Jaegermann, A. Klein, C. Pettenkofer. In: Electron spectroscopies applied to low-dimensional materials / Eds H.P. Hughes, H.I. Stamberg. Kluwer, Dordrecht (2002). P. 317.
- [9] A. Koma. Prog. Cryst. Growth Charact. **30**, 129 (1995).
- [10] A. Klein, O. Lang, R. Schlaf, C. Pettenkofer, W. Jaegermann. Phys. Rev. Lett. **80**, 361 (1998).
- [11] А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Крайков. УФН **181**, 233 (2011).
- [12] Г.Г. Сихарулидзе. ЖТФ **67**, 82 (1997).
- [13] М.В. Горохов, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин, А.В. Анкудинов, А.А. Ситникова, С.А. Гуревич. ЖТФ **82**, 135 (2012).
- [14] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, Е.И. Слынько, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин. Письма в ЖТФ **33**, 80 (2007).
- [15] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, В.В. Нетяга, З.Р. Кудринский, О.С. Литвин. ФТП **46**, 356 (2012).
- [16] S. Amini, J. Garay, G. Liu, A.A. Balandin, R. Abbaschian. J. Appl. Phys. **108**, 094 321 (2010).
- [17] K.H. Bennemann. J. Phys.: Cond. Matter **23**, 073 202 (2011).
- [18] Т.Л. Макарова. ФТП **38**, 641 (2004).
- [19] А.И. Дмитриев, В.В. Вишняк, Г.В. Лашкарев, В.Л. Карбовский, З.Д. Ковалюк, А.П. Бахтинов. ФТТ **53**, 579 (2011).
- [20] С.И. Драпак, С.В. Гаврилук, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин. ФТП **42**, 423 (2008).
- [21] A. Baraldi. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 093 001 (2008).
- [22] H. Iwakuro, C. Tatsuyama, S. Ichimura. Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 94 (1982).
- [23] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, О.С. Литвин. ФТП **44**, 180 (2010).
- [24] М.В. Горохов, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин, С.А. Гуревич. ЖТФ **78**, 46 (2008).
- [25] I.T. McGovern, J.F. McGilp, G.J. Hughes, A. McKinley, R.H. Williams, D. Norman. Vacuum **33**, 607 (1983).
- [26] M. Eddrief, Y. Wang, V.H. Etgens, D.H. Mosca, J.-L. Maurice, J.M. George, A. Fert, S. Bourgoignou. Phys. Rev. B **63**, 094 428 (2001).
- [27] Gy.J. Kovacs, I. Bertoti, G. Radnoczi. Thin Solid Films **516**, 7942 (2008).
- [28] T. Ujvari, A. Toth, Gy.J. Kovacs, G. Safran, O. Geszti, G. Radnoczi, I. Bertoti. Surf. Interface Anal. **36**, 760 (2004).
- [29] G. Abrasonis, A.C. Scheinost, S. Zhou, R. Torres, R. Gago, I. Jimenez, K. Kuepper, K. Potzger, M. Krause, A. Kolitsch, W. Moller, S. Bartkowski, M. Neumann, R.R. Garcev. J. Phys. Chem. C **112**, 12 628 (2008).
- [30] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.St.C. Smart, N.S. McIntyre. Surf. Sci. **600**, 1771 (2006).
- [31] O. Mamezaki, H. Adachi, S. Tomita, M. Fujii, S. Hayashi. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 6680 (2000).
- [32] J. Tamayo, R. Garcia. Appl. Phys. Lett. **73**, 2926 (1998).
- [33] A. Mechler, J. Kokavecz, P. Heszler, R. Lal. Appl. Phys. Lett. **82**, 3740 (2003).
- [34] G. Abrasonis, T.W.H. Oates, Gy.J. Kovacs, J. Grenzer, P.O.A. Persson, K.-H.H. Heinig, A. Martinavicius, N. Jeutter, C. Baecht, M. Tucker, M.M.M. Bilek, W. Moller. J. Appl. Phys. **108**, 043 503 (2010).
- [35] F. Banhart, J.-C. Charlier, P.M. Ajayan. Phys. Rev. Lett. **84**, 686 (2000).
- [36] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, S.-S. Pei. Appl. Phys. Lett. **93**, 113 103 (2008).
- [37] S. Kinge, M. Crego-Calama, D. Reinhoudt. Chem. Phys. Chem. **9**, 20 (2008).
- [38] А.П. Бахтинов, В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринский, О.С. Литвин, А.Д. Шевченко. ФТТ **55**, 1063 (2013).
- [39] A. Rastelli, M. Stoffel, J. Tersoff, G.S. Kar, O.G. Smidt. Phys. Rev. Lett. **95**, 026 103 (2005).
- [40] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, В.И. Иванов, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин. ФТТ **55**, 163 (2013).
- [41] J. Lahiri, T.S. Miller, A.J. Ross, L. Adamska, I.I. Oleynik, M. Batzill. New J. Phys. **13**, 025 001 (2011).
- [42] J. Lahiri, M. Batzill. Appl. Phys. Lett. **97**, 023 102 (2010).
- [43] M. Sicot, P. Leicht, A. Zusan, S. Bouvron, O. Zander, M. Weser, Yu.S. Dedkov, K. Horn, M. Fonin. ACS Nano **6**, 151 (2012).
- [44] A.M. Bratkovsky. Rep. Progr. Phys. **71**, 026 502 (2008).