

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACSnumbers: 68.37.Ps, 68.55.J-, 71.20.Tx, 72.40.+w, 73.40.Mr, 81.05.Zx, 81.16.Dn, 85.30.Tv

Хемічний склад і морфологія поверхні йонотронних наноструктур, сформованих на основі 2D-шаруватих кристалів InSe і йонної солі RbNO₃

А. П. Бахтінов, В. М. Водоп'янов, В. І. Іванов, В. Л. Карбівський*,
З. Д. Ковалюк, В. В. Нетяга, О. С. Литвин**,**

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Чернівецьке відділення,*

*вул. Вільде, 5,
58001 Чернівці, Україна*

**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

***Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41,
03028 Київ, Україна*

****Київський університет ім. Бориса Грінченка,
вул. Бульварно-Кудрявська, 18/2,
04053 Київ, Україна*

Corresponding author: Volodymyr Igorovych Ivanov
E-mail: volodya.iv80@gmail.com

*I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
Chernivtsi Branch,*

5 Vilde Str., UA-58001 Chernivtsi, Ukraine

**G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

***V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine,
41 Nauky Ave., UA-03028 Kyiv, Ukraine*

****Borys Grinchenko Kyiv University,
18/2 Bulvarno-Kudriavska Str., 04053 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: A. P. Bakhtinov, V. M. Vodopyanov, V. I. Ivanov,
V. L. Karbivskiy, Z. D. Kovalyuk, V. V. Netyaga, and O. S. Lytvyn, Chemical
Composition and Morphology of a Surface of Ionotron Nanostructures Fabricated on
the Base of 2D Layered Crystals of InSe and Ionic RbNO₃ Salt, *Metallofiz. Noveishie
Tekhnol.*, **39**, No. 11: 1573–1587 (2017) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.11.1573.

Показано, що об'ємні вертикальні йонотронні структури можуть бути сформовані шляхом втілення розтопу йонної солі RbNO_3 між шарами (0001) кристалу InSe . Методами рентгенівської електронної спектроскопії і атомно-силової мікроскопії досліджено хемічний склад і морфологію цих структур. Встановлено, що вони складаються з ультратонких 2D-шарів InSe , яких розділено шарами твердого нанокompозитного електроліту «йонна сіль– In_2O_3 ». В процесі самоорганізації таких структур при температурах розтопу, які перевищують температуру розпаду RbNO_3 на нітриди та нітрати, окиснюються гетеромежі «йонна сіль– InSe » і формуються наноструктури матеріалу з високою йонною провідністю. Вони мають форму нанорозмірних кілець і характеризуються високою латеральною густиною $\sim 10^9\text{--}10^{10}\text{ см}^{-2}$. Встановлено, що ці наноструктури ростуть у площинах (0001) InSe , які розташовані періодично на віддалі порядку десятків нанометрів вздовж кристалографічної осі C шаруватого кристалу.

Ключові слова: InSe , RbNO_3 , 2D-шари, йонотронні структури, йонотронні нанокompозитні матеріали.

As shown, the bulk vertical ionotronic nanostructures can be fabricated by using introduction of the ionic RbNO_3 salt melt between the (0001) layers of InSe crystal. The chemical composition and morphology of these structures are investigated by x-ray electron spectroscopy and atomic force microscopy. As determined, they consist of the ultrathin 2D InSe layers separated by solid layers of 'ion salt– In_2O_3 ' electrolyte. During the self-organization process of such structures at temperatures of the melt, which exceed the temperature of the RbNO_3 decomposition onto nitrides and nitrates, the 'ion salt– InSe ' heteroboundaries are oxidized, and nanostructures with high ionic conductivity are formed. They have the form of nanosize rings and are characterized by high lateral density $\sim 10^9\text{--}10^{10}\text{ cm}^{-2}$. As established, these nanostructures are grown in the (0001) InSe planes, which are arranged periodically at a distance of about tens nm along the crystallographic axis C .

Key words: InSe , RbNO_3 , 2D layers, ionotronic structures, ionotronic nanocomposite materials.

Показано, что объёмные вертикальные ионотронные структуры могут быть сформированы путём внедрения расплава ионной соли RbNO_3 между слоями (0001) кристалла InSe . Методами рентгеновской электронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследованы химический состав и морфология таких структур. Установлено, что они состоят из ультратонких 2D-слоёв InSe , которые разделены слоями твёрдого нанокompозитного электролита «ионная соль– In_2O_3 ». В процессе самоорганизации этих структур при температурах расплава, превышающих температуру разложения RbNO_3 на нитриды и нитраты, происходит окисление гетерограниц «ионная соль– InSe » и формирование наноструктур материала с высокой ионной проводимостью. Они имеют форму наноразмерных колец и характеризуются высокой латеральной плотностью $\sim 10^9\text{--}10^{10}\text{ см}^{-2}$. Установлено, что такие наноструктуры растут в плоскостях (0001) InSe , которые размещаются периодически на расстоянии порядка десятков нанометров вдоль кристаллографической оси C слоистого кристалла.

Ключевые слова: InSe, RbNO₃, 2D-слои, ионотронные структуры, ионотронные нанокompозитные материалы.

(Отримано 7 жовтня 2017 р.)

1. ВСТУП

На основі тонких шарів кристалів з двовимірною (2D) провідністю та шаруватою кристалічною структурою (графіт, дихалькогеніди перехідних металів MoS₂, WS₂, MoSe₂, WSe₂, сполуки A³B⁶, h-BN та ін.) за допомогою інноваційних нанотехнологій створено нові матеріали і різноманітні пристрої: польові нанотранзистори, конденсатори і джерела живлення, оптоелектронні, спінтронні та йонотронні структури [1–3].

Селенід індію є одним з найбільш перспективних 2D-матеріалів [4]. Структурно досконалі 2D-кристали InSe характеризуються більш високими значеннями рухливості електронів ($> 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$) в порівнянні з іншими 2D-матеріалами. Він також більш стійкий відносно впливу оточуючого середовища (молекул O₂, H₂O) [5–7]. На основі цього матеріалу створено ван-дер-Ваальсові гетероструктури з високою якістю гетеромереж: фотодетектори «графен–InSe» [8], випромінювачі «*n*-InSe–*p*-InSe», «*n*-InSe–*p*-GaSe» [9] з високими експлуатаційними параметрами, фототранзистори [4].

Власний оксид зазвичай формується на нанометровому масштабі на рівні на дефектних Ван-дер-Ваальсових поверхнях напівпровідників InSe і GaSe при контакті з зовнішньою атмосферою при кімнатних температурах внаслідок адсорбції молекул води і Оксигену з участю вакансій Селену [6, 10, 11]. Шари оксиду, які мають товщину порядку декількох нанометрів, з контрольованими хімічним складом, морфологією і кристалічною структурою можна виростити на цих поверхнях шляхом температурного окиснення 2D- і 3D-матеріалів A³B⁶ при підвищених температурах (порядку сотень °C) в атмосфері, яка містить кисень [12,13], а також шляхом фотостимульованого окиснення при нагріві зразків у цій атмосфері [7, 14, 15]. Це відкриває можливість для створення структур типу «метал–окисел–2D-напівпровідник A³B⁶» (МОН). За допомогою технології контрольованого окиснення на основі 2D-InSe були вирощені гетеропереходи *p*-InSe/*n*-In₂O₃ [7].

Тонкі шари напівпровідникових 2D-матеріалів і оксидів металів в комбінації з нанорозмірними електролітами є базовими елементами йонотронних структур [1, 3]. Електронна провідність в напівпровідниковому шарі таких структур залежить від руху йонів (аніонів і катіонів) електроліту, на який можна впливати прикладанням невисокої (порядку декількох В) постійної зовнішньої напруги.

Прикладом такої структури може бути польовий транзистор — МДН-структура («метал–діелектрик–напівпровідник»), у якій в ролі діелектричного шару використовується твердий електроліт. При прикладанні до цієї структури невеликої постійної напруги можна шляхом «електростатичного легування» створити високу концентрацію електронів на гетеромежі «електроліт–2D-напівпровідник» (наприклад, $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в шарах оксиду InO_x [16]). Висока густина електронів виникає при цьому внаслідок електростатичної взаємодії між йонами в електроліті та індукованими зарядами в 2D-шарі напівпровідника.

Електричний подвійний шар, сформований електронами і йонами, може мати товщину порядку 0,5 нм. Цим забезпечуються висока питома ємність ($\sim 10^3 \text{ мкФ/см}^2$) і висока напруженість електричного поля ($\sim 10^7 \text{ В/см}$) на нанорозмірних ділянках гетеромежі йонотронних структур [17]. З новими властивостями йонотронних матеріалів пов'язана перспектива їх використання в фотоперетворювачах, лазерних, спінтронних і п'єзоелектричних структурах [1, 3].

Дослідження технології формування і властивостей йонотронних структур проводилося в основному для зразків, виготовлених на основі 2D-шарів дихалькогенідів перехідних металів V і VI груп і твердих полімерних електролітів [1, 3]. Йонотронні структури на основі шаруватих кристалів GaSe, InSe та йонних солей MeNO_3 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$) можуть бути також виготовлені шляхом втілення розтопів йонних солей у Ван-дер-Ваальсів простір між шарами кристалів [18–22].

Ці вертикальні структури можна розглядати як йонотронні структури «2D-напівпровідник–йонна сіль». Вони складаються з шаруватої матриці, в якій наноструктури йонної солі періодично розташовані на відстані порядку десятків нанометрів одна відносно іншої вздовж осі симетрії C шаруватого кристалу.

Хемічний склад і морфологія поверхні шарів таких структур потребують детального вивчення. При цьому обов'язково необхідно враховувати стан гетеромеж між шаруватим напівпровідником і електролітом, вздовж яких здійснюється йонний транспорт. Вони можуть змінюватися внаслідок різної хемічної та деформаційної взаємодії [22, 23] між цими матеріалами при різних температурних режимах формування структур [21].

Максимальна йонна провідність спостерігалася у йонотронних структурах, сформованих втіленням розтопу йонної солі RbNO_3 між шарами GaSe, при змочуванні нанорозмірного оксиду Ga_2O на поверхні (0001) цих кристалів [21]. Хемічний склад і морфологія поверхні шарів кристалів InSe після втілення в них RbNO_3 досліджено недостатньо. В даній роботі представлено результати таких досліджень, проведених методами атомно-силової мікроскопії (AFM) і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS).

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Виготовлення нанокompatитних йонотронних структур проводилося за технологією [21, 22]. Розтоплена йонна сіль RbNO_3 втілювалася між шарами кристалів InSe при температурах 360°C і 412°C , час експозиції складав 12 хвилин. Значення температури вибиралися з врахуванням можливості перебігу процесу окиснення поверхнь шарів кристалу при їх взаємодії з розтопленою йонною сіллю. Відомо, що окиснення може здійснюватися як за участю розчиненого в йонних солях Оксигену, так і при термічному розкладанні солей [24]. Термічне розкладання розтопу RbNO_3 на нітрити і нітрати має місце при нормальних умовах за температур $> 380^\circ\text{C}$ [25]. Цей процес перебігає згідно з хемічною реакцією $\text{RbNO}_3 = 2\text{RbNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$ і супроводжується бурним виділенням молекулярного Оксигену. Бінарний йонний нанокompatит $\text{RbNO}_3\text{-RbNO}_2$, який формується при цьому, має значну йонну провідність [26]. В нанокompatитних структурах «шаруватий напівпровідник-йонна сіль» вона спостерігається навіть при зменшенні розмірів нанокристалів йонної солі до величини порядку ширини Ван-дер-Ваальсової щілини (0,35 нм) [21].

Дослідження морфології поверхні зразків нанокompatитних матеріалів здійснювалось за допомогою атомного силового мікроскопу (АСМ) Nanoscope IIIa DimensionTM 3000 (Digital Instruments). Вимірювання проводилися після вироцування зразків за кімнатних умов на повітрі (*ex situ*) в режимі періодичного контакту (Tapping modeTM). Відомо, що йонна сіль RbNO_3 добре розчиняється у воді. Тому для проведення досліджень використовувалися поверхні нанокompatитних матеріалів, які одержувалися як після сколювання кристалів після втілення йонної солі вздовж площин (0001), так і після промивання цих поверхнь в дистильованій воді [21]. Перед вимірюваннями проводилося просушування зразків у вакуумі за температури $\cong 60^\circ\text{C}$ впродовж 6 годин.

Для дослідження хемічного складу поверхні (0001) InSe перед втіленням розтопу йонної солі між шарами і після проведення цього процесу використовували методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS), яку раніше ефективно застосовували при дослідженні поверхні поділу між InSe і твердим електролітом $\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Li}_2\text{O-}y\text{Li}_2\text{SO}_4$ у твердотільних мікробатареях [23]. Вимірювання XPS-спектрів проводилось у високому вакуумі $\cong 10^{-7}$ Па з використанням вимірювального обладнання JSPM-4610. В якості джерела збудження використовувалось AlK_α -випромінення. Напруга прискорення електронів складала $\cong 10$ кВ, струм — $\cong 15$ мА. Роздільна здатність аналізатора енергії була не гірше ніж $\cong 0,1$ еВ. XPS-спектри були калібровані відносно положення лінії Карбону C1s (3) ($\cong 284,6$ еВ).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. XPS-дослідження йонотронних структур InSe–RbNO₃

Хемічний стан елементів на Ван-дер-Ваальсових поверхнях (0001)InSe визначався за кімнатної температури перед втіленням розтопу йонної солі RbNO₃ між шарами кристалів і після проведення цього процесу за температур 360°C і 412°C. Ідентифікація хемічного складу проводилася шляхом аналізу фотоелектронних ліній In3*d*, Se3*d*, O1*s*, Rb3*d*. В результаті аналізу встановлено, що хемічний склад поверхні (0001) шарів InSe не змінюється, якщо процес втілення йонної солі в міжшарові порожнини кристалу проводився за температури 360°C, яка менша температури розкладання розтопу RbNO₃. В спектрах O1*s* цих структур не спостерігається слідів Оксигену (рис. 1, *a*, крива 1), що підтверджує висновки роботи [6] про інертність поверхні (0001) бездефектних кристалів InSe по відношенню до окиснення.

На фотоелектронних спектрах максимуми ліній In3*d*_{5/2} і In3*d*_{3/2} для сколів (0001) кристалів InSe і поверхонь (0001) йонотронних структур, сформованих при 360°C, знаходяться при однакових значеннях енергії $\cong 444,5 \pm 0,1$ еВ і $\cong 452,1 \pm 0,1$ еВ відповідно (рис. 1, *б*, крива 1). Це відноситься також до положення максимуму лінії Se3*d*_{5/2}, який розташований при $54,1 \pm 0,1$ еВ (рис. 1, *в*, крива 1). Значення енергії для цих зразків відповідають літературним даним для кристалів InSe [7, 23, 27]. Це означає, що при формуванні йонотронних структур при заданих технологічних режимах хемічний склад поверхонь не змінюється. Відсутність лінії Rb3*d* в фотоелектронних спектрах сформованих при 360°C йонотронних структур після їх відмивання в дистильованій воді (рис. 1, *г*, крива 1) пов'язана з поганим змочуванням розтопами йонних солей чистих поверхонь (0001) кристалів з молекулярним типом зв'язку [21].

В спектрах In3*d* йонотронних наноструктур, сформованих при 412°C, спостерігається зсув ліній In3*d*_{5/2} і In3*d*_{3/2} на 0,1–0,2 еВ в сторону більших енергій (рис. 1, *б*, крива 2), що свідчить про формування на цій поверхні оксиду In₂O₃ [7, 23, 27, 28]. На користь цього свідчить також поява в фотоелектронних спектрах йонотронних структур лінії O1*s* (рис. 1, *а*, крива 2), яка має характерну для In₂O₃ форму широкого «плеча» в діапазоні енергій від $\cong 530 \pm 0,1$ еВ до $\cong 532,1 \pm 0,1$ еВ [27, 28]. Такий хемічний склад оксиду спостерігався також при дослідженнях окиснених поверхонь дефектних кристалів InSe методом тунельної спектроскопії [10]. При втіленні рідкої солі між шарами кристалу, залежно від обраної технології (в вакуумі, в замкнутому об'ємі, при опроміненні світлом) за температур > 300°C може відбуватися розрив хемічних зв'язків між атомами Селену та Індію, а також спостерігатися перебіг хемічних реак-

цій з участю йонів In на поверхнях шарів InSe. Оскільки процеси дифузії хемічних елементів вздовж осі *C* шаруватих кристалів обмежені наявністю Ван-дер-Ваальсових щілин, то процеси окиснення в них при втіленні йонної солі за певних технологічних умов охоплюють тільки окремі шари, які мають товщину порядку $c/3 = 8,32 \text{ \AA}$ (для γ -політипу InSe).

В фотоелектронному спектрі $\text{Se}3d_{5/2}$ (рис. 1, *в*, крива 2) не спостерігається лінія при енергії зв'язку $\cong 59 \text{ eV}$, яка відповідає зв'язкам $\text{Se}-\text{O}$ [28, 29]. При термічному окисненні шаруватих кристалів A^3B^6 Селен і його окисли, які мають високий парціяльний тиск парів, легко випаровуються за температур $> 200^\circ\text{C}$. На поверхні (0001) цих

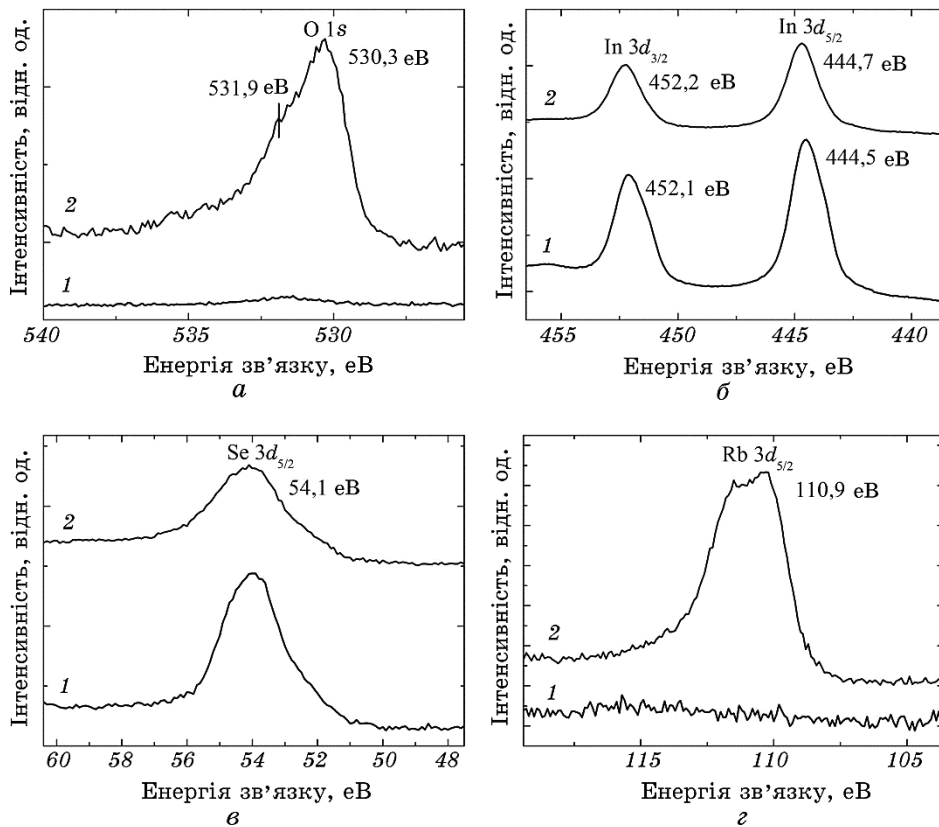


Рис. 1. Фотоелектронні лінії O1s (*а*), In3d (*б*), Se3d (*в*), Rb3d (*г*) в XPS-спектрі для йонотронних структур, сформованих за різних температур втілення йонної солі між шарами кристалів InSe: 1 — 360°C , 2 — 412°C .

Fig. 1. Photovoltaic lines of O1s (*a*), In3d (*b*), Se3d (*c*), Rb3d (*d*) in the XPS spectrum for ionotronic structures formed at different temperatures of insertion of an ionic salt between layers of InSe crystals: 1 — 360°C , 2 — 412°C .

кристалів залишаються окисли металу [11, 14]. Для йонотронних наноструктур, сформованих при температурах, вищих за температуру термічного розпаду йонної солі RbNO_3 , спостерігається лінія $\text{Rb}3d$ (рис. 1, *з*, крива 2). Відомо, що RbNO_3 і RbNO_2 , характеризуються значеннями питомої поверхневої енергії $\gamma \cong 100\text{--}300 \text{ ерг}\cdot\text{см}^{-2}$, які менші значень $\gamma \cong 600\text{--}1200 \text{ ерг}\cdot\text{см}^{-2}$ для оксидів металів [30]. Тому розтопи йонних солей добре змочують нанорозмірні зерна оксидів, формуючи при цьому наноконпозиційні тверді електроліти з високою йонною провідністю [21, 25, 26, 33]. Вони мають високі механічні характеристики і не розчиняються у воді. Висота сформованих за температур $\cong 400^\circ\text{C}$ зерен оксиду In_2O_3 не перевищує 10 нм, а середньоквадратичні значення шерсткості для окиснених поверхонь ($\cong 0,63$ нм) перевищують значення для бездефектних Ван-дер-Ваальсових поверхонь (0001) InSe ($\cong 0,053$ нм) [13]. Висока змочувальність шерстких поверхонь оксиду і процеси самодиспергування йонних солей, які спостерігаються при змочуванні нанорозмірних зерен з розмірами < 10 нм [30], відкривають можливість для формування наноконпозиційних твердих електролітів [31] на дефектних гетеромежах йонотронних наноструктур на основі RbNO_3 і оксиду In_2O_3 .

3.2. Морфологія поверхні йонотронних структур

Самоорганізація наноструктур йонної солі на Ван-дер-Ваальсових поверхнях (0001) InSe визначається електростатичною взаємодією між молекулами RbNO_3 і поверхнею напівпровідникового кристалу, а також диполь-дипольною електричною взаємодією між наночастинками йонної солі. Сильна електрична (або магнетна) взаємодія, яка має місце між рідкими зарядженими (або магнетними) нанорозмірними краплями на Ван-дер-Ваальсовій поверхні, приводить до формування кільцевих наноструктур [21, 26]. На АСМ-зображеннях поверхні шарів йонотронних структур, які формувалися за температур $> 380^\circ\text{C}$ (рис. 2, *а*), спостерігаються острівці йонної солі, які формують нанорозмірні кільця. Висота острівців не перевищує ширини Ван-дер-Ваальсової щілини для InSe ($\cong 0,35$ нм), а середній зовнішній діаметер кілець не перевищує $\cong 50$ нм (рис. 2, *б*). Ансамбль нанокілець характеризується високою поверхневою густиною $\cong 10^9\text{--}10^{10} \text{ см}^{-2}$ в площині (0001) шарів кристалу. Схематичне зображення поперечного перерізу таких елементів в площині, перпендикулярній до площини (0001) InSe , показано на рис. 3.

З метою зменшення рекомбінаційних втрат в планарних МОН структурах зазвичай використовують локалізоване в околі поверхні напівпровідника сильне ($\cong 10^3 \text{ В/см}$) внутрішнє електричне поле, яке відтягує фотоносії вглибину напівпровідника у напрямку поте-

нціального бар'єру. Для зменшення послідовного опору і забезпечення високих значень напруженості електричного поля в цих бар'єрних структурах один з їх електричних контактів (фронтальний) роблять в формі кільця [32]. При перевищенні певного значення постійної напруги, прикладеної до цього контакту, може мати місце електричний пробій діелектрика, який призводить до руйнування структури. Для йонотронних структур навіть при перевищенні значень прикладеної постійної напруги вище певного граничного значення (для йонотронних структур, сформованих на основі InSe і GaSe, воно складає $\cong 10$ В [19]) таке незворотнє руйнування не спостерігається [1, 3].

Для вертикальних наноструктур, які розглядаються в даній роботі, перенос електричних носіїв між контактами, які розташовані в площинах (0001) шарів кристалу, має місце вздовж кристалографічної осі C через велику кількість паралельно включених між собою електричних каналів. Вони включають в себе кільцеві наноструктури «йонна сіль– In_2O_3 –InSe» (рис. 2, *a*). З цим можуть бути пов'язані великі значення електричної місткості йонотронних наноструктур з електричним подвійним шаром, сформованих на основі шаруватих кристалів A^3B^6 і йонних солей MeNO_3 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$), які спостерігаються навіть в області високих частот ($\cong 1$ МГц) при прикладанні до них постійної напруги в діапазоні 5–10 В [18, 19, 33].

Подвійний електричний шар виникає в твердотільному наноконкомпозиті «йонна сіль–оксид металу» при прикладанні до наноструктури постійної напруги. Її величина вибирається з певного інтерва-

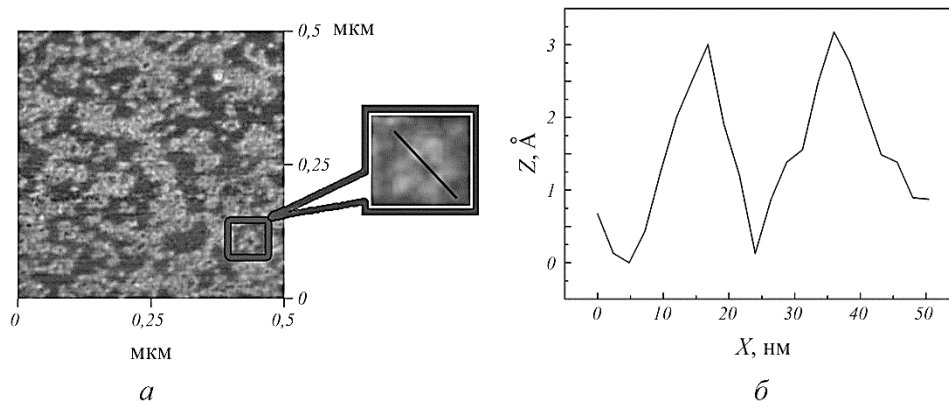


Рис. 2. Топографічне АСМ-зображення поверхні йонотронної структури, сформованої при 412°C (*a*) та розподіл відхилів зонда АСМ за висотою (*б*).

Fig. 2. AFM image of the surface of ionotronic structure formed at 412°C (*a*) and distribution of the AFM probe deviation at height (*b*).

лу напруг («електрохімічного вікна електроліту»), коли не спостерігається розпад електроліту [1, 3]. Для твердотільних нанокомпозитів « $\text{RbNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ » вона складає $\cong 4$ В, як для розтопів нітратів і галогенідів лужних металів, що уможлиблює вважати катіони рубідію основними носіями струму в цих нанокомпозитах [30]. Для йонотронних структур, сформованих на основі дихалькогенідів перехідних металів, внаслідок перерозподілу напруги між напівпровідником, йонною сіллю і металічними контактами, її значення може досягати $\cong 12$ В [1].

Процес втілення йонної солі RbNO_3 між шарами InSe є багатостадійним [22]. В результаті окиснювального втілення азотної кислоти та її солей в шаруваті кристали, залежно від температури і часу, можуть бути сформовані надгратниці, які проявляються в рентгєнівських спектрах [34]. На топографічному АСМ-зображенні бокової (торцевої) поверхні шаруватих йонотронних наноструктур (рис. 4, б) видно, що втілення рідкої фази йонної солі між шарами об'ємних кристалів A^3B^6 , дійсно, проходить періодично вздовж кристалографічної осі C в площинах (0001) , які розташовані перпендикулярно до цієї осі. Включення йонних солей чітко проглядаються у вигляді світлих ліній на АСМ-зображенні цієї ділянки в режимі фазового контрасту (рис. 4, а), який уможлиблює виділити матеріяли з різним хемічним складом і механічними властивостями в гетерофазних системах. При певних технологічних режимах втілення нанорозмірні включення розтоплених йонних солей можуть знаходитися в площинах, розташованих одна відносно іншої вздовж осі C на відстанях порядку десятків нанометрів. Про це свідчить розподіл відхилів зонда АСМ за висотою, зроблений вздовж лінії, розташованої на боковій (торцевій) поверхні структури (рис. 4, б, в). Такий вигляд АСМ зображення пов'язаний з різним змочуванням йонними солями окиснених і неокиснених площин (0001) шаруватого кристалу.

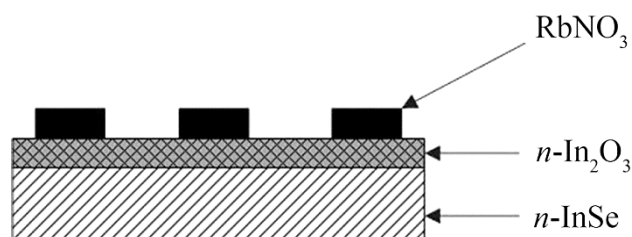


Рис. 3. Схематичне зображення поперечного перерізу елементів кільцевих структур йонної солі в площині, перпендикулярній до площини $(0001)\text{InSe}$.

Fig. 3. Schematic representation of the cross-section of elements of ring structures of the ion salt in a plane perpendicular to the $(0001)\text{InSe}$.

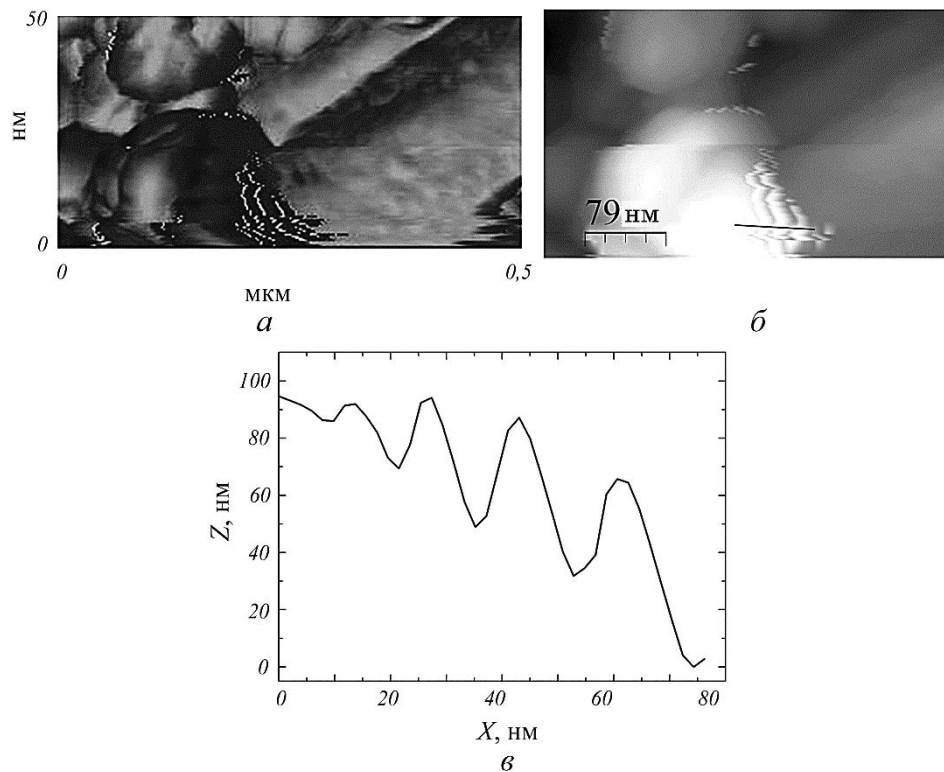


Рис. 4. АСМ-зображення бокової поверхні (торця) йонотронної структури в режимі фазового контрасту (*а, б*) та розподіл відхилів зонда АСМ за висотою вздовж виділеної лінії (*в*).

Fig. 4. AFM image of side surface (face plane) of ionotronic structure in phase contrast mode (*a, b*) and distribution of AFM probe deviation at height along the dedicated line (*c*).

Процес втілення розтопу йонної солі RbNO_3 між шарами InSe приводить до збільшення параметру кристалічної ґратниці c для InSe зі збереженням параметра a незмінним [22]. Розроблена технологія уможливорює одержати шляхом самоорганізації йонотронний нанокompatитний матеріал, який складається з $2D$ -шарів InSe з окисненими (0001) поверхнями, на яких сформовані твердотільні кільцеві наноструктури йонних солей RbNO_3 і RbNO_2 .

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що втіленням розтопу йонної солі RbNO_3 між шарами (0001)InSe кристалу можна сформувати вертикальні йонотронні наноструктури. Вони складаються з $2D$ -шарів InSe, покритих твер-

дим електролітом «йонна сіль– In_2O_3 ». Формування окислу In_2O_3 з високою електронною провідністю на поверхнях шарів InSe відбувається за температур розтопу, які перевищують температуру розпаду RbNO_3 на нітриди і нітрати. На поверхнях окиснених шарів при певних температурних режимах і тривалості процесу втілення розтопленої солі формуються йонні наноструктури, які мають форму нанорозмірних кілець і характеризуються високою латеральною густиною.

Таким чином показано, що використовуючи процеси самоорганізації йонних наноструктур на Ван-дер-Ваальсових поверхнях шаруватих кристалів можна виготовити об'ємні йонотронні наноконструктивні матеріали на основі 2D-шарів напівпровідника InSe і твердого наноконструктивного електроліту «йонна сіль– In_2O_3 ».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Zh. Lin, A. McCreary, N. Briggs, Sh. Subramanian, K. Zhang, Y. Sun, X. Li, N. J. Borys, H. Yuan, S. K. Fullerton-Shirey, A. Chernikov, H. Zhao, S. McDonnell, A. M. Lindenberg, K. Xiao, B. J. LeRoy, M. Drndić, J. C. M. Hwang, J. Park, M. Chhowalla, R. E. Schaak, A. Javey, M. C. Hersam, J. Robinson, and M. Terrones, *2D Materials*, **3**, No. 4: 042001 (2016).
2. S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutierrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, A. F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R. D. Robinson, R. S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M. G. Spencer, M. Terrones, W. Windl, and J. E. Goldberger, *ACS Nano*, **7**, No. 4: 2898 (2013).
3. Y. J. Zhang, M. Yoshida, R. Suzuki, and Y. Iwasa, *2D Materials*, **2**, No. 4: 044004 (2015).
4. D. A. Bandurin, A. V. Tyurnina, G. L. Yu, A. Mishchenko, V. Zolyomi, S. V. Morozov, R. K. Kumar, R. V. Gorbachev, Z. R. Kudrynskyi, S. Pezzini, Z. D. Kovalyuk, U. Zeitler, K. S. Novoselov, A. Patane, L. Eaves, I. V. Grigorieva, V. I. Fal'ko, A. K. Geim, and Y. Cao, *Nat. Nanotech.*, **12**, No. 3: 223 (2017).
5. O. Del Pozo-Zamudio, S. Schwarz, M. Sich, I. A. Akimov, M. Bayer, R. C. Schofield, E. A. Chekhovich, B. J. Robinson, N. D. Kay, O. V. Kolosov, A. I. Dmitriev, G. V. Lashkarev, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov, and A. I. Tartakovskii, *arXiv:1501.02214* (2015).
6. A. Politano, G. Chiarello, R. Samnakay, G. Liu, B. Gurbulak, S. Duman, A. A. Balandin, and D. W. Boukhvalov, *Nanoscale*, **8**, No. 16: 8474 (2016).
7. N. Balacrishnan, Z. R. Kudrynskyi, E. F. Smith, M. W. Fay, O. Makarovskiy, Z. D. Kovalyuk, L. Eaves, P. H. Beton, and A. Patane, *2D Materials*, **4**, No. 2: 025043 (2017).
8. G. W. Mudd, S. A. Svatek, L. Hague, O. Makarovskiy, Z. R. Kudrynskyi, C. J. Mellor, P. H. Beton, L. Eaves, K. S. Novoselov, Z. D. Kovalyuk, E. E. Vdovin, A. J. Marsden, N. R. Wilson, and A. Patane, *Advanced Mater.*, **27**, No. 25: 3760 (2015).
9. N. Balacrishnan, Z. R. Kudrynskyi, M. W. Fay, G. W. Mudd, S. A. Svatek,

- O. Makarovsky, Z. D. Kovalyuk, L. Eaves, P. H. Beton, and A. Patane, *Advanced Optical Materials*, **2**, No. 11: 1064 (2014).
10. A. I. Dmitriev, V. V. Vishnjak, G. V. Lashkarev, V. L. Karbovskiy, Z. D. Kovaljuk, and A. P. Bahtinov, *Phys. Solid State*, **53**, No. 3: 622 (2011).
 11. Z. R. Kudrynskyi, A. P. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, Z. D. Kovalyuk, M. V. Tovarnitskii, and O. S. Lytvyn, *Nanotechnology*, **26**, No. 46: 465601 (2015).
 12. O. A. Balitskii, R. V. Lutsiv, V. P. Savchyn, and J. M. Stakhira, *Mat. Sci. Eng. B*, **56**, No. 1: 5 (1998).
 13. A. P. Bakhtinov, Z. D. Kovalyuk, O. N. Sydor, V. N. Katerinchuk, and O. S. Lytvyn, *Phys. Solid State*, **49**, No. 8: 1572 (2007).
 14. A. P. Bakhtinov, V. M. Vodopyanov, Z. R. Kudrynskyi, M. Z. Kovalyuk, V. V. Netyaga, V. L. Karbivskyy, V. V. Vishniak, and O. S. Lytvyn, *physica status solidi (a)*, **211**, No. 2: 342 (2014).
 15. T. E. Beechham, B. M. Kowalski, M. T. Brumbach, A. E. McDonald, C. D. Spataru, S. W. Howell, T. Ohta, J. A. Pask, and N. G. Kalugin, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, No. 17: 173103 (2015).
 16. R. Misra, M. McCarthy, and A. F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, No. 5: 052905 (2007).
 17. A. V. Andreeva and A. L. Despotuli, *Ionics*, **11**, Nos. 1–2: 152 (2005).
 18. A. P. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, Z. R. Kudrynskyi, and V. V. Netyaga, *Sensor Letters*, **11**, No. 8: 1549 (2013).
 19. A. P. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, Z. D. Kovalyuk, V. V. Netyaga, and Yu. Konoplyanko, *Semiconductors*, **45**, No. 3: 338 (2011).
 20. I. I. Grigorchak, V. V. Netyaga, and Z. D. Kovalyuk, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, No. 12: L191 (1997).
 21. A. P. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, Z. R. Kudrynskyi, Z. D. Kovalyuk, V. V. Netyaga, and O. S. Lytvyn, *Solid State Ionics*, **273**, No. 5: 59 (2015).
 22. З. Р. Кудринський, В. В. Нетяга, *Журнал нано- та електронної фізики*, **5**, No. 3: 03028 (2013).
 23. J. Brojerdi, G. Tyuliev, D. Fargues, M. Eddrief, and M. Balkanski, *Surface and Interface Analysis*, **25**, No. 2: 111 (1997).
 24. Ю. К. Делимарский, *Электрохимия ионных расплавов* (Москва: Металлургия: 1978).
 25. N. F. Uvarov, P. Vanek, Yu. I. Yuzyuk, V. Zelezny, V. Studnicka, B. B. Bokhonov, V. E. Dulepov, and J. Petzelt, *Solid State Ionics*, **90**, Nos. 1–4: 201 (1996).
 26. A. A. Iskakova and N. F. Uvarov, *Solid State Ionics*, **188**, No. 1: 83 (2011).
 27. J. Lauth, F. E. S. Gorris, M. S. Khoshkhoo, T. Chasse, W. Friedrich, V. Lebedeva, A. Meyer, C. Klinke, A. Kornowski, M. Scheele, and H. Weller, *Chem. Mater.*, **28**, No. 6: 1728 (2016).
 28. M. Faur, M. Faur, D. T. Jayne, M. Goradia, and C. Goradia, *Surf. Interface Anal.*, **15**, No. 11: 641 (1990).
 29. C.-H. Ho, C.-H. Lin, Y.-P. Wang, Y.-C. Chen, S.-H. Chen, and Y.-S. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, No. 6: 2269 (2013).
 30. Н. Ф. Уваров, *Ученые химики*, **76**, № 5: 454 (2007).
 31. J. Maier, *Solid State Ionics*, **75**: 139 (1995).
 32. S. M. Sze and G. Gibbons, *Solid-State Electron.*, **9**, No. 9: 831 (1966).
 33. A. P. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, V. V. Netyaga, Z. R. Kudrynskyi, and

- O. S. Lytvyn, *Semiconductors*, **46**, No. 3: 342 (2012).
34. О. В. Некрасов, А. Ю. Завражнов, В. Н. Семенов, Э. А. Долгополова, Е. М. Авербах, А. Т. Фалькенгоф, *Неорганические материалы*, **30**, № 6: 737 (1994).

REFERENCES

1. Zh. Lin, A. McCreary, N. Briggs, Sh. Subramanian, K. Zhang, Y. Sun, X. Li, N. J Borys, H. Yuan, S. K. Fullerton-Shirey, A. Chernikov, H. Zhao, S. McDonnell, A. M. Lindenberg, K. Xiao, B. J. LeRoy, M. Drndić, J. C. M. Hwang, J. Park, M. Chhowalla, R. E. Schaak, A. Javey, M. C. Hersam, J. Robinson, and M. Terrones, *2D Materials*, **3**, No. 4: 042001 (2016).
2. S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutierrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, A. F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R. D. Robinson, R. S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M. G. Spencer, M. Terrones, W. Windl, and J. E. Goldberger, *ACS Nano*, **7**, No. 4: 2898 (2013).
3. Y. J. Zhang, M. Yoshida, R. Suzuki, and Y. Iwasa, *2D Materials*, **2**, No. 4: 044004 (2015).
4. D. A. Bandurin, A. V. Tyurnina, G. L. Yu, A. Mishchenko, V. Zolyomi, S. V. Morozov, R. K. Kumar, R. V. Gorbachev, Z. R. Kudrynskyi, S. Pezzini, Z. D. Kovalyuk, U. Zeitler, K. S. Novoselov, A. Patane, L. Eaves, I. V. Grigorieva, V. I. Fal'ko, A. K. Geim, and Y. Cao, *Nat. Nanotech.*, **12**, No. 3: 223 (2017).
5. O. Del Pozo-Zamudio, S. Schwarz, M. Sich, I. A. Akimov, M. Bayer, R. C. Schofield, E. A. Chekhovich, B. J. Robinson, N. D. Kay, O. V. Kolosov, A. I. Dmitriev, G. V. Lashkarev, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov, and A. I. Tartakovskii, *arXiv:1501.02214* (2015).
6. A. Politano, G. Chiarello, R. Samnakay, G. Liu, B. Gurbulak, S. Duman, A. A. Balandinc, and D. W. Boukhvalov, *Nanoscale*, **8**, No. 16: 8474 (2016).
7. N. Balacrishnan, Z. R. Kudrynskyi, E. F. Smith, M. W. Fay, O. Makarovsky, Z. D. Kovalyuk, L. Eaves, P. H. Beton, and A. Patane, *2D Materials*, **4**, No. 2: 025043 (2017).
8. G. W. Mudd, S. A. Svatek, L. Hague, O. Makarovsky, Z. R. Kudrynskyi, C. J. Mellor, P. H. Beton, L. Eaves, K. S. Novoselov, Z. D. Kovalyuk, E. E. Vdovin, A. J. Marsden, N. R. Wilson, and A. Patane, *Advanced Mater.*, **27**, No. 25: 3760 (2015).
9. N. Balakrishnan, Z. R. Kudrynskyi, M. W. Fay, G. W. Mudd, S. A. Svatek, O. Makarovsky, Z. D. Kovalyuk, L. Eaves, P. H. Beton, and A. Patane, *Advanced Optical Materials*, **2**, No. 11: 1064 (2014).
10. A. I. Dmitriev, V. V. Vishnjak, G. V. Lashkarev, V. L. Karbovskiy, Z. D. Kovaljuk, and A. P. Bahtinov, *Phys. Solid State*, **53**, No. 3: 622 (2011).
11. Z. R. Kudrynskyi, A. P. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, Z. D. Kovalyuk, M. V. Tovarnitskii, and O. S. Lytvyn, *Nanotechnology*, **26**, No. 46: 465601 (2015).
12. O. A. Balitskii, R. V. Lutsiv, V. P. Savchyn, and J. M. Stakhira, *Mat. Sci. Eng. B*, **56**, No. 1: 5 (1998).
13. A. P. Bakhtinov, Z. D. Kovalyuk, O. N. Sydor, V. N. Katerinchuk, and

- O. S. Lytvyn, *Phys. Solid State*, **49**, No. 8: 1572 (2007).
14. A. P. Bakhtinov, V. M. Vodopyanov, Z. R. Kudrynskiy, M. Z. Kovalyuk, V. V. Netyaga, V. L. Karbivskyy, V. V. Vishniak, and O. S. Lytvyn, *physica status solidi (a)*, **211**, No. 2: 342 (2014).
 15. T. E. Beechham, B. M. Kowalski, M. T. Brumbach, A. E. McDonald, C. D. Spataru, S. W. Howell, T. Ohta, J. A. Pask, and N. G. Kalugin, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, No. 17: 173103 (2015).
 16. R. Misra, M. McCarthy, and A. F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, No. 5: 052905 (2007).
 17. A. V. Andreeva and A. L. Despotuli, *Ionics*, **11**, Nos. 1–2: 152 (2005).
 18. A. P. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, Z. R. Kudrynskiy, and V. V. Netyaga, *Sensor Letters*, **11**, No. 8: 1549 (2013).
 19. A. P. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, Z. D. Kovalyuk, V. V. Netyaga, and Yu. Konoplyanko, *Semiconductors*, **45**, No. 3: 338 (2011).
 20. I. I. Grigorchak, V. V. Netyaga, and Z. D. Kovalyuk, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, No. 12: L191 (1997).
 21. A. P. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, Z. R. Kudrynskiy, Z. D. Kovalyuk, V. V. Netyaga, and O. S. Lytvyn, *Solid State Ionics*, **273**, No. 5: 59 (2015).
 22. Z. R. Kudryns'kii and V. V. Netyaga, *Zurnal Nano- ta Elektronnoii Fizyky*, **5**, No. 3: 03028 (2013) (in Ukrainian).
 23. J. Brojerdi, G. Tyuliev, D. Fargues, M. Eddrief, and M. Balkanski, *Surface and Interface Analysis*, **25**, No. 2: 111 (1997).
 24. Yu. K. Delimarskiy, *Elektrokhimiya Ionnykh Rasplavov* (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
 25. N. F. Uvarov, P. Vanek, Yu. I. Yuzyuk, V. Zelezny, V. Studnicka, B. B. Bokhonov, V. E. Dulepov, and J. Petzelt, *Solid State Ionics*, **90**, Nos. 1–4: 201 (1996).
 26. A. A. Iskakova and N. F. Uvarov, *Solid State Ionics*, **188**, No. 1: 83 (2011).
 27. J. Lauth, F. E. S. Gorris, M. S. Khoshkhoo, T. Chasse, W. Friedrich, V. Lebedeva, A. Meyer, C. Klinke, A. Kornowski, M. Scheele, and H. Weller, *Chem. Mater.*, **28**, No. 6: 1728 (2016).
 28. M. Faur, M. Faur, D. T. Jayne, M. Goradia, and C. Goradia, *Surf. Interface Anal.*, **15**, No. 11: 641 (1990).
 29. C.-H. Ho, C.-H. Lin, Y.-P. Wang, Y.-C. Chen, S.-H. Chen, and Y.-S. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, No. 6: 2269 (2013).
 30. N. F. Uvarov, *Uspekhi Khimii*, **76**, No. 5: 454 (2007) (in Russian).
 31. J. Maier, *Solid State Ionics*, **75**: 139 (1995).
 32. S. M. Sze and G. Gibbons, *Solid-State Electron.*, **9**, No. 9: 831 (1966).
 33. A. P. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, V. V. Netyaga, Z. R. Kudrynskiy, and O. S. Lytvyn, *Semiconductors*, **46**, No. 3: 342 (2012).
 34. O. V. Nekrasov, A. Yu. Zavrzhnov, V. N. Semenov, E. A. Dolgopolova, E. M. Averbakh, and A. T. Falkengof, *Neorganicheskie Materialy*, **30**, No. 6: 737 (1994) (in Russian).