

ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПЛІВОК ПРИРОДНОГО ОКСИДУ СЕЛЕНІДУ ІНДІЮ ЗА ДАНИМИ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКТОМЕТРІЇ МОДИФІКОВАНИМ МЕТОДОМ ШЕРРЕРА І МЕТОДОМ ВІЛЬЯМСОНА–ГОЛЛА

С. І. Драпак^{1,2}, С. В. Гаврилюк³, Ю. Б. Халавка², В. Д. Фотій¹, П. М. Фочук², О. І. Федів⁴

¹Конструкторсько-технологічне бюро “Фотон-Кварц”, вул. Головна, 246, м. Чернівці, 58032, Україна,

²Інститут біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету ім. Юрія Федьковича,
вул. Лесі Українки, 25, м. Чернівці, 58012, Україна,

³Інститут прикладної математики та фундаментальних наук

Національного університету “Львівська політехніка”, вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, 79000, Україна,

⁴Буковинський державний медичний університет, пл. Театральна, 2, м. Чернівці, 58000, Україна

(Отримано 08 грудня 2021 р.; в остаточному вигляді — 14 лютого 2022 р.; прийнято до друку — 22 березня 2022 р.;
опубліковано онлайн — 30 травня 2022 р.)

Показано, що умовами окислення кристалів шаруватого селеніду індію за їх довготривалого зберігання на повітрі в нормальних умовах є наявність атомарно гладкої поверхні сколювання (0001), а також зберігання зразків за денного освітлення. Як свідчать рентгенівські дослідження, плівки природного оксиду, які формуються на ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) InSe, є двофазними і являють собою суміш нанорозмірних кристалітів металевого індію та пентаоксиду диселену Se₂O₅. За даними рентгенівської дифрактометрії модифікованим методом Шеррера і методом Вільямсона–Голла із залученням низки аналітичних моделей, визначено середні розміри кристалітів обох типів сполук і середні значення величин мікродеформації кристалічних ґраток у них. Для нанорозмірних кристалітів металевого індію встановлено також середні значення мікронапруженості й об’ємної густини енергії деформації. Розглянуто фізико-хімічні явища, які спричиняють наявність стискувальних напружень у нанокристалітах In і Se₂O₅, а також призводять до того, що поверхня плівок утворена меншими за розмірами кристалітами, ніж в об’ємі оксиду.

Ключові слова: селенід індію, природний оксид, тонкі плівки, рентгеноструктурний аналіз, рентгенографічний фазовий аналіз, еластичні властивості.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.26.2801>

І. ВСТУП

Селенід індію InSe належить до широкого класу двовимірних шаруватих сполук і є перспективним матеріалом для використання в нелінійній оптиці [1, 2] як базовий матеріал різних оптоелектронних пристроїв для роботи у видимому й ближньому інфрачервоному діапазонах спектра (фотодіодів [3, 4], фототранзисторів [5, 6], датчиків лінійно-поляризованого світла [7, 8], сонячних елементів [9, 10]) а також приймачів терагерцового випромінювання [11, 12]. У [13] InSe розглянуто як ефективний фотокаталізатор розкладання води на кисень і водень, а досить детальний огляд досліджень на предмет використання цієї сполуки як матриці для зберігання водню подано в [14–16]. Кожен шар селеніду індію складається з чотирьох атомних площин у послідовності аніон (Se) — катіон (In) — катіон (In) — аніон (Se) із сильними йонно-ковалентними зв’язками всередині шару. Взаємодія між шарами здійснюється переважно слабкими силами типу Ван-дер-Ваальса. Розміщення атомів у кожному шарі відповідає просторовій групі D_{3h}^1 ($6m2$). Залежно від геометрії з’єднання окремих шарів між собою кристали InSe можуть мати структуру β -, γ - та ε -політипу. Анізотропія сил зв’язку в селеніді індію дає змогу відшаруванням (сколюванням) за допомогою адгезивної стрічки або леза легко отримувати зразки з атомарно гладкою ван-дер-

ваальсовою поверхнею (0001) (середньоарифметичне значення шорсткості ≈ 0.053 нм [17]) і малою густиною обіртаних зв’язків ($< 10^{10}$ см⁻²). У [18] таку поверхню InSe запропоновано приймати як стандарт нанорельєфу в метрології нанооб’єктів. Вважається, що поверхня сколювання (0001) селеніду індію є не тільки геометрично досконалою, але й інертною до сорбції молекул газів з атмосфери [19, 20]. За такої умови атоми Se, які утворюють цю поверхню і мають неметалеву природу, забезпечують її високу хімічну стабільність [19, 21]. Щобільше, навіть температурний відпал InSe на повітрі за температур $T < 573 \div 593$ К не призводить до окислення цього матеріалу [22–24]. І тільки за $T > 573 \div 593$ К поверхня селеніду індію зазнає фазових змін. Залежно від температури відпалу оксид InSe може складатися переважно з In₂Se₃, In₂O₃ або становити собою суміш In₂Se₃ і In₂O₃ [22–24].

Усі ці обставини стимулюють використання InSe: а) для пасивації поверхні інших напівпровідникових матеріалів: Si [25], GaAs [26] та ін.; б) як буферний шар для створення гетеропереходів між традиційними напівпровідниковими матеріалами навіть за наявності значної неузгодженості періодів їхніх кристалічних ґраток [25–27]; с) як підкладки для ван-дер-ваальсової епітаксії (вирощування шаруватих і нешаруватих напівпровідникових сполук) [28, 29]; д) для формування нанорозмірно структурованих

плівок біополімерів [30]; е) у дефектній інженерії та планарних нанотехнологіях, наприклад [17, 31–33], тощо. З іншого боку, згідно з [34], від моменту приготування сколотої поверхні (0001) InSe на повітрі відбувається зменшення роботи виходу електрона з неї на ≈ 0.35 eV із характеристичним часом ≈ 6 хвилин, а дослідження методом електронної оже-спектроскопії (Auger electron spectroscopy) засвідчують адсорбцію кисню й вуглекислого газу на селеніді індію. З часом зазнають зміни електричні та люмінесцентні властивості фоточутливих гетероструктур на основі об'ємного InSe, виготовлених методом оптичного контакту (метод виключає взаємну дифузію контактних матеріалів), що пов'язується з утворенням простих і складних оксидів на гетероінтерфейсі [35]. Дослідження морфології ван-дер-ваальсової поверхні (0001) шаруватих монокристалів InSe, які зберігалися на повітрі понад 6 місяців, за допомогою сканувального тунельного мікроскопа встановили наявність на ній масивів горбистих нанорозмірних структур (окремі гострі кристаліти висотою $16 \div 30$ нм оточені скупченням зрощених між собою кристалітів меншого розміру) з різною площею основи й середнім числом ≈ 50 одиниць на площі поверхні $\approx 10^4$ нм², розмежованих між собою кратерами діаметром $20 \div 35$ нм [35]. Під час проведення аналогічних досліджень поверхні, яка перебувала на повітрі близько 2 хвилин, також спостерігали окремі оксидні утворення висотою ≈ 7 нм, діаметром основи до 10 нм і середнім числом ≈ 3 одиниць на площі поверхні $\approx 10^4$ нм². Це дало підставу авторам зробити висновок про формування суцільної плівки природного оксиду, який, на їхню думку, (з аналізу залежності похідної тунельного струму dI/dV між зондом і поверхнею від напруги V на зонді мікроскопа) являє собою суміш In₂O₃ і широкозонних сполук Se), на всій поверхні сколювання (0001) зразків селеніду індію, які довго перебували на повітрі. Саме ж зародження оксидних утворень пов'язується з хемосорбцією молекул кисню й води на структурних дефектах та їхніх ансамблях, невпорядковано розташованих на поверхні.

Відомо, що сканувальну тунельну мікроскопію (СТМ) застосовують для дослідження поверхні провідників і напівпровідників (матеріалів із низькими значеннями питомого опору) і не використовують для створення топографічних зображень поверхні діелектриків (матеріалів із великим питомим опором) [36]. Напівпровідникові сполуки A^3B^6 в [37] розглядають як діелектрики, а в [38] — як напівізолятори. Під час дослідження матеріалів із великим питомим опором методом СТМ незначне збільшення напруги на сканувальному зонді призводить до зміщення атомів поверхні й викликає хімічні реакції [36]. За такої умови СТМ розглядають як метод утворення й побудови наноструктур (включаючи електрхімічні методи зондового сканування [39]) на поверхні твердих тіл [40]. Тому автори досліджень поверхні (0001) InSe методом СТМ [35] помилково приймають оксидні нанотворення, сформовані зондом мікроскопа, за природні. Проте ці дослідження свідчать про збільшення

ступеня заповнення поверхні селеніду індію молекулами адсорбату із часом зберігання зразків на повітрі. Оскільки в наш час InSe позиціонується як один із найперспективніших двовимірних матеріалів (наряду з графеном і кремнієм) для створення нового покоління надтонких (двовимірних) і надшвидкодійних оптоелектронних пристроїв, наприклад [41–43], питання стабільності цього матеріалу (як об'ємного, так і у вигляді двовимірних об'єктів) на повітрі набуває надзвичайної актуальності.

Результати останніх експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків є діаметрально протилежними. Згідно з [44] об'ємні кристали шаруватих сполук A^3B^6 є стійкими до утворення оксидів, а лусочки нанометрової товщини, отримані від шарування від масивних зразків, швидко деградують на повітрі. Протилежної позиції дотримуються в [41, 45]: об'ємні кристали селеніду індію окислюються під час зберігання в повітряній атмосфері, тоді як лусочки товщиною в декілька шарів є стабільними. Як свідчать результати розрахунків, проведених у межах теорії функціонала густини, з-поміж усіх газів, що входять до складу повітря, стійка адсорбція на поверхні сколювання (0001) InSe можлива тільки для молекул води [46]. Проте дослідження поверхні селеніду індію методами мас- (mass spectrometry) і оже-спектроскопії не підтверджують наявності на ній адсорбованої води, а констатують лише незначну кількість адсорбованого кисню [20]. Інші розрахунки за методом теорії функціонала густини підтверджують адсорбцію кисню на ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) селеніду індію за наявності надлишкових атомів In або вакансій Se [47]. Причому адсорбція O₂ на вище означених дефектах не призводить до утворення оксидів, а, навпаки, пасивує ці дефекти. Опіраючись на дослідження зміни спектрів комбінаційного розсіювання світла (Raman spectroscopy), в [48] констатується повна деградація 4-шарової лусочки InSe на повітрі протягом 16 днів (продуктів деградації не ідентифіковано). У [49] таку нестабільність нанорозмірних об'єктів InSe на повітрі пов'язують з утворенням оксиду за схемою температурного окислення селеніду індію [22–24] із проміжним утворенням аморфного In₂Se₃, а саме: $12\text{InSe} + 3\text{O}_2 = 4\text{In}_2\text{Se}_3 + 2\text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{In}_2\text{Se}_3 + 3\text{O}_2 = \text{In}_2\text{O}_3 + 6\text{Se}$. У [50] представлено модель, згідно з якою окислення шаруватих сполук A^3B^6 відбувається внаслідок випадкового (спонтанного) переносу електрона з поверхні кристала на молекулу кисню за наявності молекул води, утворення аніонів високоагресивного супероксиду O₂²⁻, які витісняють Se із кристалічної ґратки матеріалу, що в результаті й спричиняє утворення оксиду металу. В [51] таку модель відхилено і стверджується, що бездефектна ван-дер-ваальсова поверхня (0001) InSe є стійкою до окислення і тільки за наявності на ній вакансій селену відбувається утворення природного оксиду за таким сценарієм: молекули води й кисню атакують вакансії Se, внаслідок чого вони заміщаються атомами кисню, що призводить до деформації кристалічної ґратки в околі вакансій, розриву зв'язків In-Se і впро-

вадженню молекул O_2 в InSe. Із усього зазначеного вище випливає, що питання стійкості селеніду індію на повітрі на цей час є відкритим.

Наша робота є частиною досліджень процесів “старіння” двовимірних шаруватих сполук A^3B^6 під час їх довготривалого зберігання в нормальних умовах. Метою цього дослідження є характеристика тонких оксидних плівок, що формуються на ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) селеніду індію під час довготривалого зберігання зразків у повітряній атмосфері, аналітичними методами рентгенівської дифрактометрії.

II. ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для досліджень використовували кристали InSe n - і p -типу провідності, вирощені вертикальним методом Бріджмена-Стокбаргера з попередньо синтезованого зливка нестехіометричного складу $In_{1.05}Se_{0.95}$. Селенід індію p -типу провідності отримували легуванням Cd або Zn. Методом Вайсенберга встановлено, що вирощені кристали незалежно від типу провідності мають ромбоєдричну структуру γ -політипу (просторова група $R\bar{6}3/mmc$) із параметрами елементарної комірки в гексагональних осях $a = 4.003 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 24.9553 \pm 0.0006 \text{ \AA}$. Зразки InSe, одержані сколюванням, у вигляді плоскопаралельних пластин площею до 1.2 cm^2 і товщиною від 30 мкм до 8 мм зберігали в умовах, близьких до нормальних (кімнатна температура, відносна вологість повітря $50 \div 80\%$), до появи на ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) кристалів видимих змін або протягом більш ніж десяти років за відсутності таких. Рентгеноструктурні дослідження проводили із застосуванням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 в $Cu-K_{\alpha}$ -випромінюванні ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) у діапазоні кутів Брегга $8^\circ < 2\theta < 60^\circ$. Крок сканування становив 0.05° , а час експозиції в точці — 5 с. Морфологію оксидних утворень досліджували на повітрі за допомогою атомного силового мікроскопа (АСМ) NT-206 у режимі періодичного контакту (Tapping Mode) з використанням серійних кремнієвих зондів із номінальним радіусом заокруглення вістря $< 15 \text{ nm}$ і жорсткістю пружини $k_c \approx 0.1 \text{ Н}\cdot\text{см}^{-1}$.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результатом зберігання зразків InSe незалежно від типу провідності на повітрі за денного освітлення (лабораторне освітлення плюс сонячне випромінювання через віконне скло з максимальними значеннями потужності падаючого інтегрального випромінювання $\leq 40 \text{ мВт}\cdot\text{см}^2$) протягом $\sim 1.5 \div 2$ років є утворення хаотично розташованих на ван-дер-ваальсовій поверхні кристалів острівців із сформованими тонкими плівками природного оксиду товщиною до 1 мкм і площею $4 \div 10 \text{ мм}^2$. Спектри відбивання таких плівок ха-

рактеризуються наявністю інтерференційних максимумів і мінімумів у видимій ділянці спектрального діапазону. Острівці природного оксиду утворюються на певній віддалі від механічних пошкоджень, обірваних шарів, асоціацій дислокацій, конгломератів ростових дефектів та ін. за їх наявності на поверхні сколювання (0001) InSe. Природний оксид також не утворюється ні на бокових гранях зразків, отриманих механічним руйнуванням кожного шару, де концентрація обірваних зв'язків (поверхневих станів) співвимірна з кількістю атомів, що утворюють ці грані, ні на поверхнях (0001) кристалів, протилежних до освітлених. Тобто всупереч усім запропонованим моделям, які пов'язують окислення селеніду індію на повітрі з тим чи іншим типом дефектів (а по суті, з фізичним доступом молекул газів, що входять до складу повітря до атомів металу кристалічної ґратки селеніду індію) [35, 41, 45, 49–51], умовою утворення плівок природного оксиду є наявність ділянок без порушень ідеальності кристалічної ґратки на ван-дер-ваальсовій поверхні кристалів.

Якщо порівняти InSe з іншим представником двовимірних шаруватих сполук A^3B^6 — селенідом галію, то за аналогічних умов зберігання плівки природного оксиду товщиною $2 \div 3 \text{ мкм}$ утворюються на всій поверхні сколювання (0001) зразків GaSe [52]. Водночас кристали GaSe, вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера, є структурно значно досконалішими порівняно з кристалами InSe [53]. Як свідчать результати досліджень методами рентгенівської дифракційної мікроскопії (результати досліджень готуються до публікації), густина дислокацій у базисних площинах GaSe не перевищує 10^2 см^2 , тоді як для InSe є більшою, ніж 10^5 см^2 . Саме дефектність кристалів селеніду індію дає змогу позиціонувати цю сполуку як радіаційно-стійкий матеріал, наприклад [54, 55], а фотодіоди, виготовлені на основі InSe, рекомендувати для роботи в умовах підвищеної радіації [3, 56]. Тобто структурно менш досконалі кристали InSe (порівняно з GaSe) є одночасно й менш схильними до окислення на повітрі. Іншою умовою утворення плівок природного оксиду на ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) InSe є зберігання зразків за денного освітлення. На поверхні зразків селеніду індію, які зберігалися понад 10 років у темноті, слідів утворення оксиду не виявлено, а на рентгенівських дифрактограмах спостерігаються тільки відбивання $00l$ ($l = 3, 6, 9, 12, 15$) γ -політипу InSe (рис. 1,а). Модель, яка описує фізико-хімічні процеси, що призводять до розриву зв'язків метал-халькоген на атомарно чистій (бездефектній) ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) двовимірних шаруватих сполук A^3B^6 у повітряній атмосфері під час освітлення, і теоретичні розрахунки готуємо до публікації. На рентгенограмах зразків із сформованими острівцями плівок природного оксиду, знятих від поверхні (0001) селеніду індію, крім вище означених дифракційних максимумів γ -InSe, зафіксовано низку додаткових розширених рефлексів малої інтенсивності (рис. 1,б). Дифракційні піки з індексами Міллера-Браве (101), (110) і (112), яким відповідають кути

$2\theta = 32.97^\circ, 39.17^\circ$ і 54.37° відповідно, свідчать про наявність у плівках природного оксиду фази металевого In, що описується просторовою групою $I4/mmm$ тетрагональної сингонії з об'ємноцентрованою ґраткою Браве й параметрами елементарної комірки $a = 3.252 \text{ \AA}$, $c = 4.946 \text{ \AA}$ (стандарт JCPDS Card No: 5-642 [57]). Положення решітки слабких додаткових дифракційних максимумів добре узгоджується з даними стандарту JCPDS Card No: 34-1000 [58] для пентаоксиду диселену Se_2O_5 моноклінної сингонії (просторова група $P21/a$) з параметрами елементарної комірки $a = 4.585 \text{ \AA}$, $b = 6.972 \text{ \AA}$, $c = 13.89 \text{ \AA}$, $\beta = 91.98^\circ$. Співвідношення фаз у плівках природного оксиду InSe, визначене безеталонним методом прямого порівняння (a direct comparison method) [59] із застосуванням теоретично розрахованих рентгенівських спектрів In [60] і Se_2O_5 [61], становить 1 (In) : 0.53 (Se_2O_5) за масою або 0.98 (In) : 1 (Se_2O_5) за об'ємом. Фактично двофазні плівки природного оксиду InSe являють собою діелектричну матрицю Se_2O_5 (ширина забороненої зони за кімнатної температури $E_g = 3.025 \text{ eV}$ для монокристалів [62], або 2.81 eV і 3.53 eV для полікристалічних плівок залежно від розміру кристалітів [63]) із включеннями фази кристалічного In. За традиційного підходу для визначення середнього розміру D_{hkl} ділянок когерентного розсіювання (ОКР), які в першому наближенні приймають за середній розмір різні нанорозмірні частинки (кристалітів, зерен, доменів, блоків або, власне, наночастинок) [64], у кристалографічному напрямку $[hkl]$ із спектрів рентгенівської дифракції зазвичай використовують формулу Шеррера [65]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}}, \quad (1)$$

де K — стала Шеррера (для частинок із найбільш термодинамічно вигідною округлою формою $K = 0.9$ [66]); λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання; h, k, l — індекси Міллера; $\theta_{(hkl)}$ — кут дифракції ($2\theta_{(hkl)}$ — положення рефлексу (hkl)); а лінійне розширення дифракційної лінії (hkl) $\beta_{(hkl)}$ задається виразом [67]:

$$(\beta_{(hkl)})^n = [(B_{(hkl)})^n - (b_{(instr)})^n]^n. \quad (2)$$

У (2) $B_{(hkl)}$ — повна кутова ширина дифракційного максимуму (hkl) на половині висоти (напівширина або загальне розширення дифракційної лінії (hkl)), $b_{(instr)}$ — поправка на інструментальне розширення рефлексу. Залежно від виду математичних функцій, вибраних для описання дифракційних ліній зразка й еталона, показник степеня n у формулі (2) може змінюватися від $n = 1$ (профілі рефлексів зразка й еталона описуються функціями Лоренца (Коші) до $n = 2$ (обидва профілі описуються функціями Гаусса). Нерідко середній розмір ОКР D_{aver} оцінюють за допомогою формули Шеррера по розширенню одного, переважно найінтенсивнішого, дифракційного максимуму, наприклад [68, 69]. Однак на практиці досить часто розміри зерен, визначені за різними рефлексами,

різняються між собою. Для оцінки середнього розміру кристалітів In і Se_2O_5 у плівках природного оксиду InSe по всіх ідентифікованих дифракційних максимумах з інтенсивністю в $2 \div 2.5$ рази більшою, ніж рівень фону, і таких, що не зливаються з дифракційними рефлексами напівпровідникової підкладки, використано метод графічного розв'язання модифікованого рівняння Шеррера [70, 71]:

$$\ln \beta_{(hkl)} = \ln \frac{K\lambda}{D_{hkl}} + \ln \frac{1}{\cos \theta_{(hkl)}}. \quad (3)$$

Як еталон для внесення поправки на апаратну функцію дифрактометра й геометрію рентгенозйомки для визначення значень $\beta_{(hkl)}$ за формулою (2) слугували рентгенівські дифрактограми порошку монокристалічного Si та стандарту Al_2O_3 , а самі поправки враховували як лоренцеві. На рис. 2 зображено залежності $\ln \beta_{(hkl)}$ від $\ln(1/\cos \theta_{(hkl)})$ для кристалітів In і Se_2O_5 у плівках природного оксиду InSe разом із лініями регресії $Y = AX + B$, розрахованих лінійним методом найменших квадратів у програмі Excel, які апроксимують експериментальні дані. Визначені значення середнього розміру ОКР із перетину прямих з осями ординат за $\ln(1/\cos \theta_{(hkl)}) = 0$ становлять 27.15 nm і 26.33 nm для In і Se_2O_5 відповідно (табл. 1). Від'ємний нахил на модифікованих графіках Шеррера пов'язується із фактом збільшення розбіжності між експериментальними значеннями $\beta_{(hkl)}$ і такими, розрахованими за формулою Шеррера, на великих кутах 2θ (за зменшення значень $\cos \theta_{(hkl)}$) [70].

Визначені із застосуванням формули Шеррера, значення середнього розміру різних наночастинок D_{aver} є оцінками й відповідають реальним із точністю до апроксимувальної функції в тому разі, коли розширення дифракційних ліній на рентгенограмі зумовлено тільки дисперсністю ОКР. Крім інструментального й розмірного ефектів, внесок у ширину дифракційних рефлексів можуть привносити й деформації, що виникають за наявності в матеріалі різних дефектів: дислокацій, помилок упакування, двійникування, меж зерен, субграниць, скупчень точкових дефектів та ін. [64, 65]. Для розділення внеску від розміру ОКР і мікродеформацій (strain) у ширину дифракційних піків (hkl) розвинено низку підходів: методи Уоррена–Авербаха, Ензо, Балзара, Вільямсона–Голла та ін. [72]. Суть методу Уоррена–Авербаха з використанням двох рентгенівських піків полягає в різній залежності розмірного і внеску мікродеформацій від порядку відбиття для кожної системи дифрагуючих площин. Водночас вважається, що складник коефіцієнтів розкладу фізичного профілю дифракційного максимуму в ряд Фур'є, який пов'язаний із розміром кристалітів, не залежить від індексу l , а складник, пов'язаний із мікродеформаціями, залежить. Для визначення коефіцієнтів розкладу фізичного профілю дифракційного максимуму в ряд Фур'є можна використати функцію Фойгта (метод Балзара) або псевдо-Фойгта (метод Ензо). Коли ж на рентгенограмі відсутні дифракційні максимуми різного порядку відбиття рентгенівського випромінювання від одного сімейства

площин або коли їхня форма не сприятлива для розкладу в ряд Фур'є для розділення внеску розмірного й розширення, зумовленого мікродеоформаціями в ширину дифракційних ліній, найчастіше використовують метод Вільямсона–Голла [71, 72]:

$$\beta_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{D_{hkl} \cos \theta_{(hkl)}} + 4\varepsilon \tan \theta_{(hkl)}, \quad (4)$$

або

$$\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{D_{hkl}} + 4\varepsilon \sin \theta_{(hkl)}, \quad (5)$$

де ε — відносне значення величини деформації.

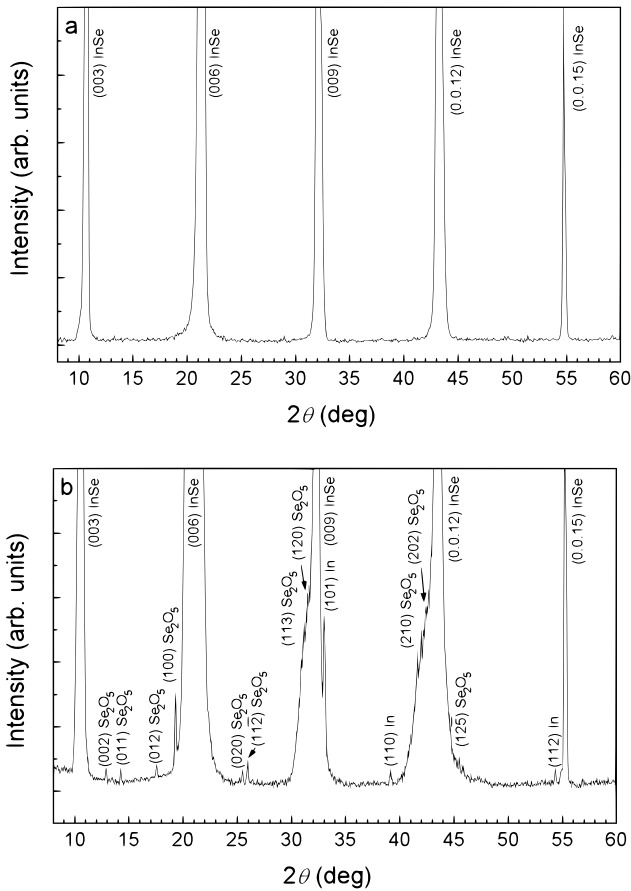
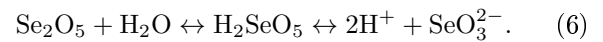


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків InSe, які зберігалися в умовах, близьких до нормальних, протягом понад десять років у темноті (а) і протягом ~ 2 років за денного освітлення (б). Рентгенограми зняті від ван-дер-ваальсової поверхні сколювання (0001)

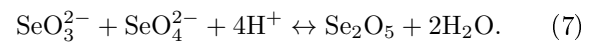
Fig. 1. XRD patterns of InSe samples stored in near-normal conditions for more than ten years in the dark (a) and for ~ 2 years in daylight (b). X-ray diffraction patterns are taken from the van der Waals (0001) surfaces of crystals

У формулі (4) перший доданок являє собою формулу Шеррера, а другий — відоме рівняння Стокса–Вільсона [73, 74] для визначення мікродеоформацій ε у кристалічних матеріалах. Співвідношення (5) репрезентує так звану ‘універсальну модель деформації’ (Uniform Deformation Model (UDM)), яка справедлива для ізотропних матеріалів, коли деформації рівномірні в усіх кристалографічних напрямках. Залежності

Вільямсона–Голла з використанням UDM для нанорозмірних кристалітів In і Se_2O_5 показано на рис. 3. Середній розмір нанокристалітів $D_{\text{aver}} = 21.51$ нм (для кристалітів обох фаз) визначаємо екстраполяцією залежності інтегральної ширини від величини вектора розсіювання на значення останнього, він дорівнює нулеві (табл. 1). Величину мікродеоформацій $\varepsilon = -2.25 \cdot 10^{-3}$ (для In) і $\varepsilon = -5.16 \cdot 10^{-3}$ (для Se_2O_5) (табл. 1) визначаємо з нахилу прямих, апроксимуючих експериментальні дані. Як видно з рис. 3, залежності Вільямсона–Голла як для кристалітів In, так і Se_2O_5 у плівках природного оксиду InSe характеризуються від’ємним кутовим коефіцієнтом, що свідчить про дію в них стискувальних напружень [75, 76]. Згідно з [77], стискувальні мікронапруження виникають за наявності в зразках таких планарних дефектів, як дефекти упаковки (stacking faults), а основною причиною їх виникнення є усадка матеріалу [76]. Усадка металів і сплавів відбувається внаслідок їх охолодження від температури лиття (температури плавлення) до температури навколишнього середовища [78]. Процеси усадки таких матеріалів, як бетон або тканина, пов’язані з їх висиханням (утратою води) [79, 80]. Відомо, що тонкі плівки пентаоксиду диселену використовують як активний елемент сорбційно-імпедансних датчиків вологості [81]. Наведене в [81] рівняння рівноваги взаємодії Se_2O_5 з водою:



є спрощеним і схематичним, оскільки безпосередня взаємодія оксиду селену Se_2O_5 з H_2O не приводить до утворення пероксомоноселенової кислоти Se_2O_5 (ліва частина рівняння (6)), а права частина цього рівняння демонструє дисоціацію селенистої кислоти H_2SeO_5 у водному розчині, що також не може спричинити утворення Se_2O_5 . Коректне рівняння рівноваги взаємодії Se_2O_5 з H_2O наведено в базі даних хімічних термодинамічних властивостей неорганічних і деяких органічних сполук Національного бюро стандартів США (National Bureau of Standards) [82]:



Ліва частина рівняння (7) відображає утворення й дисоціацію селенової (H_2SeO_4) і селенистої (H_2SeO_3) кислот у водному розчині, яка відбувається з виділенням настільки великої кількості теплоти, що розчин може закипіти [83]. Підвищення температури в системі зміщує рівновагу в бік ендотермічної реакції (закон Вант–Гоффа), тобто в бік утворення Se_2O_5 і H_2O [права частина рівняння (7)]. Утворення 1 моля оксиду селену Se_2O_5 і 2 молів води внаслідок нейтралізації сильної H_2SeO_4 слабшою H_2SeO_3 супроводжується поглинанням тепла ≈ 170 кДж. Своєю чергою охолодження системи приводить до збільшення сорбції молекул води з навколишнього середовища й зміщення рівноваги в бік екзотермічних реакцій — утворення селенових кислот і їх дисоціації у водному розчині. Також відомо, що термодинамічні або теплофізичні

властивості неорганічних матеріалів є розмірно залежними [84]. Якщо температура плавлення об'ємного індію $T_m = 429.78$ К (156.78 °С) [83], то температура плавлення частинок цього металу розміром ≤ 30 нм не перевищує 313 К (40 °С) [85]. Тобто внаслідок сорбції-десорбції молекул води (рівняння 7) кристаліти оксиду селену на поверхні плівки будуть зазна-

вати періодичної рекристалізації, а об'єм природного оксиду — постійних температурних коливань, що призводитиме до обезводнення й усадки зерен обох фаз. Водночас припускається, що коливання температури супроводжується рекристалізацією й коалесценцією кристалітів металу (при найменших за розміром).

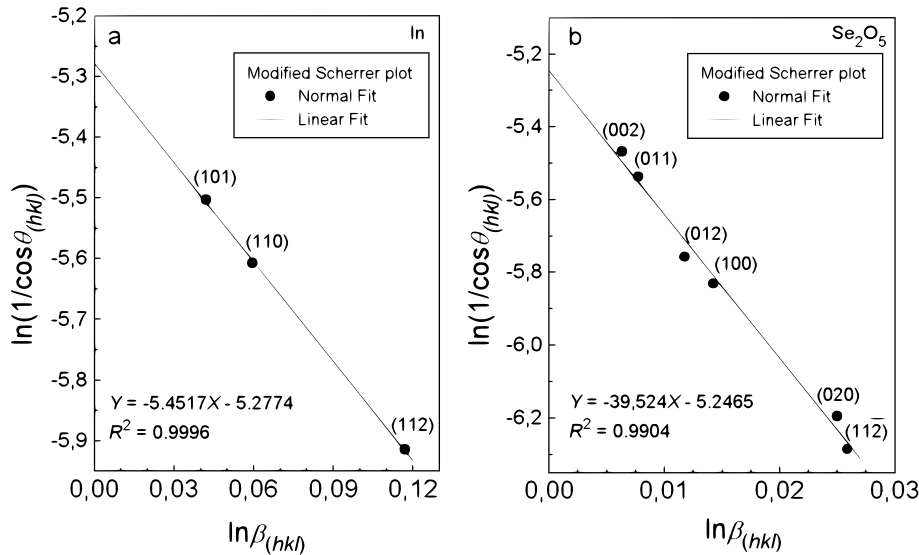


Рис. 2. Модифіковані залежності Шеррера для нанокристалітів In (a) і Se_2O_5 (b) в плівках природного оксиду InSe. R^2 — величина достовірності апроксимації експериментальних даних (точки) прямими $Y = AX + B$ (суцільні лінії)
 Fig. 2. Modified Scherrer equation plots for In (a) and Se_2O_5 (b) nanocrystallites in films of InSe natural oxide. R^2 — accuracy of linear approximation ($Y = AX + B$) for experimental data (points)

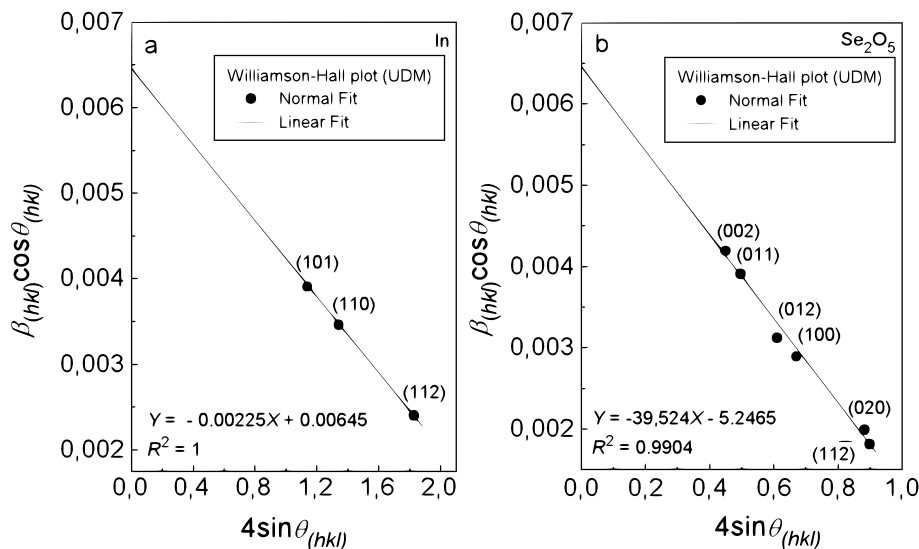


Рис. 3. Залежності Вільямсона–Голла із застосуванням універсальної моделі деформації (UDM) для нанокристалітів In (a) і Se_2O_5 (b) в плівках природного оксиду InSe. R^2 — величина достовірності апроксимації експериментальних даних (точки) прямими $Y = AX + B$ (суцільні лінії)
 Fig. 3. UDM plots (Williamson–Hall method) for In (a) and Se_2O_5 (b) nanocrystallites in films of InSe natural oxide. R^2 — accuracy of linear approximation ($Y = AX + B$) for experimental data (points)

	MSM	Williamson-Hall method								
		UDM model			USDМ model			UEDM model		
	$D_{aver,}$ нм	$D_{aver,}$ нм	ε $\times 10^{-3}$	$D_{aver,}$ нм	ε $\times 10^{-3}$	$\sigma,$ МПа	$D_{aver,}$ нм	$\varepsilon,$ $\times 10^{-3}$	$\sigma,$ МПа	$u,$ $\text{кДж}\cdot\text{м}^{-3}$
In	27.15	21.51	-2.25	27.75	-1.18	-13.6	25.29	-1.59	-18.27	14.44
Se ₂ O ₅	26.33	21.51	-5.16	-	-	-	-	-	-	-

Табл. 1. Параметри нанокристалитів In і Se₂O₅ у плівках природного оксиду InSe, визначені за допомогою різних аналітичних методів та моделей рентгенівської дифрактометрії. MSM – Modified Scherrer method

Table 1. Parameters of In and Se₂O₅ nanocrystallites in films of InSe natural oxide determined using different models. MSM – Modified Scherrer method

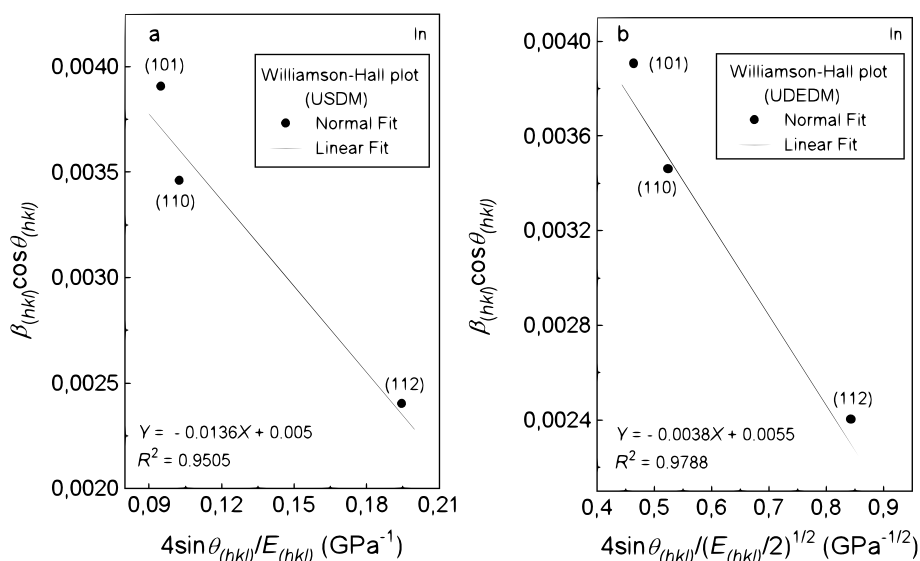


Рис. 4. Залежності Вільямсона-Голла із застосуванням універсальної моделі деформації всебічної напруженості (USDМ) (а) й універсальної моделі густини енергії всебічної деформації (UEDM) (б) для нанокристалитів In у плівках природного оксиду InSe. R^2 – величина достовірності апроксимації експериментальних даних (точки) прямими $Y = AX + B$ (суцільні лінії)

Fig. 4. USDМ (a) and UEDM (b) plots (Williamson-Hall method) for In nanocrystallites in films of InSe natural oxide. R^2 – accuracy of linear approximation ($Y = AX + B$) for experimental data (points)

Якщо ж механічні властивості кристалів є анізотропними в різних кристалографічних напрямках, то для розділення внеску розмірного й розширення спричиненого мікродеформаціями в ширину дифракційних максимумів (hkl) у межах методу Вільямсона-Голла застосовують так звану “універсальну модель деформації всебічної напруженості” (Uniform Stress Deformation Model (USDМ)) [76]. Згідно із законом Гука, деформації ε (strain) і напруження σ (stress) в ділянці пружних деформацій лінійно пов’язані між собою співвідношенням [86]:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \quad (8)$$

де E – модуль пружності (модуль Юнга). Загалом у

тримірному просторі напруженості й деформації описують тензорами другого рангу, а тензор пружності $E_{(hkl)}$, який їх пов’язує, є тензором четвертого рангу. З урахуванням рівняння (8) рівняння (5) набуває вигляду:

$$\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{D_{hkl}} + 2\sigma \sin \frac{\theta_{(hkl)}}{E_{(hkl)}} \quad (9)$$

і репрезентує USDМ-модель. Для тетрагональних кристалів In значення модулів пружності в різних кристалографічних напрямках $[hkl]$ розраховують із такої залежності [87]:

$$\frac{1}{E_{(hkl)}} = \frac{s_{11}(h^4 + k^4) + (2s_{12} + s_{66})h^2k^2 + (2s_{13} + s_{14})(h^2 + k^2)L^2 + s_{33}L^4}{(h^2 + k^2 + L^2)} \quad (10)$$

де $L = (a/c)l$, a і c — параметри ґратки тетрагонального кристала, а s_{ij} — коефіцієнти податливості, пов'язані з пружними сталими (модулями пружності) c_{ij} низкою співвідношень [88]:

$$\begin{aligned} s_{11} &= \frac{c_{33}}{2c} + \frac{1}{2(c_{11} - c_{12})}; & s_{12} &= \frac{c_{33}}{2c} - \frac{1}{2(c_{11} - c_{12})}; & s_{13} &= -\frac{c_{13}}{c}; & s_{33} &= \frac{c_{11} + c_{12}}{c}; \\ s_{44} &= \frac{1}{c_{44}}; & s_{66} &= \frac{1}{c_{66}}; & c &= (c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Для тетрагональних кристалів індію з об'ємноцентрованою ґраткою Браве $c_{11} = 64$ ГПа, $c_{12} = 30.1$ ГПа, $c_{13} = 44.5$ ГПа, $c_{33} = 50.8$ ГПа, $c_{44} = 7.6$ ГПа і $c_{66} = 5.5$ ГПа [89]. Значення $E_{(hkl)}$, розраховані за формулами (10), (11), для дифракційних максимумів (101), (110) і (112) становлять 12.0, 13.1 і 9.4 ГПа відповідно, а середнє значення модуля Юнга $E_{(hkl)aver} = 11.5$ ГПа. Залежність Вільямсона–Голла з використанням USDM (рівняння

(9)) для нанорозмірних кристалітів In показана на рис. 4,а. Значення напруження $\sigma = -13.6$ МПа (знак “–” відображає напрямок дії мікронапруженості) і деформації $\varepsilon = -1.18 \cdot 10^{-3}$ визначаємо з нахилу прямої $Y = AX + B$, яка апроксимує експериментальні дані, а середній розмір нанокристалітів індію $D_{aver} = 27.75$ нм – із перетину цієї прямої з віссю ординат за $(4 \sin \theta_{(hkl)}/E_{(hkl)}) = 0$ (табл. 1).

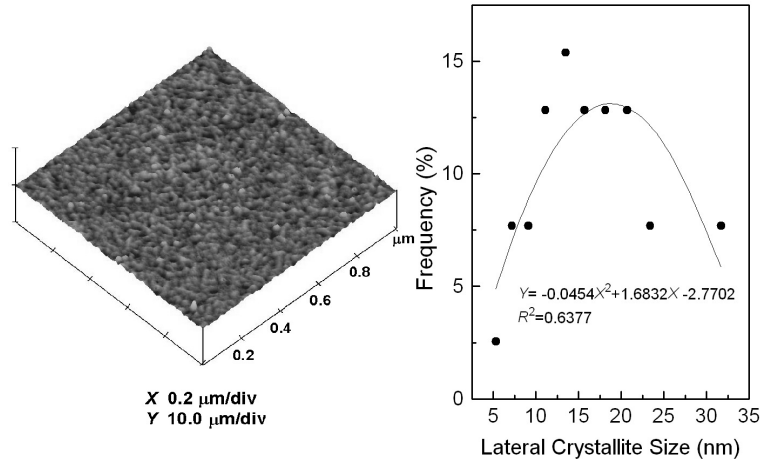


Рис. 5. Тривимірне АСМ-зображення фрагмента поверхні плівки природного оксиду InSe (а) і гістограма розподілу латеральних розмірів нанокристалітів, які утворюють поверхню оксиду (б). Експериментальні дані (точки) апроксимовано поліномом другого порядку (суцільна крива). R^2 — величина достовірності апроксимації

Fig. 5. Three-dimensional AFM image of the surface oxide film on InSe (a) and histogram of the oxide nanocrystallites lateral size distribution, (b). R^2 — accuracy of the second-order polynomial function approximation (solid curve) for the experimental data

Універсальна модель деформації всебічної напруженості (USDM) базується на припущенні, що ізотропне напруження спричиняє анізотропні деформації нанокристалітів. Для врахування анізотропного характеру мікронапруженості, яка призводить до анізотропних деформацій різних наночастинок, використовують так звану “універсальну модель густини енергії всебічної деформації” (Uniform Deformation Energy Density Model (UDEDM)) [76]. Зв'язок об'ємної густини енергії деформації u з деформаціями ε за малих деформацій задаємо законом Гука [86]:

$$u = \varepsilon^2 \frac{E_{(hkl)}}{2}, \quad (12)$$

або через ε і σ

$$\varepsilon = \sigma \sqrt{\frac{2u}{E_{(hkl)}}}. \quad (13)$$

Із врахуванням рівнянь (12) і (13) залежність Вільямсона–Голла (5) записуємо як

$$\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{D_{hkl}} + 4\sigma \sin \theta_{(hkl)} \sqrt{\frac{2u}{E_{(hkl)}}}. \quad (14)$$

Рівняння (14) репрезентує UDEDM. Залежність Вільямсона–Голла з використанням UDEDM для нанорозмірних кристалітів In показана на рис. 4б. Значення напруженості $\sigma = -18.27$ МПа (знак “–” відображає напрямок дії мікронапруження), деформації $\varepsilon = -1.59 \cdot 10^{-3}$ і густини енергії деформації $u = 14.44$ кДж·м⁻³ визначаємо з нахилу прямої $Y = AX + B$, яка апроксимує експериментальні дані, а середній розмір нанокристалітів In $D_{aver} = 25.29$ нм – із перетину цієї прямої з віссю ординат за $(4 \sin \theta_{(hkl)}/(E_{(hkl)}/2)^{1/2}) = 0$ (табл. 1). Відсутність

на сьогодні розрахованих компонентів тензора пружності для Se_2O_5 унеможливує застосування USDM і UDEDM у межах методу Вільямсона–Голла для визначення D_{aver} , ε , σ і u в нанокристалітах із урахуванням кристалічної структури та пружних властивостей цієї сполуки.

Як видно з табл. 1, значення середнього розміру нанокристалітів індію в плівках природного оксиду InSe , визначені обома методами, близькі за величиною. Це означає, що за наявності стискувальних напружень у кристалітах внесок мікродеформацій у розширення дифракційних максимумів на рентгенограмах є нехтувано малим. Мінімальні значення D_{aver} ОКР In отримано за використання універсальної моделі деформації (UDM). Зазвичай значення D_{aver} різних наночастинок, що зазнають дії стискувальних мікронапружень й отримані за використання цієї моделі, є найменшими (порівняно зі значеннями, визначеними застосуванням інших моделей або методів) і такими, що найгірше узгоджуються з реальними розмірами наноб'єктів [76]. За використання універсальної моделі деформації всебічної напруженості (USDM), яка враховує параметри кристалічної ґратки та пружні властивості матеріалу, отримано значення D_{aver} кристалітів In , які практично збігаються з визначеним за допомогою модифікованого методу Шеррера. Аналогічна ситуація є і для кристалітів Se_2O_5 : мінімальні значення D_{aver} отримано із залежності Вільямсона–Голла за використання UDM. Проте, як зазначено вище, корекція розмірів ОКР Se_2O_5 із застосуванням інших моделей у межах методу Вільямсона–Голла неможлива через відсутність у літературі розрахованих компонентів тензора пружності для цієї сполуки.

На рис. 5,а наведено тривимірне зображення фрагмента поверхні плівки природного оксиду InSe . Як видно з цього рисунка, поверхня оксиду утворена нанокристалітами, за формою близькими до сферичних, із латеральними розмірами $5.3 \div 31.7$ нм. Середній латеральний розмір кристалітів на поверхні оксиду 18.5 нм (рис. 5,б) значно менший, ніж D_{aver} , визначені з рентгенівських досліджень (табл. 1). Причина такої невідповідності полягає в тому, що під час АСМ-дослідження усереднюються розміри кристалітів, які утворюють поверхню, а за використання методів рентгенівської дифрактометрії — розміри кристалітів в об'ємі плівок оксиду (у напрямку, перпендикулярному до поверхні зразка). Зважаючи на те, що кристаліти Se_2O_5 , які є на поверхні плівок природного оксиду InSe , зазнають постійної рекристалізації внаслідок сорбції/десорбції водяної пари (7), цілком

логічно, що через періодичні коливання температури відбувається укрупнення кристалітів в об'ємі плівок. Тобто АСМ-дослідження поверхні оксиду не суперечать рентгенівським дослідженням, а доповнюють їх.

IV. ВИСНОВКИ

Отже, результати проведених досліджень свідчать, що умовами окислення шаруватого селеніду індію в повітряній атмосфері є наявність атомарно гладкої ван-дер-ваальсової поверхні сколювання (0001) кристалів за відсутності на ній ростових дефектів і механічних пошкоджень, а також зберігання зразків за денного освітлення. За даними рентгеноструктурного аналізу, плівки природного оксиду InSe є двофазними і являють собою суміш нанорозмірних кристалітів металевого індію й оксиду селену Se_2O_5 . Аналіз профілю дифракційних рефлексів за допомогою методу Вільямсона–Голла засвідчує дію внутрішніх механічних стискувальних мікронапружень у нанокристалітах обох типів. За такої умови значення середнього розміру кристалітів In , визначені модифікованим методом Шеррера та методом Вільямсона–Голла із застосуванням моделі деформації всебічної напруженості (USDM), яка враховує параметри кристалічної ґратки та пружні властивості матеріалу, практично збігаються і становлять ≈ 27.5 нм. Унаслідок аналізу розширення дифракційних максимумів методом Вільямсона–Голла із застосуванням різних аналітичних моделей розраховано такі еластичні властивості нанокристалітів індію в плівках природного оксиду InSe , як мікродеформація, мікронапруженість і об'ємна густина енергії деформації. Відсутність на сьогодні в літературі розрахованих компонентів тензора пружності для пентаоксиду диселену унеможливує визначення всіх вище означених параметрів для ОКР цієї сполуки. Тому характеристика нанокристалітів Se_2O_5 методами рентгенівської дифрактометрії обмежена визначенням їхнього середнього розміру й величиною мікродеформації. За даними АСМ досліджень, поверхня плівок природного оксиду InSe утворена меншими за розмірами зернами (середній латеральний розмір ≈ 18.5 нм) порівняно з такими в об'ємі, що може бути пов'язано з періодичною рекристалізацією кристалітів оксиду селену внаслідок сорбції/десорбції водяної пари.

Дослідження виконане в рамках наукового напрямку Природничі та математичні науки та частково підтримані НДР МОНУ № 0121U112421 та № 0119U100728.

- [1] S. Deckoff-Jones *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 22620 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep22620>.
 [2] M. Chen, C. Tang, T. Tanabe, Y. Oyama, *Opt. Photonics J.* **9**, 178 (2019); <https://doi.org/10.4236/opj.2019.911016>.

- [3] R. Yu. Aliyev, K. A. Askerov, *Appl. Phys. (Prikl. Fiz.)*, No. 3, 63 (1999).
 [4] S. I. Drapak, V. B. Orletskii, Z. D. Kovalyuk, V. V. Netyaga, V. D. Fotii, *Tech. Phys. Lett.* **29**, 480 (2003); <https://doi.org/10.1134/1.1589564>.

- [5] W. Feng *et al.*, J. Mat. Chem. C **3**, 7022 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5TC012208B>.
- [6] M. Li *et al.*, Adv. Mater. **30**, 1803690 (2018); <https://doi.org/10.1002/adma.201803690>.
- [7] F. P. Kesamanly, V. Yu. Rud', Yu. V. Rud', Fiz. Tech. Poluprov. **30**, 1921 (1996).
- [8] G. A. Il'chuk *et al.*, Semiconductors **40**, 1321 (2006); <https://doi.org/10.1134/S1063782606110121>.
- [9] J. Martinez-Pastor, A. Segura, J. L. Valdes, A. Chevy, J. Appl. Phys. **62**, 1477 (1987); <https://doi.org/10.1063/1.339627>.
- [10] S. I. Drapak, M. O. Vorobets, Z. D. Kovalyuk, Semiconductors **39**, 600 (2005); <https://doi.org/10.1134/1.1923572>.
- [11] M. F. Pereira, O. Shulika, *Terahertz and Mid Infrared Radiation: Detection of Explosives and CBRN (Using Terahertz)* (Springer, Dordrecht, 2014).
- [12] A. Rogalski, *Infrared and Terahertz Detectors*, 3d ed. (CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2019).
- [13] H. L. Zhuang, R. G. Hennig, Chem. Mater. **25**, 3232 (2013); <https://doi.org/10.1021/cm401661x>.
- [14] Yu. I. Zhirko, Z. D. Kovalyuk, M. M. Pyrlja, V. B. Boledzyuk, in *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, edited by T. N. Veziroglu *et al.* (Springer, Dordrecht, 2004), p. 519; https://doi.org/10.1007/1-4020-2669-2_59.
- [15] Y. Zhirko, V. Trachevsky, Z. Kovalyuk, "On the possibility of layered crystals application for solid state hydrogen storages - InSe and GaSe crystals," in *Hydrogen Storage*, edited by J. Liu (InTech, Rijeka, 2012); <https://doi.org/10.5772/50307>.
- [16] Y. Zhirko, V. Grekhov, N. Skubenko, Z. Kovalyuk, T. Feshak, "Characterization and optical properties of layered InSe and GaSe crystals intercalated with hydrogen and oxygen-hydrogen-containing molecules," in *Advanced Materials for Renewable Hydrogen Production, Storage and Utilization*, edited by J. Liu (InTech, Rijeka, 2015); <https://doi.org/10.5772/61051>.
- [17] A. P. Bakhtinov *et al.*, Phys. Solid State **49**, 1572 (2007); <https://doi.org/10.1134/S106378340708029X>.
- [18] A. I. Dmitriev, Tech. Phys. **57**, 1152 (2012); <https://doi.org/10.1134/S1063784212080087>.
- [19] A. Segura, A. Chevy, J. P. Guesdon, J. M. Besson, Sol. Energy Mater. **2**, 159 (1980); [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(79\)90015-7](https://doi.org/10.1016/0165-1633(79)90015-7).
- [20] P. V. Galiy, T. M. Nenchuk, J. M. Stakhira, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 18 (2001); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/1/304>.
- [21] A. Yu. Zavrashnov, D. N. Turchen, Condens. Matter Interphases (Kondensirovannye Sredy Mezhfaznye Granitsy) **1**, 190 (1999).
- [22] O. A. Balitskii, R. V. Lutsiv, V. P. Savchyn, J. M. Stakhira, Mater. Sci. Eng. B **56**, 5 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00213-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00213-X).
- [23] O. A. Balitskii, N. N. Berchenko, V. P. Savchyn, J. M. Stakhira, Mater. Chem. Phys. **65**, 130 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00235-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00235-2).
- [24] O. A. Balitskii, V. P. Savchyn, Mater. Sci. Semicon. Process. **7**, 55 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.msps.2004.03.002>.
- [25] T. Loher, K. Ueno, A. Koma, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 334 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00080-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00080-4).
- [26] S. V. Sorokin *et al.*, Materials **13**, 3447 (2020); <https://doi.org/10.3390/ma13163447>.
- [27] T. Loher, A. Koma, Jap. J. Appl. Phys. **37**, L1062 (1998).
- [28] E. Wisotzki, A. Klein, W. Jaegermann, Thin Solid Films **380**, 263 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01520-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01520-0).
- [29] N. Nakayama, T. Kuramachi, T. Tanbo, H. Ueba, C. Tatsuyama, Surf. Sci. **244**, 58 (1991); [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90169-S](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90169-S).
- [30] S. I. Drapak, A. P. Bakhtinov, S. V. Gavrylyuk, I. T. Drapak, Z. D. Kovalyuk, Appl. Surf. Sci. **253**, 279 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.092>.
- [31] K. Ueno, K. Sasaki, T. Nakahara, A. Koma, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 670 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00136-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00136-6).
- [32] S. I. Drapak, A. P. Bakhtinov, S. V. Gavrylyuk, Z. D. Kovalyuk, O. S. Lytvyn, Superlattices Microstruct. **44**, 563 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2007.12.019>.
- [33] P. V. Galiy *et al.*, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. **41**, 1395 (2019); <https://doi.org/10.15407/mfint.41.10.1395>.
- [34] V. L. Bakumenko, Z. D. Kovalyuk, E. A. Tishin, V. F. Chishko, Fiz. Electron., No. 19, 123 (1979).
- [35] A. I. Dmitriev, *et al.*, Phys. Solid State **53**, 622 (2011); <https://doi.org/10.1134/S1063783411030085>.
- [36] C. Bai, *Scanning tunneling microscopy and its application* (Springer-Verlag and GmbH & Co. K, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, 2010).
- [37] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices* (John Wiley & Sons, Wiley Interscience, New York, 1981).
- [38] J. Robertson, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4777 (1979); <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/22/019>.
- [39] M. Ratner, D. Ratner, *Nanotechnology: A gentle introduction to the next big idea* (Prentice Hall Professional, New Jersey, 2003).
- [40] Yu. A. Chaplygina, *Nanotechnology in Electronics. Iss. 2* (Tekhnosfera, Moscow, 2013).
- [41] D. A. Bandurin *et al.*, Nat. Nanotechnol. **12**, 223 (2017); <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.242>.
- [42] F. Yan *et al.*, Nanotechnology **28**, 27LT01 (2017); <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa749e>.
- [43] Q. Cui *et al.*, Crystals **7**, 149 (2017); <https://doi.org/10.3390/cryst7050149>.
- [44] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Nature **499**, 419 (2013); <https://doi.org/10.1038/nature12385>.
- [45] D. W. Boukhvalov *et al.*, Nanomaterials (Basel) **7**, 372 (2017); <https://doi.org/10.3390/nano7110372>.
- [46] A. Politano *et al.*, Nanoscale **8**, 8474 (2016); <https://doi.org/10.1039/c6nr01262k>.
- [47] K. J. Xiao, A. Carvalho, A. H. Castro Neto, Phys. Rev. B **96**, 054112 (2017); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.054112>.
- [48] Z. Chen, J. Biscaras, A. Shukla, Nanoscale **7**, 5981 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5NR00400D>.
- [49] P.-H. Ho *et al.*, ACSNano **11**, 7362 (2017); <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03531>.
- [50] M. Rahaman, R. D. Rodriguez, M. Monecke, S. A. Lopez-Rivera, D. R. T. Zahn, Semicond. Sci. Technol. **32**, 105004 (2017); <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa8441>.
- [51] L. Shi *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **8**, 4368 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02059>.

- [52] S. I. Drapak, S. V. Gavrylyuk, Z. D. Kovalyuk, O. S. Lytvyn, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2067 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.034>.
- [53] S. I. Drapak, Z. D. Kovalyuk, *Semiconductors* **41**, 1197 (2007); <https://doi.org/10.1134/S1063782607100132>.
- [54] K. A. Askerov, A. Z. Abazova, F. K. Isaev, *Appl. Phys. (Prikl. Fiz.)*, No. 4, 94 (2004).
- [55] K. A. Askerov, V. I. Gadzhieva, B. Sh. Barkhalov, *High Energy Chem.* **44**, 105 (2010); <https://doi.org/10.1134/S0018143910020037>.
- [56] K. A. Askerov, V. I. Gadzhieva, B. Sh. Barkhalov, *Appl. Phys. (Prikl. Fiz.)*, No. 5, 109 (2008).
- [57] Powder diffraction file, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), ASTM, PA, 1994, Card No: 5-642.
- [58] Powder diffraction file, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), ASTM, PA, 1994, Card No: 34-1000.
- [59] R. Guinebretiere, *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials* (ISTE, London, 2007).
- [60] A. Schneider, G. Heymer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **286**, 118 (1956); <https://doi.org/10.1002/zaac.19562860303>.
- [61] Von H.-G. Jerschke, K. Menning, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **319**, 82 (1962/63); <https://doi.org/10.1002/zaac.19623190111>.
- [62] The Materials Project. Materials data on Se₂O₅ by Materials Project. United States (U.S. Department of Energy. Office of Scientific and Technical Information), ID: mp-27358 (2020); <https://doi.org/10.17188/1201576>.
- [63] K. Tripathi, M. Husain, M. Zulfequar, *Chalcogenide Lett.* **9**, 517 (2009).
- [64] A. A. Gaynanova *et al.*, *Fundamental Res.*, No. 1, 784 (2013).
- [65] A. I. Gusev, *Nanomaterials, Nanostructures and Nanotechnologies* (Fizmatlit, Moscow, 2005).
- [66] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed. (Prentice-Hall, New York, 2001).
- [67] E. H. Kisi, C. J. Howard, *Applications of Neutron Powder Diffraction* (Oxford University Press, New York, 2008).
- [68] R. E. Ornelas *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 5753 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.084>.
- [69] Z. Liu, X. Tang, S. Xu, X. Wang, *J. Nanomaterials* **2014**, 690514 (2014); <https://doi.org/10.1155/2014/690514>.
- [70] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, *World J. Nano Sci. Eng.* **2**, 154 (2012); <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>.
- [71] R. M. Chellab, K.H. Harbbi, *AIP Conf. Proc.* **2123**, 020044 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5116971>.
- [72] B. Marinkovic, R. R. de Avillez, A. Saavedra, F. C. R. Assuncao, *Mat. Res.* **4**, 71 (2001); <https://doi.org/10.1590/S1516-14392001000200005>.
- [73] A. R. Stokes, A. J. C. Wilson, *Proc. Phys. Soc.* **56**, 174 (1944); <https://doi.org/10.1088/0959-5309/56/3/303>.
- [74] M. Hassan *et al.*, *Appl. Phys. A* **123**, 352 (2017); <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0975-5>.
- [75] S. E. Shirsath, M. L. Mane, Y. Yasukawa, X. Liua, A. Morisakoa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 2347 (2014); <https://doi.org/10.1039/C3CP54257B>.
- [76] A. K. Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami R. Yousefi, *Solid State Sci.* **13**, 251 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024>.
- [77] K. R. Beyerlein, R. L. Snyder, M. Li, P. Scardi, *Philos. Mag.* **90**, 3891 (2010); <https://doi.org/10.1080/14786435.2010.501769>.
- [78] Б. Б. Гуляев, *Теория литейных процессов* (Машиностроение, Ленинград, 1976).
- [79] Г. В. Несветаев, *Бетоны* (Феникс, Ростов-на-Дону, 2013).
- [80] В. Ю. Туханова, Т. П. Тихонова, И. В. Федотова, *Методы оценки потребительских свойств материалов и конструкций узлов швейных изделий при инженерном конфекционировании* (Академия Естествознания, Москва, 2017).
- [81] О. А. Агеев, В. В. Петров, В. М. Мамиконова, В. Н. Котов, О. Н. Негоденко, *Информационно-измерительная техника и электроника. Преобразователи неэлектрических величин* (Юрайт, Москва, 2018).
- [82] J. J. Reed, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **125**, 125007 (2020); <https://doi.org/10.6028/jres.125.007>.
- [83] Б. В. Некрасов, *Основы общей химии* (Химия, Москва, 1974).
- [84] A. V. Eletskii, A. O. Erkimbaev, V. Yu. Zitserman, G. A. Kobzev, M. S. Trakhtengerts, *High Temp.* **50**, 488 (2012); <https://doi.org/10.1134/S0018151X1203008X>.
- [85] С. И. Венецкий, *О редких и рассеянных* (Мир, Москва, 1990).
- [86] C. N. Reid, *Deformation geometry for materials scientists* (Pergamon Press, Oxford–New York, 2016).
- [87] J.-M. Zhang, Y. Zhang, K.-W. Xu, V. Ji, *Chinese Phys. B* **17**, 1565 (2008); <https://doi.org/10.1088/1674-1056/17/5/006>.
- [88] P. M. Shafi, A. C. Bose, *AIP Adv.* **5**, 057137 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4921452>.
- [89] V. Ramamurthy, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 1109 (1986); [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(86\)90142-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(86)90142-3).

X-RAY DIFFRACTION CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED NATIVE OXIDE FILMS ON INDIUM SELENIDE BY MODIFIED SHERRER AND WILLIAMSON–HALL METHODS

S. I. Drapak^{1,2}, S. V. Gavrylyuk³, Y. B. Khalavka², V. D. Fotiy¹, P. M. Fochuk², O. I. Fediv⁴

¹ Photon-Quartz Design & Technology Ltd., 246, Holovna St., Chernivtsi, UA–58032, Ukraine,

² Institute of Biology, Chemistry and Bioresources, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 25, Lesia Ukrainka St., Chernivtsi, UA–58012, Ukraine,

³ Institute of Applied Mathematics and Fundamental Sciences, Lviv Polytechnic National University, 12, Stepan Bandera St., Lviv, UA–79013, Ukraine,

⁴ Bukovinian State Medical University, 2, Theater Sq., Chernivtsi, UA–58000, Ukraine

Indium selenide belonging to the class of two-dimensional layered semiconductors is a promising material for nonlinear optical applications in the mid-infrared wavelength region as a detector and a source of THz waves; as the basis of various optoelectronic devices for the visible wavelength region

(photodetectors, polarization-sensitive photodiodes, solar cells, phototransistors); as a matrix for hydrogen storage; as a substrate in planar nanotechnologies, etc. This compound is currently considered a useful middle ground between silicon and graphene with great potential for manufacturing new-generation electronic and optoelectronic ultra-thin and ultra-fast nanodevices. That is why the question of InSe (both bulk and in the form of two-dimensional objects) stability in the air under ambient conditions becomes extremely relevant. Moreover, the results of recent theoretical and experimental studies on its stability are contradictory. This work is part of research aimed at studying the aging process of 2D layered compounds belonging to A^3B^6 family group and photosensitive devices based on them.

It is shown that the necessary conditions for the oxidation of layered indium selenide crystals during their long-term storage under ambient conditions are the presence of an atomically smooth cleaved surface (0001) in the absence of growth defects and mechanical damage, as well as daylight illumination. As follows from the X-ray diffraction (XRD) study, the native oxide films formed on the van der Waals surface (0001) of InSe are two-phase and consist of pure indium and diselenium pentoxide Se_2O_5 nanocrystallites. A modified Scherrer equation and the Williamson–Hall method with the involvement of various models were used to determine the average crystallite size of both types of the compounds and the intrinsic strain from the XRD peak broadening the analysis. The average values of stress and the bulk energy density of deformation were also determined for pure indium nanocrystallites. Physical and chemical phenomena that lead to the presence of compressive stresses in both In and Se_2O_5 nanocrystallites and account for the fact that the film surface is formed by smaller crystallites than in the oxide volume have been analyzed.

Key words: indium selenide, native oxide, thin films, X-ray diffraction analysis, X-ray phase analysis, elastic properties.