

Модификация поверхности *h*-BN зондом сканирующего зондового микроскопа

© Е.В. Гущина, Д.А. Малых, М.С. Дунаевский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: katgushch@yandex.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 20 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Продемонстрирована возможность модифицировать фрагменты слоев гексагонального нитрида бора путем загиба с помощью зонда сканирующего зондового микроскопа. Определены характерные диапазоны допустимых сил воздействия для переворота фрагментов *h*-BN с латеральным размером около 1 микрона. Методом переворота слоев удалось из изначально толстых фрагментов *h*-BN получать слои толщиной до 8 монослоев.

Ключевые слова: гексагональный нитрид бора, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56740.5048k

Исследования свойств двумерных (2D) материалов активно ведутся последнее десятилетие [1]. Одним из самых известных и исследованных двумерных материалов на сегодняшний день считается графен. Ему посвящено огромное количество работ [1–3], однако, научный интерес в последние годы сдвигается в сторону и других двумерных материалов, например, дихалькогенидов переходных металлов (MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 , WTe_2), а также гексагонального нитрида бора (*h*-BN). В данный момент особый интерес представляют Ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры, содержащие тонкие слои различных 2D-материалов, включая гексагональный нитрид бора. Тонкий слой *h*-BN (с шириной запрещенной зоны 5.9 eV) может быть использован в качестве широкозонного барьера [4] между проводящими слоями (либо слоями полупроводниковых материалов) в Ван-дер-Ваальсовой гетероструктуре. Формирование таких гетероструктур представляет интерес для многих приложений [5]. В процессе так называемой „сборки“ материалы определенной толщины укладываются друг на друга с применением различных методов. Наиболее распространенным способом осаждения слоев на поверхность является эксфолиация (отщепление тонких слоев от объемного кристалла) [6]. При этом толщины осажденных слоев могут составлять десятки монослоев. Особый интерес связан с возможностью модификации толщины этих слоев и достижении покрытий толщиной в несколько монослоев. Одним из методов, позволяющих модифицировать тонкие слои 2D-материалов является метод атомно-силовой микроскопии (АСМ).

В настоящей работе продемонстрирована возможность переворачивания небольших по площади фрагментов (называемых также флейками) тонких слоев *h*-BN с помощью зонда атомно-силового микроскопа. Основная идея заключается в силовом воздействии АСМ-зондом и последующей модификации верхних слоев, связанных

с нижележащими слоями слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Исследуемые образцы представляли собой отщепленные многослойные флейки *h*-BN, перенесенные на поверхность Si/SiO_2 . Характерная толщина полученных флейков была измерена с помощью АСМ и составляла от 8 до 30 nm. Общее количество слоев в таких флейках составляло от 12 до 45 (межслоевое расстояние между плоскостями *h*-BN составляет 0.67 nm). Задачей настоящей работы была разработка метода модификации данных флейков зондом АСМ с целью получения более тонких флейков.

Все АСМ-исследования проводились в атмосферных условиях с помощью микроскопа NTegra-Aura (NT-MDT, Россия). В работе использовались одинаковые по своим характеристикам зонды серии DCP11 (TipsNano, Россия) с радиусом закругления 50–70 nm и контактной жесткостью около 5 N/m. Методика модификации поверхности с помощью АСМ-зонда состояла из нескольких этапов. На первом этапе в полуконтактном режиме сканируется выбранная область и визуализируется флейк *h*-BN. Затем АСМ-зонд перемещается в область, которую планируется загнуть или отодвинуть (рис. 1, слева), при этом размер области сканирования уменьшается в несколько раз. На втором этапе, используя контактный режим работы АСМ, выбранная область сканируется с заданной силой F (оптимальная величина которой определялась в насыщающей работе) и направлением воздействия зонда. Подбор оптимальной величины силы и направления воздействия может позволить эффективно сдвинуть (рис. 1, в центре) или загнуть слой (рис. 1, справа).

В работе выполнялся поиск оптимальной силы, необходимой для модификации флейка. Обнаружено, что при сравнительно „малых“ силах, меньших чем 300 nN, не происходит модификации флейка. Это связано с тем, что величина работы A_{pr} , совершаемой зондом

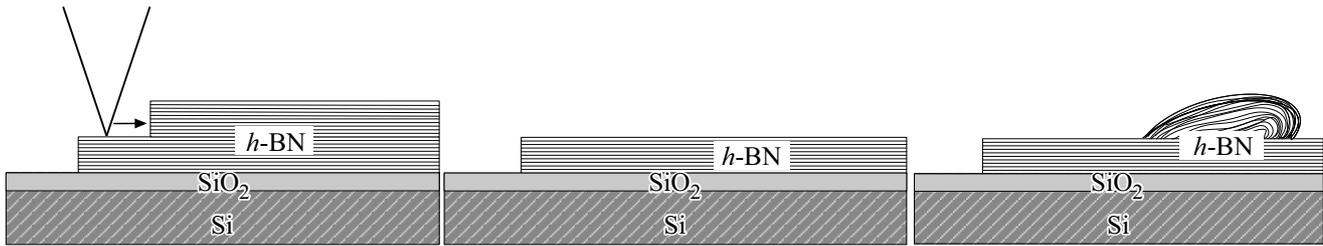


Рис. 1. Схематическое изображение методики модификации многослойных h -BN-слоев с помощью АСМ-зонда. Слева — АСМ-зонд располагается рядом с многослойным h -BN, который планируется модифицировать, в центре — многослойный h -BN полностью перемещен зондом за пределы кадра, справа — многослойный h -BN загнут зондом.

оказывается меньше, чем энергия Ван-дер-Ваальсова притяжения E_{vdw} , удерживающих слои вместе. Характерная величина работы, совершаемой зондом, составляет величину порядка $A_{\text{pr}} = F_{\text{pr}}L$. Здесь F_{pr} — сила прижима зонда к поверхности, а L — размер отслаиваемого флейка. Характерная величина энергии Ван-дер-Ваальсова притяжения слоев h -BN составляет величину $E_{\text{vdw}} = E_{\text{bind}}N$. Здесь E_{bind} — удельная энергия Ван-дер-Ваальсова притяжения, приходящаяся на одну пару атомов в соседних слоях ($E_{\text{bind}} \approx 80 \text{ meV/atom}$ [7]), а N — число атомов в отслаиваемом флейке. Характерный размер отслаиваемых флейков составлял величину около 1 микрона. Оцениваемая таким образом величина энергии Ван-дер-Ваальсова притяжения в таких флейках составляла $E_{\text{vdw}} = 0.3 \text{ pJ}$. Соответственно, величина пороговой силы, необходимой для модификации флейка составляла $F_{\text{min}} = 0.3 \mu\text{N}$, что близко к наблюдаемой в наших экспериментах величине пороговой силы.

Стоит отметить, что вопрос определения величины пороговой силы для переворота флэйка является дискуссионным. Мы предполагаем, что флэйк переворачивается целиком при контактном сканировании одной из строчек кадра. Поэтому в вышеприведенных оценках работы A_{pr} мы умножаем характерную силу на размер флэйка. Впрочем, точный сценарий того, как именно происходит переворот флэйка, неизвестен, здесь необходимы дополнительные исследования. К приведенной выше оценке стоит относиться лишь как к довольно грубой оценке, не претендующей на точность. В вышеприведенной оценке также не учтена роль латеральных сил, вызывающих торсионный изгиб кантилевера. Латеральная сила по порядку величины сопоставима с силой трения $\sim \mu F_{\text{pr}}$, где μ — коэффициент трения. В дальнейших исследованиях мы планируем более детально изучить механизм переворота флэйка, возможно для этого потребуется численное моделирование силового взаимодействия зонда с флэйком.

Также было обнаружено, что когда величина действующей силы слишком большая, то зонд начинает неконтролируемым образом модифицировать флейк, приводя к формированию „комка“ из h -BN. Характерная сила, при которой происходит такая модификация, в наших экспериментах составляла величину $F_{\text{max}} = 2 \mu\text{N}$.

Таким образом, оптимальная сила, должна находиться в диапазоне от F_{min} до F_{max} . В данных экспериментах была выбрана сила, значение которой ($F = 0.5 \mu\text{N}$) близко к F_{min} , чтобы модифицировать флейк, но в то же время не оказывать на него избыточного воздействия.

На рис. 2, *a* представлена АСМ-топография исходной поверхности флейка h -BN, а также область воздействия зондом (пунктирная рамка) и направление действия силы $F = 0.5 \mu\text{N}$ (черные стрелочки на рис. 2, *a*). Можно видеть, что после силового воздействия произошел загиб части флейка h -BN (треугольная область на рис. 2, *b*). После загиба на поверхности остался более тонкий фрагмент флейка (выделен пунктиром на рис. 2, *b*), толщина которого составляет 5 нм, что примерно в 2 раза меньше, чем толщина исходного флейка (12 нм).

На рис. 3, *a* представлена АСМ-топография другого исходного флэйка h -BN толщиной 15 нм и пунктирная квадратная область силового воздействия. Стрелками указано направление воздействия силы ($F = 1 \mu\text{N}$). После силового воздействия на пленку видна шестигранная перевернутая область (черный пунктир), а внизу — подложка (рис. 3, *b*). Мы полагаем, что форма перевернутого флэйка h -BN может наследовать симметрию кристаллической решетки h -BN. Кристаллическая решетка пчелиных сот h -BN обладает гексагональной симметрией и форма перевернутого флэйка может обладать гексагональной симметрией. При этом не наблюдается более тонкая оставшаяся часть слоя, т.е. весь слой оказывается полностью перевернутым. Таким образом, показано, что если воздействовать на флейк большими силами, то он будет переворачиваться целиком.

Во всех проведенных экспериментах нам не удалось наблюдать параллельный сдвиг (либо разворот) слоя (рис. 1 в центре). Изначально мы предполагали, что небольшие флейки удастся параллельно сдвигать (либо разворачивать) как колоду карт. Нереализуемость такой модификации обусловлена тем, что при воздействии АСМ-зондом сила прикладывается точно, а не параллельно вдоль всей грани флэйка. Вероятно, если применять специальные зонды с большим радиусом закругления R и воздействовать ими на маленькие флейки, размер которых сопоставим с R , то может получиться сдвинуть слои параллельно.

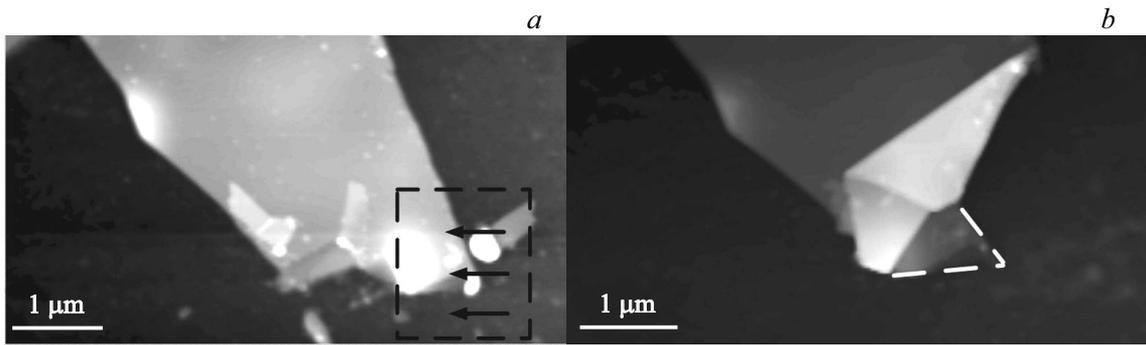


Рис. 2. *a* — АСМ-топография исходной поверхности некоторого флейка *h*-BN. Область воздействия зондом обозначена пунктирной рамкой, а направление действия силы $F = 0.5 \mu\text{N}$ — черными стрелочками; *b* — загнутый треугольный слой *h*-BN. Тонкий фрагмент, выделенный пунктиром, — это область, оставшаяся после загиба.

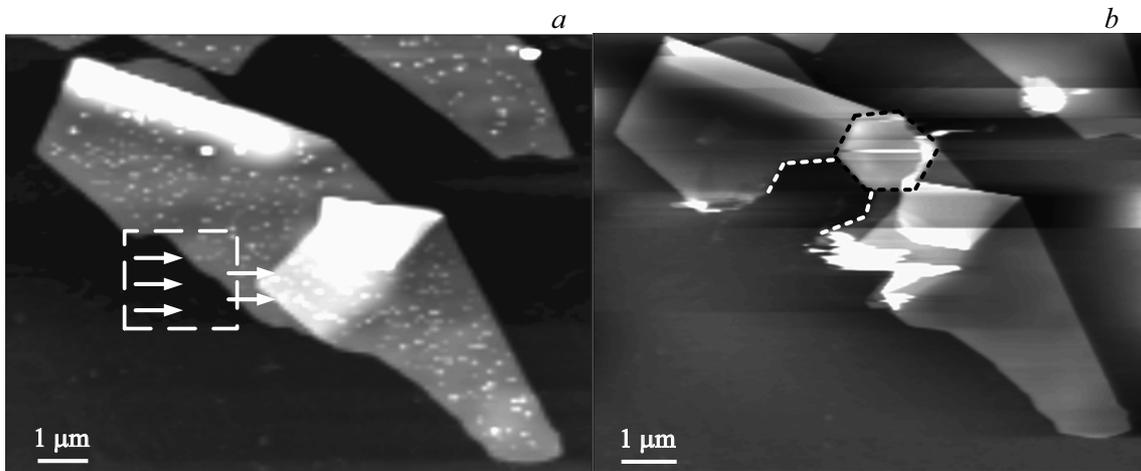


Рис. 3. *a* — АСМ-топография другого исходного флэйка *h*-BN. Область воздействия зондом обозначена пунктирной рамкой, стрелками указано направление воздействия силы ($F = 1 \mu\text{N}$), *b* — шестигранная перевернутая область (черный пунктир), а внизу — подложка.

Важно отметить, что в ходе модификации флейков часто наблюдалась ситуация, когда перевернутые фрагменты флейков не плотно прижаты к поверхности. При перевороте флейка под ним могут оказываться „пузыри“ заполненные воздухом либо поверхностной влагой. Изучать такие флейки достаточно сложно. Поэтому в данной работе выполнялось силовое „приглаживание“ флейков АСМ-зондом. Для этого выполнялось дополнительное сканирование в контактном режиме с малыми силами воздействия $F < F_{\text{min}}$, что позволяло выдавить посторонний материал из-под перевернутого флейка, тем самым, прижав материал плотнее к подложке. И уже затем выполнялось сканирование в полуконтактном режиме для визуализации модифицированного флейка.

Также в настоящей работе выполнялось измерение работы выхода исходных и модифицированных слоев *h*-BN. Для этого с помощью Кельвин-зонд-микроскопии измерялся поверхностный потенциал слоев *h*-BN, а затем измерялся потенциал на калибровочной структуре пиролитического графита с известной работой выхо-

да [8]. По разнице измеряемых величин поверхностного потенциала (и зная работу выхода калибровочной структуры) определялась величина работы выхода исследуемых слоев. Толщины полученных нами флейков находились в диапазоне от 5 до 30 nm, а измеренное значение работы выхода для этих флейков почти не зависело от их толщины и составляло величину 5.6 eV [9], что близко к значению работы выхода для объемного *h*-BN. Это связано с тем, что размерный эффект зависимости работы выхода от толщины наблюдается для более тонких флейков [8], получить которые не удалось.

В заключение отметим, что в настоящей работе удалось определить режимы воздействия АСМ-иглой на поверхность *h*-BN для их модификации. Определены характерные диапазоны допустимых сил воздействия для переворота флейков *h*-BN с латеральным размером около 1 μm. Параллельный сдвиг слоев нереализуем во флейках, размеры которых многократно превышают размер контактной области зонд-поверхность. Методом переворота слоев удалось из изначально толстых флей-

ков получить слои толщиной в 8 монослоев. В диапазоне толщин от 8 до 30 монослоев h -BN не наблюдалась зависимость измеренной работы выхода (5.6 eV) от значения толщины пленки. Дальнейшие исследования будут сконцентрированы, на усовершенствовании метода контролируемой модификации h -BN флейков, а также получении h -BN слоев с меньшим количеством монослоев.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.K. Geim, I.V. Grigorieva. *Nature* **499**, 419 (2013).
- [2] A. Razaq, F. Bibi, X. Zheng, R. Papadakis, S.H.M. Jafri, H. Li et. al. *Materials* **15**, 3, 1012 (2022).
- [3] S.K. Tiwari, S. Sahoo, N. Wang, A. Huczko. *J. Sci.: Adv. Mater. Dev.* **5**, 1, 10 (2020).
- [4] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen. *Chem. Rev.* **113**, 3766 (2013).
- [5] S.J. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil, S. Romani, L. Britnell, D.C. Elias, K.S. Novoselov, L.A. Ponomarenko, A.K. Geim, R. Gorbachev. *Nature Mater.* **11**, 9, 764 (2012).
- [6] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [7] H. Sediri, D. Pierucci, M. Hajlaoui, H. Henck, G. Patriarche, Y.J. Dappe, S. Yuan, B. Toury, R. Belkhou, M.G. Silly, F. Sirotti, M. Boutchich, A. Ouerghi. *Sci. Rep.* **5**, 16465 (2015).
- [8] B.R. Borodin, M.S. Dunaevskiy, F.A. Benimetskiy, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, P.A. Alekseev. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1124**, 081031 (2018).
- [9] S. Thomas, M.S. Manju, K.M. Ajith, S.U. Lee, M. A. Zaem. *Physica E* **123**, 114180 (2020).

Редактор Ю.Э. Китаев