

06;11;12

## Ван-дер-Ваальсова поверхность InSe как возможный стандарт нанорельефа в метрологии нанобъектов

© А.И. Дмитриев

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,  
03142 Киев, Украина  
e-mail: dmitr@iprms.kiev.ua

(Поступило в редакцию 26 июля 2011 г. В окончательной редакции 29 ноября 2011 г.)

Интенсивное развитие нанотехнологии требует создания системы метрологического обеспечения измерений в первую очередь эталона длины в нанометровом диапазоне, что включает создание и использование стандартов нанорельефа поверхности. Одним из типов стандартов является периодическое расположение атомов в кристаллической решетке монокристалла. С этой целью удобно использовать сколы слоистых кристаллов. Скол слоистого полупроводника InSe представляет собой Ван-дер-Ваальсову поверхность. Она имеет высокую химическую стабильность, низкую шероховатость поверхности, легко формируется скальванием, имеет протяженные атомарно-гладкие участки высоко упорядоченной ромбоэдрической решетки с периодом элементарной ячейки  $a = 0.4003 \text{ nm}$  и может быть использована, аналогично высокоориентированному пиролитическому графиту, в качестве стандарта нанорельефа.

### Введение

Метрологическое обеспечение измерений длины в нанометровом диапазоне включает в себя установки высшей точности, меры малой длины и стандартные образцы нанорельефа поверхности, средства измерений. Одновременно со сканированием неизвестной поверхности образца осуществляют скан эталонной поверхности нанорельефа. Выполняя программное распознавание полученного изображения, можно сформировать управляющий сигнал коррекции для манипулятора микроскопа и масштабной метки на изображении изучаемого объекта. В настоящее время, в качестве стандартов используют как естественное размещение атомов в решетке монокристаллов, так и специально созданные рельефы на поверхностях монокристаллов, а также биологические объекты.

В [1] в качестве стандарта применена плоская пластина с нанесенными на нее золотыми частицами. Недостатком является относительно высокая погрешность измерений, обусловленная вариациями размеров нанесенных наночастиц золота.

В [2] на гладкую подложку наносили биологические объекты строго заданной высоты — частицы вируса табачной мозаики диаметром 18 nm. Недостатками метода являются зависимость наблюдаемых размеров вирусных частиц от величины прикладываемой силы со стороны зонда, а также невозможность очистки от посторонних примесей и загрязнений. Обзор принципов, методов и проблем нанометрологии представлен в [3].

Одним из естественных стандартов нанорельефа является поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Гексагональная кристаллическая решетка ВОПГ с периодом  $a = b = 0.2464 \pm 0.0002 \text{ nm}$  состоит из слоев атомов углерода, расположенных в вершинах правильных шестиугольных ячеек, напомина-

ющих соты — графеновые листы. Атомы в ячейках связаны между собой ковалентными связями, расстояние между ближайшими атомами составляет 1.42 Å. Графеновые листы связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса, расстояние между ними 3.35 Å. Атомы в соседних слоях расположены таким образом, что лишь три несвязанных между собой атома ячейки имеют соседа в верхнем (или нижнем) графеновом листе.

Недостатками являются: длительное время для дегазации, при скальвании ВОПГ образуется множество ступеней площадью до  $2 \times 2 \text{ mm}$ , они появляются при разрыве графитовых плоскостей, ориентированных не по направлению скальвания; плоскости графита имеют структурные дефекты — дислокации. Различные виды дислокаций по-разному проявляются в рельефе поверхности. В процессе выдержки на воздухе, а также при контакте с другими загрязняющими средами происходит накопление на поверхности адсорбата, что приводит к снижению качества получаемых изображений и точности измерений.

Аналогично ВОПГ, Ван-дер-Ваальсову (ВдВ) поверхность монокристалла InSe можно использовать в качестве стандарта нанорельефа. Каждый слой этого кристалла состоит из атомных групп Se–In–In–Se с сильными ковалентными связями в слое, а атомы Se соседних слоев связаны слабыми поляризационными ВдВ-силами. Атомы Se образуют ВдВ-поверхность кристаллов InSe, что способствует легкому скальванию кристалла. Окисление поверхности скола затруднено в связи с замкнутым характером химических связей селена [4]. Высокая химическая стабильность, низкая шероховатость поверхности и отсутствие на ней оборванных связей (дефектов) позволяют использовать ВдВ-поверхности InSe в качестве стандарта нанорельефа.

Существует ограниченное количество работ, представляющих результаты исследований методами атомной

силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) ВдВ-поверхности InSe [5–12]. В работе [6] получено АСМ-изображение с атомарным разрешением при изучении базисной ВдВ-поверхности (0001) монокристаллов InSe на воздухе в контактном режиме. Исследования проводились после удаления нескольких слоев при помощи адгезивной ленты. Неоднозначность интерпретации полученных АСМ-изображений, по мнению авторов [6], связана с большим радиусом кривизны острия зонда ( $\sim 40$  nm) и с его асимметричной формой, а также с загрязнением поверхности при измерениях на воздухе. Увеличение величины шероховатости поверхности от  $\sim 0,05$  nm до  $\sim 0,4$  nm при проведении повторных сканирований определенного участка поверхности объяснялось деформационным воздействием острия зонда (величина силы  $\sim 10$  nN) на исследуемую поверхность. АСМ-образ с атомным разрешением поверхности InSe, очищенной путем снятия нескольких верхних слоев при помощи адгезивной ленты, в воздушной среде наблюдался всего в течение нескольких минут [12]. Атомарное разрешение поверхности *p*-InSe, легированного 0.1 at.% Zn наблюдалось в воде более 10 min [7]. Его поверхность также готовили для измерений с помощью адгезивной ленты. АСМ-методика была применена для исследования процессов формирования оксидных образований на поверхности в процессе термического воздействия на эти кристаллы в течение длительного времени (до 20 h) при  $T = 693$  K [5]. Атомарное разрешение термически неокисленной поверхности достигнуто не было, хотя она и обладала среднеарифметическим значением шероховатости  $Ra = 0.053$  nm, что позволяло авторам считать ее атомногладкой. В результате термической обработки поверхность покрывалась окислами, изменявшими ее морфологию в зависимости от длительности процесса окисления.

СТМ-образ атомной решетки наблюдали в вакууме на поверхности домена пленки InSe, полученной ВдВ-методом на монокристаллической подложке MoS<sub>2</sub> [8]. Геометрическое расположение атомов соответствует гексагональной структуре. В [9] представлены результаты СТМ-эксперимента, в котором не достигнуто атомарное разрешение ВдВ-поверхности InSe. К сожалению, отсутствуют сведения о методе получения образца, подготовке поверхности, условиях эксперимента.

Целью настоящей работы является изучение возможности использования ВдВ-поверхности InSe в качестве стандарта нанорельефа.

## Образцы и методика эксперимента

Монокристаллический слоистый полупроводник InSe выращен вертикальным методом Бриджмена–Стокбаргера из предварительно синтезированного слитка. С помощью метода Вайсенберга установлено, что кристалл имеет ромбоэдрическую структуру  $\gamma$ -политипа (про-

странственная группа  $C_{3v}^5$ ) с периодами элементарной ячейки  $a = 0,4003$  nm,  $c = 2,49553$  nm (в гексагональных осях).

Для получения ВдВ-образа поверхности применялся сверхвысоковакуумный ( $10^{-8}$  Pa) сканирующий туннельный микроскоп JSPM-4610, (SPM Centr, Институт металлофизики НАНУ, научный руководитель докт. В.Л. Карбовский) Использовались зонды радиусом острия не более 5 nm.

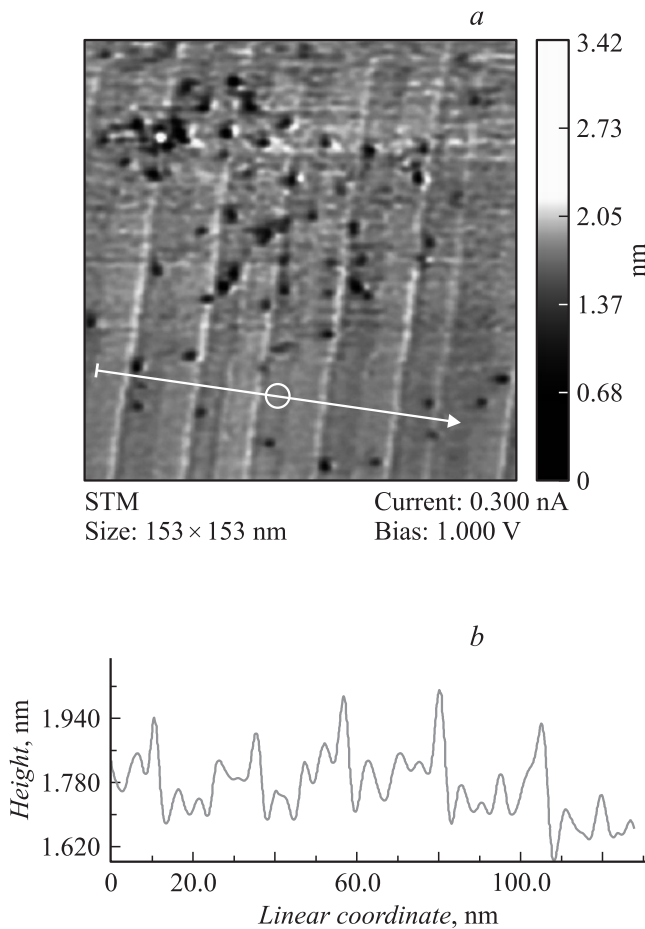
## Результаты исследований и их обсуждение

В целях получения изображений ВдВ-поверхностей (0001) слоистого монокристалла InSe с атомным разрешением, методами АСМ и СТМ исследована их морфология, при различных способах приготовления и экспонирования в воздушной и нейтральной средах.

Изучена морфология ВдВ-поверхности, полученной удалением верхних слоев при помощи адгезивной (липкой) ленты и последующей экспозиции в воздушной среде от 2 min до 3 месяцев [5,6,13,14]. Применение адгезивной ленты приводит к образованию дефектов на ВдВ-поверхности и быстрому ее окислению. Окисление происходит в результате хемосорбции молекул воды и кислорода оборванными связями металла на ВдВ-поверхности, которые обязаны наличию вакансий селена в атомной плоскости халькогена. Проникновение кислотных агентов вглубь кристалла происходит через наноповреждения в слоях — структурные дефекты, которые простираются на расстояние нескольких периодов решетки вдоль оси *C*.

В результате исследований производной вольт-амперных характеристик (ВАХ) туннельного тока, протекающего между зондом СТМ и исследуемой поверхностью в разных ее точках, установлено, что состав естественных окислов является результатом окисления компонентов кристалла и представляет собой смесь фаз оксида In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и широкозонных оксидов селена. Атомное разрешение СТМ-образов не наблюдалось.

Размер образца  $1 \times 7$  mm в плоскости (0001) и 0.5 mm толщиной (вдоль оси *C*) позволял легко произвести очистку поверхности путем скалывания верхних слоев лезвием бритвы. СТМ-образ ВдВ-поверхности, полученной после скалывания и экспонирования ее на воздухе в течение не более 2 min, представляет собой гофрированную поверхность с шероховатостью  $Ra = 0.055$  nm. (рис. 1, *a*). Обращает на себя внимание сложный и периодический характер гофрирования, профиль которого приведен на рис. 1, *b*. Он представляет собой последовательность максимумов различной амплитуды. Периодичность следования больших максимумов составляет  $\sim 24$  nm, максимальное значение амплитуды (перепад высот от основания до максимального значения) составляет  $\sim 0.16$  nm. Можно выделить еще три сдвинутых относительно большого максимума пика, ко-



**Рис. 1.** СТМ-образ ВдВ-поверхности InSe (0001), полученной скалыванием лезвием в атмосфере обезвоженного азота и экспонированной на воздухе 2 min.: *a* — участок гофрированной дефектной поверхности после хемосорбции молекул из окружающей среды, *b* — спектр высот вдоль линии, указанной на рис. 1, *a*.

торые повторяются с таким же периодом ( $\sim 24$  nm). Они характеризуются значениями амплитуды  $\sim 0.12$  nm,  $\sim 0.1$  nm;  $\sim 0.2$  nm соответственно их расположению относительно большого максимума. Эти значения сопоставимы с атомным радиусом кислорода (0.066 nm) и с равновесным межъядерным расстоянием в гидроксильной группе O–H ( $\sim 0.098$  nm). Такая структура наблюдается на различных участках поверхности.

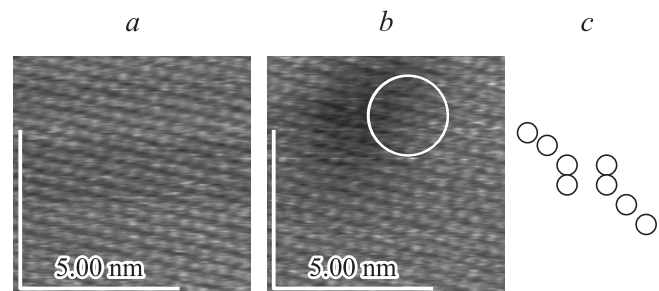
Авторы [12] наблюдали сложную гофрированную картину ВдВ-поверхности InSe при АСМ-исследованиях в контактной моде на воздухе. На этих изображениях присутствовали всего 2 максимума, которые, по мнению авторов, должны были отражать расположение атомов на поверхности InSe (0001). Однако проведенный сравнительный анализ расположения атомов In и Se в кристаллической решетке и АСМ-изображения не подтвердил это предположение, и указал на необходимость учета взаимодействия между зондом и поверхностью, а также влияния окружающей образец атмосферы.

Можно предположить что, гофрированная поверхность формируется путем самоорганизации в результате протекания кооперативных дислокационных процессов в базисных и пирамидальных кристаллографических плоскостях в верхних слоях слоистых кристаллов. Гофрирование ВдВ-поверхности ранее наблюдалось в системе Ni–Ga–Se [6], кластеров атомов Cu в верхних слоях VSe<sub>2</sub> [15]. При этом наблюдалась простая гофрированная поверхность с периодическим чередованием максимумов, которые характеризовались малыми значениями амплитуды ( $\sim 1$ – $1.5$  nm) и большими значениями периода ( $\sim 1000$  nm).

СТМ-изображение со сложным гофром (рис. 1) характеризуется малым значением периода. Оно отражает перераспределение плотности электронных состояний на дефектной ВдВ-поверхности после хемосорбции молекул из воздушной атмосферы и протекания деформационных процессов самоорганизации на этой поверхности.

Гофрирование слоев монокристалла InSe в состоянии волн зарядовой плотности при  $T < 50$  K, объясняет появление отрицательного коэффициента термического расширения в этих кристаллах и является следствием стремления системы к минимуму свободной энергии [16]. Можно предположить, что гофрирование ВдВ-поверхности слоистых структур отражает их стремление к сохранению минимальной свободной энергии после процесса скалывания и взаимодействия с окружающей средой.

Процесс приготовления поверхности для исследований с использованием адгезивной ленты, вероятно, приводит к возникновению оборванных связей и других дефектов структуры на разделяемых ВдВ-поверхностях, которые возникают вследствие деформации при их изгибе. Соприкасающиеся ВдВ-поверхности с большим количеством дефектов удерживаются вместе не только молекулярными, но и электростатическими силами. Поэтому при скалывании лезвием бритвы расслоение легко происходит по ВдВ-плоскостям с минимальной дефектностью, где силы связи между поверхностями наиболее слабые (близкие по величине к ВдВ-силам). Это предположение имеет экспериментальное подтверждение.



**Рис. 2.** СТМ-образ атомов ВдВ-поверхности InSe (0001), полученной скалыванием лезвием в атмосфере обезвоженного азота: *a* — участок без дефектов, *b* — окружностью отмечен участок поверхности с дефектом, *c* — схема дефекта упаковки атомов селена, отмеченного окружностью на рис. 2, *b*.

Сравнение периода решетки InSe, рассчитанного по результатам XRD, СТМ и АСМ-данных

№ п/п	Метод исследования	Период решетки, $a$ nm	Масштабная метка, nm	Погрешность относительно XRD, %	Источник
1	XRD	0.4003	—	0	
2	СТМ	0.438	5.0	9.4	[11]
3	СТМ	0.463	1.0	15.7	[10]
4	СТМ	0.488	0.5	21.9	[10]
5	СТМ	0.389	0.4	-2.8	[8]
6	АСМ	0.431	7.0	7.6	[7]

ждение. На СТМ-изображениях ВдВ-поверхности InSe, сколотой лезвием в бескислородной среде (в потоке обезвоженного азота в вакуумном шлюзе СТМ), на которой практически отсутствуют точечные дефекты, гофрирование не наблюдалось (рис. 2, *a*). Расположение атомов в базисной плоскости (0001) соответствует гексагональной упаковке с периодом  $a = 0.403$  nm. СТМ-образ такой поверхности обладает атомарным разрешением и позволяет наблюдать отдельные дефекты в виде затененных участков (рис. 2, *b*). Затенение имеет диаметр  $\sim 4$  nm.

Явление затенения состоит в том, что электронная плотность экранирует локальные возмущения периодического потенциала. При этом возникает особенность плотности состояний электронов вблизи уровня Ферми. Принятым методом обнаружения особенностей плотности состояний является туннельная спектроскопия, т.е. регистрация ВАХ туннельных переходов. Немонотонности ВАХ при сканировании ВдВ-поверхности свидетельствуют об особенностях плотности состояний. Затемнение на СТМ-образе напоминает углубление поверхности. На самом деле вдавливания нет. В области затенения находится дефект структуры, выраженный нарушением регулярности расположения атомов. Схема дефекта представлена на рис. 2, *c*. Нарушение периодического поля монокристалла, вызванное дефектом упаковки, приводит к уменьшению заряда в этой области вследствие компенсации зарядового состояния электронами ближайших атомов. Видимое затемнение накладывается на изображения окружающих атомов, а сами атомы остаются на местах. Если вспомнить, что картинка СТМ — это визуализация токов над соответствующими точками, то становится ясно, что это локальная особенность ВАХ. Доказательством тому является отсутствие выпуклостей на исследуемой ВдВ-поверхности, которые соответствовали бы углублениям. Эффект затенения наблюдался ранее [17] в области специально внедренного немагнитного атома на атомарночистой поверхности Cr (100) при изучении с помощью СТМ-орбитального эффекта Кондо, когда электроны проводимости магнитных центров (Cr) взаимодействуют с орбитальными, создавая увеличенную плотность заряда и общий светлый тон СТМ-образа. А в области немагнитного атома возникает пониженная плотность электронных состояний, визуализируемая как затененный участок.

Результаты расчетов периода решетки InSe по данным СТМ- и АСМ-образов представлены в таблице. Периоды решеток определялись как арифметическое среднее межатомных расстояний вдоль гексагональных направлений базисной плоскости с учетом масштаба. Сравнение с результатами рентгеноструктурного (XRD) анализа указывает на отличие СТМ- и АСМ-данных. В первую очередь это связано с использованием различных методов определения периода  $a$ . При сравнении СТМ-данных существенным оказывается смена зондов и масштаба (строки 2, 3, 4, [10,11]), а также аппаратуры (строки 2, 5, [8,11]). При использовании СТМ-метода разрешение в направлении по нормали к поверхности достигает сотых долей нанометра. В латеральной плоскости разрешение зависит от качества зонда и определяется, в основном, не макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, а его атомарной структурой. При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшое скопление атомов с размерами, много меньшими, чем характерный радиус кривизны острия. Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстояние, равное величине периода кристаллической решетки зонда. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет в основном между поверхностью образца и выступающим атомом на кончике зонда. Это обстоятельство следует учитывать при использовании СТМ в качестве высокоточного измерительного средства нанообъектов. Замена зонда требует формирования нового управляющего сигнала коррекции для манипулятора микроскопа и масштабной метки на изображении, для чего необходим стандарт нанорельефа.

Кроме того, на точность отображения рельефа поверхности в СТМ заметно сказываются плотность электронных состояний вблизи поверхности и работа выхода, наличие естественных и индуцированных током иглы СТМ адсорбатов [18].

Достоинствами метода измерений линейных размеров с помощью СТМ являются: неразрушающий характер измерений, обусловленный отсутствием механического контакта и низкой энергией туннелирующих электронов; возможность проводить измерения в вакууме и диэлек-

трических средах (газ, жидкость); работа в широком диапазоне температур; высокая скорость формирования изображения измеряемого объекта с атомным разрешением.

СТМ-метод, однако, не позволяет напрямую получать изображение нанорельефа непроводящих материалов.

## Заключение

ВдВ-поверхность слоистого полупроводника InSe может быть использована аналогично высокоориентированному пиролитическому графиту в качестве стандарта нанорельефа. В сравнении с ВОПГ она удобна тем, что

— благодаря своим физико-химическим свойствам имеет высокую химическую стабильность и механическую прочность;

— имеет более чем на 2 порядка меньшую шероховатость поверхности, на которой практически отсутствуют оборванные связи (дефекты);

— легко формируется скальвованием;

— имеет более протяженные атомарно-гладкие участки высоко упорядоченной кристаллической решетки;

— не требует длительной дегазации;

— допускает многократное использование.

Нанорельеф слоя адсорбата в виде сложного гофра на ВдВ-поверхности InSe с периодом 24 nm, вероятно, также можно использовать в качестве стандарта. Но для этого следует подробно изучить условия его формирования, состав, свойства и стабильность.

Автор благодарен проф. Г.В. Лашкареву за дискуссии и ценные замечания, а также докт. Л.В. Карбовскому за проведенные исследования и обсуждение результатов.

Работа выполнена при частичном финансировании в рамках программы НАН Украины „Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии“.

## Список литературы

- [1] *Vesenska J., Manne S., Giberson R., Marsh T., Henderson E.* // *Biophys. J.* 1993. Vol. 65. N 3. P. 1–6.
- [2] *Дубровин Е.В., Кирикова М.Н., Новиков В.К., Дрыгин Ю.Ф., Яминский И.В.* // *Коллоид. журнал.* 2004. Т. 66. Вып. 6. С. 750–755.
- [3] *Окрепилов В.В.* Стандартизация и метрология в нанотехнологиях. СПб.: Наука. 2008. 260 с.
- [4] *Завражнов А.Ю., Турчен Д.Н.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 1999. Т. 1. Вып. 2. С. 190–195.
- [5] *Бахтинов А.П., Ковалюк З.Д., Сидор О.Н., Катеринчук В.Н., Литвин О.С.* // *ФТТ.* 2007. Т. 49. Вып. 8. С. 1497–1503.
- [6] *Kovalyuk Z.D., Bakhtinov A.P., Vodop'yanov V.N., Zaslonskin A.V., Netyaga V.V.* // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* / Ed. by B. Baranowski, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur, V.V. Skorokhod, A. Veziroglu. Dordrecht: Springer, 2009. 765 p.
- [7] *Uosaki K., Koinuma M.* // *J. Electroanal. Chem.* 1993. Vol. 357. N 1–2. P. 301–306.
- [8] *Hayashi T., Ueno K., Saiki K., Koma A.* // *J. Cryst. Growth.* 2000. Vol. 219. N 1–2. P. 115–122.
- [9] *Viшняк В.В.* // *Fizika.* 2004. Vol. CiLD X. N 3. P. 8–10.
- [10] *Вишняк В.В., Лашкарев Г.В., Карбовский В.Л., Дмитриев А.И., Ковалюк З.Д., Бахтинов А.П.* // *Тез. докл. II Междунар. научн. конф. НАНО-2010, Беларусь–Россия–Украина.* Киев, 2010. С. 418.
- [11] *Дмитриев А.И., Вишняк В.В., Лашкарев Г.В., Карбовский В.Л., Ковалюк З.Д., Бахтинов А.П.* // *ФТТ.* 2011. Т. 53. Вып. 3. С. 579–589.
- [12] *Uosaki K., Koinuma M.* // *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 74. N 3. P. 1675–1678.
- [13] *Dmitriev A.I., Kovaljuk Z.D., Lashkarev G.V., Beketov G.V.* // *Proc. of the XXXIII Int. Sch. Phys. Semicond. Comp Jaszowiec, (2004).* P. 32. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. 2006. Т. 4. Вып. 2. С. 367–372.
- [14] *Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Ковалюк З.Д., Нетьага В.В., Литвин О.С.* // *ФТП.* 2010. Т. 44, Вып. 2. С. 180–193.
- [15] *Spiecker E., Hollensteiner S., Jager W., Schmid A.K., Minor A.M., Dahmen U.* // *Proc. of the E-MRS 2005 Spring Meeting, Symp. A: Current trends in nanoscience from materials to applications.* Strasburg, France, 2005. P. A-3/3.
- [16] *Дмитриев А.И., Каминский В.М., Лашкарев Г.В., Буторин П.Е., Ковалюк З.Д., Иванов В.И., Бескровный А.И.* // *ФТТ.* 2009. Т. 51. Вып. 11. С. 2207–2210.
- [17] *Kolesnychenko O.Yu., Kort R.De, Katsnelson M.I.* // *Nature.* 2002. Vol. 415. N 6871. P. 507–509.
- [18] *Маслова Н.С., Панов В.И.* // *УФН.* 1988. Т. 157. Вып. 1. С. 185–195.