

WSe₂ –ийн гадаргуугийн сканнин туннелийн микроскопын судалгаа

Д.Отгонбаяр, Г.Мөнхсайхан*, Б.Одонтуяа, Д.Наранчимэг

*Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль, Хэрэглээний Шинжлэх Ухааны Сургууль
8-р хороо, Бага тойруу, Сүхбаатар дүүрэг, Улаанбаатар, Монгол улс, 14191*

Энэ ажилд балк WSe₂ –ийн гадаргуугийн шинж чанарыг сканнин туннелийн микроскопын (СТМ) тусламжтай судалсан. Судалгааны ажилд өндөр вакуумын камерт хуулалтын арга ашиглан атомын хэмжээний гөлгөр террас буюу шаталсан үет бүтэц бүхий WSe₂ дээжийн цэвэр гадаргууг гарган авч гадаргуугийн атомуудын кристалл бүтэц болон гадаргууд үүссэн хоёр төрлийн гажгийг илрүүлсэн. Эдгээр гажгууд нь гадаргуугийн доор байрлах вольфрамын атомуудын үед үүссэн гажгууд болохыг тогтоосон болно.

PACS numbers: 61.46.+w, 61.50.-f, 61.72.Ji, 61.82.Fk

Түлхүүр үг: Шилжилтийн металлын дихалкогенид, гадаргуугийн гажиг, хагас дамжуулагч.

ОРШИЛ

Вольфрамын диселенид буюу WSe₂ нь шилжилтийн металлын дихалкогенидын (ШМДХ) нэгэн төрөл материал болох MoS₂-ын адил балк болон дан үеийн шинж чанараар эрс ялгаатай байна. MoS₂ ба WSe₂ нь үелэх системийн VI бүлгийн нэгдлүүд бөгөөд балк хэлбэртээ ~1.2 эВ шууд бус хориотой бүсийн өргөнтэй байна [1, 2]. Гэвч WSe₂-ийн дан үеийн хувьд хориотой бүсийн өргөн нь ~1.6 эВ [3], MoS₂-ын хувьд ~1.7 эВ болж нэмэгддэг байна [4,5].

Механик хуулалтаар гарган авсан WSe₂-ийн дан үеийг оронт транзистор, гэрэл цацруулагч диод, нарны элемент зэрэг электроник болон оптоэлектроникийн олон салбарт ашиглаж байна [6,7]. WSe₂ кристалл нь үелсэн хагас дамжуулагч материал бөгөөд балк нь Se–W–Se буюу нягт өрөгдсөн Se атомуудын хоёр үеийн хооронд байрлах нягт өрөгдсөн W атомуудын нэг үеэс тогтдог. WSe₂-ийн дан үе бүрийн атомууд нь өөр хоорондоо ковалентын хүчтэй холбоогоор холбогддог бол Se–W–Se гэсэн үеүд нь хоорондоо Ван Дер Ваальсын сул харилцан үйлчлэлээр үйлчлэлддэг. WSe₂-ийн гексагональ кристалл бүтэц нь D6h 4-P63/mmc огторгуйн группт хамаардаг бөгөөд эгэл торын параметрууд нь a = b = 0.3282 нм, c = 1.2937 нм байна [8,9]. Ийм үелсэн материалын кристаллыг энгийн хуулалтын аргаар хуулж дан болон цөөн үеийг гарган авдаг. Энд 2H гэсэн политип нь

WSe₂-ийн хамгийн тогтвортой фаз бөгөөд H нь W атомууд нь тригональ призм хэлбэртэй байрлах гексагональ кристалл бүтэцтэй болохыг, 2 гэдэг тоо нь нэгж торонд агуулагдах Se–W–Se үеийн тоо болно.

ШМДХ-ийн шинж чанаруудыг тодруулах зорилгоор хоёр хэмжээст MoS₂, WSe₂ ба HfSe₂-ийн гадаргуугийн шинж чанарыг тодорхойлох судалгаанууд хийгдсэн байна [10-13]. Саяхны судалгаагаар балк MoS₂ кристаллын гадаргуугийн шинж чанарууд болох стохиометр, ажлын функц, хольцлолт зэрэг нь дээж бүрийн хувьд тэр дундаа нэг гадаргуугийн хувьд ч ялгаатай болохыг тогтоожээ [11,12]. Мөн шилжилтийн металлын сульфидүүд (MoS₂ ба WS₂) нь селенидуудтай (WSe₂ ба MoSe₂) харьцуулбал хэт хүчлээр идүүлсэний дараа урвалд бага ордог болох нь тогтоогджээ. Ингэж химийн боловсруулалтыг хүлээж авах чадвар харилцан адилгүй байгаа нь нягт болон гадаргуугийн гажгийн ялгаагаар тодорхойлогддог [14]. Мөн хагас дамжуулагчийн контакт болон интерфейс нь наноэлектроникийн төхөөрөмжийн гүйцэтгэлд чухал нөлөөлдөг.

Энэхүү судалгааны ажлаар СТМ-ын тусламжтай WSe₂-ийн гадаргуугийн шинж чанарыг атомын түвшинд тодорхойлох зорилго тавьсан болно.

ТУРШИЛТЫН ХЭСЭГ

Судалгааны ажилд АНУ-ын “2D semiconductors” компани үйлдвэрлэсэн химийн ууршуулан

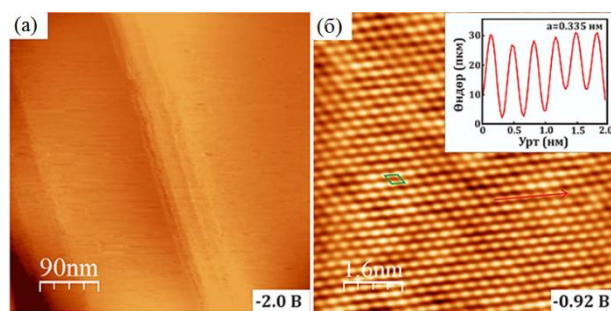
* Electronic address: munerd@yahoo.com

тунадасжуулалтын аргаар гарган авсан 99.9999% цэвэршилттэй WSe₂ кристаллыг ашигласан. Улмаар СТМ-ын туршилтанд зориулан уламжлалт хуулалтын арга ашиглан цөөн үе бүхий дээжийг гарган авсан. СТМ-ын туршилтад бэлтгэж гадаргын бохирдлыг арилгах зорилгоор дээжийн гадаргууд өндөр вакуумын зориулалт бүхий “kapton tape” гэж нэрлэгдэх скоч наасан. Скоч наасан дээжийг өндөр вакуумын камерт (UHV chamber) оруулж скочыг хуулах байдлаар цэвэр гадаргуу үүсгэсэн. СТМ-ын туршилтыг БНСУ-ын Стандарт ба Шинжлэх Ухааны Судалгааны Хүрээлэнгийн СТМ-ын лабораторийн RHK R9 электрон систем ба өөрсдийн угсарсан СТМ толгой бүхий СТМ систем ашиглан тасалгааны температурт гүйцэтгэсэн болно. Туршилт явуулах өндөр вакуумын камерын даралт 2.0×10^{-10} Торр байсан бөгөөд СТМ-ын зургуудыг тогтмол гүйдлийн горимд цахилгаан химийн идүүлэлтээр гарган авсан поликристалл W зүү ашиглан гарган авсан.

ҮР ДҮНГИЙН ХЭСЭГ

Зураг 1-д судлагдсан дээжийн цэвэр гадаргуугийн өргөн мужийн болон атомын түвшний нарийвчлал бүхий СТМ зургуудыг харуулав. Зураг 1а-аас үзвэл дээжийн гадаргууд наасан скочыг 2.0×10^{-10} Торр даралттай өндөр вакуумын камерт хуулсны дараагаар зуугаас хэдэн зуун нанометр өргөнтэй атомын хэмжээний гөлгөр шаталсан үет бүтэц бүхий цэвэр гадаргуу үүссэн болох нь харагдаж байна. Энэхүү өргөн шаталсан үет бүтцүүд дээрээс нарийвчлан хэмжилт хийж гарган авсан атомын түвшний нарийвчлал бүхий СТМ зургийг зураг 1б-д харуулсан болно. Зургаас үзвэл гадаргуу дээр селенийн атомуудын маш сайн эрэмбэлэгдсэн гексагональ бүтэц маш тодорхой харагдаж байна. Энэ зураг дээр дүрслэгдсэн гадаргуу дахь селенийн атомуудын эгэл торыг параллелограммаар тэмдэглэв. Зураг 1б-д сумтай улаан шугамын дагуу авсан шугамын профилийг (line profile) энэ зургийн дээд талд дүрслэн харуулав. Эндээс гадаргуу дахь селенийн атомуудын хоорондох зай буюу эгэл торын тогтмолыг нарийвчлал сайтай тодорхойлсон бөгөөд энэ утга нь 0.335 нм байв. Бриксер, Глемсер нарын судалгааны ажлуудад

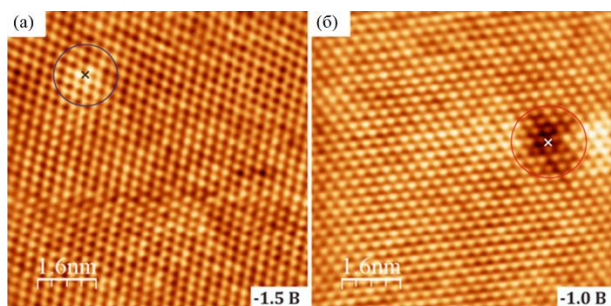
WSe₂ нь гексагональ кристалл бүтэцтэй бөгөөд торын тогтмолууд нь $a=b=0.3282$ нм ба $c=1.2937$ нм байдаг хэмээн тодорхойлсон байна [15, 16]. Харин бидний хэмжилтээр дээрх торын тогтмолууд нь дээрх судлаачдын үр дүнгээс 2% орчмоор их гарсан. Үүнийг хэмжилт гүйцэтгэсэн СТМ-ын пьезо хоолойн тохируулга болон СТМ-ын зураг авах үед хэмжилтийн зүүний шилжилтээс хамаарч үүссэн өөрчлөлтийн нөлөө байж болзошгүй гэж үзэж байна.



Зураг 1. WSe₂ дээжийн цэвэр гадаргуу. (а) Өргөн хэмжээс бүхий СТМ зураг. (б) Атомын түвшний нарийвчлал бүхий СТМ зураг. Гадаргуугийн эгэл торыг параллелограммаар тэмдэглэв.

Хэмжилтийн явцад WSe₂-ийн дээжийн гадаргууд зарим төрлийн гажгууд ажиглагдсан бөгөөд эдгээр гажгийн СТМ зургийг Зураг 2-д харуулав. Дээжинд сөрөг 1.5В хүчдэл өгч гарган авсан зургийг Зураг 2а-д үзүүлсэн. Зураг дээрээс гадаргуугийн зарим селенийн атомууд нь бусдаасаа илүү тод гэрэлтэй харагдаж байгааг харж болно. Дээжинд сөрөг 1.0В хүчдэл өгөхөд үүний эсрэг дүр төрх илэрсэн (Зураг 2б) бөгөөд энд гадаргын зарим селенийн атомууд илүү бараанаар харагдаж байна. Эдгээр гажгийг зураг дээр цагиргуудаар хүрээлж тодотгон харуулав. Үүний зэрэгцээ гажгуудын байрлалуудыг цагиргуудын төвд хэрээсээр тэмдэглэсэн болно. Бидний судалж буй материалтай төстэй хоёр хэмжээст шилжилтийн металлын дихалькогенид материалуудыг СТМ болон бусад гадаргуугийн судалгааны багажуудаар судалсан ажлуудад үүнтэй төсөөтэй гажгууд ажиглагддаг бөгөөд эдгээрийг нарийвчлан судалсан ажлууд нилээд хийгдсэн байдаг [17-21]. Р. Аддоу нарын судлаачдын MoTe₂-ийн хувьд гүйцэтгэсэн ажилд биднийхтэй ижил гажгууд илэрсэн ба дээрх судлаачид эдгээр гажгууд WSe₂ үеийн селенийн атомуудын хоёр үе хооронд сэндвич үүсгэх орших вольфрамын атомуудын үед

орших зарим W атомууд нь өөр донор болон акцептор атомуудаар солигдох үед гадаргуу дээр үүсдэг гажгууд болохыг баталжээ [20]. Иймд Зураг 2а-д илэрсэн гажиг нь дээжийн хасах хүчдэл бүхий зурагт тод гэрэлтэй цагаан харагдаж байгаа болон гажгийн гол төв цэг нь гадаргуугийн селенийн атомуудын хооронд байгааг тооцож үзвэл гадаргын Se атомуудын доод атомын үед орших W-ын атом нь вакуум дахь хүчилтөрөгч атом эсвэл ямар нэгэн өөр акцептор атомаар солигдоход үүсэж байгаа нь харагдаж байна. Үүний адилаар Зураг 2б-д бараантаж харагдаж буй гажгийн хувьд цэнэгийн түгэлт болон гажгийн байрлалаас нь харвал вольфрамын атом нь сугаран гарч зангилаа хоосон үлдсэний (W-ын ваканс) улмаас үүссэн гажиг болов уу хэмээн таамаглаж болохоор байна [21]. Цаашилбал хэмжилтийн явцад эдгээр гажгууд нь цөөхөн ажиглагдсан ба хэмжилтээр гол төлөв ямар нэгэн гажиг болон бохирдолгүй маш сайн эрэмблэгдсэн селенийн атомууд бүхий гадаргуу ажиглагдсан болно.



Зураг 2. WSe_2 дээжийн гадаргуугийн гажгууд. (а) Дээжийн гадаргуугаас доорх үе дэх акцептор атомын үүсгэсэн гажиг. Зураг дээр гажгийг цагиргаар хүрээлж тэмдэглэв. (б) Дээжийн гадаргуугаас доорх үе дэх W атомын үүсгэж буй вакансын гажиг. Зураг дээр гажгийг цагиргаар хүрээлж тэмдэглэв.

ДҮГНЭЛТ

Энэ ажилд WSe_2 -ийн гадаргууд хийсэн сканнин туннелийн микроскопын судалгааны үр дүнг танилцууллаа.

Ажлын хүрээнд өндөр вакуумын камерт хуулалтын арга ашиглан хэдэн зуун нанометр өргөнтэй атомын хэмжээний гөлгөр шаталсан үет бүтэц бүхий WSe_2 дээжийн цэвэр гадаргууг гарган авсан. Шаталсан үет бүтэц дээр атомын түвшинд нарийвчлан авсан СТМ-ын хэмжилтээр гадаргуугийн атомуудын кристалл бүтэц болон

гадаргууд үүссэн хоёр төрлийн гажгийг илрүүлсэн бөгөөд энэ гажгууд нь гадаргуугийн доор байрлах вольфрамын атомын үед үүссэн гажгууд болохыг тогтоосон болно.

ТАЛАРХАЛ

Энэхүү ажлыг ШУТСангийн “Нанохэмжээст вольфрам болон молибдений диселенид гарган авах судалгаа” (ШУС-2019/08) сэдэвт төслийн санхүүжилтээр гүйцэтгэсэн болно.

СТМ-ын туршилтыг явуулах бололцоогоор хангасан БНСУ-ын Стандарт ба Шинжлэх Ухааны Судалгааны Хүрээлэнгийн СТМ-ын лабораторийн хамт олонд талархал илэрхийлж байна.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

- [1] Deshpande, M. P.; Solanki, G. K.; Agarwal, M. K. Optical BandGap in Tungsten Diselenide Single Crystals Intercalated by Indium. *Mater. Lett.* 2000, 43, 66–72.
- [2] Addou, R.; Colombo, L.; Wallace, R. M. Surface Defects on Natural MoS_2 . *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 11921–11929.
- [3] Anedda, A.; Fortin, E.; Raga, F. Optical Spectra in WSe_2 . *Can. J. Phys.* 1979, 57, 368–374.
- [4] Lin, Y.-C.; Chang, C.-Y. S.; Ghosh, R. K.; Liand, J.; Zhu, H.; Addou, R.; Diaconescu, B.; Ohta, T.; Peng, X.; Lu, N.; Kim, M. J.; Robinson, J. T.; Wallace, R. M.; Mayer, T. S.; Datta, S.; Li, L.-J.; Robinson, J. A. Atomically Thin Heterostructures Based on SingleLayer Tungsten Diselenide and Graphene. *Nano Lett.* 2014, 14, 6936–6941.
- [5] Kam, K. K.; Parkinson, B. A. Detailed Photocurrent Spectroscopy of the Semiconducting Group-VIB Transition-Metal Dichalcogenides. *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 463.
- [6] Fang, H.; Chuang, S.; Chang, T. C.; Takei, K.; Takahashi, T.; Javey, A. High-Performance Single Layered WSe_2 p-FETs with Chemically Doped Contacts. *Nano Lett.* 2012, 12, 3788–3792.
- [7] Ross, J. S.; Klement, P.; Jones, A. M.; Ghimire, N. J.; Yan, J. Q.; Mandrus, D. G.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Kitamura, K.; Yao, W.; Cobden, D. H.; Xu, X. Electrically Tunable

- Excitonic Light-Emitting Diodes Based on Monolayer WSe₂ p-n Junctions. *Nat. Nanotechnol.* 2014, 9, 268–272.
- [8] Wilson, J. A.; Yoffe, A. D. The Transition Metal Dichalcogenides Discussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties. *Adv. Phys.* 1969, 18, 193–335.
- [9] Brixner, L. H. Preparation and Properties of the Single Crystalline AB₂-type Selenides and Tellurides of Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962, 24, 257.
- [10] Glemser, O.; Sauer, H.; König, P. The Sulfides and Selenides of Tungsten. *Z. Anorg. Chem.* 1948, 257, 241–246.
- [11] Addou, R.; McDonnell, S.; Barrera, D.; Guo, Z.; Azcatl, A.; Wang, J.; Zhu, H.; Hinkle, C. L.; Quevedo-Lopez, M.; Alshareef, H. N.; Colombo, L.; Hsu, J. W. P.; Wallace, R. M. Impurities and Electronic Property Variations of Natural MoS₂ Crystal Surfaces. *ACS Nano* 2015, 9, 9124–9133.
- [12] McDonnell, S.; Addou, R.; Buie, C.; Wallace, R. M.; Hinkle, C. L. Defect-Dominated Doping and Contact Resistance in MoS₂. *ACS Nano* 2014, 8, 2880–2888.
- [13] Lin, Y.-C.; Ghosh, R. K.; Addou, R.; Lu, N.; Eichfeld, S. M.; Zhu, H.; Li, M.-Y.; Peng, X.; Kim, M. J.; Li, L.-J.; Wallace, R. M.; Datta, S.; Robinson, J. A. Atomically Thin Resonant Tunnel Diodes Built from Synthetic Van der Waals Heterostructures. *Nat. Commun.* 2015, 6, 7311.
- [14] Amani, M.; Addou, R.; Ahn, G. H.; Kiriya, D.; Taheri, P.; Lien, D.-H.; Ager, J. W.; Wallace, R. M.; Javey, A. Recombination Kinetics and Effects of Superacid Treatment in Sulfur and Selenium Based Transition Metal Dichalcogenides. *Nano Lett.* 2016, 16, 2786–2791.
- [15] Brixner, L. H. Preparation and Properties of the Single Crystalline AB₂-type Selenides and Tellurides of Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962, 24, 257.
- [16] Glemser, O.; Sauer, H.; König, P. The Sulfides and Selenides of Tungsten. *Z. Anorg. Chem.* 1948, 257, 241–246.
- [17] Sommerhalter, Ch.; Matthes, Th. W.; Boneberg, J.; Lux-Steiner, M. Ch.; Leiderer, P. Investigation of Acceptors in p-type WS₂ by Standard and Photo-Assisted Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 1999, 144–145, 564–569.
- [18] Klein, A.; Dolatzoglou, P.; Lux-Steiner, M.; Bucher, E. Influence of Material Synthesis and Doping on the Transport Properties of WSe₂ Single Crystals Grown by Selenium Transport. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 1997, 46, 175–186.
- [19] Matthes, Th. W.; Sommerhalter, Ch.; Rettenberger, A.; Bruker, P.; Boneberg, J.; Lux-Steiner, M. C.; Leiderer, P. Imaging of Dopants in Surface and Sub-Surface Layers of the Transition Metal Dichalcogenides WS₂ and WSe₂ by Scanning Tunneling Microscopy. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 1998, 66, 1007–1011.
- [20] Addou, R.; Wallace, R. M. Surface Analysis of WSe₂ Crystals: Spatial and Electronic Variability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 26400–26406.
- [21] Zhang, Ch.; Wang, C.; Yang, F.; Huang, J. K.; Li, L. J.; Yao, W.; Ji, W.; Shih, Ch. K. Engineering Point-Defect States in Monolayer WSe₂. *ACS Nano* 2019, 13, 1595–1602.