

(様式第5号)

## 遷移金属ダイカルコゲナイドの 原子膜のバンド構造と電子状態の測定

### Measurements of band structure and electronic state of 2D atomic layers of transition metal dichalcogenides

ヒュング・ジ,<sup>1</sup> 吾郷浩樹<sup>1,2</sup>  
Hyun Goo Ji,<sup>1</sup> Hiroki Ago<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>九州大学大学院総合理工学府, <sup>2</sup>九州大学グローバルイノベーションセンター  
Kyushu University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

#### 1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は、原子厚みのユニークな二次元構造を有し、可視光に相当するバンドギャップをもち、また単層膜では直接ギャップに由来する発光を示し、かつ機械的に柔軟であることから、次世代の半導体材料として大きな注目を集めている。本研究では、TMDCの一種である二セレン化タングステン(WSe<sub>2</sub>)について、CVD法で合成した単層膜を用い、化学ドーピングによるバンド構造や電子状態への変化を検討した。BL10での光電子分光測定を通じて、p型、n型それぞれに制御してWSe<sub>2</sub>がドーピングされていることを確認することができた。

Recently, TMDCs have attracted great interest, because they have atomically thin two-dimensional structure, a band gap corresponding to visible light, direct band gap for monolayer film, and mechanical flexibility. In this work, we have studied effects of the chemical doping to CVD-grown WSe<sub>2</sub> monolayers on the electronic structure. From the photoelectron spectroscopy measurements, we succeeded in confirming the selective doping of p- and n-type to WSe<sub>2</sub>.

#### 2. 背景と目的

グラフェンの研究を契機として、近年、原子レベルの厚みしかない二次元の層状物質が大きな注目を集めている。グラフェンはバンドギャップを持たないのに対して、遷移金属とカルコゲン原子から構成される遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)と呼ばれる層状物質は、単層膜では1.5 - 2 eV程度のバンドギャップを有した半導体であり、デバイス応用に非常に興味深い材料である[1]。また、TMDCの多くはバルクでは間接バンドギャップだが、単層まで薄くすると直接バンドギャップに変化して、強い蛍光を示すことからオプトエレクトロニクス応用も期待されている。

しかしながら、MoS<sub>2</sub>やWS<sub>2</sub>などのほとんどのTMDCがn型の特性を示すことから、応用で必要となるp型 - n型の両方の特性を一種のTMDCで得ることが非常に困難であった[2]。これまでTMDC

表面への金属ナノ粒子の塗布や遷移金属を他の金属に置換するなどの方法が検討されてきた[3,4]。そのような中、最近、我々は化学ドーピング法によって、TMDCの一つである  $\text{WSe}_2$  を p 型、n 型に制御して転換する方法を見出した。図 1 にその概要を示す。

そこで本測定では、ドーピングによってもたらされる  $\text{WSe}_2$  電子状態の変化を、光電子分光を用いて調べることを目的に研究を行った。

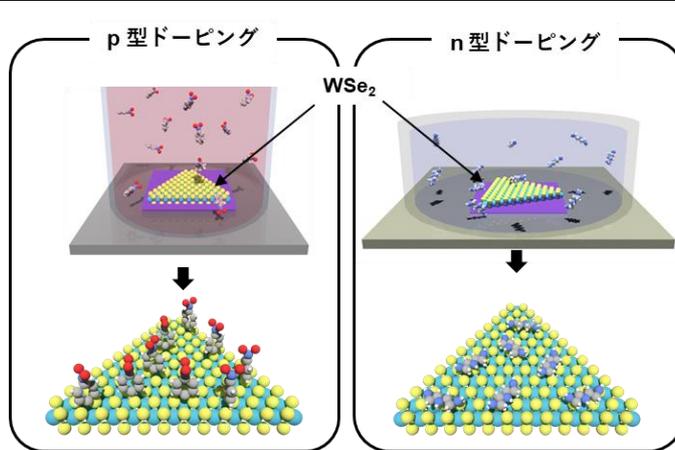


図 1 単層  $\text{WSe}_2$  のドーピング方法

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

化学蒸着法 (CVD法) を用いて、基板の上に  $\text{WSe}_2$  の単層膜を合成した。導電性をもたせるため、この  $\text{WSe}_2$  の単層膜を金属蒸着した基板に転写した。そして、図 1 に示すように、 $\text{WSe}_2$  を p 型、n 型のドーパント分子それぞれと所定温度で所定の時間接触させた。その後、BL10 のビームラインを用いて、 $10^{-8}$  Pa の高真空中で光電子分光測定を行った。

### 4. 実験結果と考察

図 2 にドーピングする前、ならびに p 型、n 型ドーパントそれぞれと接触した後に測定した X 線光電子分光のスペクトルを示す。ドーピングによって、W と Se のピークが大きくシフトすることが明らかとなった。p 型ドーピングでは低結合エネルギー側に、n 型ドーピングでは高結合エネルギー側にピークがシフトしていた。これは各ドーパント分子によって、 $\text{WSe}_2$  にホール、もしくは電子が効果的に導入されたことを示していると考えられる。また、 $\text{WSe}_2$  のフェルミエネルギーの変化についても有用な情報を得ることができた。

本結果は、 $\text{WSe}_2$  を用いたトランジスタの測定を通じて行ったドーピングの挙動とよく一致するものであり、これまでのデバイスのデータを実験的にサポートする結果を得ることができた。

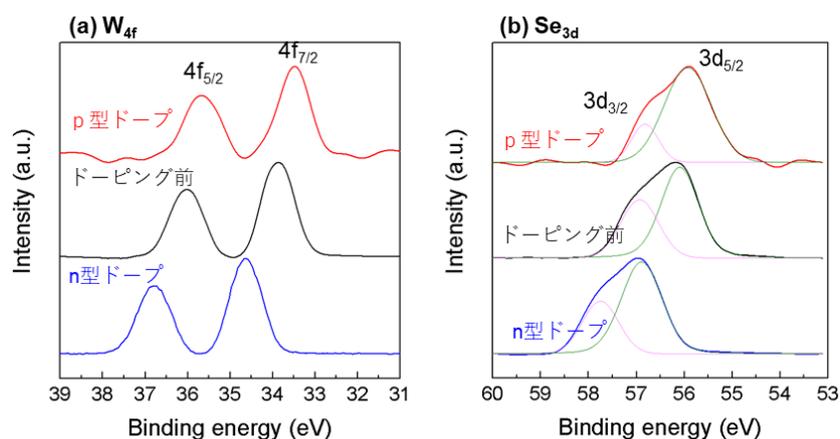


図 2 単層  $\text{WSe}_2$  のドーピングによる XPS の変化

### 5. 今後の課題

今回のドーピング技術を利用して、既に p-n 接合や CMOS インバーターなどのデバイスを実現することができている。今後は、ドーピングメカニズムのより詳細な理解と、新たな応用への展開が期待される。

## 6. 参考文献

- [1] Q. H. Wand *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 669 (2012).
- [2] T. Nakanishi *et al.*, *cond-mat.mes-hall*, arXiv:1809.00431.
- [3] C. Chen *et al.*, *2D Materials*, **1**, 034001 (2014).
- [4] K. Zhang *et al.*, *Nano Lett.*, **15**, 6586 (2015).

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

論文投稿準備中

## 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

- ・ 二セレン化タングステン
- ・ 化学ドーピング
- ・ 電界効果トランジスタ

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- ① 論文(査読付)発表の報告(報告時期: 2019年12月頃の予定)