

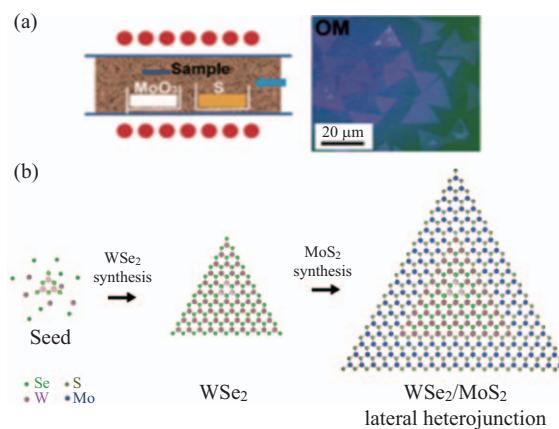
# 二維過渡金屬二硫族化物平面異質結構

中央研究院應用科學研究中心 李明洋  
阿布杜拉國王科技大學 李連忠  
交通大學電子物理系 張文豪

## 一、前 言

半導體產業不斷的藉由縮小電晶體尺度來提升元件效能，然而日益縮小的元件在製程技術與元件操作上勢必面臨瓶頸，因此科學家已經開始尋求替代材料並且引進新的元件設計概念；其中，僅有原子層厚度的二維層狀半導體材料在近年來備受矚目。過渡金屬二硫族化物(transition metal dichalcogenides)，如二硫化鋁(MoS<sub>2</sub>)、二硫化鎢(WS<sub>2</sub>)、二硒化鋁(MoSe<sub>2</sub>)、二硒化鎢(WSe<sub>2</sub>)等，其單層晶體結構與石墨烯相似，即是屬於二維層狀半導體材料。由於單層過渡金屬二硫族化物具有直接能隙、製作成場效電晶體後具有極佳的電流開關比(on/off current ratio)，而且這種僅有原子層厚度的材料也具有非常特殊的光學特性，因此極具潛力成為下一世代電子與光電產業的重要材料。與石墨烯的研究脈絡類似，早期多半仰賴膠帶法剝離單晶塊材，來取得單層過渡金屬二硫族化物。近年來已經可以利用化學氣相沉積法製備二維材料，除了可以成長高品質二維材料的單晶，也可以成長大面積(晶圓尺寸)的單層材料，對於未來開發二維材料在電子元件與邏輯電路的應用是極為重要。

二維層狀材料的另一特色是可以自由堆疊不同材料，形成新型的層狀垂直異質結構(vertical heterostructures)，其電學、光學及傳輸特性可以因選擇的材料及堆疊形式而改變，成為量身訂作的人造材料，是目前物理及材料界研究的重要領域之一。垂直異質結構可以利用人工撕貼的方式將兩種材料堆疊在一起，但介面雜質很可能會影響兩層材料之間的耦合效應。垂直異質結構也可以直接利用化學沉積法成長，可以形成乾淨的介面，層間耦合效應也較穩定。除了垂直堆疊，不同的二維層狀半導體材料也可以橫向連結成為單層的橫向異質結構(lateral heterostructures)。不

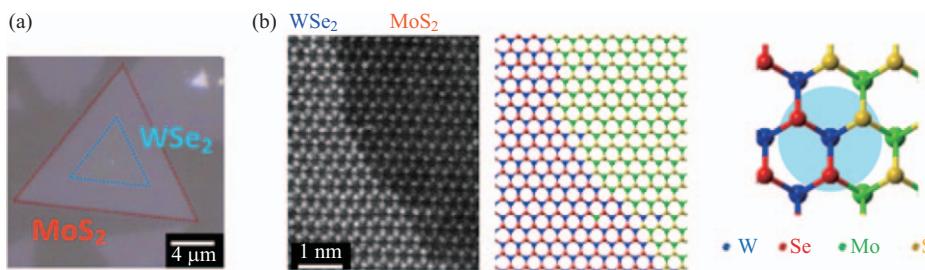


圖一 (a)化學氣相沉積法製備二硫化鋁實驗架設示意圖。(b)二階段成長法製備二硫化鋁-二硒化鎢平面異質結構流程示意圖。

同於垂直堆疊，橫向異質結構只能透過化學沉積法成長，而成長條件則需要精確的控制。最新的研究結果顯示，橫向異質結構可以形成原子級界面，也可以橫向連結 p 型與 n 型半導體，成為單層 p-n 接面，對於發展二維電子與光電元件極為重要。本文將介紹我們近期在利用化學氣相沉積法製備二維過渡金屬二硫族化物平面異質結構上的突破性進展。

## 二、化學氣相沉積法

化學氣相沉積法在半導體產業中是常用成長薄膜材料的技術：將基板置於特定的壓力或溫度條件下，藉由一種或數種前驅物在基板表面的化學反應來產生高品質的薄膜。化學氣相沉積法在單層過渡金屬二硫族化物製備的應用起始於二硫化鋁的成長，如圖一(a)所示[1]。以三氧化鋁(MoO<sub>3</sub>)與硫粉(S)作為前驅物，在高溫的環境下，氣相的三氧化鋁會經歷兩次化學反應產生氧化鋁(MoO<sub>3-x</sub>)中間物。這些氧化鋁中間物會擴散到基板上進一步與硫蒸氣反應形成二硫化鋁薄

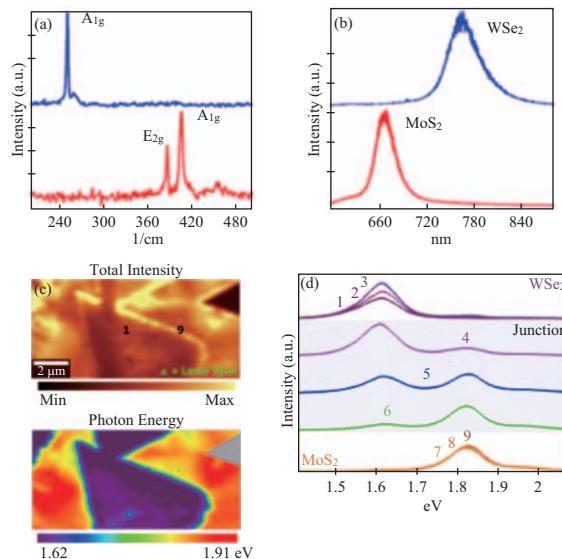


圖二 (a)二硫化鉬-二硒化鎢平面異質結構的光學顯微鏡影像。(b)左圖為在介面處的高解析掃描穿透式電子顯微鏡影像。中間是根據左圖得出的原子分布示意圖，右圖為其在介面處的放大圖示意圖。

膜。藉由此法可以有效地製備出單層二硫化鉬的單晶。因此，此法也被廣泛的應用在其他二維層狀半導體的成長上。化學氣相沉積法的好處不僅在於可成長出高品質的單晶材料，更能製備大面積（晶圓尺寸）的均勻薄膜，有利於進一步的元件製作與應用。此外，藉由前驅物的控制，也能達到同步參雜或修飾等效果，是十分具有應用性的二維材料製備方法之一。

### 三、二維平面異質結構的製備與結構鑑定

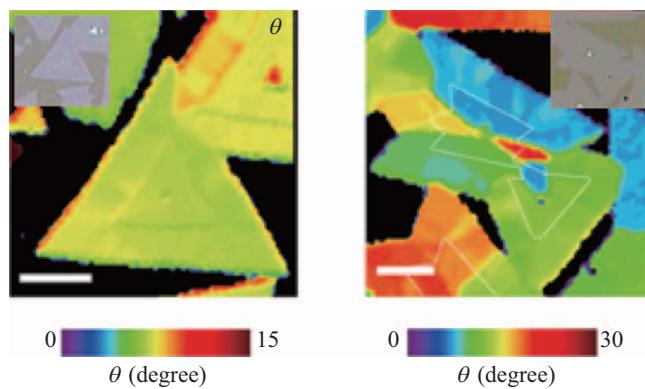
化學氣相沉積法的優勢之一在於能夠在成長時導入不同的前驅物，改變二維材料在平面方向的共價鍵結構，進而形成合金或是平面的異質結構。然而，在利用化學氣相沉積法製備二維過渡金屬二硫族化物時所需的高溫，因熱力學穩定的因素會使得生成物偏好形成合金結構。在二維過渡金屬二硫族化物平面異質結構的早期研究中，通常使用單一爐管，並將所有前驅物置於同一腔體中成長，使得在異質結構的介面上容易形成合金[2-4]。於 2015 年時，本跨國研究團隊率先提出一種二階段成長(two-step growth)法，來製備具有著原子級介面的二硫化鉬-二硒化鎢平面異質結構，如圖一(b)所示[5]。首先利用化學氣相沉積法成長出二硒化鎢於藍寶石基板上，再將樣品取出置於二硫化鉬的成長腔體。藉由妥善控制二硫化鉬成長時的氣相原料比例，可以直接在二硒化鎢的邊緣成長出二硫化鉬，並且不會形成合金。圖二(a)與(b)所顯示的是此平面異質結構的光學顯微鏡影像以及在介面處的高解析掃描穿透式電子顯微鏡影像。約有 90% 的介面是藉由鎢元素作為連結橋梁，證實了此結構的有著原子級的介面完整性。圖三顯示此異質結構的拉曼光譜(Raman spectra)與光激發螢光光譜(photolum-



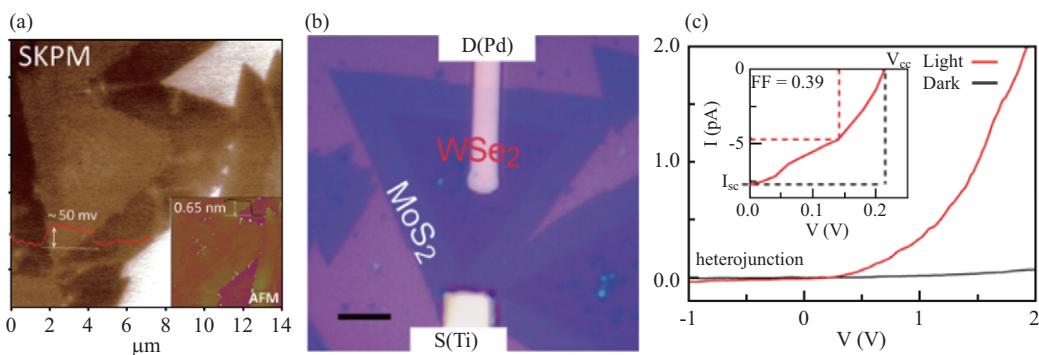
圖三 (a)(b)異質結構在二硫化鉬（紅）與二硒化鎢（藍）區域的拉曼光譜與光激發螢光光譜。(c)異質結構的光激發螢光光譜掃描。上圖為強度分布，下圖為螢光峰值能量分布。(d)介面附近的光激發螢光光譜。取點位置根據(c)上圖所示。

minescence spectra)分析。在拉曼光譜中的  $250\text{ cm}^{-1}$ / $405\text{ cm}^{-1}$  和  $385.7\text{ cm}^{-1}$  特徵峰與光激發螢光光譜中的  $765\text{ nm}$  ( $1.62\text{ eV}$ )/ $670\text{ nm}$  ( $1.85\text{ eV}$ )特徵峰顯示此結構中的二硒化鎢 / 二硫化鉬為單層結構（圖三(a), (b)）。在介面附近的光激發螢光光譜也顯示了此介面並無合金的生成（圖三(c-e)），證實了此二階段成長法的可靠性。

我們進一步利用偏極光二倍頻譜波量測(polarization-resolved second harmonic generation)來分析異質結構的晶格方向，藉由此法可以量測出各晶軸方向對於入射雷射偏振方向的差異。在圖四中，外部成長出的二硫化鉬與內部二硒化鎢



圖四 異質結構的晶格方向( $\theta$ 為異質結構 armchair 軸向相對於入射雷射偏振方向的角度差異)掃描圖。左右圖分別為對於單一晶體與多晶體的掃描。比例尺為 5  $\mu\text{m}$ 。



圖五 (a)異質接面的表面位能掃描圖。(b)二硫化鉬-二硒化鎢異質結構電子元件的光學顯微鏡影像。比例尺為 4  $\mu\text{m}$ 。(c)伏安特性曲線。紅、黑線為照光(1  $\text{mW}/\text{cm}^2$ )與不照光之量測條件。

具有相同的晶格方向。且藉由分析二硫化鉬在二硒化鎢多晶體結構上的成長模式，我們可以清楚的看到二硫化鉬的晶體成長方向是由內部二硒化鎢的方向決定，並非與基板晶體方向有關。此發現表示二硫化鉬是接著二硒化鎢的邊緣成長出去，也隱含了我們可以藉由預先定義內部晶體的形狀來改變成長出的異質結構幾何形狀；此結果對於未來設計電子元件有相當大的幫助。

#### 四、二維 p-n 接面

在早期的研究中就已發現化學氣相沉積的二硫化鉬與二硒化鎢分別帶有 n 型與 p 型半導體參雜的特性，再加上兩者之間的能帶差，會使得此異質接面形成第二型的 p-n 接面(type-II p-n junction) [6]。為了檢驗此平面二硫化鉬-二硒化鎢異質結構是否為 p-n 接面，我們利用了掃描電位顯微鏡(Scanning Kelvin Probe Microscopy)來探討異質接面的表面電位(surface potential)。

圖五(a)為異質接面的表面電位掃描圖像。在二硫化鉬與二硒化鎢區域的顏色對比表示此兩區域的電位差異，隱含著此介面分別帶著不同的載子特性。藉由擷取出的電位差寬度可估算出在介面的空乏區寬度(depletion width)約為 320 nm。為了更進一步的驗證此 p-n 接面的特性，我們製作了二硫化鉬-二硒化鎢異質結構的電子元件，如圖五(b)所示。在二硫化鉬與二硒化鎢上使用不同接觸金屬是為了減少與金屬間的介面能隙，使得異質介面的量測更為準確。圖五(c)分別為樣品在照光(紅線)與不照光(黑線)的條件下測得的伏安特性曲線。可以看出此異質接面元件有著明顯整流特性以及光伏效應(photovoltaic effect)，證實其為二維平面 p-n 接面。

#### 五、結語

透過結構與電性分析，我們展示了藉由二階

段成長法可以成長出單層的二硫化鉬-二硒化鎢異質 p-n 接面。此成長方式的優勢在於可擴展到其他二維材料異質結構的成長。結合接面延伸成長的特性與化學氣相沉積法大面積成長的優勢，將有機會更進一步的拓展到電子元件或邏輯電路的應用。此外，原子級的介面更提供了一個新的物理研究平台，藉此探索許多二維介面新的物理現象。

### 參考資料

- [1] Y. H. Lee, *et al.*, *Adv. Mater.* **24**, 2320 (2012).
- [2] Y. Gong, *et al.*, *Nat. Mater.* **13**, 1135 (2014).
- [3] X. Duan, *et al.*, *Nat. Nano.* **9**, 1024 (2014).
- [4] C. Huang, *et al.*, *Nat. Mater.* **13**, 1096 (2014).
- [5] M. Y. Li, *et al.*, *Science* **349**, 528 (2015).
- [6] J. Kang, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 012111 (2013).