



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0011612
(43) 공개일자 2023년01월25일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) B01J 19/08 (2015.01)
C01G 39/06 (2006.01) H01L 21/425 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 21/02656 (2013.01)
B01J 19/08 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0092064</p> <p>(22) 출원일자 2021년07월14일
심사청구일자 2021년07월14일</p> | <p>(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)</p> <p>(72) 발명자
한상욱
울산광역시 남구 남부순환도로 29번길 28 하이츠 빌 301호</p> <p>(74) 대리인
이원희</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 7 항

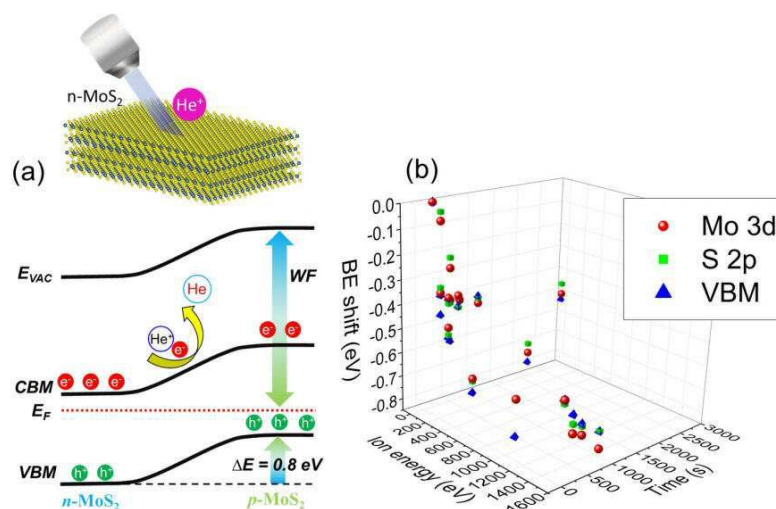
(54) 발명의 명칭 p형 전이금속 칼코겐 화합물 및 그 제조방법

(57) 요약

전이금속 칼코겐 화합물에 이온화된 불활성 기체를 200 eV 이하의 에너지로 조사하는 단계;를 포함하는 p형 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법이 개시된다.

본 발명의 일 측면에서 제공되는 p형 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법은 비교적 간단한 공정을 통하여, 결함 생성을 최소화하면서 p형 전이금속 칼코겐 화합물을 제조할 수 있다는 효과가 있으며, 이와 함께 오염 등과 같은 p형 도핑을 위한 기존 방법들의 문제점을 해결할 수 있다는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 39/06 (2013.01)

H01L 21/02568 (2013.01)

H01L 21/425 (2021.01)

C01P 2004/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711115486
과제번호	2020R1A2C1014205
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중간연구자지원사업
연구과제명	위상 밴드갭이 아주 큰 2차원 위상부도체 박막 성장과 위상 상전이 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

전이금속 칼코겐 화합물에 이온화된 불활성 기체를 200 eV 이하의 에너지로 조사하는 단계;
를 포함하는 p형 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전이금속 칼코겐 화합물은

Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Zn 및 Sn로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속; 및

S, Se 및 Te로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 칼코겐 원소;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 p형 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이온화된 불활성 기체는 300초 이하의 시간 동안 조사되는 것을 특징으로 하는 p형 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 불활성 기체는 He, Ne 및 Ar으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 p형 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이온화된 불활성 기체 조사 전의 전이금속 칼코겐 화합물은 n형 반도체인 것을 특징으로 하는 p형 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전이금속 칼코겐 화합물의 두께는 1 nm 이상인 것을 특징으로 하는 p형 전이금속 칼코겐 화합물의 제조방법.

청구항 7

제1항의 제조방법에 따라 제조된 p형 전이금속 칼코겐 화합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 p형 전이금속 칼코겐 화합물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 그래핀의 발견 후, 다양한 2차원 반도체는 여러 새로운 특성으로 인해 집중적인 관심을 끌었다. 예를 들어, 육각형 구조의 2차원 반도체 디칼코게나이드 [$2H-MX_2$ ($M=Mo, W$; $X=S, Se, Te$)]의 대표 물질 MoS_2 의 경우, 덩어리(bulk)의 간접전이 밴드갭(~ 1.3 eV)이 층 두께 감소로 밴드갭의 증가하는 반면, 단일층의 경우 직접전이 밴드갭(~ 1.8 eV)으로 전이한다. 더욱이, MoS_2 단일층 박막의 전계효과 트랜지스터 특성이 기존의 Si 전계효과와 버금가는 성능을 보여 이에 대한 연구가 10년동안 이어지고 있다. 이는 고성능 플렉서블 전자 소자 및 광전자 소자의 개발에 응용될 수 있다.

[0004] 그러나, 여러 다양한 이유로 MoS_2 전계효과 트랜지스터는 n-형 전도성을 나타낸다. 다만 다양한 분야에 응용을 위해서는 p형 반도체로의 변환이 요구되는데, 이를 위하여 도핑, 치환, 삽입, 전하이동, 전기적 도핑 방법 등 다양한 방법들이 시도되고 있다.

[0005] 이러한 2차원 물질들에 대한 p형 반도체로의 전환을 위한 기존의 3차원 물질들에 사용되는 방법들과 최근 다양하게 시도되는 방법들은 오염, 복잡한 방법 및 피할 수 없는 결함 형성 등과 같은 단점들이 있으며, 이로 인하여 본래 고유의 탁월한 MoS_2 의 물질적 특성들을 저해한다.

[0006] 이에, 보다 실용적이고 안정적인 새로운 방식의 2차원 물질의 p형 반도체로의 변환 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 p형 전이금속 칼코겐 화합물의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서

[0011] 전이금속 칼코겐 화합물에 이온화된 불활성 기체를 200 eV 이하의 에너지로 조사하는 단계;

[0012] 를 포함하는 p형 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법이 제공된다.

[0014] 또한, 본 발명의 다른 측면에서 상기 제조방법에 따라 제조된 p형 전이금속 칼코겐 화합물이 제공된다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 p형 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법은 비교적 간단한 공정을 통하여, 결함 생성을 최소화하면서 p형 전이금속 칼코겐 화합물을 제조할 수 있다는 효과가 있으며, 이와 함께 오염 등과 같

은 p형 도핑을 위한 기존 방법들의 문제점을 해결할 수 있다는 이점이 있다.

[0017]

도면의 간단한 설명

[0018]

도 1은 본 발명의 일 실시예의 n형 MoS₂ 샘플 표면에 헬륨 이온을 조사하는 경우에 대하여, (a)는 모식도 및 이에 따른 에너지 밴드 다이어그램에 변화를 나타낸 것이고, (b)는 광 전자 분광 스펙트럼의 헬륨 이온 조사 가속 에너지 및 시간에 따른 결합 에너지의 변화를 나타낸 것이고,

도 2는 본 발명의 일 실시예의 n형 MoS₂ 샘플 표면에 헬륨 이온을 조사하는 경우에 대하여, (a)의 각도 분해 광 전자 세기 맵, (b) 내지 (d)는 각각 절개된 n-형 MoS₂ 단결정 표면의 Mo 3d, S 2p 내각 준위 및 가전자대 스펙트럼의 헬륨 이온 조사에 의한 차이, (e)는 Mo 3d_{5/2}, S 2p_{3/2} 내각 준위 및 가전자대 스펙트럼의 결합 에너지 변화, (f)는 Mo 3d, S 2p 내각 준위의 반치폭 변화, (g)는 Mo 3d와 S 2p 내각 준위의 세기 비율을 나타낸 것이고,

도 3은 본 발명의 일 비교예의 p형 샘플 표면에 헬륨 이온을 조사하는 경우에 대하여, (a) 내지 (c)는 각각 절개된 p-형 MoS₂ 단결정 표면의 Mo 3d, S 2p 내각 준위 및 가전자대 스펙트럼의 헬륨 이온 조사에 의한 차이, (d)는 Mo 3d_{5/2}, S 2p_{3/2} 내각 준위 및 가전자대 스펙트럼의 결합 에너지 변화, (e)는 Mo 3d, S 2p 내각 준위의 반치폭 변화, (f)는 Mo 3d와 S 2p 내각 준위의 세기 비율을 나타낸 것이고,

도 4는 기관 상의 기계적으로 박리된 MoS₂ 광학 현미경 이미지((a), (d)), 180초 동안 He⁺ 이온 조사 전후의 라만 스펙트럼(b) 및 PL 스펙트럼(c), 360초 동안 He⁺ 이온 조사 전후의 라만 스펙트럼(e) 및 PL 스펙트럼(f), He⁺ 이온 조사에 따른 스퍼터링 전의 S 원자에 대하여 변위 가능한 방향을 보여주는 모식도(g) 및 S 원자의 변위에 따른 밴드갭 에너지 변화를 보여주는 그래프(h)를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

이하, 첨부된 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 다만, 본 발명이 예시적 실시 예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 각 도면에 제시된 동일 참조부호는 실질적으로 동일한 기능을 수행하는 부재를 나타낸다.

[0020]

본 발명의 목적 및 효과는 하기의 설명에 의해서 자연스럽게 이해되거나 보다 분명해 질 수 있으며, 하기의 기재만으로 본 발명의 목적 및 효과가 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하기로 한다.

[0022]

본 발명의 일 측면에서

[0023]

전이금속 칼코겐 화합물에 이온화된 불활성 기체를 200 eV 이하의 에너지로 조사하는 단계;

[0024]

를 포함하는 p형 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법이 제공된다.

[0026]

이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 p형 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법을 상세히 설명한다.

[0028]

먼저, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 p형 전이금속 칼코겐 화합물 제조방법은 전이금속 칼코겐 화합물에 이온화된 불활성 기체를 조사하는 단계를 포함한다.

[0029]

상기 이온화된 불활성 기체 조사 전의 전이금속 칼코겐 화합물은 n형 반도체일 수 있다.

[0030]

상기 전이금속 칼코겐 화합물은 Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Zn 및 Sn로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 및 S, Se 및 Te로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 칼코겐 원소를 포함할 수 있다.

- [0031] 상기 전이금속 칼코겐 화합물은 보다 상세하게는 MX_2 의 형태로 표현되는 전이금속 디칼코제나이드일 수 있다. 여기서 M은 전이금속, X는 칼코겐 원소일 수 있다. 같은 에너지에서 탈황 결함 생성물은 $Ar > Ne > He$ 순이다.
- [0032] 상기 불활성 기체는 He, Ne 및 Ar으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0033] 상기 이온화된 불활성 기체는 200 eV 이하의 에너지로 조사될 수 있으며, 바람직하게는 150 eV 이하, 더 바람직하게는 120 eV 이하, 더욱 바람직하게는 100 eV 이하, 더욱 더 바람직하게는 50 eV 이하, 가장 바람직하게는 15 eV 이하의 에너지로 조사될 수 있다.
- [0034] 상기 이온화된 불활성 기체의 에너지가 200 eV를 초과하는 에너지로 조사된다면 원자들의 스퍼터링이 발생하여, 결함이 형성되기 쉽다는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0035] 일 실시예에서 상기 전이금속 칼코겐 화합물이 MoS_2 인 경우, 헬륨 이온으로 S 원자와 Mo 원자들을 스퍼터링 하기 위한 최소 에너지는 17.4 eV와 130.2 eV인 바, 이 때 헬륨 이온의 에너지는 130 eV 이하임이 바람직하며, 공공 결함의 최소화 측면에서 이온의 에너지가 낮을 수록 바람직하다.
- [0036] 일 실시예에서, 100 eV는 상용 스퍼터 건에 의하여 헬륨 이온의 에너지가 변동 없이 안정적으로 유지되는 최소 에너지일 수 있으며, 이러한 조건 하에서 Mo 원자에 대하여는 헬륨 이온이 아무 영향을 미치지 않을 수 있으며, S 원자는 일부 스퍼터링 할 수 있다.
- [0037] 다만, S 원자의 스퍼터링으로 인한 공공 결함이 과도하게 생성되는 경우, p형 전환이 제대로 이루어지지 않거나 오히려 더욱 n형으로 이동할 수 있으며, 금속 전극과의 접합 시 높은 저항을 발생시키는 페르미 준위 고정현상(Fermi energy pinning)이 유도될 수도 있고, 밴드갭이 감소하는 문제점이 발생할 수도 있다.
- [0038] 따라서, 이와 같은 공공 결함의 형성을 최소화하는 것이 바람직하며, 이에 따라 상술한 바와 같이 비교적 낮은 에너지를 가지는 이온화된 헬륨 불활성 기체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0039] 공공 결함의 형성을 최소화하기 위해서는 전이금속 칼코겐 화합물의 전이금속 원자를 스퍼터링 하기 위한 최소 에너지 및 칼코겐 원자를 스퍼터링 하기 위한 최소 에너지 중 높은 값보다 낮은 에너지로 이온화된 불활성 기체를 조사하는 것이 바람직하며, 전이금속 칼코겐 화합물의 전이금속 원자를 스퍼터링 하기 위한 최소 에너지 및 칼코겐 원자를 스퍼터링 하기 위한 최소 에너지 중 낮은 값보다 낮은 에너지로 이온화된 불활성 기체를 조사하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0041] 또한, 상기 이온화된 불활성 기체는 300초 이하의 시간 동안 조사될 수 있으며, 바람직하게는 250초 이하의 시간, 더 바람직하게는 200초 이하의 시간, 더욱 바람직하게는 180초 이하의 시간, 더욱 더 바람직하게는 120초 이하의 시간, 가장 바람직하게는 90초 이하의 시간 동안 조사될 수 있다.
- [0042] 상기 이온화된 불활성 기체를 300초를 초과하여 조사하는 경우, 결함이 형성되기 쉽다는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0043] 또한, 전이금속 칼코겐 화합물의 충분한 p형 변환을 위하여, 상기 이온화된 불활성 기체를 5초 이상은 조사하는 것이 바람직하며, 10초 이상 조사하는 것이 더 바람직하다.
- [0045] 상기 전이금속 칼코겐 화합물의 두께는 1 nm 이상일 수 있으며, 바람직하게는 1.2 nm 이상일 수 있다.
- [0046] 상기 전이금속 칼코겐 화합물은 단일층 이상일 수 있으며, 바람직하게는 2층(2-layer) 이상일 수 있다.
- [0047] 전이금속 칼코겐 화합물의 한 층의 두께는 1 Å 내지 1 nm 수준이다. 예를 들어, 일 실시예의 MoS_2 의 한 층의 두께는 0.65 nm일 수 있다.
- [0048] 상기 전이금속 칼코겐 화합물의 두께가 과도하게 얇을 경우, 기판의 영향으로 인하여 p형으로의 변환이 효과적으로 이루어지지 않을 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 전이금속 칼코겐 화합물의 두께는 50 nm 이하일 수 있다. 상기 전이금속 칼코겐 화합물 두께가 50 nm를 초과하는 경우, 간접 밴드갭(indirect band-gap)을 가지며, 충분한 크기의 밴드갭을 확보하지 못할 수 있다는 점에서 바람직하지 않을 수 있다.

- [0051] 본 발명의 다른 측면에서
- [0052] 상기 제조방법에 따라 제조된 p형 전이금속 칼코겐 화합물이 제공된다.
- [0054] 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 p형 전이금속 칼코겐 화합물은 기존의 제조방법으로 제조된 p형 전이금속 화합물에 비하여, 도펀트에 의한 오염이 거의 없으며, 상대적으로 결함 발생이 매우 적다는 이점이 있다.
- [0056] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 본 발명의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.
- [0058] <실시예>
- [0059] 미세 기계적 박리법에 따라 2H-MoS₂(SPI, 천연몰리브데나이트)의 벌크 결정을 박리하여 285nm 두께의 SiO₂ 층이 있는 Si 기판에 소수 및 단층 MoS₂ 샘플을 증착하였다. 이 때, MoS₂ 샘플 표면은 n형을 나타낸다.
- [0061] <비교예>
- [0062] p형을 나타내는 MoS₂ 단결정 표면을 준비하였다.
- [0064] <실험예>
- [0065] 실시예에서 준비한 샘플에 이온 소스와 샘플 사이의 거리가 200 mm 인 조건에서 45 ° 입사각으로 헬륨 이온을 조사하면서, 이온 에너지와 조사 시간은 변경하였다.
- [0066] He 가스(99.9999 %)는 초고진공(UHV)에서 $\sim 5 \times 10^{-10}$ Torr의 기본 압력에서 이온 스펙터전(SPECS IQE 11-A)을 통해 10⁻⁶ Torr로 준비 챔버에 채워졌다.
- [0067] 벌크의 단결정 2H-MoS₂ 결정은 in-situ 절단된 다음 조사되었지만, CVD 성장 및 기계적으로 박리된 MoS₂ 이중층 및 단일층은 공기 노출 상태로 조사되었다.
- [0069] 싱크로트론 기반 광 방출 분광기 측정은 국내 포항 광원(PLS)의 10D 빔라인에서 수행되었다. 모든 광 방출 데이터는 실온에서 360 eV에서 56 eV까지 다양한 광자 에너지를 사용하는 R4000 분석기(VG-Scienta)를 사용하여 $\sim 3 \times 10^{-10}$ Torr의 초고진공 챔버에서 얻었다. 그들은 입사 광자 플럭스로 정규화되었다. 결합 에너지는 금 필름의 E_F를 측정하여 유도되었다. 56 eV의 광자 에너지에서 얻은 데이터에 대한 ARPES 장치의 에너지 및 각도 해상도는 각각 100 meV 및 0.05° 이었다.
- [0070] 일함수는 3.3eV 내지 6.8 eV의 여기 범위를 가진 Kelvin 프로브 시스템 (APS01, KP Technology)을 사용하여 대기 조건 및 진공 질소 조건에서 측정되었으며 금 표면과 팁 사이의 접촉 전위차에서 보정되었다.
- [0072] 먼저, 도 1의 (a)에 MoS₂ 표면에 대하여 헬륨 이온을 조사하는 모식도 및 이에 따른 에너지 밴드 다이어그램의 이동에 대하여 나타내었다.
- [0073] 도 1의 (a)에 따르면, n-형 MoS₂에 조사한 헬륨 이온의 전자 포획에 의해서 MoS₂의 가전자대(VBM)가 페르미 에너지

지 측으로 접근하며, 이와 동시에 일함수가 증가하여, p-형 반도체로 변환되는 것을 확인할 수 있다.

- [0075] 또한, MoS₂ 단결정의 in-situ 절단 표면에 대하여, Mo 3d 및 S 2p 내곽 준위 스펙트럼 및 가전자대 최대값 (Valence Band Maxima, VBM)의 모든 결합 에너지의 변화를 이온 에너지 및 이온 빔 조사 시간을 변경해가며 측정하였으며, 그 결과를 도 1의 (b)에 나타내었다.
- [0076] 도 1의 (b)를 참조하면, 이온 에너지의 크기가 증가할수록, 조사 시간이 증가할수록 모든 결합 에너지가 음의 값으로 이동하였음을 확인할 수 있다.
- [0077] 최대의 결합 에너지 이동은 -0.8 eV이며, 이는 상대적으로 높은 에너지(약 1.5 keV)와 긴 이온 빔의 조사 시간(약 900초)에 의해 얻어진다.
- [0079] 상업용 스퍼터 이온 건 사용 시, 안정적인 가장 낮은 He⁺ 이온 에너지는 100 eV 수준이다. 이하에서는 100 eV 수준의 에너지로 He⁺ 이온을 조사하였다.
- [0081] 도 2의 (a)는 He⁺ 이온 조사 시간이 증가함에 따라, MoS₂ 단결정의 in-situ 절단된 표면의 전체 밴드 구조가 E_F 쪽으로 이동함을 보여준다. MoS₂ 밴드 구조의 밴드 분산은 최종 단계에서 밴드 왜곡 없이 흐릿해짐을 확인할 수 있다.
- [0082] Mo 3d 및 S 2p 내곽 준위 스펙트럼과 가전자대 스펙트럼의 비교는 He⁺ 이온 조사로 인해 선풍이 넓어지고 세기가 감소함을 보여준다(도 2의 (b) 내지 (d)). MoSe₂ 및 SnS₂의 다른 2D 재료도 He⁺ 이온 조사로 인하여, 유사한 에너지 이동을 나타낸다(미도시).
- [0083] 곡선 피팅 결과에 따르면 Mo 3d_{5/2}(229.50 eV), S 2p_{3/2}(162.34 eV) 및 VBM(0.87 eV)의 두드러진 피크의 모든 결합 에너지는 최종 상태에서 상대적으로 최대 -0.5 eV 이동한다(도 2의 (e)).
- [0084] 동시에, Mo 3d 및 S 2p 내곽 준위 스펙트럼의 Lorentzian 선풍(LW)은 He⁺ 이온을 조사함에 따라 증가한다(도 2의 (f)). S 2p 피크의 Lorentzian 선풍(LW)은 Mo 3d 피크보다 이전에 증가한다. 이는 S의 변위 임계값이 Mo보다 훨씬 낮기 때문에 He⁺ 이온 조사가 최상단 MoS₂ 표면의 S 원자에 우선적으로 영향을 미친다는 것을 의미한다. 따라서 He⁺ 이온 조사 시 LW의 증가는 결정성의 감소(무질서화) 및 S 또는 Mo의 공공 결합의 생성을 시사한다.
- [0085] 또한, MoS₂ 표면의 화학양론과 직접적으로 관련된 S 2p 대 Mo 3d 피크의 세기 비율로 두 상태를 구별할 수 있다(도 2의 (g)). 진동하는 부분의 세기 비율은 S 또는 Mo 원자의 무작위 이동과 관련이 있으며, 최종 단계에서의 현저한 비율 감소는 최상위 S 원자의 스퍼터링, 즉 S 원자의 공공 결합을 의미한다.
- [0087] 또한, p형의 MoS₂ 표면에 대하여, Mo 3d 및 S 2p 내곽 준위 스펙트럼 및 가전자대 최대값(Valence Band Maxima, VBM)의 광방출 스펙트럼을 도 3의 (a) 내지 (c)에 나타내었으며, 여기서 빨간색 화살표는 n형 MoS₂의 값을 의미한다.
- [0088] p형 MoS₂ 표면의 모든 광 방출 스펙트럼은 n형에 비하여 약 -0.6 eV로 이동하여, n형 보다 비교적 낮은 결합 에너지에서 나타났다.
- [0089] 그러나 이러한 p형 표면에 He⁺ 이온을 조사하는 경우, 광 방출 스펙트럼이 거의 이동하지 않거나 역으로 이동함을 확인할 수 있다(도 3d). 동시에, 화살표로 표시된 약한 피크들(도 3의 (a) 내지 (c))은 He⁺ 이온 조사 후 약화되거나 사라졌다.
- [0090] 다른 샘플에서 두드러지는 피크가 He⁺ 이온 조사 후 높은 결합 에너지 성분(n형) 및 낮은 결합 에너지

성분(p형)으로 분할되는 것은, 약한 피크가 n형 특징과 관련이 있음을 뒷받침한다.

[0091] Mo 3d보다 S 2p에 대한 더 빠른 LW 변화와 감소하는 Mo 3d 피크에 대한 S 2p의 세기 비율은 S 원자의 지속적인 스퍼터링을 의미한다(도 3의 (e) 및 (f)). 그러나 세기 비율의 초기 및 최종 값(~ 7)은 대부분의 n형 MoS₂ 표면의 값(~ 6)보다 더 높다. 실험적으로 관찰된, 화학양론에 따라 조절되는 캐리어 유형에 따르면, n형의 MoS₂ 표면은 상대적으로 황이 부족하고, p형의 표면은 상대적으로 황이 풍부하다. 가장 빈번하게 발생하는 단황(mono-sulfur) 공공 결함은 결함이 없는 MoS₂ 단일층의 전도대 최소값(Conduction Band Minimum, CBM) 아래에서 Mo d 궤도의 상당한 in-gap 결함 상태를 유발한다. 대조적으로, 단일층 MoS₂의 S 원자 위의 S 원자의 흡착은 Mo d 궤도에 필적하는 VBM에서의 S p 궤도를 향상시킨다. 단일층 MoS₂의 Mo 원자 위에 추가로 인접한 S 원자는 CBM 아래의 S p 궤도의 in-gap 결함 상태를 유발한다. 즉, 결함이 없는 MoS₂ 단일층에 S 원자를 제거하고 추가하는 것은 n형(Mo⁴⁺)과 p형(S²⁻) 사이의 대조적인 이온화 도펀트에 해당한다.

[0093] 180초(도 4의 (a) 내지 (c)) 및 360초(도 4의 (d) 내지 (f)) 동안 He⁺ 이온을 조사한 전후의 동일한 위치에서 얻은 Raman 및 PL 데이터를 비교하여, 도 4에 나타내었다.

[0094] He⁺ 이온 조사 시간이 증가함에 따라 PL 세기는 라만 세기에 비해 현저히 감소하였다. p형 도핑에 의한 단일층 MoS₂의 향상된 PL 세기를 고려할 때, 이는 단일층 MoS₂로의 n형 도핑이 He⁺ 이온 조사로 인한 전자 포획을 통해 기본 SiO₂ 기판에서 시작됨을 시사한다.

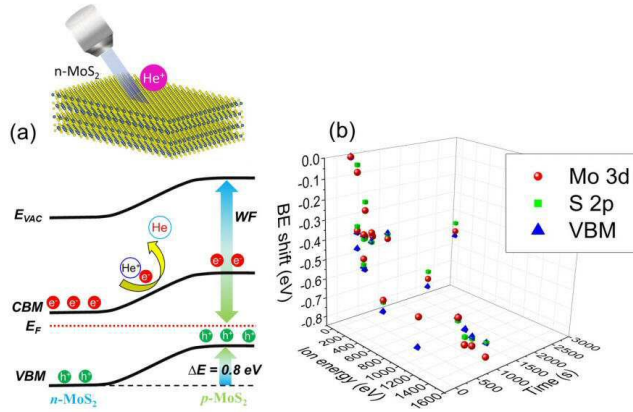
[0095] He⁺ 이온을 180초 동안 조사한 결과, E_{2g}¹와 A_g¹ Raman 피크 사이의 차이는 전자와 후자의 적색 및 청색 이동에 의해 증가하였다(도 4의 (b)). 따라서 PL 스펙트럼의 직접 A 및 B 엑시톤 피크 에너지가 증가하여 A 피크 아래에 솔더를 형성한다(도 4의 (c)).

[0096] He⁺ 이온을 360초 동안 조사한 결과, E_{2g}¹와 A_g¹ Raman 피크 사이의 차이는 두 피크의 약간의 적색 편이로 인해 비교적 덜 증가하였다(도 4의 (e)). 따라서 PL 스펙트럼의 A 및 B 엑시톤 피크 에너지에는 변화가 없었으며, 피크 A의 어깨에 유지되었다(도 4의 (f)). 이러한 트리온과 같은 특징은 He⁺ 이온 조사에 의해 SiO₂ 기판에서 단일층 MoS₂로 주입된 캐리어로부터 형성되거나 S 공공 결함을 생성함으로써 형성될 수 있다. 특히, A_g¹ 피크에 대한 E_{2g}¹ 피크 및 LW의 세기 비율은 180초의 He⁺ 이온 조사에서는 증가하였지만 360초 동안 조사한 경우에는 감소하였다. 광학 현미경 이미지로부터도 360초 동안 He⁺ 이온 조사 이후, 조사 위치 근처의 손상된 영역을 확인할 수 있다. 여기에서 Raman 세기는 더 감소했지만, E_{2g}¹와 A_g¹ 피크 사이의 차이는 180초 동안 He⁺ 이온 조사 샘플에서 볼 수 있듯이 각 피크의 적색 및 청색 이동에 의해 증가하였다(도 4의 (b)). 그러나 PL 신호는 사라졌고, 이는 최상층의 탈황, 즉 밴드갭이 사라지는 반도체-금속 전이를 의미한다. 노출된 Mo 원자에 의해 발생하는 금속 특성으로 인하여, 벌크 MoS₂에서 볼 수 있듯이 PL 신호를 생성하지 않을 수 있다. 180초 동안의 He⁺ 이온 조사 시간은 S 공공 결함을 생성하는 중요한 매개 변수가 된다. 낮은 농도의 S 공공 결함은 결함이 없는 MoS₂의 직접 밴드갭을 증가시키지만, in-gap 결함 상태를 유도하여 간접 밴드갭으로 이끌 수 있다.

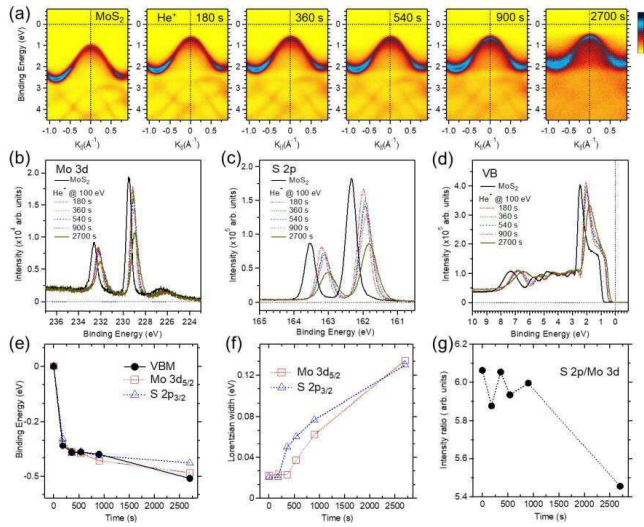
[0097] 한편으로는 S 원자가 He⁺ 이온 조사에 의해 스퍼터링 전에 이동할 수 있다는 가능성도 있다. 이는 증가하는 S 2p 대 Mo 3d 피크의 세기 비율을 기초로 한다. S 원자가 수평 방향으로 움직일 때(도 4의 (g)), 단층 MoS₂의 직접 밴드갭 크기가 감소한다(도 4의 (h)). 그러나 이러한 밴드갭 크기는 양의 수직 방향을 따라 증가한다. 변위가 -0.5 Å 내지 0.75 Å의 범위를 벗어나면 직접 밴드갭이 간접 밴드갭으로 전환될 수 있다. 간접 밴드갭 크기는 향상된 VBM/CBM 또는 Mo d 오비탈로 구성된 in-gap 결함 상태에 의해 감소한다. 따라서 n형 MoS₂를 고유의 기능을 저하시키지 않고 p형으로 변환하기 위해서는 상용 스퍼터 이온 건을 사용하여 180초 이하로 조사함이 바람직하다.

도면

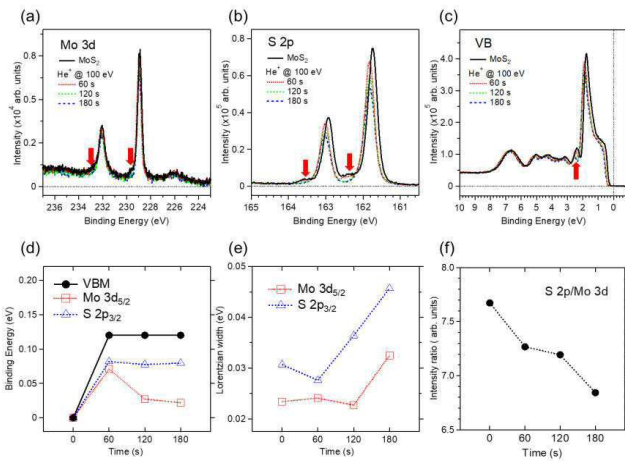
도면1



도면2



도면3



도면4

