

### 2次元物質へのイオンビーム照射による構造・電子物性の制御

日高, 拓海 / HIDAKA, Takumi

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

63

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2022-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00025305>

## 2次元物質へのイオンビーム照射による 構造・電子物性の制御

CONTROL OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES  
OF TWO-DIMENSIONAL MATERIALS BY ION BEAM IRRADIATION

日高拓海

Takumi HIDAKA

指導教員 高井和之

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

In 2D materials, defects and impurities significantly affect the electronic properties compared to 3D materials owing to its low-dimensional structure. Ion beam implantation is one of the promising methods that can quantitatively and reproducibly introduce defects and impurities into materials. In this study, Fe<sup>+</sup> as a magnetic impurity that can cause spin scattering were introduced by ion beam irradiation into monolayer MoS<sub>2</sub> in which fluorescence strongly correlates with the degree of freedom of spin.

**Key Words** : MoS<sub>2</sub>, ion beam, defect, structural modification, fluorescence, spin scattering

### 1. 諸言

グラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイドに代表される2次元物質は、全原子が表面に露出しているという特異な2次元構造をとっている。そのため、3次元の物質と比較すると、欠陥や不純物などが電子物性に大きな影響を及ぼす。一方、物質に欠陥や不純物を定量的に再現性良く導入できる手法の一つとしてイオンビーム注入が挙げられるが、我々は犠牲層を用いることで欠陥量を最小限に抑えつつ、注入イオン分布を2次元物質表面上で最大化できることを明らかにしてきた[1]。一方で、注入イオンの持つ化学的性質が2次元物質に対し与える影響はまだ広く知られていない。本研究では蛍光がスピンの自由度に強く相関する2次元物質である単層(1L)MoS<sub>2</sub>にスピン散乱を起こす可能性のある不純物として、磁性を持つFe<sup>+</sup>をイオン照射により導入して構造・電子物性への影響を、Raman分光、Photoluminescence (PL)を用いて調べた。

### 2. 実験

MoS<sub>2</sub>はSiO<sub>2</sub> (285 nm) / n++Si 基板上に機械的剥離法を用いて転写し、光学顕微鏡像の基板に対する赤色領域におけるコントラスト差により層数を決定した。

SiO<sub>2</sub> / n++Si 基板の試料に対し、犠牲層としてCr / NaClを10/250 nm蒸着し、イオンビーム照射後、沸騰水に数秒浸し溶解した。また、犠牲層の膜厚はSRIM2013を用いて物質中のイオンの飛程に関するモンテカルロシミュレーションにより最適値を見積もった。

試料へのFe<sup>+</sup>の打ち込みは、法政大学イオンビーム工学研究所のタンデム型加速器を用いて加速電圧200 keV、ドーズ量 $1 \times 10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ で行った。

Raman分光測定、PL測定は顕微ラマンPL分光計(LabRAM HR Evolution)を用いて、励起波長532 nmにて行った。またPL測定は、励起光に円偏光を用い、77 Kの低温条件下でも行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Raman分光法による評価

Fig. 1に1L-MoS<sub>2</sub>に対するFe<sup>+</sup>照射前後のRamanスペクトルを示す。いずれも1L-MoS<sub>2</sub>に特徴的なラマンピークであるE'<sub>2g</sub>(面内振動モード, 391.7 cm<sup>-1</sup>), A<sub>1g</sub>'(面外振動モード, 408.5 cm<sup>-1</sup>), 2LA(音響モードの倍音, ~450 cm<sup>-1</sup>)

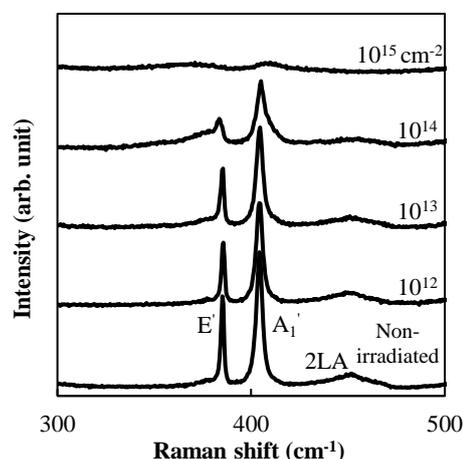


Fig. 1 Raman spectra for MoS<sub>2</sub> irradiated by Fe<sup>+</sup> ( $10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) and non-irradiated

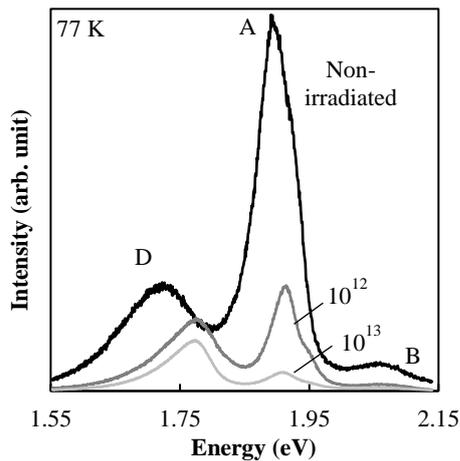


Fig. 2 PL spectra for MoS<sub>2</sub> before and after Fe<sup>+</sup> irradiation at 77 K

に対応するピークが現れた。10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> 照射までは E', A<sub>1</sub>' の形状に変化は見られず, 犠牲層を用いることにより, MoS<sub>2</sub> の基本的な構造を保ちながらイオン注入できたと言える。Fe<sup>+</sup>照射後は照射量の増加に伴い E', A<sub>1</sub>' ピークの線幅が増加していくことがわかる。MoS<sub>2</sub> に対する欠陥の導入では S サイト欠陥, Mo サイト欠陥, MoS<sub>6</sub> クラスター欠陥のいずれの種類欠陥においても, 欠陥周囲の局所振動に由来する振動成分が E' ピークの低波数側, および A<sub>1</sub>' ピークの高波数側にサテライトピークとして現れる事が明らかにされている[2]。観測された線幅の増大は欠陥の導入によるサテライトピークの寄与の増加によるものと考えられる。照射量の増加に伴い E', A<sub>1</sub>' の強度は減少し, 最大照射量では, 2LA ピークを含む 3 つのピークはほとんど消失した。これは MoS<sub>6</sub> クラスター欠陥より大きな構造欠損が生じ, MoS<sub>2</sub> そのものが消失したためであると考えられる。

### 3.2 77 K の低温 PL 測定による評価

MoS<sub>2</sub> の特徴的ピークである, A (1.89 - 1.91 eV), B (~2.06 eV) ピークに加えて, 室温測定では見られない, D ピーク (1.71 - 1.78 eV) が生じた (Fig.2)。これは Fe<sup>+</sup>照射により導入された S 欠陥に大気中の O<sub>2</sub> や N<sub>2</sub> が物理吸着し, 発光に寄与する新たな欠陥準位が生じたことに起因する[3]。また, D/A 比は照射量の増加に伴い増加した (Fig.3)。これは Fe<sup>+</sup>照射による欠陥サイトの増加によって吸着量が増加したことで発光が増大したと考えられる。全てのピークは Fe<sup>+</sup>照射により, 高エネルギー側にシフトした

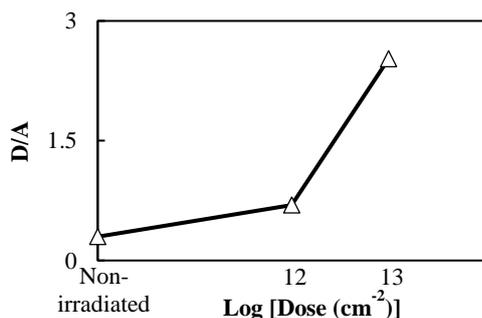


Fig. 3 Change of D peak intensity upon Fe<sup>+</sup> irradiation at 77 K

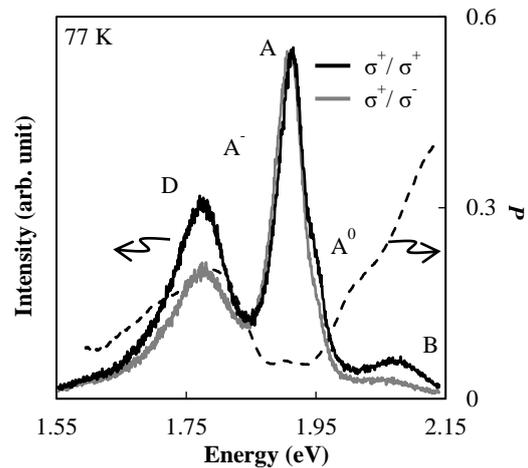


Fig. 4 PL spectra for MoS<sub>2</sub> before and after Fe<sup>+</sup> irradiation by circularly polarized light excitation at 77 K

(Fig.3)。これより, 導入された欠陥に由来する歪みにより格子定数が増加し, バンドギャップが増加したことが考えられる。

### 3.3 低温円偏光 PL 測定による評価

MoS<sub>2</sub> における Fe<sup>+</sup>照射 (10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>) 前後の励起光に円偏光を用いた PL スペクトルを Fig. 4 に示す。単層 MoS<sub>2</sub> は逆格子空間上の K, K' 点に直接ギャップを有するが, 入射光を右回り (σ<sup>+</sup>), 左回り (σ<sup>-</sup>) の円偏光とすることで K, K' バレーを選択的に励起でき, 理想的には円偏光発光から推定されるバレー分極率 P は 1 となる[4]。Fe<sup>+</sup>照射後 A ピークの分極はほとんど緩和したが, B ピークの分極は保たれた。これより, A 励起子はバレー間散乱が生じる傾向があるのに対し, B 励起子は Fe<sup>+</sup>照射で生じた欠陥により散乱されにくいことが考えられる。また, A ピークを構成する電子とホール这对である中性励起子に起因する発光 A<sup>0</sup> ピークと 2 つの電子とホールの束縛状態であるトリオンに起因する低エネルギー側の発光 A'-ピーク比べると, トリオンの方が中性励起子よりも散乱確率が高いことが示唆される。また D ピークで分極が見られたが, これは高濃度の不純物準位間の重なりやバルク状態との混成に由来するブロッホ的状態の存在を示唆している。

## 4. 結言

1L-MoS<sub>2</sub> に犠牲層を用いた Fe<sup>+</sup>照射を行った。Raman 分光法により, Fe<sup>+</sup>照射後ドーズ量 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> 程度まで基本的な構造が保たれることがわかった。低温 PL 測定により, S 欠陥への分子吸着に由来する D ピークが観察された。低温円偏光 PL 測定により, A 励起子はバレー間散乱が生じる傾向があるのに対し, B 励起子は, Fe<sup>+</sup>照射により生じた欠陥からの散乱の影響を受けにくいことがわかった。

### 参考文献

- [1] 中村康輔, 法政大学修士論文, (2016)
- [2] S. Bae et al, *Phys. Rev. App.*, 7, 024001, (2017)
- [3] S. Tongay et al, *Sci. Rep.*, 3, 2657, (2013)
- [4] K. F. Mak et al, *Nat. Nanotechnol.*, 7, 494 - 498, (2012)
- [5] S. Mouri et al, *Nano Lett.*, 13, 12, 5944 - 5948, (2013)