## 法政大学学術機関リポジトリ

## HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-01

# 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

法政大学

## 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)MoS2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+ 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

MoS2は SiO2 (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 基板上の試料に対し, 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 ース量 1×10<sup>12</sup> - 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 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-MoS2 に対する Fe+照射前後の Raman スペ クトルを示す.いずれも 1L-MoS2 に特徴的なラマンピー クである E'(面内振動モード, 391.7 cm-1), A1'(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 MoS2 irradiated by Fe<sup>+</sup> (10<sup>12</sup> - 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>) and non-irradiated



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,MoS2 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+照射後は照射量の増加に伴い E', Ai'ピークの線幅が増 加していくことがわかる. MoS2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 ずれの種類の欠陥においても, 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 Ai'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', Ai'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 MoS6 クラスター欠陥より大きな構造欠 損が生じ、MoS2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

 $MoS_2$ 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 $O_2$ や $N_2$ 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 格子定数が変化し, バンドギャップが変化したことが考 えられる.

#### 3.3 低温円偏光 PL 測定による評価

MoS2における Fe+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 MoS2 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+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 る電子とホールの対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>照射後ドース量 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> 程度まで基本的 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)