

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：82502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18373

研究課題名(和文)高エネルギーイオン照射によるグラフェンへのヘテロ原子局所パターンドーピング

研究課題名(英文)Heteroatom doping into graphene by high-energy ion irradiation

研究代表者

圓谷 志郎 (Entani, Shiro)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・上席研究員(定常)

研究者番号：40549664

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンをはじめとする二次元層状物質の原子レベルの構造制御によって電子状態や物理的性質の制御を可能にするために、二次元層状物質と異種原子を含む薄膜とのヘテロ構造に高エネルギー重イオンを照射することで任意の異種原子をドーピングする方法(高エネルギーイオン照射法)の開発を行った。

同手法を用いることにより、グラフェンや六方晶窒化ホウ素にフッ素や種々の原子をドーピングし、新たな二次元層状物質化合物を作製することに成功した。さらに、微細なパターン形成を行ったヘテロ構造に高エネルギーイオンを照射することでグラフェンの任意の局所領域のみにフッ素原子をパターンドーピングすることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果によって、高エネルギーイオン照射による局所ドーピング法は、従来の化学的手法では実現困難なグラフェンをはじめとした二次元層状物質のドーピング状態の幅広い制御に加えて、二次元層状物質薄膜上の微小領域に位置選択的なドーピングが可能であることが明らかになった。本技術を発展させることで、局所構造制御により電子・スピン機能を構築したグラフェンや二次元層状物質を用いたデバイスの実現を可能にし、ナノエレクトロニクスやスピントロニクスの技術に新たな進歩をもたらすことが期待される。

研究成果の概要(英文)：A new non-chemical method for heteroatom doping into two-dimensional (2D) materials, such as graphene and hexagonal boron nitride (h-BN) was performed by high-energy heavy ion irradiation of the 2D material-based heterostructure. The heterostructure was fabricated by formation of a thin film with heteroatom on a 2D material sheet.

In this study, we successfully obtained new 2D material compounds, such as fluorinated graphene and fluorinated h-BN by high-energy heavy ion irradiation to LiF/graphene(h-BN) heterostructures.

Furthermore, we demonstrated local pattern doping of fluorine into graphene by ion irradiation to a micro-patterned heterostructure between LiF and graphene.

研究分野：材料科学

キーワード：グラフェン 量子ビーム イオン照射

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは1原子層の厚さの炭素原子のシート状の物質であり、小さなスピン-起動相互作用と高いキャリア移動度を持つことなどから、次世代のナノエレクトロニクスやスピントロニクスの材料として注目されている。同応用についてグラフェンには、論理回路などの高度なデバイス機能の実現に必要とされるバンドギャップを持たないという欠点がある。この欠点を克服するため、グラフェンにフッ素や水素などのヘテロ原子をドーピングしたフッ化グラフェンや水素化グラフェン(グラファン)などのグラフェン基の新材料を創製することにより、優れた電気伝導特性とバンドギャップの発現を両立させる試みがなされている。具体的には化学気相蒸着(CVD)法によるグラフェン成長時にヘテロ原子を原料ガスに添加する方法などによるドーピングが報告されている[1]。しかしながら、このような化学的方法ではドーピング可能な原子種が制限されるという問題がある。加えて、これらの方法ではグラフェン全面に均一なドーピングが生じてしまい、デバイス作製プロセスへの応用に不可欠な位置・原子を精密に制御したヘテロ原子ドーピングを行うことができない。

2. 研究の目的

本研究では、上述の化学的手法の課題であるドーピング原子種の制約の克服に加えて、特にデバイス応用の観点から切望されている局所ドーピング技術の確立をも狙うアプローチとして、化学結合エネルギーを遥かに超える高エネルギーのイオン照射がもたらす特徴的な非平衡励起反応場に着目したグラフェンへのヘテロ原子ドーピング法の提案を行った(図1)。高エネルギー(数MeV)のイオンビームをグラフェンとヘテロ原子との界面(接合領域)に照射すると、電子励起後の緩和過程で、空間的に近接し同様に励起状態にあるヘテロ原子との間で結合の組み換え(置換)が生じることが考えられる。ドーピングは高エネルギーイオンが照射された領域のみで生じるので、グラフェンを被覆する薄膜もしくは表面への吸着分子としてヘテロ原子をあらかじめ供給することでドーピング領域を制御することができるため、本手法はパターンニング技術との親和性が高いと考えた。本研究では、高エネルギーイオン照射によるグラフェンの新機能デザインのためのヘテロ原子ドーピング法を開発することを目的とした。

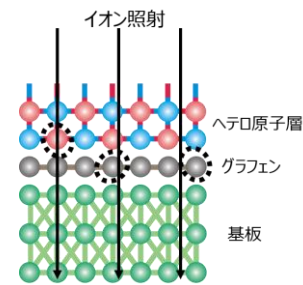


図1 高エネルギー照射によるヘテロ原子ドーピングの概念図

3. 研究の方法

(1) グラフェンへのヘテロ原子局所パターンドーピング

Cu基板上にCVD法によってグラフェンを成長し、さらに同グラフェン上に100nmのLiF層を製膜し、真空中において同ヘテロ界面に高エネルギーイオン(2.4MeV⁶³Cu²⁺)を照射することでフッ化グラフェンを作製した。照射後、未反応のLiF層は純水リンスにより除去した。局所パターンドーピングについては、図2に示すプロセスにより行った。初めに、微細加工によりグラフェンの素子構造を作製する。次にレジストをマスクとしてヘテロ原子層となるLiFのパターンをグラフェン上に作製する。レジストを除去した後にイオン照射を行うことで、グラフェン上の任意の場所へのフッ素ドーピングを行った。

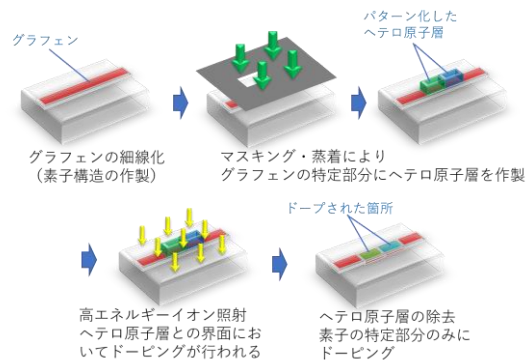


図2 局所パターンドーピングの方法

(2) 六方晶窒化ホウ素へのヘテロ原子ドーピング

Cu基板上にCVD法によって六方晶窒化ホウ素(h-BN)を成長し、同h-BN上に100nmのLiF層を製膜し、真空中において同ヘテロ界面に高エネルギーイオン(2.4MeV⁶³Cu²⁺)を照射することでフッ化h-BNを作製した。照射後、未反応のLiF層は純水リンスにより除去した。

4. 研究成果

(1) グラフェンへのヘテロ原子局所パターンドーピング

図3にグラフェンへの高エネルギーイオン照射によるラマンスペクトルの変化を示す。イオン照射量の増大に伴い、LiF層の有無にかかわらずグラフェンへの欠陥生成に起因するDバンドが増大することが分かった。一方でLiF/グラフェンへのイオン照射では、LiF層のないグラフェンへの照射に比べてDバンドおよび2Dバンドがそれぞれ20および40cm⁻¹以上も低波数側へとシフトすることが分かった。XPSおよびCK端NEXAFSの解析から、同シフトはフッ素のドーピングに伴うグラフェンの電子状態の変調に起因することが分かった[2]。一方でLiF層のないグラフェンへのイオン照射では、Dバンドのピーク強度がLiF/グラフェンへの照射に比べて

小さい (図 3)。D バンドと G バンドの強度比から欠陥間距離を見積もると照射量 10^{14} ions/cm² の場合で 10 nm 以上であり、欠陥密度が 1% 程度であることが分かった。このことは、ヘテロ原子層で被覆されていないグラフェンのイオン照射では欠陥生成が限定的であることを示している。このため本研究では、フッ素原子の局所パターンドーピングの実施の際には、LiF 層を形成しない領域のグラフェンに対してもマスクを用いることなく試料全面への照射を行った (図 2)。

図 4 にフッ素原子の局所パターンドーピングを行ったグラフェンの走査電子顕微鏡 (SEM) 像およびラマンスペクトルを示す。イオン照射の際の LiF 層の有無により SEM 像にコントラストが観察された。未照射のグラフェン、 10^{14} ions/cm² のイオンを照射した LiF/グラフェンおよび LiF 層無しのグラフェンのシート抵抗を測定したところ、それぞれ $33, 240, 1.2 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$ であったことから、同コントラストはフッ素原子のドーピングに伴うグラフェンの電気伝導特性の変化に起因することが示唆される。一方で、上述のようにグラフェンのラマンスペクトルにおける D バンドの増大や低波数シフトはフッ素原子のドーピングを反映しているため、顕微測定により局所的なドーピングの成否が評価できる。LiF 層を形成した領域 (図 4: a,b,f,g) においては D バンドの顕著な増大や低波数シフトが観察されている。一方で LiF 層を形成しない領域 (図 4: c,e,d) では同変化は観察されない。これによりフッ素原子のグラフェンへの局所パターンドーピングを実証することができた。

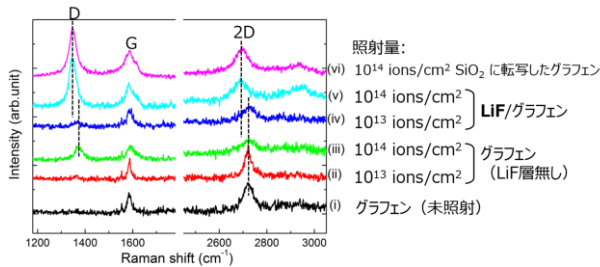


図 3 イオン照射に伴うグラフェンのラマンスペクトルの変化。LiF 層は純水リンスで除去した。

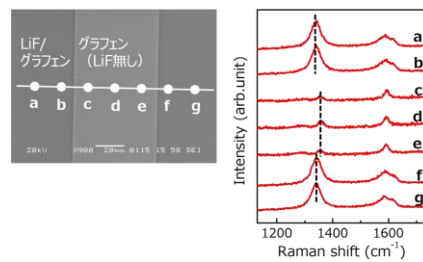


図 4 局所パターンドーピングを行ったグラフェン/SiO₂ の SEM 像 (左)。グラフェン上の任意の位置におけるラマンスペクトル (右)。

(2) 六方晶窒化ホウ素へのヘテロ原子ドーピング

図 5(a)-(d) に LiF/h-BN への高エネルギーイオン照射による B K 端および N K 端 NEXAFS スペクトルの変化を示す。 α および β, γ ピークはそれぞれ h-BN の B 1s および N 1s $\rightarrow \pi^*$ (a), B 1s および N 1s $\rightarrow \sigma^*$ (β, γ) に由来する。これらのピーク強度の入射角依存性はイオン照射後もある程度保持されていることから、h-BN 薄膜の 2 次元平坦性はイオン照射後も維持されることが分かった。一方で、イオン照射により iii および iv の新しいスペクトル構造が現れ、イオン照射量の増大に伴いこれらのピーク強度が増大することが分かった。第一原理計算の結果を合わせて考えると、iii ピークは h-BN と Cu との相互作用に起因し、iv ピークは h-BN 中のホウ素原子とフッ素原子の化学結合形成に起因することが明らかになった。また XPS の測定から、 10^{14} ions/cm² のイオン照射により $6 \pm 2\%$ のフッ素が h-BN に含まれることが分かった。これらの結果を踏まえて考察す

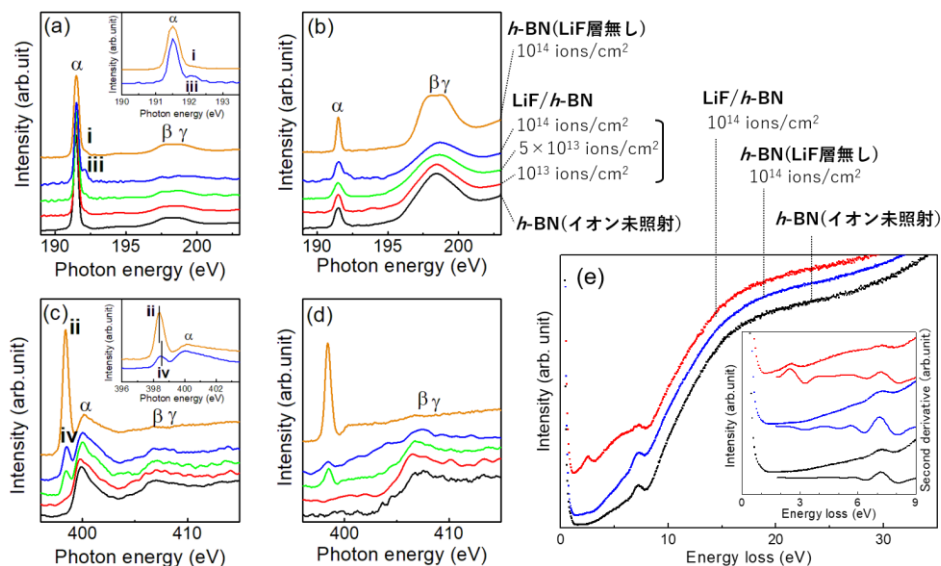


図 5 イオン照射を行った LiF/h-BN の B K 端(a,b)および N K 端(c,d) NEXAFS スペクトル。X 線の入射方向は 30° (a,c) および 90° (b,c)。(e) 10^{14} ions/cm² のイオンを照射した LiF/h-BN および h-BN の LEELS スペクトル。入射電子のエネルギーは 60 eV。

ることにより、LiF/*h*-BN へのイオン照射によって *h*-BN は図 6 に示す原子構造へと変化することが分かった。*h*-BN は sp^2 結合から sp^3 結合へと変化し、フッ化 BN を形成することでフッ素原子を化学吸着する。 sp^2 結合から sp^3 結合へと変化することで B-N 結合距離が変化し、*h*-BN の B サイトのみにフッ素原子が吸着することで *h*-BN へと局所的に歪が誘起されるが、*h*-BN の窒素原子と銅原子との間で新たに生じた結合により (図 5 ピーク iv), 同歪は緩和されていると考えられる[3]。

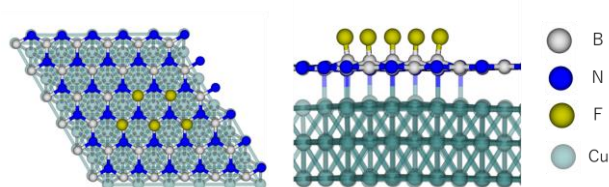


図 6 フッ化 *h*-BN の原子構造

図 5(e)に *h*-BN およびイオン照射 *h*-BN (LiF 層無し), フッ化 *h*-BN の低速電子エネルギー損失分光 (LEELS) スペクトルを示す。全てのスペクトルで観察される 7.3 eV のピークと 15.8 eV 付近のブロード構造はそれぞれ、*h*-BN の π および $\pi + \sigma$ プラズモンに由来する。一方でフッ化 *h*-BN においては、*h*-BN のバンドギャップが変化し、2.6 eV および 5 eV 付近に新たな構造が観察された。これらの構造はフッ化 *h*-BN 形成に由来するギャップ内状態 (NEXAFS スペクトルの iii, iv ピークに関係) に起因すると考えられる。一方で 0.5–1.5 eV の弾性散乱のテイル構造がフッ化 *h*-BN の形成の有無により変化しないことから、フッ化 *h*-BN は半導体的な性質を保持していることが示唆される。

<引用文献>

- [1] R. Lv, Q. Li, A. R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A. L. Elías, R. Cruz-Silva, H. R. Geutiérrez, Y. A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J.-C. Charlier, M. Pan, M. Terrones, *Sci. Rep.* 2 (2012) 586.
- [2] S. Entani, M. Mizuguchi, H. Watanabe, L. Yu. Antipina, P. B. Sorokin, P. V. Avramov, H. Naramoto, S. Sakai, *RSC Adv.* 6 (2016) 68525.
- [3] S. Entani, K. V. Larionov, Z. I. Popov, M. Takizawa, M. Mizuguchi, H. Watanabe, S. Li, H. Naramoto, P. B. Sorokin, S. Sakai, *Nanotech.* 31 (2020) 125705.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|--------------------|
| 1. 著者名 Entani Shiro, Takizawa Masaru, Li Songtian, Naramoto Hiroshi, Sakai Seiji | 4. 巻 475 |
| 2. 論文標題 Growth of graphene on SiO ₂ with hexagonal boron nitride buffer layer | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Applied Surface Science | 6. 最初と最後の頁 6~11 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2018.12.186 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------------|
| 1. 著者名 Li Songtian, Larionov Konstantin V., Popov Zakhar I., Watanabe Takahiro, Amemiya Kenta, Entani Shiro, Avramov Pavel V., Sakuraba Yuya, Naramoto Hiroshi, Sorokin Pavel B., Sakai Seiji | 4. 巻 32 |
| 2. 論文標題 Graphene/Half Metallic Heusler Alloy: A Novel Heterostructure toward High Performance Graphene Spintronic Devices | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Advanced Materials | 6. 最初と最後の頁 1905734 ~ 1905734 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adma.201905734 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Entani Shiro, Larionov Konstantin V, Popov Zakhar I, Takizawa Masaru, Mizuguchi Masaki, Watanabe Hideo, Li Songtian, Naramoto Hiroshi, Sorokin Pavel B, Sakai Seiji | 4. 巻 31 |
| 2. 論文標題 Non-chemical fluorination of hexagonal boron nitride by high-energy ion irradiation | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Nanotechnology | 6. 最初と最後の頁 125705 ~ 125705 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6528/ab5bcc | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Shiro Entani, Mitsunori Honda, Songtian Li, Hiroshi Naramoto, Seiji Sakai |
| 2. 発表標題 Determination of Vertical Atomic Arrangement of Transferred Graphene on -Al ₂ O ₃ (0001) by Normal Incidence X-ray Standing Wave Technique |
| 3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surface, Interfaces and Nanostructures, 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shiro Entani |
| 2. 発表標題 Comprehensive analysis on efficient absorption of metal ions on single-layer graphene oxide from aqueous solution |
| 3. 学会等名 3rd International Conference on New Materials and Chemical Industry (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 圓谷志郎, 水口将輝, 渡邊英雄, 滝沢優, 李松田, 檜本洋, 境誠司 |
| 2. 発表標題 高エネルギーイオン照射法によるグラフェン化合物の作製 |
| 3. 学会等名 2018年日本物理学会秋季大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shiro Entani, Mitsunori Honda, Songtian Li, Hiroshi Naramoto, Seiji Sakai |
| 2. 発表標題 Vertical structure determination of transferred graphene on -Al2O3(0001) by normal incidence X-ray standing wave study |
| 3. 学会等名 The 8th International Symposium on Surface Science (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Shiro Entani, Masaki Mizuguchi, Hiode Watanabe, Masaru Takizawa, Konstantine V. Larionov, Liubov Yu. Antipina, Pavel B. Sorokin, Pavel V. Avramov, Songtian Li, Hiroshi Naramoto, Seiji Sakai |
| 2. 発表標題 Heteroatom-doping into two-dimensional materials by high-energy ion irradiation |
| 3. 学会等名 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|--------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 李 松田 (Li Songtian) | | |
| 研究協力者 | 境 誠司 (Sakai Seiji) | | |
| 研究協力者 | 榎本 洋 (Naramoto Hiroshi) | | |