

ヘテロ原子をドーピングした原子層物質の XAFS による解析

XAFS study of heteroatom-doped two dimensional materials

圓谷 志郎^a, 滝沢 優^b, 境 誠司^a
Shiro Entani^a, Masaru Takizawa^b, Seiji Sakai^a

^a量子科学技術研究開発機構, ^b立命館大学

^aNational Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, ^bRitsumeikan University

e-mail: entani.shiro@qst.go.jp

原子層物質への欠陥導入やヘテロ原子ドーピングによって、電子状態や物理的性質の制御が可能になると有望視されている。私たちは原子層物質とヘテロ原子を含む薄膜とのヘテロ構造に高エネルギーイオンを照射する独自の方法による原子層物質へのヘテロ原子ドーピングを探索している。本研究では、六方晶窒化ホウ素 (*h*-BN) とフッ化リチウムのヘテロ構造に高エネルギーイオンを照射し *h*-BN にフッ素原子をドーピングした。XAFS 測定によって、B および N それぞれの電子状態が変調することを明らかにした。

Heteroatom doping into two dimensional materials is of interest. It is expected that the nano-structural control by the doping leads to tailoring of the electronic structure and the physical property of two dimensional materials. We developed a new technique for heteroatom doping by high-energy ion irradiation to the hetero-structure between the two-dimensional material and a thin film which consists of the target heteroatom. In this study, XAFS measurements were conducted for fluorinated hexagonal boron nitride which was synthesized by high-energy ion irradiation. We clarified the modification of the atomic and electronic structure of *h*-BN by fluorination.

Keywords: hexagonal boron nitride, B and N *K*-XAFS, fluorination by high-energy ion irradiation

背景と研究目的

六方晶窒化ホウ素 (*h*-BN) やグラフェンなどの原子層物質は、次世代のエレクトロニクス材料として注目されている。さらに欠陥導入やヘテロ原子ドーピングなどのナノ構造制御により、電子状態・物理的性質の制御が可能になると有望視されている。私たちは原子層物質とヘテロ原子層を含む薄膜のヘテロ界面に高エネルギーイオンを照射することによるヘテロ原子のドーピング法を探索している[1]。本研究では LiF と *h*-BN のヘテロ構造に高エネルギーイオン照射した際の *h*-BN の電子状態を XAFS 測定により解析した。

実験

Fig. 1に試料の概念図を示す。Cu箔上にアンモニアボランを原料ガスに用いて*h*-BNを化学気相蒸着法により成長した。さらに同表面上に100 nmのLiF薄膜を真空蒸着により作製した。真空中において同ヘテロ界面に高エネルギーイオン (2.4 MeV ⁶³Cu²⁺) を照射した (照射量: 10¹³ – 10¹⁴ ions/cm²)。照射後に未反応のLiF層を純水リンスにより除去した。イオン照射後の*h*-BNの電子状態解析は、立命館大学SRセンターBL-8にて、*h*-BNの構成原子であるB, Nの*K*吸収端XAFS測定により行った。測定モードは部分電子収量 (PEY) にて行った。

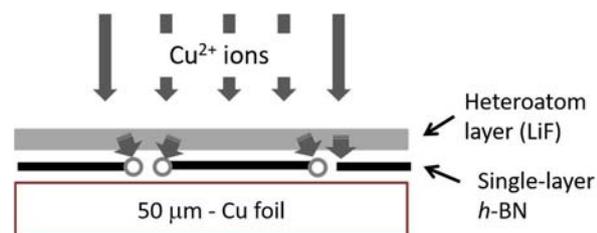


Fig. 1. Schematic representation of ion irradiation setup.

結果および考察

Fig. 2 にイオン照射後(照射量: 5×10^{13} , 10^{14} ions/cm²) に未反応の LiF 層を除去した *h*-BN の B および N *K*-edge XAFS スペクトルを示す。ピーク A および B, C はそれぞれ B 1*s*, N 1*s* → π^* および σ^* に由来する。イオン照射によって, A, B, C のピーク強度が減少するとともに, 新たなピーク (A', A'') が現れた。A' は窒素と基板との相互作用に起因[2]し, A'' は BN とヘテロ原子との結合形成に起因[3]する構造である。照射後に LiF 層を除去した試料において LiF とは異なる F 1*s* XPS スペクトルが観察された (Fig. 3) ことを合わせて考えると, 同 A'' ピークはドーパされた F と *h*-BN 中の B との結合形成に由来することが示唆される。Fig. 4 にフッ素をドーパした *h*-BN の原子構造の概念図を示す。また, F 1*s* と Cu 2*p* の XPS スペクトルのピーク強度比からフッ素のドーパ量を見積もると, 10^{14} ions/cm² 照射試料において 5-7 at% であることが分かった。

このようなヘテロ原子ドーピングは, 電子励起相互作用が支配的なエネルギー領域 (数 MeV) のイオンビームを *h*-BN に照射することによって, 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 (LiF 層中のフッ素原子) との間で結合の組換えが生じることに起因していると考えられる。

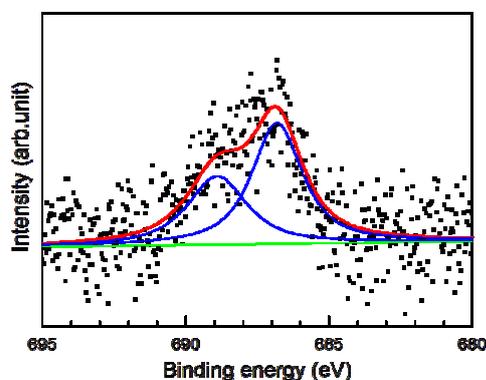


Fig. 3. A core level F 1*s* spectrum of 10^{14} ions/cm² irradiated *h*-BN (black dots). Blue and red lines are separated and fitted spectra.

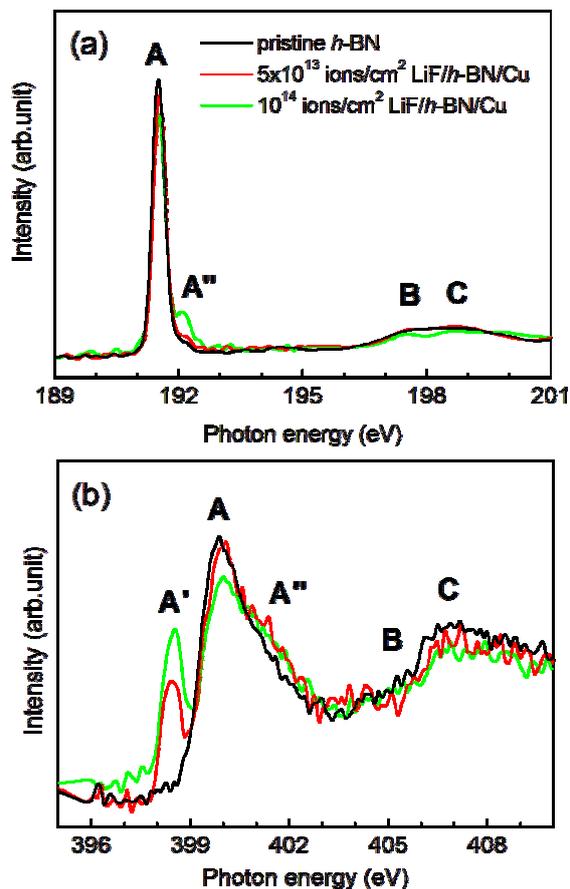


Fig. 2. Evolution of (a) B and (b) N *K*-edge XAFS spectra of *h*-BN (black), 5×10^{13} ions/cm² irradiated *h*-BN (red) and 10^{14} ions/cm² irradiated *h*-BN (green).

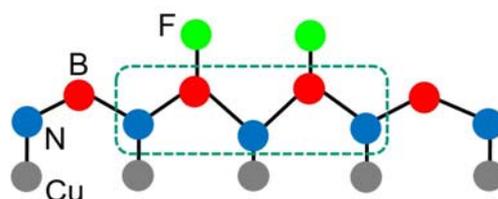


Fig. 4. Schematic representation of the atomic model of fluorinated *h*-BN.

参考文献

- [1] S. Entani, M. Mizuguchi, H. Watanabe, L. Yu. Antipina, P. B. Sorokin, P. V. Avramov, H. Naramoto, S. Sakai, *RSC adv.* 6 (2016) 68525.
- [2] M. Ohtomo, Y. Yamauchi, X. Sun, A. A. Kuzubov, N. S. Mikhaleva, P. V. Avramov, S. Entani, Y. Matsumoto, H. Naramoto, S. Sakai, *Nanoscale* 9 (2017) 2369.
- [3] K.A. Simonov, N.A. Vinogradov, M.L. Ng, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson, A.B. Preobrajenski, *Sur. Sci.* 606 (2012) 564.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究成果は 2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会にて成果公開した (15a-F203-5)。また、論文誌にて成果公開予定である。