

文章编号: 1007-4627(2017)02-0226-05

快重离子辐照对MoS₂热导率的影响研究

郭航^{1,2}, 孙友梅^{1,†}, 刘杰^{1,†}, 翟鹏飞¹, 曾健¹, 张胜霞^{1,2},
胡培培^{1,2}, 段敬来¹, 姚会军¹, 莫丹¹, 侯明东¹

(1. 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 利用 0.97 GeV 的 ²⁰⁹Bi 离子辐照二硫化钼 (MoS₂) 晶体, 辐照注量范围为 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$ ions/cm², 结合原子力显微镜 (AFM) 观测和 Raman 光谱分析研究了快重离子辐照对 MoS₂ 热导率的影响。实验结果显示, 快重离子辐照在 MoS₂ 中产生了潜径迹, 较高激光功率下的 Raman 测试使样品局部温度升高, 导致 E_{2g}^1 和 A_{1g} 峰随注量增加向低波数方向移动, 且峰形展宽。引入了通过改变激光功率测量 Raman 光谱得到 MoS₂ 热导率的计算方法, 获得了不同辐照注量下 MoS₂ 的热导率的定量分析结果, 随注量增加, 热导率不断降低, 从未辐照样品的 563 W/mK 下降到 1×10^{12} ions/cm² 辐照时的 132 W/mK。

关键词: 二硫化钼; 辐照; 热导率

中图分类号: O571.33 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.34.02.226

1 引言

二硫化钼 (MoS₂) 晶体具有层状结构, 单层 MoS₂ 分子厚度为 0.65 nm, 是由 S-Mo-S 三层原子层构成的“三明治”结构。体 MoS₂ 是间接带隙半导体, 带隙为 1.2 eV^[1], 当层数减小到单层时, 带隙增大到 1.8 eV^[2], 且成为直接带隙。MoS₂ 由于其独特的电学、力学、化学等性质, 有望在下一代微纳电子设备中成为硅的替代品, 在二次电池^[3]、场效应管^[4]、传感器^[5]、电致发光、电存储器^[6]等众多领域中拥有广阔的应用前景。

MoS₂ 基半导体器件由于具有非常低的旁路功耗, 能满足将来在空间的应用需求, 考虑到器件在空间和核领域应用时面对的复杂电离辐射环境, 需要进行 MoS₂ 的辐照效应研究。截至目前, Ochedowski 等^[7]开展了单层 MoS₂ 晶体管的抗辐照效应研究, 发现单层 MoS₂ 晶体管在 1.14 GeV 的 U 离子辐照至 1.5×10^{11} ions/cm² 时仍能正常工作, 但性能下降, 辐照至 4×10^{11} ions/cm² 时器件损坏。快重离子辐照会在材料中产生永久性损伤生成潜径迹。Henry 等^[8]通过透射电子显微镜观察到了 1 GeV 的 Pb 离子辐照 MoS₂ 产生的连续径迹, 径迹直径 4~5 nm。翟鹏济等^[9]用扫描隧道显微镜

观察 13.4 MeV/u 的 Au 离子辐照后的 MoS₂ 表面, 发现存在离子轰击造成的损伤径迹, 多数直径在 1.0~3.5 nm 之间。并且离子轰击后的 MoS₂ 的 STM 像有三个层次: 原始表面的正常原子排列、高出原始表面和低于原始表面的坑底的局部有序原子排列。

近年来, 有不少工作通过实验或模拟的方法获得单层和少层 MoS₂ 的热导率^[10-13], 然而几乎没有快重离子辐照对 MoS₂ 热导率的影响研究, 而材料的热导率是影响器件工作的一个很重要的参数。因此, 我们结合 AFM 观测表面潜径迹形貌和不同激光功率激发测量 Raman 光谱, 开展了 MoS₂ 热导率的快重离子辐照效应研究。

2 实验

2.1 快重离子辐照

实验样品为天然 MoS₂ 单晶 (SPI Supplies, USA), 密度约 4.8 g/cm³, 被切成约 5 mm×5 mm 的小片。辐照实验是在兰州重离子研究装置 (HIRFL) 上完成的。采用能量为 9.5 MeV/u 的 ²⁰⁹Bi 离子, 在真空和室温条件下垂直照射样品, 注量范围在 1×10^{10} 到 1×10^{12} ions/cm² 之间。采用位于样品前面的“三明治”铝箔

收稿日期: 2016-03-28; 修改日期: 2016-04-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11179003, 11405229, 11175221, 11275237)

作者简介: 郭航(1989-), 女, 陕西咸阳人, 博士在读, 从事凝聚态物理研究; E-mail: guohang@impcas.ac.cn

† 通信作者: 孙友梅, E-mail: ymsun@impcas.ac.cn; 刘杰, E-mail: j.liu@impcas.ac.cn.

探测器进行辐照过程中的在线注量测量, 离子穿过厚度为30 μm的铝箔探测器, 到达样品表面的能量下降到1.23 GeV。为得到更大的离子在材料中的电子能损值, 在样品表面放置10 μm的铝箔对入射离子进一步降能至0.97 GeV, 此时²⁰⁹Bi离子在MoS₂表面的电子能损为35.8 keV/nm。

2.2 样品表征

采用原子力显微镜(AFM, Cypher, Asylum Research), 在室温大气环境中进行样品表面形貌观测, 扫描参数如下: 探针悬臂梁在空气中的自由振幅为1 V, 探针和样品表面相互作用时, 悬臂梁振幅为0.6 V, 扫描频率为4.88 Hz。离子辐照对MoS₂热导率的影响由Raman光谱测量及其数据分析得出。Raman光谱测量采用532 nm波长的激光, 在不同激光功率下进行, 激光功率分别约为0.1, 1和10 mW。使用50×长焦物镜(数值孔径NA为0.35, 视场数FN为26.5), 1800/mm光栅, 分辨率约0.5 cm⁻¹。

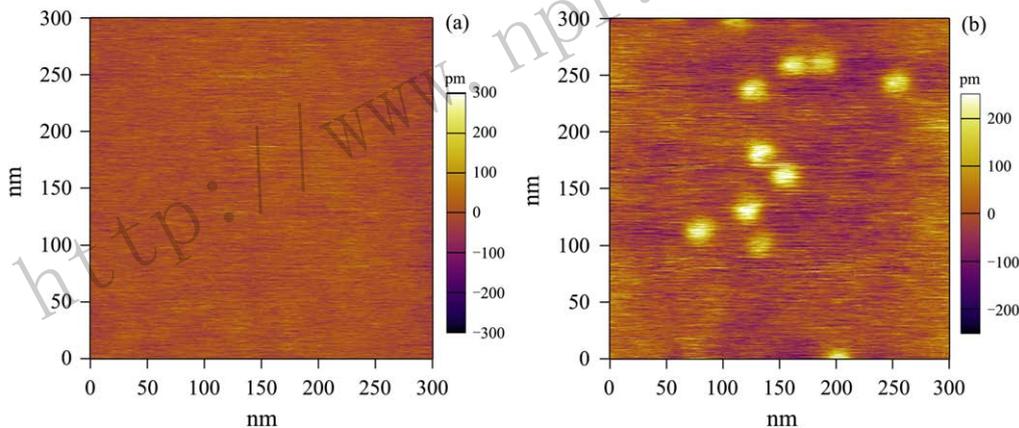


图1 (在线彩图) 能量为0.97 GeV的²⁰⁹Bi离子辐照前后MoS₂样品表面的AFM图像
(a) 未辐照MoS₂具有平坦表面, (b) 0.97 GeV的²⁰⁹Bi离子辐照MoS₂至 1×10^{10} ions/cm², 表面出现小丘状突起。

3.2 Raman光谱分析

采用532 nm波长激光在三种激光功率下(0.1, 1和10 mW)对0.97 GeV的²⁰⁹Bi离子辐照前后的MoS₂进行Raman光谱测量。MoS₂的两个特征峰分别为面内振动模式 E_{2g}^1 (~384 cm⁻¹)和面外振动模式 A_{1g} (~409 cm⁻¹)。如图2(a)和(b)所示, 在低激光功率测试条件下(0.1和1 mW), E_{2g}^1 和 A_{1g} 峰的峰位随注量增加几乎不发生移动, 这说明尽管每个离子辐照均能在靶材料中产生潜径迹及缺陷, 但只有当缺陷的密度达到一定程度时, 才能引起明显的变化。然而, 在图2(c)中, 在10

3 结果与讨论

3.1 AFM结果

图1为能量0.97 GeV, 电子能损35.8 keV/nm的²⁰⁹Bi离子辐照前后MoS₂样品表面的AFM结果。可以看出, 图1(a)中未辐照MoS₂具有平坦的表面, 图1(b)中MoS₂经²⁰⁹Bi离子辐照后表面出现小丘状突起。突起的数密度(300 nm×300 nm的面积上约有9个突起)和辐照注量(1×10^{10} ions/cm²)较为吻合, 说明表面突起和入射离子的数目有一一对应关系。突起的直径测量值约20 nm(真实直径小于该数值, 因为AFM测量不可避免地会引入针尖卷积效应), 高度约0.3 nm, 该突起是由离子在MoS₂中的潜径迹引起的。快重离子射入固体时, 其能量将在 10^{-16} s的极短时间内迅速沉积到沿离子路径的柱状小体积内, 随后的能量和动量转移在离子路径上产生了扩展型的缺陷——潜径迹^[14]。构成潜径迹的缺陷可以是点缺陷、缺陷团、局部非晶化或相变。通过AFM不能判断MoS₂中构成潜径迹的缺陷类型, 但可明确知道, 原本完美的晶格被部分破坏了。

mW的激光激发下, 随注量增加, E_{2g}^1 和 A_{1g} 峰同时向低波数方向移动且峰形展宽。为了便于分析, 图3(a)和图3(b)给出了面外振动模式 A_{1g} 峰的峰位以及半高宽随注量的变化趋势。在10 mW激光激发下, A_{1g} 峰随注量增加向低波数移动(图3(a)), 这是由于缺陷的引入可能导致热导率下降, 大功率激光在MoS₂中产生的热量不能被及时导走, 局部温度升高^[15], 晶格热膨胀, 键长增大, 表现出Raman光谱峰位明显的红移。图3(b)中 A_{1g} 峰随注量增加不断展宽也证明了晶格缺陷的引入。随后我们将计算不同注量辐照的MoS₂的热导率, 进行比较。

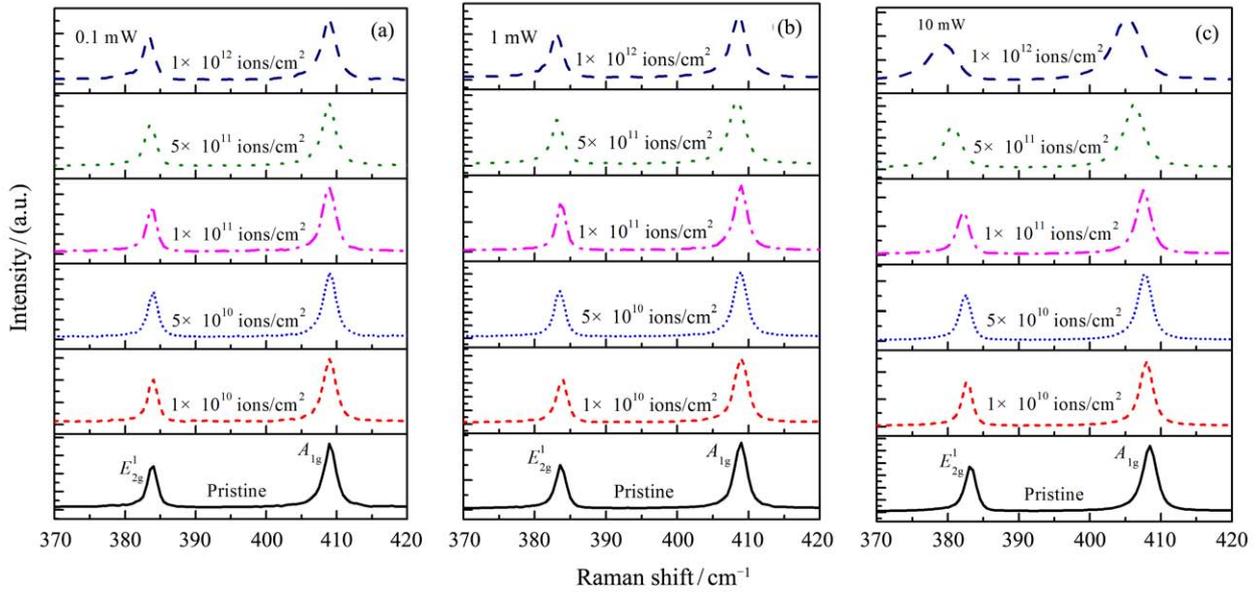


图 2 (在线彩图) 能量为 0.97 GeV 的 ^{209}Bi 离子辐照前后 MoS_2 的 Raman 光谱采用 532 nm 激光在不同的激光功率下激发, 其中, (a) 0.1 mW; (b) 1 mW; (c) 10 mW.

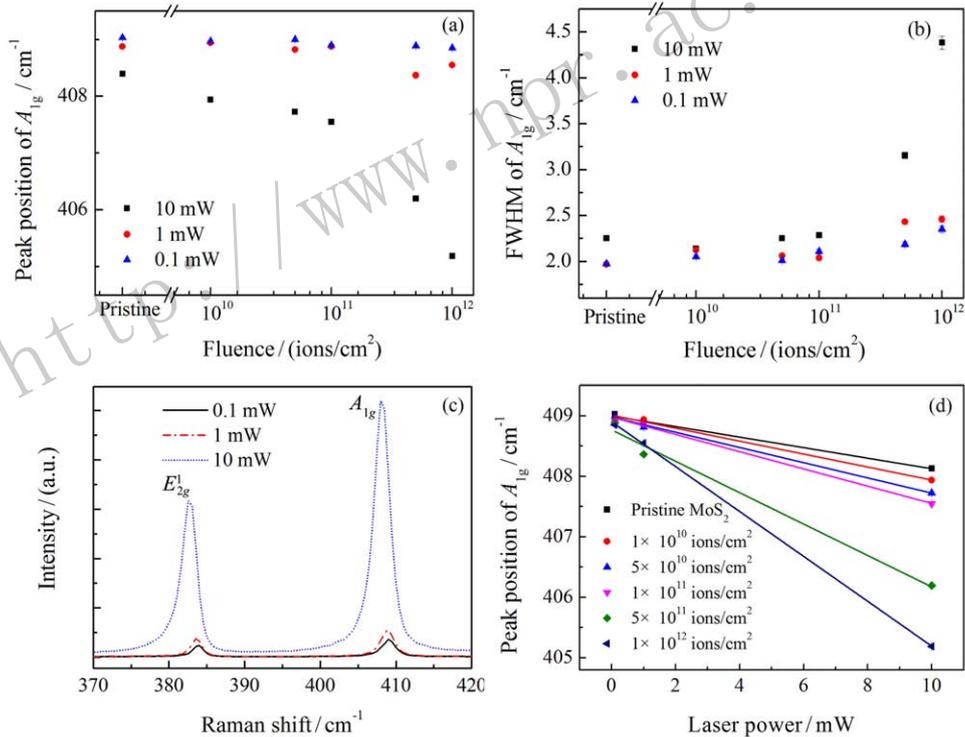


图 3 (在线彩图) 波长为 532 nm 的激光在不同的激光功率下得到的 0.97 GeV 的 ^{209}Bi 离子辐照前后 MoS_2 的 Raman 光谱 (a) A_{1g} 峰峰位置; (b) A_{1g} 峰半高宽随着注量的变化关系; (c) 未辐照 MoS_2 在不同激光功率下的 Raman 光谱; (d) 是辐照和未辐照 MoS_2 的 A_{1g} 峰的峰位随激光功率的关系图, 实心点是实验点, 实线是对实验点的线性拟合结果。

3.3 MoS_2 的热导率计算方法

面积为 A 的薄片状平面中的热传导可表示为 $\frac{\partial Q}{\partial t} = -k \oint \nabla T \cdot dA$, 其中 Q 是热量; t 是时间; k 是热导率; T 是绝对温度, 等式左边表示热流随时间的变化率^[11],

Balandin 等^[16] 从上式得出对于石墨烯的热导率表达式为 $k = (1/2\pi h)(\Delta P/\Delta T)$, 其中 h 是石墨烯厚度; P 是激光功率差值。 MoS_2 和石墨具有类似的结构, 所以将该式用于 MoS_2 的热导率计算。由于 A_{1g} 峰强度比 E_{2g}^1 峰高, 所以用 A_{1g} 模式来计算 MoS_2 的热导

率。引入功率和峰位的关系之后, 热导率可进一步表示为 $k = (\frac{1}{2\pi h})(\frac{\delta\omega}{\delta T})(\frac{\delta\omega}{\delta P})^{-1}$, 其中 $(\frac{\delta\omega}{\delta T})$ 和 $(\frac{\delta\omega}{\delta P})$ 分别是 A_{1g} 模式的峰位值随温度和入射激光功率的变化关系^[11]。

已知少层MoS₂的 A_{1g} 模式的 $(\frac{\delta\omega}{\delta T})$ 的值为 $1.23 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ ^[11], 或者可通过Raman光谱 A_{1g} 峰的 Stokes 和 anti-Stokes 峰强度比计算出测试点的温度, 然后画出峰位-温度关系图, 拟合得到 $(\frac{\delta\omega}{\delta T})$ 的值。 $(\frac{\delta\omega}{\delta P})$ 的值是通过峰位-激光功率关系曲线拟合得到的。图 3(c) 为未辐照 MoS₂ 采用 532 nm 激光得到的在不同功率下的 Raman 光谱, 随激光功率增加, A_{1g} 峰向低波数移动。图 3(d) 是辐照和未辐照 MoS₂ 的 A_{1g} 峰的峰位和激光功率的关系图, 实心点是实验点, 实线是对实验点的线性拟合结果, 直线的斜率取绝对值就是 $(\frac{\delta\omega}{\delta P})$ 的值, 见表 1。认为 h 值是激光在 MoS₂ 中的穿透深度, 532 nm 的激光在 MoS₂ 中的吸收系数约为 $0.25 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ^[17], 根据穿透深度的定义得到 h 值是吸收系数的倒数, 该值约为 40 nm。由 $(\frac{\delta\omega}{\delta T})$ 、 $(\frac{\delta\omega}{\delta P})$ 和 h 的值, 就可以计算 MoS₂ 的热导率, 不同注量辐照的 MoS₂ 的热导率计算结果列于表 1 中, 可以看出, 随辐照注量的增加, MoS₂ 的热导率不断下降。快重离子辐照 MoS₂, 单个离子即可在靶材中产生潜径迹及缺陷, 随着辐照注量的增加, 缺陷密度增大, 缺陷对 MoS₂ 热传导的阻碍增大, 致使 MoS₂ 的热导率随注量增加而不断下降。

表 1 0.97 GeV 的 ²⁰⁹Bi 离子辐照前后 MoS₂ 的热导率

辐照注量/(ions/cm ²)	$\frac{\delta\omega}{\delta P}$ (cm ⁻¹ /mW)	k /(W/mK)
未辐照	0.087	563
1×10^{10}	0.107	458
5×10^{10}	0.126	389
1×10^{11}	0.142	345
5×10^{11}	0.260	188
1×10^{12}	0.371	132

4 结论

通过 AFM 观测到能量为 0.97 GeV 的 ²⁰⁹Bi 离子在 MoS₂ 晶体表面产生了小丘状突起。Raman 光谱测

试采用了不同的激光功率, 较高激光功率激发的光谱中, E_{2g}^1 和 A_{1g} 峰随注量增加向低波数方向移动, 且峰形展宽, 这是由于缺陷使得 MoS₂ 的热导率降低, 激光诱导的 MoS₂ 局部温度升高引起的。定量分析得到了不同辐照注量下 MoS₂ 的热导率, 结果显示, 快重离子辐照使 MoS₂ 热导率下降, 注量增加, 热导率不断降低。

参考文献:

- [1] KAM K K, PARKINSON B A. Journal of Physical Chemistry, 1982, **86**(4): 463.
- [2] MAK K F, LEE C, HONE J, *et al.* Physical Review Letters, 2010, **105**(13): 136805.
- [3] HWANG H, KIM H, CHO J. Nano letters, 2011, **11**(11): 4826.
- [4] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, *et al.* Nature Nanotechnology, 2011, **6**(3): 147.
- [5] HE Q, ZENG Z, YIN Z, *et al.* Small, 2012, **8**(19): 2994.
- [6] LIU J, ZENG Z, CAO X, *et al.* Small, 2012, **8**(22): 3517.
- [7] OCHEDOWSKI O, MARINOV K, WILBS G, *et al.* Journal of Applied Physics, 2013, **113**(21): 214306.
- [8] HENRY J, DUNLOP A, DELLA-NEGRA S, *et al.* Radiation Measurements, 1997, **28**(1): 71.
- [9] ZHAI P J, LUE F, TANG X W. Science in China: Mathematics Physics Astronomy and Technological Sciences, 1993(6): 77. (in Chinese)
(翟鹏济, 吕峰, 唐孝威, 等. 中国科学: 数学物理学天文学技术科学, 1993(6): 77.)
- [10] JIANG J W, ZHUANG X, RABCZUK T. Scientific Reports, 2013, **3**(7):374
- [11] SAHOO S, GAUR A P S, AHMADI M, *et al.* Journal of Physical Chemistry C, 2013, **117**(17): 9042.
- [12] LI W, CARRETE J, MINGO N. Applied Physics Letters, 2013, **103**(25): 253103.
- [13] CAI Y, LAN J, ZHANG G, *et al.* Physical Review B, 2014, **89**(3): 035438.
- [14] HOU M D, LIU J, SUN Y M, *et al.* Atomic Energy Science and Technology, 2008, **42**(7): 622. (in Chinese)
(侯明东, 刘杰, 孙友梅, 等. 原子能科学技术, 2008, **42**(7): 622.)
- [15] SAHOO S, ARORA A K. Journal of Physical Chemistry B, 2010, **114**(12): 4199.
- [16] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, *et al.* Nano letters, 2008, **8**(3): 902.
- [17] BEAL A R, HUGHES H P. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1979, **12**(5): 881.

Evolution of the Thermal Conductivity of MoS₂ Induced by Swift-heavy Ion Irradiation

GUO Hang^{1,2}, SUN Youmei^{1,†}, LIU Jie^{1,†}, ZHAI Pengfei¹, ZENG Jian¹, ZHANG Shengxia^{1,2},
HU Peipei^{1,2}, YAO Huijun¹, DUAN Jinglai¹, HOU Mingdong¹

(1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Molybdenum disulphide (MoS₂) was irradiated by 0.97 GeV ²⁰⁹Bi ions with the fluence of 1×10^{10} to 1×10^{12} ions/cm². The irradiation effect on the thermal conductivity of MoS₂ was analyzed by atomic force microscope (AFM) and Raman spectroscopy. The experimental results show that hillock-like latent tracks are observed on irradiated MoS₂ by AFM. The measurement of MoS₂ by Raman spectrometer with high laser power results in the increase of local temperature of MoS₂, which cause the downshift of peaks position and broadening of E_{2g}^1 and A_{1g} peak. Furthermore, according to Raman spectra measured at different laser power, thermal conductivity of MoS₂ before and after irradiation was calculated, which show that the thermal conductivity of MoS₂ decreases with increasing fluence, from 563 to 132 W/mK for pristine and 1×10^{12} ions/cm² irradiated MoS₂, respectively.

Key words: MoS₂; irradiation; thermal conductivity

<http://www.npr.ac.cn>

Received date: 28 Mar. 2016; **Revised date:** 15 Apr. 2016

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(11179003, 11405229, 11175221, 11275237)

† Corresponding author: SUN Youmei, E-mail: ymsun@impcas.ac.cn; LIU Jie, E-mail: j.liu@impcas.ac.cn.