

文章编号: 1007-4627(2017)02-0226-05

## 快重离子辐照对MoS<sub>2</sub>热导率的影响研究

郭航<sup>1,2</sup>, 孙友梅<sup>1,†</sup>, 刘杰<sup>1,†</sup>, 翟鹏飞<sup>1</sup>, 曾健<sup>1</sup>, 张胜霞<sup>1,2</sup>,  
胡培培<sup>1,2</sup>, 段敬来<sup>1</sup>, 姚会军<sup>1</sup>, 莫丹<sup>1</sup>, 侯明东<sup>1</sup>

(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 <sup>209</sup>Bi 离子辐照二硫化钼 (MoS<sub>2</sub>) 晶体, 辐照注量范围为  $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, 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 MoS<sub>2</sub> 热导率的影响。实验结果显示, 快重离子辐照在 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 热导率的计算方法, 获得了不同辐照注量下 MoS<sub>2</sub> 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  $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> 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 (MoS<sub>2</sub>) 晶体具有层状结构, 单层 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 是间接带隙半导体, 带隙为 1.2 eV<sup>[1]</sup>, 当层数减小到单层时, 带隙增大到 1.8 eV<sup>[2]</sup>, 且成为直接带隙。MoS<sub>2</sub> 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<sup>[3]</sup>、场效应管<sup>[4]</sup>、传感器<sup>[5]</sup>、电致发光、电存储器<sup>[6]</sup>等众多领域中拥有广阔的应用前景。

MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 的辐照效应研究。截至目前, Ochedowski 等<sup>[7]</sup>开展了单层 MoS<sub>2</sub> 晶体管的抗辐照效应研究, 发现单层 MoS<sub>2</sub> 晶体管在 1.14 GeV 的 U 离子辐照至  $1.5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> 时仍能正常工作, 但性能下降, 辐照至  $4 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> 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<sup>[8]</sup>通过透射电子显微镜观察到了 1 GeV 的 Pb 离子辐照 MoS<sub>2</sub> 产生的连续径迹, 径迹直径 4~5 nm。翟鹏济等<sup>[9]</sup>用扫描隧道显微镜

观察 13.4 MeV/u 的 Au 离子辐照后的 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 的热导率<sup>[10-13]</sup>, 然而几乎没有快重离子辐照对 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 单晶 (SPI Supplies, USA), 密度约 4.8 g/cm<sup>3</sup>, 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 <sup>209</sup>Bi 离子, 在真空和室温条件下垂直照射样品, 注量范围在  $1 \times 10^{10}$  到  $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> 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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  的铝箔对入射离子进一步降能至 0.97 GeV, 此时 <sup>209</sup>Bi 离子在 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 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 $\times$  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  $\text{cm}^{-1}$ 。

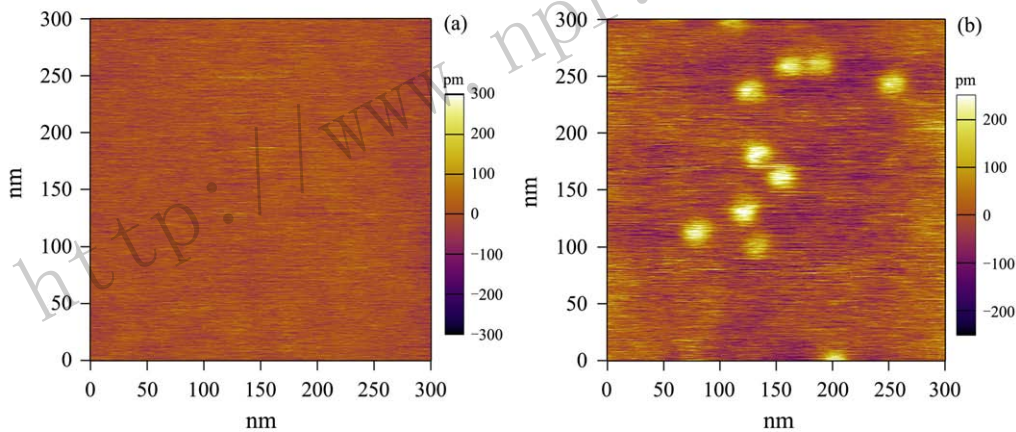


图 1 (在线彩图) 能量为 0.97 GeV 的 <sup>209</sup>Bi 离子辐照前后 MoS<sub>2</sub> 样品表面的 AFM 图像  
(a) 未辐照 MoS<sub>2</sub> 具有平坦表面, (b) 0.97 GeV 的 <sup>209</sup>Bi 离子辐照 MoS<sub>2</sub> 至  $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>, 表面出现小丘状突起。

## 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 <sup>209</sup>Bi 离子辐照前后的 MoS<sub>2</sub> 进行 Raman 光谱测量。MoS<sub>2</sub> 的两个特征峰分别为面内振动模式  $E_{2g}^1$  ( $\sim 384 \text{ cm}^{-1}$ ) 和面外振动模式  $A_{1g}$  ( $\sim 409 \text{ cm}^{-1}$ )。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 <sup>209</sup>Bi 离子辐照前后 MoS<sub>2</sub> 样品表面的 AFM 结果。可以看出, 图 1(a) 中未辐照 MoS<sub>2</sub> 具有平坦的表面, 图 1(b) 中 MoS<sub>2</sub> 经 <sup>209</sup>Bi 离子辐照后表面出现小丘状突起。突起的数密度 (300 nm $\times$ 300 nm 的面积上约有 9 个突起) 和辐照注量 ( $1 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup>) 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 MoS<sub>2</sub> 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<sup>[14]</sup>。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 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 中产生的热量不能被及时导出, 局部温度升高<sup>[15]</sup>, 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 MoS<sub>2</sub> 的热导率, 进行比较。

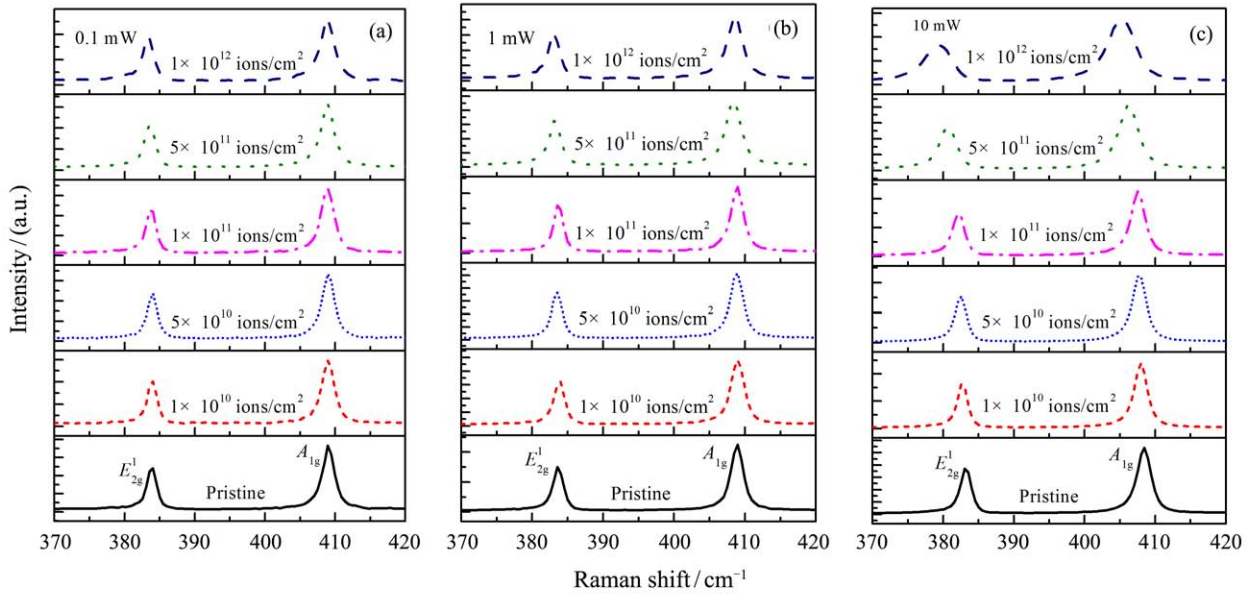


图 2 (在线彩图) 能量为 0.97 GeV 的  $^{209}\text{Bi}$  离子辐照前后  $\text{MoS}_2$  的 Raman 光谱  
采用 532 nm 激光在不同的激光功率下激发, 其中, (a) 0.1 mW; (b) 1 mW; (c) 10 mW.

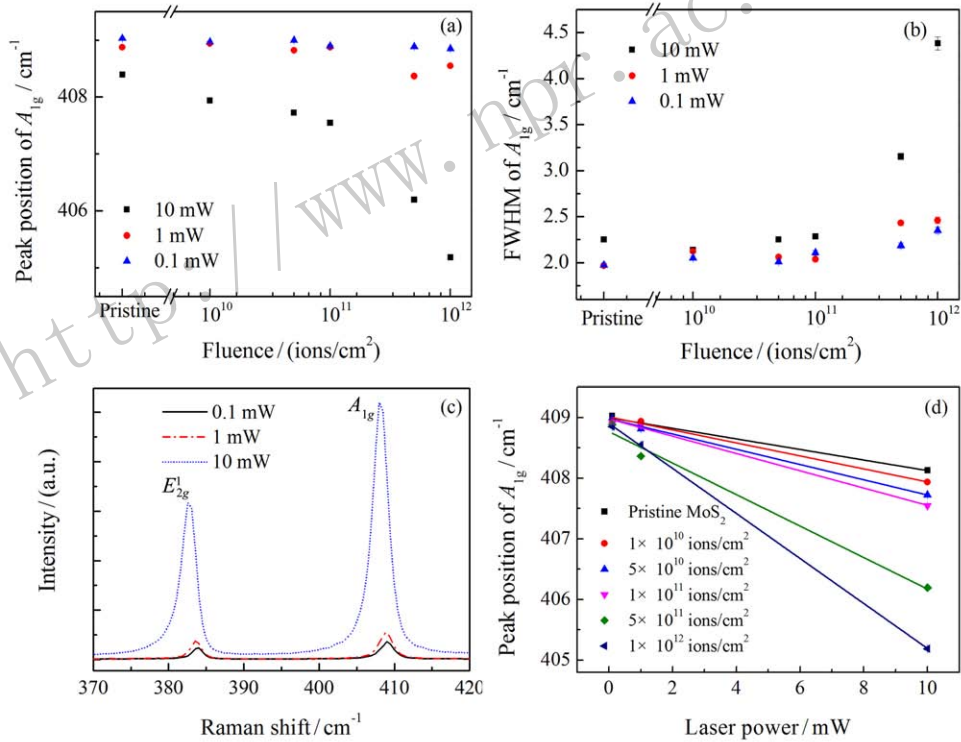


图 3 (在线彩图) 波长为 532 nm 的激光在不同的激光功率下得到的 0.97 GeV 的  $^{209}\text{Bi}$  离子辐照前后  $\text{MoS}_2$  的 Raman 光谱  
(a)  $A_{1g}$  峰峰位置; (b)  $A_{1g}$  峰半高宽随着注量的变化关系; (c) 未辐照  $\text{MoS}_2$  在不同激光功率下的 Raman 光谱; (d) 是辐照和未辐照  $\text{MoS}_2$  的  $A_{1g}$  峰的峰位随激光功率的关系图, 实心点是实验点, 实线是对实验点的线性拟合结果。

### 3.3 $\text{MoS}_2$ 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<sup>[11]</sup>,

Balandin 等<sup>[16]</sup> 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。  $\text{MoS}_2$  和石墨具有类似的结构, 所以将该式用于  $\text{MoS}_2$  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  $\text{MoS}_2$  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<sup>[11]</sup>。

已知少层MoS<sub>2</sub>的 $A_{1g}$ 模式的 $(\frac{\delta\omega}{\delta T})$ 的值为 $1.23 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ <sup>[11]</sup>, 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MoS<sub>2</sub>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MoS<sub>2</sub>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MoS<sub>2</sub>中的穿透深度, 532 nm的激光在MoS<sub>2</sub>中的吸收系数约为 $0.25 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[17]</sup>, 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MoS<sub>2</sub>的热导率, 不同注量辐照的MoS<sub>2</sub>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, MoS<sub>2</sub>的热导率不断下降。快重离子辐照MoS<sub>2</sub>, 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MoS<sub>2</sub>热传导的阻碍增大, 致使MoS<sub>2</sub>的热导率随注量增加而不断下降。

表 1 0.97 GeV的<sup>209</sup>Bi离子辐照前后MoS<sub>2</sub>的热导率

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

## 4 结论

通过AFM观测到能量为0.97 GeV的<sup>209</sup>Bi离子在MoS<sub>2</sub>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MoS<sub>2</sub>的热导率降低, 激光诱导的MoS<sub>2</sub>局部温度升高引起的。定量分析得到了不同辐照注量下MoS<sub>2</sub>的热导率, 结果显示, 快重离子辐照使MoS<sub>2</sub>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 MoS<sub>2</sub> Induced by Swift-heavy Ion Irradiation

GUO Hang<sup>1,2</sup>, SUN Youmei<sup>1,†</sup>, LIU Jie<sup>1,†</sup>, ZHAI Pengfei<sup>1</sup>, ZENG Jian<sup>1</sup>, ZHANG Shengxia<sup>1,2</sup>,  
HU Peipei<sup>1,2</sup>, YAO Huijun<sup>1</sup>, DUAN Jinglai<sup>1</sup>, HOU Mingdong<sup>1</sup>

(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 (MoS<sub>2</sub>) was irradiated by 0.97 GeV <sup>209</sup>Bi ions with the fluence of  $1 \times 10^{10}$  to  $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. The irradiation effect on the thermal conductivity of MoS<sub>2</sub> was analyzed by atomic force microscope (AFM) and Raman spectroscopy. The experimental results show that hillock-like latent tracks are observed on irradiated MoS<sub>2</sub> by AFM. The measurement of MoS<sub>2</sub> by Raman spectrometer with high laser power results in the increase of local temperature of MoS<sub>2</sub>, 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 MoS<sub>2</sub> before and after irradiation was calculated, which show that the thermal conductivity of MoS<sub>2</sub> decreases with increasing fluence, from 563 to 132 W/mK for pristine and  $1 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> irradiated MoS<sub>2</sub>, respectively.

**Key words:** MoS<sub>2</sub>; 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.