

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目 Surface Interaction Effects on Exciton Photophysics in Two Dimensional Semiconductors  
(二次元半導体の励起子光物性における表面相互作用効果)

申請者 Zhang Wenjin

最終学歴 令和 2 年 1 月

京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻研究指導認定見込

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
(主査) 教授 大垣 英明

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 松田 一成

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 佐川 尚

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Zhang Wenjin
論文題目	Surface Interaction Effects on Exciton Photophysics in Two Dimensional Semiconductors (二次元半導体の励起子光物性における表面相互作用効果)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、高速、省エネルギー性に優れた将来のオプトエレクトロニクスやフレキシブルセンサー応用が期待されている二次元半導体である、単層遷移金属ダイカルコゲナイドの表面相互作用が励起子光物性に与える影響に関する研究について述べたものであり、序論 (第1章、第2章)、本論4章と結論 (第7章) より構成されている。</p> <p>第1章では本研究に至る背景について、量子井戸や量子ドットなど低次元半導体ナノ構造、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンといった炭素系低次元ナノ物質、ならびに二次元原子層半導体 (単層遷移金属ダイカルコゲナイド) などの特異な電子状態や物性を踏まえ、その応用などに向けた可能性と現状の問題点および本研究への動機を述べている。</p> <p>第2章では、背景となる固体の光物性物理の基礎事項を説明した後、研究対象となる単層遷移金属ダイカルコゲナイドの結晶構造、電子構造、並びにこれまでに明らかとなっている基礎的な励起子 (束縛電子-正孔対) が関与した光物性をレビューしている。</p> <p>第3章では主として、本研究で用いた試料の作製方法と、各種分光法のための自作の実験装置について説明している。</p> <p>第4章では、従来未解明であった水溶液中の単層遷移金属ダイカルコゲナイド (<math>\text{MoS}_2</math>) の励起子光物性について研究し、発光強度とスペクトルが pH に依存して大きく変調されることを実験的に示している。さらに、その結果が、水溶液と物質の界面における電気化学相互作用 (酸化還元反応による電荷密度変調) を考慮することでよく理解できることを示している。</p> <p>第5章では、さらに、単層遷移金属ダイカルコゲナイドの大気中や水中での実際の応用に関して重要な、水溶液中、可視光照射下での物質安定性について報告している。単層 <math>\text{MoS}_2</math> が高い安定性を示す一方、価電子バンドと伝導バンドのエネルギーが異なる単層 <math>\text{WSe}_2</math> については、光照射下で著しい劣化を示すことを見出しており、その結果についても、水溶液/物質界面での電気化学効果の観点から解明している。</p> <p>第6章では、前章までに明らかにした電荷密度変調が励起子光物性に及ぼす顕著な影響に関する知見を基礎として、研究対象とする条件を低温領域、乾燥条件に広げ、p型化学ドーパント分子テトラフルオロテトラシアノキノジメタン (<math>\text{F}_4\text{TCNQ}</math>) の物理吸着条件における荷電励起子 (トリオン) の発光およびバレー分極物性の変調・改善を報告している。<math>\text{F}_4\text{TCNQ}</math> の物理吸着により、将来の高速・低消費エネルギー情報処理概念として期待されているバレートロンクス応用において極めて重要な、トリオンの発光強度の増強と、高いバレー分極度 (75%程度) を両立することが可能で</p>			

あることを示し、そのメカニズムを明らかにしている。

最終的に第7章において本研究で得られた知見を要約し、今後の研究展望について述べている。

このように本論文は、溶液中・室温、そして乾燥・低温条件における単層遷移金属ダイカルコゲナイド二次元半導体の表面相互作用の理解を通じて、低消費エネルギーセンサー応用などに向けた技術上重要な知見を得た。特に、二次元半導体の発光強度の増強方法や、様々な環境での単層物質の安定性を左右する要因について詳細に明らかにし、さらに、それらの理解を基礎として、次世代の高速・省エネルギーオプトエレクトロニクス技術の基礎となる成果を報告している。これらの成果は、将来のエネルギー応用研究に大きく寄与するものであり、博士の学位審査の請求に値すると認める。

また、修了に必要な単位を修得済みであることを確認した。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高速、省エネルギー性に優れた将来のオプトエレクトロニクスやフレキシブルセンサーへの応用が期待されている二次元半導体である、単層遷移金属ダイカルコゲナイドの表面相互作用が励起子光物性に与える影響に関するものである。特に、これまで明らかとなっていなかった水溶液中での発光特性と光照射条件下の劣化特性、さらに、上記物質の偏光発光特性へのドーパント分子吸着の影響について、以下に示すような結果を報告している。

1) 水溶液中での発光特性を調べるための装置を作製し、代表的な二次元半導体の一つである単層  $\text{MoS}_2$  について、水溶液の pH を変化させた際に発光スペクトルや寿命に大きな変化が現れることを明らかにし、その機構を電気化学的観点から明らかにした。

2) 価電子帯と伝導帯のエネルギーが異なる単層  $\text{MoS}_2$  と単層  $\text{WSe}_2$  について、光照射条件のもとでの光劣化と溶液の pH の関係を明らかにした。特に、水溶液中では単層  $\text{MoS}_2$  が高い安定性を保つ反面、単層  $\text{WSe}_2$  は容易に分解することを実験的に見出し、その機構を電気化学的観点から明らかにした。

3) 単層  $\text{MoS}_2$  の偏光発光特性における p 型化学ドーパントであるテトラフルオロテトラシアノキノジメタン ( $\text{F}_4\text{TCNQ}$ ) 分子の吸着が光物性に及ぼす効果について、低温での荷電励起子の発光強度・寿命・偏光保持特性の変化に着目して研究を行った結果、分子吸着によって、高い偏光保持性能を損なうことなく、発光強度を数倍程度に増強できることを見出した。さらに解析結果から、運動量空間における荷電励起子のバレー分極状態の緩和時間が、励起子のそれ (20 ピコ秒) を大幅に上回る (1 ナノ秒程度以上) ことを見出している。

以上のように、本論文では二次元半導体の溶液中での発光や光劣化特性の pH・物質依存性の解明に成功し、さらに、化学ドーパント分子を利用した光機能性の改善などの重要な結果を得ている。これらの研究成果は、二次元半導体表面での各種相互作用が光物性に及ぼす影響の解明という基礎科学的意義とともに、応用上重要な溶液中での二次元半導体の安定性、将来の高速・省エネルギーオプトエレクトロニクス応用の基礎となる知見など、工学的に重要な貢献が認められる。よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和元年 11 月 27 日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日：令和 年 月 日以降