

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目 Optical properties and carrier dynamics in anisotropic two-dimensional transition metal dichalcogenides ReS<sub>2</sub>

(異方性二次元遷移金属ダイカルゴゲナイド材料ReS<sub>2</sub>の光特性およびキャリアダイナミクス)

申請者 Xiaofan Wang

最終学歴 令和 3 年 9 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 宮内 雄平

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Xiaofan Wang
論文題目	Optical properties and carrier dynamics in anisotropic two-dimensional transition metal dichalcogenides ReS <sub>2</sub> (異方性二次元遷移金属ダイカルコゲナイド ReS <sub>2</sub> の光学特性およびキャリアダイナミクス)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、次世代の光・電子デバイスへの応用が期待されている、新たな異方性遷移金属ダイカルコゲナイド ReS<sub>2</sub>の光学特性およびキャリアダイナミクスについて述べたものであり、序論 (第1章、第2章)、実験方法 (第3章)、本論3章 (第4—6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、低次元半導体ナノ構造および原子層二次元半導体 (単層遷移金属ダイカルコゲナイドなど) の電子状態や物性の概略を説明した後、関連研究の現状と問題点、および本研究に至る動機を述べている。</p> <p>第2章では、本研究を理解するための背景となる、半導体の光物性物理の基礎事項を説明した。その後、研究対象となる異方性遷移金属ダイカルコゲナイド ReS<sub>2</sub>の結晶構造、電子構造、これまでに明らかとなっている励起子 (束縛電子-正孔対) などが関与した光学的性質の基礎についてレビューしている。</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実験装置について説明している。</p> <p>第4章では、これまで実験的に明らかとなっていない多層 ReS<sub>2</sub>の光学特性に関する研究について述べた。特に、二つの時間分解分光法を用いて、光励起キャリアダイナミクスとその緩和プロセスを解明し、電子構造などに関する知見を得る事を目的とした。その結果から、多層 ReS<sub>2</sub>は間接遷移のバンド構造であり、電子と正孔が異なる運動量空間の状態に緩和するなどの緩和ダイナミクスを明らかにしている。</p> <p>第5章では、原子層二次元半導体を利用したオプト・エレクトロニクスデバイス応用を念頭に、高品質な ReS<sub>2</sub>デバイス作製とその光学的性質に関する研究について述べた。電界効果トランジスタデバイス構造により、ゲート電圧でキャリア蓄積と制御を行いながら発光スペクトルを測定することで、ReS<sub>2</sub>において荷電励起子 (トリオン) の観測に初めて成功した。さらに、レート方程式を用いた解析により、トリオンの輻射寿命およびキャリアダイナミクスを解明している。</p> <p>第6章では、多層 (五層) から単層までの ReS<sub>2</sub>を作製し、トリオンの性質を規定する安定化エネルギー (束縛エネルギー) を実験的に調べた。その結果、異方性を有する単層 ReS<sub>2</sub>では、これまで盛んに研究がなされてきた等方性の原子層二次元半導体に比べ、非常に大きな束縛エネルギーを有する事が明らかとなった。これは、異方性原子層二次元半導体の大きな特徴であるとともに、それを利用した光デバイスへの応用が期待される。</p> <p>第7章においては、最終的に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。</p> <p>このように本論文は、異方性を有する原子層二次元半導体 ReS<sub>2</sub>の特異な光学的性質について明らかにするとともに、高感度光検出器などへの応用可能性とその指針を示したものである。これらの成果は、将来のエネルギー応用研究に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。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、次世代の光・電子デバイス応用が期待されている原子層二次元半導体である遷移金属ダイカルコゲナイドの光学特性、およびキャリアダイナミクス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結晶異方性を有する、遷移金属ダイカルコゲナイドである二硫化レニウム ( $\text{ReS}_2$ ) の発光特性や光励起状態の詳細、特異なキャリアダイナミクスについて、以下に示すような結果を報告している。

1) 時間分解発光とポンプ-プローブの二つの異なる分光法を用いることで、光励起に伴うキャリア緩和とダイナミクスの直接観測を行った。発光時間分解分光法からは、15 ps 以下の非常に早い減衰が得られる一方で、ポンプ-プローブ法では約 120 ps の長い時定数の過渡反射変化が観測された。これら二つの分光手法の相補的な情報から、多層  $\text{ReS}_2$  は間接ギャップのバンド構造を有し、電子とホールが異なる運動量状態に緩和するなどのダイナミクスを明らかにした。

2) 電界効果トランジスタデバイスを作製し、ゲート電圧によりキャリア蓄積と制御を行い、詳細な発光スペクトル測定を行った。その結果、薄層  $\text{ReS}_2$  において荷電励起子 (トリオン) の実験的な観測に初めて成功した。さらに、発光スペクトルの温度依存性とレート方程式を用いた解析から輻射寿命を評価し、トリオンが光学許容な状態であることを示した。

3) 単層から五層までの薄層  $\text{ReS}_2$  を作製し、トリオンの安定化エネルギー (束縛エネルギー) を系統的に調べた。その結果、異方性を有する単層  $\text{ReS}_2$  では、通常原子層二次元半導体に比べ、非常に大きな束縛エネルギー (約 60 meV) を有する事が明らかとなった。このことから、結晶構造の異方性に起因し、 $\text{ReS}_2$  の光励起状態が擬一次元的な特性を示すことを明らかにした。

以上のように、新たな原子層二次元半導体  $\text{ReS}_2$  における光学特性、その電子状態を反映したキャリアダイナミクスに関する重要な結果を得た。これらの研究成果は、異方性を有する原子層二次元半導体を示す特異な光物性を解明したという基礎科学的意義とともに、将来の省エネルギーオプトエレクトロニクス応用に向け基礎となる知見など、工学的に重要な貢献が認められる。また、令和 3 年 10 月 25 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