

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400324

研究課題名(和文)単原子層物質の励起子光物性の解明とその制御

研究課題名(英文)Exciton properties of atomically thin layered materials and their control

研究代表者

毛利 真一郎(Mouri, Shinichiro)

京都大学・エネルギー理工学研究所・研究員

研究者番号：60516037

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：炭素原子1層からなるグラフェン同様に、様々な層状材料を原子数層のレベルまで薄くすることが可能になっています。本研究では、そのような『原子層材料』の光学特性を調べ、その起源について検討を行い次に示す成果を得ました。

1. 分子材料を原子層材料に接合させることで発光特性を制御できることを見出し、そのメカニズムを明らかにしました。2. 原子層材料とシリコン、グラフェンからなる太陽電池で効率11%を達成しました。3. 原子層材料中では励起子(光励起で作られる電子とホール)同士の相互作用が非常に大きいことを見出しました。4. 原子層材料のヘテロ構造で、原子層間の相互作用に由来する発光を観測しました。

研究成果の概要(英文)：As like the graphene which is composed of monolayer carbon atoms, various layered materials can be thinner as the atomic layer scale. I have studied the optical properties of "Layered materials" and discussed the mechanism of optical response. Obtained results are shown as following, Result 1. "We found that photoluminescence properties of layered materials can be controlled by making the interface with molecular materials." Result 2. "We fabricated the solar cell made of layered materials, silicon, graphene, whose conversion efficiency becomes more than 11 %." Result 3. "The interaction between excitons (photo generated electrons and holes) becomes enlarge in the layered materials." Result 4 "Photoluminescence due to the interaction between layers was observed in the hetero-structure of layered materials."

研究分野：光物性

キーワード：原子層材料 励起子 光物性 層間励起子

### 1. 研究開始当初の背景

MoSe<sub>2</sub> グラフェンの研究を端緒に、さまざまな層状物質を原子数層まで薄くすることが可能になってきた。特に、2010年にMoS<sub>2</sub> (2 硫化モリブデン)を単原子(分子)層にすると、直接遷移型半導体として振る舞うことが報告されて以降、遷移金属ダイカルコゲナイド MX<sub>2</sub> (M=Mo,W; X=S,Se,Te)の単原子層に注目が集まり、基礎的な伝導特性や光学特性が報告されていた。特に、2012年に、円偏光で異なるバレーを選択励起できることが報告されると、バレー自由度を利用したデバイス応用(バレートロンクス応用)を視野に様々な研究がスタートしつつあった。単原子層遷移金属ダイカルコゲナイドでは、光励起された電子正孔対である励起子とその光学特性と深く関わっているが、励起子同士の多体効果や、制御手法は未解明であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、原子層1層で構成される“究極の表面”である単原子層材料を舞台に、究極の理想平面上で励起子(光励起電子-正孔対)がどのように振る舞うかを明らかにしその制御を目指す。具体的目標として、1)励起子構造・ダイナミクスの解明、2)励起子多体効果の探索、3)励起子ダイナミクスや多体効果の制御の3つの達成を目的に研究を進めた。

### 3. 研究の方法

MoS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、MoTe<sub>2</sub>などの遷移金属ダイカルコゲナイド、黒リンなど、さまざまな原子層材料とその複合材料をターゲットに 発光測定(温度変化、強度変化、時間分解発光測定)による励起子ダイナミクスの解明 ラマン分光や赤外吸収分光による基礎光学特性の解明 化学ドーピングや電界効果ドーピングによる励起子ダイナミクス変調 偏光分光によるバレーダイナミクスの解明 ヘテロ構造作製による光電変換デバイスの作製などの手法で励起子ダイナミクス、光キャリアの多体効果、格子振動などを解明した。

### 4. 研究成果

#### a. 単層 WSe<sub>2</sub> の励起子ダイナミクスと多体効果の解明とバレートロンクス

単層 WSe<sub>2</sub> の励起子発光スペクトルと発光寿命、発光イメージを測定し、発光寿命が 4ns であることや励起子拡散長が 1.8μm に及ぶことを明らかにした。また、発光強度が励起強度に対して飽和することを見出し、それとともに発光寿命に短時間成分が表れることを明らかにした(図 1)。モンテカルロ計算の結果と併せ、この現象が励起子-励起子消滅によることを明らかにした。単層 WSe<sub>2</sub> の励起子-励起子散乱レートは 0.3cm<sup>2</sup>/s と通常の半導体材料に比べてかなり大きな値であるこ

とも明らかにした[S. Mouri et al., *Phys. Rev. B* 90, 155449 (2014).]。また、バレー分極とその緩和ダイナミクスも観測することに成功した。

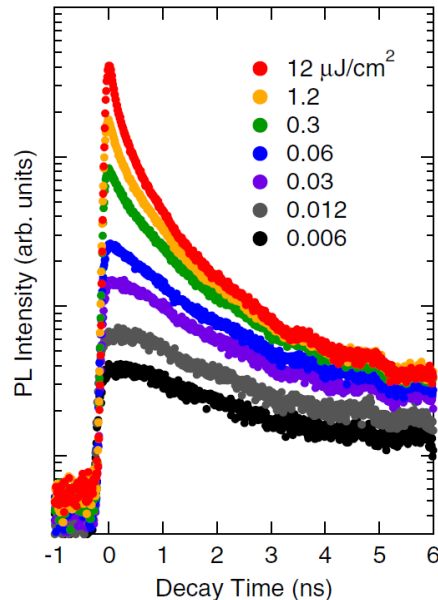


図 1 単層 WSe<sub>2</sub> の発光減衰曲線の励起強度依存性

#### b. 化学ドーピングによる単層 MoS<sub>2</sub> の発光特性制御

単層 MoS<sub>2</sub> は、自発的に電子ドーブされており、荷電励起子が形成されるため発光量子効率低い値にとどまっている。我々は、F<sub>4</sub>TCNQ や TCNQ などの分子性材料をトルエン溶液に溶かして滴下することで単層 MoS<sub>2</sub> の電子ドーブ量を減らし励起子発光強度を回復できることを見出した(図 2)。また、逆に、NADH 水溶液を滴下すると電子ドーブ量が増加し、トリオン発光が増加することも示した[S. Mouri et al., *Nano Lett.* 13, 5944 (2013).]。さらに、F<sub>4</sub>TCNQ をドーブすることでトリオン生成が抑制され、励起子-励起子消滅に由来する励起強度に対する飽和挙動が顕著になることもわかった[S. Mouri et al., *Appl. Phys. Exp.* 9, 055202 (2016).]。

#### c. 原子層積層ヘテロ構造における層間励起子ダイナミクスとその制御

遷移金属ダイカルコゲナイドの垂直積層ヘテロ構造は Type II 型のバンドアライメントとなり、光励起のできる電子と正孔が層間分離することが知られている。単層 MoS<sub>2</sub> と単層 MoSe<sub>2</sub> の積層ヘテロ構造を作製し低温で発光測定を行い、層間励起子に由来する発光を見出し、電界効果ドーピングによりそれを制御することに成功した。層間電荷移動と層内トリオン生成とのバランスが層間励起子生成に影響していると考えられる。

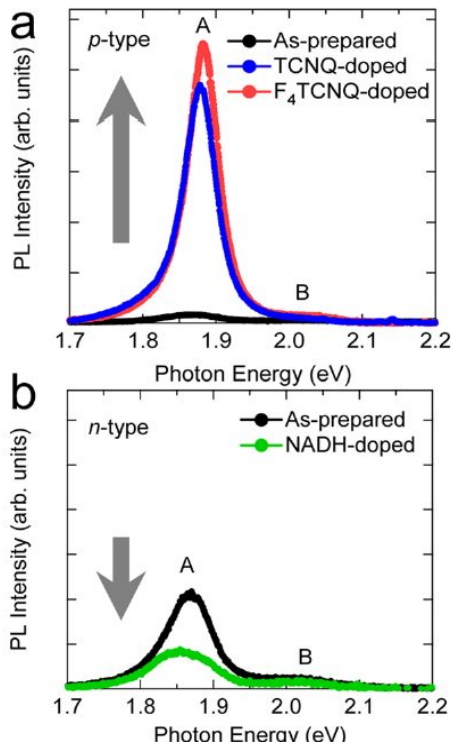


図 2 化学ドーピングによる単層 MoS<sub>2</sub> の発光変調。a. TCNQ や F<sub>4</sub>TCNQ ドープ b. NADH ドープ。

**d MoTe<sub>2</sub> の励起子特性とバレー分極**

単層 MoTe<sub>2</sub> は、近赤外域に光学遷移を持っており、応用上重要なサンプルである。この試料について励起子発光線幅の温度変化を評価し、音響フォノン散乱によって線幅が温度上昇と共にブロードニングすることを明らかにした[S. Koirala, S. Mouri et al., *Phys. Rev. B* **93**, 155449 (2016).]。また、この試料

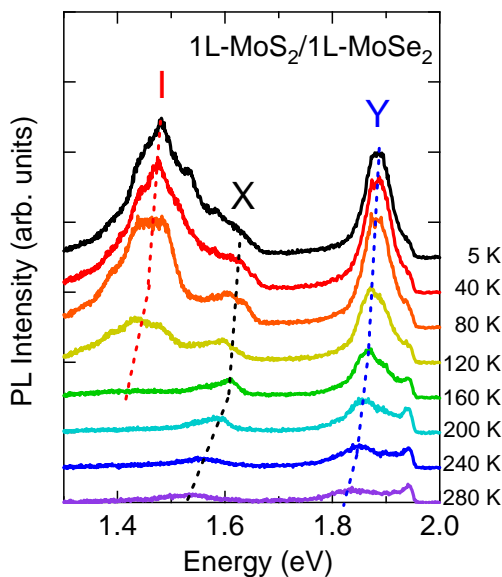


図 3 単層 MoSe<sub>2</sub>/ MoS<sub>2</sub> 発光スペクトルの温度変化

で初めて 40%ものバレー分極を観測した。

**e グラフェン/MoS<sub>2</sub>/n-Si 太陽電池**

グラフェン/MoS<sub>2</sub>/n-Si の多接合ヘテロ構造を形成することで、ショットキー接合型太陽電池を実現し、遷移金属ダイカルコゲナイド薄膜を利用した太陽電池としては最も高い水準である 11%もの変換効率を達成することに成功した[Y. Tsuboi, S. Mouri et al., *Nanoscale*, **7**, 14476 (2015).]。この構造では、MoS<sub>2</sub> 薄膜が内臓電位を押し上げるとともに、電子ブロッキングやホール輸送の面で効果的に働いていると考えられる。

この他にも、黒リンの光学特性の原子層数依存性の解明やさまざまな遷移金属ダイカルコゲナイドの発光量子効率の決定などの研究を進めており、国内外にさきがけて単原子層材料の励起子光物性を明らかにすることができた。

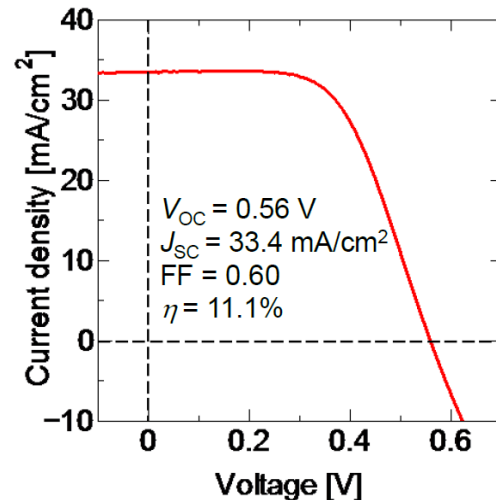


図 4 グラフェン/MoS<sub>2</sub>/n-Si の J-V 特性

**5. 主な発表論文等**

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

[1] Shinichiro Mouri, Yuhei Miyauchi, and Kazunari Matsuda, “Chemical Doping Modulation of Nonlinear Photoluminescence Properties in Monolayer MoS<sub>2</sub>” *Appl. Phys. Exp.* **9**, 055202 (2016).  
 [2] Syun Aota, Naoto Akizuki, Shinichiro Mouri, Kazunari Matsuda, and Yuhei Miyauchi, “Upconversion photoluminescence imaging and spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes” *Appl. Phys. Exp.* **9**, 045103 (2016).  
 [3] Sandhaya Koirala, Shinichiro Mouri,

- Yuhei Miyauchi, and Kazunari Matsuda, “Homogeneous linewidth broadening and exciton dephasing mechanism in MoTe<sub>2</sub>” *Phys. Rev. B* **93**, 155449 (2016).
- [4] Naoto Akizuki, Syun Aota, **Shinichiro Mouri**, Kazunari Matsuda, and Yuhei Miyauchi “Efficient near-infrared up-conversion photoluminescence in carbon nanotubes” *Nat. Commun.* **6**, 8920 (2015).
- [5] Yuka Tsuboi, Feijiu Wang, Daichi Kozawa, Kazuma Funahashi, **Shinichiro Mouri**, Yuhei Miyauchi, Taishi Takenobu, and Kazunari Matsuda, “Enhanced photovoltaic performances of graphene/Si solar cells by insertion of a MoS<sub>2</sub> thin film” *Nanoscale*, **7**, 14476 (2015).
- [6] **Shinichiro Mouri**, Yuhei Miyauchi, Mingling Toh, Weijie Zhao, Goki Eda, and Kazunari Matsuda, “Nonlinear photoluminescence in atomically thin layered WSe<sub>2</sub> arising from diffusion-assisted exciton–exciton annihilation” *Phys. Rev. B* **90**, 15449 (2014).
- [7] Naoto Fuyuno, Daichi Kozawa, Yuhei Miyauchi, **Shinichiro Mouri**, Ryo Kitaura, Hisanori Shinohara, Toku Yasuda, Naoki Komatsu, and Kazunari Matsuda “Drastic change in photoluminescence properties of graphene quantum dots by chromatographic separation” *Adv. Optical Mater.*, **1**, 983 (2014).
- [8] Daichi Kozawa, Xi Ahu, Yuhei Miyauchi, **Shinichiro Mouri**, Masao Ichida, Haibin Su, and Kazunari Matsuda, “Excitonic Photoluminescence from Nanodisc States in Graphene Oxides” *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1754 (2014).
- [9] **Shinichiro Mouri**, Yuhei Miyauchi, and Kazunari Matsuda, “Tunable Photoluminescence of Monolayer MoS<sub>2</sub> via Chemical Doping” *Nano Lett.* **13**, 5944 (2013).

〔学会発表〕(計 42 件)

- [1] 小澤大知、毛利真一郎、江田剛輝 他、原子層ヘテロ構造における共鳴エネルギー移動の観測 日本物理学会
- [2] S. koirara, S. Mouri, K. Matsuda et.al., Studies of low temperature photoluminescence spectra and excitonic valley polarization in monolayer MoTe<sub>2</sub> APS spring meeting 2016
- [3] 毛利真一郎 松田一成 他、電界効果ドーピングによる遷移金属ダイカルコゲナイド原子層ヘテロ構造の発光変調 第 63 回応用物理学会春季講演会
- [4] 木村祥大、毛利真一郎 竹延大志 他、単層 WSe<sub>2</sub>/有機分子ヘテロ構造の光学特性

- 第 50 回フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
- [5] 長谷川勇介、毛利真一郎 宮内雄平 他、単層遷移金属ダイカルコゲナイドの変更分解発光マッピング
- [6] N. Baizura, S. Mouri, K. Matsuda et.al., Photoluminescence Quantum Yield and Exciton radiative Lifetimes in Monolayer WSe<sub>2</sub> 第 50 回フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
- [7] D. Tan, S. Mouri, K. Matsuda et.al., Anisotropic optical properties of layered monochalcogenide GeSe nanosheets 第 50 回フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
- [8] S. Mouri K. Matsuda et.al., “Photoluminescence Properties of van der Waals Hetero structure of Monolayer MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub>” 2<sup>nd</sup> IC2DMat
- [9] 毛利真一郎 松田一成 他 単層遷移金属ダイカルコゲナイド積層構造における層間励起子発光 日本物理学会 2015 年次大会
- [10] S. Mouri K. Matsuda et.al., “Photoluminescence Properties Monolayer MoS<sub>2</sub>-MoSe<sub>2</sub> Hetero structure” JSAP-OSA Joint Symposia 2015
- [11] 毛利真一郎 光電変換応用へ向けた原子層遷移金属ダイカルコゲナイドの光学特性 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
- [12] 中村隆、毛利真一郎 松田一成 他、黒リンの原子層物質の光学特性 第 49 回フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
- [13] N. Baizura, S. Mouri, K. Matsuda et.al., Bound exciton emission in photoluminescence spectrum of Monolayer WSe<sub>2</sub> 第 49 回フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
- [14] S. Mouri K. Matsuda et.al., “Optical Properties of van der Waals Hetero-Structures Composed of Monolayer Transition Metal dichalcogenides” NT 16
- [15] 毛利真一郎 松田一成 他 原子層ファンデルワールスヘテロ構造における励起子ダイナミクス 日本物理学会 2015 年次大会
- [16] 小澤大知 毛利真一郎 松田一成 江田剛輝 他 原子層遷移金属ダイカルコゲナイドのヘテロ構造で形成される層間励起子の発光励起特性 日本物理学会 2015 年次大会
- [17] 小澤大知 毛利真一郎 松田一成 江田剛輝 他 原子層ヘテロ構造における光キャリアの電荷分離と緩和機構 応用物理学会春季学術講演会
- [18] 毛利真一郎 松田一成 他 単原子層遷移金属ダイカルコゲナイドヘテロ構造における発光特性 応用物理学会春季学術講演

会

[19] 壺井佑香、毛利真一郎 松田一成 他 CVD 成長  $\text{MoS}_2$  薄膜を用いたグラフェン/ $\text{MoS}_2/\text{Si}$  太陽電池の光電変換特性 応用物理学会春季学術講演会

[20] 中村隆、毛利真一郎 松田一成 他、単層黒リン”Phosphorene”の光学特性 第 48 回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

[21] S. koirara, S. Mouri, K. Matsuda et.al., Spectroscopic studies of single layer molybdenum ditelluride 第 48 回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

[22] 毛利真一郎 松田一成 他 単層遷移金属ダイカルコゲナイドで構成されるファンデルワールスヘテロ構造の発光特性 第 48 回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

[23] 毛利真一郎 松田一成 他 単層遷移金属ダイカルコゲナイドにおける励起子多体効果 光物性研究会 2014

[24] S. Mouri K. Matsuda et.al., “Modulation of Photoluminescence Properties of Monolayer  $\text{MoS}_2$  via Chemical doping” 1<sup>st</sup> IC2D Mat

[25] 周利中、毛利真一郎 松田一成 他 Study the valley polarization in monolayer  $\text{WSe}_2$  by polarization-resolved photoluminescence spectroscopy 応用物理学会秋季学術講演会

[26] 中村隆、毛利真一郎 松田一成 他、黒リンからなる単原子層材料フォスフォレンの光学特性 応用物理学会秋季学術講演会

[27] 壺井佑香、毛利真一郎 松田一成 他、CVD 成長による  $\text{MoS}_2$  薄膜の合成と光電変換デバイスへの応用、応用物理学会秋季学術講演会

[28] S. Mouri K. Matsuda et.al., “Modulation of Photoluminescence Properties of Monolayer Transition Metal Dichalcogenide” JSAP-OSA Joint Symposia 2014

[29] 宮内雄平、毛利真一郎 松田一成 他 単層遷移金属ダイカルコゲナイド  $\text{WSe}_2$  の温度依存変更発光励起分光 日本物理学会 2014 年秋季大会

[30] 毛利真一郎 松田一成 他 単層遷移金属ダイカルコゲナイドにおける励起子多体効果のキャリア密度依存性 日本物理学会 2014 年秋季大会

[31] 毛利真一郎 松田一成 他 単層  $\text{MoS}_2$  における励起子衝突を介したトリオン生成、第 47 回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

[32] 壺井佑香、毛利真一郎 松田一成 他、 $\text{MoS}_2$  の CVD 合成と太陽電池応用、第 47 回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

[33] 宮内雄平、毛利真一郎 松田一成 他、単層遷移金属ダイカルコゲナイド  $\text{WSe}_2$  におけるバレー-スピン緩和ダイナミクス日

本物理学会第 69 回年次大会

[34] 毛利真一郎 松田一成 他 単原子層遷移金属ダイカルコゲナイドにおける発光ダイナミクスと励起子-励起子相互作用 日本物理学会第 69 回年次大会

[35] 毛利真一郎 松田一成 他 単原子層遷移金属ダイカルコゲナイドにおける非線形発光 第 61 回 応用物理学会春季講演会

[36] 壺井佑香、毛利真一郎 松田一成 他、CVD 法を用いて合成した単層  $\text{MoS}_2$  の発光測定、第 46 回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

[37] 周利中、毛利真一郎 松田一成 他 単層  $\text{WSe}_2$  における偏光フォトルミネッセンス、第 46 回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

[38] 毛利真一郎 松田一成 他 単層遷移金属ダイカルコゲナイドにおける非線形発光 第 46 回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

[39] 毛利真一郎 松田一成 他 化学ドーピングによる単原子層  $\text{MoS}_2$  の発光制御 光物性研究会 2013

[40] 毛利真一郎 松田一成 他、化学ドーピングによる単原子層遷移金属ダイカルコゲナイドの発光制御、第 74 回 応用物理学会講演会

[41] 小川泰徳、毛利真一郎 松田一成 他、 $\text{MoS}_2$  の光学特性の層数依存性、第 45 回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

[42] 毛利真一郎 松田一成 他、化学ドーピングによる単原子層  $\text{MoS}_2$  の励起子・荷電励起子発光の変化、日本物理学会 2013 年秋季大会

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等  
[http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/conv/research\\_matsuda\\_TMD.html](http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/conv/research_matsuda_TMD.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
毛利真一郎 (Mouri Shinichiro)  
京都大学 エネルギー理工学研究所 研究員  
研究者番号：60516037