

# シリコンナノ粒子の Mie 共鳴による単層 MoS<sub>2</sub> の発光指向性制御

大沢 慶祐<sup>A</sup>、志摩 大輔<sup>A</sup>、Søren Raza<sup>B</sup>、今枝 佳祐<sup>C</sup>、上野 貢生<sup>C</sup>、

Mark L. Brongersma<sup>D</sup>、杉本 泰<sup>A</sup>、藤井 稔<sup>A</sup>

神戸大院工<sup>A</sup>、デンマーク工科大<sup>B</sup>、北大院理<sup>C</sup>、スタンフォード大<sup>D</sup>

Directional Control of Emission from Monolayer MoS<sub>2</sub> by Mie Resonant Silicon Nanosphere

K. Ozawa<sup>A</sup>, D. Shima<sup>A</sup>, S. Raza<sup>B</sup>, K. Imaeda<sup>C</sup>, K. Ueno<sup>C</sup>,

M. L. Brongersma<sup>D</sup>, H. Sugimoto<sup>A</sup>, and M. Fujii<sup>A</sup>

Kobe Univ.<sup>A</sup>, Tech. Univ. of Denmark<sup>B</sup>, Hokkaido Univ.<sup>C</sup>, Stanford Univ.<sup>D</sup>

Monolayer transition metal dichalcogenides (1L-TMDCs) exhibit stable photoluminescence (PL) originating from excitons confined in the in-plane direction. However, because of the substrate with refractive index higher than that of air, the light-extraction efficiency into the air in 1L-TMDCs is low, which hinders the performance of light emitting devices. In this work, we propose a crystalline silicon nanosphere (Si NS) exhibiting Mie resonances to control the emission directionality of 1L-TMDCs. We first analyze the radiation from a dipole close to a Si NS by calculations. We then experimentally investigate PL spectra of 1L-MoS<sub>2</sub> on which differently sized single Si NSs are placed. We demonstrate the emission directionality defined by the top-to-bottom ratio of the PL intensity by measuring the PL spectra from the Si NS side (Top) and the 1L-MoS<sub>2</sub> side (Bottom).

## 1. はじめに

単層の遷移金属ダイカルコゲナイド (Monolayer Transition metal dichalcogenides: 1L-TMDCs) は面内方向に閉じ込められた励起子により、室温でも安定した発光を示す<sup>1</sup>。そのため、新たな発光デバイスへの応用が期待されているが、発光の多くが空気よりも屈折率の大きい基板側に輻射されるため、光の取り出し効率の低減が課題となっている。1L-TMDCs の光の取り出し効率を上げる手法として、高屈折率誘電体ナノアンテナの Mie 共鳴が近年注目されている<sup>2,3</sup>。Mie 共鳴は電氣的な共鳴モードに加え、磁氣的な共鳴モードを持つため、複数の Mie 共鳴モードとの干渉により近傍に存在する発光体に発光指向性を持たせることができ

る<sup>4</sup>。

本研究では、Mie 共鳴を示す結晶シリコンナノ粒子(Si NS)による 1L-TMDCs の発光指向性制御を試みる。始めに、解析計算により Si NS 近傍に存在する双極子発光体(本研究では 1L-TMDCs 内の励起子に対応する)の発光の指向性について議論する。その後、1L-TMDCs の一種である単層 MoS<sub>2</sub>(1L-MoS<sub>2</sub>)の上に Si NS を配置し、試料について Si NS 側(Top)と 1L-MoS<sub>2</sub> 側(Bottom)の二方向から発光スペクトルを測定することで発光の指向性を評価する。

## 2. 解析計算による発光指向性の評価

図 1a に示すように、Si NS が原点に存在し、 $x$  軸方向に配向した双極子発光体

(Dipole)がz軸上に Si NS から距離 $d$ だけ離れた点に配置された系を考える。z軸負の方向(Si NS 側)を Top、z軸正の方向(Dipole 側)を Bottom と定義し、それぞれの方向における遠方場での発光強度の比 (Top-to-bottom ratio: T/B ratio)を評価する。図 1b に $d=3$  nm における T/B ratio の計算結果を示す。磁気双極子(MD)共鳴と電気双極子(ED)共鳴の間で6以上の T/B ratio が確認できる。図 1b 中にバツ印で表す条件(直径 196 nm、波長 675 nm)における輻射パターンを図 1c に示す。発光の多くが Top 方向に輻射され、Bottom の発光は抑制されていることが分かる。同様の条件における、Bottom 方向での双極子発光体および Mie 共鳴の電場のフェーザ図を図 1d に示す。Dipole からの入射場

が MD、ED、磁気四重極子(MQ)、電気四重極子(EQ)共鳴と干渉をすることで、Total の電場が弱くなっている。すなわち、Top 方向への指向性発光は Bottom 方向における複数の Mie 共鳴モードとの破壊的な干渉に起因する。

### 3. 試料作製および実験結果

Si NS による 1L-TMDCs の発光指向性制御を実験的に明らかにするため、1L-MoS<sub>2</sub> の上に Si NS を配置した複合構造を作製した。始めに、化学気相成長(CVD)法により 1L-MoS<sub>2</sub> を作製し、シリカ基板上に転写した。図 2a にその明視野像を示す。また、図 2b に波長 532 nm で励起したときの 1L-MoS<sub>2</sub> の発光スペクトルを示す。波長 675 nm 付近にエキシトン発光のピークが確認できる。

次に、当研究室で開発した手法により Si NS を作製した。図 2c に Si NS の透過電子顕微鏡(TEM)像を示す。Si NS が高い真球性と結晶性を持つことが分かる<sup>5</sup>。図 2d に顕微分光法により測定した直径 188 nm の単一粒子の散乱スペクトル(黒実線)を示す。Mie 共鳴による散乱ピークが確認でき、シミュレーションとよく一致したスペクトル結果が得られている。図 2e に試料の作製プロセスの概略図を示す。シリカ基板上に転写した 1L-MoS<sub>2</sub> の上に Si NS コロイド溶液を滴下し、空气中で乾燥させた。その後、短時間のアルゴンイオンエッチングを行うことで、Si NS 直下にのみ 1L-MoS<sub>2</sub> が存在する複合構造を作製した。

試料の発光指向性を評価するため、Top 方向と Bottom 方向から発光スペクトルを測定した。図 3a に測定系の概略図を示す。Top 方向の発光の測定では、対物レンズを通し

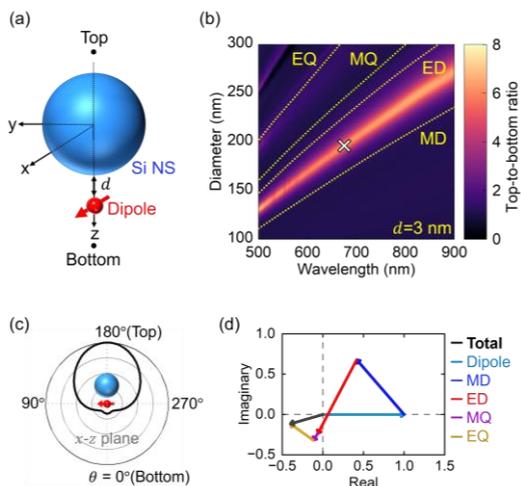


図 1 (a)解析計算のモデル構造。Si NS が原点に存在し、x軸方向に配向した双極子発光体(Dipole)がz軸上に Si NS から距離 $d$ だけ離れた点に配置されている。(b) $d=3$  nm における T/B ratio の計算結果。黄破線はそれぞれの Mie 共鳴モードの共鳴ピークを表す。また、バツ印は直径 196 nm、波長 675 nm の条件を表す。(c) 直径 196 nm、波長 675 nm における輻射パターン。(d) 直径 196 nm、波長 675 nm における Bottom 方向での Dipole および Mie 共鳴の電場のフェーザ図。

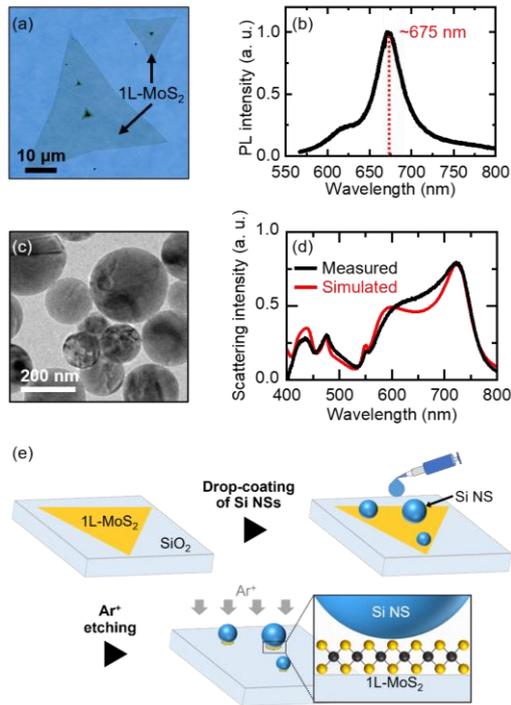


図 2 (a)シリカ基板上的 1L-MoS<sub>2</sub> の明視野像。(b)波長 532 nm で励起したときの 1L-MoS<sub>2</sub> の発光スペクトル。(c)Si NS の TEM 像。(d)直径 188 nm の単一粒子の散乱スペクトル。黒実線は実験結果、赤実線はシミュレーション結果を示す。(e)試料の作製プロセスの概略図。

て Si NS 側から励起光(532 nm)を照射し、同一の対物レンズを通った発光を検出した。一方で、Bottom 方向の発光では基板を上下反転させ、基板側から同様の操作を行った。図 3b に 1L-MoS<sub>2</sub> の本来の発光スペクトル(灰実線)と直径( $D_{Si}$ )194 nm の試料の散乱スペクトル(黒実線)を示す。Si NS の MD 共鳴、ED 共鳴の散乱ピークが確認できる。図 3c に Top 方向と Bottom 方向から測定した試料の発光スペクトルを示す。二つは 1L-MoS<sub>2</sub> の本来の発光スペクトル(図 3b)から大きく形状が異なり、波長 755 nm 付近では Top、Bottom 方向ともに発光強度が増大されている。これは、MD 共鳴の Purcell

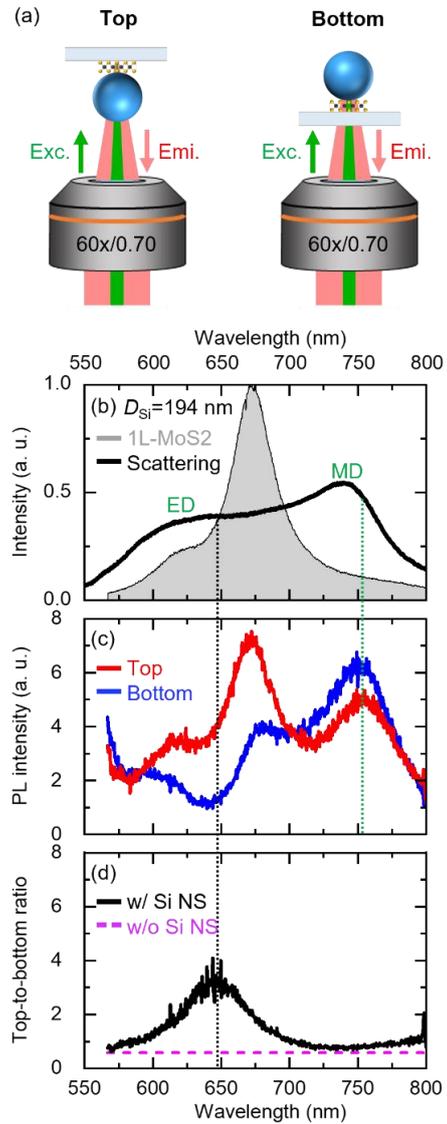


図 3 (a)Top 方向および Bottom 方向からの発光スペクトル測定の概略図。(b)1L-MoS<sub>2</sub> の本来の発光スペクトルおよび直径 194 nm の試料の散乱スペクトル(黒実線)。(c)Top 方向(赤実線)と Bottom 方向(青実線)から測定した試料の発光スペクトル。(d)試料の T/B ratio スペクトル(黒実線)。紫破線はリファレンスで、Si NS がない場合の結果を示す。

効果に由来すると考えられる。一方で、波長 600-700 nm では Bottom に比べて Top の発光強度のほうが大きいことが分かる。図 3d に T/B ratio (= Top 方向の発光/Bottom 方向の発光: 黒実線) を示す。波長 650 nm 付近

で最大値が約 3 となり、リファレンスファレンスの結果(Si NS がない場合の T/B: 紫点線)と比べて 5 倍ほど T/B ratio が増強されている。

図 4 に実験で得られた T/B ratio ピーク波長の Si NS 直径依存性を示す(黒点)。直径が大きくなるにつれ、ピーク波長が長波長側にシフトしている。また、解析計算の結果(青実線)とよく一致した傾向を示す。

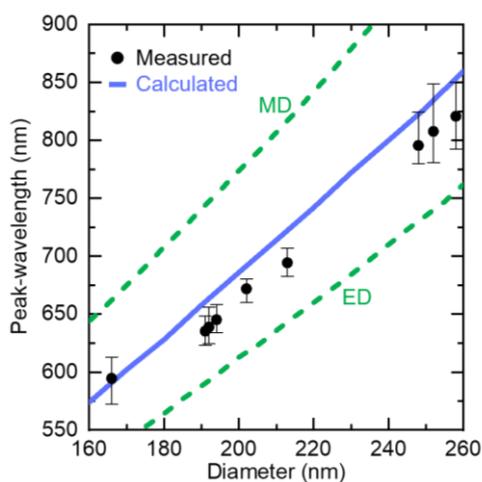


図 4 T/B ratio ピーク波長の Si NS 直径依存性。黒点は実験結果、青実線は計算結果を示す。また、緑破線は MD モード、ED モードの共鳴波長を示す。

#### 4. まとめ

本研究では、Mie 共鳴を示す Si NS による 1L-TMDCs の発光指向性制御を試みた。始めに、解析計算から MD モードと ED モードの間で T/B ratio > 6 の指向性発光が得られることを実証し、その起源が Dipole と複数の Mie 共鳴モードの干渉であることを明らかにした。次に、Si NS 直下に 1L-MoS<sub>2</sub> が存在する複合構造を作製し、Top 方向と Bottom 方向から発光スペクトルを測定した。その結果、二方向で異なる発光スペクトル

形状を示し、T/B ratio スペクトルから Top 方向への指向性が確かめられた。最後に、T/B ratio ピーク波長の Si NS 直径依存性を調べた。その結果、直径の増大に伴いピーク波長が長波長側へとシフトすることを示した。本研究により、Si NS が 1L-TMDCs の光の取り出し効率を向上させること、直径を制御することで任意の発光波長で指向性発光を実現できることを示した。

#### 5. 参考文献

- 1 A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli and F. Wang, *Nano Lett*, 2010, **10**, 1271–1275.
- 2 A. F. Cihan, A. G. Curto, S. Raza, P. G. Kik and M. L. Brongersma, *Nat Photonics*, 2018, **12**, 284–290.
- 3 J. Fang, M. Wang, K. Yao, T. Zhang, A. Krasnok, T. Jiang, J. Choi, E. Kahn, B. A. Korgel, M. Terrones, X. Li, A. Alù and Y. Zheng, *Advanced Materials*, 2021, **33**, 2007236.
- 4 B. Rolly, B. Stout and N. Bonod, *Opt Express*, 2012, **20**, 20376.
- 5 H. Sugimoto, T. Okazaki and M. Fujii, *Adv Opt Mater*, 2020, **8**, 2000033.