

TEM-CL 法による表面プラズモンの研究

Surface Plasmon Studied by Transmission Electron Microscopy-Cathodoluminescence Technique

山本 直紀, 鈴木 喬博, 竹内 健悟

Naoki Yamamoto, Takahiro Suzuki and Kengo Takeuchi

東京工業大学理工学研究科

要 旨 表面プラズモンは、金属表面のステップや光の波長以下の周期をもつナノ構造を介して光に変換される。透過型電子顕微鏡内の試料からの光検出を行う TEM-CL 法に新たに角度分解機能を付加して、表面プラズモンによる発光の測定を行った。角度分解スペクトルから表面プラズモンの分散関係を導出し、放射角を制限することで特定の表面プラズモンモードの定在波パターンを観察することができた。この手法は、表面プラズモンが関与するさまざまな発光現象に適用でき、プラズモニクスの基盤となるナノ構造の特性を高い分解能で調べる有力な方法である。

キーワード：透過型電子顕微鏡，カソードルミネッセンス，表面プラズモン，プラズモニクス，ナノ構造

1. はじめに

バルクプラズモンは、数 10 eV 以下の低エネルギー領域の EELS スペクトルに現れる主要なピークを与え、フォノンと同様に回折パターンのバックグラウンドの散漫散乱を生じる原因であるため電子顕微鏡分野の研究者には馴染みが深い。一方、表面プラズモンは金属微粒子などの表面や界面付近を通過した電子の EELS に特殊なピークを生じる程度で、バルクプラズモンに比べ知る人は少ないと思われる。表面プラズモンには微粒子などに局在した局在表面プラズモン (LSP) と金属表面や金属-誘電体界面を伝播する表面プラズモンポラリトン (SPP) とがある。どちらも金属表面近傍に局在した電磁場を伴う表面電荷の集団振動である。最近、光の波長以下のサイズの孔が 2 次元配列した金属薄膜で光の異常透過現象が発見され、その機構に表面プラズモンが関与しているとして注目を集めた¹⁾。また、表面局在領域の強い電磁場を利用して、分子に対する高感度センサー²⁾ やルミネッセンス増強媒体³⁾ としての応用が考えられている。SPP は、光の回折限界を超えてナノメートルオーダーの領域に閉じ込めることができるので、次世代の光集積回路における情報伝達キャリアとしての大きなポテンシャルを持っている⁴⁾。最近、これらの表面プラズモンを応用するプラズモニクスと呼ばれる分野が急速に発展している^{5,6)}。ここでは、電子顕微鏡に組み込んだ光検出システムを用いて、SPP が関与する発光現象

の研究を紹介する。

SPP は高速に加速された電子によって励起することが出来る。電子ビームはナノメートルの大きさに絞れるので、SPP の点光源を任意の場所に作る事が出来る。これまで、多くの研究者によって金属表面や金属薄膜に電子ビームを照射して SPP を励起し発光を検出する実験が行われた^{7,8)} (H. Raether 1988, D. Heitman 1977)。最近、いくつかの研究グループによって電子ビームを用いて SPP を励起し、回折格子により放射される光を検出する実験が行われた^{9,10)}。しかし、それらの研究では検出光はミラーによる広い放射角度範囲にわたって積分されており、発光分布を SPP の特定のモードと対応させるのは難しい。著者らは、さまざまな表面形状の金属表面に発生する SPP の性質を調べることが出来る透過型電子顕微鏡を用いた電子線励起発光顕微法を開発した^{11,12)}。もともと試料からのカソードルミネッセンス (CL) を測定するために開発された方法であるので、TEM-CL 法と呼ばれている。この手法の特徴として、① SPP の点源を試料上の任意の位置に生成できる、② SPP は 2 次元球面波として全方向に伝播する、③ Cut-off 周波数までの全てのエネルギーの SPP モードが同時励起される、などの点が挙げられる。最近、光学系に放射される光の角度分解測定を行う装置を導入した。この装置によって SPP の分散関係や特定のモードによる発光の性質を個別に調べることが可能になった。

2. 実験装置

図 1 (a) に、透過型電子顕微鏡と組み合わせた光検出システムの概略図を示す。光検出システムでは試料から出た光は放物面ミラーによって集光され TEM の外に導かれ、分光

〒 152-8851 東京都目黒区大岡山 2-12-1-H52
TEL: 03-5734-2481; FAX: 03-5734-2232
E-mail: nyamamot@phys.titech.ac.jp
2009 年 10 月 15 日受付

器を経て光電子増倍管で検出される。TEMに付属した電子ビーム走査システムによりSEM像とSTEM像を観察でき、ビーム走査しながら検出した光信号を用いて像を作ることによりフォトンマップが得られる。分光器で波長を選ぶことで単色フォトンマップを観察でき、さらにミラーと分光器の間に偏光素子を置くことにより偏光像として観察できる。最近、新たにTEMとCCD光検出装置の間に角度分解測定を行う装置を加えた。図1(b)に示すように、放物面ミラーとCCD検出器との間に径0.5mmの孔の開いたマスクを置きXY可動ステージに設置した。マスク上でミラーの像が作られるため、孔を適当な位置に置くことで特定の角度に放射された光だけを検出できる。試料上の照射位置から見込んだマスク孔の立体角は、放射角 θ により変化し $\theta=0^\circ$ で上半空間の立体角 2π の0.1%、 $\theta=90^\circ$ で0.4%である。角度分解測定結果のデータ処理でこの立体角変化は補正される。加速電圧200kV、電子ビームの直径は約10nmで、ビーム電流は1nA程度で測定を行った。

3. 表面ステップ

3.1 SPPの性質

SPPは、金属の誘電率が負となる周波数領域で現れる。図2(a)に示すように、電磁場は表面から離れるに従い指数関数的に減衰するエバネッセント波であり、光と異なり表面電荷密度波を伴い縦方向の電場成分を含む。平坦な表面を伝播するSPPの分散関係は、

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon(\omega)\epsilon_0}{\epsilon(\omega)+\epsilon_0}} \quad (1)$$

と表される⁷⁾。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率であり、 $\epsilon(\omega)$ は金属の誘電率で、一般に複素数である。SPPの波数 k_x は複素数で、その実数部はSPPの波長を与え、虚数部は表面に平行に伝播するSPPの減衰距離($L=(2\text{Im}[k_x])^{-1}$)を与える。銀の誘電率の虚数部は金属の中でも小さく、光学領域およびさらに長波長領域のエネルギーをもつSPPでは減衰距離は非常に長い。銀の平坦な表面上のSPPの分散曲線を図2(b)に示す。分散曲線は、波数 k_x の小さな領域では光の分散線(破線)に漸近し、 k_x が大きくなると $\epsilon(\omega_s)=-1$ を満たすエネルギー値(銀では $\hbar\omega_s=3.68\text{ eV}$)に近づく。平坦な表面上のSPPの分散曲線は、光の分散線(light line)の外側にあるため、

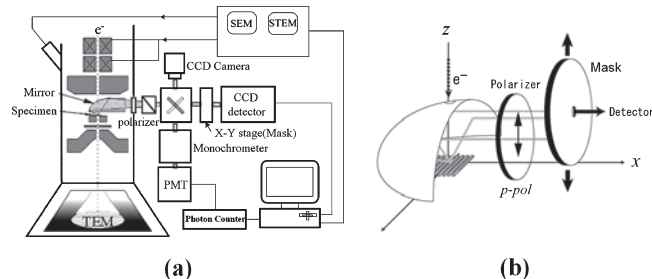


図1 (a) 角度分解測定の実験配置。特定の方向に放射された光を放物面ミラーで反射しマスク孔を通して検出する。

エネルギー保存則と運動量保存則とを同時に満たすことができず光と直接結合することはできない。金属表面にステップや周期構造があるとその上を伝播するSPPは光と結合することができ発光が観測される。

3.2 表面ステップからの放射

平坦な表面をもつInP基板上に電子線リソグラフィーによりステップの高さ100nmの矩形形状の段差のある構造を作製した¹³⁾。この表面に膜厚200nmの銀を室温で真空蒸着した。図3(a)は、ミラーで集光した光の全強度を用いて測定したパノクロマティックなフォトンマップである。ステップに沿ってコントラストが現れている。発光エネルギー(波長)を適当に選んだ単色フォトンマップには、ステップに平行に縞コントラストが現れる¹⁴⁾。発光エネルギーが高いほど(波長が短いほど)縞の周期は短くなる。(b)と(c)は、電子ビームをA-Bに沿って走査しながら、表面垂直方向から右方向に傾いた検出方向の放射の測定から作ったスペクトル像である。図の横軸はビーム位置、縦軸は発光エネルギーを表す。スペクトル像には干渉縞が発光エネルギーによって変化しようすが現れている。

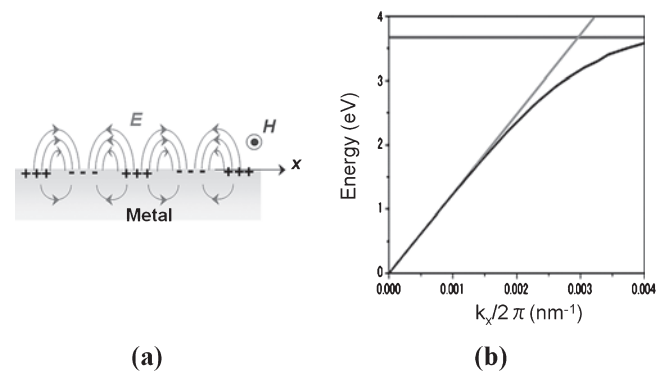


図2 (a) 表面プラズモンポラリトン(SPP)の電磁場、(b) 銀表面のSPPの分散関係。

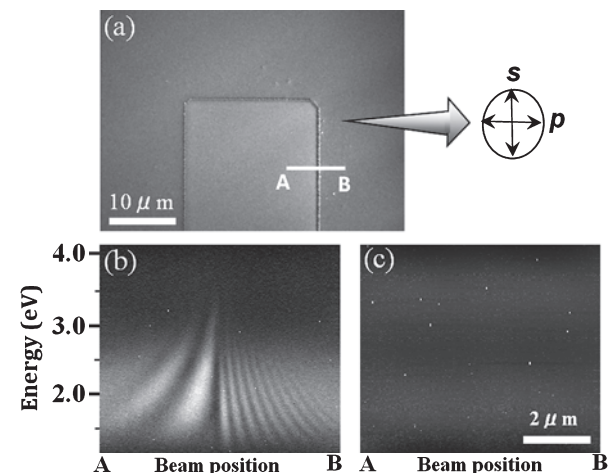


図3 (a) 高さ100nmの矩形形状テラスのフォトンマップと、A-B線上に沿って電子ビーム走査して測定したスペクトル像、(b) p偏光、(c) s偏光。

図3 (b) と (c) は、偏光方向が出射面に平行な偏光 (p 偏光) と垂直な偏光 (s 偏光) で測定した2つのスペクトル像である。p 偏光の像 (b) では強い干渉縞コントラストが現れているが、s 偏光の像 (c) では発光強度が非常に弱くコントラストは現れない。(b) における干渉縞はステップの両側で異なる周期を持つ。この周期はステップの段差が上がるか下がるかにはよらず、放射角方向にのみ依存する。すなわち、放射方向が表面垂直方向から傾斜した側のテラス (右側) では短い周期、反対のテラス (左側) では長い周期になる。試料には左側に段差の反対向きのステップがあるが、干渉縞パターンは右側のステップと変わらない。ただし、ステップにおける干渉縞の位相についてはステップの両側 (高いテラスと低いテラス) で異なり、段差の向きが逆であるステップではその関係が反転する。

この干渉縞コントラストの原因について説明するのに、当初ステップで反射された SPP 波が、入射 SPP 波と重なって定在波を作りそのパターンを観測しているのではないかと考えた。しかし、この機構ではステップ左右での周期の違いや放射角による周期の変化を説明できない。干渉縞の周期も SPP の波長 λ_p の半分となるが、観測された周期はむしろ λ_p に近く、しかも放射角で変化する。そこで、別のモデルとして電子線の入射位置から発生する遷移放射と SPP がステップで生じる放射 (SPPR) との干渉を考えた (図4)。入射電子が表面に到達するとき表面電荷の応答により遷移放射が発生する¹⁵⁾。遷移放射は出射面に平行な p 偏光成分だけをもつ。放射強度は、放射角 45° 付近を最大に、表面垂直方向と表面平行方向で強度が 0 になる。入射電子は、同時に SPP を励起する⁷⁾。SPP は、入射点を中心に 2 次元球面波として表面を伝播して行き、ステップのところでエネルギーの一部が電磁波として空間に放射される。この表面プラズモン放射 (SPPR) と遷移放射 (TR) の波の干渉を次節で取扱う。

3.3 放射の解析

入射点を原点にしてステップ上の位置までのベクトルを $\mathbf{r} = (\pm x_0, y)$ とすると、TR と SPPR は次のような式で表される。ただし、偏光方向は出射面に平行 (p 偏光) とする。

$$\Psi_{TR} = A \frac{1}{R} \exp[i(kR - \omega t)] \quad (2)$$

$$\Psi_{SPPR} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E} \cdot \frac{\exp(ik_p r)}{\sqrt{r}} S(\theta) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{1}{R} \exp[i(kR - \omega t)] dy \quad (3)$$

ここで、 A は遷移放射の振幅である¹⁵⁾。 \mathbf{E} は表面プラズモンが励起される確率⁷⁾、 S はステップで表面プラズモンが放射角 θ 方向に出射する放射に変換される単位長さ当たりの変換率を表す。SPP の 2 次元球面波の位相は、表面プラズモンが励起されてからステップに到達するまでにかかる時間を Δt 、SPP の位相速度を v_p として、

$$k_p r = \omega_p \frac{r}{v_p} = \omega \Delta t \quad (4)$$

となり、 Δt の間に放射の進む位相に相当する。ここで、SPP が光に変換されるとき周波数は保存される ($\omega_p = \omega$) ことを

用いた。 \mathbf{k} 方向に放射される光の強度は2つの放射の干渉として

$$I_{tot} = \Psi_{TR} + \Psi_{SPPR}^2 \quad (5)$$

で与えられる。

ここで、(3) 式の右辺のステップに沿った積分を図5に図式的に示す。入射点から球面波として広がる SPP がステップの所で光に変換される。角度分解するマスク孔の方向は、表面垂直方向とステップに垂直な方向とが作る面内にあり、積分は検出孔の方向に放射された一部の光の振幅の重ね合わせを表している。この積分に実効的に寄与するのは、光回折におけるフレネルゾーンとの類推から、 $x_0 < r < x_0 + \lambda_p/4$ の領域だけである。つまり、図3 (b) に示すようにステップ上では

$$y \leq \frac{1}{2} \sqrt{\lambda_p(x_0 + \lambda_p/4)} \quad (6)$$

の範囲である。したがって、入射点からステップまでの距離 x_0 が λ_p より十分大きければ入射点からステップに向かって進む SPP だけがマスク孔を通して検出される放射強度に寄与すると考えてよい。結局、(5) 式で $\mathbf{k} = (k \sin \theta, 0, k \cos \theta)$ 方向への2つの放射が干渉して強め合う条件は近似的に

$$k_p r - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \delta \cong k_p x_0 \mp k x_0 \sin \theta + \delta = 2n\pi \quad (7)$$

と書ける。ここで、 δ は A 、 E 、 S に関する位相差である。TR と SPPR の起こる位置の違いによる位相差は、電子の入射点がステップの左側にある場合 (- 符号) と右側にある場合 (+ 符号) とで異なる。図4で、ステップの左側 (- 符号) と右側 (+ 符号) のテラスに現れる干渉縞の周期 Λ_+ 、 Λ_- から

$$K^+ = \frac{2\pi}{\Lambda_+}, \quad K^- = \frac{2\pi}{\Lambda_-} \quad (8)$$

を定義すると、

$$K^+ = k_p + k \sin \theta \quad K^- = k_p - k \sin \theta \quad (9),$$

であり、干渉条件は

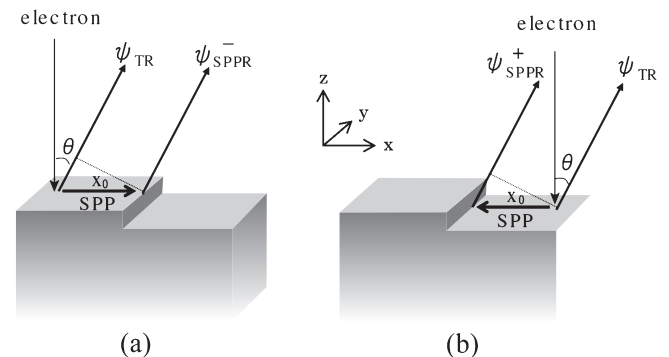


図4 表面ステップ周囲での遷移放射と表面プラズモンポラリトンによる放射との干渉。ステップの右上に向かう放射を検出する。(a) と (b) は、電子ビームがそれぞれステップの左側と右側にある場合を表す。

$$K^+x + \delta^+ = 2n\pi \quad (10)$$

と書ける. Λ_+ , Λ_- を測定することで

$$k_p = \frac{1}{2}(K^+ + K^-) \quad \sin\theta = \frac{1}{2k}(K^+ - K^-) \quad (11)$$

から, 表面プラズモンの波数 k_p と放射角 θ を求めることができる¹³⁾.

図6(a)は, 図3(b)のスペクトル像から得た, 光エネルギー2.26 eV(波長550 nm)の干渉縞の強度プロファイルである. 右側が低いテラス, 左側が高いテラスで, 縞の周期はそれぞれ $\Lambda_+ = 314 \pm 6$ nm, $\Lambda_- = 1410 \pm 30$ nm である. 実線は式(5)によるフィッティング曲線である. これより求めたSPPの波長は 514 ± 15 nm となり, 予想されるSPPの波長525 nmよりやや短い. しかし, 測定誤差の範囲内でよい一致を示している. 放射角も同様に $\theta = 43 \pm 2^\circ$ と求められる. 位相差は, 右側で $\delta^- = -0.47\pi$, 左側で $\delta^+ = 1.05\pi$ となる. この δ の違いはSPPがステップの下から上に伝播して光に変換される場合とその逆の場合とで $S(\theta)$ が異なるためである.

同様に, 各エネルギーにおける干渉縞のプロファイルから周期を測定してSPPの波長または波数を求めると, SPPの分散関係が得られる. 図6(b)は, 図3(b)の干渉縞の解析から得られたSPP分散関係である. 実線は光学測定から得られる平坦な銀表面上のSPPの分散曲線である. 解析結果はこの分散曲線と誤差範囲内で一致している. 酸化膜は分散関係を低エネルギー側に下げるが, この結果は酸化膜の影響は無視できることを示している. プロットした

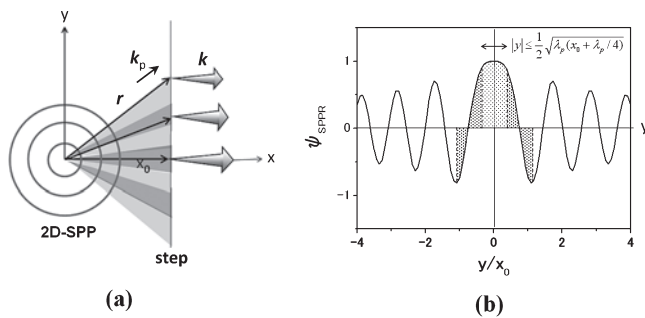


図5 (a) SPPの2次元球面波の伝播とステップでの放射と, (b) ステップに沿った放射への寄与.

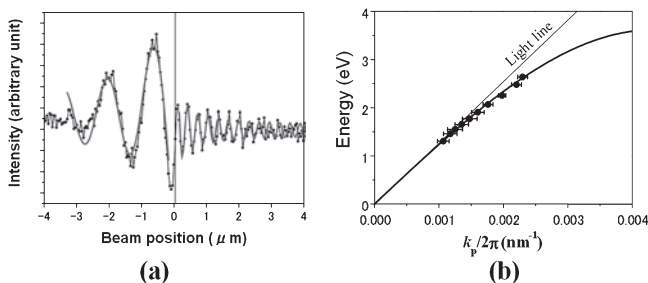


図6 (a) 図3(b)のスペクトル像の2.26 eVにおける強度プロファイル. (b) 銀表面のSPPの分散曲線と(a)の解析から求めた実験値.

測定値はステップの両側のテラスの干渉縞がフィッティングするのに十分な強度をもつエネルギー領域のみを示した. 放射角が分かれば片側のテラスの干渉縞の周期だけで分散を求めることができ, さらに高エネルギー領域の分散が得られる.

図7(a)は, 図3(b)と同じ実験配置の下でいろいろな放射角で測定したスペクトル像である. 放射角が増すにつれて左右のテラスの干渉縞の周期の差が広がるのが見られる. θ が 0° に近づくと左右対称になり, 干渉縞の周期は λ_p に近づく. 図7(b)と(c)は, 図6(a)の解析から得られた遷移放射とSPPRの間の位相差のエネルギーおよび放射角依存性を示す. 図7(b)では放射角を 43° に, (c)ではエネルギーを2.26 eVに選んだ. δ^- は, 図4(a)で高い側のテラスを右方向へ伝播するSPPによる放射の遷移放射に対する位相差で, エネルギーや放射角によらずほぼ一定値をとる. 一方, δ^+ は, 図4(b)で低い側のテラスを右方向へ伝播するSPPによる放射についての位相差で, エネルギーや放射角により $-\pi$ から 0 近くまで変化する. この解析から $S(\theta)$ を求めることができ, 高さ100 nmのステップでは $\theta = 60^\circ$ 付近に極大を持つ関数であることが分かった.

4. プラズモニック結晶

4.1 1次元プラズモニック結晶

周期構造をもつ金属表面上のSPPはBloch波の性質をもつ. ゾーン境界から離れた波数ベクトルを持つSPPは平面波であるが, ゾーン境界付近ではBragg反射による反射波が生じ定在波的になり, 分散曲線の交差点でエネルギーギャップが開く. いま, k_p の波数ベクトルをもつSPPが表面周期構造上を伝播するとき, SPPが光子に変換され放射される光が干渉する条件は

$$k_p - k_{||} = G \quad (12a)$$

$$E_{SPP} = E_{ph} \quad (12b)$$

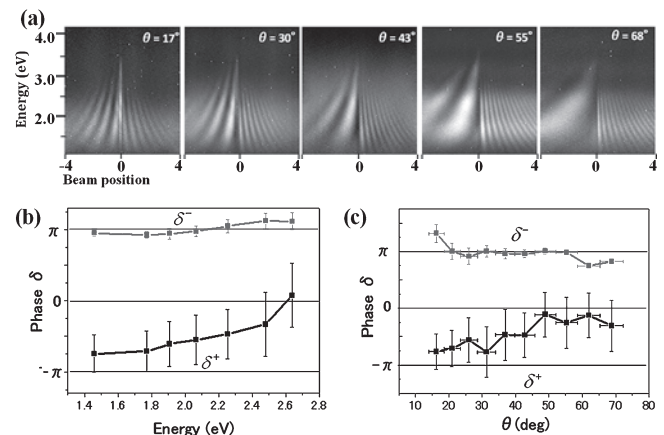


図7 (a) さまざまな放射角で測定した図3(b)と同様のスペクトル像. ステップにおける位相シフトの (b) エネルギー依存性と (c) 放射角依存性.

と表わされる. ここで, k_{\parallel} は光の波数ベクトルの表面平行ベクトル成分, \mathbf{G} は表面周期構造の逆格子ベクトルである. 1次元周期構造の基本並進ベクトルを \mathbf{a} とすると, 対応する基本逆格子ベクトル \mathbf{a}^* を使い $\mathbf{G} = n\mathbf{a}^*$ で表わされる. ここで, n は整数である. 放射角度と波数ベクトルの表面平行成分との間の次の関係を用いて, 観測された角度分解スペクトル像の横軸の角度を波数 k_x に変換して分散関係を表す図に変換することが出来る.

$$k_x = k \sin \theta = \frac{E_{ph}}{hc} \sin \theta \quad (13)$$

ここで, \mathbf{k} は検出光の波数ベクトルである. この方法により角度分解スペクトル像 (E vs θ) は, 分散パターン (E vs k_x) に変換される. この変換により全パターンは, 光の分散線 (light line) の内側に移される.

図 8 (a) と (b) のパターンは, この方法により得られた 1次元周期構造上の SPP の分散関係である. 構造の周期は 800 nm, テラス幅は 320 nm である. それぞれ, 図 8 (c) と (d) に示すように, 表面垂直方向 (Z 方向) から周期構造の配列した方向 (X 方向) に傾いた放射方向, およびそれと垂直方向 (Y 方向) に傾いた放射方向について角度分解測定で得たスペクトル像を変換している. 平坦な Ag 表面上を 2次元面内の全ての方向に伝播する SPP の分散は k_p - E 空間でコーン状の分散面を形成する. 1次元周期構造上の SPP の分散面は, このコーン状の分散面を \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* 面内で逆格子ベクトル $\mathbf{G} = n\mathbf{a}^*$ だけシフトさせた分散面の組で近似的に与えられる (図 8 (e)). ただし, ここでは簡単のため直線状の分散を用いて描いており, 空格子近似として分散面の交線上でのバンドギャップの存在は無視している.

図 8 (c) の配置では, \mathbf{G} ベクトルは放物面ミラーの軸方向 (図 1 の x 軸方向) を向いている. 検出する放射光の波数

ベクトル \mathbf{k} は x - z 面内にあるので ($k_y = 0$), (12a) の条件の下に放射に寄与する SPP は x 軸方向に伝播する SPP のみであることが分かる. すなわち, $k_{\parallel}/G/x$ から k_{\parallel}/x である. したがって, 図 8 (a) の像には \mathbf{G} 方向に伝播する SPP の分散関係に対応するパターンが生じるはずである. 図 8 (a) の左半分に, 周期 800 nm の 1次元周期構造を持つ表面における SPP 分散面の \mathbf{G} 方向に沿った分散曲線を実線で示した. 実験結果のコントラストはこの SPP 分散線と良く一致しており, この放射が SPP によるものであることを示している. また分散曲線の交点でバンドギャップが開いているのが見える. 分散曲線が交差するゾーン境界のところでは格子による SPP の Bragg 反射が起こり, 結晶中の電子の場合と同じように定在波が形成されギャップが開くと考えられる.

同様に図 8 (b) は, \mathbf{G} が x 軸方向に垂直な配置 (図 8 (d)) での測定結果であり, \mathbf{G} に垂直な方向の SPP の分散関係に対応したパターンを表すと解釈される. この結果は s 偏光での測定であり, p 偏光では分散パターンは現れない. 図 8 (e) で \mathbf{G} に垂直な方向 (\mathbf{b}^* 方向) に沿った分散曲線を図 8 (b) の左半分に実線で示した. この分散曲線に沿った発光過程に寄与する SPP として, (12a) より $\mathbf{k}_p = (k_x, \pm G)$ の波数ベクトルをもつ 2つの SPP が存在することが分かる. 観測されたコントラストは分散曲線に沿って 2本に分離している. この分散線は, ゾーン境界に沿って 2つの分散面が交わる交線に相当しており, 上の 2つの SPP の重ねあわせにより作られるエネルギーの異なる 2つの定在波 SPP が形成されるため縮退が解けて 2つの分散線に分かれると考えられる. 最も低いエネルギー位置にある 2本の分散コントラストの Γ 点での分離の大きさ (エネルギーギャップ) は 0.23 eV である. エネルギーギャップの大きさは, 表面形状関数の対応する周波数成分のフーリエ係数に依存する. 周期を一定にし, テラ

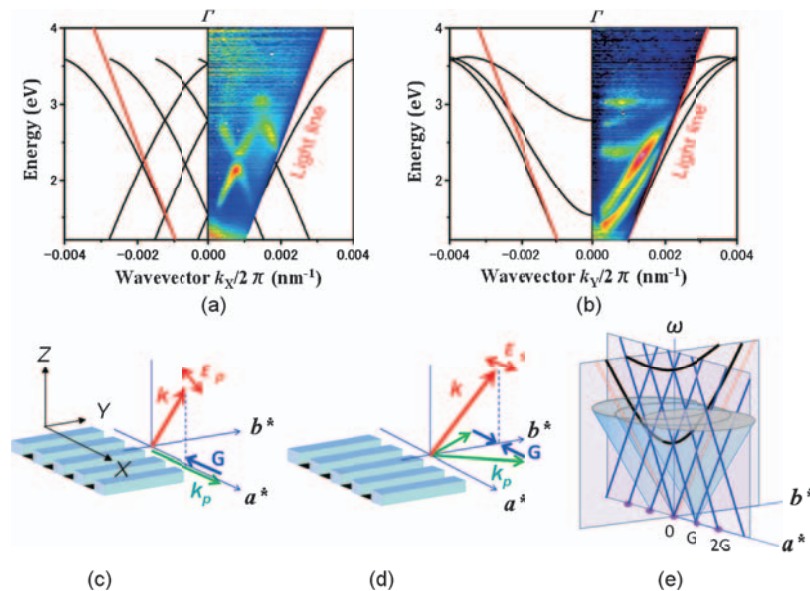


図 8 周期 800 nm, テラス幅 320 nm, 高さ 50 nm の 1次元矩形周期構造からの角度分解スペクトル像を変換した分散パターン, (a) と (b) はそれぞれ (c) と (d) に示す放射方向と偏光で測定を行った. (e) 1次元プラズモニック結晶の分散面 (空格子近似).

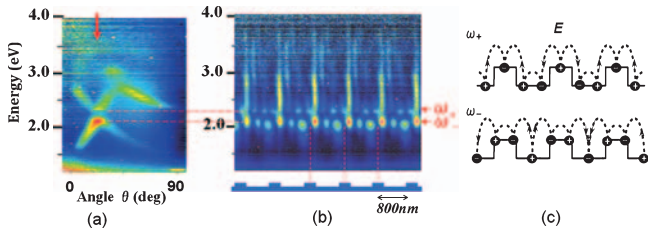


図9 (a) 1次元矩形周期構造からの角度分解スペクトル像, (b) 矢印の角度にマスク孔を固定してビーム走査して測定した位置分解スペクトル像, (c) 2つの定在波モード.

ス幅を変化させるとエネルギーギャップは周期的に変化し, Burns の導いた式に良く一致した¹⁶⁾.

次に図9 (a) に図8 (a) の分散図に変換する前の角度分解スペクトル像を示す. 図の矢印の位置 ($\theta = 20^\circ$) にマスクを固定し, 図1に示す配置で電子プローブをx方向にスキャンさせながら逐次的に発光スペクトル測定を行った. 各ビーム位置で測定した発光スペクトルをビーム位置に対して並べて作った像が図9 (b) の位置分解スペクトル像である. 像の横軸はビーム位置, 縦軸はエネルギーを表す. このスペクトル像の測定範囲は5周期分あり, バンドギャップの上下のエネルギー位置に周期構造の周期の1/3の間隔で明暗のコントラストが水平方向に並んで現れている. テラスの中心位置でエネルギーの高い方のコントラストは強度が最大となり, 低い方のコントラストは逆に強度が最小となっている. すなわち, 二つのコントラストの位相は互いに半周期ずれている. この明暗のコントラストはプラズモニック結晶のバンドギャップ端に現れる定在波モードのパターンを表していると解釈される. これらは, $k_x = a^*/2$ における SPP モードで, (12a) より波数ベクトル $k_p = k_x + G = \pm 3a^*/2$ ($G = +a^*, -2a^*$) の2つの平面波 SPP から形成される2つの定在波と解釈できる. 上下のモードで発光強度に違いが現れているが, この強度の違いは図9 (c) の定在波モードの電場分布から定性的に説明できる. ω_+ が高エネルギー側, ω_- が低エネルギー側に対応している. ω_- モードはテラスのエッジ付近に定在波の腹が存在しているのに対し, ω_+ モードでは平坦な面に定在波の腹が存在している. SPP はステップ端で光に変換されるのでステップ位置での定在波の振幅が大きい ω_- モードの発光強度が強くなることを示している.

4.2 2次元プラズモニック結晶

図10は円形の孔を正方格子状に周期的に配列した表面構造(周期800 nm, 孔の直径400 nm, 深さ100 nm)をもつプラズモニック結晶からのSPP放射の分散パターンを示す角度分解スペクトル像である. 放射方向は, 表面垂直方向と正方格子の軸方向([10]方向)の作る面内にあり, (a)はp偏光, (b)はs偏光で測定した. 逆格子点は, 実空間と同じ正方格子上に並び, SPPの分散面は, 図8 (e)と同様にして空格子近似の下でコーン状の分散面を a^*-b^* 面内で逆格子ベクトル $G = na^* + mb^*$ だけシフトさせた分散面の組で近似的に与えられる. 波数ベクトルが a^* 方向の SPP 分散曲線

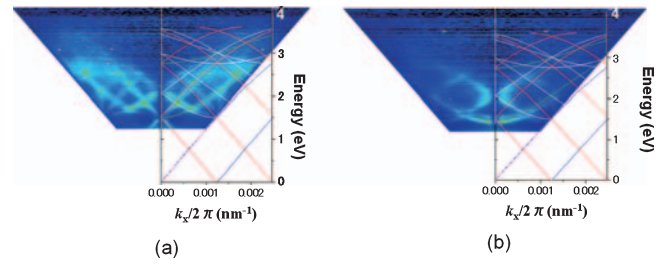


図10 円形の孔を正方格子状に配列した表面構造(周期800 nm, 孔の直径400 nm, 深さ100 nm)からのSPP放射の分散パターン. (a) p偏光, (b) s偏光.

を各図の右側に示した. 観測された分散曲線はゾーン境界におけるバンドギャップを別にして, これらの分散曲線とよく一致している. ただし, p偏光の分散パターンには逆格子 $G = mb^*$ だけシフトした分散面による分散曲線(緑線)は現れず, s偏光の分散パターンには逆格子 $G = na^*$ だけシフトした分散面による分散曲線(赤線)は現れない.

位置分解スペクトル像のバンド端エネルギーに現れる発光強度分布がSPP定在波の電場の空間分布に直接対応するかは簡単に結論できない. 発光強度は, SPPの励起過程と, SPPの光への変換過程が関係する. 光ファイバーを用いた近接場光の測定(NSOM)と異なり, CL法における位置分解スペクトル像の横軸はSPPを励起する位置を表している. 電子ビームがSPP定在波の振幅最大(腹)の位置を照射するとき, その定在波を強く励起すると仮定すれば, 発光強度分布は定在波パターンを直接表すことになる. しかし, この仮定は十分な根拠が無い. 光の放射は, 励起されたSPPの2次元球面波がグレーティング上を伝播するときグレーティングのテラスエッジ付近で起こると考えられる. 電子線の照射により遷移放射も発生するので, 検出される発光はそれらの重ね合わせになり, 干渉効果を考慮する必要がある.

ポリスチレン球を六方格子状に配列し, その上から銀を蒸着して2次元プラズモニック結晶を作製した. 図11は, 集光ミラーで集めたすべての光を使って測定した発光ピークエネルギーの単色フォトンマップである. 発光スペクトルのピークは, 図10に示すようなブリルアンゾーン境界における定在波モードに対応するので, 図11は定在波の空間分布を直接示している可能性がある. 定在波パターン形成のひとつのモデルとして, 次のような機構が考えられる. 1個の電子が金属表面に入射するとき, 金属中の鏡像電荷と合わせて電気双極子を作り, この電気双極子の振動が遷移放射と同時にSPPを生成する. SPPが伝播するとき, 周期的格子によりBragg反射が起き, 反射波が発生するとともに定在波が形成される. 入射点が定在波の腹の位置にあるとき, 入射電子により励起された電気双極子の振動は, Bragg反射された反射波と入射点位置で同じ位相関係にあり振動は同期する. 他方, もし入射点が定在波の節の位置にあるとき, 電気双極子の振動はBragg反射された反射波と半位相ずれるためSPPの源である振動は弱められ, 短時間に減衰する. その結果,

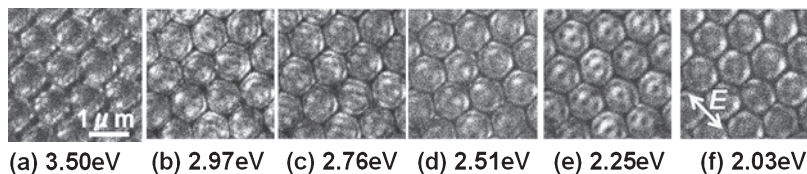


図 11 ポリスチレン球（直径 814 nm）を六方格子状に配列した 2 次元プラズモニック結晶の発光ピークエネルギーを用いた単色フォトンマップ。

電子ビームが定在波の腹に入射すれば定在波 SPP による強い放射が起こり、節を照射すれば弱い放射が起こる。さらに、遷移放射の強度にも同じようにビーム位置依存性が生じる。したがって、電子ビームを走査して測定する単色フォトンマップやスペクトル像には、選択したバンド端エネルギーの SPP 定在波のパターンが反映されることになる。

5. おわりに

TEM-CL 法の特徴は、さまざまな形状の試料表面の任意の場所に SPP の点源を生成することができることである。電子ビームはナノメートルのスケールで試料表面に収束させることができるので、高い空間分解能の測定が可能である。角度分解測定では、SPP が表面構造を介して放射する光の方向を選択することで、特定のエネルギーで特定の方向に伝播する SPP に関する性質を個別に調べることができた。そのため、角度分解スペクトル像から表面の任意の方向に沿った SPP の分散関係が導かれる。電子ビームを走査して逐次測定したスペクトルから作られる位置分解スペクトル像には、放射角を SPP 分散曲線のギャップ位置に合わせることで SPP 定在波に対応するパターンが観察できた。最近では、表面プラズモンによるルミネッセンス増強やプラズモニック結晶による Smith-Purcell 放射の研究も行っている。この手法は、表面プラズモンが関与するさまざまな発光現象に適用でき、プラズモニックスの基盤となるナノ構造の特性を高い分解能で調べる有力な方法として期待される。

謝 辞

本研究はいくつかの文部科学省科学研究費（No. 16340087, 90108184, 80016162）、および文科省ナノネットの支援を受けて行われました。ここで感謝致します。

文 献

- 1) Ebbesen, T.W., Lezec, H.J., Chaemi, H.F., Thio, T. and Wolff, P.A.: *Nature*, **391**, 667–669 (1998)
- 2) McFarland, A.D. and Van Duyne, R.P.: *Nano lett.*, **3**, 1057–1062 (2003)
- 3) Okamoto, K., Niki, I., Shvartser, A., Narukawa, Y., Mukai, T. and Scherer, A.: *Nature Materials*, **3**, 601–605 (2004)
- 4) Maier, S.A. and Atwater, H.A.: *J. Appl. Phys.*, **98**, 11101 (2005)
- 5) Maier, S.A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer (2007)
- 6) Brongersma, M.L. and Kik, P.G. ed.: *Surface Plasmon Nanophotonics*, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 131 (2007)
- 7) Raether, H.: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Tracks in Modern Physics, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 111 (1988)
- 8) Heitman, D.: *J. Phys. C*, **10**, 397–405 (1977)
- 9) Bashevoy, M.V., Jonsson, F., MacDonald, K.F., Chen, Y. and Zheludev, N.I.: *OPTICS EXPRESS*, **15**, 11313 (2007)
- 10) Wijnngaarden, J.T., Verhagen, E., Polman, A., Ross, C.E., Lezec, H.J. and Atwater, H.A.: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 221111 (2006)
- 11) 山本直紀, 鈴木喬博, 塩川未久: *顕微鏡*, **41**, 138–141 (2006)
- 12) 鈴木喬博, 山本直紀: *日本結晶学会誌*, **50**, 282–287 (2008)
- 13) Yamamoto, N. and Suzuki, T.: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 093114 (2008)
- 14) Yamamoto, N., Nakano, M. and Suzuki, T.: *Surf. Interface Anal.*, **38**, 1725–1730 (2006)
- 15) Yamamoto, N., Araya, K., Toda, A. and Sugiyama, H.: *Surf. Interface Anal.*, **31**, 79–86 (2001)
- 16) Barnes, W.L., Preist, T.W., Kitson, S.C. and Sambles, J.R.: *Phys. Rev. B*, **54**, 6227 (1996)