

CL によるプラズモニクス材料の研究

Characterization of Plasmonic Materials by CL

山本 直紀, 本田 昌寛, 渡辺 裕朗

Naoki Yamamoto, Masahiro Honda and Hiroaki Watanabe

東工大院理工

要 旨 金属表面を伝播する表面プラズモンポラリトン (SPP) は表面に局在する電磁場を伴う電荷密度波であり, 光の回折限界を超えて波長以下の狭い領域に閉じ込めることができ, 入射光の電場を増強する性質をもつことから, その性質を利用したプラズモニクスと呼ばれる技術分野が急速に発展している. SPP は高速電子の入射により励起できるので, 走査型透過電子顕微鏡 (STEM) の細く絞られた電子ビームを用いることでナノメートルオーダーの高い空間分解能の測定が可能となる. 励起された SPP は表面ナノ構造により光に変換される. STEM と組み合わせたカソードルミネッセンス (CL) 検出システムは, 放射された光のエネルギースペクトル, 偏光特性, 放射角依存性を調べることができる. 本稿では, STEM-CL 法を用いてプラズモニク結晶やプラズモニク Cavity における SPP の分散関係やバンドギャップ, 定在波の性質を調べた結果を紹介する.

キーワード: カソードルミネッセンス, 表面プラズモン, プラズモニク結晶, 走査型透過電子顕微鏡

1. はじめに

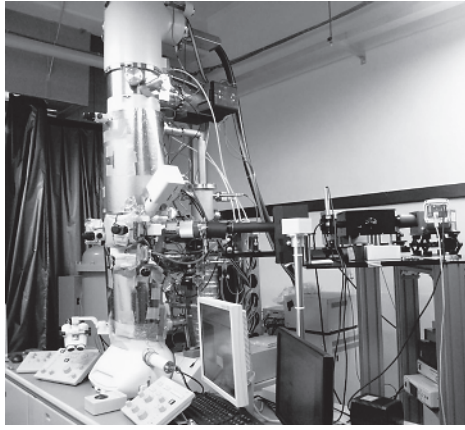
物質中の電子の集団振動を量子化した振動モードをプラズモンと呼び, とくに表面に局在した表面誘導電荷の振動を表面プラズモン (Surface Plasmon: SP) と呼ぶ. 表面プラズモンには金属微粒子などに局在した局在表面プラズモン (Localized Surface Plasmon: LSP) と金属表面や金属-誘電体界面を伝播する表面プラズモンポラリトン (Surface Plasmon Polariton: SPP) とがあり, どちらも金属表面近傍に局在した電磁場を伴っている. 表面プラズモンは 1954 年に Richie¹⁾ により理論的に存在が予想され, 光吸収や電子エネルギー損失分光法 (EELS) などにより実験的に証明されて以後多くの研究が行われた²⁾. 平面状の表面を伝播する SPP は光と相互変換できないが, 金属薄膜を付着させたプリズムや金属の回折格子を用いることで光との相互変換が可能となる. 1998 年に Ebessenら³⁾ が, 光の波長以下のサイズの孔を 2 次元配列させた金属薄膜で光の異常透過現象を発見したことがブレークスルーとなり, 表面プラズモンの研究が一躍注目を集めることとなった. SP の特徴として, 電磁場の表面局在性と増強効果が挙げられる. 表面局在領域の強い電磁場を利用して, 金属微粒子や金属ナノ構造を用いた有機分子に対する高感度バイオセンサーが開発され実用化されている⁴⁾. また, SP 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られることから光集積回路における導波路としての応用が

考えられている. SP の電場増強効果の利用として, 金属ナノ構造を使った LED や太陽電池の量子効率向上への応用が考えられている. このように電子回路における集積性と光の高速応答性を併せ持つ表面プラズモンの性質を利用する技術分野はプラズモニクスと呼ばれ最近急速に発展している^{5~8)}.

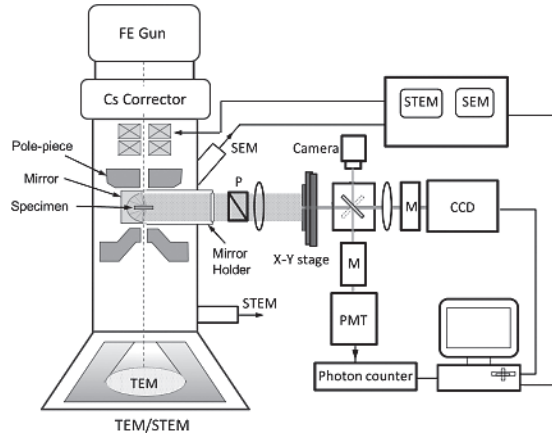
SPP は光と相互変換することができ, その変換には従来から光の波長と同程度またはそれ以下の周期を持つ金属表面構造が用いられてきた²⁾. このような金属表面上では SPP の分散関係は結晶中の電子状態と類似して, ブリルアンゾーンの折りたたみにより光の分散線の内側に分散線が入り, バンドギャップが開いたバンド構造を形成する. 金属表面周期構造では, バンドギャップ内のエネルギーをもつ SPP は周期構造内を伝播できない. 一方, バンド端のエネルギーでは SPP の状態密度が大きくなることから光変換効率を向上させることができる. これらの性質を利用して, SPP に対するミラーや導波路, Cavity, バイオセンサーが考えられている. 周期構造をもつ金属表面はプラズモニク結晶と呼ばれ, SPP を応用するプラズモニクス分野で重要な素材となっている.

プラズモニク結晶を使った SPP-光変換や SPP 光学素子の設計には, バンドギャップおよびバンド端エネルギーを制御し, SPP モードの詳細な性質を知る必要がある. しかし, 光学的手法では高い空間分解能での観察が困難であり, 十分な情報が得られていない. SPP は電子線によって励起することができ, 従来から金属表面の周期構造における SPP の分散関係が電子線を用いた実験で調べられている⁹⁾. 最近では, CL 装置と組み合わせた SEM や STEM を用いて金属薄膜の穴周囲の LSP 発光, SPP の伝播, 光の波長以下の周期構造をもつ金属表面 (プラズモニク結晶) 上の SPP の分

〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1
TEL: 03-5734-2481; FAX: 03-5734-2232
E-mail: nyamamot@phys.titech.ac.jp
2014 年 2 月 5 日受付



(a)



(b)

図1 (a)高分解能走査型透過電子顕微鏡(JEM-2100F)と組み合わせたCL検出システム, (b)STEM-CL検出システムの模式図.

散関係の測定が行われている^{10,11)}. 本稿では、特に1次元および2次元のプラズモニック結晶におけるSPPの分散関係とバンドギャップが表面形状やサイズによりどのように変化するか調べた結果を紹介する.

2. STEM-CL法の応用

2.1 装置

表面プラズモンは電子顕微鏡内で電子線によって励起することができ、試料から放出される光はカソードルミネッセンス(CL)検出装置によって検出できる. 本研究室ではCL検出システムを組み込んだ走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いて、金属微粒子のLSPと金属表面のナノ構造におけるSPPの性質を調べている. STEMは2台(JEM-2000FXとJEM-2100F)使用しており、CL検出システムは同様な構成である. CL測定では、試料によっては十分な発光強度が得られないため電子ビーム電流を通常1 nAのオーダーにしており、STEMのプローブ径は通常のSTEM観察に比べ広がってしまう. 古い方のSTEMではビーム電流1 nAでビーム径は10 nm程度であったが、もう一方のSTEM(JEM-2100F)は、ZrO/W電界放出型電子銃(Field Emission Gun: FEG)と照射系に組み込んだ球面収差補正装置を搭載しており、ワイドギャップポールピース(ギャップ幅9 mm)を用いても電子プローブ径を1 nm以下に収束できる(図1(a)). ここでは後者の装置について構成や機能を説明する. この装置は二次電子像(Secondary Electron Image: SEI), および反射電子像(Backscattered Electron Image: BEI)検出器を備えており、薄膜試料以外にバルク試料表面の高分解能観察が可能である. 電子線の加速電圧は80 kVおよび200 kVに設定でき、照射損傷が大きな試料に対しては80 kVで測定を行っている.

CL検出システムでは、集光用に放物面ミラーを用い、レンズで検出系に直接光を導入する光学系を採用した. 放物面ミラーは、アルミニウム製で高さ8 mm, 焦点距離1.5 mm, 試料に対し電子線の入射側と反対側の両方の空間に放射され

る光を集光できるように設計されている. ミラーと検出器との間に偏光素子および放射角分解用X-Yステージを含む光学系を設置した. 偏光素子の後方にレンズを置き、ミラーの像をX-Yステージ位置に作る. X-Yステージにピンホールのあるマスクを設置し、放射された光の偏光方向と放射角を選択したスペクトル分光が可能となる. 後述するように、測定した角度分解スペクトル像から分散関係を示すパターンに変換することが可能である.

2.2 測定法

角度分解したCLスペクトル測定の試料と集光ミラーの配置を図2(a)に示す. 放物面ミラーには試料の上方に電子ビームの通る径0.6 mmの穴が開いており、試料のビーム照射位置が放物面ミラーの焦点位置に一致するように試料とミラーの相対位置を調整する.

試料を図2(a)のように周期構造の配列する方向を放物面の軸(x軸)に垂直な方向(y軸)に設定する. ピンホールを垂直方向に動かしながらスペクトルを測定しピンホール位

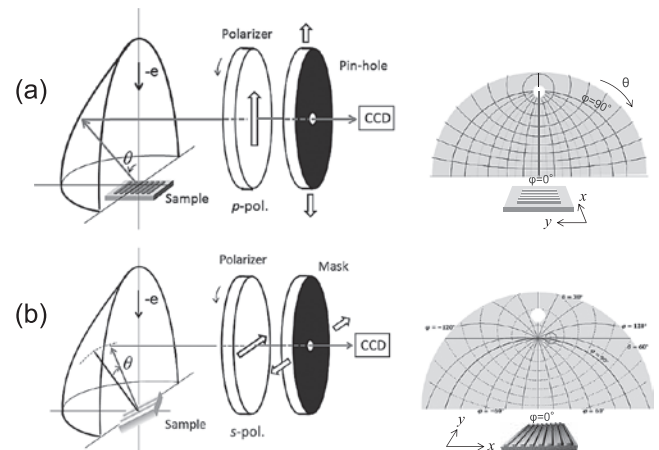


図2 角度分解スペクトル測定の配置図. (a) 試料表面を水平にした場合, (b) 試料表面を傾斜した場合.

置を横軸に2次元的に並べると、図2(a)右図の赤線で示すように $\theta=0^\circ$ から 90° までの放射角変化に対応する分散パターンが得られる。これを角度分解スペクトル(ARS)パターンと呼ぶ。ピンホール位置を角度に変換し、さらに x 方向の波数に変換すると Γ - X 方向の分散関係を表すパターンに変換できる^{12,13)}。しかし、試料を水平に置くと表面垂直方向にはミラーの穴がくるので、逆格子空間の原点(Γ 点)に相当する方向のスペクトルが測定できない。 Γ 点付近のARSパターンを測定するため、試料表面垂直方向を電子ビームの入射方向から x 軸方向に傾ける。試料表面垂直方向を基準軸とした極角 θ と方位角 φ は図2(b)の右図ようになる。図の赤線で示すように、ピンホールを水平方向に動かしたとき、ピンホール位置に対応する放射角は、 θ が小さい範囲では近似的に φ 一定($\varphi=90^\circ$)で θ のみが変化すると見なせる。このようにして、水平方向にマスクを移動させて測定したスペクトルから、 Γ 点を含む逆空間の Γ - X 方向の分散パターンを得ることができる。ピンホール位置を固定し、電子ビームを走査しながら放射スペクトルを記録した結果を電子ビーム位置に対し並べて表示した2次元像をビーム走査スペクトル(BSS)像と呼ぶ。ピンホール位置を Γ 点对応する位置に設定すると、BSS像には Γ 点におけるSPPモードの定在波パターンが現れる。ピンホール位置を固定し、電子ビームで2次元領域を走査しながら放射スペクトルを記録すれば、2次元定在波パターンを表すフォトンマップが得られる。

3. 表面プラズモンポラリトンの基礎的性質

3.1 分散関係

表面プラズモンポラリトン(SPP)とは金属と誘電媒質の界面に局在した表面電荷を伴う電磁波の集団振動モードで、光と表面プラズモンとが結合した表面伝播モード(TMモード)である。SPPの分散関係は

$$k_p = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega) + \varepsilon_0}} \quad (1)$$

と表される^{2,10,11)}。ここで、 ε_0 および ε はそれぞれ真空および金属の比誘電率、 k_p はSPPの波数である。銀表面のSPPの分散線を例として示すと、図3(a)のように波数が小さいところでは光の分散線に漸近し、波数が大きくなると $\varepsilon(\omega_s) = -2$ から決まる一定値(エネルギーで $\hbar\omega_s = 3.67 \text{ eV}$)に近づく。平面上を伝播するSPPは波数の整合条件を満たさないため光と相互変換することができない。しかし、表面上の凹凸や周期構造を介して光に変換することができる。

1次元周期構造のSPPの分散関係は、平面上を伝播する場合の分散曲線をブリルアンゾーン境界で折り畳んだ曲線の重ね合わせによって構成される。ゾーン境界で分散線が交差したところではエネルギーの異なる2つの定在波が生じ、バンドギャップが開く(図3(b))。赤線で示す光の分散線(Light-line)の内側の領域のSPPモードは、空間に放射される光と波数の整合条件を満たして結合できるのでCL法により検出

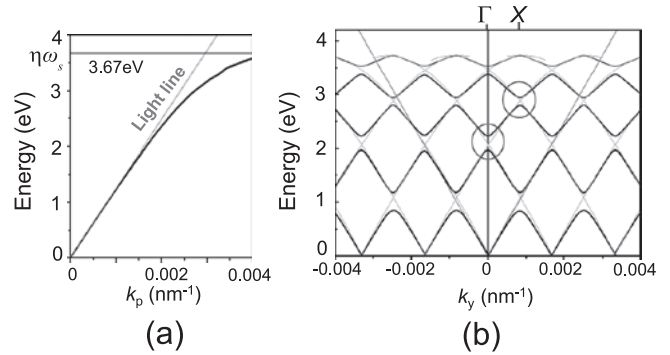


図3 銀表面のSPPの分散関係。(a)平坦な表面、(b)1次元プラズモニック結晶。

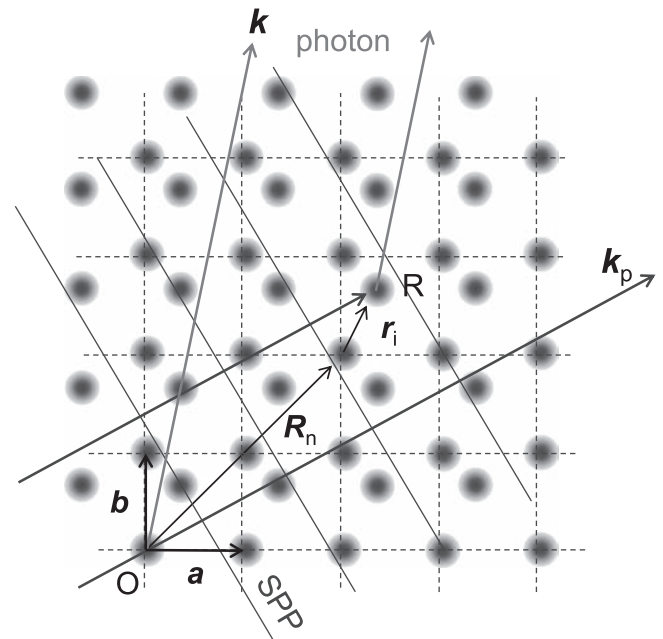


図4 SPPから光への変換。

可能であり、前述した角度分解測定により分散関係を求めることができる。周期構造によりSPPが光に変換されるとき条件について次節で述べる。

3.2 周期構造によるSPP-光変換

周期構造中をSPPが伝播するとき表面構造によりSPPは光に変換される。図4において原点Oにある散乱体で放出された光と、原点から \mathbf{r} 離れた位置Rにある散乱体から放出された光の間の位相差は、

$$\omega \Delta t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{k}_p - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}$$

と表わされる。ここで、 Δt はSPPの波面がOからRに伝播するまでの時間で、 ω はSPPと光に共通の振動数である。 \mathbf{k}_p および \mathbf{k} は、それぞれSPPおよび放射される光の波数ベクトルである。 \mathbf{r} を n 番目の格子点の格子ベクトル \mathbf{R}_n と格子内部の i 番目の散乱体の位置ベクトル \mathbf{r}_i で表し、1つの散乱体によりSPPが光に変換される振幅を $f(\mathbf{k}_p, \mathbf{k})$ とおくと、全ての散乱体により変換された光放射の振幅は

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{k}_p, \mathbf{k}) &= \psi_0 \sum_n f(\mathbf{k}_p, \mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k}_p - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_{ni}] \\
&= \psi_0 \left[\sum_i f(\mathbf{k}_p, \mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{k}_p - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_i) \right] \\
&\quad \cdot \left[\sum_n \exp(i(\mathbf{k}_p - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n) \right] \\
&= \psi_0 F(\mathbf{k}_p, \mathbf{k}) \cdot \left[\sum_n \exp(i(\mathbf{k}_p - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n) \right] \quad (2)
\end{aligned}$$

と表される。ここで、 ψ_0 は、入射 SPP の振幅である。 \mathbf{R}_n と \mathbf{r}_i は面内のベクトルであるから \mathbf{k}_p を \mathbf{k} の面内成分として、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n = \mathbf{k}_p \cdot \mathbf{R}_n$ が成り立つ。したがって、放射される光の強度は

$$\begin{aligned}
I_{ph} &= |\psi(\mathbf{k}_p, \mathbf{k})|^2 \\
&= |\psi_0|^2 \cdot |F(\mathbf{k}_p, \mathbf{k})|^2 \cdot L(\mathbf{k}_p - \mathbf{k}_p) \quad (3)
\end{aligned}$$

と表される。 F および L は、回折理論で現れる構造因子とラウエ関数に相当する。以上から、SPP が表面周期構造上を伝播するとき放射される光が干渉する条件は、

$$\mathbf{k}_p - \mathbf{k}_p = \mathbf{G} \quad (4a)$$

$$E_{SPP} = E_{ph} \quad (4b)$$

となることが導かれる。ここで、 \mathbf{G} は表面周期構造の逆格子ベクトルである。

4. 1次元プラズモニック結晶

4.1 SPP 定在波とバンドギャップ

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}^* を使い逆格子ベクトルは $\mathbf{G} = n\mathbf{a}^*$ で表わされる。ここで、 n は整数である。表面垂直方向の光放射では $\mathbf{k}_p = 0$ (Γ 点) であり、SPP-光変換の条件式 (4a) は、 $\mathbf{k}_p = \mathbf{G}$ の波数ベクトルをもつ平面波 SPP に対して成り立つ。1次元のプラズモニック結晶で分散線が交差する位置 (ブリルアンゾーン境界) の波数ベクトルをもつ SPP 波があると、周期構造により Bragg 反射を起し、入射波の波数ベクトルとの間に $\mathbf{k}'_p - \mathbf{k}_p = \mathbf{G}$ を満たす波数ベクトル \mathbf{k}'_p をもつ反射波が同時に発生し、それらの合成として定在波が形成される。SPP 波は一般にプロック関数により

$$\psi^n(\mathbf{r}) = \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})) u(\mathbf{r}) = \sum_G C_G^n \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad (5)$$

と表される。 Γ 点 ($\mathbf{k} = 0$) における最低次の定在波は、エネルギーが同じで $G = 2\pi/P$ の大きさの波数ベクトル $\mathbf{k}_p = \pm \mathbf{a}^*$ をもつ反対方向に伝播する2つの平面波で主に構成される。すなわち、 Γ 点における最低次のエネルギー状態の SPP は、高次項を無視すると主にこの2つの平面波で構成される定在波として近似的に表される。

$$\psi(x) \cong C_1 \exp\left(2\pi i \frac{x}{P}\right) + C_{-1} \exp\left(-2\pi i \frac{x}{P}\right) \quad (6)$$

ここで、関数 ψ は表面電荷密度を表し、すなわち表面に垂直な電場成分を表す。座標原点を1次元周期構造のテラスの中心にとると、表面構造は中心を通り表面に垂直な軸の周りに2回回転対称性をもつ。2回回転対称操作 C_2 による波動関数の変換を

$$C_2 \psi = \kappa \psi \quad (7)$$

と書くと、 360° の回転に対し元に戻ることから $\kappa^2 = 1$ が成り立つ。すなわち、 C_2 の固有値として $\kappa = \pm 1$ が得られる。2つの固有値に対応する固有関数は

$$\psi^S(x) \cong \sqrt{2} \cos\left(2\pi \frac{x}{P}\right), \quad \psi^A(x) \cong \sqrt{2} \sin\left(2\pi \frac{x}{P}\right) \quad (8)$$

となる。添字 S と A は、それぞれテラスの中心に対して対称および反対称な定在波を表す。2つの定在波が形成する表面近傍に局在する電磁場のエネルギーが異なるため Γ 点で交差する分散線にギャップが生じる。同様に、 X 点における定在波は、 $\mathbf{k}_p = \frac{\mathbf{a}^*}{2}$, $\mathbf{k}_p = \frac{3\mathbf{a}^*}{2}$ として、

$$\psi^S(x) \cong \sqrt{2} \cos\left(3\pi \frac{x}{P}\right), \quad \psi^A(x) \cong \sqrt{2} \sin\left(3\pi \frac{x}{P}\right) \quad (9)$$

と表される。

SPP バンド構造のブリルアンゾーン境界におけるバンドギャップの大きさは、表面形状関数の対応する波数におけるフーリエ級数に依存することが Barnes らによって示された¹⁴⁾。彼らは波数 k_p と $2k_p$ の2つの正弦波成分のみをもつ表面周期構造に対して Γ 点における SPP のエネルギーを解析的に導いた。 Γ 点のバンドギャップ上下のバンド端の角周波数は

$$\left(\frac{\omega_2^{A,S}}{c}\right) = \left[\left(\frac{\omega_0}{c}\right)^2 \left\{1 - (k_p h_2)^2\right\} \pm 2(k_p h_2) \frac{k_p^2}{\sqrt{-\epsilon_0 \epsilon}} \left\{1 - \frac{7}{2}(k_p h_2)^2\right\}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

と表される。ここで、 ϵ_0 および ϵ はそれぞれ真空および金属の比誘電率、 k_p は表面構造の周期を P として $2\pi/P$ に等しい。 ω_0 は波数 $2\pi/P$ の SPP の角周波数で、(1) 式の分散関係 (図 3 (a)) から決まり、 $P = 600$ nm の場合には $E_0 = \hbar\omega_0 = 2.0$ eV となる。 h_2 は波数 $2k_p$ の正弦波成分の振幅、すなわち表面形状関数の2次のフーリエ係数である。矩形断面の表面形状関数の n 次のフーリエ係数は次式で表される。

$$h_n = \frac{h}{n\pi} \sin\left(n\pi \frac{D}{P}\right) \quad (11)$$

(10) 式の右辺の複号は SPP 定在波の対称モード (S モード) と反対称モード (A モード) の周波数に対応しているが、 h_2 の符号によりその大きさが変わる。

4.2 1次元プラズモニック結晶のCL法による観察

1次元プラズモニック結晶として断面が矩形をした直線状の溝が配列した金属表面構造を用いた。周期 P を600 nm、溝の間のテラスの高さを70 nmに固定して、テラス幅 D をいろいろ変えた構造をInP基板上に作製し、上から銀を200 nmの厚さ蒸着して試料とした。図5(a)に、 D/P を変えたときの表面垂直方向(Γ 点)の放射スペクトルの変化を示す。ピークエネルギーを D/P に対してプロットした結果を図5(b)に示す。プロットの赤点と白点は、定在波の対称モードと反対称モードの違いを示す。 D/P が1/4と3/4付近でバンドギャップは最大となり、1/2付近でバンドが交差するのが見られる。図5(b)の背景の強度分布は厳密結合波解析(RCWA)法によって計算した光の吸収スペクトルの D/P 依存性を表している。光の吸収はSPPの励起によって起こるので、吸収スペクトルはSPP-光変換効率を表していると言える。電子ビームで励起されたSPPがプラズモニック結晶により光に変換されるのはその逆過程に対応する。白い実線と点線は、Barnesらの式(10)式を用いて計算した対称モードと反対称モードのエネルギーである。実験結果と比較すると、エネルギーの高い方のピークはSPPと同じ波数の光のエネルギーが上限となるので比較的一致しているが、低い方のピークは(10)式の結果に比べ大きく低いエネルギーにずれている。これは矩形の形状関数を含む高次項の影響と考えられる。RCWA法の結果に比べると少しだけ高いエネルギーにずれているのは、実際の試料形状ではエッジが丸くなり矩形からのずれがあるのが原因と考えられる¹⁶⁾。

図5(c)は、 $D/P=3/4$ の構造におけるテラス高さに対するピークエネルギーの依存性を示す。低エネルギー側の反対称モードのエネルギーが高さの増加にほぼ比例して下がっていくのが見られる。放射強度については、実験からはテラス高

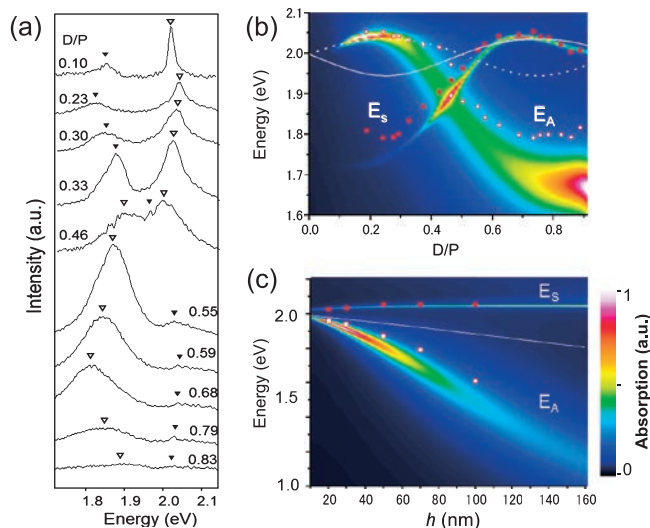


図5 (a) 1次元プラズモニック結晶からの放射スペクトル, (b) ピークエネルギーの D/P 依存性 (テラス高さ70 nm), (c) テラス高さ依存性 ($D/P=3/4$)。

さが50 nmから100 nmの間が最大で、200 nmになるとほぼ消失するのが観察された。

テラス高さ70 nmで D/P が1/4, 1/2および3/4の試料からの放射を図2(b)の配置で測定したARSパターンを図6(a)–(c)に示す。図の中心が Γ 点であり、その位置の縦軸に沿った強度分布が図5(a)のスペクトルに対応する。ピンホールを Γ 点の位置に固定して測定したBSS像を図6(d)–(f)に示す。 $D/P=1/4$ では高エネルギー側が反対称モード、低エネルギー側が対称モードであり、 $D/P=3/4$ ではそれが逆になっていることが分かる。 $D/P=1/2$ では反対称モードのピークが対称モードのピークを挟んで分裂しているのが見られるが(図6(e)), その理由については不明である。

図7(a)は、周期800 nm, $D/P=1/2$ の試料の表面垂直方向から傾いたX点に対応する方向に放射された光を用いて測定したBSS像である。この像におけるコントラストがSPP定在波の表面電荷分布を直接表しているのかを見るために、RCWA法を用いて2つのバンド端エネルギーのSPP定在波

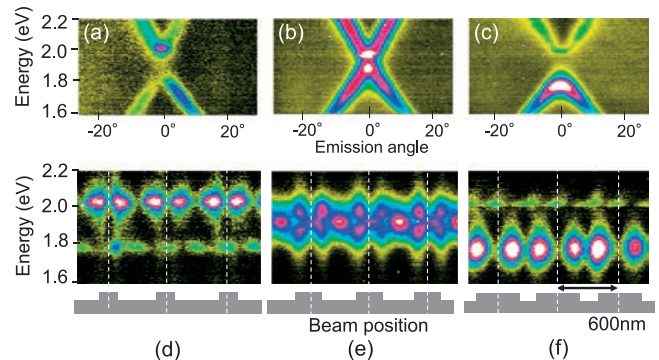


図6 (a)–(c) $D/P=1/4, 1/2$ および $3/4$ の試料からのARSパターンと (d)–(f) Γ 点の放射によるBSS像。

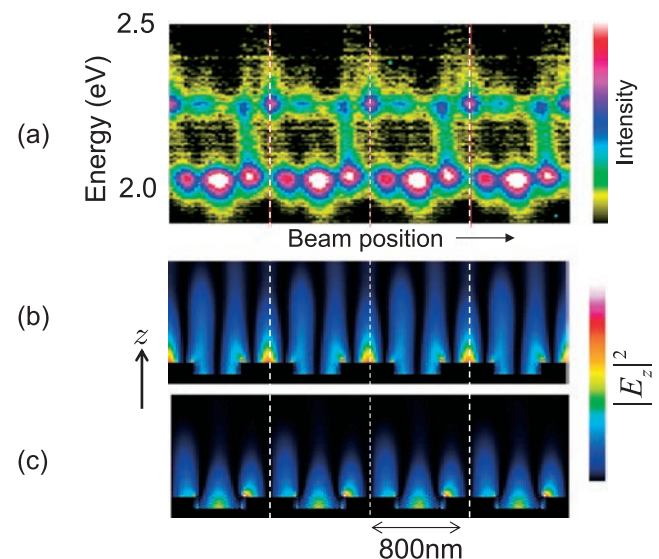


図7 (a) $P=800$ nm, $D/P=1/2$ の試料のX点の放射によるBSS像。(b), (c) バンド端上下のエネルギーのSPP定在波の電場強度分布。

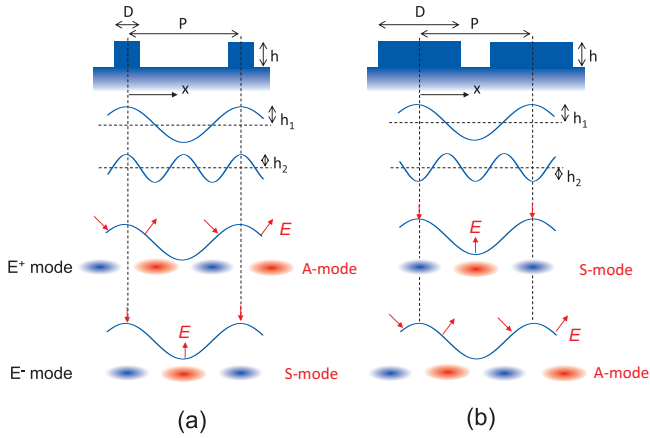


図8 (a) $D/P=1/4$ と (b) $D/P=3/4$ の場合の表面形状関数の1次と2次の周波数成分と表面電荷分布。

が作る電場の z 成分の絶対値2乗を計算した結果を図7(b)と(c)に示す。各図の下側の黒いコントラストは1次元プラズモニック結晶の断面を表す。図7(a)のコントラストを(b)と(c)の電場分布と比較すると両者が良く対応しており、BSS像がSPP定在波を可視化していると言することができる。すなわち、電子ビームは照射位置でのSPP定在波の局所状態密度に比例してSPPを励起し、その励起強度に対応する大きさで光を放射すると考えられる¹⁵⁾。図7(a)では、入射電子は2つのSPP定在波を同程度の大きさで励起するはずであるが、両者の放射強度には大きな差が生じている。高エネルギー側の対称モードの放射強度は低エネルギー側の反対称モードに比べ非常に弱い。これは、SPP定在波と放射する光との間の変換効率の差による。

対称モードと反対称モードのSPP定在波が光に変換される効率の違いを Γ 点の放射を例にして説明する。図8は、(a) $D/P=1/4$ と (b) $D/P=3/4$ の場合についてプラズモニック結晶の表面形状関数の1次と2次の周波数成分を描いている。バンドギャップは2次の成分だけに依存するが、光放射には1次の成分が必要である。下側に Γ 点の2つのモードの電荷分布を示す。表面垂直方向に放射される光の電場ベクトルは表面に平行である。表面に平行な電場成分を生じる電荷分布は反対称モードの方であることが図から明らかであり、 D/P の値にかかわらずこのモードが光と強く結合できることが分かる。ただし、2次の周期構造における電荷分布の違いにより、 $D/P=1/4$ と $3/4$ の場合で2つのモードのエネルギーは逆になる(図6)。すなわち、2次の周期構造の山の位置に電荷分布のピークが一致するモードが常に低エネルギー側に現れる。

5. 2次元プラズモニック結晶

5.1 正方格子

周期 P の正方格子をもつ2次元プラズモニック結晶の Γ 点における最低次の定在波は $G=2\pi/P$ の大きさの波数ベクトル $\mathbf{k}_p = \pm \mathbf{a}^*, \pm \mathbf{b}^*$ をもつ4つの平面波で主に構成される。

すなわち、 Γ 点における最低次のエネルギー状態のSPPは、高次項を無視すると主にこの4つの平面波で構成される定在波として近似的に表される。

$$\psi_{\Gamma}^n(\mathbf{r}) = C_1^n \exp(i\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{r}) + C_2^n \exp(i\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{r}) + C_3^n \exp(-i\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{r}) + C_4^n \exp(-i\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{r}) \quad (12)$$

表面垂直軸の周りの4回回転対称性があることから、この状態関数は90度回転操作 C_4 の固有関数であり、4つの固有値とその固有関数が導かれる。群 C_4 の指標表を用いて4つのモードの係数 C_i^n を求めることもできる。4つの係数が全て1であるAモードは全対称モードで、格子点と格子の中心に極大を持つ。Bモードは格子点の周りに2回回転対称なモードで、格子点と格子点の間に極大を持つ。 E_1 と E_2 モードは格子点に対して反転対称なモードでありエネルギー的に縮退している。円柱の周囲の電荷分布からAとBモードは非放射で、 E_1 と E_2 モードは強い放射を生じると予想される¹⁷⁾。

直径 D の円柱が正方格子状に周期配列した構造(図9(a))で、周期 P を600 nm、高さ h を100 nmにして D をいくつか変えた試料を作製した。図9(b)に、(12)式を用いてSPP定在波の表面垂直方向の電場強度の時間平均 $\langle |\text{Re}[\psi_{\Gamma}^n(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)]|^2 \rangle_t$ 計算した結果を示す。時間平均を行えば E_1 と E_2 モードの強度分布は同じになる。図9(c)に

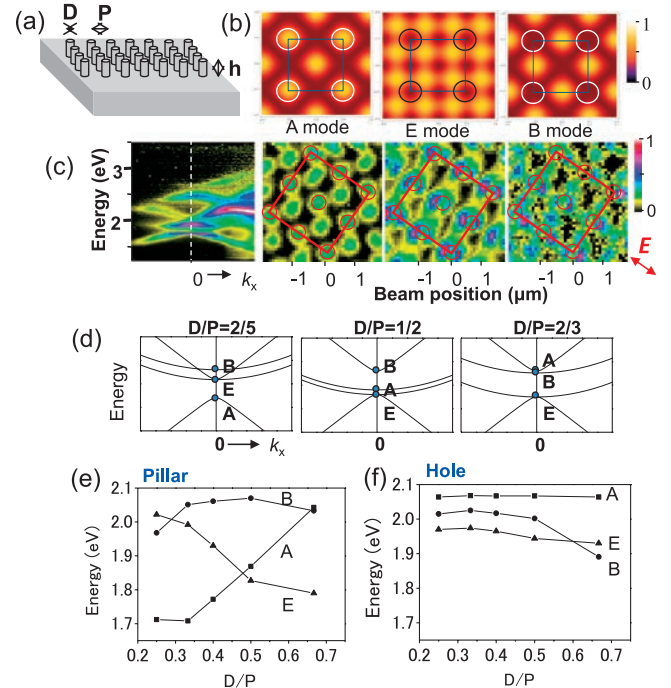


図9 正方格子2次元プラズモニック結晶のバンド構造 (a) 構造の模式図、(b) Γ 点のSPP定在波の強度分布、(c) $D/P=2/5$ 試料からのARSパターンとピークエネルギーのフォトンマップ、(d) D/P に対するバンド構造変化、(e) Γ 点のバンド端エネルギーの D/P 依存性、(f) 円形状穴の配列をもつ試料におけるバンド端エネルギーの D/P 依存性。

$D=240$ nm の試料からの ARS パターンと、 Γ 点の放射を用いて測定したバンド端エネルギーのフォトンマップを示す。ピークエネルギーは 1.76 eV, 1.93 eV および 2.05 eV で、図 9 (b) と比較することで低エネルギー側から A, E, B モードの順に並んでいることが分かる。D/P を変えるとバンドは図 9 (d) のように変化することが測定された。図 9 (e) に、 Γ 点でのバンド端エネルギーの D/P に対する変化をグラフに示した。D/P が 1/2 付近で A モードと E モードのエネルギーが交差するのが見られる。同様の測定を円形の穴の周期配列構造について行った結果を図 9 (f) に示す。この構造では A モードが最も高いエネルギーをもつ。また、D/P が 0.6 付近で E モードと B モードのエネルギーが交差する。

5.2 六方格子

六方格子配列した円柱が作る 2 次元プラズモニック結晶では Γ 点の最低エネルギー位置に 6 個のバンドが交わる。群論から 2 重に縮退したモードが 2 つ (E_1 と E_2 モード) 形成されるため全部で 4 つのエネルギー準位が現れる。4 つの SPP 定在波の表面垂直電場の時間平均した強度分布を図 10 (a) に示す。図 10 (b) に、円柱間の間隔 P を 600 nm, 円柱の直径 D を $D/P=1/3$ とした構造からの表面垂直方向の放射を用いて測定したフォトンマップをエネルギーの大きさの順番に並べた。図 10 (a) と (b) のパターンが対応することから Γ 点の SPP 定在波モードが決定される。パターンに差異があるのは、実験では放射の偏光方向を選んで測定していることと、円柱の近傍に励起された局在プラズモンによる放射が加わっているためである。 Γ 点付近のバンド構造は図 10 (c)

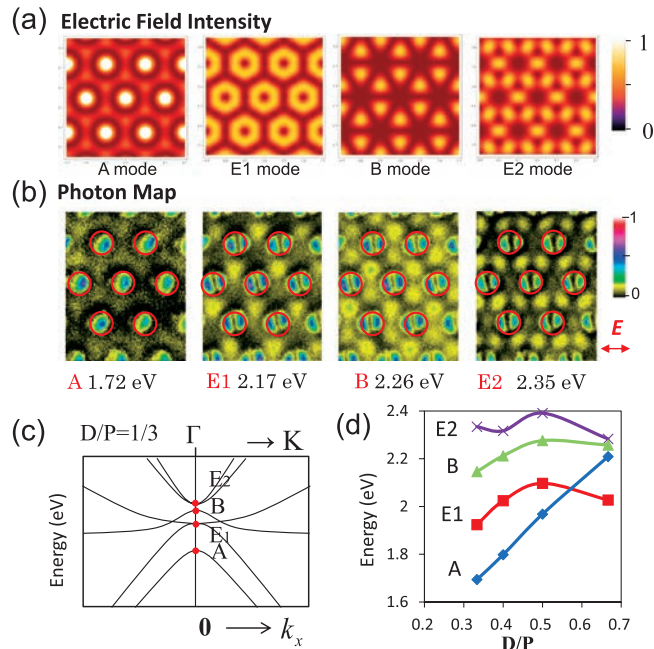


図 10 六方格子 2 次元プラズモニック結晶のバンド構造 (a) Γ 点の SPP 定在波の強度分布, (b) $D/P=1/3$ 試料からの放射のピークエネルギーに対応するフォトンマップ, (c) $D/P=1/3$ のバンド構造, (d) Γ 点のバンド端エネルギーの D/P 依存性。

のように決まる。また、D/P を変えたときのバンド端エネルギーの変化を図 10 (d) に示す。正方格子の場合と同じように A モードと E_1 モードのエネルギーの大きさが $D/P=0.6$ 付近で入れ替わる。

6. プラズモニック Cavity

プラズモニック結晶に欠陥構造を導入すると局在状態が形成され、さらに強い電場増強効果が得られる。このような Cavity を 1 次元プラズモニック結晶内に作製し、その性質を系統的に調べた¹⁸⁾ (図 11 (a)). 周期 600 nm, テラス幅 150 nm, テラス高さ 100 nm のプラズモニック結晶で挟んだ Cavity からは Γ 点のバンドギャップ内に Cavity モードによる放射が現れるのが角度分解スペクトルパターンから観察される。Cavity の幅を大きくしていくと、図 11 (b) に見られるように Cavity による放射パターンは表面垂直方向 ($\theta=0^\circ$) に集中したり、傾いた方向に分裂したりするのを繰り返す。これは図 11 (c) に示すように Cavity 内に異なる対称性の SPP 定在波が順次に形成されるからである。

欠陥の溝幅を増加していくと Cavity モードのエネルギーは下がっていく。Cavity 幅 L として欠陥の両側のテラスの中心間の距離をとり、 L に対して Cavity モードのエネルギーをプロットした結果を図 11 (d) に示す。Cavity 内に定在波が形成される条件は

$$k_p L + \Phi = n\pi \quad (13)$$

と書ける。ここで、 Φ は Cavity の端で SPP が反射されるとき位相シフトを表し、整数 n はモードの次数を表す。バンド端のエネルギーで Cavity モードの定在波はプラズモニック結晶中の定在波と連続的に繋がると考えると、今回用いた

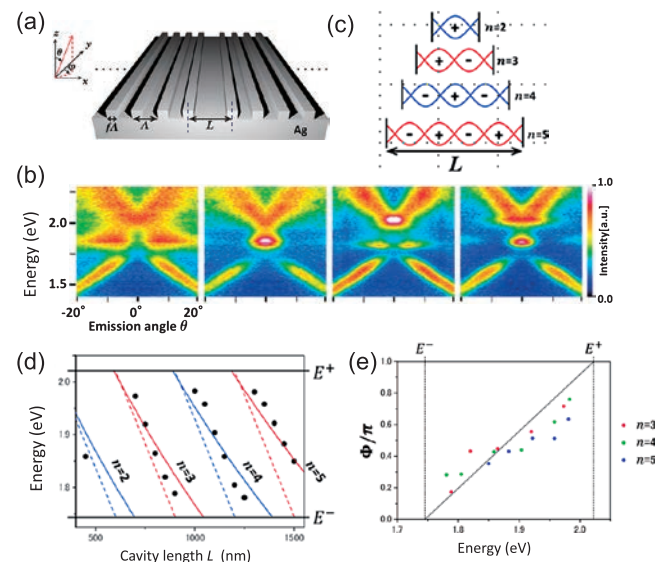


図 11 1 次元プラズモニック結晶内の Cavity (a) 模式図, (b) ARS パターン ($L=450, 800, 1200, 1500$ nm), (c) n 次の Cavity モード定在波, (d) Cavity モードエネルギー vs. Cavity 幅, (e) SPP 反射の位相シフト vs. Cavity エネルギー。

$D/P=1/4$ のプラズモニック結晶では高い方のバンド端エネルギー (E^+) で反対称モードになるから $\Phi=\pi$ であり, 低い方のバンド端エネルギー (E^-) では対称モードになるから $\Phi=0$ になると予想される. L がプラズモニック結晶の半周期の整数倍になると高い方のバンド端エネルギー位置にプラズモニック結晶中の反対称モードとつながる Cavity モードが現れる. n が偶数の場合は対称モードとなり, 奇数の場合は反対称モードとなる (図 11 (c)).

(13) 式に現れる SPP の波数 k_p は, Cavity 幅を変えモードのエネルギーが変化するときどうなるかを見るため, Γ 点の放射の BSS 像から定在波の波長を測定したところ, 平面上を伝播する SPP の分散関係 ((1) 式) に従って変化することを見出した¹⁷⁾. そこで, 各モードに対して (13) 式から位相シフトを計算しエネルギーに対してプロットした結果を図 11 (e) に示す. バンドギャップ内を 0 から π までエネルギーに比例して変化する直線 (図中の実線) に沿って Φ が変化しているが, ギャップの中心付近ではその傾きが小さくなる傾向がみられる. ギャップの中心に Cavity モードのエネルギーを設定したい場合には, $\Phi=\pi/2$ として (13) 式から L を決めればよい.

6. まとめと今後の展望

プラズモニクスの最近の技術的進展は著しい. 一方で, プラズモニック結晶のバンド構造などの基本的性質は十分に明らかにされないままに应用を進めている観もある. 今回, 矩形断面をもつ周期構造のプラズモニック結晶とその内部の欠陥 (Cavity) の性質を STEM-CL 法により調べた結果を中心に紹介した. この手法は SPP の分散関係を明らかにしながら特定の SPP モードの性質を高い空間分解能で調べることができる. また, 電子ビームが試料上の任意の位置に点光源として SPP を励起でき, 全てのエネルギーの SPP モードの振る舞いを一挙に調べることができる特徴をもつ. 最近では Cavity については 1 次元の場合でも欠陥部分を溝の代わりにテラスにするとモードの対称性が変わること, D/P の異なるプラズモニック結晶で挟むとモードの Q 値が変化することなども分かってきた. 2 次元プラズモニック結晶中の Cavity や層状の構造を取り入れた場合の Cavity など, さまざまなバリエーションが考えられる. その他にも, 微粒子や微粒子系の局在表面プラズモンによる表面増強ラマン散乱のような現象や光学領域のナノアンテナの特性を評価することなどに

も適用できる. また, これまで CL 法が扱ってきた半導体ナノ構造をもつ発光物質との相互作用なども LED 増強効果と関連して興味深いテーマである. STEM-CL 法はプラズモニック材料の性質とその機能を詳細に調べる上で光学測定など他の手法では得るのが困難な情報を容易に得ることができる. 応用研究への適用を含め今後の展開に期待したい.

謝 辞

本研究は東工大大学院の研究室に所属した多くの学生による成果をまとめたものである. プラズモニック構造の製作には文科省委託事業ナノテクノロジー・プラットフォームの支援を受けた. これらの方々に, ここで感謝致します.

文 献

- 1) Ritchie, R.H.: *Phys. Rev.*, **106**, 874 (1957)
- 2) Raether, H.: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer-Verlag (1988)
- 3) Ebbesen, T.W., Lezec, H.J., Chaemi, H.F., Thio, T. and Wolf, P.A.: *Nature*, **391**, 667–669 (1998)
- 4) Homola, J.: *Chem. Rev.*, **108**, 462–493 (2008)
- 5) Maier, S.A.: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer (2007)
- 6) Brongersma, M.L. and Kik, P.G. (eds.): *Surface Plasmon Nanophotonics*, Springer Series in Optical Sciences (2007)
- 7) 岡本隆之, 梶川浩太郎: プラズモニクス—基礎と応用, 講談社 (2010)
- 8) 梶川浩太郎, 岡本隆之, 高原淳一, 岡本晃一: アクティブ・プラズモニクス, コロナ社 (2013)
- 9) Heitmann, D.: *J. Phys. C.*, **10**, 397 (1977)
- 10) 鈴木崇之, 山本直紀: 日本結晶学会誌, **50**, 282–287 (2008)
- 11) 山本直紀, 鈴木喬博, 竹内健悟: 顕微鏡, **44**, 268–274 (2009)
- 12) Suzuki, T. and Yamamoto, N.: *Opt. Express*, **17**, 23664–23671 (2009)
- 13) Yamamoto, N.: *The Transmission Electron Microscope*, InTech, Ch.15, 1–24 (2012)
- 14) Barnes, W.L., Preist, T.W., Kitson, S.C. and Sambles, J.R.: *Phys. Rev. B*, **54**, 6227–6244 (1996)
- 15) García de Abajo, F.J. and Kociak, M.: *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 106804 (2008)
- 16) Watanabe, H., Honda, M. and Yamamoto, N.: *Opt. Express*, **22**, 5155–5165 (2014)
- 17) Takeuchi, K. and Yamamoto, N.: *Opt. Express*, **19**, 12365–12374 (2011)
- 18) Honda, M. and Yamamoto, N.: *Opt. Express*, **21**, 11973–11983 (2013)