

## 角度分解 STEM-CL 分光顕微法の原理と応用

## Angle-Resolved STEM-CL Spectromicroscopy: Principles and Applications

山本直紀<sup>a</sup>, 斉藤光<sup>a, b</sup>

Naoki Yamamoto and Hikaru Saito

<sup>a</sup>東京工業大学物質理工学院<sup>b</sup>九州大学大学院総合理工学研究院

**要旨** ビーム径 1 nm の高い空間分解能と角度分解機能を備えた走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 用カソードルミネッセンス (CL) システムの開発を行った。このシステムにより、放物面ミラーと位置制御可能なピンホールを組み合わせることで試料からの放射を角度分解して測定することができ、さらに放射強度およびスペクトルの定量的測定が可能となる。これにより角度分解測定に関連した、(1) 角度分解スペクトル (ARS) パターン、(2) ビーム走査スペクトル (BSS) 像、(3) フォトンマップの 3 つの測定が可能になった。STEM-CL システムを、プラズモニク構造における表面プラズモンポラリトン (SPP) の分散関係や定在波パターンを観察に適用した例を用いて、この手法の特徴について説明する。

**キーワード** : STEM-CL 分光法, 角度分解 CL, 表面プラズモン, プラズモニク結晶, 遷移放射

## 1. はじめに

カソードルミネッセンス (CL) 法の原理と応用についてはこれまで解説記事で紹介し<sup>1)</sup>, 最近でも本誌の講座欄に大野氏による記事が掲載されている<sup>2)</sup>. 著者らは、最近高い空間分解能を持つ走査型透過電子顕微鏡 (STEM) と組み合わせた角度分解機能をもつ STEM-CL 装置を開発し、金属ナノ構造における表面プラズモンの発光の研究に応用してきた。プラズモニクナノ構造への CL の応用についてはこれまでの本誌解説欄の紹介記事<sup>3-5)</sup> を参照されたい。ここでは角度分解機能をもつ STEM-CL 装置の光学系について説明し、CL の角度分解測定によってどのような情報が得られるのかを金属表面に周期構造をもつプラズモニク結晶を例にとりて説明する。

## 2. 角度分解 STEM-CL システムの光学系

カソードルミネッセンス検出システムは走査型透過電子顕微鏡 (JEM 2100F) を本体とし、光検出システムと組み合わせて構成される (図 1 (a)). 装置の構成についてはすでに前回の本誌解説欄<sup>5)</sup> で説明しているのので、そちらを参照して頂きたい。STEM 内の試料から放出された光は放物面ミラーによって集光され、反射されて平行光となる。この集光ミラーによって電子顕微鏡から鏡体外に導かれた光はレンズ 1 (L1) と偏光素子 (P) を通り X-Y ステージに置かれたマスクを照

射する (図 1 (b)). マスクに開いたピンホールを通過した光だけがレンズ 2 (L2) を通って EM-CCD (Andor DU970N) の前の分光器 (S) のスリットに入り分光スペクトルが記録される。X-Y ステージの後ろには 3 方向切換ミラーが設置されており、直進して EM-CCD 前の分光器に進む光の進行方向を、それと直角な 2 つの方向に変えることができる。1 方向には分光器 (M) (Jovan-Yvon H20) と光電子増倍管 (PMT: GaAs photo-cathode) が置かれており、もう 1 方向には受光面がファイバプレートと結合した CCD カメラ (浜松ホトニクス C9100) が置かれている。レンズ L1 は放物面ミラーの等倍像をマスク位置に作る。CCD カメラはレンズ 3 (L3)

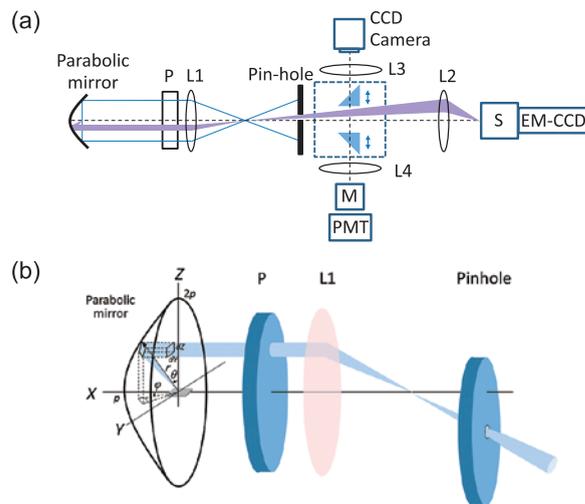


図 1 (a) STEM-CL システムにおける光学系. (b) 放物面ミラーを用いて集光した光の光路.

〒 226-8503 横浜市緑区長津田町 4259, J2-49  
TEL: 045-924-5674; FAX: 045-924-5674  
E-mail: yamamoto.n.ac@m.titech.ac.jp  
2016 年 5 月 16 日受付, 2016 年 6 月 8 日受理

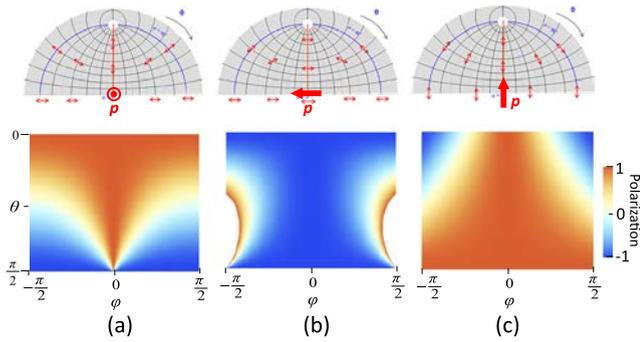


図2 放物面ミラーで反射された光の偏光特性関数 $P$ の角度分布。(a)–(c)は、双極子放射する光源を、双極子軸を(a) X軸、(b) Y軸、(c) Z軸に平行にして焦点位置に置いた場合。

によってマスク位置の像を CCD カメラの受光面上につくる。これによってミラーの像に対するマスクのピンホールの位置を直接確認することができ、角度分解測定のための X-Y ステージの初期設定を行うことができる。PMT は、レンズ 4 (L4) によって集めた光を分光器で波長選別し、単色フォトンマップを測定するのに用いる。ただし、単色フォトンマップは EM-CCD 検出器によっても得られるので、PMT はその高感度を生かして、主にパングロマティック CL 像を短時間に測定するのに用いられる。

### ① 放物面ミラーの偏光特性

放物面ミラーの焦点位置に置かれた光源から放射された光は、ミラーで反射されることにより偏光の性質が変わる。光源として振動する電気双極子を考えると、放射される光は電気双極子の方向と放射方向が作る放射面に常に平行な方向に直線偏光する。放物面ミラーの焦点位置に電気双極子を置いたとき、ミラー表面に入射する光の偏光方向は、図 2 の上段の図に赤い矢印で示すように電気双極子の方向によりさまざまに変化する。図 1 (b) のようにミラーに固定した XYZ 座標系に対し、偏光素子 P の偏光方向を Z 軸 (Y 軸) に平行に設定したときに通過した光の偏光を  $p$  偏光 ( $s$  偏光) と呼ぶ。測定される光の偏光特性を表す関数  $P$  を、 $p$  偏光と  $s$  偏光の測定強度を用い、

$$P(\theta, \varphi) = \frac{I_p(\theta, \varphi) - I_s(\theta, \varphi)}{I_p(\theta, \varphi) + I_s(\theta, \varphi)}$$

として定義する。

図 2 (a)–(c) は、電気双極子をそれぞれ X 軸、Y 軸および Z 軸に平行に置いたときのミラー面での入射光の偏光分布 (上段) と偏光特性関数  $P$  の放射角分布 (下段) を表す。電気双極子が X 軸に平行な場合 (図 2 (a))、ミラー面に入射する光の偏光方向はミラーでの反射面に常に平行になるため、反射された光は直線偏光のままであるが、電気双極子が Y 軸や Z 軸に平行な場合 (図 2 (b), (c)) には反射光は特別な放射角度を除き楕円偏光になる。

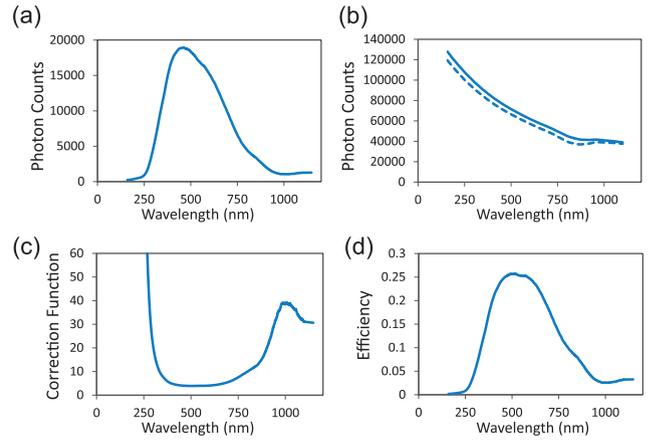


図3 (a) アルミニウム表面からの遷移放射のスペクトル (立体角  $\pi$  str), (b) 理論計算スペクトル, (c) 光学系のスペクトル補正関数, (d) 放射光の検出効率 (加速電圧 80 kV, ビーム電流 2 nA)。

### ② スペクトル補正

試料から放射される CL のスペクトルは、CCD 検出器で測定されるまでに通過するミラーやレンズの光学素子の影響を受ける。とくに分光器内の回折格子の反射効率と CCD の量子効率の影響が大きい。したがって、測定された CL スペクトルから放射された光の真のスペクトルを求めるには補正する必要があり、その変換を行う補正関数を作っておけば便利である。補正関数を求めるための標準光源として、電子線入射により発生するアルミニウム表面からの遷移放射を利用した<sup>6)</sup>。図 3 (a) に、加速電圧 80 kV, ビーム電流  $I_b = 2$  nA で偏光素子を外してアルミニウムの遷移放射を測定した無偏光強度  $I_{obs}(\lambda)$  を示す。これは、孔径の大きなピンホールを用い、アルミニウム表面から上の全空間 (立体角  $2\pi$ ) の半分放射される光の強度スペクトルである。

図 3 (b) には、同じ条件で遷移放射の理論式から計算したスペクトル  $I_{true}(\lambda)$  を示す。アルミニウムの誘電関数は Palik のデータ<sup>7)</sup> を利用した。図の破線は放物面ミラー反射後のスペクトルで、強度反射率は広い波長範囲にわたって 95% 程度である。補正関数  $T(\lambda)$  は、それらの比 ( $I_{true}(\lambda)/I_{obs}(\lambda)$ ) から求められ、その結果を図 3 (c) に示す。以後は、測定したスペクトルにこの補正関数を乗じて真のスペクトルに変換できる。光学系の検出効率  $\eta(\lambda)$  は  $T(\lambda)$  の逆数であり、波長 450–600 nm の範囲で 25% をもつ (図 3 (d))。

## 3. 角度分解 CL 測定法の原理

CL の角度分解測定では、主に次の 3 つの測定を行っている。この測定では、図 1 (a) の配置で電子ビームやピンホールの位置を制御しながら CCD 検出器でスペクトルを逐次測定する。検出する光の偏光については、 $p$  偏光、 $s$  偏光および無偏光になるように用途に合わせて偏光素子を設定する。

### ① 角度分解スペクトルパターン (ARS パターン)

電子ビームを固定または一定の領域を走査させておき、ピ

ンホール位置（放射方向）を変えて CL スペクトルを測定する。この結果を使い、ピンホール位置または放射角に対するスペクトル変化を 2 次元パターンとして表示したものを ARS パターンと呼ぶ。

### ② ビーム走査スペクトル像 (BSS 像)

ピンホール位置を固定し、電子ビームを試料上の直線に沿って走査させながら同時に CL スペクトルを記録する。ビーム位置に対するスペクトル変化を表示した 2 次元像を BSS 像と呼ぶ。

### ③ 角度分解単色 CL 像 (フォトンマップ)

ピンホール位置を固定し、試料上の領域を一定の微小間隔で電子ビームを 2 次的に走査させながら同時に CL スペクトルを記録する。ビーム位置毎のスペクトル情報を含む 3 次元データから任意のエネルギーにおける強度分布を取り出し 2 次元像として表示したものをフォトンマップと呼ぶ。

以下に、それぞれの測定についてプラズモニック結晶を用いた具体的な例を使って説明する。

#### 3.1 角度分解スペクトル (ARS) パターン

SPP は、金属と誘電体との界面に局在した電磁場を伴う表面電荷の波である。とくに銀はプラズマ周波数が光学領域にあり ( $\eta\omega_p = 3.78 \text{ eV}$ ) 誘電損失が光学領域で小さいため、他の金属に比べ SPP の伝播方向の減衰が遅いのでプラズモニック材料としてよく利用されている。銀表面上を伝播する SPP はプラズマ周波数に近づくと波数が急激に増加する特徴的な分散関係を持つ<sup>8)</sup>。SPP がプラズモニック結晶を介して光子に変換される時、波数ベクトルとエネルギーについて次の関係が満たされなければならない<sup>5,9)</sup>。

$$(i) \mathbf{k}_p - \mathbf{k}_l = \mathbf{G} \quad (ii) E_{SPP} = E_{ph}$$

ここで、 $\mathbf{k}_p$  は SPP の波数ベクトル、 $\mathbf{k}_l$  は放射される光の波数ベクトルの面内成分、および  $\mathbf{G}$  はプラズモニック結晶の逆格子ベクトルである。この関係によりプラズモニック結晶上の SPP の分散関係は、平坦な表面の分散曲線を逆格子ベクトルだけずらして重ねた曲線で近似される。図 4 (a) は、そのようにして描いた周期 600 nm の 1 次元プラズモニック結晶の SPP の分散関係を表している。ただし、実際には分散曲線が交差するところではバンドギャップが開く<sup>5,10,11)</sup>。

レンズ 1 によって放物面ミラーの像がマスク位置に結像されるので、X-Y ステージによりピンホールをミラーの座標の Y-Z 面内の任意の位置に対応させて設定できる。ピンホールを  $Y = 0$  の位置で垂直方向 (Z 方向) に移動させると、その軌跡は図 4 (b) の赤線となる。赤線上の Z 位置は、図 5 (a) の  $\varphi = 0^\circ$  における極角  $\theta$  と関係づけられる<sup>9,10)</sup>。したがって、 $p$  偏光に設定しピンホールを移動させながら記録した CL スペクトルから、Z 位置および極角  $\theta$  に対するスペクトル変化を表す ARS パターンが得られる (図 4 (c))。さらに、試料から放射する光の放射角度  $\theta$  と波数ベクトルの表面平行成分  $k_x$  との間には図 5 (a) から

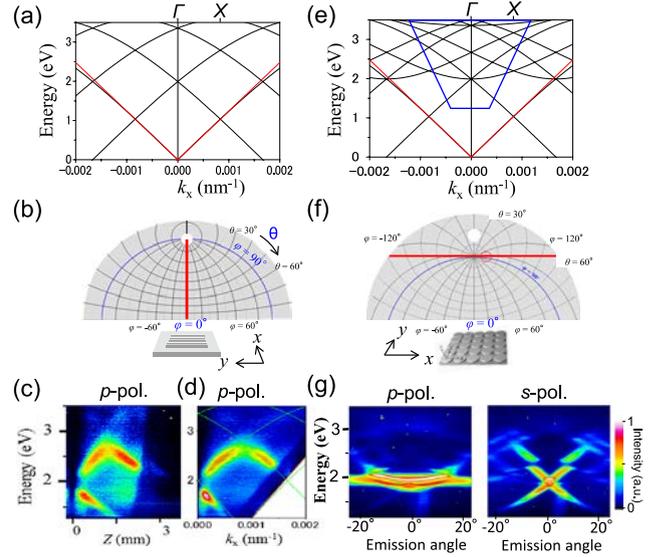


図 4 (a) 1 次元プラズモニック結晶の SPP 分散関係、(b) 放物面ミラーに対する試料設定 (赤線はピンホールの走査線)。(c)  $p$  偏光を用いた ARS パターンと (d) 分散パターン。(e) 正格子 2 次元プラズモニック結晶の SPP 分散曲線。(f) 放物面ミラーに対する試料設定 (赤線はピンホールの走査線)。(g)  $p$  偏光と  $s$  偏光を用いた ARS パターン。ARS パターンは (e) の青い枠内の分散を表す。

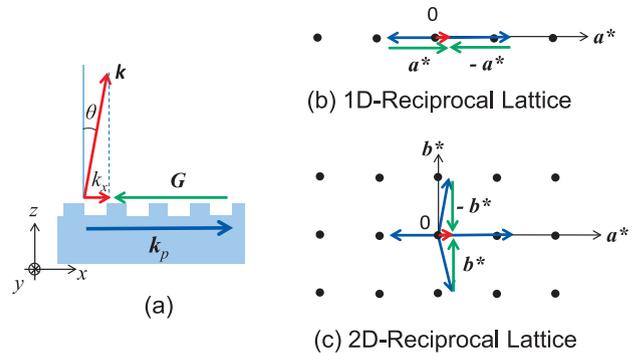


図 5 (a) プラズモニック結晶による SPP-光変換における波数ベクトルの関係。(b) 1 次元および (c) 2 次元プラズモニック結晶の逆格子と SPP-光変換における波数ベクトルの関係。青い矢印は SPP、赤い矢印は光子の波数ベクトルを表す。

$$|k_x| = |k| \sin \theta = \frac{E_{ph}}{\eta c} \sin \theta$$

の関係があることを用いて、図 4 (d) のように横軸を  $k_x$  に変えると分散関係を表す分散パターンに変換することができる。ここで、 $E_{ph}$  は光子のエネルギーである。これは図 4 (a) に示した  $x$  方向に伝播する SPP のバンド分散 (緑線) をよく再現している。ここで、角度分解スペクトル像  $I(\theta, E)$  を分散パターン  $I(k_x, E)$  に変換する場合、 $\theta$  と  $k_x$  の間の関係を考慮した補正因子を乗じる必要がある。この因子は、

$$I(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = I(k_x, k_y) dk_x dk_y,$$

$$k_x = k \sin \theta \cos \varphi, k_y = k \sin \theta \sin \varphi$$

の関係を用いて,

$$I(k_x) = I(\theta) \frac{1}{k^2 \cos \theta}$$

と表される<sup>9)</sup>.

図 5 (a), (b) に示すように, 1次元プラズモニック結晶の場合  $\mathbf{G}$  は  $x$  方向を向いているので,  $\mathbf{k}_y$  を  $x$  方向に指定すると  $\mathbf{k}_p$  も  $x$  方向に平行になり, その結果  $x$  方向に伝播する SPP だけからの寄与を選択的に取り出すことになる. SPP は伝播方向と表面垂直方向が作る面内に電場ベクトルがある TM 波であり, 変換された光もこの放射面に平行な方向に偏光しているので  $p$  偏光でのみ観測される<sup>10)</sup>.

図 4 (e) – (g) は, 正方格子状に円柱が配列した 2次元プラズモニック結晶に対する図 4 (a) – (d) と同様の図を表す. この場合, 逆格子が 2次元的な正方格子になるので, 対応する分散曲線の数も増える (図 4 (e)). 図 4 (c) の測定では試料の表面垂直方向に電子線の通るミラーの穴があるため, 逆格子空間の  $\Gamma$  点 ( $k_x = 0$ ) に相当する付近の分散パターンが失われてしまう.  $\Gamma$  点付近の ARS パターンを測定するため, 試料の表面垂直方向 ( $z$  方向) を電子ビームの入射方向から放物面ミラーの軸 (図 1 (b) の  $X$  軸) 方向に傾ける. 試料表面垂直方向を基準軸とした極角  $\theta$  と方位角  $\phi$  は図 4 (f) のようになる. 図の赤線で示すように, 極点を通る水平線に沿ってピンホールを動かしたとき, ピンホール位置に対応する放射角は,  $\theta$  が小さい範囲では近似的に  $\phi$  一定 ( $\phi = 90^\circ$ ) で  $\theta$  のみが増加すると見なせる. このようにして, 水平方向にマスクを移動させながら測定したスペクトルから ARS パターン (図 4 (g)) が得られ,  $\Gamma$  点を含む逆空間の  $\Gamma$ - $X$  方向の近似的な分散パターン (図 4 (e) の青線の枠内) を得ることができる<sup>12,13)</sup>.

図 4 (g) の 2つのパターンは, 左が  $p$  偏光, 右が  $s$  偏光で測定した ARS パターンである. 2 eV の  $\Gamma$  点付近の分散パターンには図 5 (c) に示す 4つの逆格子ベクトル ( $\pm \mathbf{a}^*$ ,  $\pm \mathbf{b}^*$ ) が関係した SPP-光変換が寄与している. 図 4 (f) では試料の  $x$  軸を放物面ミラーの軸 ( $X$  軸) に垂直にとっているため,  $s$  偏光の ARS パターンには図 5 (b) と同じ関係を満たす  $x$  方向に伝播する SPP の分散パターンだけが現れる. 一方,  $\mathbf{G} = \pm \mathbf{b}^*$  が関与した光変換を起こす SPP は, 図 5 (c) に示すように  $\Gamma$  点付近では  $y$  軸にほぼ平行に伝播する 2つの SPP であり,  $p$  偏光の ARS パターンにはこの SPP の分散パターンだけが現れる (図 4 (g) 右図). この 2つの SPP は,  $x$  軸方向には波数  $k_x$  で平面波的に伝播するが,  $y$  軸方向には円柱の列の中心で大きな振幅を持つモードと列の間で大きな振幅を持つモードに分かれ, 2つのモードはエネルギーが異なるため,  $\Gamma$  点付近ではほぼ水平な分散線は 2本に分裂している (図 4 (g) 左図). このように, 同じピンホール走査によって測定した ARS パターンでも, 偏光方向を選ぶことで異なる SPP モードの分散パターンを区別して表示することができる<sup>12,13)</sup>.

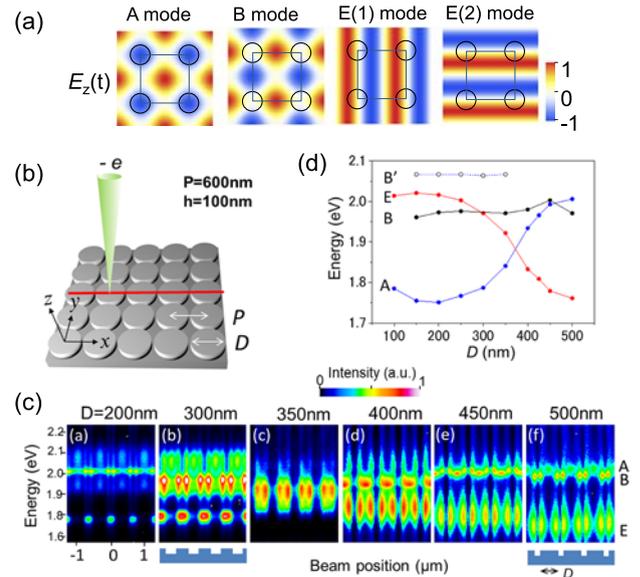


図 6 (a) 正方格子プラズモニック結晶の  $\Gamma$  点における 4つの SPP 固有モードの電場分布. (b) 電子ビームの走査線と (c) 走査線に沿って測定した BSS 像. (d) BSS 像から求めた円柱直径に対する固有エネルギーの変化<sup>13)</sup>.

### 3.2 ビーム走査スペクトル (BSS) 像

周期 600 nm の正方格子状に円柱が配列した 2次元プラズモニック結晶の SPP のバンド構造 (図 4 (e)) では,  $\Gamma$  点の低いエネルギー (2 eV) のところで 4つのバンドが交差し 4つの固有モードが生じる. 群論から求めた 4つの固有モードの SPP 定在波パターンを図 6 (a) に示す<sup>12,13)</sup>. 図の色コントラストは, 振動する表面電荷を表しており, これは SPP 電場の表面垂直方向成分を表すと考えて良い. E モードはエネルギー的に 2重縮退している. 電子ビームを図 6 (b) の赤線に沿って走査しながら記録した CL スペクトルを, ビーム位置に対して並べると, 図 6 (c) に示す BSS 像が得られる. 測定では図 4 (f) の配置で, 径 0.5 mm のピンホールを  $\Gamma$  点に対応する位置に固定している. 1回の走査での測定点は 100 で, 各点でのスペクトル測定時間は 5 sec である. 図 6 (c) は, 円柱の直径をいくつか変えたときの結果を示す. 各 BSS 像では, 3つの異なるエネルギー位置に周期的に特徴的な強度変化が現れている. 図 6 (a) の SPP 電場の強度分布と比較することにより, それぞれのエネルギー位置のモードを決定できる. 図 6 (c) の結果から求めた各モードの固有エネルギーの直径依存性を図 6 (d) に示した.

### 3.3 フォトンマップ

直径 500 nm の円柱が周期 600 nm で正方格子状に配列した 2次元プラズモニック結晶のフォトンマップを図 7 に示す. BSS 像の場合と同じく, 図 4 (f) の配置で径 0.5 mm のピンホールを  $\Gamma$  点に対応する位置に固定して測定した. 各マップの測定点は  $200 \times 200$  で, 各点の測定時間は 1 sec である. 図 7 (a) は, 無偏光の光を用いて測定した結果であり, 図 7 (b) の群論から求めた電場強度パターンとよく一致し

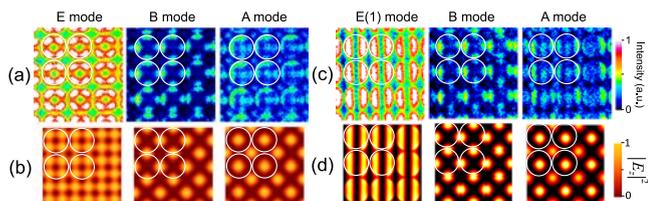


図7 (a) 正方格子プラズモニック結晶における SPP 定在波を表す無偏光フォトンマップ. E モード (1.76 eV), B モード (1.97 eV), A モード (2.01 eV) (b) 群論から計算した電場強度分布. (c) (a) と同じ条件で水平方向の偏光を用いて測定した偏光フォトンマップ. (d) FDTD 法による電場強度の計算結果<sup>13)</sup>.

ている. 図7 (c) は, 水平方向に偏光した光を用いて測定した結果である. A モードと B モードのパターンは図7 (a) と変わらないが, E モードのパターンは図7 (a) の4回対称パターンから2回対称パターンに大きく変化している. 図6(a)の電場パターンから明らかのように, これはE(1)モードの電場強度分布に対応している. 図7 (d) はFDTD法による計算結果であり, E モードに関しては水平方向に偏光した入射光により励起された電場強度分布とよく一致している. このように, 縮退したモードでも, 偏光方向を選ぶことで異なるモードを分離して可視化できることが分かる.

CL フォトンマップが何故 SPP 定在波パターンを表すのか, これまでも理論と実験からその機構が議論されてきた<sup>14,15)</sup>. 入射電子は, 自身が作る電場により金属表面に誘導電荷を誘起し, その誘導電荷の作る誘導電場によりクーロン力を受けながら運動する. 誘導電場は, 電子の運動方向の電場成分を介して電子に仕事をするので, そのエネルギー損失は電子エネルギー損失分光 (EELS) スペクトルに現れる. 逆にそのエネルギーが, プラズモニック結晶の場合には SPP モードの励起に使われる. 一つの SPP モードに着目すれば, モードの励起強度は試料表面上の電子ビーム位置  $(X, Y)$  に依存し, ここで扱った平坦な表面をもつプラズモニック結晶のように電子の入射方向 ( $z$  方向) の SPP 電場成分が表面内で近似的に一樣と見なせる場合には, その励起の大きさは  $|E_z(X, Y)|^2$  に比例すると考えられる<sup>13)</sup>. 電子の入射位置で励起された SPP は周囲に伝播して光に変換されるため, その過程で放射される光強度は電子ビーム位置にほとんど依存しない. したがって, CL のフォトンマップは, EELS と同様に励起強度分布, すなわち  $|E_z(X, Y)|^2$  の空間分布を表すことになる. ただし, 円柱のエッジ付近では電場が複雑に変化しており, さらに円柱に局在したプラズモンモードによる放射の寄与のため, 円柱のエッジに沿っては付加的なコントラストが現れる.

#### 4. プラズモニック結晶ヘテロ構造への応用

これまで説明してきた角度分解 CL 測定法を応用した例としてプラズモニック結晶ヘテロ構造の分析結果を紹介する<sup>16)</sup>. プラズモニック結晶ヘテロ構造とは円柱の直径が異なる2種類のプラズモニック結晶から成る構造であり, 分析し

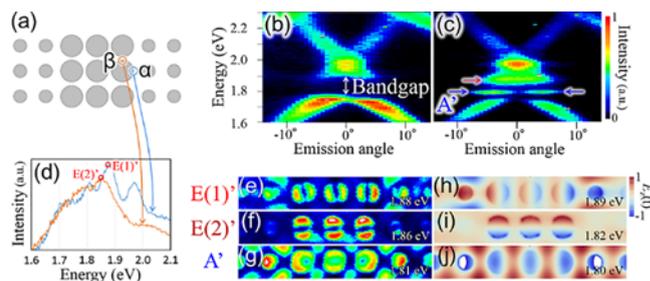


図8 (a) 実験に用いたプラズモニック結晶ヘテロ構造の模式図. (b) (a) に示す位置  $\alpha$  と  $\beta$  に電子線を照射して得たスペクトル. (c) 水平偏光を用いて結晶領域 (円柱直径 250 nm) から取得した ARS パターン. (d) (c) と同じ条件でヘテロ構造領域から取得した ARS パターン. (e)–(g) E(1)' モード (1.88 eV, 水平偏光), E(2)' モード (1.86 eV, 縦偏光), A' モード (1.81 eV, 偏光子なし) のフォトンマップ. (h)–(j) FDTD 法による電場分布の計算結果<sup>16)</sup>.

たものは図8 (a) に示す直径 400 nm の3列の円柱配列が直径 250 nm の母結晶に挟まれたダブルヘテロ構造である. 図6 (d) の固有エネルギーの円柱直径依存性データが示すように, A モードと E モードの固有エネルギーは円柱の直径に依存して大きく変化し, その高低関係は直径 250 nm と 400 nm の場合で逆転する. その結果, A モードと E モードに似た電場分布をもつヘテロ構造特有のモード (A' モード及び E' モードと呼ぶ) がヘテロ構造付近に形成され, そのエネルギー準位が, 母結晶のバンドギャップ内に現れる. このことは ARS パターンから確認できる. 母結晶から取得した ARS パターン (図8 (b)) からは  $\Gamma$  点のバンドギャップがおよそ 1.8 eV から 1.9 eV にかけて開いていることがわかる. 図8 (c) のヘテロ構造から取得した ARS パターンでは, そのバンドギャップ内に少なくとも二つの新しいエネルギー準位が確認できる. 円柱のテラス面内の双極子モーメントを持たない A モードは表面垂直方向の発光が弱い. この特徴が現れている低エネルギー側のエネルギー準位 (1.81 eV) が A' モードであると同定できる. 高エネルギー側のエネルギー幅の広い準位が E' モードであるが, 縮退しているかどうかを議論するには偏光を使ったフォトンマップ測定が必要である.

図8 (d) は, 図8 (a) に示す  $\alpha$  及び  $\beta$  の位置に電子線を照射して取得したスペクトルである. いずれにも E' モードのピークが観測されているが, ピーク位置がわずかにずれており, 二重縮退が解けていることがわかる. 2つの E' モード (E(1)' 及び E(2)' モードと呼ぶ) と A' モードのフォトンマップを図8 (e)–(g) に示す. 図8 (e), (f) のフォトンマップはそれぞれ水平および縦偏光を用いて取得しており, 明確なパターンの違いを示している (偏光子を用いない場合にはパターンの差が減少する). これらのフォトンマップは, 図8 (h)–(j) に示す FDTD 法による電場分布計算結果とよく整合している. E(1)' モード及び E(2)' モードは互いに直交する双極子モーメントを有しており, 偏光分析により明確に区別することができる.

## 5. おわりに

ここで紹介した STEM-CL 装置では、1 nA オーダーのビーム電流で 1 nm のビーム径をもつ電子ビームを用い、偏光解析および角度分解測定が可能となった。高感度 CCD を用いて電子ビームやピンホールの走査に合わせてスペクトルを記録することにより、角度分解測定に関連して (1) ARS パターン、(2) BSS 像、(3) フォトンマップの 3 つの測定ができる。応用例として、正方格子プラズモニック結晶の結果を紹介したが、その他に六方格子プラズモニック結晶<sup>17)</sup> やプラズモニック結晶を用いて形成した cavity<sup>18)</sup>、特徴的な分散をもつ Smith-Purcell 放射<sup>19)</sup> の研究にも用いている。STEM-CL 法は、半導体ナノ構造やプラズモニック構造など、その発光が特異な偏光特性あるいは放射角分布を生じる物質の光学的性質を高い空間分解能で調べるのに適している。

## 謝 辞

装置開発では文部科学省科研費 (No. 19101004) の支援を受けました。研究成果は東京工業大学理工学研究科山本研の多くの大学院生の協力によるもので、ここに感謝致します。

- 1) 関口隆史, 山本直紀: 電子顕微鏡, **33**, 186–190 (1998)
- 2) 大野 裕: 顕微鏡, **50**, 185–190 (2015)
- 3) 山本直紀, 鈴木喬博, 塩川未久: 顕微鏡, **41**, 138–141 (2006)
- 4) 山本直紀, 鈴木喬博, 竹内健悟: 顕微鏡, **44**, 268–274 (2009)
- 5) 山本直紀, 本田昌寛, 渡辺裕朗: 顕微鏡, **49**, 32–39 (2014)
- 6) Yamamoto, N., Araya, K., Toda, A. and Sugiyama, H.: *Surf. Interface Anal.*, **31**, 79–86 (2001)
- 7) Palik, E.D.: *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic (1985)
- 8) Raether, H.: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer-Verlag (1988)
- 9) Yamamoto, N.: in Khan M (Ed.), *The Transmission Electron Microscope*, Ch. 15, 1–24 (2012)
- 10) Suzuki, T. and Yamamoto, N.: *Opt. Express*, **17**, 23664–23671 (2009)
- 11) Watanabe, H., Honda, M. and Yamamoto, N.: *Opt. Express*, **22**, 5155–5165 (2014)
- 12) Takeuchi, K. and Yamamoto, N.: *Opt. Express*, **19**, 12365–12374 (2011)
- 13) Yamamoto, N. and Saito, H.: *Opt. Express*, **22**, 29761–29777 (2014)
- 14) García de Abajo, F.J. and Kociak, M.: *Phy. Rev. Lett.*, **100**, 106804 (2008)
- 15) Kociak, M. and Stéphan, O.: *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 3865–3883 (2014)
- 16) Saito, H., Mizuma, M. and Yamamoto, N.: *Nano Lett.*, **15**, 6789–6793 (2015)
- 17) Saito, H. and Yamamoto, N.: *Opt. Express*, **23**(3), 2524–2540 (2015)
- 18) Saito, H. and Yamamoto, N.: *Nano Lett.*, **15**, 5764–5769 (2015)
- 19) Yamamoto, N., García de Abajo, F.J. and Myroshnychenko, V.: *Phys. Rev. B*, **91**, 125144 (2015)