

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2007～2011

課題番号：19101004

研究課題名（和文） 低加速ナノプローブで電子励起したナノ構造からの放射光角度分解分光観察

研究課題名（英文） Angle Resolved Spectroscopic Observation of Electron Beam induced Radiation from Nano-Structures excited by Low-Energy Electron Nano-probe

研究代表者

高柳 邦夫（TAKAYANAGI KUNIO）

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80016162

研究成果の概要（和文）：低加速電子プローブで物質を照射して、ナノメートル領域からの放射光の角度分解スペクトルを検出できるカソードルミネッセンス観察装置を開発した。走査型透過電子顕微鏡に新規開発の放物面型反射ミラーと照射系収差補正装置を組み込んで、80kV加速のサブ-ナノプローブを得た。金属ナノ粒子のプラズモン励起発光にギャッププラズモンからの放射が見出され、プラズモニック結晶の表面プラズモンポラリトン発光に特徴的な分散関係が見出された。

研究成果の概要（英文）：Cathodoluminescence detection system has been developed, which enables us to measure the angle-resolved spectrum of emitted light from nano-scale area, when a material is illuminated by an electron probe accelerated by a low voltage. Size of the electron probe reached to sub-nanometer scale at 80 kV by using a scanning transmission electron microscope equipped with a spherical aberration corrector and a newly produced parabolic mirror. Light emission from a gap plasmon antenna formed between a silver nanoparticle and silver surface was observed, and a characteristic dispersion relation of surface plasmon polariton in 1D- and 2D-plasmonic crystals was found in angle-resolved spectral images.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	16,200,000	4,860,000	21,060,000
2008年度	43,600,000	13,080,000	56,680,000
2009年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2010年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2011年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
総計	80,900,000	24,270,000	105,170,000

研究分野：複合領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ構造科学

キーワード：収差補正、電子顕微鏡、ナノプローブ、ルミネッセンス、表面プラズモン

## 1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーを支える物質材料は、半導体、絶縁体、金属と単純な分類ができないハイブリッド性を有する。カーボンナノチ

ューブで知られるようにカイラリティに依存して半導体—金属変化をしたり、半導体シリコンから金属シリコンを作製したり、金属元素でつくられるナノワイヤーが絶縁体転

移をする。それらの多くは、固体物質をナノメートルスケールにしたときの量子効果に基づいている。こうしたナノメートルスケールの量子物質であるシート、ワイヤー、ドットを周期的に配列させて、フォトニック結晶やレーザー発光材料素子、プラズモニック素子などの実用ナノテク素材の開発が、近年著しい。それらの素材の物理的背景は、入射光や電子線によって、ナノ物質と周期構造が作り出す特殊な固体バンドに依存して固体内電子励起が起り、再度光に変換されて出射する。この過程での固体内励起現象の研究が、実用ナノテク素材の重要な課題となっている。同時に、ナノスケールの構造体が周期的に集まった集合素材について、光過程と電子過程を研究する研究手法の開発が必要とされている。

#### (1) 直接観察法と分解能

ナノ構造の実空間観察手法として光学顕微鏡を使った暗視野法があるが、回折限界のため分解能は光の波長程度までが限界である。近接場光学顕微鏡やフォトン STM は表面に局在したエバネッセント場を利用することで分解能を数 10nm まで向上させたが、実用上高い分解能で同時に角度分解測定を行うことができない。

#### (2) 走査型透過電子顕微鏡(STEM)と組み合わせたカソードルミネッセンス(CL)法

STEM と組み合わせた CL 法は高い空間分解能をもつ実験手法であり、放射光の角度分解測定の可能性を示す実験もわれわれのグループにより始められていた。研究しているグループは、国内外でも数少ないが、走査電子顕微鏡 (SEM) と組み合わせた装置は広く普及しており、イギリスやオランダのグループがプラズモニック材料への応用を始めていた。

#### (3) 角度分解実験による分散関係の導出

光を用いた散乱実験により広い領域からの分散パターンを得ることは行われていた。しかし、微粒子やナノ構造内の Cavity などナノメートルオーダーの局所領域からの光に対して角度分散を調べる方法は全く無かった。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究では、ナノスケールの半導体発光材料やプラズモニック結晶を電子線励起して、試料から放射する光の観測を行い、光と電子の相互作用の基本となるエネルギーと運動量ベクトルの保存を追跡する。収差補正装置を用いて電子顕微鏡の空間分解能を低下させることなく、試料周りに大きな試料周辺空間を作り、そこに放射光を取り出す放物面ミラーを置く。電子ビームの照射領域から放射する光の方向を分解しながら、放射スペクトルや発光分布の観測を行える放射光検出分光シ

ステムを開発する。

(2) この装置を用いて、ナノスケール物質の CL 角度分解研究法の新たな方法を提案する。ナノ領域からの発光現象、表面プラズモンと光との変換過程などについて、エネルギーと運動量の関係 (分散関係) を明らかにして、ナノ構造物質 (半導体、金属、ハイブリッド) での電子-光-表面プラズモンが相互に関わる現象を研究する。

## 3. 研究の方法

### (1) 実験装置の開発

①カソードルミネッセンス用ナノプローブを実現する収差補正走査型透過電子顕微鏡 (Aberration Corrected STEM: AbC-STEM) の開発

電界放射銃 (FEG) と収差補正装置を搭載した高分解能走査型透過電子顕微鏡

(JEM2100F) を本体として、試料ステージの改造を行う。高さ 8mm の放物面ミラーを挿入可能な空間を作るためにワイドギャップポールピースを使用し、ミラーホルダーによるミラーの挿入と引き出しができるようにステージを改造する。

②カソードルミネッセンス用角度分解]分光測定のための光学系の開発

電子励起された放射光を高効率で検出し、放射方向に分割した光の角度分解測定が可能な分光システムにより角度分解 CL (Angle-Resolved CL: AR-CL) が可能となる光学系の新規製作を行う。

### (2) 新規 CL システムの応用

電子線の入射位置からの放射光の角度分布および放射を起こす表面プラズモンなどの分散関係を明らかにすることが重要な意味を持つ以下のテーマについて本実験システムを応用した。

①表面プラズモンの光変換機構

- ・金属微粒子の局在表面プラズモン
- ・金属表面ステップによる表面プラズモンポラリトン散乱
- ・プラズモニック結晶上の表面プラズモンポラリトン
- ・プラズモニック結晶内の Cavity

②表面プラズモンと半導体のエキシトンとの相互作用

## 4. 研究成果

### (1) AbC-STEM の開発

電界放射型電子銃 (FEG) を搭載した透過型電子顕微鏡 (JEM2100F) を使用できるとなり、これを主要装置として光検出のための改造を行った。この装置に本研究室で以前から開発してきた収差補正装置を組み込んだ。試料周囲に広い作業空間を作るために、ギャップ幅 9mm のポールピースに変え試料

ステージの改造を行った。この改造により、高さ 8mm の放物面ミラーをポールピースギャップ内に挿入可能になった。加速電圧 80kV で STEM 像では 0.2nm 程度の分解能、SEM と BSI 像では 1nm 以下の分解能を実現した。これは FEG と収差補正装置の併用により達成できた成果であり、9mm のワイドギャップポールピースで 0.2nm の空間分解能は世界でも最高レベルにある。発光測定に必要な 1nA のビーム電流においても、1nm もプローブ径を実現できた。

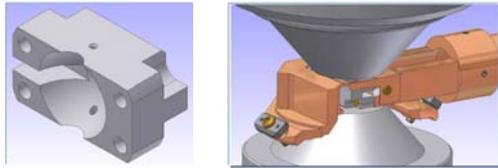


図 1. 放物面ミラーとポールピースに挿入時のミラーホルダー

## (2) AR-CL の新規開発

角度分解-CL システムは、大型の放物面ミラーを試料位置に置き、ナノ電子プローブで励起された場所から出射する光をミラーで反射させ、平行光束にしたあと、強度計測や分光を行う。角度分解は、CCD 検出器の前に小さな孔のマスクを置き位置制御して行う方式を採用し、良好に機能することを確認した (図 2)。

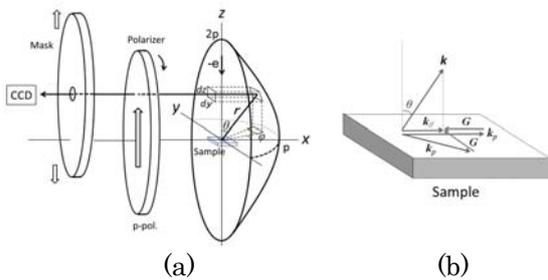


図 2 (a) 放物面ミラーの幾何と (b) 表面プラズモンポラリトン(SPP)と光子の波数ベクトルの関係

## (3) 金属ナノ粒子のプラズモン放射

新規開発した CL システムの空間分解能を確認するため、銀微粒子の局在表面プラズモンによる発光の観察を行った。旧システムでは電子ビーム径が 10nm であったため 50nm 以下の径をもつ微粒子に対して正確な測定ができなかった。図 3 に示すように新しい CL システムでは 10nm 程度の径の銀微粒子の STEM 像観察と同時に微粒子からの発光スペクトルを測定することができた。図 3 下段は微粒子を横切るようにビーム走査して測定した双極子モードの発光スペクトル像である。粒径が小さくなると遅延効果が弱くなり双極子モードの固有振動エネルギーは高エ

ネルギー側にシフトし非相対論的極限值に近づくのが見られる。

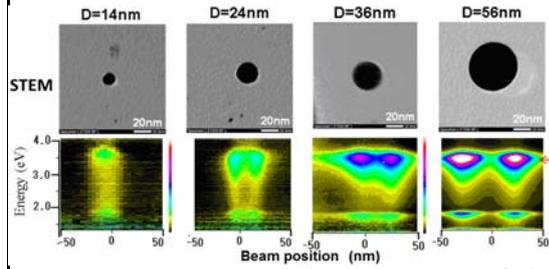


図 3 銀微粒子の STEM 像とそのビーム走査スペクトル像

## (4) 金属ナノ粒子の Gap プラズモン放射

銀基板の上にある銀微粒子からの発光に低エネルギー側に新たな発光ピークが現れるのを発見した。微粒子の中心に電子ビームを入射したとき放射強度は最大になる (図 4 (a))。この放射の角度分布を測定した結果を図 4 (b) に示す。図中の 1 と 2 は Mie モードによる発光で (c) の青線で示すように表面垂直方向に向いている。一方、3 で示す放射は (c) の赤線で示すように高角方向を向いており、p 偏光を示す。この結果は表面に平行な電気双極子の振動による放射の性質を表すことから、微粒子と表面の 1nm 程度の gap に形成された gap プラズモンによる放射であると結論した。

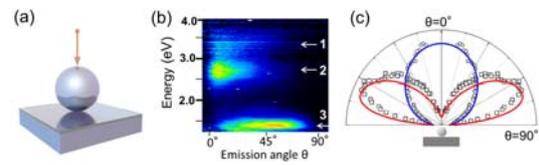


図 4 (a) 銀基板上的の銀微粒子、(b) 放射の角度分解スペクトル像、(c) 放射の角度分布

## (5) 金属表面ステップによる表面プラズモンポラリトン散乱を利用した分散関係の導出

平坦な銀表面を伝播する SPP は面内運動量の不整合のため光に変換できないが、表面ステップがあると一部が光に変換される。電子ビームで励起された SPP がステップで変換された光とビーム入射位置から放射される遷移放射とが干渉し、ビーム走査スペクトル像には干渉パターンが生じる。このパターンから各エネルギーにおける SPP の波数が求まり、SPP の分散関係を導くことができた (図 5)。

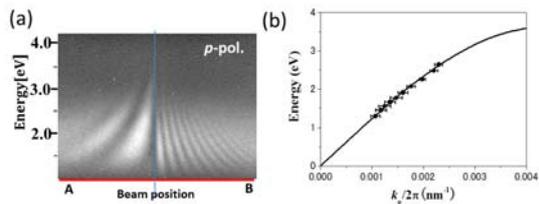


図5 (a)銀の表面ステップを横切るビーム走査スペクトル像と(b)SPPの分散関係

**(6) 1次元プラズモニック結晶上の表面プラズモンポラリトンの分散関係の観察**

プラズモニック結晶に電子ビームを照射すると、放射される光の出射方向とエネルギーにはプラズモニック結晶上のSPPの分散関係が反映されることを見出した。図5(a)は、断面が矩形のストライプ状構造が1次元方向に周期配列した構造のΓ点付近のSPP分散関係を示す角度分解スペクトル像である。テラス幅Dが周期Pの半分のときバンドギャップが閉じ、Dが1/4と3/4付近で最も開くのが見られる。(b)はビーム走査スペクトル像によりSPP定在波が可視化された像で、テラス幅Dの変化によりエネルギーの高いモードと低いモードの空間分布の対称性が反転するのが分かった。

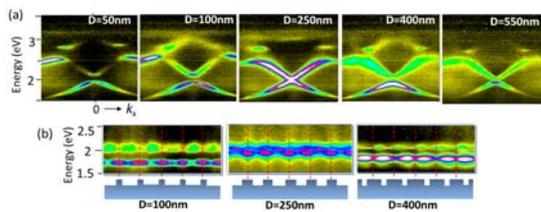


図5 (a)1次元プラズモニック結晶からの分散パターン。(b)Γ点のバンド端におけるSPP定在波。周期600nm、テラス幅D

**(7) 2次元プラズモニック結晶上の表面プラズモンポラリトンの分散関係の観察**

円形の穴および円柱を正方格子状に配列した2次元プラズモニック結晶からの角度分解スペクトル測定から、Γ-X方向([10]方向)とΓ-M方向([11]方向)のSPP分散関係が求められた(図6)。(c)p偏光と(d)s偏光とでSPP-光変換に明確な違いがあることが分かる。

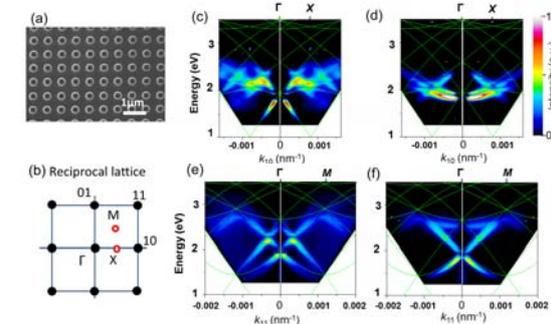


図6 2次元プラズモニック結晶の分散関係

**(8) SPP定在波の可視化**

プラズモニック結晶のバンド端におけるSPPの定在波をCL法により可視化するのに成功した。測定にはΓ点の方向の光だけ

をマスクで選択して、Γ点の発光ピークで2次元のフォトンマップを測定した(図7)。Γ点におけるSPP定在波にはA, B, Eの3つのモードがあることが群論から予想されており、パターンの対称性から高いエネルギーからA, B, Eのモード順であることが明らかにされた。

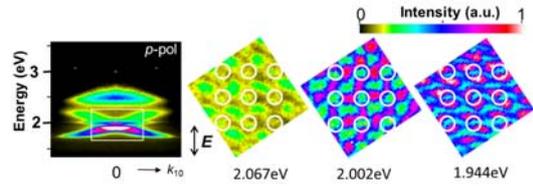


図7 Γ点におけるSPP定在波のフォトンマップ

**(9) プラズモニック結晶内のCavityの観察**

プラズモニック結晶内に線欠陥(幅の違う溝)を導入すると、そこに離散的なエネルギーをもつSPPの局在状態(Cavity状態)が形成される。数100nmの幅に局在したCavity状態の図8(a)分散関係の測定と(b)定在波の可視化を行うことができた。さらに、(c)水に沿った方向の分散関係も観察できた。

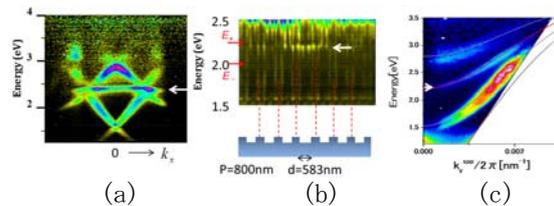


図8 (a)Cavityからの角度分解スペクトル、(b)Γ点の光によるビーム走査スペクトル像、(c)線状欠陥方向の分散パターン

**(10) 表面プラズモンと半導体のエキシトンとの相互作用**

金属微粒子の局在表面プラズモンと半導体中のエキシトンとの相互作用による共鳴的なルミネッセンス増強の機構を明らかにするため、ZnO ナノワイヤーと銀微粒子の接触した系を高分解能CL法で調べた。接触点において図10に示すようにZnOの発光が増強され発光エネルギーが低エネルギー側にシフトすることを明らかにした。

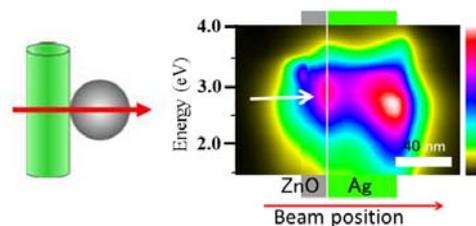


図10 ZnO ナノワイヤーと接触した銀微粒子のビーム走査スペクトル像

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 13 件)

1. K. Takeuchi and N. Yamamoto, Visualization of surface plasmon polariton waves in two-dimensional plasmonic crystal by cathodoluminescence, OPTICS EXPRESS、査読有、Vol. 19、2011、12365-12374
2. K. Takayanagi, S. Kim, S. Lee, Y. Oshima, T. Tanaka, Y. Tanishiro, H. Sawada, F. Hosokawa, T. Tomita, T. Kaneyama and Y. Kondo, Electron microscopy at a sub-50 pm resolution, Journal of Electron Microsc. 査読有、Vol. 60、2011、S239-S244
3. Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, Y. Kondo, S. Niitaka, H. Takagi, Y. Tanishiro, and K. Takayanagi, Direct Imaging of Lithium Atoms in  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  by a Spherical Aberration Corrected Electron Microscope, Journal of Electron Microscopy, 査読有、Vol. 59、2010、054702-1~054702-8
4. Y. Oshima, Y. Kurui and K. Takayanagi, One-by-One Introduction of Single Lattice Planes in a Bottlenecked Gold Contact during Stretching, Journal of Physical Society of Japan、査読有、Vol. 79、2010、054702-1~054702-8
5. S. Kim, Y. Oshima, H. Sawada, N. Hashikawa, K. Asayama, T. Kaneyama, Y. Kondo, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, A Dopant Cluster in a Highly Antimony Doped Silicon Crystal, Applied Physics Express、査読有、2010、Vol. 3、081301-1~081301-3
6. S. Kim, Y. Oshima, H. Sawada, T. Kaneyama, Y. Kondo, M. Takeguchi, Y. Nakayama, Y. Tanishiro, and K. Takayanagi, Quantitative Annular Dark Field STEM Image of Silicon Crystal using a Large Convergent Electron Probe with a 300-kV Cold Field Emission Gun, Journal of Electron Microscopy, 査読有、Vol. 60、2010、109~116
7. N. Yamamoto, S. Ohtani, F. J. Garcia de Abajo, Gap and Mie plasmons in individual silver nanospheres near a silver surface, Nano Letters、査読有、Vol. 11、2010、91-95
8. H. Imada, M. Ohta and N. Yamamoto, Atom-Resolved Luminescence of  $\text{Si}(111)-7 \times 7$  Induced by Scanning Tunneling Microscopy, Appl. Phys. Express、査読有、Vol. 3、2010、045701-3
9. T. Suzuki and N. Yamamoto, Cathodoluminescent Spectroscopic Imaging of Surface Plasmon Polaritons in a 1-Dimensional Plasmonic Crystal, Opt. Express、査読有、Vol. 17、2009、23664-23671
10. 山本直紀、鈴木喬博、竹内健悟、TEM-CL法による表面プラズモンの研究、Vol. 44、2009、268-274
11. N. Yamamoto and T. Suzuki, Conversion of Surface Plasmon Polaritons to Light by a Surface Step, Appl. Phys. Lett.、査読有、Vol. 93、2008、093114-3 p
12. R. Gomez-Medina, N. Yamamoto, M. Nakano and F. J. Garcia de Abajo, Mapping plasmons in nanoantennas via cathodoluminescence, New journal of Physics、査読有、Vol. 10、2008、15009-12 p
13. K. Ishikawa, N. Yamamoto, Kouta Tateno and yoshio Watanabe, Characterization of Individual Gallium Arsenide Nanowires by Cathodoluminescence Technique using Transmission Electron Microscope, Jpn. J. Appl. Phys.、査読有、Vol. 47、2008、6596-6600

[学会発表] (計 17 件)

1. K. Takayanagi, Nanostructures at Matrix/Interface/Surface11<sup>th</sup>ACSIN2011、3 Oct. 2011、St. Petersburg, Russia
2. S. Lee, Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, Y. Kondo, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, Surface/interface imaging by ABF-STEM method: Lithium ions in diffusion channel of LIB electrode materials, ISSS-6、14 Dec. 2011、Tokyo Japan
3. M. Wada, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, Z-contrast Imaging by Cs-corrected STEM, ISSS-6、12 Dec. 2011、Tokyo
4. M. Wada, Y. Tanishiro and K. Takayanagi,

- Z-contrast Imaging by Aberration-Corrected ADF-STEM, ALC' 11, 24 May 2011, Korea
5. 和田麻友香、谷城康眞、高柳邦夫、球面収差補正 STEM による Z コントラストイメージング、日本物理学会、第 67 回年次大会、2012 年 3 月 27 日、関西学院大学
  6. 山本直紀、江成めぐみ、高柳邦夫；高分解能カソードルミネッセンス装置の開発と応用、日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会（福岡国際会議場、2011 年 5 月 16 日- 18 日）
  7. Y. Oshima, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, S. Niitaka, H. Takagi, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, Visualization of Lithium Atoms in LiV2O4 by a Spherical Aberration Corrected Electron Microscope, Microscopy & Microanalysis 2010 Meeting, 4 August 2010, Portland U. S. A
  8. S. Lee, Y. Oshima, Lithium atom imaging by 50pm resolving ABF and ADF-STEM, 17th International Microscopy Congress, 20 September 2010, Rio de Janeiro Brazil
  9. Y. Oshima, H. Sawada, Y. Kondo, K. Takayanagi, Y. Tanishiro, Visualization of Lithium Atoms in LiV2O4 using a Spherical Aberration Corrected Electron Microscope, 17th International Microscopy Congress, 20 September 2010, Rio de Janeiro Brazil
  10. A. Takeshita, T. Tanaka, T. Kubota, H. Miyake, H. Sawada, Y. Kondo, Y. Oshima, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, Observation of defects in CuInSe2 by 300kV aberration corrected scanning transmission electron microscope, APS March Meeting 2011, 21 March 2011, Dallas USA
  11. S. Kim, Y. Oshima, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, An effect of probe current on ADF image intensity of Si crystal, APS March Meeting 2011, 24 March 2011, Dallas USA
  12. K. Takeuchi, N. Yamamoto, Cathodoluminescence Induced by Surface Plasmon Polaritons in 2-Dimensional Plasmonic Crystals, NSS6 Int. Workshop, 25 October 2010, Kobe, Japan
  13. 竹内健悟, 山本直紀, 2 次元プラズモニック結晶の表面プラズモンポラリトン、日本物理学会 2010 秋季大会、2010 年 9 月 23 日- 26 日、大阪府立大学
  14. 和泉原大翼, 山本直紀, 電子線励起発光顕微法による表面プラズモン導波路の特性評価、日本物理学会 2010 秋季大会、2010 年 9 月 23 日- 26 日、大阪府立大学
  15. N. Yamamoto, Light Emission of Surface Plasmon Excited by Fast Electrons, CLEO/Europe-EWEC2009, 14 June 2009, Munich, Germany
  16. 鈴木喬博, 山本直紀, 金属表面のナノ構造からのプラズモン発光、日本顕微鏡学会、2009 年 5 月 27 日-29 日、仙台国際センター
  17. T. Suzuki and N. Yamamoto, Band structure of 1-Dimensional Plasmonic crystals using by Electron Beam Light Emission, NSS5 SP-STM2 Joint Int. Conf., 17 July 2008, Ohio, USA
- [図書] (計 2 件)
1. N. Yamamoto, Cathodoluminescence of Surface Plasmon Induced Light Emission, The Transmission Electron Microscopy, ed. K. Maaz, InTech, Ch.15, 2012, 1-24
  2. N. Yamamoto, Cathodoluminescence of Nanomaterials, "Handbook of Nanophysics ; Nanoelectronics and Nanophotonics", Taylor&Francis Publisher (CRC Press), Ch. 21, 2010, 1-25
- [その他] ホームページ：  
[http://wwwsurf.phys.titech.ac.jp/tylab/index\\_j.html](http://wwwsurf.phys.titech.ac.jp/tylab/index_j.html)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
高柳 邦夫 (TAKAYANAGI KUNIO)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：80016162
  - (2) 研究分担者  
山本 直紀 (YAMAMOTO NAOKI)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：90108184  
谷城 康眞 (TANISHIRO YASUMASA) H22～  
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：40143648