

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（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21340080

研究課題名（和文） 電子線励起発光顕微法による表面プラズモンの光変換と伝播制御の研究

研究課題名（英文） Surface Plasmon Polariton-Light Conversion and Control of Propagation Studied by Cathodoluminescence Technique

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：透過型電子顕微鏡の電子ビームによって励起された試料から放射される光を放射角度分解しながらスペクトル測定を可能にする角度分解カソードルミネッセンス装置を新たに開発した。この装置を用いて、プラズモニック結晶を含む様々な金属表面ナノ構造を介した表面プラズモンポラリトン（SPP）と光との相互変換機構、金属薄膜の導波路におけるSPPの伝播特性、および局在表面プラズモンによるルミネッセンス増強効果について研究を行った。

研究成果の概要（英文）：We developed a new cathodoluminescence detection system equipped with a scanning transmission electron microscope (STEM), which enables an angle-resolved spectrum measurement for an electron beam induced light emitted from a sample in the STEM. Using this system, we investigated conversion process between a surface plasmon polariton (SPP) and a photon through surface nano-structures involving plasmonic crystals. Characteristic property of SPP propagation on wave guides and the enhancement mechanism of luminescence due to a localized electric field of surface plasmon were also studied.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	9,900,000	2,970,000	12,870,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、物性I

キーワード：・光物性、表面プラズモン、電子顕微鏡、発光、ナノプローブ、プラズモニック

1. 研究開始当初の背景

金属表面に発生する表面プラズモン（SP）の表面局在性と電場増強効果を利用してバイオセンサーや光回路の導波路を実現するプラズモニクスと呼ばれる分野が急速な発展を遂げている。微粒子に局在する表面プラズ

モン（LSP）は、すでにバイオセンサーとして利用されている。表面伝播モードである表面プラズモンポラリトン（SPP）は、光の回折限界を超えて光の波長以下の狭い幅の導波路を伝播できることから、高集積光デバイスや次世代コンピュータープロセッサにお

る情報伝達キャリアーとしての応用が期待されている。しかし、SP と光との間の相互変換機構や、SP が様々な形状の導波路を伝播するときの特性など基本的な問題が未解決のままになっている。その主な理由はナノメートルオーダーの微細な構造に形成される SP の性質を調べる有力な実験方法が無いことによる。

表面プラズモンの直接観察にはフォトン STM や近接場光顕微鏡 (NSOM) が用いられている。しかし、SPP の励起などで試料への制限があり、分解能も 100nm 程度である。透過型電子顕微鏡によるナノメートルサイズの電子ビームを用いた電子線励起発光顕微鏡は、カソードルミネッセンス (CL) 法と呼ばれ、これらの顕微鏡とは原理が異なるため SPP の研究に独特のアプローチが可能である。しかし、CL 法の従来の測定は全ての放射角について積分した発光強度を用いており、スペクトル像には全てのモードが含まれる利点はあるが、平均化されて特定のモードを個別に見られないという欠点があった。試料からの光を放射角度ごとに分解して分光できれば運動量とエネルギーの間の分散関係を導くことができ、SPP のより詳細な性質を明らかにできる。

2. 研究の目的

(1) 既存の透過型電子顕微鏡 (JEM2000FX) を本体にして、試料から放射される光を大角度で検出し放射角度分解測定を可能にする光学系を備えた角度分解カソードルミネッセンス装置新たに開発する。

(2) 開発した角度分解カソードルミネッセンス測定装置を用いて次の 3 つのテーマについて研究を行う。

① プラズモニック結晶を含む様々な金属表面ナノ構造を介した SPP と光との相互変換機構

電子ビームによって励起された連続的なエネルギーをもつ SPP がこれらの構造によって光に変換される際の放射角分布および偏光方向に対する依存性を実験的に求め、それらの結果から SPP と光の相互変換機構に本質的なパラメーターを明らかにする。

② 金属薄膜の導波路における SPP の伝播特性と制御法

矩形状ストライプを導波路として伝播する SPP は有限幅に閉じ込められた特有のモードとなり、エッジプラズモンの影響を受けた伝播の性質は単純でない。導波路に沿った SPP の伝播特性および導波路内での SPP の空間分布を明らかにする。

③ 局在表面プラズモン (LSP) によるルミネッセンス増強効果

半導体のルミネッセンスは電子・正孔対か

らなるエキシトンの発光性再結合により起こるが、表面プラズモンの局所電場により増強が起こる。この増強メカニズムをナノメートルオーダーのスケールで発光分布から明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 角度分解測定装置の開発

本研究では、電子線励起発光顕微鏡における角度分解測定をさらに広い角度範囲で精密に行えるよう装置の改良を行った。集光ミラーには放物面ミラーを使い、試料から出た光がミラーで反射した後平行光になることを利用し、検出器までの途中の経路上に小さな孔の開いたマスクを置いて平行光の一部だけを通過させる。マスクの位置は試料からの光の放射方向に対応するので、マスク位置を走査することで、任意の方向に沿った角度分解測定が可能となる。図 1 に装置全体の模式図を示す。

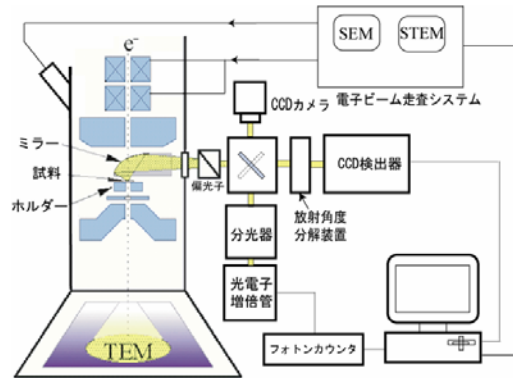


図 1 角度分解カソードルミネッセンス装置全体の模式図

角度分解測定ができるようになるとそれらのデータを表示するソフトウェアの開発を同時に行った。角度分解したスペクトルを角度ごとに配列した角度分解スペクトル像から分散パターンに変換する作業やフォトンマップをエネルギーごとに表示する作業を行うソフトウェアを作成した。

(2) 表面プラズモンの研究への応用

次の 3 つのテーマについて以下の方法により実験を行った。

① 金属表面ナノ構造を介した SPP と光との相互変換機構

表面ナノ構造として表面ステップ、矩形状ストライプを始め、さまざまな形状の 1 次元および 2 次元プラズモニック結晶を東京工業大学に拠点を置く文部科学省の先端研究施設共用イノベーション創出事業「ナノテクノロジー・ネットワーク：超微細加工」の協力を得て作製する。

② 導波路における SPP の伝播特性と制御法

導波路として矩形断面をした金のストライプ、および1次元プラズモニック結晶で挟まれた線状欠陥をナノネット事業に依頼して作製する。また、導波路の途中に局所電場を印加する構造を作製し、SPP 伝播の制御を試みる。

③ 局在表面プラズモンによるルミネッセンス増強効果

ナノメートルサイズの領域に局在した表面プラズモンの作る強い電場として、金属微粒子の局在表面プラズモンの電場を用いる。その局所電場により励起されるルミネッセンスの母体として、表面近傍の量子井戸構造および半導体ナノワイヤーを用いる。

4. 研究成果

(1) 角度分解 CL 装置の新規開発

角度分解-CL システムは、大型の放物面ミラーを透過型電子顕微鏡内の試料を囲むように置き、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)。

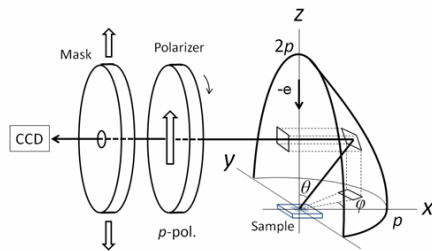


図2 放物面ミラーの幾何

角度分解測定は、小孔の付いたマスクを用いて行うことができた。図3 (a)は、1次元プラズモニック結晶からの光に対しマスクをz方向に動かして得た角度分解スペクトル像である。横軸を出射角度 θ に変えたのが図3 (b)で、さらに表面に平行な波数成分に変換すると図3 (c)のようにプラズモニック結晶上の SPP の分散関係を像として現すことができた。これに付随してさまざまな測定が可能となった。分光スペクトルを角度に対して2次的に配列した角度分解スペクトル像からは分散関係を表示できた。分散関係に現れるバンド端に対応した角度の光だけを用いて、電子ビームを直線状に走査しながら測定したビーム走査スペクトル像から、SPP 定在波の空間分布が得られた。さらに、2次元プラズモニック結晶では、同様な方法で任意のエネルギーの単色フォトンマップを測定し、SPP 定在波を可視化することができた。

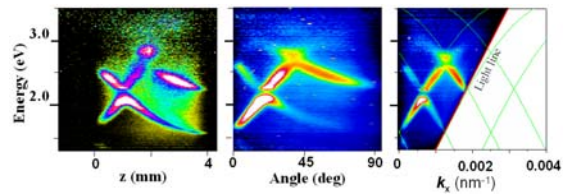


図3 角度分散スペクトル像と分散パターン

(2) 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4)。

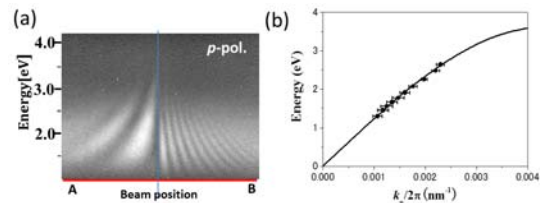


図4 (a) 銀の表面ステップを横切るビーム走査スペクトル像と (b) SPP の分散関係

(3) 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の半分する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。

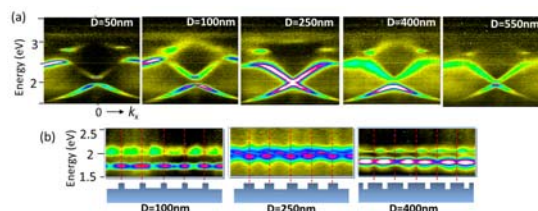


図5 (a) 1次元プラズモニック結晶からの分

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

(4) 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。

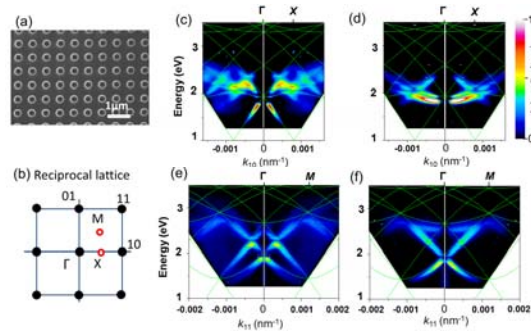


図6 2次元プラズモニック結晶の分散関係

(5) 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。

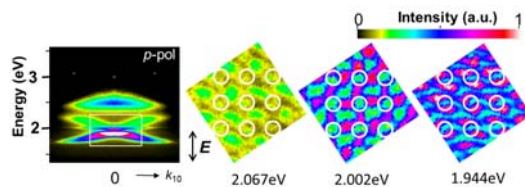


図7 Γ 点における SPP 定在波のフォトンマップ

(6) SPP 導波路の定在波の観察

InP 基板上に SiO_2 を膜厚 300nm でスパッタ一蒸着し、さらにその上に金のストライプ状の SPP 導波路（幅 400nm、高さ 100 nm）を作製した（図8(a)）。電子ビームを導波路上に固定し角度分解スペクトル測定を行って得た分散パターンを図8(b)に示す。ブロードだが2本の分散線が確認され、平面上の SPP の分散線からシフトしているのが分かる。導波路を横切る方向のビーム走査スペクトル像（図8(c)）には中心に腹をもつ定在波モードが現れるのが見られた。

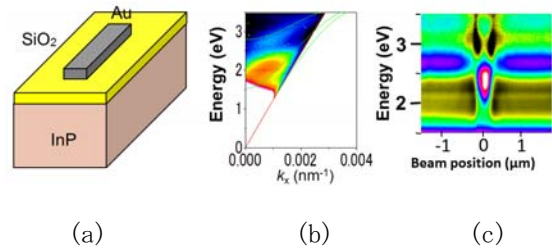


図8 (a) 導波路の模式図、(b) 角度分解スペクトル像、(c) ビーム走査スペクトル像

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、欠陥に垂直方向に定在波をつくる SPP の導波路モードが形成される。数 100nm の幅に局在した導波路モードの図9(a) 導波路に垂直な方向の分散関係を測定し、(b) 定在波の可視化を行うことができた。さらに、(c) 導波路に沿った方向の分散関係も観察できた。図8(b)に比べ分散線の幅が狭いのが分かる。

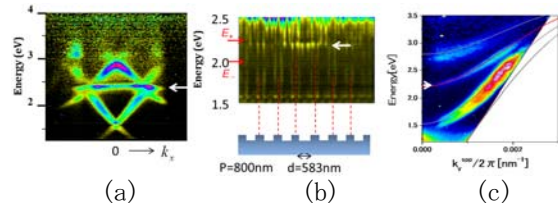


図9 (a) 導波路の角度分解スペクトル、(b) Γ 点の光によるビーム走査スペクトル像、(c) 導波路方向の分散パターン

(7) 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。子の配置では Ag 微粒子の局在表面プラズモンと ZnO のエキシトンを個別に励起できる。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。

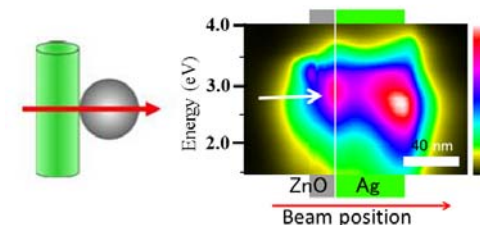


図10 ZnO ナノワイヤーと接触した銀微粒子のビーム走査スペクトル像

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 7 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. 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
 3. H. Imada, M. Ohta and N. Yamamoto, Atom-Resolved Luminescence of Si(111)-7 × 7 Induced by Scanning Tunneling Microscopy, Appl. Phys. Express、査読有、Vol. 3、2010、045701-3
 4. 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
 5. 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
 6. N. Yamamoto and Takahiro Suzuki, Conversion of Surface Plasmon Polaritons to Light by a Surface Step, Appl. Phys. Lett.、査読有、Vol. 93、2008、093114-3 p
 7. 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
- [学会発表] (計 19 件)
1. 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 IV: 日本物理学会 第 67 回年次大会 (関西学院大, 2012 年 3 月 24 日- 27 日)

2. 山本直紀, 加藤雅博, V. Myroshnichenko, F. J. Garcia de Abajo; プラズモニック結晶からの Smith-Purcell 放射における強度異常: 日本物理学会 第 67 回年次大会 (関西学院大, 2012 年 3 月 24 日- 27 日)
3. 森翼, 山本直紀; 2 次元プラズモニック結晶における表面プラズモンポラリトンのバンド構造: 日本物理学会 第 67 回年次大会 (関西学院大, 2012 年 3 月 24 日- 27 日)
4. 渡辺裕朗, 山本直紀; プラズモニック結晶中の Cavity II: 日本物理学会 第 67 回年次大会 (関西学院大, 2012 年 3 月 24 日- 27 日)
5. 山本直紀, 竹内健悟; 正方格子プラズモニック結晶のバンドギャップ: 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (早稲田大, 2012 年 3 月 15 日-18 日)
6. 森翼, 山本直紀; 六方格子プラズモニック結晶における表面プラズモンポラリトン: 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (早稲田大, 2012 年 3 月 15 日-18 日)
7. 渡辺裕朗, 山本直紀; 1 次元プラズモニック結晶中の表面プラズモン: 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (早稲田大, 2012 年 3 月 15 日-18 日)
8. Tsubasa Mori, Naoki Yamamoto, Band Structures of Surface Plasmon Polariton in Hexagonal Plasmonic Crystals, the International Symposium on Surface Science -Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation- (ISSS-6), Dec. 11-15 (Tokyo, 2011).
9. Hiroaki Watanabe, Naoki Yamamoto, Cavities in Plasmonic Crystals studied by Cathodoluminescence, the International Symposium on Surface Science -Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation- (ISSS-6), Dec. 11-15 (Tokyo, 2011).
10. N. Yamamoto, K. Takeuchi, "Visualization of SPP Standing Waves in Plasmonic Crystals by Cathodoluminescence", the International Symposium on Surface Science -Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation- (ISSS-6), Dec. 11-15 (Tokyo, 2011).
11. 森翼, 山本直紀; 六方格子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 2011 秋季大会 (富山大, 2011 年 9 月 21 日 - 24 日)

12. 渡辺裕朗, 山本直紀; プラズモニック結晶中の cavity: 日本物理学会 2011 秋季大会 (富山大, 2011 年 9 月 21 日 - 24 日)

13. 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 III: 日本物理学会 2011 秋季大会 (富山大, 2011 年 9 月 21 日 - 24 日)

14. 山本直紀, 竹内健悟; 2 次元プラズモニック結晶の構造によるバンドギャップ変化: 日本物理学会 2011 秋季大会 (富山大, 2011 年 9 月 21 日 - 24 日)

15. K. Takeuchi, N. Yamamoto, Cathodoluminescence Induced by Surface Plasmon Polaritons in 2-Dimensional Plasmonic Crystals, NSS6 Int. Workshop, 25 October 2010, Kobe, Japan

16. 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

17. 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

18. N. Yamamoto, Light Emission of Surface Plasmon Excited by Fast Electrons, CLEO/Europe-EWEC2009, 14 June 2009, Munich, Germany

19. 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

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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