

フォトニック結晶と近接場分光

藤村 徹・伊藤 正*

光の波としての性質から、その波長よりも細かい構造は観察できないという光学顕微鏡の空間分解能の限界「回折限界」を超え、光の波長によらない超解像を実現する新しい顕微鏡として、走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM: scanning near-field optical microscope) が脚光を浴びている^{1,2)}。この SNOM は STM (scanning tunneling microscope) を基とする走査型プローブ顕微鏡の一種であり、現在最も一般的な SNOM はその探針に金属コートされた光ファイバプローブを用いている。この光ファイバプローブに光を導入すると、光の波長よりも十分絞られた探針先端の微小開口近傍にエバネセント波が生じる³⁾。このエバネセント波を試料表面に照射することにより、光の波長によらない超解像が得られるとされている。1995年に筆者らは分光測定に SNOM を導入し、半導体ナノ構造などの光の波長よりもはるかに小さい構造の光学特性⁴⁾を調べる「近接場分光測定⁵⁾」を試み始めた。しかしながら、当時は SNOM 像の濃淡の模様から何を知ることができるのか十分な説明がなかった。そこで筆者らはフォトニックバンド効果を示すラテックス配列膜を試料として、SNOM 像の濃淡の模様が得られるメカニズムの解明を目指して、研究の第一歩を踏み出した。

1. 誘電体微小球配列による光散乱と SNOM 像

1.1 ラテックス配列膜の SNOM 観察結果

SNOM という顕微鏡自体を研究しようとするときには、観察の対象である試料の「素性がよくわかっていること」と「近接場に対して特異な特性をもつこと」が大事である。筆者らが選んだ「ラテックス配列膜」はガラス基板

上に光の波長程度の直径をもつポリスチレン微小球（ラテックスビーズ）を自己組織化法^{6,7)}により規則配列させた試料である。ここでポリスチレンは可視光領域において屈折率 $n=1.6$ （誘電率 $\epsilon=2.56$ ）の透明な物質である。単純な構造をもつこの試料の SNOM 観察の様子は、図 1 のような絵にすることができる。探針から照射されたレーザー光はラテックスビーズによって散乱される。そしてビーズ配列の中で多重散乱された後、基板側に透過した光を対物レンズで集光し検出する。観察結果⁸⁻¹⁰⁾の例を図 2 に示す。図 2(a), (c) の AFM 像とは探針が原子間力顕微鏡 (AFM) の原理で試料表面を走査することにより得られる試料表面の凹凸の像である。それぞれ、直径 $1.0 \mu\text{m}$ と $0.23 \mu\text{m}$ のラテックスビーズがガラス基板の上に六方最密構造に配列していることがみとれる。図 2(b), (d) が AFM と同時観察による SNOM 像で、明るく見える場所は光が強く基板側に透過したことを表している。SNOM の光源には波長 488.0 nm の Ar^+ レーザー線を用いた。直径 $1.0 \mu\text{m}$ のビーズからなる試料の場合 (図 2(c)) は、ビーズの頂点に探針がある場合に基板側によく光が透過するとわかる。それに対して、直径 $0.23 \mu\text{m}$ の場合 (図 2(d)) にはビーズとビーズの間に探針があるときのほうがよく光が透過する。このように AFM 像と SNOM 像を比較することにより、探針の位置と SNOM の信号との関係を調べることができる。

光の波長程度のラテックスビーズを配列粒子として選んでいるところに、この実験研究のもうひとつのねらいがある。誘電率が光波長スケールで周期的に変化する透明媒質は、結晶内の電子のバンド構造に類似したフォトニックバンドをもった「フォトニック結晶」となることが知られている¹¹⁻¹³⁾。本研究は、ラテックス配列膜のフォトニックバンド効果が図 2 のように得られる SNOM 像の濃淡の模

大阪大学大学院基礎工学研究科物理系専攻物性物理科学分野
(〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3)

*E-mail: itoh@mp.es.osaka-u.ac.jp

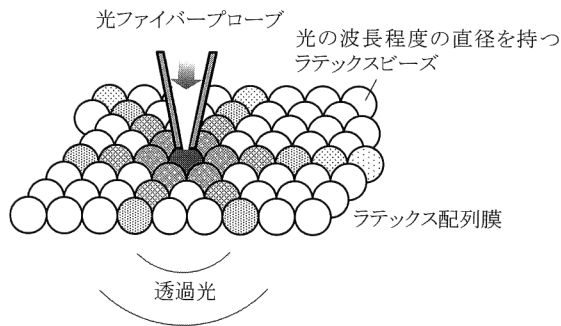


図1 ラテックス配列膜のSNOM観察の様子。

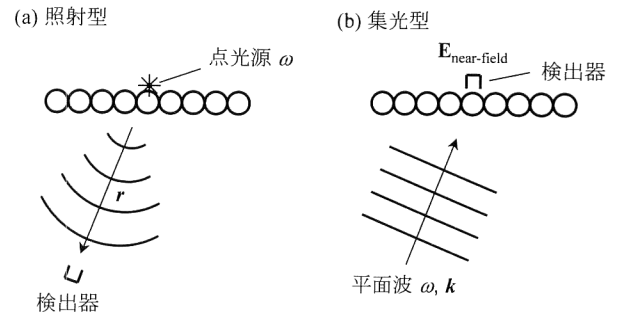


図3 SNOM観察のモデル化¹⁴⁾。

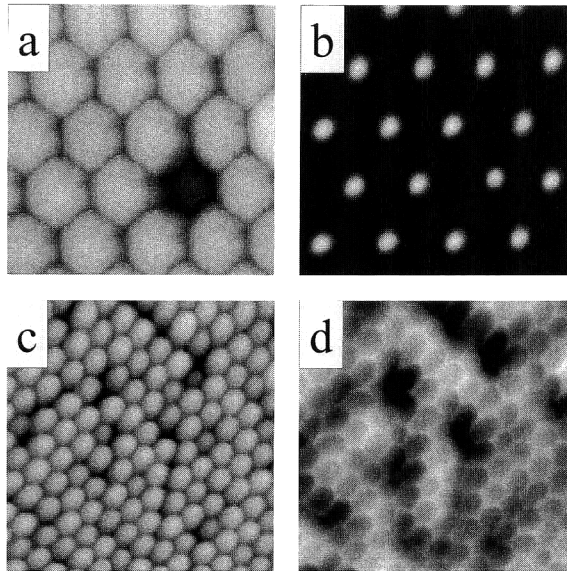


図2 ラテックス配列膜のSNOM観察の結果⁸⁻¹⁰⁾。

様にいかに反映されるのかを解明する光物性研究でもある。さらに、ラテックスビーズの配列自体が回折格子の働きをするので、透過光の試料面に対する角度依存性をみることで分光器を用いることなく近接場分光が可能である。

1.2 SNOM観察のモデル化の理論

ここでは、大高らによるフォトリックバンド効果を含んだ誘電体微小球配列のSNOM観察に対する理論¹⁴⁾を紹介する。ラテックス配列膜のSNOM観察を図3(a)のようにモデル化する。まず光ファイバプローブから照射されるレーザー光を周波数 ω で振動する点光源(振動双極子)で近似する。散乱体であるラテックス配列膜は、誘電体球の2次元無限周期配列とする。そして、十分遠方に配置された微小な検出器で透過光の強度が測定されるとする。

点光源から照射される光は、無限大までのすべての波数成分にフーリエ展開される。ここで、配列に平行な方向の波数成分が波数ベクトルの絶対値よりも大きい波は、検出器側への波数が虚数になる。つまり検出器方向へ進行しない波、エバネセント波と呼ばれる³⁾。試料の構造によって

エバネセント波が散乱されて超解像のSNOM像が得られるわけだが、今の場合、点光源から照射された光は誘電体球の2次元無限周期配列によってその逆格子ベクトルの整数倍だけの散乱をうける。そして、ちょうど検出器方向へ散乱された光がSNOM像の濃淡の模様を形成する。このように無限周期構造を考えることにより、エバネセント波が試料により散乱され伝搬光へ変わる過程を簡単化できる。そして、誘電体球の2次元無限周期配列のフォトリックバンドと共鳴した場合に、この逆格子分の変化をうける散乱が特に強く生じSNOM像の強い濃淡の模様として現れると予想される。

ここで、実際の数値計算は集光型と呼ばれる図3(b)で行われる。(b)の集光型では、照射型で検出器が置かれていた方向から平面波が照射されており、試料表面近傍に微小な検出器を配置してその場所の近接場強度像を得る。この(b)の集光型の数値計算を照射型の実験の考察に用いる。照射型(a)と集光型(b)は互いに正確には時間反転過程ではないものの、両者のSNOM像は実験、数値計算ともにきわめて類似することが確認されている¹⁵⁾。

2. 漏れる2次元フォトリックバンドとSNOM像

2.1 誘電体球2次元周期配列と漏れるフォトリックバンド

誘電体球の2次元無限周期配列は2次元のフォトリックバンド構造をもつ。フォトリックバンドは誘電体球間の光の多重散乱、言い方を変えれば誘電体球から周辺の誘電体球への光の飛び移りによってもたらされる。ここで、図1のようにSNOM探針から照射された光が誘電体球の配列により散乱される様子を考えてみよう。光は探針の下の誘電体球に照射された後、飛び移りを繰り返しながら周辺の誘電体球に広がっていく。このとき光は周辺の球に飛び移らないで、上下の自由空間に飛び出す(漏れる)こともできる。筆者らは、この漏れながら配列中を伝搬する光を、蛍光色素がドープされたビーズを少量だけ混入したラテッ

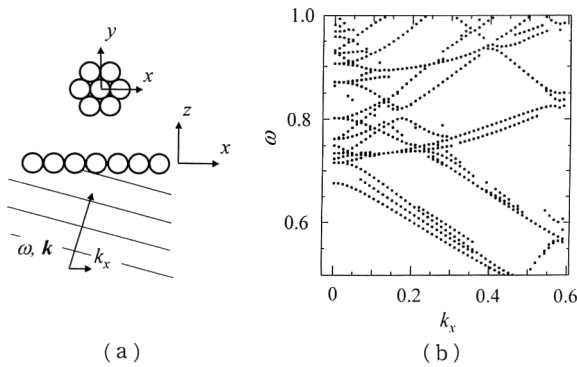


図4 (a) 誘電体球の2次元配列系の模式図と (b) そのフォトリックバンド¹⁶⁾.

クス配列膜の蛍光SNOM観察で「見る」ことに成功した^{8,9)}。この実験がきっかけで発展した宮崎・大高による「漏れるフォトリックバンド」の理論¹⁶⁾を以下簡単に紹介しておく。

図4に計算に用いた誘電体球の2次元配列系の模式図とそのバンド図を示す¹⁶⁾。この系のバンド計算においては、自由空間から配列に光が照射され、誘電体球の2次元無限周期配列により光が散乱され、そして光が自由空間に逃げていくという一連の過程を考える。図4のバンド図の見方を説明する。横軸の波数 k_x は2次元配列に照射される入射平面波の波数ベクトルのうち配列に平行な成分である。つまり、 $k_x=0$ とは入射光が配列に対して垂直に入射している状況を指し、 $k_x \neq 0$ とは図4(a)のように、配列に対して入射光が斜め方向から入射している状況を意味する。縦軸は規格化された入射光の振動数 $\omega = (\sqrt{3}/2)(d/\lambda)$ である。ここで d は誘電体球の直径、 λ は自由空間での入射光の波長である。点によって描かれた各分枝の物理的意味を概していえば、この振動数および波数の光を入射することにより、誘電体球の配列の電磁場固有モードが共鳴的に励起され、配列による強い光散乱が起きる可能性があるということを意味している。一方、誘電体球配列が各波数 $k_j (j=x, y)$ に対して複素固有振動数 $\Omega_{n,k_j} = \omega_{n,k_j} + i\Gamma_{n,k_j}$ をもつと考えることもできる。バンド図中には実数部分 ω_{n,k_j} が点として印されており、 Γ_{n,k_j} は配列内における光の滞在時間の逆数、つまり配列からの光の漏れの大きさを表している、バンド図中に描くとすれば各分枝に幅として表すことができる。詳しい理論と計算方法は高らの論文と解説記事^{11,13,16)}を参考にさせていただきたい。

この漏れるフォトリックバンドは透過スペクトル中にくぼみとしてその構造をみる事ができる。図5に垂直入射時 ($k_x=0$) の透過スペクトルの計算結果およびラテックス配列膜の透過スペクトルの実験結果を示す^{13,16,17)}。図4

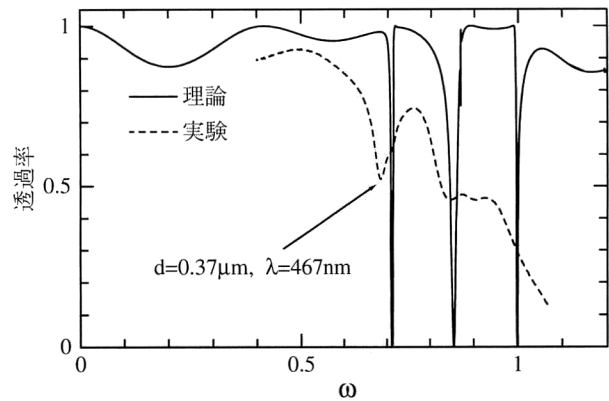


図5 垂直入射時の透過スペクトル^{13,16,17)}。

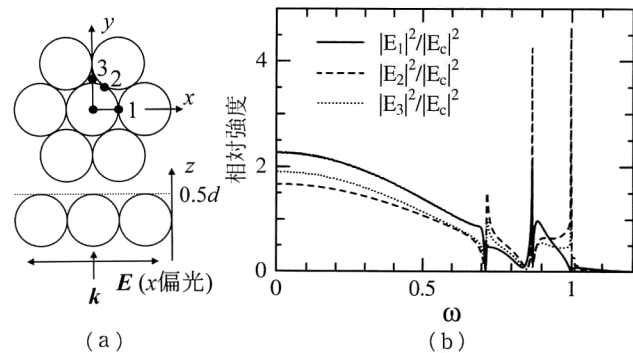


図6 (a) 誘電体球2次元配列の配置図。(b) 規格化された入射光エネルギー ω に対するビーズ周辺の●印位置における近接場強度と中心における強度との比¹⁰⁾。

のバンド図との対応をみると、バンド図の $k_x=0$ 上にはたくさんの分枝があるのにもかかわらず、理論による透過スペクトル中ではいくつかの構造のみがみられるだけである。これは垂直入射時には各モードの対称性から励起できる分枝が限られているためである¹⁶⁾。ラテックス配列膜を用いた実験では $\omega=0.71$ の分枝によるくぼみが明瞭に測定される。そこで、この分枝がSNOM像にいかん反映されるのかを調べることにした。

2.2 SNOM像におけるフォトリックバンド効果

SNOM像の濃淡に漏れるフォトリックバンドがどのように反映されるのかを知るために、誘電体球 ($\epsilon=2.56$) の2次元無限周期配列上の数箇所における近接場強度の波長依存性を計算した¹⁰⁾。図6に示すように、 xy 面内に置かれた直径 d の誘電体球の2次元配列に下から垂直に x 偏光の平面波を照射し、 $z=0.5d$ の面上での球の周辺部に当たる3個の代表点 (上図の●印) における近接場強度と中心における強度との比 (相対強度) を入射光波長 λ の関数として求めた。横軸は規格化された光子エネルギー $\omega = (\sqrt{3}/2)(d/\lambda)$ である。相対強度は $\omega=0.71$ におけるフォトリックバンドとの共鳴点周辺では分散的变化を示し

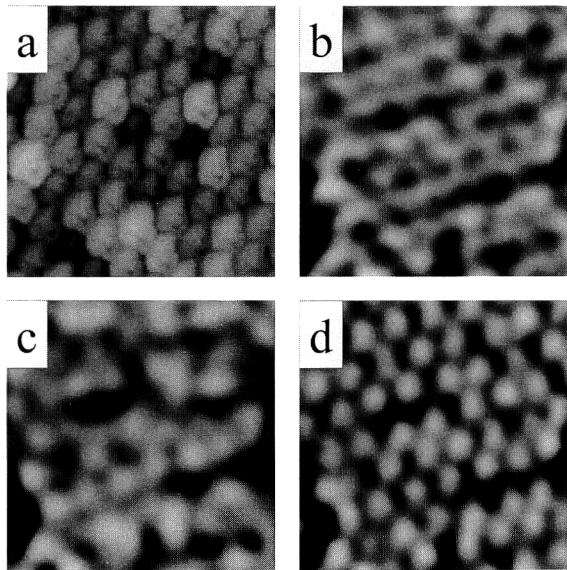


図7 ラテックス配列膜 ($d=0.37 \mu\text{m}$) の (a) AFM 像, (b)~(d) SNOM 像¹⁰⁾. 入射光波長は各々 (b) 457.9 nm, (c) 488.0 nm, (d) 514.5 nm.

ている。この共鳴点付近で入射光波長 λ を変化させると、SNOM 像の濃淡の様子が劇的に変化することが予想される。また、球の直径に比べて十分短波長側 ($\omega \rightarrow \text{大}$) では球の中心部が明るく、逆に長波長側 ($\omega \rightarrow \text{小}$) では球の周辺部の方が明るくなるコントラストをもつことが予想される。これらは、図 2(b) の $\omega \doteq 1.8$ に相当する結果、図 2(d) の $\omega \doteq 0.41$ の結果とよく一致する。

共鳴点付近での SNOM 像の濃淡の様子の劇的な変化を実験的に確かめるため、直径が $0.37 \mu\text{m}$ のビーズからなるラテックス配列膜試料の照射型 SNOM 観察を行った¹⁰⁾。図 5 の垂直入射時におけるラテックス配列膜の透過スペクトルから、 $\omega=0.71$ の共鳴波長は、波長 467 nm と実測される。光源として、この共鳴波長に近い Ar^+ レーザー線、波長 457.9, 488.0, 514.5 nm を用い、低倍率の対物レンズ ($\text{NA}=0.1$) を用いて配列に対してほぼ垂直に透過する光を検出し、バンド図中の $(\omega, k_j) = (0.71, 0)$ の周辺を調べた。観察結果を図 7 に示す。514.5 nm での SNOM 像は各ビーズの中心部が明るく見えている。波長 457.9 nm においても模様は異なるが、ビーズの規則配列を反映した模様がみられる。一方、波長 488.0 nm では配列の境界の影響を強く受けた SNOM 像が得られた。以上の結果は、フォトニックバンド効果に対する理論的予想と定性的によく一致している。このようにして、ラテックス配列膜のフォトニックバンド効果を SNOM 像の観察波長依存性として観測できることが、初めて確かめられた。以上のことから、ラテックス配列膜のように特有の電磁場モ

ードがフォトニックバンドを形成する試料の場合、そのモードの近接場強度の分布が顕著に SNOM 像に反映されると結論される。すなわち、SNOM 像は単に試料表面の形状ということではなく、試料の構造によって決まる電磁場の近接場分布を強く反映する。

筆者らのこれまでの研究の経緯に沿って、誘電体球配列のフォトニックバンドと SNOM 像との関わりを解説した。SNOM に関する研究の多くがより高い空間分解能の実現に向かっている中で、筆者らのサブミクロンサイズのビーズからなるラテックス配列膜の SNOM 観察は一風変わった研究に捉えられがちであったと思う。今回、配列を構成する誘電体球が小さい極限 ($\omega \rightarrow 0$) まで計算結果を示した (図 6) ので、分解能の極限を目指している研究者の方々にも参考にしていただければと思う。ここで、今回の説明では SNOM 探針から照射される光を点光源と近似したが、現実の SNOM 探針における微小開口の大きさの効果が気になるところである。筆者らのこれまでの経験によると、ビーズの直径が小さい配列膜の観察時において 2 次元配列の周期性を反映した SNOM 像を得るためには、より小さい微小開口をもつ SNOM 探針を必要とした。この経験則を簡単に考察しておく。微小開口に平行な入射光の波数成分の広がり、SNOM 探針の微小開口の大きさに依存する³⁾。この波数成分の広がり、ラテックスビーズの規則配列の逆格子ベクトルの大きさに比べて十分大きいことが、配列の周期性を反映した SNOM 像を得る条件だと考えられる。すなわち、ラテックス配列膜は SNOM の空間分解能を見積もるためのよい標準試料となりうる。

筆者らも誘電率でその光学的性質を簡単に表すことができな微粒子、例えば電子の量子効果が現れるような微粒子の SNOM 観察および近接場分光測定に挑戦を始めている。しかし、ラテックスビーズのように誘電率でその光学的性質をおおよそ表すことができることがわかっている粒子だからといって、そのフォトニック結晶による光散乱の現象は単純ではない。現在、筆者らは微小誘電体球配列による光散乱現象の最も単純な系について SNOM による近接場に対する検証ができたところである。フォトニック結晶は依然としてその作製法が研究段階であり、今まさに日本のすぐれた微細加工技術を生かす絶好のチャンスである。また、それを見る道具である SNOM に関する技術の今後の進歩にも期待したい。

本研究を進めるにあたって、多くの方々のご援助をいただきました。日本合成ゴムの竹田研爾博士には、本実験に用いたラテックスビーズの一部を提供いただきました。理

化学研究所フォトダイナミクスセンターの瀬川勇三郎博士には、この研究を始めるきっかけを与えていただきました。千葉大学工学部大高一雄教授、東北大学工学部の宮崎博司助教には、本研究に対する理論的解析に取り組んでいただきました。心より感謝いたします。本研究は日本女子大学国府田研究室の研究グループとセイコーインスツルメンツの研究グループとの共同研究として行われました。日本女子大学の国府田隆夫教授には、有益なご助言、ご協力を賜りました。また同大学国府田研究室の島田良子女史、今田彩女史には試料作製など数々のご協力をいただきました。セイコーインスツルメンツの千葉徳男氏、村松宏氏には実験装置に関して数多くのご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。本研究は文部省科学研究費の援助の下に行われています。あわせて、藤村徹は日本学術振興会より特別研究員 (DC 2) の援助を受けていることに感謝します。

文 献

- 1) U. Dürig, D. W. Pohl and F. Rohner: "Near-field optical-scanning microscopy," *J. Appl. Phys.*, **59** (1986) 3318-3327.
- 2) E. Betzig and J. K. Trautman: "Near-field optics: Microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit," *Science*, **257** (1992) 189-195.
- 3) 河田 聡: "ニアフィールド顕微鏡の光学", *光学*, **21** (1992) 766-779.
- 4) 伊藤 正: "半導体超微粒子 CuCl の光物性", *セラミックス*, **27** (1992) 508-514.
- 5) H. F. Hess, E. Betzig, T. D. Harris, L. N. Pfeiffer and K. W. West: "Near-field spectroscopy of the quantum constituents of a luminescent system," *Science*, **264** (1994) 1740-1745.
- 6) 永山国昭: "2次元コロイド結晶", *表面*, **31** (1993) 353-360.
- 7) S. Matsushita, T. Miwa and A. Fujishima: "Distribution of components in composite two-dimensional arrays of latex particles and evaluation in terms of the fractal dimension," *Langmuir*, **13** (1997) 2582-2584.
- 8) T. Fujimura, K. Edamatsu, T. Itoh, R. Shimada, A. Imada, T. Koda, N. Chiba, H. Muramatsu and T. Ataka: "Scanning near-field optical images of ordered polystyrene particle layers in transmission and luminescence excitation modes," *Opt. Lett.*, **22** (1997) 489-491.
- 9) T. Fujimura, T. Itoh, K. Hayashibe, K. Edamatsu, K. Shimoyama, R. Shimada, A. Imada, T. Koda, Y. Segawa, N. Chiba, H. Muramatsu and T. Ataka: "Observation of local light propagation in ordered LATEX layers by scanning near-field optical microscope," *Mater. Sci. Eng. B*, **48** (1997) 94-102.
- 10) T. Fujimura, T. Itoh, A. Imada, R. Shimada, T. Koda, N. Chiba, H. Muramatsu, H. Miyazaki and K. Ohtaka: *J. Lumin.* (submitted).
- 11) K. Ohtaka: "Energy band of photons and low-energy photon diffraction," *Phys. Rev. B*, **19** (1979) 5057-5067.
- 12) E. Yablonovitch: "Photonic band-gap structures," *J. Opt. Soc. Am. B*, **10** (1993) 283-295.
- 13) 大高一雄: "光子バンドと "重い光子" ", *日本物理学会誌*, **52** (1997) 328-335.
- 14) K. Ohtaka, H. Miyazaki and T. Ueta: "Near-field effect involving photonic bands," *Mater. Sci. Eng. B*, **48** (1997) 153-161.
- 15) T. Fujimura, T. Itoh, A. Imada, R. Shimada, T. Koda, S. Takabayashi, H. Miyazaki and K. Ohtaka: *Opt. Commun.* (submitted).
- 16) H. Miyazaki and K. Ohtaka: "Near-field images of a monolayer of periodically arrayed dielectric spheres," *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 6920-6937.
- 17) R. Shimada, A. Imada, T. Koda, T. Fujimura, K. Edamatsu, T. Itoh, K. Ohtaka and K. Takeda: "Self-assembled polystyrene microparticle layers as two-dimensional photonic crystals," *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* (in press).

(1999年4月30日受理)