

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	カソードルミネセンス法による光ナノアンテナの多次元計測
Title(English)	Multi-dimensional measurement of optical nanoantenna by cathodoluminescence technique
著者(和文)	松方妙子
Author(English)	Taeko Matsukata
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11709号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:三宮 工,尾中 晋,中辻 寛,原 正彦,梶川 浩太郎,田中 拓男
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11709号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和3年度 博士論文

カソードルミネセンス法による 光ナノアンテナの多次元計測

Multi-dimensional measurement of optical nanoantenna
by cathodoluminescence technique

東京工業大学 物質理工学院
材料系 材料コース

19D20162 松方 妙子

指導教官 三宮 工

2022年2月7日

目次

第 1 章	緒論	5
1.1	はじめに	5
1.2	ナノ光計測	6
1.2.1	光励起による光電場計測手法	7
1.2.2	高速電子線励起による光電場計測手法	7
1.3	カソードルミネセンス (CL) 法の現状と問題点	9
1.4	研究目的	11
1.5	本論文の構成	11
第 2 章	原理	14
2.1	表面プラズモン	14
2.1.1	金属の誘電率	14
	Drude の自由電子モデル	14
	バンド間遷移とローレンツの束縛電子モデル	15
	サイズ効果	15
2.1.2	バルクプラズモン	15
2.1.3	平面上の表面プラズモン	16
2.1.4	表面プラズモンの伝搬損失	18
2.1.5	金属微粒子における局在型表面プラズモン	18
	Mie の散乱公式	18
	準静電場近似	20
2.1.6	多極子モードの放射場	22
2.2	カソードルミネセンス (CL) 法	27
2.2.1	CL	27
2.2.2	CL の発光プロセス	29
	コヒーレント (可干渉な) 発光	29
	インコヒーレント (非干渉な) 発光	31
	角度選択 CL 測定装置の概略	31
第 3 章	角度・エネルギー同時分解 4 次元 CL 法の開発	34

3.1	背景と目的	34
3.2	光学系の改良	34
3.3	4次元強度データの解析法の確立	35
3.4	多次元 CL マップの抽出	36
3.5	まとめ	39
第 4 章	4次元 CL 法による単一球状アンテナの指向性・モード解析	40
4.1	背景と目的	40
4.2	実験方法	41
4.2.1	シリコンナノ球の作製	41
4.2.2	CL 法	42
4.2.3	境界要素法 (BEM: Boundary element method)	42
4.3	結果と考察	42
4.3.1	モードの同定と共鳴エネルギーのサイズ依存性の検証	42
4.3.2	多極子モード干渉に起因する指向性の検証	44
4.3.3	モードの電場強度分布のマッピング	49
4.4	まとめ	53
第 5 章	4次元 CL 法による単一球状アンテナの円偏光 (CPL) 位相解析	54
5.1	背景と目的	54
5.2	実験方法	56
5.2.1	シリコンナノ球の作製	56
5.2.2	完全偏波 4次元 CL 法	57
5.2.3	解析多極子分解 (AMD: Analytical Multipole Decomposition) 計算	59
5.3	結果と考察	61
5.3.1	シリコンナノ球に励起されるモード	61
5.3.2	AMD 計算による CL スペクトルと Mie 計算による光散乱断面積の比較	61
5.3.3	縮退した電気双極子モード間干渉による CPL 放射と位相マッピング	63
5.3.4	位相の解析計算	64
5.3.5	磁気双極子モードと電気双極子モードの干渉による CPL 生成	70
5.4	まとめ	73
第 6 章	励起発光位置同時観測 (SEEM) 法の開発	75
6.1	背景と目的	75
6.2	発光位置イメージングのための光学系の改良	76
6.3	電子線スキャンと同期した発光位置イメージングシステム開発	77
6.4	点像分布関数の計算方法	78
6.5	SEEM 法の評価実験	79

6.5.1	観測発光角度選択による 3 次元発光位置分解	79
6.5.2	発光スポット分解 CL マップ	84
6.5.3	遷移放射の発光スポット位置の評価	86
6.5.4	発光位置シフトに伴う発光スポット形状の計算	88
6.6	まとめ	89
第 7 章	SEEM 法による導波系を持つアンテナの発光位置解析	90
7.1	背景と目的	90
7.2	実験方法	90
7.2.1	銀ナノワイヤ	90
7.2.2	銀ナノホール	90
7.3	結果と考察	91
7.3.1	銀ナノワイヤにおける発光位置観察	91
7.3.2	単一銀ホールにおける発光位置観察	93
7.3.3	銀ホール・ペアにおける発光位置観察	97
7.4	まとめ	100
第 8 章	結論	101
8.1	本研究の成果	101
8.2	今後の課題	103
8.3	まとめと展望	104
付録 A	角度・エネルギー同時分解 4 次元 CL 法の開発の詳細	105
A.1	4 次元 CL 法におけるカリブレーションサンプルデータ測定の手順の詳細	105
A.2	4 次元 CL 法における強度抽出及び強度マッピングにおけるノイズ処理	106
A.3	作成した解析ソフトウェア UI	106
付録 B	AMD 計算の詳細	109
付録 C	励起発光位置同時観測 (SEEM) 法の開発の詳細	115
C.1	SEEM 法の光学系セットアップの詳細	115
C.2	計測システムの詳細	117
C.3	作成した計測ソフトウェアと解析ソフトウェア UI	119
参考文献		121

略語の定義

CCD	電荷結合素子 : Charge-Coupled Device
CL	カソードルミネセンス : Cathodoluminescence
DAQ	データ収集 (インターフェース): Data Acquisition
EELS	電子エネルギー損失分光 : Electron Energy Loss Spectroscopy
EMLDOS	電磁場の局所状態密度 : Electromagnetic local density of states
LDOS	局所状態密度 : Local density of states
LSPR	局在型表面プラズモン共鳴 : Localized surface plasmon resonance
PEEM	光電子顕微鏡 : Photoemission electron microscopy
SEEM	励起発光位置同時観測 : Simultaneous Excitation and Emission Mapping
SNOM	走査型近接場顕微鏡 : Scanning near field optical microscopy
SPP	表面プラズモンポラリトン : Surface plasmon polariton
STEM	走査型透過電子顕微鏡 : Scanning Transmission Electron Microscopy

第 1 章

緒論

1.1 はじめに

「アンテナ」とは、伝送線を用いず空間を通して電磁波を送受する機構の総称である。アンテナ構造は電磁波と電気 (あるいは熱) エネルギーとを局所的かつ効率的に変換するため、通信・エネルギー授受・リモートセンシングなどにおいて欠かせない機構である。アンテナの効率化において、「指向性」は重要な要素である。指向性とは、電磁場の放射方向と放射強度の関係を指し、指向性が高いアンテナは特定の方向においてのみ電磁場の送受が可能となる。高い指向性を実現した代表的なアンテナ構造が、八木・宇田アンテナである。その構造は、反射部、駆動部、導波部からなる。それぞれの素子の間隔は $1/4$ 波長程度で、導波部の素子数を増やすことで指向性の向上が見込まれる。十分な指向性を出すために複数の導波部素子を持つ場合が多いため、全体構造は対応波長サイズ以上の大きさになる。例えば、八木・宇田アンテナが広く用いられる地上デジタルテレビ用アンテナの場合、対応波長は数 10cm であるため、アンテナの構造サイズは 1m サイズになる。

アンテナ機構をナノスケールの世界に落とし込み、光をエネルギーキャリアとしたデバイスを「光ナノアンテナ」と呼ぶ。ナノスケールでエネルギーを効率よく送受する、光ナノデバイスの肝となる構成要素である。光ナノアンテナにおいても、「指向性」は効率・機能向上のための重要なファクターで、実際、指向性光アンテナアレイ構造を利用した場合、LED の発光効率が 100 倍近く増強することが報告されている。^[1] ただし、これまで提案されている指向性光ナノアンテナは、前述した八木・宇田アンテナのコンセプトを踏襲した構造やアレイ構造を有しており、^[2] 光波長よりも小さいアンテナの実現は本質的に難しく、構造のコンパクト化の観点において問題がある。

また、光の回折限界に制限される光ナノアンテナのサイズのコンパクト化が課題である。コンパクト化には、光をいかに局所に閉じ込めるか、言い換えれば、光周波数の電磁場の局所状態密度 (EMLDOS: Electromagnetic local density of states) をいかに向上させるかが求められる。高い EMLDOS は物質と光の相互作用の向上につながり、Purcell 効果による発光増強、ホットエレクトロンによる光エネルギー変換、バイオセンサーの高感度化といったデバイスとしての効率の向上においても重要である。^[3, 4]

光ナノアンテナにおける光の状態密度を高めるために、光ナノアンテナの素材として金や銀などの光領域で誘電率虚部の小さな金属が用いられてきた。このような金属ナノ構造は、束縛された電子の集団運動に由来する光学共鳴 (局在表面プラズモン共鳴 (LSPR: Localized surface plasmon resonance)) を示し、光電場のナノスケールへの閉じ込めを可能にする。この特性を利用した、微小光導波路、高感度バイオセンサ、高効率発光デバイス応用のための研究がこれまでも多くなされてきた。しかし、金属の持つ大きいエネルギー損失は、高い局所状態密度を実現するものの、光—光変換をコンセプトとしたナノアンテナにおいて効率化の上でネックになっていた。そのため、近年では、エネルギー損失の小さいシリコンのような高屈折率誘電体を用いた光ナノアンテナの研究も注目を集めている。

光ナノアンテナの機能を評価する上で「偏光」も重要である。偏光は、直線偏光と (楕) 円偏光とに分類できる。直線偏光は偏光板一つで識別可能で、互いに直交した偏光を用いれば、情報をデジタルに伝達できる情報キャリアとなる。^[5,6] 円偏光もまた、回転方向 (パリティ) によって二値的な識別が可能で、次世代通信を担う量子通信や量子暗号化においても利用可能である。^[7-10] 円偏光の特徴として、ロバストな通信が可能であることが挙げられる。直線偏光とは異なり、光の光軸を中心として検出器が回転しても常に等しく検出される。また、何らかの界面で反射するとパリティが反転するため、想定しない周囲からの反射光の影響を受けにくい。円偏光を用いた通信は、すでに、メートルオーダーの世界では、衛星放送や GPS 等の衛星通信で利用されている。円偏光ナノアンテナとしては、幾何学的なキラリティに基づく円二色性を示すナノ構造体が広く研究され始めている。

ここまで述べた光ナノアンテナの評価要素である「指向性」「電磁場の局所状態密度 (EMLDOS)」「偏光」を評価する上で、構造サイズよりも十分に高い空間分解能をもつナノ計測技術が求められる。

1.2 ナノ光計測

デバイスの設計には、「評価」のフェーズが必要不可欠である。光ナノアンテナの設計においても同様であり、先述した「指向性 (運動量)」「EMLDOS (励起位置空間、エネルギー)」「偏光」などの評価とそこからのフィードバックが求められる。光学デバイスの光学特性を評価する上で、光による透過や散乱分光法は広く用いられている。しかし、これらの手法のプロブ径は光の回折限界に制限されているため、光波長よりも小さいサイズの光ナノアンテナの計測では構造全体の平均的な光学情報の取得にとどまる。光ナノアンテナの重要な評価要素である EMLDOS は、光の波長よりもはるかに小さいスケールで空間分布しているため、光ナノアンテナの機能評価には波長限界を超えた空間分解能での光電場分布の測定が求められる。このスケールの高分解能が可能な測定法には、光励起をベースとした走査型近接場光顕微鏡 (SNOM)、光電子顕微鏡 (PEEM)、高速電子線励起をベースとした電子エネルギー損失分光 (EELS) およびカソードルミネセンス (CL) 法がある。以下では、これら代表的なナノ計測手法について簡単に述べる。

1.2.1 光励起による光電場計測手法

■**走査近接場顕微鏡 (SNOM)** 走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM: Scanning near-field optical microscopy) は、開口 (あるいは金属探針) を持つプローブを走査しながら、プローブに励起された近接場 (エバネッセント場) と試料の作る場とのカップリングによる散乱場を測定する手法である。散乱場強度分布を計測することで、ナノ試料の EMLDOS 分布を得ることができる。その空間分解能はプローブに励起した近接場に依存するため、光の波長による光学分解能の限界を超えた光学的観察が可能となる (分解能: $\sim 10\text{nm}$)。[11, 12] ただし、サンプル構造の電場のにじみとの相互作用を利用した検出のため、電場が構造外部ににじむ金属構造の観察には適しているが、[13] 誘電体構造に励起される構造内部に電場を持つようなモードの検出はできない。また、SNOM において「角度 (運動量)」分解が可能な手法は限られている。一波長計測のため、エネルギー次元の分散情報を得るのは困難である。

■**光電子顕微鏡 (PEEM)** 光電子顕微鏡 (PEEM: Photoemission electron microscopy) は、光パルスを構造に照射したときに仕事関数を超えて飛び出した光電子を検出する手法である。プラズモンモードなどによる電場増強が局所的に光電子放出を増強するため、得られた光電子量が試料に励起されるモードの電場強度に相当する。[14] 光励起による電子の観察であるため、後述する電子励起による光子観察であるカソードルミネッセンス (CL) 法の逆過程に相当する測定手法である。光励起を用いるため、「偏光」測定は容易である。ただし、光パルスの波長選択によって波長分解を実行するため、広い波長域での平行な分光測定ができず、光周波数での運動量分解が現実的には難しい。また、光電子のエネルギーが小さいため、電子光学的に空間分解能を上げることが困難であり、通常は数 10nm の空間分解能で利用される。さらに、光電子の放出が極めて表面敏感であるため、材料の制限や超高真空環境の必要性など制約が多い。

1.2.2 高速電子線励起による光電場計測手法

高速電子線を用いた手法の最大のメリットは高い空間分解能にある。走査型透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning transmission electron microscope) を用いた場合、電子線は 1nm 以下に絞ることができるため、光電場測定の空間分解能も同等となる。さらに、EELS においても CL 法においても各電子線位置における分光測定が可能であり、エネルギー (波長) の異なる光電場のマッピングを一度に行うことができる。

■**電子エネルギー損失分光 (EELS)** 電子エネルギー損失分光 (EELS: Electron energy loss spectroscopy) は試料と相互作用した電子を電子分光用の磁場プリズムによって分光する手法である (Figure 1.2.1.(a))。試料と相互作用した高速電子は、試料中で励起したモードのエネルギー分だけエネルギーを失い、速度が落ちる (非弾性散乱)。[15] このエネルギー損失は LDOS に対応しており、分光を行うことで、エネルギー分解された LDOS 分布を得ることができる。ただし、EELS は電子と物質の相互作用を観測しているので (光と物質の相互作用のみを見ているわ

けではない)、励起したモードの放射・非放射性に関わらず、全てのモードを観測することに留意する必要がある。またスペクトル分解能は、電子線源のエネルギー幅で決まるため、EELS による光エネルギーの測定には、よく単色化された電子線源 (冷陰極電界放出型 CFEG かモノクロームーター搭載の電子銃) が望ましい。EELS 計測では試料を電子が透過する必要があるから、試料形状の選択の幅は狭く、高い加速電圧を用いた十分に薄い試料の測定か、あるいは試料近傍の空間の電場分布測定に限られる。

■カソードルミネセンス (CL) 法 カソードルミネセンス (CL: Cathodoluminescence) 法は、高速電子によって励起されたモードの発光を分光計測する手法である (Figure 1.2.1.(d))。光励起を用いた電子検出の PEEM とは逆過程の計測手法である。空間分解能を電子、運動量分解を光子が担うことで疑似的に不確定性を回避し、高分解能で「指向性 (運動量)」「EMLDOS (空間、エネルギー)」の評価が可能である。光測定であるため、偏光板を用いて容易に「偏光」測定が可能である。EELS とは異なり、計測される強度は放射性的 EMLDOS のみに対応する。また、電子線が試料を透過する必要があるため、試料形状の選択性は EELS に比べて高い。

■EELS と CL 法の比較 EELS と CL 法にて観測されるマッピングの違いを理解するために、銀ナノディスクをそれぞれの測定法で測定した結果を比較する。それぞれの観測粒子は Figure 1.2.1.(b,e) の STEM 像が示すとおり直径 130nm 程度の (厚さは 60nm) 銀ナノディスクである。Figure 1.2.1.(c,f) は、それぞれ EELS・CL 法で測定した銀ナノディスクの電場分布である。Figure 1.2.1.(f) の CL 法で測定した電場分布 (CL マップ) は、観測角度 $\theta = 0^\circ$ で s 偏光 (画面水平方向) を選択して測定した。CL マップでは、水平方向に並んだ 2 つのホットスポットが観測された。これは、画面水平方向に振動するような電気双極子モードの電荷強度分布に相当する。ディスク構造では面内で振動する双極子モードが励起されるが、モードが縮退しているため、エネルギー選択だけでは振動方向の異なる面内双極子モードを分解して測定することはできない。しかし、CL 法では、偏光分解を行うことで、縮退を解いてモードを観測することができる。

一方、Figure 1.2.1.(c) に EELS による銀ナノディスクの電場分布を示す。EELS では偏光分解を行うことが難しいため、Figure 1.2.1.(f) で示した偏光選択を行った CL 法による電場分布のような「双極子」らしい電場分布を得ることはできない。従って、面内方向のモードが縮退するような構造の観察では、ディスクエッジに沿ったドーナツ型の電場分布が観察される。

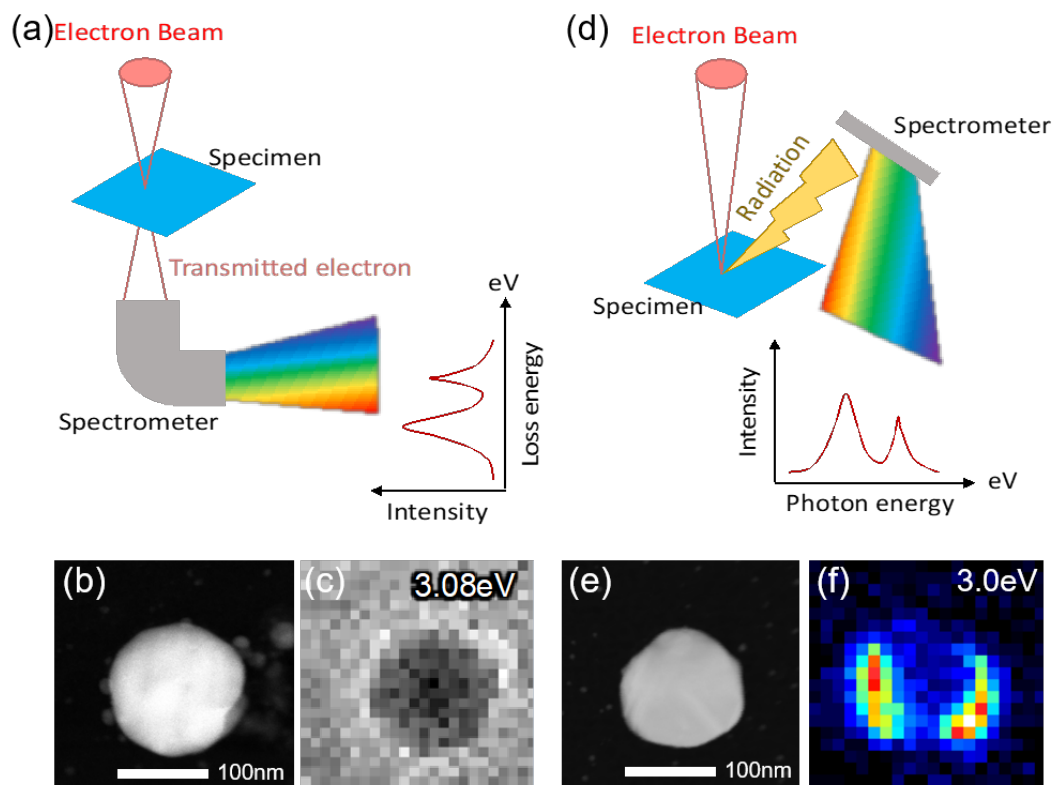


Figure 1.2.1 EELS と CL 法の比較。(a) EELS の模式図。(b) CL 測定の様式図。(b,e) 測定した銀ナノディスクの STEM 暗視野像。(c) EELS で計測した電場強度分布 (EELS マップ)。選択エネルギーは 3.08eV。(f) CL 法で計測した画面水平方向の偏光での電場強度分布 (CL マップ)。選択エネルギーは 3.0eV。

1.3 カソードルミネセンス (CL) 法の現状と問題点

CL 法は、高速電子線励起により実現される高い空間分解 EMLDOS マッピングが可能である。また、CL 発光の分光測定を行うことでエネルギー分散した強度情報を得ることができる。さらに、光計測である点を活かして、様々な光の特性による分解計測が可能である。

■**発光角度分解** 発光角度分解 CL 法は、ナノ構造の光学特性や電子と物質の相互作用に関する情報を取得するために利用される。(準) 周期システムのバンド構造の局所プロービング、^[16–19] ナノ粒子散乱の多極分解、^[20–27] 指向性、^[28–30] バルク材料におけるコヒーレントとインコヒーレント CL 発光プロセスの分離などに利用される。^[31] 最もシンプルな CL 分光測定系では、試料サンプルからの発光は分光器スリットに集光されるため、発光の角度情報は失われてしまう。この角度情報にアクセスし角度分解 CL マッピングを実行する手法の一つが、発光角度空間にピンホール型のマスクを挿入し、そのホール径と位置によって検出する発光角度領域を選択する手法である。^[16, 17] 発光角度選択と組み合わせて励起位置に対応した強度マッピングが可能である。ただし、発光角度分散を取得するためには角度選択ピンホールマスクをスキャンする必要がある。

あり、それぞれの角度におけるマッピングを取得する場合は、1つの角度ごとにエリアスキャンをする必要があり、計測時間の長さとそのによる試料ダメージが懸念される。他の角度分解 CL 法として、発光角度空間を 2D イメージングアレイに直接投影し、発光の上半球分の発光角度分布を一度に取得する方法がある。^[30,32] この手法は、一度に広範囲の角度分散を測定できる一方、空間マッピングや連続的なエネルギー分解ができない。

■偏光分解 偏光も光と物質の相互作用を解析する上で鍵となる要素の一つである。偏光分解 CL は、ナノ散乱体のモード縮退を解いた多極子分解や、TM(Transverse magnetic) モードと TE(Transverse electric) モードの区分、キラリティ研究につながる。偏光分解の方法は、偏光子を分光器までの光経路上に挿入する手法が一般的である。このとき、試料からの光の偏光方向は、CL 光のコリメートに用いる放物面ミラー面で回転してしまうことを考慮する必要があるが、試料からの光の偏光方向が保持される発光角度のみをスリットやピンホールマスクを用いて選択的に計測することで、偏光の回転の影響を除くことができる。この方法を用いて、半導体構造の発光偏光の決定^[33,34] やプラズモニック構造に励起される共鳴モードの分解などが行われている。^[25-27,35,36] また偏光子と $1/4$ 波長板を組み合わせることで楕円偏光の分離も可能である。6つの異なる偏光条件での独立した CL 計測を行うことで、光の完全な偏光状態を表すストークスパラメータを算出することができる。楕円偏光も含めた計測の場合、放物面ミラーによる偏光回転だけではなく、発光の楕円率変化を補正する必要がある。これは、光が放物面ミラーで反射するとき、反射面内偏光と面直偏光の相対位相が変化するためである。位相補正を行うことで、収集ミラー光学系内にあるすべての角度に対して完全な偏光状態を取得することが可能である。^[37,38]

■発光位置分解 これまで研究されてきた CL 法の多くに共通するのは、励起点よりも遥かに広い領域からの発光を遠視野で収集するという点である。CL 信号の強度を最大化するという利点がある一方で、放出された光の実際の空間分布 (つまり発光位置) の情報が失われる。

CL 光の発光空間分布の情報をイメージングする手法として、近接場顕微と電子線励起を組み合わせた手法が提案されている。^[39] 電子線によって励起された電磁場を、SNOM のプローブによって高い空間分解能で走査・検出することで、発光点の分布を得ることができる。CL 法を用いた半導体研究における拡散したエキシトンやキャリアの作る場を計測することができるため、その拡散距離などを見積もることができる。例えば、電子線位置からの距離の関数として発光位置分布をフィッティングすることにより、キャリア拡散長の直接測定が可能である。^[40] また、半導体ナノワイヤにおけるキャリア拡散の様子をイメージングすることも可能である。^[41] ただし、発光角度の選択や偏光分解ができないことや、プローブが場を乱すというデメリットがある。また、プローブの走査を伴う発光位置空間分布計測のため、複数の励起位置における発光位置分布を得るためには計測に時間がかかる。

1.4 研究目的

ここまで述べたように、光ナノデバイスの開発にはナノ計測法の発展が不可欠である。中でも、高速電子線励起による高い空間分解での EMLDOS マッピングと、光計測の高い自由度を活かした発光角度・偏光・エネルギーなどのパラメータの分解計測が可能な CL 法はナノスケールでの光ナノデバイスの特性評価に有効な計測法である。しかし、それぞれのパラメータの CL 測定は独立しており、複数次元の光学情報を得るためにはパラメータを変えながら複数回測定を繰り返す必要があった。そこで本研究では、1nm 以下の高空間分解能を持つ走査型透過電子顕微鏡カソードルミネセンス法を改良し、ナノ構造の光特性の多次元・多空間同時計測の確立及び、解析を目的とする。多次元・多空間情報の同時計測は測定時間の短縮だけでなく、「条件設定」を測定時に行うのではなく解析時で行うという新世代のスタイルの計測を可能にする。

1.5 本論文の構成

本論文は、新規多次元計測法として、励起位置 2 次元・角度 1 次元・エネルギー 1 次元の情報を一度に計測する「4 次元 CL 法」(第 3-5 章)と、励起位置に対応して発光位置空間イメージを計測する「励起発光同時観測 (SEEM) 法」(第 6-7 章)の 2 手法について議論する。本緒論を含め Figure 1.5.2 に示すチャートのような構成をとる。以下、各章の概要を述べる。

■第 1 章 光ナノアンテナ設計に不可欠なナノ光計測手法について、現在提案されている計測法のそれぞれの特色について述べる。さらに、本研究で取り扱うカソードルミネセンスの法の現状と問題点について示し、本論文の目的について述べる。

■第 2 章 第 3-7 章で用いる原理等について述べる。一次元界面における表面プラズモンから、三次元的な球体における平面波励起におけるモード解を扱う Mie 散乱について述べる。Mie 理論において導出される多極子解に注目し、本論文で取り扱う次数の基底モードの放射角度分布について取り扱う。また、CL 法における電子線による光励起の原理と計測される CL シグナルの物理的な意味について述べる。最後に、第 3 章の「4 次元 CL 法」と第 6 章の「SEEM 法」での新規 CL 測定手法のベースとなる角度選択 CL 法 (3 次元 CL 法) に関して、本研究で用いる装置を例にとって、走査型透過電子顕微鏡の設定と CL 光学系について述べる。

■第 3 章 光学系改良と 4 次元データ解析法を含む「4 次元 CL 法」の確立について述べる。角度選択 CL 法 (3 次元 CL 法) の光学系を改良し、分光器の検出器面におけるエネルギー分散記録に用いない軸方向に角度分散を投影することで、電子線位置ごとに角度・エネルギー分散 2 次元 CL 強度情報を一度に取得する手法を確立する (励起空間 2 次元+角度 1 次元+エネルギー 1 次元の 4 次元測定)。また、得られた 4 次元強度データからのデータ抽出と解析のための角度・エネルギー空間に対する色収差補正について述べる。本章の内容は、研究業績の本研究の原著論文 [2] に対応する。

■第4章 「4次元 CL 法」を用いた高屈折率誘電体単一球状ナノアンテナにおける多極子モード解析について述べる。これまでに提案された光ナノアンテナでは複合的な構造による双極子(低次数)モードの重ね合わせによって指向性を向上させてきた。高次数のモードを含めた干渉を利用すれば、単一構造でも指向性アンテナを実現できる。高屈折率誘電体は、光ナノアンテナの材料とすることで、アンテナ機能として十分な光閉じ込め効果と低いエネルギーロス等の利点をもたらすことから、ナノアンテナ材料として金属に代わり近年注目を集めている。さらに、電気モードに加えて磁気モードを励起できることから、金属よりも多くのパラメータで指向性制御が可能となるため、単一構造指向性アンテナの材料としても有効である。単一構造アンテナにおける高次数モードを含めた多極子干渉制御には、励起位置ごとのモード干渉による指向性や角度・エネルギーごとの局所電場強度分布の評価のために励起位置・角度・エネルギー空間における強度情報の取得が必要である。本章では、「4次元 CL 法」を用いて多次元強度情報を一度に取得し、単一構造アンテナにおける多極子干渉制御のための網羅的なモード解析を行う。高屈折率誘電体材料としてシリコンを用い、単一構造アンテナのモデル構造として球状構造の観測を行う。本章の内容は、研究業績の本研究の原著論文 [3] に対応する。

■第5章 「4次元 CL 法」を用いた単一球状ナノアンテナの円偏光位相解析について述べる。キラリティをもつ円偏光は、幾何学的にキラリティを持つ構造からのみ生成されると考えられてきた。しかし、励起・観測系を含む系全体でキラリティをもたせることで、完全な対称性をもつ単一球体からの円偏光の生成が可能である。本章では、「4次元 CL 法」を用いて、異なる6つの偏光による独立した4次元 CL 強度情報を取得し、ストークスパラメータ計算を通してナノスケールの円偏光位相分布を抽出する。これにより、単一球状ナノアンテナにおける円偏光生成を明らかにする。また、「4次元 CL 法」による多次元強度情報から、全ての励起位置における偏光情報を含む指向性や全ての角度における円偏光位相分布の網羅的な解析を行うことで、単一球状ナノアンテナにおける円偏光の回転方向制御を実現する。本章の内容は、研究業績の本研究の原著論文 [2] に対応する。

■第6章 「励起発光同時観測 (SEEM) 法」の光学系と計測ハードウェア制御・解析法について述べる。導波系を持つ、または複合的な構造を持つ光ナノアンテナにおいては、励起位置と発光位置とは一致しない。先行研究において励起位置と発光位置の両方を測定できる有効な CL 法は提案されていない。そこで本章では電子線(励起)位置の2次元スキャンに対応した発光位置イメージを測定する多空間(励起位置2次元 + 発光位置2次元)測定手法として励起発光位置同時観測 (SEEM) 法を確立する。4次元 CL 法の光学系の光学パスを分岐し、CL 光の発光位置空間をカメラに結像する。励起位置と発光位置イメージとを関連付けるために、電子線走査ステップとイメージ撮影タイミングを同期させるハードウェア制御を行う。SEEM 法の評価のために、蛍光粒子を用い、発光角度と発光位置空間のカメラへの結像平面の関係を明らかにする。また、離散した蛍光粒子について、発光スポット分解を実施し、特定の粒子からの発光の電場強度分布の抽出を実証する。さらに、発光スポットの重心評価による光の回折限界を越えた発光位置評価について述べる。

■第7章 アンテナ構造と導波路とを組み合わせることで、光回路におけるエネルギー伝送の自由度の向上につながる。このような導波系を持つアンテナ構造は、励起位置と発光位置とが一致しないため、両空間にアクセス可能な SEEM 法が有効な測定対象である。本章では、SEEM 法を用いて、受信アンテナと送信アンテナとが表面プラズモンによる導波で接続したモデル構造として、金属ナノワイヤ構造とホールを有した金属薄膜構造について、発光位置解析を行う。

■第8章 各章から導かれる結論を総括し、今後の課題をまとめる。

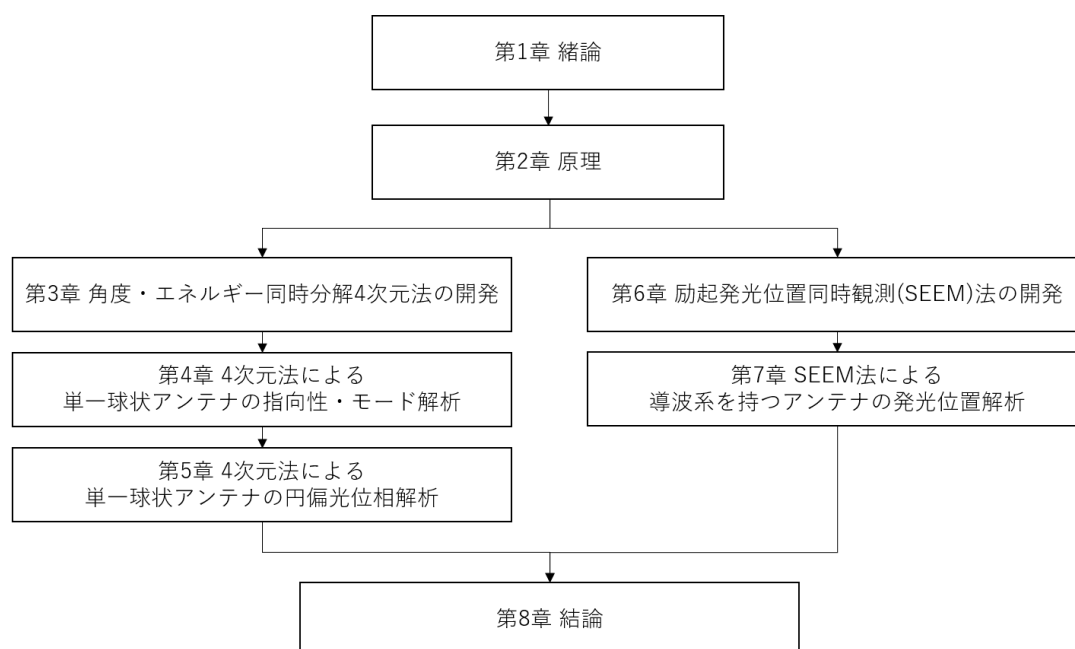


Figure 1.5.2 本論文の構成

第 2 章

原理

2.1 表面プラズモン

2.1.1 金属の誘電率

Drude の自由電子モデル

金属の誘電率は、自由電子による項 ϵ_f とバンド間遷移による項 ϵ_{ib} の和で表現される。自由電子の項は、Drude の自由電子モデルによって表される。この Drude モデルは、金属中を自由電子雲が満たしていると仮定している。電子の質量 m 、電子の電荷 e 、減衰係数 Γ としたとき、自由電子の運動方程式は、外部電場が $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ で与られるとして、

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m\Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -e\mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.1.1)$$

と表される。ここから、変位 $\mathbf{r}$ を解くことができ、

$$\mathbf{r} = \frac{e\mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)}{m(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \quad (2.1.2)$$

このとき、双極子モーメントは $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$ で与えられ、単位体積あたりの双極子モーメントである分極 $\mathbf{P}$ は、単位体積あたりの自由電子数 N を用いて、 $\mathbf{P} = N\mathbf{p}$ と表せる。等方性の媒質 ($P \parallel E$) を仮定すると、電束密度 $\mathbf{D}$ は、

$$\mathbf{D} = \epsilon_f \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.1.3)$$

となる。誘電率の自由電子の項は、

$$\epsilon_f = 1 + \frac{|\mathbf{P}|}{\epsilon_0 |\mathbf{E}|} \quad (2.1.4)$$

となり、Equation (2.1.2) を用いると、

$$\epsilon_f(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.1.5)$$

とできる。このとき ω_p はプラズマ周波数であり、^[42]

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1.6)$$

また、減衰定数 Γ は、電子の平均自由行程 Λ とフェルミ速度 v_f を用いて、以下のように示せる。

$$\Gamma = \frac{v_f}{\Lambda} \quad (2.1.7)$$

バンド間遷移とローレンツの束縛電子モデル

バンド間遷移による項の正確な表現には、量子力学によるアプローチが必要であるが、ローレンツの束縛電子モデルを用いて、古典論による大まかな描像も可能である。このローレンツモデルでは、電子はバネによって原子核に束縛されていると仮定している。このとき、束縛電子の運動方程式は、

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \Gamma m \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m\omega_j^2 \mathbf{r} = e\mathbf{E} \quad (2.1.8)$$

で、位置 $\mathbf{r}$ の解は、

$$\mathbf{r}(t) = -\frac{q}{m} \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma_j\omega)} \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.1.9)$$

電束密度 Equation (2.1.3) に代入して、誘電率 ϵ_r を求めると、

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{ib}(\omega) + \omega_p^2 \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega - i\Gamma\omega} \quad (2.1.10)$$

$$f_j = \frac{\omega}{\omega_j} \quad (2.1.11)$$

で表せる^[43]。

サイズ効果

金属微粒子において、粒子サイズが小さいと、バルクの誘電率の値との間にずれが生じる。これは、粒子径が電子の平均自由行程より短い場合、電子がその距離分を移動する前に、粒子表面に衝突し散乱するためである。フェルミ速度 v_F と粒子径 r_1 を用いて、減衰定数は以下のように表せる。^[42]

$$\Gamma = \Gamma_{bulk} + A \frac{v_F}{r_1} \quad (2.1.12)$$

2.1.2 バルクプラズモン

自由電子が全体として中性の位置から z だけ変異したことを考える (Figure 2.1.1)。このとき、自由電子の体積密度 N を用いて、表面に現れる電荷の面密度を $\sigma = \pm Ne z$ とすると、バル

ク内の電界は、

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{Nez}{\epsilon_0} \quad (2.1.13)$$

とあらわせる。この電界により自由電子が受ける力 F は、

$$F = -eE = -\frac{Ne^2z}{\epsilon_0} \quad (2.1.14)$$

である。したがって、自由電子の運動方程式は、

$$m \frac{d^2z}{dt^2} = -\frac{Ne^2z}{\epsilon_0} \quad (2.1.15)$$

と表せる。これを単振動の方程式 $\frac{d^2z}{dt^2} + \omega_p^2 z = 0$ に代入すると、

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}} \quad (2.1.16)$$

が得られる。この ω_p はプラズマ周波数と呼ばれる。自由電子集団がプラズマ周波数 ω_p で振動するとき、この振動の量子をバルクプラズモンと呼ぶ [37]。また、プラズマ中の横波の分散関係が

$$\omega^2 = \omega_p^2 + c^2 k^2 \quad (2.1.17)$$

で表される。^[42] $k = 0$ のときがバルクプラズモンに対応する。

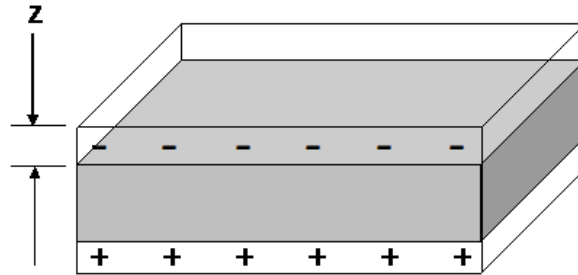


Figure 2.1.1 バルクプラズモンの模式図

2.1.3 平面上の表面プラズモン

上記で扱ったバルクプラズモンは縦波であり、横波である電磁波とはエネルギー交換をしない。しかし、金属が誘電率の異なる媒質と界面をなしている場合、その界面の法線方向において並進対称性が崩れるため、金属表面に沿って伝搬するような横波のモードが励起される。このモードは電磁場とエネルギー交換が可能である。

$z < 0$ の半空間が誘電率 ϵ の金属 (領域)、 $z > 0$ の半空間が真空 (領域) で占められていると仮定する。このとき、 $z = 0$ の表面に現れる誘導電荷分布 σ と、それが作る静電場分布 E_{0z} について考える。非相対論的取り扱いでは、ラプラス方程式が成り立つ。

$$\nabla^2 \Phi(r) = 0 \quad (2.1.18)$$

この方程式の解として

$$\Phi_0(r) = A \cos kx \cdot \exp(-kz) (z > 0) \quad (2.1.19a)$$

$$\Phi_1(r) = A \cos kx \cdot \exp(kz) (z < 0) \quad (2.1.19b)$$

が存在する。これは z 方向には境界面から離れるに従い指数関数的に減衰する波であることを示している。境界条件は、面法線方向の単位ベクトルを $\mathbf{n}$ として、

$$\mathbf{E}_0 \times \mathbf{n} = \mathbf{E}_1 \times \mathbf{n} \quad (\text{電場の連続性}) \quad (2.1.20a)$$

$$D_0 \cdot \mathbf{n} = D_1 \cdot \mathbf{n} \quad (\text{電束密度の連続性}) \quad (2.1.20b)$$

である。電場の面内成分は各領域で

$$E_{0x}(x, z) = Ak \sin kx \cdot \exp(-kz) (z > 0) \quad (2.1.21a)$$

$$E_{1x}(x, z) = Ak \sin kx \cdot \exp(kz) (z < 0) \quad (2.1.21b)$$

となるから、上の解は電場についての境界条件 Equation (2.1.20a) を満たしている。次に電束密度の面垂直成分は

$$D_{0z}(x, z) = \epsilon_0 Ak \cos kx \cdot e^{-kz} (z > 0) \quad (2.1.22a)$$

$$D_{1z}(x, z) = -\epsilon Ak \cos kx \cdot e^{kz} (z < 0) \quad (2.1.22b)$$

となり、 $z = 0$ で境界条件 Equation (2.1.20b) を満たすには

$$\epsilon(\omega) = -\epsilon_0 \quad (2.1.23)$$

が成り立つ必要がある。これが平面上に生じる表面プラズモンの固有振動数 ω_s の条件式となる。また、境界面に誘導される電荷分布は、境界面を含む底面 S の円筒状の閉曲面に対して Gauss の法則を適用し、

$$\epsilon_0 \oint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = [E_{0z}(x, 0) - E_{1z}(x, 0)]S = \iiint_V \sigma dV = \sigma S \quad (2.1.24)$$

より求められる。ここで、Equation (2.1.22b)、Equation (2.1.23) を用いると領域 1(金属) 中の電場は

$$E_{1z}(x, z) = D_{1z}/\epsilon = -Ak \cos kx \cdot \exp(kz) = -E_{0z}(x, z) \quad (2.1.25)$$

となるから、表面の電荷分布は、

$$\sigma(x) = 2\epsilon_0 Ak \cos kx \quad (2.1.26)$$

と求まる。このような表面電荷および電場の分布について考察する。損失を無視した理想金属の誘電率は、Drude モデルにおいて $\Gamma = 0$ とした

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.1.27)$$

と表されるので、 $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$ の角振動数で振動する電場により Equation (2.1.23) が成り立つ。 $\omega < \omega_p$ のとき、波数 k が虚数となるため、このとき金属表面を伝搬するような電場は存在しない。 $k \rightarrow 0$ の極限では、電荷は一様に表面に広がり、真空中の表面に垂直な電場

$$E_{0z}(x, z) = Ak \cos kx \cdot \exp(-kz) \quad (2.1.28)$$

は二次元表面電荷の作る静電場の表式、 $E_0 = \sigma/2\epsilon_0$ に近づく。 k が有限な場合には、Equation (2.1.26) は $L = 1/k$ の周期を持つ 1 次元的な表面電荷分布を表す。この電荷分布が作る電場は、表面に垂直方向 (z 方向) に離れるにしたがい距離 L で減衰する。

2.1.4 表面プラズモンの伝搬損失

金属の誘電率は虚部を持つため、表面プラズモンは表面にそって伝搬しながら減衰する。媒質 2 が複素誘電率 $\epsilon_2 = \epsilon_2' + i\epsilon_2''$ の金属であるとき、面内方向の波数 k_x の表面プラズモンの伝搬長、つまりその強度が $1/e$ になる距離 $L_{//}$ は

$$L_{//} = 1/2\text{Im}[k_x] = \text{Im} \left[\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1(\epsilon_2' + i\epsilon_2'')}{\epsilon_1 + \epsilon_2' + i\epsilon_2''}} \right] \quad (2.1.29)$$

で定義される。

2.1.5 金属微粒子における局在型表面プラズモン

Mie の散乱公式

光の波長以下の粒径の粒子における平面波の散乱は、Rayleigh の散乱として理解されてきた。光の波長よりも大きな粒子については、1908 年に Mie によって、平面波が入射した際の均質な真球における散乱場の完全な理論が、Maxwell 方程式の厳密解として得られた^[44]。

球表面での境界条件の取扱を容易にするため、ベクトル波動方程式の基本解として、極座標系で表される以下のベクトル球面調和関数を用いる。

$$\mathbf{M}_{emn} = -\frac{m}{\sin \theta} \sin m\varphi P_n^m(\cos \theta) Z_n(r) \mathbf{e}_\theta - \cos m\varphi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} Z_n(r) \mathbf{e}_\varphi \quad (2.1.30a)$$

$$\mathbf{M}_{omn} = -\frac{m}{\sin \theta} \cos m\varphi P_n^m(\cos \theta) Z_n(r) \mathbf{e}_\theta - \sin m\varphi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} Z_n(r) \mathbf{e}_\varphi \quad (2.1.30b)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{emn} = & \frac{Z_n(r)}{r} \cos m\varphi n(n+1) P_n^m(\cos \theta) Z_n(r) \mathbf{e}_r \\ & + \cos m\varphi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} [r Z_n(r)] \mathbf{e}_\theta - m \sin m\varphi \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} [r Z_n(r)] \mathbf{e}_\varphi \end{aligned} \quad (2.1.30c)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{omn} = & \frac{Z_n(r)}{r} \sin m\varphi n(n+1) P_n^m(\cos \theta) Z_n(r) \mathbf{e}_r \\ & + \sin m\varphi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} [r Z_n(r)] \mathbf{e}_\theta - m \cos m\varphi \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} [r Z_n(r)] \mathbf{e}_\varphi \end{aligned} \quad (2.1.30d)$$

ここで、ただし、 $\mathbf{e}_r$ 、 $\mathbf{e}_\theta$ 、 $\mathbf{e}_\varphi$ は極座標系の単位ベクトルである。 $z_n(r)$ は、以下の球ベッセル関数で、

$$j_n(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2r}} J_{n+\frac{1}{2}}(r) \quad (2.1.31a)$$

$$y_n(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2r}} Y_{n+\frac{1}{2}}(r) \quad (2.1.31b)$$

の結合形で表される。 $j_n(r)$ は第一種ベッセル関数、 $y_n(r)$ は第二種ベッセル関数である。極座標系において、z 方向に伝搬する平面波の電場 $\mathbf{E}_i$ と磁場 $\mathbf{H}_i$ は、上記のベクトル球面調和関数によって、

$$\mathbf{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\mathbf{M}_{o1n}^{(1)} - i \mathbf{N}_{e1n}^{(1)}) \quad (2.1.32a)$$

$$\mathbf{H}_i = -\frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\mathbf{M}_{o1n}^{(1)} + i \mathbf{N}_{e1n}^{(1)}) \quad (2.1.32b)$$

ただし、

$$E_n = i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} E_0 \quad (2.1.33)$$

のように、無限この球面波の重ね合わせで表される。球面調和関数の肩が (1) のとき、 $z_n(r) = j_n$ である。散乱場 $\mathbf{E}_s$ は、

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ia_n \mathbf{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{o1n}^{(3)}) \quad (2.1.34a)$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \mathbf{N}_{o1n}^{(3)} - a_n \mathbf{M}_{e1n}^{(3)}) \quad (2.1.34b)$$

と解かれる。球面調和関数の肩が (3) のとき、 $z_n(r) = j_n + iy_n$ である。係数 a_n 、 b_n は、球表面 ($r = r_1$) での境界条件を解くと、以下のように、表される [42]。

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.1.35a)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.1.35b)$$

準静電場近似

空間的に一様で遅延が無く、時間的にのみで振動する場 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ を考える場合には、以下に示す準静電場近似によるアプローチが容易である。誘電率 $\epsilon(\omega)$ の球形の微粒子が誘電率 ϵ_m の媒質中にあり、外場 $\mathbf{E} = E_0 \mathbf{z}$ がかかっているとする (Figure 2.1.2)。このとき、ラプラス方程式 $\nabla^2 \Phi = 0$ の解は、電場の粒子境界における角度 θ 方向と動径 r 方向における連続性を考慮すると、

$$\Phi_{\text{in}} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 \cos \theta \quad (2.1.36a)$$

$$\Phi_{\text{out}} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (2.1.36b)$$

と解くことができる。この時、粒子外のポテンシャル Equation (2.1.36b) は印加電場と粒子の中心にある双極子の場の重ね合わせである。よって、式は、双極子モーメント $\mathbf{p}$ を用いて、

$$\Phi_{\text{out}} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \quad (2.1.37)$$

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (2.1.38)$$

と書き直せる。このことから、印加電場が、印加電場の振幅に比例する双極子を誘起できる事がわかる。ここで、 $\mathbf{p} = \epsilon_0\epsilon_m \alpha \mathbf{E}_0$ を導入すると、分極率 α は、

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2.1.39)$$

と導ける。 $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ が最小のとき、分極率 α は最大値をとり、最も強く共鳴が起こる。誘電率の虚部が十分小さいときには、共鳴条件は、

$$\operatorname{Re}[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m \quad (2.1.40)$$

と表せる。また $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ より、電場分布は、以下のように再計算される。

$$\mathbf{E}_{\text{in}} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (2.1.41a)$$

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (2.1.41b)$$

ここで、電気双極子によって放射された電磁場について考える。双極子によって誘起される電場 $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \exp(-i\omega t)$ と磁場 $\mathbf{H}(t) = \mathbf{H} \exp(-i\omega t)$ はそれぞれ、

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{\exp(ikr)}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right) \quad (2.1.42a)$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left\{ k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{\exp(ikr)}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) \exp(ikr) \right\} \quad (2.1.42b)$$

とかける。 k は波数ベクトルで、 $\mathbf{n}$ は観測点方向への単位ベクトルである。また、とくに、 $kr \gg 1$ を満たすような遠方場は、以下のように表現できる^[45]。

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (2.1.43a)$$

$$\mathbf{E} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0\epsilon_m}} \mathbf{H} \times \mathbf{n} \quad (2.1.43b)$$

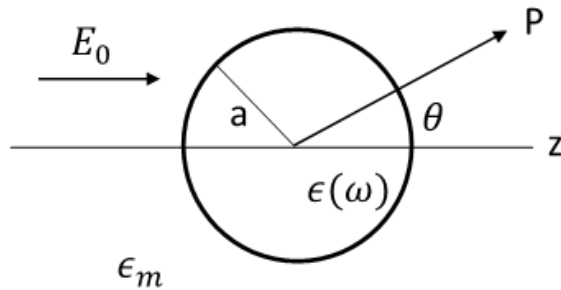


Figure 2.1.2 準静電場近似における座標系

2.1.6 多極子モードの放射場

単粒子に励起されるモードは電気・磁気多極子の基底モードの重ね合わせを用いて表現できる。励起される多極子モードが縮退してする球形粒子における角度・偏光に依存した多極子モードの放射場については本研究室の成果として発表されている。^[25] ここでは、より一般的に、縮退していない場合も考慮した（モード間の位相差を考慮した）放射場の式を示す。Figure 2.1.3.aにおいて、本章で使用する座標系を示した。検出位置 $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi) = (r, \Omega)$ と電子線照射位置 $\mathbf{R}$ において、球形粒子において誘起される放射場に対応するスカラー関数 $\psi^{E,\text{ind}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ は多極子を使って、以下のように表現することができる。^[25, 46]

$$\begin{aligned}\psi^{E,\text{ind}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= t^E \psi^{E,\text{ext}} = \sum_l \sum_{m=-l}^l i^l h_l^{(+)}(kr) Y_{l,m}(\Omega_r) t_{l,m}^E \psi_{l,m}^{E,\text{ext}}(\mathbf{R}) \\ &= \frac{-2\pi i k}{c\gamma} \sum_l \frac{1}{l(l+1)} t_{l,m}^E h_l^{(+)}(kr) \sum_{m=-l}^l B_{l,m} K_m\left(\frac{\omega b}{v\gamma}\right) Y_{l,m}(\Omega) \exp(-im\varphi_0)\end{aligned}\quad (2.1.44)$$

ただし、

$$\psi_{l,m}^{E,\text{ext}}(\mathbf{R}) = \frac{-2\pi i^{1-l} k}{c\gamma} \frac{B_{l,m}}{l(l+1)} K_m\left(\frac{\omega b}{v\gamma}\right) \exp(-im\varphi_0 - i\omega z_0/v) \quad (2.1.45)$$

$h_l^{(+)}(kr)$ 、 $Y_{l,m}(\Omega_r)$ は球ハンケル関数 ($h_l^{(+)} = i h_l^{(1)}$)、球面調和関数である。 $t_{l,m}^E$ は、次の球ベッセル関数 $j_l(\rho)$ を用いて表される散乱行列で、

$$t_l^E = \frac{-\epsilon_0 j_l(\rho_1) [\rho_1 j'_l(\rho_1)]' + \epsilon [\rho_0 j_l(\rho_0)]' j_l(\rho_1)}{-\epsilon_0 h_l^{(+)}(\rho_0) [\rho_1 j'_l(\rho_1)]' - \epsilon [\rho_0 h_l^{(+)}(\rho_0)]' j_l(\rho_1)} \quad (2.1.46)$$

ただし、

$$\rho_0 = \sqrt{\epsilon_0} \omega a / c, \rho_1 = \sqrt{\epsilon} \omega a / c \quad (2.1.47)$$

と表現される。 $B_{l,m}$ は各モードの励起位相を含んだパラメータであり、

$$B_{l,m} = A_{l,m+1}^+ \sqrt{(l+m+1)(l-m)} - A_{l,m-1}^+ \sqrt{(l-m+1)(l+m)} \quad (2.1.48)$$

$$A_{l,m}^\pm = \frac{1}{\beta^{l+1}} \sum_{j=m}^l \frac{C_j^{lm,\pm}}{\gamma^j} \quad (2.1.49)$$

ただし、

$$C_j^{lm,\pm} = \frac{(\pm i)^{l-j} \alpha_{lm} (2l+1)!!}{2^j (l-j)! [(j-m)/2]! [(j+m)/2]!} I_{j,l-j}^{l,m} \quad (2.1.50)$$

$$\alpha_{lm} = \sqrt{\left[\frac{(2l+1)}{4\pi} \right] (l-m)!/(l+m)!} \quad (2.1.51)$$

$P_l^m(\mu)$ はルジャンドル関数である。加速電圧 80kV の時、 $\beta \simeq 0.5$ を用いる。 K_m は m 次の変形ベッセル関数であり、 $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-(v/c)}}$ はローレンツ因子である。この表現では、各モードの励起振幅は $t_{l,m}^E \psi_{l,m}^{E,\text{ext}}(\mathbf{R})$ として考慮され、残りの $h_l^{(+)}(kr)Y_{l,m}(\Omega_r)$ は放射場として考慮される。電子線が強い近接場とだけ相互作用すると近似するならば、場の z 依存性 $e^{-i\omega z_0/v}$ を省略することができる。多極子振動の放射電磁場は遠方場近似

$$\mathbf{H} \approx -\mathbf{L}\psi^E \quad (2.1.52)$$

$$\mathbf{E} \approx -\frac{i}{k} \nabla \times \mathbf{L}\psi^E = Z_0 \mathbf{H} \times \mathbf{n} \quad (2.1.53)$$

を用いて求められる。 $\mathbf{n}$ は放射方向の単位ベクトルである。ここで、ベクトル球面調和関数

$$\mathbf{E}_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \mathbf{L} \mathbf{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \times \mathbf{n} \quad (2.1.54)$$

を導入する。^{[47][48]} $l = 2$ までの計算結果を示すと、

$$\mathbf{E}_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} i \sin \theta \mathbf{e}_\varphi \quad (2.1.55a)$$

$$\mathbf{E}_{1,1}^+ \propto -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} (\cos \varphi \mathbf{e}_\varphi + \cos \theta \sin \varphi \mathbf{e}_\theta) \quad (2.1.55b)$$

$$\mathbf{E}_{1,1}^- \propto i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (-\sin \varphi \mathbf{e}_\varphi + \cos \theta \cos \varphi \mathbf{e}_\theta) \quad (2.1.55c)$$

$$\mathbf{E}_{2,0} \propto \sqrt{\frac{15}{8\pi}} i \sin \theta \cos \theta \mathbf{e}_\theta \quad (2.1.55d)$$

$$\mathbf{E}_{2,1}^+ \propto -\sqrt{\frac{5}{8\pi}} (\cos \theta \cos \varphi \mathbf{e}_\varphi + \cos 2\theta \sin \varphi \mathbf{e}_\theta) \quad (2.1.55e)$$

$$\mathbf{E}_{2,1}^- \propto -\sqrt{\frac{5}{8\pi}} (\cos \theta \sin \varphi \mathbf{e}_\varphi - \cos 2\theta \cos \varphi \mathbf{e}_\theta) \quad (2.1.55f)$$

$$\mathbf{E}_{2,2}^+ \propto -i \sqrt{\frac{5}{8\pi}} (-\sin \theta \sin 2\varphi \mathbf{e}_\varphi + \sin \theta \cos \theta \cos 2\varphi \mathbf{e}_\theta) \quad (2.1.55g)$$

$$\mathbf{E}_{2,2}^- \propto -i\sqrt{\frac{5}{8\pi}}(\sin\theta \cos 2\varphi \mathbf{e}_\varphi + \sin\theta \cos\theta \sin 2\varphi \mathbf{e}_\theta) \quad (2.1.55h)$$

となる。 $\mathbf{e}_\varphi$ と $\mathbf{e}_\theta$ は、それぞれ θ 、 φ 方向の単位ベクトルである。Equation (2.1.54) を用いると、各モードの放射場強度は以下のように表現される。

$$I_{l,m}(\mathbf{\Omega}_\mathbf{r}) \propto |t_l^E B_{l,m} K_m \mathbf{E}_{l,m}(\theta, \varphi) \exp(-im\varphi_0)|^2 \quad (2.1.56)$$

以下の変形式を導入すると、

$$\mathbf{E}_{l,m}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{E}_{l,m} + \mathbf{E}_{l,-m}), \quad \mathbf{E}_{l,m}^- = \frac{1}{\sqrt{2}i}(\mathbf{E}_{l,m} - \mathbf{E}_{l,-m}) \quad (2.1.57)$$

干渉を考慮した放射強度は以下のように示される。

$$I \propto \left| \sum_l t_l^E \left[C_{l,0} \mathbf{E}_{l,0} + i \sum_{\substack{m=1 \\ m \in \text{odd}}}^l (C_{l,m}^{\text{Re}} \mathbf{E}_{l,m}^- + C_{l,m}^{\text{Im}} \mathbf{E}_{l,m}^+) + \sum_{\substack{m=2 \\ m \in \text{even}}}^l (-C_{l,m}^{\text{Im}} \mathbf{E}_{l,m}^- + C_{l,m}^{\text{Re}} \mathbf{E}_{l,m}^+) \right] \right|^2 \quad (2.1.58)$$

この表現はエネルギー分離した非縮退多極子の干渉を含んでいる。各固有モードの励起振幅に対応した係数 $C_{l,m}$ は、以下のように表される。

$$C_{l,0}(\mathbf{R}) \propto B_{l,0} K_0 \left(\frac{\omega b}{v\gamma} \right) \quad (2.1.59a)$$

$$C_{l,m}^{\text{Re}}(\mathbf{R}) \propto \sqrt{2} B_{l,m} K_m \left(\frac{\omega b}{v\gamma} \right) \text{Re} [\exp(-im\varphi_0)] \quad (2.1.59b)$$

$$C_{l,m}^{\text{Im}}(\mathbf{R}) \propto \sqrt{2} B_{l,m} K_m \left(\frac{\omega b}{v\gamma} \right) \text{Im} [\exp(-im\varphi_0)] \quad (2.1.59c)$$

放射場を θ 成分と φ 成分にわけることにより、偏光依存性を考慮に入れる。^[25] 四重極子までのモードの放射場の角度分布を Figure 2.1.3.(b) にまとめた。 $l > 1$ のモード内、 $m = 0$ モードは特に、ブリージングモードと呼ばれており、^[47]

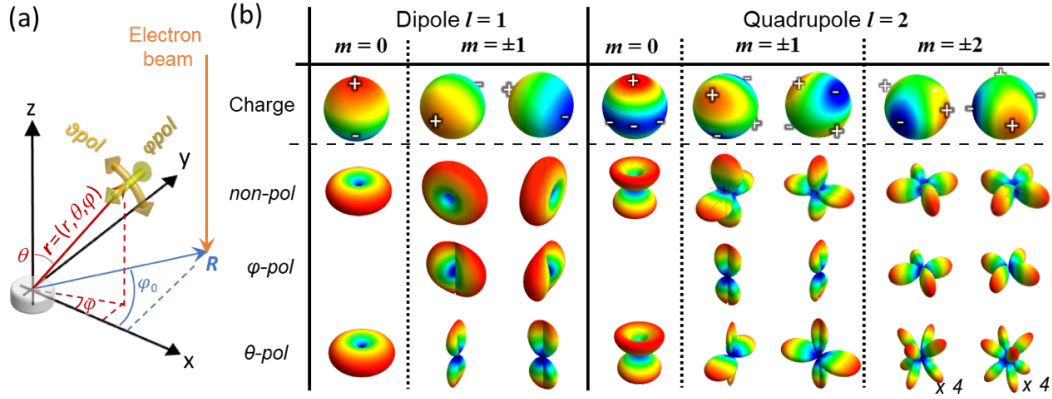


Figure 2.1.3 (a) 座標系。 (b) 電気多極子モードの放射場の角度分布

磁気多極子モードの放射を考える際は、Equation (2.1.54) に代わり、

$$\mathbf{X}_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \mathbf{L} \mathbf{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.1.60)$$

の電場 $\mathbf{X}$ を導入する。この $\mathbf{X}$ の詳細は、 $l=2$ までで、

$$\mathbf{X}_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} i \sin \theta \mathbf{e}_\varphi \quad (2.1.61a)$$

$$\mathbf{X}_{1,1}^+ \propto \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (\cos \varphi \mathbf{e}_\theta - \cos \theta \sin \varphi \mathbf{e}_\varphi) \quad (2.1.61b)$$

$$\mathbf{X}_{1,1}^- \propto \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (-\sin \varphi \mathbf{e}_\theta + \cos \theta \cos \varphi \mathbf{e}_\varphi) \quad (2.1.61c)$$

$$\mathbf{X}_{2,0} \propto \sqrt{\frac{15}{8\pi}} i \sin \theta \cos \theta \mathbf{e}_\varphi \quad (2.1.61d)$$

$$\mathbf{X}_{2,1}^+ \propto \sqrt{\frac{5}{8\pi}} (\cos \theta \cos \varphi \mathbf{e}_\theta - \cos 2\theta \sin \varphi \mathbf{e}_\varphi) \quad (2.1.61e)$$

$$\mathbf{X}_{2,1}^- \propto \sqrt{\frac{5}{8\pi}} (\cos \theta \sin \varphi \mathbf{e}_\theta + \cos 2\theta \cos \varphi \mathbf{e}_\varphi) \quad (2.1.61f)$$

$$\mathbf{X}_{2,2}^+ \propto -i \sqrt{\frac{5}{8\pi}} (\sin \theta \sin 2\varphi \mathbf{e}_\theta + \sin \theta \cos \theta \cos 2\varphi \mathbf{e}_\varphi) \quad (2.1.61g)$$

$$\mathbf{X}_{2,2}^- \propto -i \sqrt{\frac{5}{8\pi}} (-\sin \theta \cos 2\varphi \mathbf{e}_\theta + \sin \theta \cos \theta \sin 2\varphi \mathbf{e}_\varphi) \quad (2.1.61h)$$

のような形をとる。その結果、各モードにおける放射磁場強度は、

$$I_{l,m}(\Omega_{\mathbf{r}}) \propto |t_l^E B_{l,m} K_m \mathbf{X}_{l,m}(\theta, \varphi) \exp(-im\varphi_0)|^2 \quad (2.1.62)$$

のように、表すことができる。電気多極子モードの計算と同様に、以下の

$$\mathbf{X}_{l,m}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{X}_{l,m} + \mathbf{X}_{l,-m}), \quad (2.1.63a)$$

$$\mathbf{X}_{l,m}^- = \frac{1}{\sqrt{2i}} (\mathbf{X}_{l,m} - \mathbf{X}_{l,-m}) \quad (2.1.63b)$$

を用いて、基底関数の変換を行うと、

$$I \propto \left| \sum_l t_l^E \left[C_{l,0} \mathbf{X}_{l,0} + i \sum_{\substack{m=1 \\ m \in \text{odd}}}^l (C_{l,m}^{\text{Re}} \mathbf{X}_{l,m}^- + C_{l,m}^{\text{Im}} \mathbf{X}_{l,m}^+) + \sum_{\substack{m=2 \\ m \in \text{even}}}^l (-C_{l,m}^{\text{Im}} \mathbf{X}_{l,m}^- + C_{l,m}^{\text{Re}} \mathbf{X}_{l,m}^+) \right] \right|^2 \quad (2.1.64)$$

と表せる。これは、電気多極子の放射場強度 Equation (2.1.58) における $\mathbf{E}$ を $\mathbf{X}$ に変えた形をしている。したがって、磁気モードの無偏光のときの放射場強度パターン Figure 2.1.4 は、電気多極子モードの放射場強度パターンに一致する Figure 2.1.3.b。ただし、偏光を考慮すると、磁場と電場は垂直な関係にあるから、 s 偏光と p 偏光のパターンは反転する。

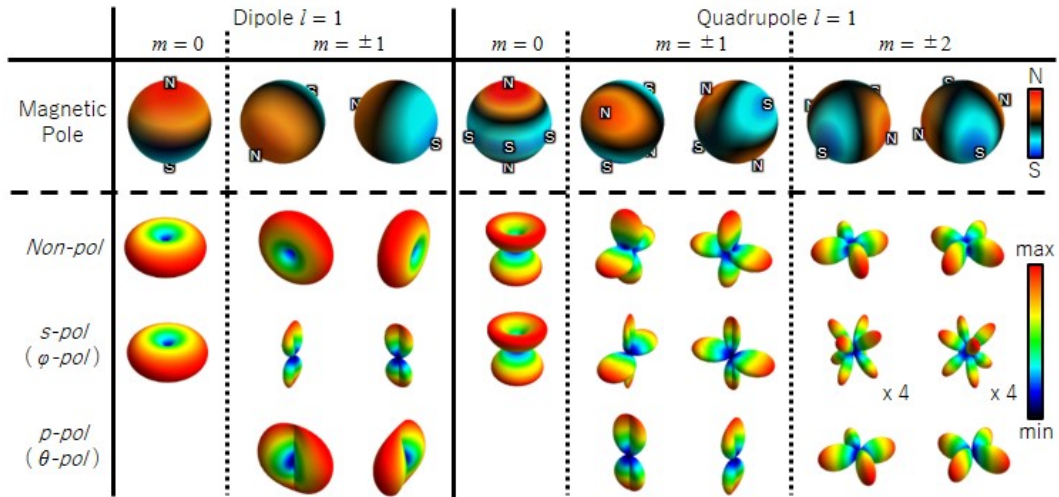


Figure 2.1.4 磁場多極子モードの放射場の角度分布

■磁気四極子モードの電磁場分布 高次数 ($l > 1$) の磁気モードの電場の方向を直感的に理解するのは難しい。そこで、Figure 2.1.5 に、 $m = 0, 1, 2$ の磁気四極子の磁場・電場の強度分布とベ

クトル方向のプロットを示す。電磁場プロットは、OpenMaxwell ソフトウェアパッケージを用いた。^[49]

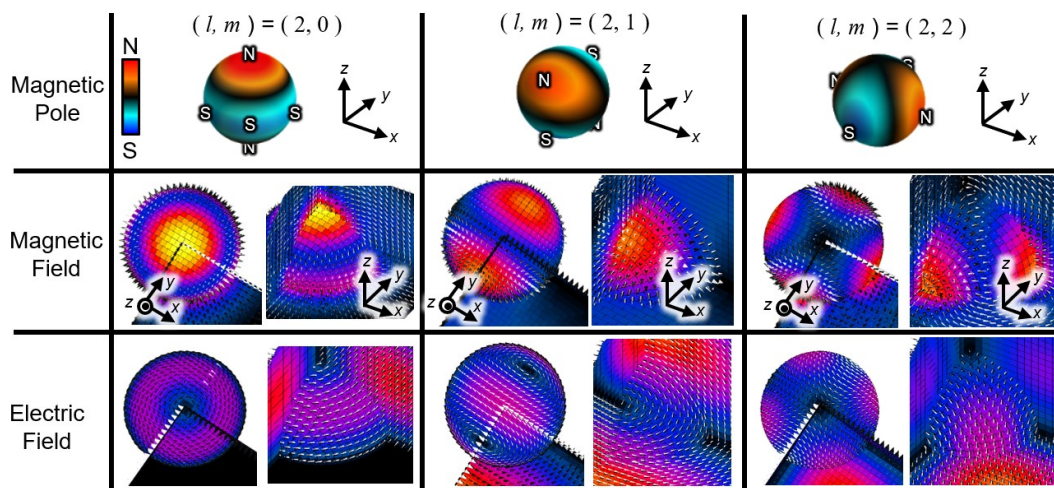


Figure 2.1.5 磁気四極子の磁場・電場の強度分布とベクトル方向プロット

2.2 カソードルミネセンス (CL) 法

2.2.1 CL

高速電子が固体物質に衝突する時、様々な相互作用が生じる (Figure 2.2.6)。それにより放出される電子や電磁場の検出を通じて、試料の物性・光学特性の評価が行われている。例えば、二次電子は表面形状評価、反射電子は組成像・結晶方位評価、オージェ電子は表面組成や価数評価、X線は組成分析などに用いられている。カソードルミネセンス (CL: Cathodoluminescence) は、高速電子と物質の相互作用により得られる光周波数を持つ電磁場 (光)、あるいはその発光現象を指し、現在ではこれを検出する手法の通称にもなっている。

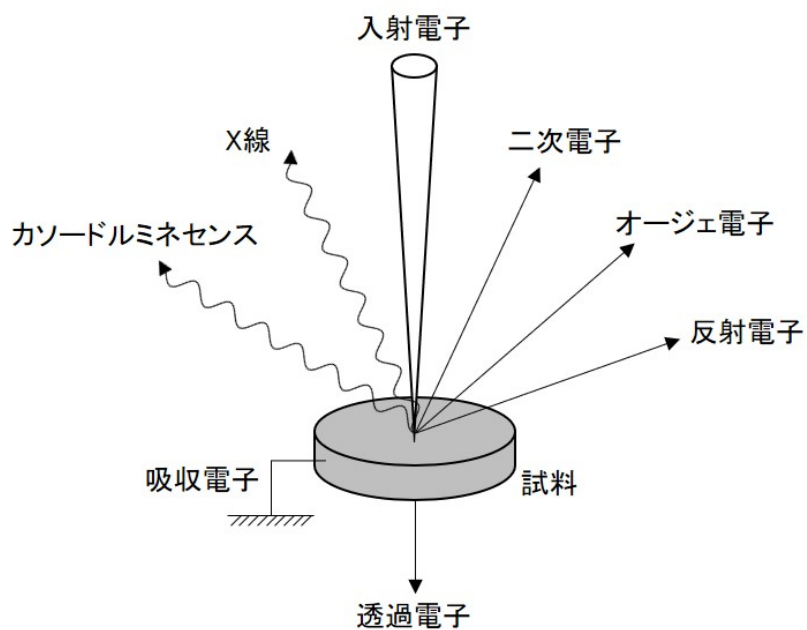


Figure 2.2.6 試料からの様々な電子・電磁場の放出

この CL は電子の発見の約 20 年前にすでに観察されており、陰極線 (cathode ray) の研究に使用された真空管の発光が CL の最初の例である。^[50] 移動する電子が物質に与える時間的な電場強度変化はおおよそガウス関数状で、周波数空間に変換すると、紫外、可視、および赤外のスペクトル領域にまたがる広帯域周波数成分に対応する。^[48] これを Figure 2.2.7 に模式的に示す。物質中では、電子と物質の相互作用は散乱と吸収のためにより複雑になるが、CL のブロードバンドな特徴は保持されるため、さまざまな材料や構造を研究するのに適している。

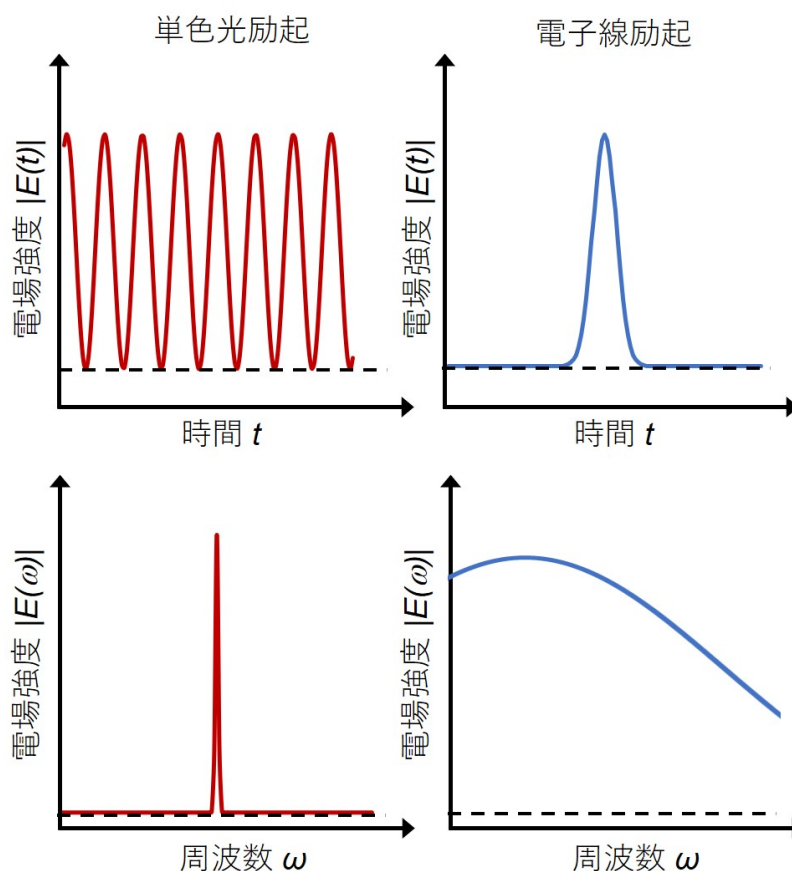


Figure 2.2.7 単色光励起と電子線励起における物質と相互作用する電場の比較。単色光の作る電界は、時間とともに常に振動しているため (左上)、そのフーリエ空間にあたる周波数空間においては、スペクトル範囲が狭くなる (左下)。一方、真空中を通過する電子の電場は、1 パルス分の電場の振動 (右上) に対応し、周波数空間におけるスペクトル範囲は広くなる (右下)。

2.2.2 CL の発光プロセス

高速電子は大きなエネルギーと運動量をもち、多数のメカニズムを介して試料と相互作用し、さまざまな放射プロセスを引き起こす。これらプロセスは、その発光のコヒーレンス (干渉性) によって大別される。^[48]

コヒーレント (可干渉な) 発光

移動する電子の作るエバネセント電場は、分極性材料と相互作用するときに、遠方場光にコヒーレントに結合することができる。代表的なコヒーレント発光として、Cherenkov 放射、回折放射、遷移放射および表面プラズモンによる発光がある。これらの発光は、入射する電子の場と一定の位相関係を持っているため、コヒーレント発光と呼ばれる。コヒーレント発光同士も互いに干渉することができる。

■**Cherenkov 放射** Cherenkov 放射は、電子の速度が媒体内の光の位相速度を超えると発生し、電子のエバネッセント場が遠方場放射に結合して起こる。^[51,52] Cherenkov 放射は、電子速度と材料の屈折率によって決定される円錐で表されるような発光角度で前方散乱する。このプロセスは、ニュートリノといった亜原子粒子からの高速荷電粒子生成においても観測され、それらの検出において利用されている。

■**回折放射** 回折放射は、電子が構造化された表面の近くを通過するときに発生する。^[53] これは、粒子の格子または列に平行に移動する電子の特殊なケースで、Smith-Purcell 発光とも呼ばれる。^[54]

■**遷移放射** 遷移放射は、電子（または他の荷電粒子）が2つの異なる誘電率を持つ媒体間の界面を通過することで発生する。^[48,55,56] 移動する電荷は、界面近くの媒体を分極し、表面電流と遠方界に放射する電荷を誘起する。金属の場合の直感的な描像を Figure 2.2.7.(b) に概略的に示した。金属表面に高速電子線が近づくとき、電子の負の電荷をうち消すように、正の電荷を持つ鏡像電荷が誘起される。この正負の電子対が実質的な双極子として機能し、発光が起こる。遷移放射は、面直の双極子に似た放射角度パターンを持つ（実線）。放射スペクトルは X 線領域から遠赤外領域に渡るブロードな形を持つ。このとき、金属界面での表面プラズモンポラリトン (SPP) を励起することができる (Figure 2.2.8.b の赤線)。^[57]

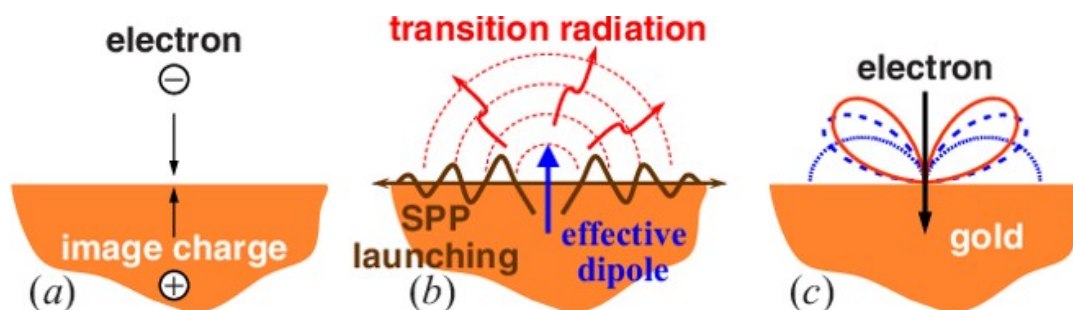


Figure 2.2.8 高速電子が金属表面にアプローチするときの電磁波生成の概略図。^[48] (a) 高速電子の金属表面へのアプローチによる鏡像電荷生成。(b) 鏡像電荷と電子が実効的な双極子 (青) を生成し、遷移放射 (赤)・SPP を生成する。(c) 結果として生じる遷移放射は、表面に垂直な双極子 (青破線) に似た放射パターン (赤) を持つ。青点線は、界面がない場合の双極子の放射パターン。

■**表面プラズモンによる発光** 電子のエバネッセント電場は、プラズモン共鳴^[58-60] や Mie 共鳴^[59] などの局所的な電磁場と結合する事ができる。電子線軌道と平行な電場とのみ作用するため、SPP、横磁気 (TM) 導波路モード、強い垂直電界成分を伴う局在モードなどと結合することができ、発光が起こる。発光強度は、軌道に沿って積分した電磁場の局所状態密度 (EMLDOS) におよそ比例する。

インコヒーレント (非干渉な) 発光

半導体などにおける電子線により励起状態になった電子の基底状態への遷移による発光は、遷移において緩和過程や拡散過程を含むために、励起との固定の位相関係を持たない。

角度選択 CL 測定装置の概略

CL 発光の分光測定法 (CL 法) は、走査型透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning transmission electron microscope) や走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning electron microscope) と組み合わせて行われる。ここでは、本研究で用いた STEM-CL 装置を例にとって示す。Figure 2.2.9 に使用する STEM-CL 装置の外観写真を示した。本研究で用いた STEM-CL 装置は、改良した球面収差補正 JEM-2100F (JEOL, Japan) を高速電圧 80kV、プローブ電流量 1~4nA、照射半角 20mrad で使用する。プローブサイズは 1nm となる。サンプルからの CL 発光の集光機構となる放物面ミラーは、電子顕微鏡の対物レンズのポールピース間に挿入される。放物面ミラーは、その焦点位置に配置されたサンプルからの立体角 3π ステラジアンを発光を集光可能で、サンプルが STEM でジャストフォーカスで観測されるように、ミラー位置が調整される。ミラー焦点位置を電子線が通るための導入及び STEM 結像系に通過させる穴がミラー上下部にある (上穴の直径は 500 μ m、下穴の直径はそれよりわずかに大きい)。この穴から穴までの距離は実寸で 6mm である。

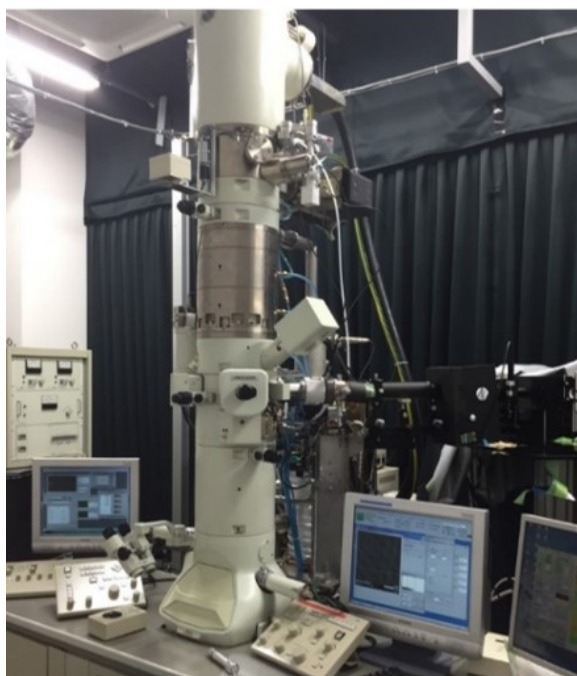


Figure 2.2.9 使用する走査型透過電子顕微鏡の外観

本研究で取り扱う CL 法の基本測定技術である角度選択 CL 測定法 (3 次元 CL 法) について説明する。Figure 2.2.10.(a) に、光学系を示す。^[25, 26, 61, 62] 光学系の主たる構成要素は、試料から

放射される光を集光する放物面ミラー、発光角度選択に用いるピンホールマスク、放射場の偏光方向を選択する偏光板である。放物面ミラーのみが、真空中に設置されており、放物面ミラーにより集光された放射光は石英窓を通して STEM 外に導かれる。放物面ミラーの焦点面とピンホールマスクの挿入位置は、レンズを用いて、等倍で結像する位置に配置される。そのため、ピンホールマスク挿入位置には放物面ミラー焦点面と等倍の発光角度空間が結像される。発光角度は、電子線に平行な z 軸を基準とした $x-y$ 平面への偏角を θ (ただし、 $0^\circ < \theta < 180^\circ$)、サンプル面である $x-y$ 平面における x 軸を基準とした偏角を φ (ただし、 $0^\circ < \varphi < 360^\circ$) と定義する (Figure 2.2.10.(b))。偏光板 (グラントムソン偏光子 GTPB-15-32.5SN/シグマ光機, Japan) は、放物面ミラーとピンホールマスクの間の光路に挿入される。測定系光軸と電子線経路の作る面に平行な偏光を p 偏光、直交する偏光を s 偏光とする (詳細な偏光の定義は、第 5 章にて扱う)。高速電子線励起によるサンプルからの発光のうち、偏光・発光角度選択された光は、分光器のグレーティングによってエネルギー分解され、2 次元 CCD 面に投影される。エネルギー分散を記録する軸方向は保持したまま、それと垂直な軸方向に沿って強度を積分することで 1 次元強度スペクトルとして測定される。特定の角度を選択した (あるいは角度を積分した) 空間+エネルギー計測の 3 次元 CL 法では、電子線を 2 次元的に走査し、各励起位置における CL 発光スペクトルを計測する。ここでは、発光をレンズで分光器上にフォーカスしている (Figure 2.2.10)。ここで、3 次元 CL 測定を用いた測定法をまとめる。

- 電子線スキャンスペクトル (BSS: Beam scanning spectrum) 計測
電子線 2 次元的に線形スキャンし、各位置における強度スペクトルを測定する。電子線位置とエネルギーを軸にとった強度パターンを特に BSS パターンと呼称する。
- CL マッピング計測
電子線を二次元的にラスタースキャンし、位置ごとに強度スペクトルを測定する。特定のエネルギーにおける強度を励起位置で再構成し強度分布 (CL マップ) を取得できる。また、特定の励起位置領域における積算強度スペクトルの算出も可能である。
- 角度分解スペクトル (ARS: Angle resolved spectrum) パターン計測
電子線位置を固定し、ピンホールマスク位置を 1 次元的にスキャンし、各発光角度ごとの強度スペクトルを計測する。角度とエネルギーを軸にとった強度パターンを ARS パターンとする。

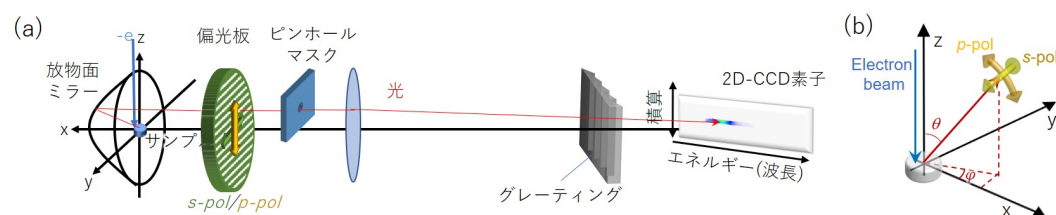


Figure 2.2.10 (a) 角度選択分解 CL 測定法 (3次元 CL 法) の光学系の概念図。 (b) 座標系の定義。

第 3 章

角度・エネルギー同時分解 4 次元 CL 法の開発

3.1 背景と目的

サンプル平面で高速電子線を 2 次元的にスキャンしながら放射光の強度スペクトルを計測し、エネルギー (波長) 1 次元 + 空間 2 次元の計 3 次元の強度情報を取得し、ハイパースペクトラルな EMLDOS 分布をマッピングできることは CL 法の強みである。CL 光の角度分散を計測する手法も開発されており、光ナノアンテナの EMLDOS と指向性の関係の評価が可能である。しかし、角度分散計測とエネルギー分解された EMLDOS マッピングを同時に計測する手法は確立されていない。本章では、電子線位置を二次元的にスキャンしながら、角度 1 次元・エネルギー分散した強度情報を同時計測する、角度 1 次元 + 空間 2 次元 + エネルギー 1 次元の 4 次元 CL 測定法の確立を目指す。光ナノアンテナの特性を網羅的に評価するため、従来の 3 次元 CL 測定システムを改良し、4 次元計測システムを構築する。また、計測した 4 次元情報から EMLDOS 分布 (CL マップ) や角度分散情報を抽出する新たな解析法の確立を行う。

3.2 光学系の改良

第 2 章で述べた角度選択を伴う 3 次元 CL 法では、CL 強度検出に用いる分光器 CCD 素子で観測される 2 次元的な強度分布を垂直方向に沿って積算することで、1 次元のスペクトル情報だけを測定していた。CCD 面の垂直方向軸を 1 次元の角度分散の記録に使うことができれば、各電子線ビーム位置で角度分散とスペクトル分散とを同時取得することが可能である。Figure 3.2.1 に、4 次元 CL 法の光学系概念図を示す。エネルギー分散は CCD 面の水平軸方向に記録されるため、分散方向が重ならない θ 方向の角度分散を選択的に記録する。そのために、ピンホールマスクに変わって、スリット型のマスク (スリット幅 1mm) を用いて $\varphi = 0^\circ$ の放射光のみを選択する。3 次元 CL 法では、CCD 面上で CL 光がフォーカスするような光学系であった。角度 θ 方向の角度分散は空間的に保持される必要があるため、シリンダカルレンズを光学パスに挿入して、光の CCD 面垂直方向のみ発光角度空間が CCD 面上に結像される光学系に改良し

た。従って、角度 θ 方向の角度分散は CCD 面の縦軸方向に、分光器のグレーティングによるエネルギー分散情報は CCD 面横軸方向に投影される。電子線の 2 次元ラスタースキャンに合わせた角度・エネルギー分散強度データ測定により、計 4 次元の CL 強度測定が可能になった。

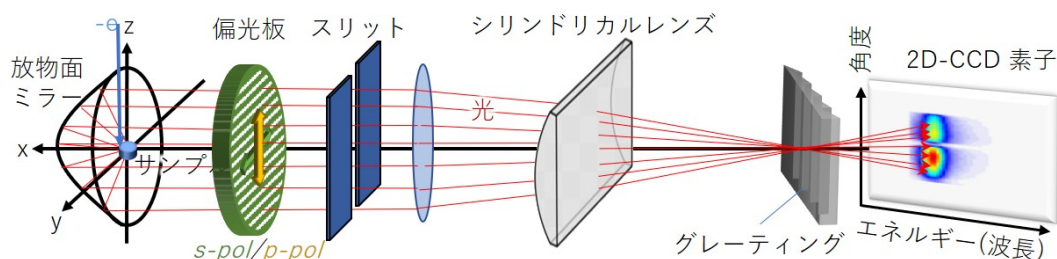


Figure 3.2.1 4次元 CL 法の光学系の概念図

3.3 4次元強度データの解析法の確立

4次元 CL 法のセットアップにおける分光器の 2 次元 CCD 面では、エネルギーの情報はグレーティングにより水平方向に分散され、角度 θ の分散の情報が垂直軸に投影される。実際には、CCD 素子までの光路における測定光学系由来の色収差により、角度分散の CCD 面における倍率はエネルギーに依存して変化する。特定の角度 θ におけるスペクトル情報を適切に取得するには、色収差を考慮して、CCD 平面上のエネルギーごとに異なる垂直位置で信号を抽出する必要がある。そこで、角度ごとのエネルギー分散曲線を角度 θ と波長 λ を変数とするモデル関数でフィッティングすることによりキャリブレーションを実行することにより、この垂直方向の結像位置ずれを修正する。角度 θ におけるスペクトルは、レンズメーカーの式に基づいて、角度 θ に対応するマスク平面上のマスク位置 p を使用して、次の関数を介して CCD カメラの位置 y にマッピングされると想定される。

$$y = \frac{1}{A} \arctan \{A(p - B)\} (C + Dn(\lambda)) + E \quad (3.3.1)$$

ここで、 $n(\lambda)$ は使用するレンズ（溶融石英）の波長 λ における屈折率である。arctan 関数は歪曲収差の効果を近似的に導入したものである。フィッティングパラメータ A、B、C、D、E は、最小二乗法を使用して実験的に得られた角度ごとのエネルギー分散曲線とフィッティングすることによって算出できる（角度ごとのエネルギー分散曲線の計測とフィッティングの詳細は付録参照）。

フィッティング曲線の例を Figure 3.3.2 に示す。キャリブレーションに用いたサンプルは、全方位に放射強度を持ち、ピークがブロードで可視光域に広く強度を取得できる ZnS:Pb 粒子を選択した。表示されているカラーマップ強度画像は、キャリブレーションに使用した全角度における CCD 強度データの合計である。横軸はエネルギーで、縦軸は CCD 面の垂直方向の位置である。しかし、サンプルからの放射は、放物面ミラーの電子線の経路用上下の穴位置とサンプルの影が

できる試料面位置を通る角度で強度が弱くなる。得られたフィッティングパラメータを用いて算出したフィッティング曲線を黄色の実線曲線で強度画像に重ねて示す。ただし、 $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ に対応したフィッティング曲線はそれぞれ青、緑、赤実線で示す。フィッティング曲線の有効性は、電子線経路のミラーの上部と下部の穴の位置がそれぞれ $\theta = 0^\circ$ と 180° に一致し、サンプルホルダーの影が $\theta = 90^\circ$ に一致していることで確認できる。4次元データから特定の角度とエネルギーの強度データを抽出するには、4次元測定において選択した偏光と同じ偏光で測定したカリブレーション用データから算出したフィッティング関数を用いる。強度抽出及び強度マッピングにおけるノイズ処理の詳細については付録に記載する。

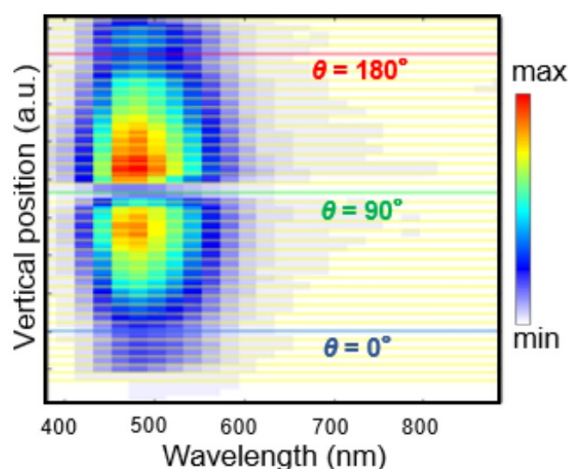


Figure 3.3.2 Equation (3.3.1) を用いて算出したフィッティング曲線の例。角度ごとのフィッティング曲線である黄色の実線曲線をカリブレーションに使用した全角度における積算 CCD 強度データの上に重ねた。青、緑、赤の実線曲線は、それぞれ角度 $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ のフィットスペクトル曲線に対応している。

3.4 多次元 CL マップの抽出

4次元 CL 法を用いることで、すべての角度 θ ・エネルギーにおける CL マップを一度の測定で取得できる。マッピングのための一度のラスタースキャン操作に対して、CCD 素子の最大解像度で 255 の角度 $\times$ 1024 の光子エネルギー分の CL フォトンマップデータセットを取得できる。本研究では、垂直方向（角度）に 5 ピクセル、水平方向（エネルギー）に 4 ピクセルでビニングし、角度方向 $51 \times$ エネルギー方向 256 (= 13,056) 枚の CL マップを取得する。ビニング処理は、ノイズの減少、データサイズの縮小化、読み出しの高速化につながる。4次元 CL 法を用いて計測したマッピングデータの例を示す。Figure 3.4.3 及び Figure 3.4.4 は、第 4,5 章で用いた粒径 250nm のシリコンナノ球の p 偏光と s 偏光計測における CL マップセットである。Figure 3.4.5 は、右偏光と左偏光の強度差マップである (第 5 章で述べるストークスパラメータ S_3 に相当する。詳細は該当章で扱う。)。エネルギー方向に 0.2eV 刻み、角度 θ 方向に 30° 刻みでプロットした CL マップデータ群を示す。従来の 3次元 CL 法において、一度の測定で得られる

CL マップデータは、Figure 3.4.3-Figure 3.4.5 で示すデータセットのうちの特定角度における一行分にしか相当しない。4 次元 CL 法の確立により、網羅的な CL データ解析が可能になったことがわかる。

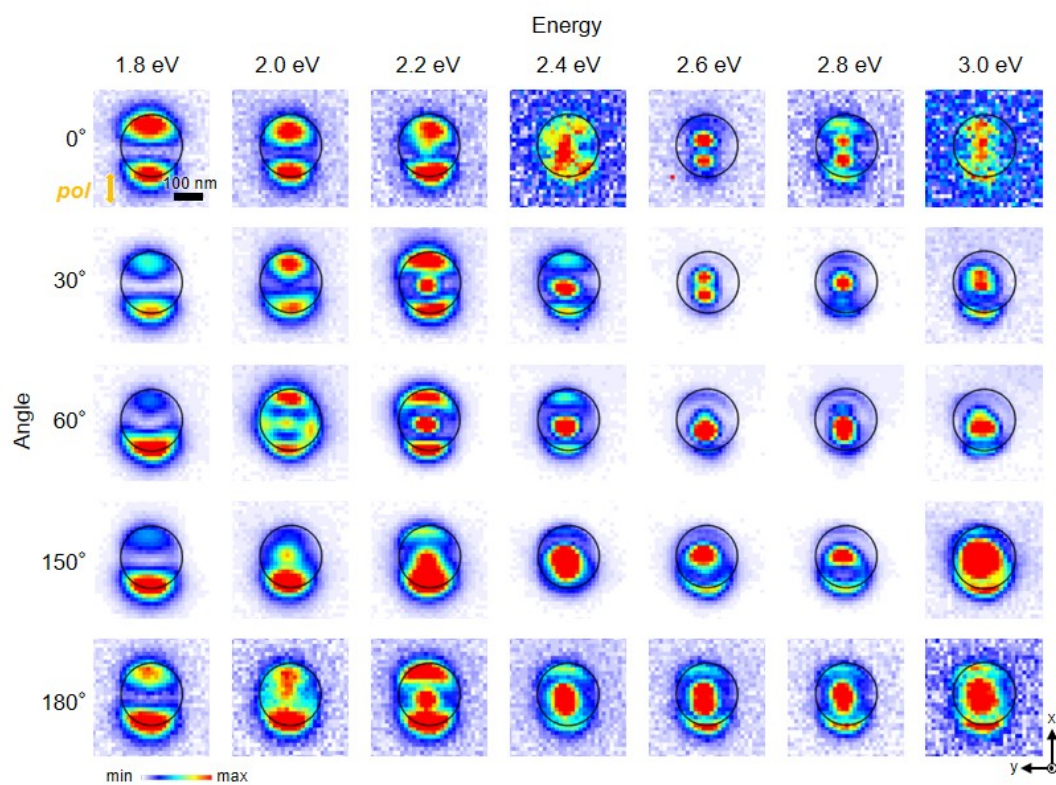


Figure 3.4.3 同時に得られた p 偏光の CL マップデータセット

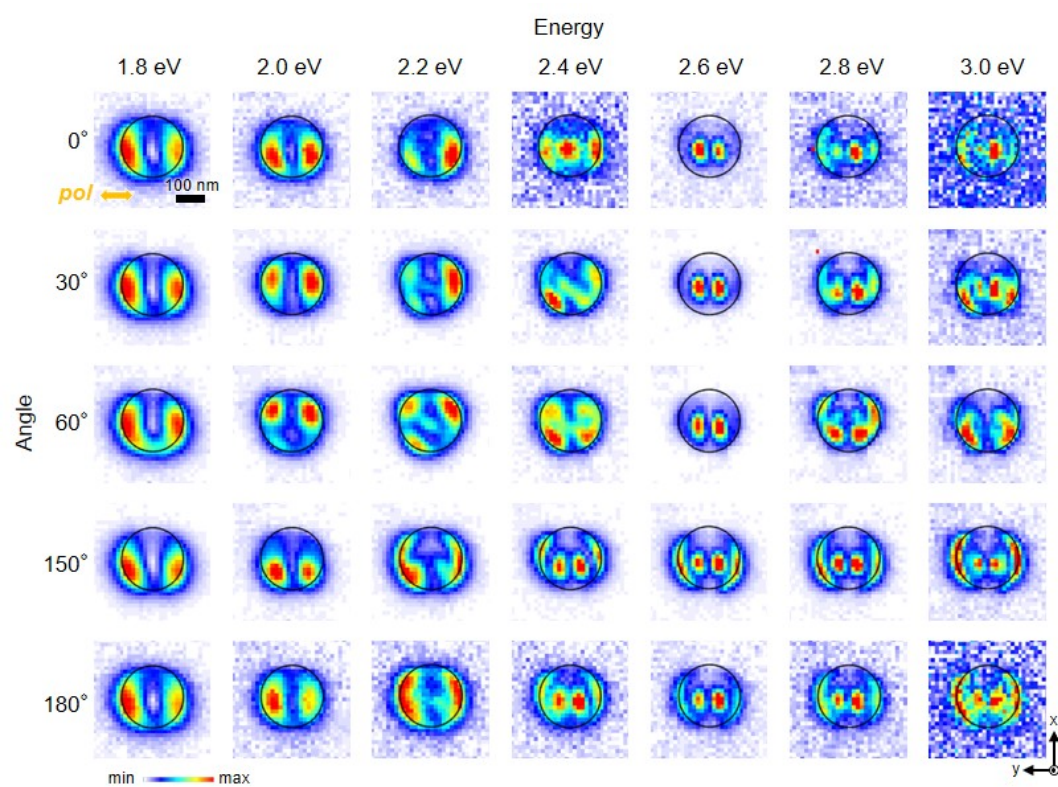


Figure 3.4.4 同時に得られた s 偏光の CL マップデータセット

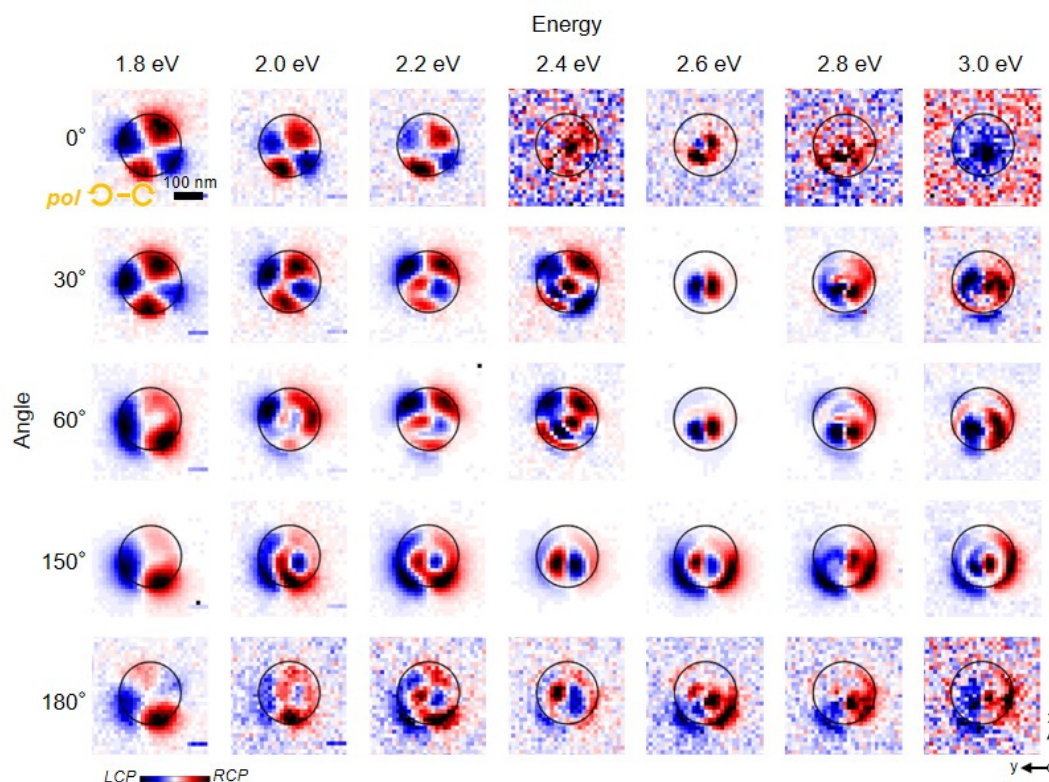


Figure 3.4.5 同時に取得した S_3 (右偏光-左偏光) 強度マップデータセット

3.5 まとめ

従来の 3 次元 CL 法の光学系を改良し、角度 1 次元 + 空間 2 次元 + エネルギー 1 次元の 4 次元 CL 測定法を確立した。得られた 4 次元データにおける色収差補正・デノイズした上で、所望の角度・エネルギーにおける CL マッピングまたは、所望の励起位置における ARS パターンを抽出する解析法及びソフトウェアを開発した。

第 4 章

4 次元 CL 法による単一球状アンテナの指向性・モード解析

4.1 背景と目的

金属光ナノアンテナは、電気多極子モードからなるプラズモン共鳴に由来して、電磁場を効率的に増強し、エネルギーを波長よりはるかに小さいナノスケールの寸法に閉じ込めることができるため広く研究されてきた。^[63] 電気多極子モードを備えたこのようなプラズモニック光ナノアンテナは、高い空間的なエネルギー閉じ込め効果を提供するが、大きい吸収損失という欠点がある。これは、広い共鳴ピークにつながる。一方、近年、高屈折率誘電体を材料とした光ナノアンテナは、ナノフォトニクス分野で大きな注目を集めている。高屈折率誘電体光ナノアンテナは、損失が少なく、Q 値が高く、電場を十分に閉じ込めることができる。^[59, 64, 65]

単一の誘電体ナノ構造では、磁気共鳴と電気共鳴の両方が励起されるため、磁気モードと電気モードの干渉により指向性の高い散乱が発生する。^[13, 60, 66, 67] 最も対称性が高くシンプルな構造である”球形”ナノ構造でさえ、Kerker 効果として知られる磁気双極子と電気双極子の干渉による指向性散乱を示す。^[66, 68] このような指向性は高次のモードにおいても理論的にも実験的にも報告されているが、結果として生じる干渉や内部変位場のホットスポット分布は実験的に観察されていない。空間的に高いエネルギー密度を特長とする機能的な光ナノアンテナ設計のためには、干渉モードの近接場分布またはホットスポット分布をナノスケールで調査する必要がある。プラズモニックな光ナノアンテナとは異なり、誘電体光ナノアンテナには、内部変位場を伴う磁気モードが励起される。^[68] さらに、誘電体構造に励起される電磁気多極子モードはそれぞれ、角度方向に同じ対称性を持つが、半径方向に異なる個数のモードの節を持つモードを励起する。ここでは、このようなモードを「動径方向高次モード」と呼ぶことにする。動径方向に二次の電気双極子モードは、特別にトロイダルモードと呼ばれる。^[69]

このような内部に電場を伴うモードを観測するためには、内部電場にアプローチできるプローブが必要である。暗視野光学分光法は高屈折率誘電体ナノ構造の光学特性を調べる上で一般的な手法だが、^[13, 60] ナノスケールの分布電場を計測することはできない。また、光励起のナノ計測法である SNOM も、構造内に電場を持つ磁気モードを観測することには適していない。一方、

EELS や CL などの透過型電子顕微鏡ベースの技術は、励起を行う電子線がサンプルを透過するため、内部電場の観察に適している。^[70] ただし、電子顕微鏡ベースの方法でも、縮退した高次の磁気および電気モードの内部磁場分布は、未だ実験的に観察されていない。

そこで本章では、第3章にて扱った角度・エネルギー同時分解4次元CL法を用いて、動径方向高次モードも含めた干渉する磁気モードと電気モードの電場分布と放射角度分布の選択的な視覚化を目標とする。多極子モードはそれぞれ固有のエネルギーと放射角度分布を持っている。また、偏光を考慮することでモード縮退を解くことができる。4次元CL法は一度に角度分散(1次元)とエネルギー分散を持つCLマップデータセットを計測可能であり、また偏光分解測定も可能なため、網羅的なモード解析が可能な手段である。金属ナノ粒子の電気多重極モードについては、縮退モードとその干渉の選択的可視化が角度および偏光選択3次元CL法によって可能であることを先行研究で示している。^[25,26] 観測サンプルとして高屈折誘電体材料であるシリコンのナノ球を観測する。球状ナノ粒子は幾何学的対称性が最も高い最も単純な構造であり、応用の観点からも、ボトムアップ法を使用した大量生産が可能な点からも興味深い。^[71] また、球形粒子は等方的な外場とのカップリングが可能なため、すべての方向に切り替え可能な指向性を持つアンテナとして機能しえる。励起方向またはソース位置によって対称性を破ることで指向性の制御が可能である。指向性はモード位相に応じて切り替え可能であるため、このようなナノアンテナは、高次モードを含めた複数の共鳴を利用して、多波長ルーティングデバイスとして機能する。

4.2 実験方法

4.2.1 シリコンナノ球の作製

シリコンナノ球は、フェムト秒レーザーを用いたシリコンウェハのアブレーションにより作製した。市販の1kHz フェムト秒レーザーシステム (Hurricane, Spectra Physics, USA) で中心波長800nmで1mJ、100fsのレーザーパルスを出力し、シリコンウェハ上で、レーザービームを直径10 μ mまで収束させた。表面張力によって、アブレーションされたシリコンは球形に変形し、TEMグリッドの膜圧約25nmのエラスチックカーボン膜上に堆積する (Figure 4.2.1)。ナノ球の粒径サイズの分布には広がりがあり、本測定した粒子の粒径はそれぞれ記載する。

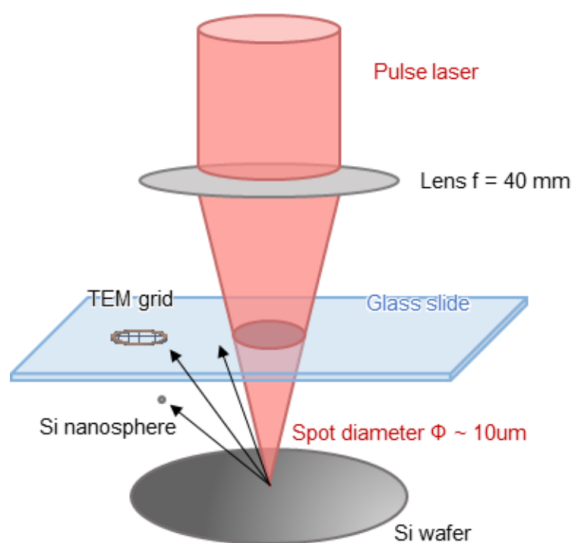


Figure 4.2.1 シリコンナノ球作製におけるレーザーアブレーションの模式図

4.2.2 CL 法

モード同定及びモードエネルギーの粒径依存性の検証で用いる BSS イメージについては、3次元 CL 法を用いて計測する。用いる STEM の条件は、第 2 章の [角度選択カソードルミネセンス測定装置の概略] と同じである。BSS イメージの測定ではピンホールマスクによる角度選択を行わない。CL マッピングに関しては、第 3 章で扱った 4 次元 CL 法を用いて測定・解析した。

4.2.3 境界要素法 (BEM: Boundary element method)

実験結果と比較するために、境界要素法 (BEM: Boundary element method) 計算を実行して、CL スペクトル、放射角度パターン、およびフォトンマップを再現した。MNPBEM ツールボックスを改良し、角度および偏光分解 CL シミュレーション計算を行った。^[72] シリコンの誘電率は文献値を使用する。^[73] 高速電圧は 80kV に設定し、実験条件と同じように、ビーム径 1nm を設定した。

4.3 結果と考察

4.3.1 モードの同定と共鳴エネルギーのサイズ依存性の検証

シリコンナノ球に存在するすべてのモードの測定及び共鳴モードエネルギーを調べるために、第 2.2.2 章で述べた 3 次元 CL 法を用いて検出角度 $\theta = 0 \sim 180^\circ$ および $\varphi = -90^\circ \sim 90^\circ$ (半球分の放射角度領域) にわたる CL 光の積分強度スペクトルを、球中心を通過してラインスキャンし測定する BSS 測定を行った。角度選択を行わないため、モード同士の干渉を避けることができ

る。また、基板によるモードへの影響を最小限に抑えるために常に基板と平行な s 偏光を選択した。まず、シリコンナノ球に励起されたモードを同定するために、Mie 計算との比較を行う。Mie 理論計算は、平面波励起における球状粒子に関する光散乱の解析解を与える。励起方法は異なるが、全角度・全励起位置に渡って積算した CL スペクトルはおおよそ Mie の散乱断面積スペクトルに対応する。Figure 4.3.2.(a) に示す粒径 130nm のシリコン球の中心を通るラインスキャンに対応した BSS スペクトルパターンを Figure 4.3.2.(b) に示す。Mie 理論と比較するために、粒径 155nm のシリコン球について各多極子モードごとの散乱断面積スペクトルを計算した (Figure 4.3.2.(c))。シリコンの光学定数は、文献値を使用した。^[73] 共鳴ピークは低いエネルギーから順に、磁気双極子 (MD: Magnetic Dipole)、電気双極子 (ED: Electric Dipole)、磁気四極子 (MQ: Magnetic Quadrupole) 及び、電気四極子 (EQ: Electric Quadrupole) モードのピークとわかる。ここで、ED モードが特徴的なファノ共鳴のような非対称スペクトルを示すことに留意したい。これは、動径方向 1 次の ED モード (ED^1) と粒子内のポロイダル電場を持つ動径方向 2 次の ED モード (ED^2) との干渉によって説明される。 ED^1 と ED^2 が干渉するとき、特定のエネルギーで外部電場が相殺される。いわゆる「アナポール」である。^[69] Figure 4.3.2.(d) は、Figure 4.3.2.(b) の BSS パターンを励起位置について積分した CL スペクトルである。このスペクトルは、Figure 4.3.2.c の Mie の散乱断面積スペクトルによく一致している。従って、CL スペクトルの 2.0 および 2.4eV のピークは、 MD^1 および ED^1 モードに起因することがわかる。Figure 4.3.2.(b) の BSS パターンで示される 2.0 eV の MD^1 モードのホットスポットは、2.4eV の ED^1 のホットスポットと比較して、粒子の内側にあることがわかる。これは、磁気モードが構造内の電場を持つのに対し、電気モードでは粒子表面に電荷分布があり、構造の外側にも電場が誘起されるためである。2.6 および 2.8eV で観測された MQ および EQ モードの場合も同じ傾向が観測される。

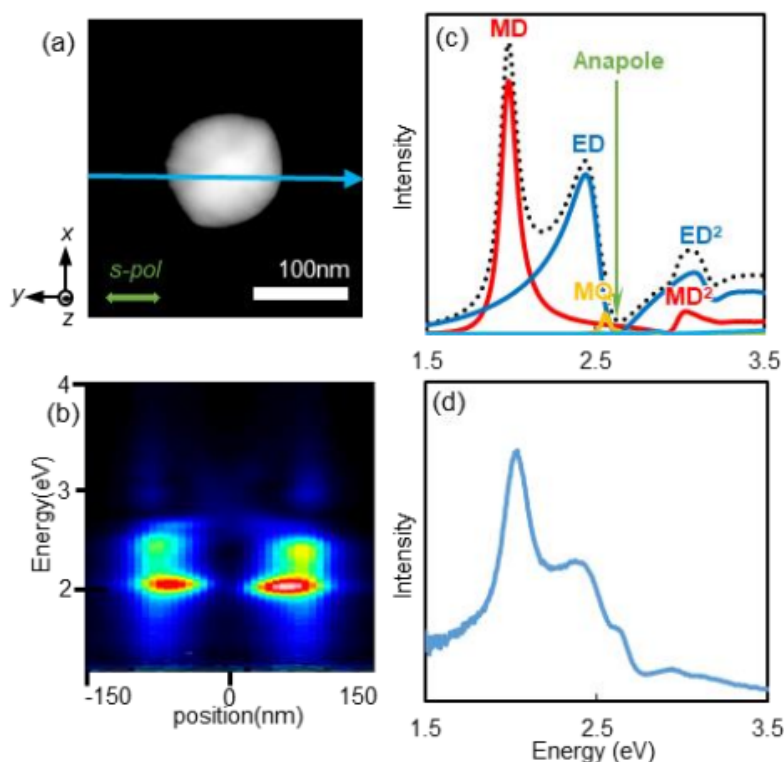


Figure 4.3.2 Mie 計算と CL スペクトルの比較。(a) 粒径 130nm の観察されたシリコンナノ粒子の STEM 暗視野画像。緑の矢印は、観測偏光方向 (*s-pol*) に対応している。(b) パネル (a) の青い矢印が示すように電子線をスキャンしたときの BSS パターン。(c) 直径 155nm のシリコンナノ粒子における Mie 理論を使用して計算した代表的な多極子モード MD、ED、MQ、および EQ モードの散乱断面積スペクトル。破線は全モードを足し合わせた積算散乱断面積スペクトルである。(d) Figure 4.3.2.(b) の BSS パターンを励起位置について積分した CL スペクトル。

次に、異なる粒径のシリコンナノ球に対し、この BSS 測定およびモード同定を行った結果を示す。Figure 4.3.3.(a,b) は、異なる粒径を持ったシリコンナノ球に関する STEM 暗視野像とそれに対応する BSS パターンである。それぞれの BSS パターンに対して、Mie 計算との比較によるモード同定を行った。Figure 4.3.3.(c) は、実験的に得られた粒径ごとのそれぞれのモードの共鳴エネルギープロットである。粒径が大きくなると、すべてのモードが低エネルギー側にシフトし、高次モードが現れ始める。このプロットは、Figure 4.3.3.(d) に示す Mie 理論を用いた計算とよく一致している。また、Figure 4.3.3.(b) の BSS パターンでも、各モードのホットスポットが低エネルギー側にシフトしていることが観察できた。

4.3.2 多極子モード干渉に起因する指向性の検証

■角度分解スペクトル (ARS) パターン 多極子モードの干渉による放射の指向性を検証するために、*p* 偏光放射に関して、粒径 250nm のシリコン球に対して、発光角度 $\theta = 0^\circ \sim 180^\circ$ ($\phi = 0^\circ$)

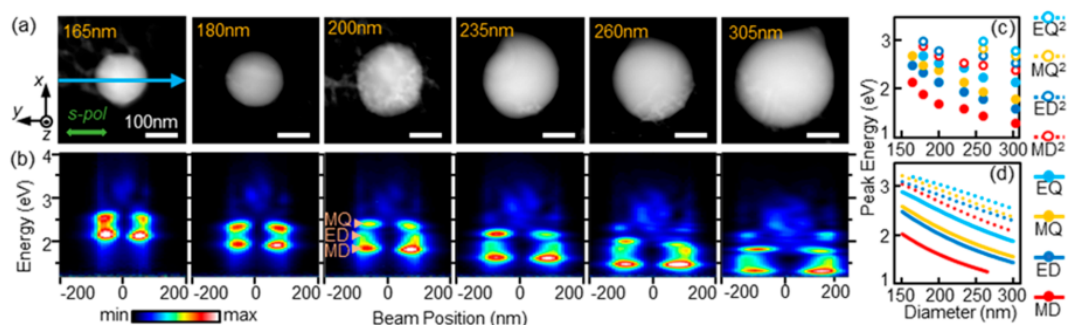


Figure 4.3.3 異なる粒径のシリコンナノ粒子におけるモード同定と共鳴エネルギーのサイズ依存性。(a) 観察したシリコンナノ粒子の STEM 暗視野画像。粒径を左上に示す。緑の矢印は、観測偏光方向 (s 偏光) に対応している。(b) パネル (a) の青い矢印が示すように電子線をスキャンしたときの BSS パターン。代表的な MD^1 、 ED^1 および MQ モードのホットスポット位置を、粒径 200nm 粒子の BSS パターンに示した。(c,d) 実験結果 (c) および Mie 理論計算 (d) における粒径に対する各多極子モードの共鳴ピークエネルギープロット。

における角度分解スペクトル (ARS) パターンを 4 次元データから抽出した。Figure 4.3.4.(b,c) に、電子線励起位置をシリコンナノ球の上部 (x 軸正方向) エッジと中央で固定し測定した ARS パターンを示す (Figure 4.3.4 の挿入図にて励起位置を示す)。得られたそれぞれの ARS パターンは、 $\theta = 90^\circ$ に関して非対称な放射分布を示す。なお、水平方向の放射 ($\theta = 90^\circ$ 付近) の信号は、光路が試料ホルダーに遮られるため計測されない。Figure 4.3.4.(b) に示す粒子上部のエッジを励起したときの ARS パターンでは、約 1.5 eV の $MD^1(m = \pm 1)$ ピーク (図中のオレンジ破線) を境に、低エネルギー側では下向き ($\theta = 90^\circ$) の放射が強い一方、わずかに高いエネルギー側では放射方向は上向きにすばやく反転する。このような点対称性を持たない指向性は、 $|m| = 1$ の MD^1 モードと ED^1 モードの干渉に起因しており、Kerker 効果と呼ばれる。^[66] モード干渉によって放射分布の点対称性が崩れる一般的な法則についてはセクション末にて詳しく後述する。簡略的に述べると、磁気モードと電気モードの電場は異なる対称性を持っているため、強め合いの干渉が一方のみで生じ、放射角度分布の点対称性が崩れる。モードピークを跨いだ指向性のすばやい反転は、ブロードな ED^1 モードの裾野に重なった鋭い MD^1 モードの急激な位相変化に起因する。 MD^1 モードのエネルギーから離れるにつれて、 ED^1 放射は 1.8 eV 付近で対称になる。鋭い MQ (ほとんど $m = \pm 2$ の寄与) は 2.0 eV で現れ、 MD^1 や ED^1 よりも水平方向 ($\theta = 90^\circ$ 付近) に強い放射強度を持つ。 ED^1 モードと MQ モード間のエネルギーでは、上向きの放射がわずかに強くなる。

Figure 4.3.4.(c) に示す球の中心位置を励起したときの ARS パターンでは、構造と励起の z 軸方向周りの回転対称性を考慮すると $m = 0$ の電気モードのみが励起されるので、水平方向 ($\theta = 90^\circ$ 付近) に強い放射強度が観測される。面内 $ED(m = \pm 1)$ モードと比較して、面直 ED モード ($m = 0$) は、シリコン球を支持するエラスチックカーボン膜によるエネルギー減衰の影響を受けるため、ピークエネルギーがレッドシフトし強度が低くなったと考えられる。真球の中心位置を電子線で励起した時、理論的には MQ モードは励起されることはないが、計測したシリコンナ

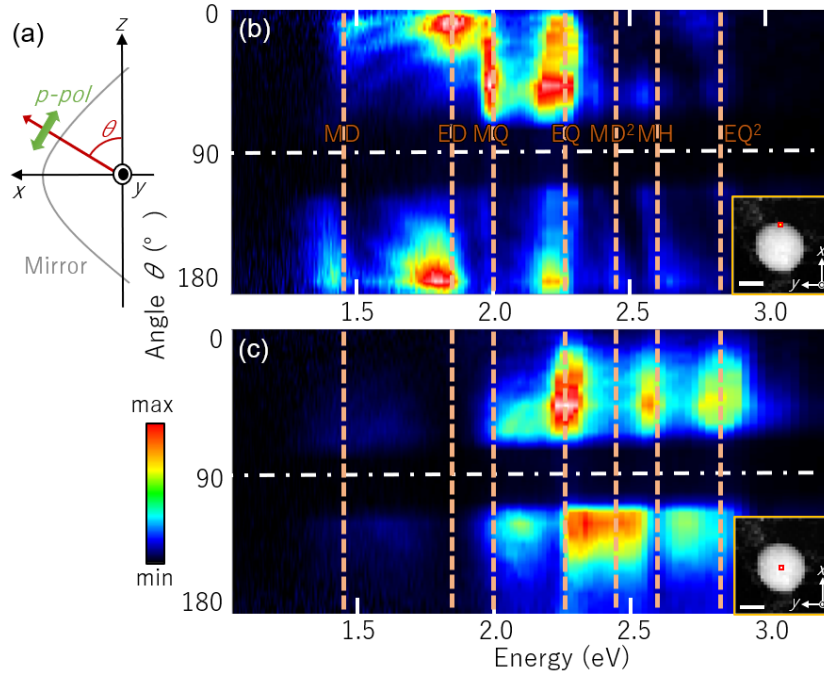


Figure 4.3.4 粒径 250nm シリコンナノ粒子の p 偏光検出による ARS パターン (a)ARS パターンの検出条件の概略図。赤と緑の矢印は、それぞれ検出方向と偏光方向を示している。(b,c) 電子線でシリコンナノ球の上端 (b) と中心 (c) を励起した場合の ARS パターン。励起位置を赤で示した STEM 暗視野画像を各図の右上に挿入した。スケールバーは 100nm。

ノ粒子の非対称、あるいは電子線位置の球中心からのずれによって、本実験では弱い強度ながらもその強度が観測されている。対照的に、EQ($m = 0$) は、ED² の裾野との干渉により、強い放射と急激な放射方向の反転を示す。2.8eV 付近で対称性の高い ED² の放射が現れるまで、強い下向きの放射 ($\theta > 90^\circ$) は EQ モードのピークエネルギーより高エネルギーの 2.3~2.6 eV に渡る広いエネルギー範囲で観測される。

■モード干渉と指向性の関係性 強い指向性のナノアンテナを実現するには、放射の対称性を適切に制御する必要がある。通常、指向性ナノアンテナでは、放射強度の角度分布の点対称性は壊される。Figure 2.1.3 と Figure 2.1.4 に示したように、各電気・磁気モードは点対称な放射パターンを持つが、それらが干渉し合うことで放射分布の対称性を崩すことができる。電気多極子モード同士の干渉については先行研究にて扱った。^[26] ここでは、磁気モードも含めた多極子モードの干渉における放射の点対称性についてのより一般的な法則について述べる。Figure 2.1.3、Figure 2.1.4 と Figure 4.3.5 に示すような電場パターンを見ると、電気 ($\mathbf{E}_l^{\text{ele}}(\mathbf{r})$) モードと磁気 ($\mathbf{E}_l^{\text{mag}}(\mathbf{r})$) モードは以下の式に示すような対称性を持っている。

$$\mathbf{E}_l^{\text{ele}}(\mathbf{r}) = (-1)^{l-1} \mathbf{E}_l^{\text{ele}}(-\mathbf{r}) \quad (4.3.1a)$$

$$\mathbf{E}_l^{\text{mag}}(\mathbf{r}) = (-1)^{l-1} \mathbf{E}_l^{\text{mag}}(-\mathbf{r}) \quad (4.3.1b)$$

l が奇数の電気モードの電場は偶関数であり、 l が偶数の電気モードの電場は奇関数である。この関係は、磁気モードでは反転する。従って同じ l 次の磁気モードと電気モードの場合は反対のパリティを持った関数である。電気多極子モードのみの議論では、^[26] 相対位相差が $\pi/2$ または $3\pi/2$ であるという特別な場合を除いて、点対称性を持つ奇または偶関数のモード同士の干渉により、放射角度分布の点対称性が崩れる。したがって、磁気モードと電気モードが干渉する時、磁気モードと電気モードの次数 l が同じパリティを持つという条件を満たすと、放射の点対称性が破られる。たとえば、実験結果から見られた MD と ED の干渉による高い指向性放射についても、点対称性が破られる条件を満たしていることから推定可能である。干渉する MD($l = 1$) と ED($l = 1$) は非対称の指向性放射をつくる。

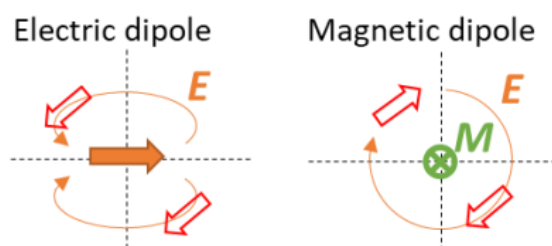


Figure 4.3.5 電気双極子と磁気双極子の電界の概略図

■BEM 計算を用いた励起位置に応じた放射パターン計算 実験的に得られた共鳴エネルギーにおける放射方向の反転を理解するために、境界要素法 (BEM) を使用してシリコンナノ球からの CL 発光のシミュレーション計算を行った。Figure 4.3.6 に、CL スペクトルとともに、代表的なピークエネルギーにおける放射強度角度分布を示す。エッジ励起 (Figure 4.3.6 の下側の図) において、MD モードのピークエネルギー付近の放射強度角度分布は、Kerker 効果による指向性の高い放射強度分布をはっきりと示す。この指向性放射の放射方向はすばやく反転していて、MD モードよりわずかに低いエネルギーでは、放射は下方しているが、MD モードよりわずかに高いエネルギーでは放射は上向きに転じている。これは、共鳴エネルギー周りで位相が反転するため、Figure 4.3.4 で実験的に観察された放射方向の反転についても同様に理解できる。エネルギーが ED モードに近づくと、放射パターンは主に ED($m = \pm 1$) モードの寄与で構成される。MQ モードでは、面内四極子パターン ($m = \pm 2$) が現れ、ほとんど水平方向へ放射するパターンが確認できる。EQ 共鳴の周りで、Figure 4.3.4 の実験でも見られる、下方から上方への放射方向の反転が確認できる。放射パターンから、面直 EQ($m = \pm 1$) モードが支配的であることがわかる。

球中心を励起した場合 (Figure 4.3.6 の上段)、対称的なドーナツ形状の放射が観察される。サンプル形状と電子線位置の対称性により、励起可能なモードは $m = 0$ の電気モードのみに制限される。2.5 eV 未満の低エネルギーでは強い指向性は観察されない。これは実験結果とよく一致している。2.5 eV の EQ モードでは、共鳴エネルギーを境に、放射方向は上向きから下向きにすばやく反転する。前述べたように、これは EQ モードの共鳴ピーク前後における位相反転に由来

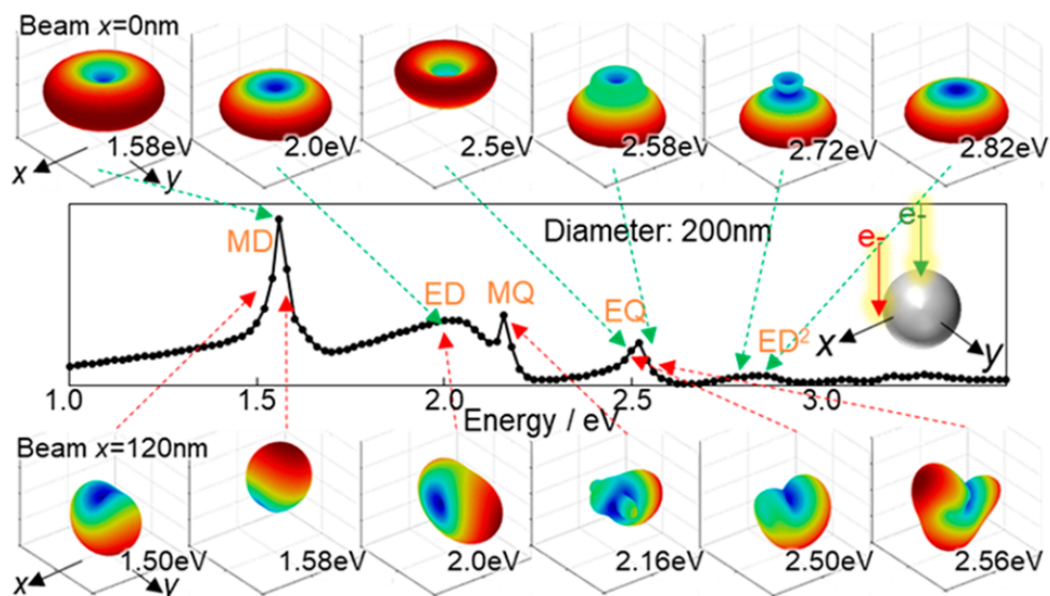


Figure 4.3.6 BEM による粒径 200nm のシリコンナノ球の無偏光の放射パターン。球表面から x 軸正方向に 20nm 離れた位置 (下段)、または、球の中心位置 (上段) を励起位置として計算した代表的なピークエネルギーにおける放射強度角度分布 (放射パターン) を示す。図中段のスペクトルは、エッジを励起したときの放射強度を角度に関して積算した CL スペクトルである。

し、ブロードな ED^2 モードと干渉することで指向性を示す。EQ モードより高いエネルギーでは、2.82 eV 付近で ED^2 モードに達するまで、放射方向は下向きのままになる。これも Figure 4.3.4 の実験結果に一致する。

■BEM 計算による ARS パターンの計算 BEM シミュレーションを用いて ARS パターンについても再現した。Figure 4.3.7 に、粒径 200 nm のシリコンナノ球に関しての BEM を用いてシミュレートした ARS パターンを示す。パネル (a) はエッジ励起した時 (電子線は球の表面から 20nm 離れて配置されている) の計算 ARS パターンである。MD¹ エネルギーで放射方向がはっきりと反転している。これは対応する実験結果 Figure 4.3.4.(b) でも確認される。また、実験結果と同様に、 $\theta = 90^\circ$ に関して非対称な放射パターンが全エネルギー範囲で見られる。この ARS パターンは偏光方向を指定せずに計算されたが、 $x-z$ 平面に対して対称な励起位置のため、 p 偏光成分のみが現れる。球の中心を励起位置とした ARS パターン (Figure 4.3.7.(b)) も、実験結果 Figure 4.3.4.(c) とよく一致している。

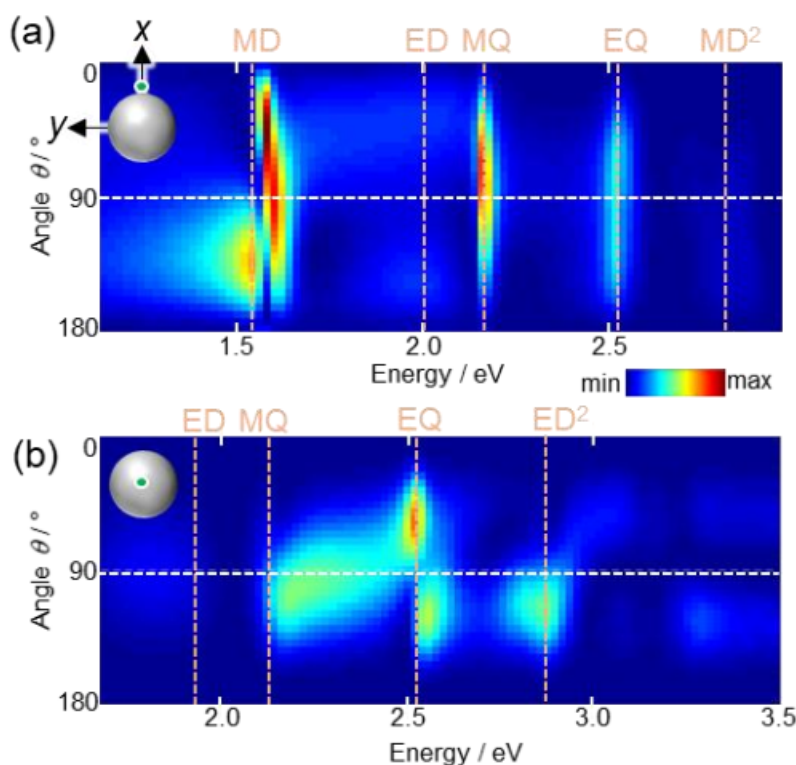


Figure 4.3.7 BEM 計算した粒径 200nm シリコンナノ球の ARS パターン。(a) x 軸正方向に球表面の端から 20nm 離れた励起位置に対する ARS パターン。(b) 球の中心を励起位置とした ARS パターン。

4.3.3 モードの電場強度分布のマッピング

角度・偏光分解により対称性を破ることで、縮退モードの重ね合わせから特定のモードを抽出することができる。インコヒーレントな重ね合わせは、ドーナツ型のパターンを示す回転対称構造のモードの空間対称性を低下させる [74]。ここでは、4 次元 CL 法を利用して、磁気モードと動径方向に高次のモードが誘起する構造内の電場の分布を視覚化する。

■ p 偏光測定における発光角度 $\theta = 0^\circ$ の CL マップ Figure 4.3.8 に、検出角度 $\theta = 0^\circ$ 及び p 偏光で観測した、粒径 250nm のシリコンナノ球における積算 CL スペクトルと代表的なピークエネルギーにおける CL フォトンマップを示す。MD¹ ($m = \pm 1$) モードに対応する 1.5 eV の CL マップでは x 方向に 2 つのホットスポットが観測される。この検出条件では、 y 方向に振動する磁極を伴う面内 MD¹ モードのみが観測され、縮退していた面内の他の MD¹ 及び面直 MD¹ は測定されない。 y 方向に振動する磁極を伴う面内 MD¹ モードは、 y 軸周りに回転する内部円形電場により誘起される。この内部電場は x 軸付近の構造エッジに z 方向の電場を持つため (Figure 2.1.4.(b))、 x 方向に 2 つのホットスポットが観測される。MD の電場は主に球内部に分布するため、ホットスポットは球エッジの内側にある。対照的に、面内 ED¹ ($m = \pm 1$) に対応する 1.75eV

の CL マップが示すホットスポットは、面内 MD¹ の場合に比べて、やや外側に広がる。これは、ED モードは粒子の外側にも電場を持つためである。MQ モードに対応する 2.00eV のマップには、MD¹ のマップと比較して内側に寄った x 軸に沿って 2 つのホットスポットがある。 $y-z$ 面内に磁極を持つ面直 MQ($m = \pm 1$) は、強い z 方向電場を x 軸方向の球エッジに持つためである (Figure 2.1.5)。MQ ピークを越えると、CL 強度は 2.05eV をディップとして一度落ち込む。このエネルギーはアナポールに対応しており、ED モードの放射がキャンセルされるため他のモードのパターンがはっきりと観測できる。この粒子では MQ モードのパターンが観測できる。EQ モード ($m = 1$) に対応する 2.25eV の CL マップでは、球エッジに沿った 2 つのホットスポットとして観察される。^[25] MD² モードの共鳴エネルギー (2.60eV) では、中心に近い 2 つのホットスポットとエッジに沿った 2 つのホットスポットが観察され、典型的な動径方向に高次のモードの電場分布を示す。EH モードと ED² モードの共鳴エネルギーに対応する 2.70eV 及び 2.80eV の CL マップでも似たようなパターンが観測された。動径方向に複数のホットスポットがある 2 次モードのパターンは、誘電体粒子内の内部円形電流の分布に対応する。比較のために、BEM 計算を用いて、実験と同じ観察条件における CL マップを計算した (本セクション末に結果を記載する)。これは、実験結果と定性的に一致している。実験とシミュレーションの間の不一致は、通常、シミュレーションの鋭すぎる共鳴ピークに起因するが、本実験では、結晶の欠陥やサンプル形状の完全な球形状からのずれなどの影響も考えられる。

ここで、計測した CL スペクトルに現れるピークの位置は必ずしも正確なモードのエネルギーに対応するわけではない点に留意したい。指向性に関する議論でも説明したように、モード干渉の結果としての見かけのピーク位置は観測角度に依存している。これは、他の検出角度と偏光条件のもと行った次の観測にも当てはまる。

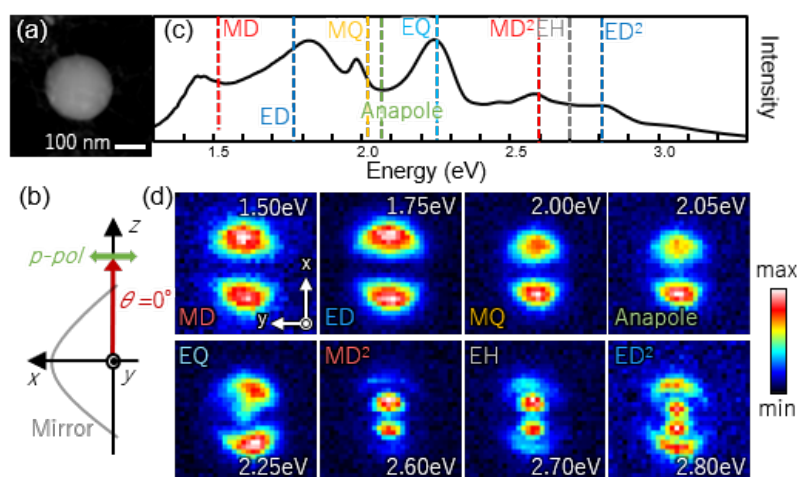


Figure 4.3.8 検出角度 $\theta = 0^\circ$ での p 偏光で得られた粒径 250nm のシリコンナノ球の CL フォトンマップ。(a) 観察されたシリコンナノ球の STEM 暗視野像。(b) 検出条件の概略図。赤と緑の矢印は、それぞれ検出方向と偏光方向を示している。(c) 粒子全体に電子線をスキャンすることによって取得された CL スペクトル。(d) 代表的なピークエネルギーでのフォトンマップ。スキャン範囲は、450nm×450nm。

■ **s 偏光測定における発光角度 $\theta = 90^\circ$ の CL マップ** Figure 4.3.9 に、検出角度 $\theta = 90^\circ$ 及び s 偏光で観測した、粒径 250nm のシリコンナノ球における積算 CL スペクトルと代表的なピークエネルギーにおける CL フォトンマップを示す。ただし、 $\theta = 90^\circ$ の放射光はサンプルホルダーによって遮られ検出できないため、選択角度領域を $80^\circ < \theta < 100^\circ$ で測定している。面内 MD¹ は 1.50eV で観測される。この MD ($m = \pm 1$) モードは、理論的には $\theta = 90^\circ$ 方向に放射しないが、測定角度を広く設定したため観測されている。これは、より高いエネルギーで観測された MQ および MH モードパターンについても同様である。さらに、より高いエネルギーでは、動径方向に二重のホットスポットを持つ高次モードが観察される (MD² は約 2.50eV、ED² は約 2.86eV)。これらの動径方向に高次のモードは、動径方向 1 次モードと同じ回転対称性を持つ二重リングのような強度プロファイルを持っている。

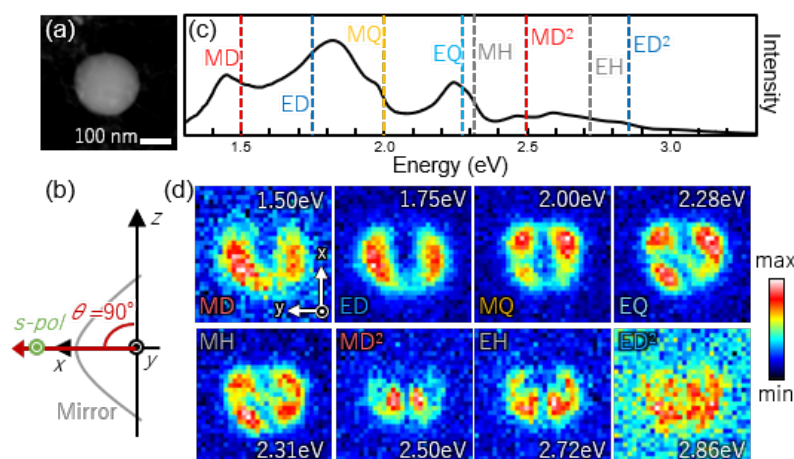


Figure 4.3.9 検出角度 $\theta = 90^\circ$ での s 偏光で得られた粒径 250nm のシリコンナノ球の CL フォトンマップ。(a) 観察されたシリコンナノ球の STEM 暗視野像。(b) 検出条件の概略図。赤と緑の矢印は、それぞれ検出方向と偏光方向を示している。(c) 粒子全体に電子線をスキャンすることによって取得された CL スペクトル。(d) 代表的なピークエネルギーでのフォトンマップ。スキャン範囲は、450nm×450nm。

■ **p 偏光測定における発光角度 $\theta = 71^\circ$ の CL マップ** Figure 4.3.10 は、ほぼ水平方向の検出角度 $\theta = 71^\circ$ 及び p 偏光で観測した、粒径 250nm のシリコンナノ球における積算 CL スペクトルと代表的なピークエネルギーにおける CL フォトンマップを示す。水平方向の検出角度 $\theta = 90^\circ$ ではサンプルホルダが影になり信号を検出できない。それを回避するために、わずかに高い角度 ($\theta = 71^\circ$) を選択した。2.05eV 未満の低いエネルギー (Figure 4.3.10.(d)) では、 x 軸方向に強度が偏った非対称な電場分布が観察される。これは、面内 MD¹ モードと面直 ED¹ モード間の干渉に起因する。これは、指向性に関する議論から理解できる。Figure 4.3.6 の 1.5~2.0eV に見られるように、電子線が粒子の x 軸正方向側のエッジに入射すると、放射光は x 負の方向を向く。また、検出角度をわずかに水平角からずらしたことで、面内モードの ED モードとの干渉も

発生する可能性がある。^[26] 1.95eV では、上下左右のエッジに強度を持つようなパターンが観察でき、面内 MQ モードに対応する 4 つの極 ($m = \pm 2$) のパターンの影響が観察できる。このような面内の 4 つスポットパターンは、 s 偏光で観察した Figure 4.3.9 の面内 EQ モードの極の向きを回転させたパターンに似ている。面内 MQ ($m = \pm 2$) モードでは、 p 偏光において、水平角方向に放射強度をわずかに持つため (Figure 2.1.4.b)、このパターンを明確に観察できる。同様に、2.38eV の CL マップにおいては、球エッジに 6 つの極を示す面内 MH ($m = \pm 3$) モードのパターンが観測できている。また、動径方向に複数のホットスポットがある高次双極子モード MD² (2.56eV) および ED² (2.80eV) のピークエネルギーにおける CL マップをそれぞれ示した。これは、次セクションで述べる BEM シミュレーションによる CL マップの結果によく一致している (Figure 4.3.11)。このように、4 次元 CL 法による検出角度と偏光選択を用いて、電気モードと磁気モードの構造内部に誘起される場を含む電場パターンを視覚化することに成功した。

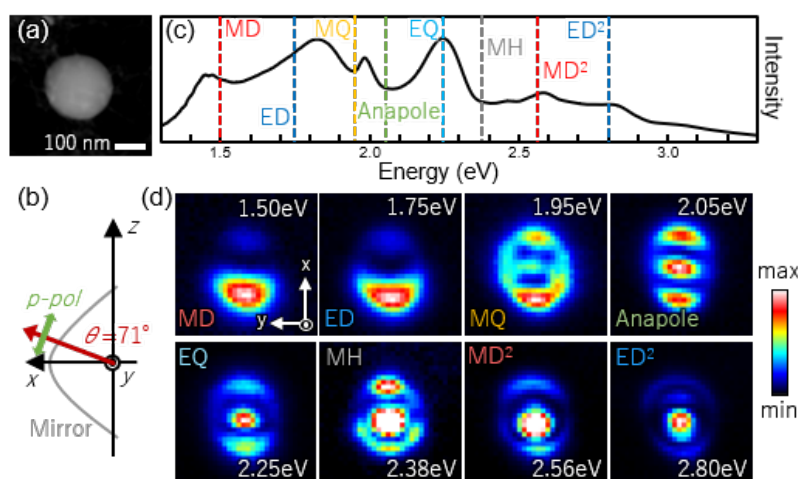


Figure 4.3.10 検出角度 $\theta = 71^\circ$ での p 偏光で得られた粒径 250nm のシリコンナノ球の CL マップ。(a) 観察されたシリコンナノ球の STEM 暗視野像。(b) 検出条件の概略図。赤と緑の矢印は、それぞれ検出方向と偏光方向を示している。(c) 粒子全体に電子線をスキャンすることによって取得された CL スペクトル。(d) 代表的なピークエネルギーでの CL マップ。スキャン範囲は、450nm×450nm。

■BEM 計算による CL マップ 粒径 250nm のシリコンナノ球の BEM シミュレーション CL マップを Figure 4.3.11 に示す。選択したエネルギーは、代表的なモードの共鳴エネルギーに一致する。ここで、おそらく電子線と界面の距離が非常に近いために、球エッジ付近のコントラストが過度に強調されていることに留意したい。検出角度 90° での多極子モードの干渉では、さまざまな非対称パターンが現れる。^[26] スペクトルを見ると、動径方向に高次のモードを含めた ED モードは、スペクトルの広い範囲をカバーする幅広い共鳴ピークを持つ。そのため、ED モードの観測条件と重なると、すべての他のモードがこれらの ED モードの影響を受ける。ただし、ED¹ モードと ED² モードの放射がキャンセルされるアナポールエネルギーでは、ED モー

ドの影響を受けない観測ができる。[69] 実際、アナポールエネルギー (1.90eV) では、対称な EQ モードのパターンが現れている。しかし、実験では、試料を支えるグリッドが放射光を遮ることによる検出角度の非対称性や粒子形状の不完全性のために、完全に対称的なパターンを取得することは難しい。

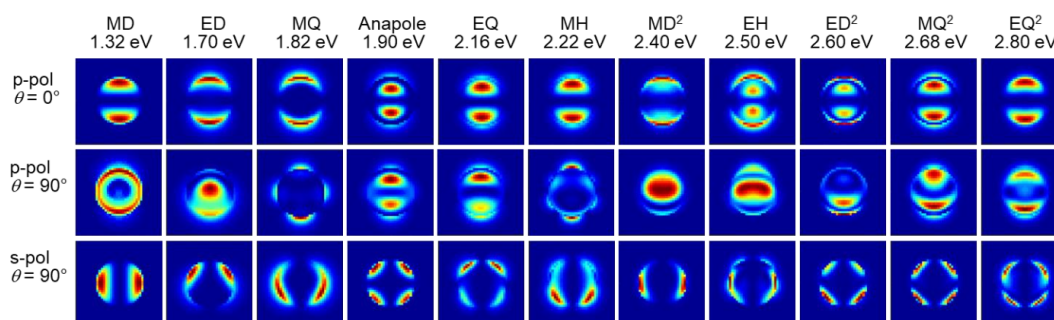


Figure 4.3.11 粒径 250nm のシリコンナノ球に対する BEM 計算による CL マップ。上段と中段は p 偏光、下段は s 偏光放射に関する結果である。検出角度は、上段のマップでは $\theta = 0^\circ$ 、中段と下段のマップでは $\theta = 90^\circ$ である。検出立体角は 0.07sr に設定した。

4.4 まとめ

3次元 CL 法、及び、新規確立した 4次元 CL 法を用いて、シリコンナノ球の放射指向性と電場分布を実験的に明らかにした。磁気多極子モードと電気多極子モードの干渉の結果として、放射光は強い指向性を持ち、その放射方向は、モードの相對位相の変化によってモードの共鳴エネルギー周りで劇的に反転する。STEM-CL で使用される高エネルギー電子線は、これまで達成し得なかった試料内部の電磁場情報へのアクセスを可能にする。それにより、動径方向に高次のモードの内部場分布の視覚化に成功した。高次モードを含めると指向性が向上するため、ホットスポット分布に対するこのような実験的知見は、実用的なナノアンテナ設計・制御に役立つ。観測サンプルとして使用した球形粒子は、すべての方向で等しく機能する理想的な対称アンテナであり、電子線励起によって対称性を破り、エネルギーを選択することで放射方向を変えることができる。観察された放射方向の反転は、発信/受信デバイスまたは光学素子のルーティングに役立つ。[75]

本章の内容は、研究業績の本研究の原著論文 [3] に対応する。

第 5 章

4 次元 CL 法による単一球状アンテナの円偏光 (CPL) 位相解析

5.1 背景と目的

円偏光 (CPL: Circular polarized light) は、量子通信 [7,8] や暗号化 [9,10] などの次世代情報技術の重要な要素として認識されている。右回りまたは左回りの円偏光 (RCP: Right circular polarization, LCP: Left circular polarization) を持っており、そのパリティによって二値的に判別可能な CPL は、デジタル信号キャリアとして利用できる。[5,6] アナログな偏光情報を伝達できる直線偏光と比較して、CPL は生物学的システムでも採用されており、情報転送のためのよりロバストなプラットフォームを提供する。[76,77] 一方、単一光子ジェネレータなどの量子回路で使用される光源は、通常、分子、原子欠陥、または数ナノメートルの量子ドットなどに存在する直線偏光双極子で構成される。そのため、高磁場および低温下での電子スピンへの運動量移動を伴わない限り、CPL 情報をエンコードすることはできない。[5] 原子スケールのエミッターから CPL を効率的に生成するためによく用いられるのは、それらをキラル (対掌性) ナノアンテナに結合する方法である。[78–80] この方法を用いることで、キラリティーのない任意の光源を使用して CPL を生成できる。さまざまなキラル光学ナノアンテナが提案されており、これには、(典型的には、ラジオ周波数アンテナ分野のアイデアに基づく”らせん構造”を持つ) 単一の構造でキラリティーを持つ 3 次元プラズモニックナノ構造 [81] や、複数のナノ粒子を層状に並べて複合体としてキラリティーを持つような構造 [82–84] などがある。このような本質的にキラルな構造を使用する代わりに、長方形や楕円などの 2 次元アキラル (非対掌性) 形状からのキラル発光が近年報告されている。[85–87] 構造自体ではなく、局所的な励起や検出などの外部要因によって系全体の鏡面对称性を破ることで、アキラル構造からもキラル発光を得られる。これはいわゆる外因性キラリティー (Extrinsic chirality) であり、構造外部の対称性の崩れに関連する。[79] アキラルナノアンテナは、両パリティの CPL 偏光に等しく応答し、局所場を検出することによってパリティ選択も可能である。そのため、CPL の送受信において有効な解決策になり得る。[88] 完全な対称性を持つ球状ナノ粒子は全方向性アンテナとして機能するが、もちろん固有のキラリティーは有していない。これまで球状構造が CPL 光源として活用されたことはないが、球状ナ

ノアンテナからのキラル発光は、励起および測定システム全体の対称性を破ることによる外因性キラリティーによって生成できる。一般に、CPL の生成は位相差を持つ互いに直交する 2 つの双極子間の干渉によって実現される。長方形または楕円形のアキラルナノアンテナに関する先行研究では、^[85–87] 異なる共鳴エネルギーを持つ直交する 2 つの双極子を利用することで相対的な位相差を生み出した。^[85–87] しかし、球に励起される双極子モードは縮退しているため、適切な励起法によって位相差を生成する必要がある。^[89] 電子線は、高い空間分解能で多様な光学モードを励起することができ、結果として生じる CL 発光を用いてさまざまな構造の光学応答を調査するために広く使用されている。^[48,90–93] したがって、このアプローチによって、これまで実現されていなかった、必要に応じたパリティ選択可能な CPL 生成が可能になる。

ここでは、電子線励起を用いた球から CPL を生成するために、2 つの方法を提案する。1 つ目のアプローチは、Figure 5.1.1.(a,c) に示す概略図のように、直交した縮退モードの位相をシフトさせる方法である。^[27,46] 2 つ目のアプローチでは、Figure 5.1.1.(b,d) に示すように、共鳴エネルギーが異なる 2 つのモード (誘電体ナノ球に励起される電気双極子と磁気双極子) を相互干渉させることにより CPL を生成する。ナノスコピックな場の分布と励起されるモードの相対位相の情報は、アキラルなナノアンテナを設計するために不可欠である。誘電体アンテナにとって特に重要な構造内の電界分布にアクセスし、キラル放射を検出するには、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いた CL 法が理想的な手法である。^[94] 実際、第 4 章において、4 次元 CL 法によって光の干渉を視覚化できることを示した。^[26,95]

本章では、円偏光を含む完全偏波システムを導入した 4 次元 CL 法を使用して、キラル発光のナノスコピックな円偏光位相分布を視覚化することにより、シリコンナノ球からのキラル発光を示すことを目的とする。さらに、分析的多重極分解 (AMD) 法に基づく厳密な CL 計算を通じて、実験結果を検証する。

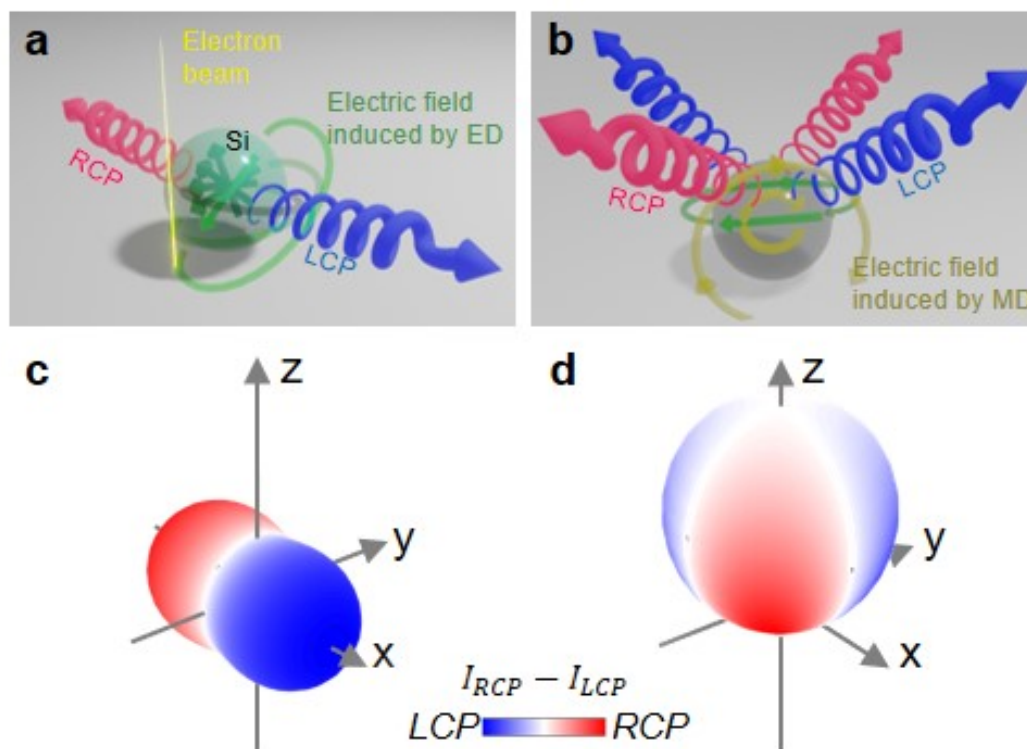


Figure 5.1.1 誘電体球状粒子から CPL 発光の概念図。(a) 高速電子によって励起された、位相差を持つ垂直 (z 軸に沿った) 電気双極子 (pED : perpendicular ED) と面内 ($x-y$ 平面内) の電気双極子 (iED : in-plane ED) の干渉によって生成された CPL の概念図。(b) iED および iMD 面内磁気双極子の干渉による CPL 生成の概念図。(c,d) 互いに直交した同じ大きさを持つ 2 つの双極子が位相差を持って干渉した時の、CPL 回転方向の放射パターンへの投影図: (c) 位相差 $\pi/2$ の $iED+pED$ 及び、(d) 位相差 $\pi/4$ の $iED + iMD$ 。

5.2 実験方法

5.2.1 シリコンナノ球の作製

第 4 章と同様に、シリコンナノ球は、フェムト秒レーザーを用いたシリコンウェハのアブレーションにより作製した。市販の 1kHz フェムト秒レーザーシステム (Hurricane, Spectra Physics, USA) で中心波長 800nm で 1mJ、100fs のレーザーパルスを出力し、シリコンウェハ上で、レーザー線を直径 10 μ m まで収束させた。表面張力によって、アブレーションされたシリコンは球形に変形し、TEM グリッドの膜厚約 25nm のエラスチックカーボン膜上に堆積する (Figure 4.2.1)。ナノ球の粒径サイズの分布には広がりがあり、本測定では粒径 170nm と 250nm の粒子を選択的に観察した。

5.2.2 完全偏波 4 次元 CL 法

CL 測定において検出される信号は EMLDOS の電子線軌道に沿った投影に比例している。^[46,96] 球体から検出される CL 信号は複数のモードの重ね合わせに一致しており、これらのモードは検出角を分解して測定することで選択的に検出することができる。^[25] 第 3 章で確立した 4 次元 CL 法では、各励起位置において、角度及びエネルギー分散強度情報を同時に計測することが可能で、 $51(\text{角度方向}) \times 256(\text{エネルギー方向}) = 13056$ 枚の CL イメージを一度のラスタースキャンで取得できる (Figure 5.2.2.(a))。本章では、シリコンナノ球から CPL を観察するために、完全偏光システムを新たに導入し、ストークスパラメータ計算のための 6 つの偏光条件における CL マップを取得した。円偏光の測定は、偏光板と $1/4$ 波長板 (QWP: Quarter waveplate) を用いた。Figure 5.2.2.(a) で示すように、偏光方向を示す角度 ζ は、光軸に対する垂直軸 (z 軸に並行) からの角度と定義する。以上の定義より、 p 偏光と s 偏光はそれぞれ $\zeta = 0^\circ$ と $\zeta = 90^\circ$ と定義される。QWP は、速軸が z 軸から 45° 傾くように設置した。従って、RCP の場合、 $\zeta = 90^\circ$ 偏光に変換される。ストークスパラメータ (S_{0-3}) は直線偏光の CL 強度 I_ζ (偏光角 ζ) と円偏光の CL 強度 I_{RCP} と I_{LCP} を用いて以下のように算出される。

$$S_0 = I_{non} = I_s + I_p, \quad (5.2.1)$$

$$S_1 = I_s - I_p = I_{non}p \cos 2\alpha \cos 2\eta, \quad (5.2.2)$$

$$S_2 = I_{45^\circ} - I_{-45^\circ} = I_{non}p \sin 3\alpha \cos 2\eta = 2I_s I_p \cos \delta, \quad (5.2.3)$$

$$S_3 = I_{RCP} - I_{LCP} = I_{non}p \sin 2\eta = 2I_s I_p \sin \delta, \quad (5.2.4)$$

$$\text{ただし、} p = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} / S_0 \quad (5.2.5)$$

ここで、Figure 5.2.2.(b) に示すように、円偏光の偏光状態パラメータ、楕円角 η と回転角 α とを定義する。楕円角 η は $-\pi/4$ から $\pi/4$ の範囲をとり、値の正負はそれぞれ円偏光のパリティ RCP・LCP に一致する。また、 p 偏光と s 偏光場の位相差 δ は、

$$\delta = \arctan(S_3/S_2) \quad (5.2.6)$$

と算出される。本実験における実験結果を用いたストークスパラメータの計算において、計算前に各偏光の CL マップごとの位置ずれの補正及び、光学素子と分光計の非対称性によって引き起こされる偏光依存の強度ずれを補正する必要がある。各 CL マップの位置は、CL マップと同時に取得したサンプル粒子の STEM 像を用いて調整する。また、強度は、以下の 2 つの条件のもと各マップを正規化することで補正する。

(i) すべてのマッピング領域の積分強度は、 $x-z$ 平面に関して幾何学的に対称な測定の強度に等しくなる。つまり、 $\iint I_{45^\circ} ds = \iint I_{-45^\circ} ds$ かつ、 $\iint I_{RCP} ds = \iint I_{LCP} ds$ 。

(ii) 直交偏光の積分強度の合計は、非偏光の強度と等しくなければならない。つまり、 $\iint I_s ds + \iint I_p ds = \iint I_{45^\circ} ds + \iint I_{-45^\circ} ds = \iint I_{RCP} ds + \iint I_{LCP} ds$ 。

これらの条件から、 $\pm 45^\circ$ と円偏光の積分強度は、 $\iint I_{45^\circ} ds = \iint I_{-45^\circ} ds = \iint I_{RCP} ds =$

$\iint I_{LCP} ds$ のような正規化関係を持つことがわかる。

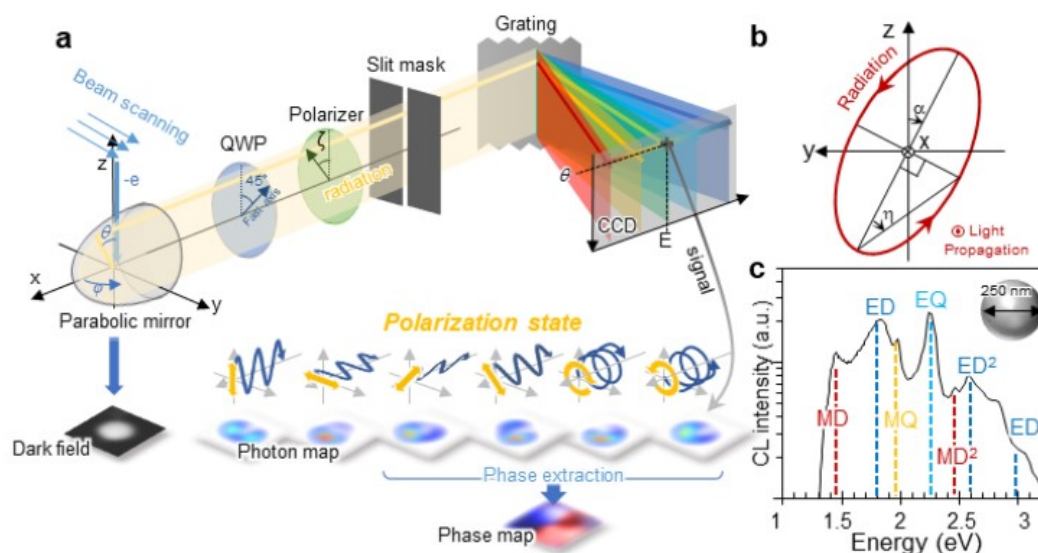


Figure 5.2.2 (a)4D 測定法のセットアップ図及び、位相抽出の模式図。(b) 楕円角 η 、回転角 α の定義。(c) 粒径 250nm のシリコンナノ球における無偏光における積算 CL スペクトル。発光角度 $\theta = 0 - 180^\circ$ において積算し、電子線励起スキャンエリアにおいて平均した。スペクトルに寄与している多極子モード名とピーク位置を点線で示している。略称はそれぞれ磁気双極子 (MD: Magnetic dipole)、電気双極子 (ED: Electric dipole)、磁気四極子 (MQ: Magnetic quadrupole)、電気四極子 (EQ: Electric quadrupole) である。また、上付き文字は各多極子モードの動径方向における次数を示している。

また、楕円角 η 、回転角 α 及び、位相差 δ を計算する際、アルミニウム放物面ミラーでの反射による位相ずれの補正が必要となる。放物面ミラーで反射する際に、 s 偏光と p 偏光間の位相差は、Fresnel の式からわかるように、角度・エネルギーに依存して変化する。Figure 5.2.3 には、同位相の s 偏光と p 偏光をアルミニウムミラーに入射したとき、反射した光の s 偏光と p 偏光の位相差の発光角度・エネルギーへの依存性を示したプロットである。反射した後の位相差はすべてのエネルギーと角度で π に近づく。 s 偏光は、ミラー面に対して垂直に入射するとき ($\theta = 90^\circ$)、 p 偏光に対して位相シフト π を生じる。これは、反射時の CPL の回転方向の反転に対応する。サンプル面に対して面直方向にあたる発光角度 ($\theta = 0^\circ$ および 180°) に近づくにつれて、 π からわずかにずれていることがわかる。測定された位相差 δ は、角度・エネルギーに応じた位相ずれを考慮して補正される。

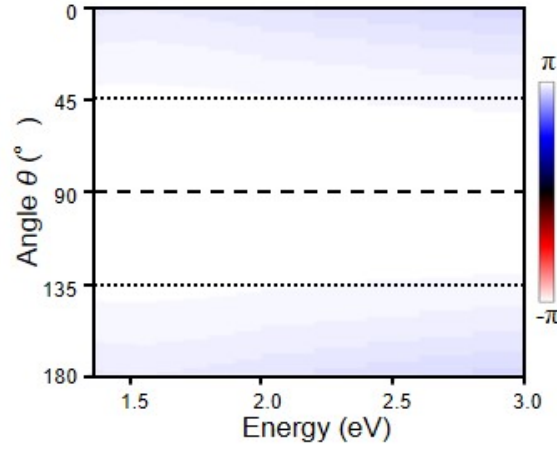


Figure 5.2.3 アルミニウムミラーによって生成される位相シフトの光子エネルギーと発光角 θ への依存性

5.2.3 解析多極子分解 (AMD: Analytical Multipole Decomposition) 計算

先行研究で示した電子線によって励起された球からの CL 放出についての式を、電子線が構造内を通る過程を考慮するために拡張する。^[46]

z 軸平行に一定速度 v で移動する電子が、 z 軸から距離 R_0 、 x 軸に対して方位角 ϕ_0 を形成する点で、直線軌道に沿って $x-y$ 平面を横切ること考える。このとき誘導される遠方場の多極子分解計算について、付録において詳細を示した。ここでは、結果の式について簡単にまとめる。周波数に依存する局所的な誘電率 $\epsilon(\omega)$ を持つ半径 a の球は、座標の原点を中心とするものとする。この形式により、位置 $\mathbf{r}$ (大きさ) と時間 t で放出された光の遠方場を

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = (1/r) \int (d\omega/2\pi) \exp(i\omega r/ci\omega t) \mathbf{f}_{CL}(\Omega, \omega) \quad (5.2.7)$$

と書くことができる。 c は真空中の光速、 Ω は発光方向、そして

$$\mathbf{f}_{CL}(\Omega, \omega) = \frac{1}{k} \sum_L \left[\vec{\zeta}_L(\Omega) \psi_L^{M, \text{ind}} + \hat{\mathbf{r}} \times \vec{\zeta}_L(\Omega) \psi_L^{E, \text{ind}} \right] \quad (5.2.8)$$

は、角度および周波数に依存する発光振幅 (emission amplitude) であり、電気 (E) 及び磁気 (M) モードの角運動量数 $L = (l, m)$ でラベル付けされた多極子モードによって分解される。また、 $k = \omega/c$ は自由空間中の光波数ベクトルである。この式で、ベクトル球面調和関数 $\vec{\zeta}_L(\Omega)$ を使用する。 $C_L^\pm = \sqrt{(l \pm m + 1)(l \mp m)}$ を係数とした球面調和関数 $Y_L(\Omega)$ を用いて

$$\vec{\zeta}_L(\Omega) = \frac{1}{2} [C_L^- Y_{l, m-1}(\Omega) + C_L^+ Y_{l, m+1}(\Omega)] \hat{\mathbf{x}} + \frac{i}{2} [C_L^- Y_{l, m-1}(\Omega) - C_L^+ Y_{l, m+1}(\Omega)] \hat{\mathbf{y}} + m Y_L(\Omega) \hat{\mathbf{z}}.$$

と定義される。Equation (5.2.8) のスカラー係数 $\psi_L^{\nu, \text{ind}}$ は次の式で与えられる。(詳細な導出は

付録を参照)

$$\begin{aligned} \psi_L^{M,\text{ind}} = & -\exp(-im\varphi_0) \frac{4\pi i^{1-l} m e k}{l(l+1)c} \left\{ t_l^M \frac{v}{c} A_L^+ K_m \left(\frac{\omega R_0}{v\gamma} \right) \right. \\ & \left. + \int_{-z_0}^{z_0} dz \exp(i\omega z/v) Y_L(\theta, 0) \left[-k t_l^M h_l^{(+)}(kr) + k' B_l^M j_l(k'r) - k j_l(kr) \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.2.9)$$

$$\begin{aligned} \psi_L^{E,\text{ind}} = & -\exp(-im\varphi_0) \frac{2\pi i^{1-l} e k}{l(l+1)c} \left\{ \frac{1}{\gamma} t_l^E B_L K_m \left(\frac{\omega R_0}{v\gamma} \right) + \frac{1}{R_0} \int_{-z_0}^{z_0} dz \exp(i\omega z/v) \right. \\ & \left[C_L^-(R_0 \partial_{R_0} + 1 - m) \left(-t_l^E h_l^{(+)}(kr) + \frac{B_l^E}{\sqrt{\epsilon}} j_l(k'r) - j_l(kr) \right) Y_{l,m-1}(\theta, 0) \right. \\ & \left. \left. - C_L^+(R_0 \partial_{R_0} + 1 + m) \left(-t_l^E h_l^{(+)}(kr) + \frac{B_l^E}{\sqrt{\epsilon}} j_l(k'r) - j_l(kr) \right) Y_{l,m+1}(\theta, 0) \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.2.10)$$

ここで、 $r = \sqrt{R_0^2 + z^2}$ 、 $\theta = \cos^{-1}(z/r)$ 、 j_l と $h_l^{(+)}$ はそれぞれ球面 Bessel 関数および Hankel 関数であり、Mie 散乱係数および透過係数

$$t_l^M = \frac{-\rho_1 j_l(\rho_0) j_l'(\rho_1) + \rho_0 j_l(\rho_1) j_l'(\rho_0)}{\rho_1 h_l^{(+)}(\rho_0) j_l'(\rho_1) - \rho_0 j_l(\rho_1) [h_l^{(+)}(\rho_0)]'}, \quad (5.2.11a)$$

$$t_l^E = \frac{-j_l(\rho_0) [j_l(\rho_1) + \rho_1 j_l'(\rho_1)] + \epsilon j_l(\rho_1) [j_l(\rho_0) + \rho_0 j_l'(\rho_0)]}{h_l^{(+)}(\rho_0) [j_l(\rho_1) + \rho_1 j_l'(\rho_1)] - \epsilon j_l(\rho_1) \{h_l^{(+)}(\rho_0) + \rho_0 [h_l^{(+)}(\rho_0)]'\}} \quad (5.2.11b)$$

$$B_l^M = -\rho_1 \frac{h_l^{(+)}(\rho_1) j_l'(\rho_1) - j_l(\rho_1) [h_l^{(+)}(\rho_1)]'}{\rho_0 j_l(\rho_1) [h_l^{(+)}(\rho_0)]' - \rho_1 h_l^{(+)}(\rho_0) j_l'(\rho_1)}, \quad (5.2.12a)$$

$$B_l^E = -\epsilon \rho_1 \frac{h_l^{(+)}(\rho_1) j_l'(\rho_1) - j_l(\rho_1) [h_l^{(+)}(\rho_1)]'}{\epsilon j_l(\rho_1) \{h_l^{(+)}(\rho_0) + \rho_0 [h_l^{(+)}(\rho_0)]'\} - h_l^{(+)}(\rho_0) [j_l(\rho_1) + \rho_1 j_l'(\rho_1)]} \quad (5.2.12b)$$

と表せる。 $\rho_0 = ka$ 、 $\rho_1 = ka\sqrt{\epsilon}$ である。さらに、電子多極結合係数 (electron multipolar coupling coefficients) を

$$A_L^+ = i^{l+m} (2m-1)!! \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{\pi(l+m)!}} \frac{(c/v)^{m+1}}{\gamma^m} C_{l-m}^{m+1/2} \left[\frac{c}{v} \right] \quad (5.2.13)$$

$$B_L = C_L^+ A_{l,m+1}^+ - C_L^- A_{l,m-1}^+, \quad (5.2.14)$$

と定義する。 $C_{l-m}^{m+1/2}$ は、引数値 c/v における Gegenbauer 多項式である。^[97,98] CL 光子放出確率は、遠方場のポインティングベクトルを光子エネルギー $\hbar\omega$ で割ることで

$$\Gamma_{\text{CL}}(\Omega, \omega) = \frac{1}{4\pi^2 \hbar k} |\mathbf{f}_{\text{CL}}(\Omega, \omega)|^2$$

と得られる。^[46,48] この量は、角度と周波数の積分 $\int d\Omega \int_0^\infty d\omega \Gamma_{\text{CL}}(\Omega, \omega)$ によって入射電子ごとの全光子放出確率が得られるように正規化される。最後に、ベクトル球面調和関数の直交性を

使用して (付録の詳細を参照)、角度積分された CL 光子放出確率を算出する。

$$\Gamma_{\text{CL}}(\omega) = \int d\Omega \Gamma_{\text{CL}}(\Omega, \omega) = \frac{1}{4\pi^2 \hbar k^3} \sum_{L, \nu} l(l+1) \left| \psi_L^{\nu, \text{ind}} \right|^2,$$

このとき、合計は、電気 ($\nu = \text{E}$)、磁気 ($\nu = \text{M}$) モードの多極子 $L = (l, m)$ で実行される。

5.3 結果と考察

5.3.1 シリコンナノ球に励起されるモード

Figure 5.2.2.(c) に、無偏光時の粒径 250nm のシリコンナノ球の CL スペクトルを示した。シリコンナノ球において励起されるすべてのモードの寄与を含んだ CL 強度を得るために、角度 $\theta = 0 - 180^\circ$ とシリコンナノ球上の電子線スキャンエリアにおいて、それぞれ角度・空間積分を行った。各共鳴ピークのモードは AMD 計算との比較によって同定し、低エネルギー側からそれぞれ磁気双極子 (MD: Magnetic dipole)、電気双極子 (ED: Electric dipole)、磁気四極子 (MQ: Magnetic quadrupole)、電気四極子 (EQ: Electric quadrupole) である。AMD 計算による CL スペクトルについては次項にて示す。さらに、誘電体球では、構造内部に動径方向に複数の節を持つ (角度方向に等しい対象性を持った) 「動径方向高次モード」を励起する事ができる。^[46]

5.3.2 AMD 計算による CL スペクトルと Mie 計算による光散乱断面積の比較

実験と同じサイズ (250nm および 170nm、Figure 5.3.5.(a) および Figure 5.3.12.(a) の STEM 像を参照) のシリコンナノ球に対して AMD 計算によって得られた CL 強度スペクトルを示し、平面波光励起を想定した Mie 理論から得られた散乱断面積スペクトルと比較する。Figure 5.3.4.(a,b) は、AMD 法を用いて計算した、発光方向 ($\theta = 0 - 180^\circ$ 、 $\phi = 0 - 360^\circ$) で角度積分、粒子全体をスキャンする電子線位置で平均化された CL スペクトルを示す。結果は、Figure 5.2.2.(c) と Figure 5.3.12.(c) に示す CL 強度スペクトルとよく一致している。実験と比較して、計算した CL スペクトルがわずかにブルーシフトしているのは、測定サンプルの粒子サイズを大きく見積もりすぎた可能性、あるいは表面酸化の影響の可能性が考えられる。誘電体球に関する Mie 散乱計算では、散乱スペクトルには、放射のないアナポールによるディップなど、いくつかの注目すべき特徴がある。ここでは、アナポールに焦点を当て、AMD 計算と Mie 散乱計算の結果を比較する。AMD 法で得られた CL スペクトルは、Mie 理論で得られた散乱断面積スペクトルと似た形状を示すが (Figure 5.3.4.(c,d))、特に ED モードではいくつかの顕著な違いがある。動径方向の次数が異なる ED モードの電場は特定のエネルギーで互いに打ち消し合い、遠方場がゼロになる。この条件は、Mie 計算の CL スペクトル Figure 5.3.4.(c) の 2.0eV および Figure 5.3.4.(d) の 2.5eV 付近の非放射ディップと一致する。対照的に、AMD 計算 (Figure 5.3.4.(a,b)) はそのような特徴を示さない。この違いは、励起源に起因していると考えられる。平面波光励起を想定した Mie 計算では、平面波の対称性により、 $m = \pm 1$ の ED モードのみが励起される ($m = 0$ の ED モードは含まれない)。以後、軌道運動量 $(l, m) = (1, \pm 1)$ の $x - y$ 平面の面

内 ED モードを iED と表記する。一方、軌道運動量 $(l, m) = (1, 0)$ の $x - y$ 平面に面直な ED モードは、 pED と表記する。AMD の計算では、 z 方向に沿って移動する点光源のような電子線は、電子線の位置に応じて、 pED を含むさまざまなモードを励起できる。この現象をより詳細に理解するために、励起位置を球の中心から端に変えていった時の pED モードと iED モードのプロファイルを比較する。Figure 5.3.4.(e) は、異なる励起位置 (半径距離 $r = 4 \sim 124 \text{ nm}$) での $ED(iED + pED)$ モードのスペクトル変化をまとめたものである。アナポールのような特徴 (スペクトルの落ち込み) は、球エッジを励起したときに約 2 eV で確認できる (Figure 5.3.4.(e) の青い曲線)。これは、励起位置が球の内側に近づくにつれて消え始め、球の中心に近くなると 1.7 eV で再び現れる。この位置依存の ED^1 モードのスペクトルから、Figure 5.3.4.(a,b) の空間積分されたスペクトルに明確なアナポールディップが現れない理由を説明できる。 pED^1 モードと iED^1 モードの寄与を明確にするために、各成分のスペクトルをそれぞれ Figure 5.3.4.(f,g) に個別にプロットする。 iED スペクトル (Figure 5.3.4.(g)) では、アナポールの特徴は約 2.0 eV で現れ、励起位置が球エッジの近くのときにのみ存在するが、励起位置が球の中心に近づくにつれ消える。球のエッジの近くを励起したときのスペクトルは、Mie 理論から計算された光散乱断面積スペクトルに似ている。 ED^2 モードはエッジの電場を介して励起され、その遠方場は ED^1 モードによってキャンセルされる。実際、この CL 計算でのアナポールエネルギー 2.0 eV は、Figure 5.3.4.(c) の Mie 散乱理論のエネルギーと一致する。ただし、中心付近で励起すると、スペクトルにアナポールのような特徴は現れない。この効果は、 iED^2 の内側の双極子が、電子線によって選択的に励起されたことに起因すると考える。このような選択的な励起は電子線によってのみ可能である。また、 ED^2 モードの位相は ED^1 モードの位相と一致するため、遠方場のキャンセルは発生しない。この励起位置に応じた iED^2 の位相反転は、後述の Figure 5.3.8 に示したマッピングで実験的に確認できる。興味深いことに、Figure 5.3.4.(f) に示すように、 pED モードのアナポールディップは、すべての励起位置におけるスペクトルにおいて $1.7 \sim 2.0 \text{ eV}$ の範囲で現れ続ける。これは、励起位置に関係なく、最外層の電場の位相がほぼ一定であることを意味する。Figure 5.3.7 に示すように、ディップエネルギーのシフトは、 $1.7 \sim 2.0 \text{ eV}$ 付近の pED の位相シフトに起因すると考えられる。

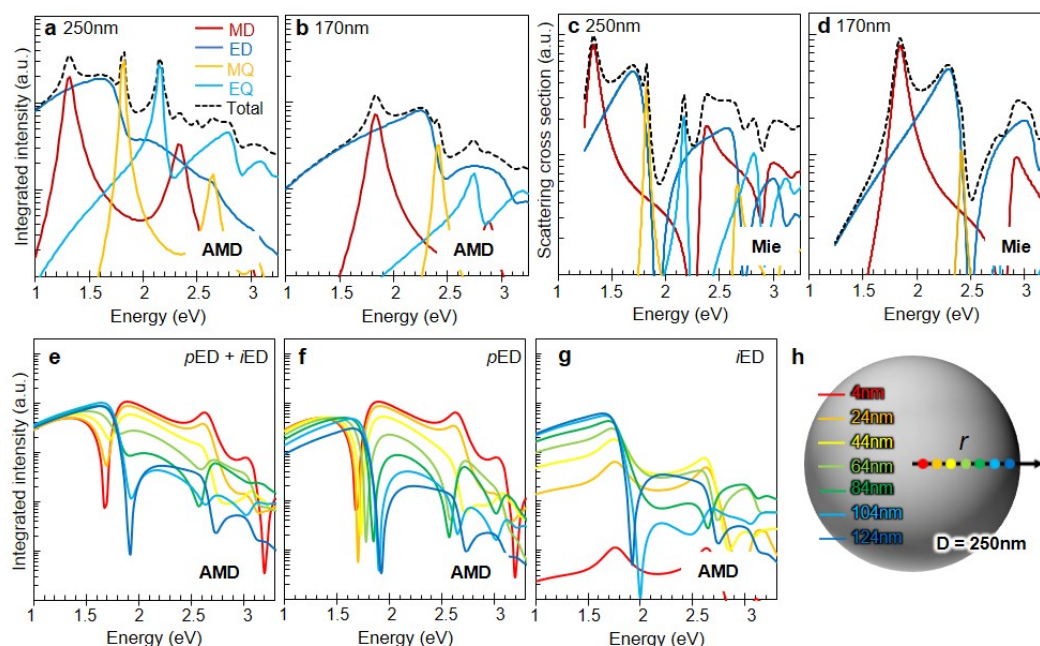


Figure 5.3.4 AMD 計算による CL と Mie による散乱断面積のスペクトル比較。(a,b)AMD アプローチを使用して計算された、(a)250nm および (b)170nm シリコンナノ球のすべての放射角度と球上全域にわたって積分した CL スペクトル。(c,d)(c)250nm および (d)170nm シリコンナノ球の Mie 散乱断面積スペクトル。(e-g) 励起線位置を球中心からの距離 4nm (赤点) から 124nm (濃い青点) まで変化させた時の、それぞれの励起位置における (e)ED($iED + pED$)、(f) pED および (g) iED の AMD 計算 CL スペクトル。シリコンナノ球の直径は 250nm。(h)(e-g) にプロットされたスペクトルの励起位置を示すイラスト。スペクトルカラーと励起位置の色は統一されている。

5.3.3 縮退した電気双極子モード間干渉による CPL 放射と位相マッピング

4次元 CL 法は、角度・エネルギー分解された CL マップ群を一度に計測することが可能である (Figure 3.4.3-Figure 3.4.5)。このセクションでは、ED モード干渉を用いた CPL 生成に注目して議論をすすめる。電子線が z 方向に沿って照射されるとき、 iED モードと pED モードは縮退しているが、位相差を持って励起さ^[46]。このとき、Figure 5.1.1.(a) に示したように、この互いに直交した 2 つのモードが干渉することで CPL が生成される。Figure 5.3.5 に、粒径 250nm のシリコンナノ球の完全偏波 CL マップを示す。観測エネルギー 1.8eV、2.6eV、2.96eV は、それぞれ ED^1 、 ED^2 、 ED^3 の共鳴エネルギーに一致する (Figure 5.3.5.(c) 及び Figure 5.3.4.(a))。検出角は、 iED モードと pED モードが十分な信号強度を持ち、それらの干渉が観測できる 135° を選択した (Figure 5.3.5.(b))。また、この検出角度は、後述の相対位相マッピングにおいて利点がある。 ED^1 モードの共鳴エネルギー 1.8eV において、直線偏光における CL マップは、はっきりとした 2 極のホットスポットを偏光方向に沿って示す。ストークスパラメータ S_3 は、直感的には CPL の回転方向 (の強度への投影) として捉えることができる。 S_3 マップからは、 $x-z$ 面

において CPL のパリティが反転する CPL 光が観察されたことがわかる。このマップは、Figure 5.1.1.(a) で描いた、球体からの CPL 生成のコンセプトを証明しており、加速電子線によって励起された iED モードと pED モードは (縮退しているが) 位相差を持っていることがわかる。動径方向高次の ED モードの観測エネルギー $2.6\text{eV}(ED^2)$ と $2.96\text{eV}(ED^3)$ においても、動径方向に沿って隣り合うホットスポットのパリティが反点する二重または三重に重なる双極パターンが観察されることを除けば、 $x-z$ 面における CPL パリティの反転という共通の特徴が見られる。

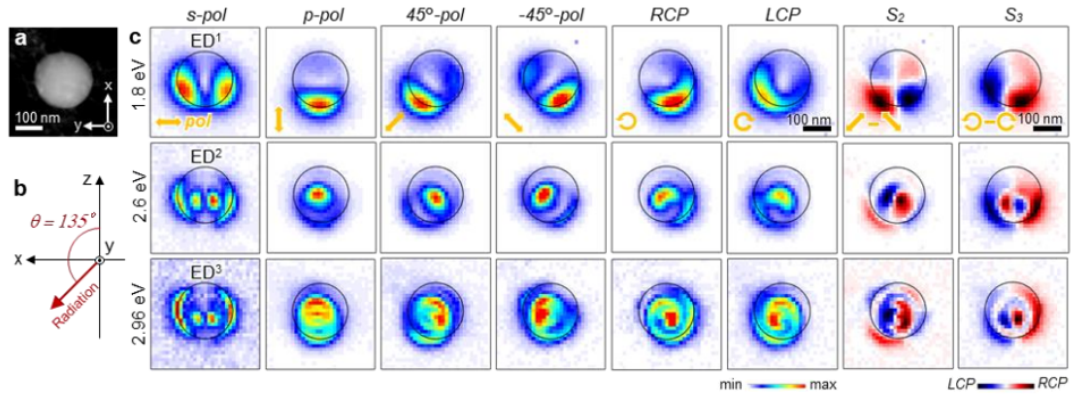


Figure 5.3.5 iED モードと pED モード間の干渉の CL マップ。(a) 粒径 250nm のシリコンナノ球の STEM 暗視野像 (Figure 5.2.2.(c) と同一粒子) (b) 観測条件の概略図。CL 信号は観測角度 $\theta = 135^\circ$ で観測され、観測エネルギーの $\pm 0.1\text{eV}$ 幅で積算されている。(c) 偏光角 $\zeta = 90^\circ$ (s 偏光)、 0° (p 偏光)、 45° 、 -45° 、右偏光、左偏光における CL マップ及び、ストークスパラメータ S_2, S_3 マップ。観測エネルギーは、 $1.8\text{eV}(ED^1)$ 、 $2.6\text{eV}(ED^2)$ 、 $2.96\text{eV}(ED^3)$ 。図内黒線円はシリコンナノ球のエッジ位置を示す。各 CL マップにおける偏光状態は、図内に黄色矢印で明示する。ただし、この偏光状態表記は、放射光が紙面に対し手前方向に伝搬すると仮定したものである。

5.3.4 位相の解析計算

CPL は位相差を持つ 2 つの直交する場の干渉によって生成されるため、それらの相対位相を同定するかが重要である。Figure 5.2.2 で示した完全偏波 CL マップ群から、直交した場の相対位相を定量的に抽出することができる。実験的な位相抽出の議論の前に、検出角 $\theta = 135^\circ$ において、 p 偏光が面内モード位相マッピングの参照場として機能することを示すための解析計算を行った。均質な球体からの CL 放射を解析する計算手法を、^{[46][48]} 粒子を貫通する電子線軌道を考慮できるように拡張した多極子分解解析計算を用いる (計算の詳細は B)。この計算を用いることで、軌道角運動量 (l, m) と動径方向の次数でラベル付けされた個々の電気モードと磁気モードで分解された複素発光振幅を算出できる。Figure 5.3.6.(a-c) に、 p 偏光・ s 偏光における発光振幅位相の解析計算 BSS パターンを示す。このとき、電子は z 軸に沿って進行し、電子線照射位置は粒径 250nm のシリコンナノ球の中心を y 軸方向に横断するように走査する。検出角度は

$\theta = 135^\circ$ に固定する (Figure 5.3.5.(b))。比較のために、すべてのモード (黒破線) と iED モードのみ (水色実線) の寄与のそれぞれの空間・角度積分スペクトルを Figure 5.3.6.(e) に示す。このとき、実験結果と比べ、計算したスペクトルはわずかにブルーシフトしている。これは、シリコンの誘電率 (計算では文献値を用いた^[99])、または、粒子サイズの僅かな差異によるものと思われる。 s 偏光における位相パターンは (Figure 5.3.6.(a,b))、電子線位置 y が負から正に転じる時に位相反転を示す。例えば、 iED^1 の共鳴エネルギー付近において、 y が負の値を取ると位相は常に負になり、 y が正の値を取ると正になる。これは、 y 軸方向に沿って偏光した光を測定するときに、 y 方向に振動する iED モード (y - iED モード) のみが選択的に計測されていることを示す。 ED^2 と ED^3 モードの共鳴エネルギー付近では、それぞれのモードの動径方向の定在波の節に応じた回数だけ位相の符号が動径方向で反転する。すべての電気・磁気モードを含む場合でも (Figure 5.3.6.(b))、位相パターンは、 y - iED モードのそれぞれの共鳴エネルギー付近で y - iED の位相反転の影響を強く受け、Figure 5.3.6.(a) と同様の特徴が確認できる。

対して、Figure 5.3.6.(c) に示す p 偏光測定における全モードを含む位相は、空間的にもエネルギー的にもほとんど一定である。これを示すために、 s 偏光放射成分の位相と位相差 δ の BSS パターンを 4 次までの多極子モード (つまり、 $l \leq 4$) を含めて計算した。Figure 5.3.6.(c) に示した p 偏光における全モードの放射場位相はほぼ均一な位相分布を示した。どのモードが主にこの位相分布に寄与するかを明確にするために、 $pED\ l, m = (1, 0)$ と $pED + EQ\ (l, m) = (2, 0)$ の p 偏光位相を Figure 5.3.6.(a,b) にそれぞれ示した。Figure 5.3.6.(a) では、 ED^1 と ED^2 の間のエネルギー範囲では、エッジ付近の位相が反転する 1.7~2.0 eV の範囲を除いて、励起位置に関係なく位相はほぼ一定である。 ED^3 のエネルギー付近では、球の内部の位相は反転する。Figure 5.3.6.(b) に示すように、位相のこの不均一性は、 $EQ\ (l, m) = (2, 0)$ の寄与を含めることによってキャンセルされ、位相分布が均一になる。Figure 5.3.6.(c) に示すように、全モードを考慮した p 偏光位相におけるこれらモードの寄与が大きく、 p 偏光位相が一定の参照場として十分に機能する。

このように p 偏光は位相が一定であるため、位相測定の参照場として機能することができる。従って、相対位相 δ 測定は、面内モードの s 偏光場の位相に対応すると結論付けられる。実際、Figure 5.3.6.(d) に示した相対位相 δ パターンは、 s 偏光場の位相パターンの特徴によく対応している。

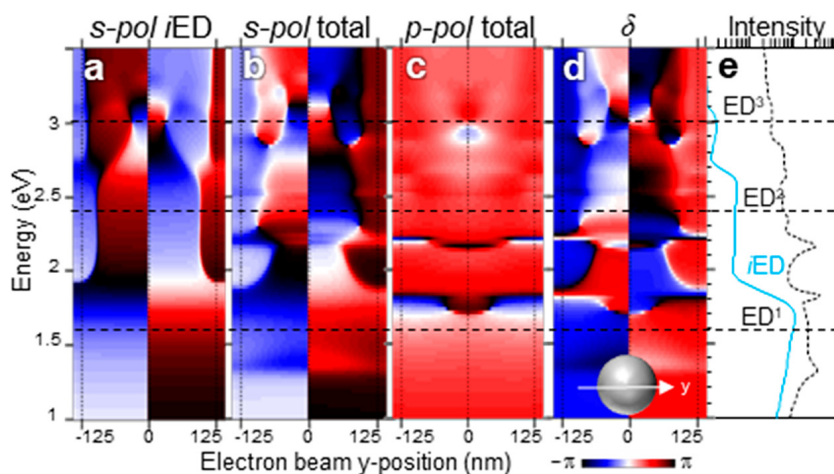


Figure 5.3.6 AMD 理論を用いて計算した発光位相の BSS パターン。(a) s 偏光における iED モードのみ、(b) s 偏光における全モード (面内モード)、(c) p 偏光における全モードの放射場位相の計算 BSS パターン。(d) 相対位相 δ の計算 BSS パターン。電子線は粒径 250nm のシリコンナノ球の中心を y 軸方向に横断するように走査する。検出角度は $\theta = 135^\circ$ である。パネル (a-d) 内の黒点線は、シリコンナノ球のエッジ位置 ($y = \pm 125\text{nm}$)、球体中心位置 ($y = 0\text{nm}$) を示す。(e) すべてのモード (破線)、 iED モード (水色線) の積算スペクトル。ただし、片対数スケールである。各動径方向次数の ED モードの共鳴エネルギーに一致する水平破線を図示した。また、このエネルギーは、後述の Figure 5.3.9 の CL マッピングに使用する各モードのエネルギーに一致する。

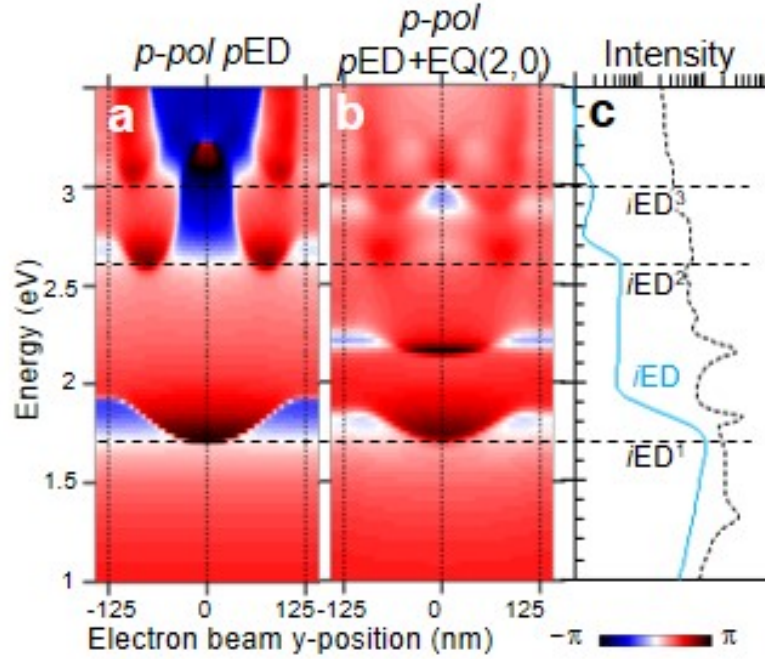


Figure 5.3.7 AMD 計算による発光位相の BSS パターン。(a) $pED(l, m) = (1, 0)$ と (b) $pED+EQ(l, m) = (2, 0)$ の p 偏光の放射位相の BSS パターン。電子線は粒径 250nm のシリコンナノ球の中心を y 軸方向に横断するように走査する。検出角度は $\theta = 135^\circ$ である。黒点線は、シリコンナノ球のエッジ位置 ($y = \pm 125\text{nm}$) 及び球体中心位置 ($y = 0\text{nm}$) を示す。(c) すべてのモード (破線)、 iED モード (水色線) の積算スペクトル。ただし、片対数スケールである。すべてのパネルを横断して、各動径方向次数の ED モードの共鳴エネルギーを水平破線で示している。

■CL マッピング p 偏光信号の位相がほぼ均一な参照場として使用することができるという理論結果をもとに、相対位相マッピングを実験的に行った。Figure 5.3.8 に、Figure 5.3.5 の CL マップから計算した相対位相 δ 、楕円角 η 、回転角 α を示した。比較として、AMD 計算によって対応する位相マッピングを同様に計算した。この AMD 計算結果を Figure 5.3.9 に示した。Figure 5.3.8.(a) の実験結果である δ は、 p 偏光放射場に対する y - iED モードの相対位相である。先述したように、検出角度 $\theta = 135^\circ$ において、 p 偏光放射は参照場として機能できる。Figure 5.3.8.(b) に図示したように、 ED^1 モードの共鳴エネルギー (1.8eV) において、位相の符号は、 $x-z$ 面において反転する。Figure 5.3.9.(a) に示された p 偏光成分の計算位相マップで示されるように、 ED^1 モードの場合、 x 軸に沿って振動する iED モード (x - iED) の影響で、 x 軸方向において位相分布は一定ではない。Figure 5.3.9 に示した計算した δ マップは、 x 軸に沿って同様の特徴を示し、実験結果をよく再現している。2.6eV(ED^2 モード) と 2.96eV(ED^3 モード) において、動径方向高次モードの実験結果 δ マップ (Figure 5.3.8.(a)) は、Figure 5.3.8.(b) に模式的に示すように、球内の iED モードの極の数に応じて、隣接する双極子層間で位相反転を示す。また、これら動径方向高次 ED モードの位相は x 軸方向にずれがある。これは、Figure

5.3.9(b,c)において、計算した位相マップによって説明できる。例えば、ED³ モードの共鳴エネルギーにおいて、 δ の値は、球体中心から y 正方向に $-\pi/2$ (カラスケール青) から 0(白)、さらに $-\pi/2$ (青) に変化していく。対して、 y 軸負方向には、位相は赤から黒、そして赤に変化する。Figure 5.3.8.(b) で示したような完璧な位相反転が起こっているのであれば、位相は正の値を通るはずである。 y 軸負の方向の場合、位相は負に反転するはずである。この理想的な位相マップとの不一致は、高次の多極子モード ($l > 2$) が影響している。計算した相対位相 δ は、前述したような二番目の双極子殻におけるゼロ位相も含めて、実験の結果をよく再現している。位相差 δ の解析に加えて、ストークス解析により、実験結果から楕円率 η と回転角 α を抽出することができる η マップにおいて、ほとんど完全な CPL($\eta = \pm\pi/4$) が定在波の腹において観測されることがわかる。

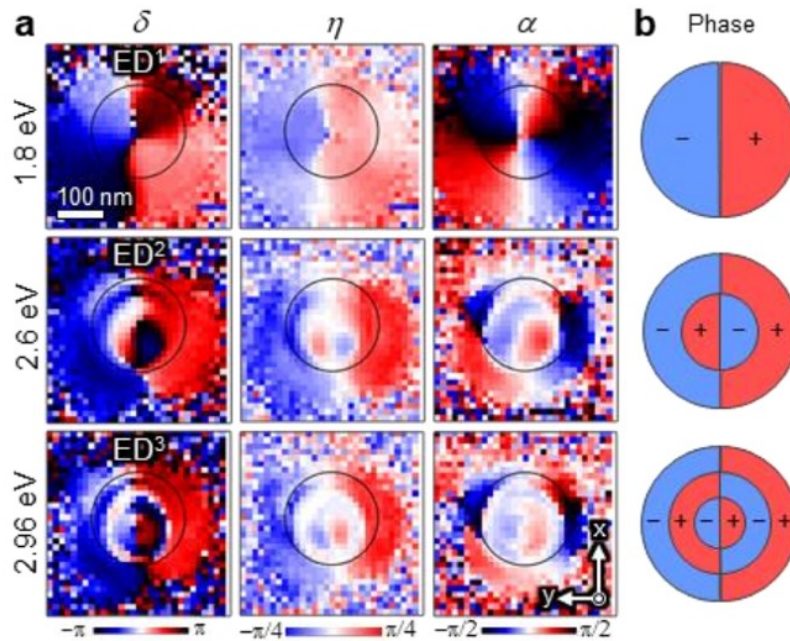


Figure 5.3.8 Figure 5.3.5 と同じシリコンナノ球における ED モードの位相マッピング。(a) 検出角度 $\theta = 135^\circ$ における相対位相 δ 、楕円角 η 、回転角 α マップ。観測エネルギーは、1.8eV(ED¹)、2.6eV(ED²)、3.0eV(ED³)。Figure 5.3.5 の CL マップから得られた位相 δ は p 偏光成分を参照場としている。(b) 対応する ED モードの位相符号の模式図。

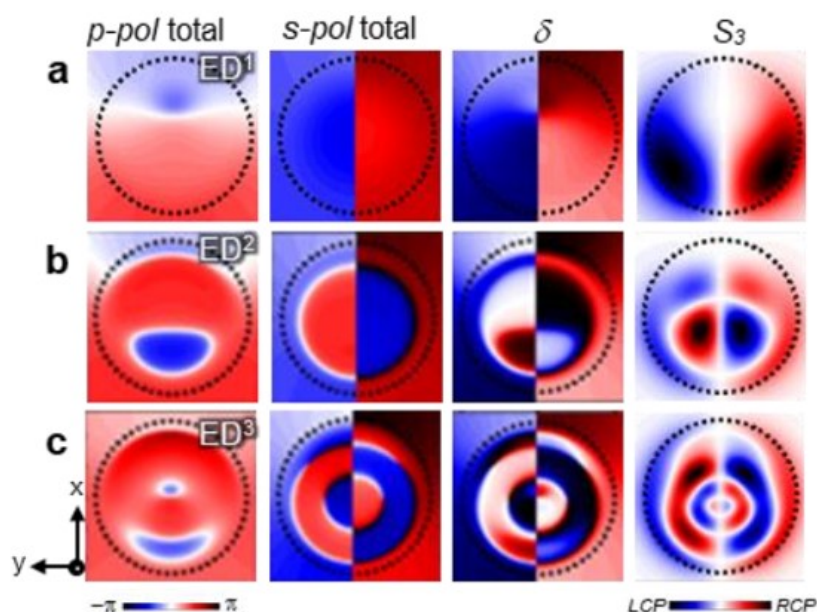


Figure 5.3.9 検出角度 $\theta = 135^\circ$ における粒径 250nm のシリコンナノ球の計算位相マップ。
(a)ED¹(1.6eV)、(b)ED²(2.4eV)、(c)ED³(3.0eV) モードに対応するマッピング。左から 1,2
列目はそれぞれ p 偏光・ s 偏光における全モードの寄与を含んだ位相マップ。3,4 列目は位相
差 δ (s 偏光と p 偏光の位相差) とストークスパラメータ S_3 。球のエッジ位置は点線で示す。

■角度分解スペクトルパターン (ARS) 外因性のキラリティは、電子線の位置だけでなく、発光の検出角度によって決定される。そのため、角度分解スペクトルパターンに関してストークスパラメータ解析をする必要がある。本研究の 4 次元 CL 法では、ARS 計測と 2 次元の空間マッピング (Figure 5.3.5-5.3.8) が同時に可能である。Figure 5.3.10 に、球体中心を通る y 方向に沿った代表的な 4 つの励起位置における、ストークスパラメータ S_3 と位相差 δ の ARS パターンを示した。マップ内の灰色でマスクされた領域は、試料の影 ($\theta = 90^\circ$) と放物面ミラーの電子線通過のための穴 ($\theta = 0, 180^\circ$) に起因する観測不可能な角度領域を示している。比較のために、AMD 計算により算出した ARS パターンを示す。サンプリング位置 (i)-(iv) は、 i ED² モードのホットスポット位置に対応している。Figure 5.3.10.(a) に示した位相差 δ は発光角度・エネルギー・励起位置 (i)-(iv) に依存して変化する。この依存性は Figure 5.3.10.(b) に示した解析計算結果で再現されている。角度 $\theta = 0 - 90^\circ$ の高エネルギー域 ($> 2.0\text{eV}$) では、球エッジに近い励起位置 (i) と (iv) における δ は、中心に近い励起位置 (ii) と (iii) に比べて、ノイズが大きい。これは、Figure 5.3.10.(c,d) に示す $S_3 (= 2I_p I_s \sin \delta)$ の ARS パターンで確認できるように、この領域における発光強度自体が弱いためである。面白いことに、観測した CPL のパリティは、球エッジ (励起位置 (i) と (iv)) においては、角度やエネルギーによらず、ほとんど一定である (Figure 5.3.10.(a,c))。対して、球の内側 (励起位置 (ii) と (iii)) においては、CPL の強さとパリティは発光角度やエネルギーに依存して劇的に変化する。例えば、角度 $\theta = 0 \sim 90^\circ$ において 2.0-2.6 eV 域ではキラル放射の強度が弱まる一方、高エネルギー域 2.6-3.0eV においては、パリティの反転

とともに強い CPL 発光が観測される。これらの傾向は、Figure 5.3.10.(b,d) における AMD によって算出した結果によって再現されている。前述したように、励起位置 (ii) と (iii) における CLP 放射の指向性には、 $EQ(l, m) = (2, 0)$ モードによる影響が支配的であることがわかった。

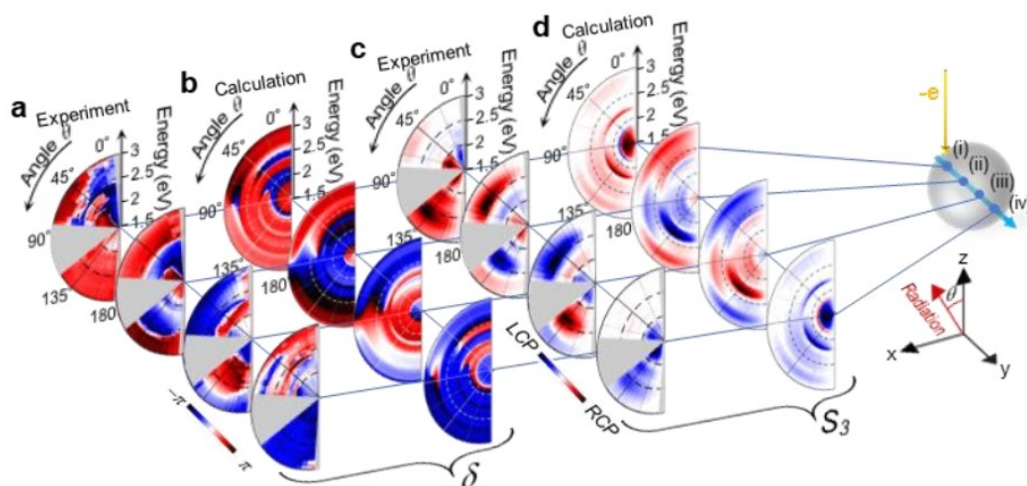


Figure 5.3.10 Figure 5.3.5 と同じシリコンナノ粒子からのキラル放射の ARS パターン。(a,c) 実験的に計測した (a) 位相差 δ と (c) ストークスパラメータ S_3 。(b,d) AMD 計算によって算出した (b) 位相差 δ と (d) ストークスパラメータ S_3 。電子線位置は、球体の中心 ($x = 0\text{nm}$) を通る y 軸上の (i) $y = -120\text{nm}$ 、(ii) $y = -45\text{nm}$ 、(iii) $y = 45\text{nm}$ 、(iv) $y = 120\text{nm}$ である (右の挿図)。灰色で隠された部分は、本測定系で測定不可能な角度領域である。

5.3.5 磁気双極子モードと電気双極子モードの干渉による CPL 生成

このセクションでは、Figure 5.1.1.(b,d) に図示した MD モードと ED モードの干渉のコンセプトに基づく CPL 生成を実証する。この CPL 生成の特徴である z 軸周りに 4 回対称な CPL 分布を実験的に実証する。ここで用いる粒子は、先述の実験結果において計測されたものよりも、わずかに小さい粒径 170nm のシリコンナノ球を選んだ (Figure 5.3.12.(a))。低いエネルギー域に共鳴エネルギーを持つ MD^1 モード全体のプロファイルを実験可能範囲に収めるためである (Figure 5.3.12.(c))。

球体のような z 軸回りで回転対称な構造を観測するとき、 z 軸 (構造の中心に一致) からの距離 r のある一点の励起位置において、検出角度 φ について全方位で発光を観測することは、励起位置を z 軸回りに半径 r に沿って一周させ、固定した検出角度 φ における強度を観測した場合に等しい。検出角度 φ を固定し電子線位置を回転させた測定と、電子線位置を固定し検出角度 φ を回転させた測定の同等性は、 z 軸を中心としたサンプルの回転対称性による (Figure 5.3.11)。たとえば、 $(r, \varphi) = (78\text{nm}, 90^\circ)$ で配置された電子線での $\varphi = 0^\circ$ での検出は、 $(r, \varphi) = (78\text{nm}, 0^\circ)$ で配置された電子線での $\varphi = -90^\circ$ での検出と同じである。従って、発光角

度 φ を関数とした放射角度分布情報は、CL マップを解析することによって得られる。

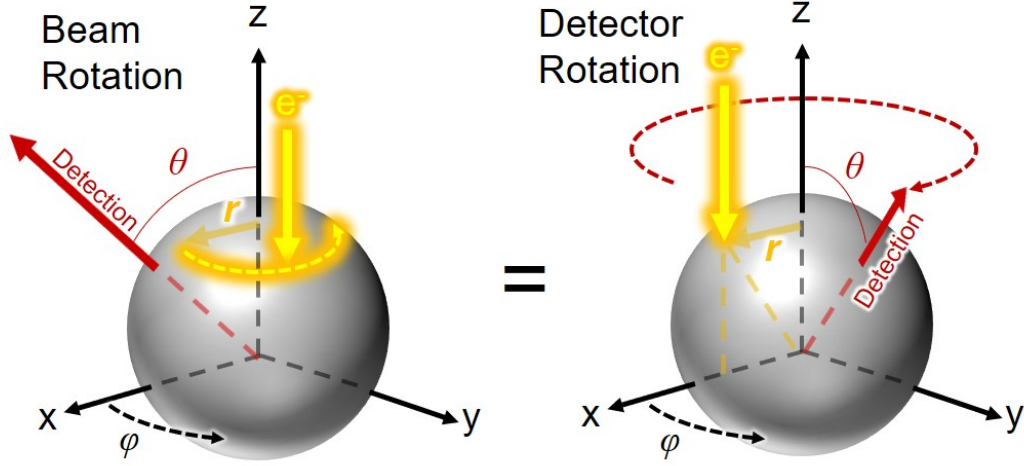


Figure 5.3.11 固定検出角度での z 軸周りの (左) 電子線位置の回転と固定電子線位置での (右) 検出器方向の回転の同等性を示す概略図。この同等性は、本実験で考慮する球構造などの回転対称システムに適用される。

Figure 5.3.12 は、検出角度 $\theta = 10^\circ$ 、観測エネルギー 2.18eV におけるストークスパラメータ、位相、偏光状態パラメータの CL マップを示す。エネルギーは、MD モードと ED モードの共鳴エネルギーの間を選択した (Figure 5.3.12.(c))。検出角度 φ は、 0° に固定する。Figure 5.1.1.(b,d) が示すように、角度 $\theta = 0^\circ$ 放射はキラリティを持たない (iMD^1 と iED^1 モードの電場が並行である) ので、角度 $\theta = 10^\circ$ を選ぶ (角度 θ が 90° に近づくにつれて、 pED モードはより強く励起されるため)。Figure 5.3.12.(d) に示した S_3 プロットは、 $z-x$ 面、 $y-z$ 面に対して CPL パリティが反転するような 4 つのホットスポットを球のエッジに示す。ここで、球の中心周りに半径 $r = 78\text{nm}$ の円上に、2.18eV における角度 θ 方向の強度プロファイルをサンプリングし、 $\phi - \theta$ の角度分布プロットを抽出した。球のエッジを沿うような電子線励起は、 iED と iMD モードを強く励起するために効率が良い。得られた S_3 の極座標プロットを Figure 5.3.12(e) に示す。角度 $\theta < 30^\circ$ において、はっきりと Figure 5.1.1.(d) において予想したような 4 回対称なパターンが識別できる。1 つ目のコンセプト (Figure 5.1.1.(a,c)) の CPL 放射は、 pED モードがより強く励起される $\theta > 30^\circ$ において支配的になる。CPL 生成の四回対称なパターンは、磁気モードと電気モードとの干渉をはっきりと実証する。2 つ目の ED モードと MD モードとの干渉による CPL 生成のコンセプトは、本実験の逆課程に当たる直線偏光した平面波による励起によっても成り立ちえる。

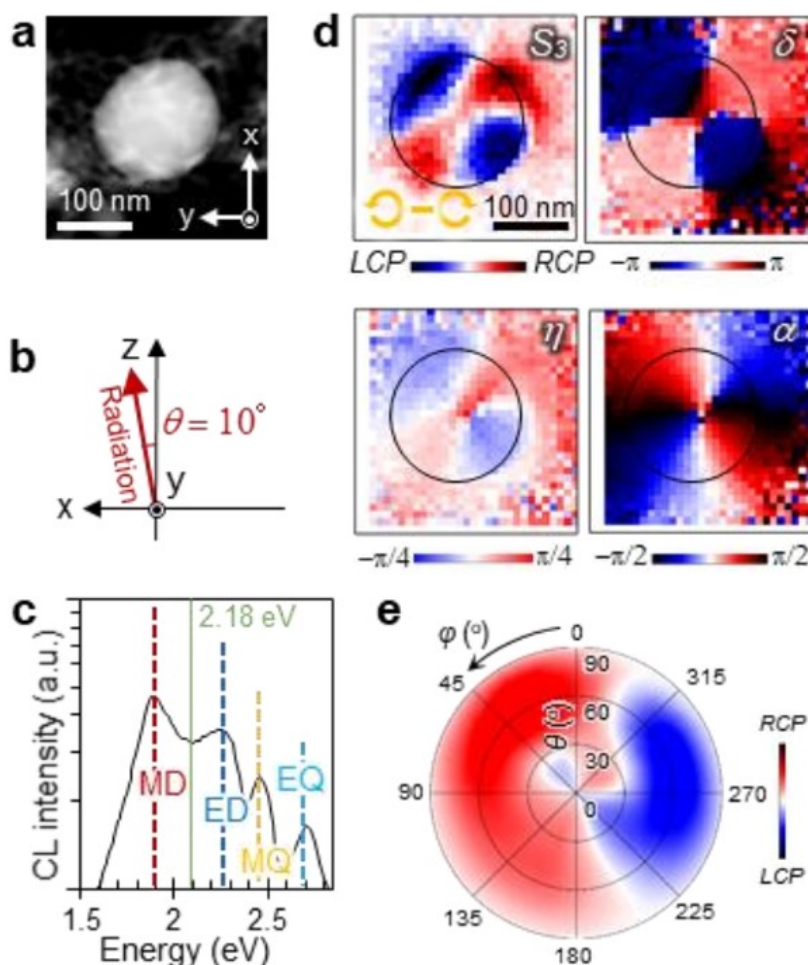


Figure 5.3.12 粒径 170nm のシリコンナノ球における ED モード・MD モード干渉の CL マップ (a) 観測したシリコンナノ球の STEM 暗視野像。(b) パネル d における検出条件の模式図。CL 信号は検出角度 $\theta = 10^\circ$ 、観測エネルギー近傍 $\pm 0.1\text{eV}$ 間において積分される (c) 無偏光における CL スペクトル。発光角 $\theta = 0 - 180^\circ$ ・電子線励起スキャンエリアにおいてそれぞれ角度積分・空間平均をとった。モードの種類はそれぞれのピークにおいてラベル付けされる。(d) ストックスパラメータ S_3 、位相差 δ 、楕円角 η 、回転角 α のマッピング。シリコンナノ球のエッジを黒線円で各イメージにて示す。(e) 観測エネルギー 2.18eV における δ と ϕ を関数とした S_3 角度分布プロット。電子線位置を球の中心から動径距離 $r = 78\text{nm}$ の円弧上にサンプリングすることで抽出した。

次に、MD+ED 干渉の S_3 角度分散パターンについて説明する。Figure 5.3.12.(e) は、2.18 eV での S_3 の θ - ϕ 角度分布プロットだが、スペクトル情報が示されていない。これを補完するために、Figure 5.3.13 に、Figure 5.3.12.(d) の 4 つの S_3 ホットスポットにそれぞれ対応する励起位置での S_3 と非偏光の放射強度の ARS パターンを示す。

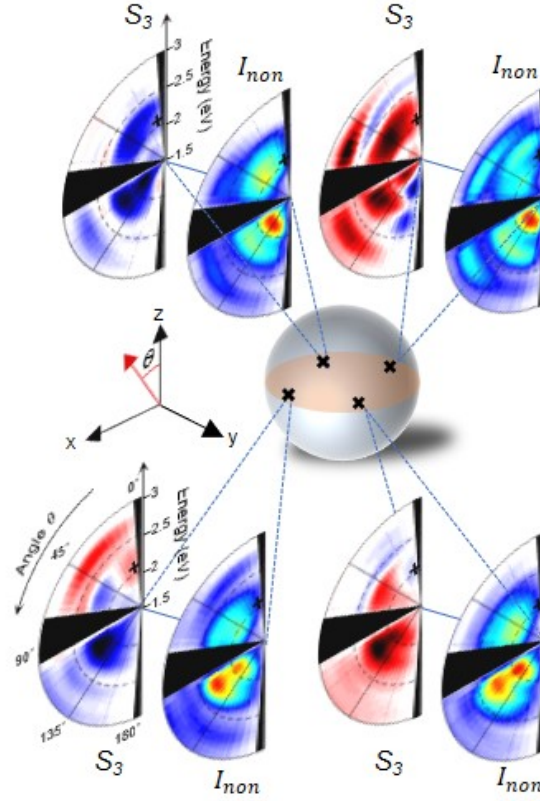


Figure 5.3.13 ストークスパラメータ S_3 と非偏光の放射強度の ARS パターン。ただし、 $\varphi = 0^\circ$ 。励起位置は、黒いクロスマークで示した、 $(x, y) = (-60\text{nm}, -60\text{nm})$ 、 $(-60\text{nm}, 60\text{nm})$ 、 $(60\text{nm}, -60\text{nm})$ 、 $(60\text{nm}, 60\text{nm})$ である。

5.4 まとめ

先述した 2 つの生成メカニズムによって誘電体球からの CPL 発光を実現し、完全偏波 4 次元 CL 法を用いて可視化した。1 つ目のメカニズムは、電子線位置によって制御された位相差を持つ縮退した面内・面直の電気双極子モードの干渉による CPL 生成である。完全偏波した CL マップからストークスパラメータ計算を用いて発光位相マップを算出し、シリコンナノ球からの完全な円偏光 ($\eta = \pm\pi/4$) まで含む CPL 生成の可視化に成功した。また、このマッピングにより、球体内部の電場を持つ動径方向に高次の電気双極子モードの励起に基づく放射光の位相分布も明らかになった。放射光場の多極子展開をベースとした理論解析を用いた計算結果は実験結果とよく一致した。CPL 放射の角度・エネルギー分布からは、電子線位置だけでなく、発光角度やエネルギーによっても、CPL のパリティを制御できることがわかった。更に、2 つ目のコンセプトである電気双極子と磁気双極子モードの干渉による CPL 放射の生成は、放射角度分布における CPL 放射の特徴的な 4 回対称性を実験的・理論的に確認することで実証した。電子線を用いれば、励起位置の制御によって球体からの放射光の位相や偏光状態をコントロールすることが

でき、カスタマイズ可能な CPL 放射源を実現しうることを示した。また、サンプル形状を制御することで、さらに選択性を増やすことも可能である。このようなカスタマイズ可能な CPL 放射源は、放射光子の位相と偏光状態を用いた符号化情報処理への応用につながる。電子線励起を用いるデバイスは、電界放出ディスプレイなどの技術を応用することで実現可能である。

本章の内容は、研究業績の本研究の原著論文 [2] に対応する。

第 6 章

励起発光位置同時観測 (SEEM) 法の開発

6.1 背景と目的

過去数十年にもわたって、光の回折限界を超えて光学状態にアクセスすることができる高速電子による励起を利用したナノスケール光学分光法は、ナノフォニクス、材料科学、基礎物理学といったさまざまな分野で注目を集めてきた。^[93] 高速電子を用いた光学分光法は、電子エネルギー損失分光法 (EELS) とカソードルミネッセンス (CL) に大別され、どちらも電子線の空間分解能 (数ナノメートル) でハイパースペクトルな LDOS 分布を取得することができる。EELS および CL のこのような高い空間分解能は「励起位置」の分解能である。ナノ構造やデバイスの光学特性は発光または散乱によって特徴付けられることが多く、その「発光位置」は重要な光学情報の一つであるが、「励起位置」とは必ずしも一致しない。発光位置情報を含めた発光情報の測定において、励起時の電子エネルギー損失を評価する EELS は、適していない。一方、CL は放射モードを選択的に検出できる方法であるため、発光位置にアクセスし得る手法である。歴史的に CL では、特に半導体の分析において、発光位置の不確実性が問題となってきた。半導体の分析では、高速電子によって励起されたキャリアまたは励起子が空間拡散後に再結合して光子を放出し、励起分解能よりもはるかに大きな空間的にぼやけた分布を持つ。^[100] このようなインコヒーレント発光プロセスでの拡散も、原子サイズに微細化された量子井戸を有するようなレーザーダイオードや LED の開発において重要な情報である。また、コヒーレントな過程を利用した光ナノアンテナや光ナノ導波路では、エネルギー伝達および変換の機能を制御するために、発光位置を決定することが重要である。^[101] これまでに研究されてきた CL を用いた発光位置測定において、CL と SNOM を組み合わせた手法が研究されきたが (第 1 章)、発光角度の選択や偏光分解できず、発光位置空間分布の取得にはプローブの走査が必須であり計測に時間がかかるデメリットがある。

本章では、従来の 3 次元・4 次元 CL 法をベースとして、放物面ミラーを結像素子として利用し、CL 発光の位置空間をイメージングする新手法を提案する。これまで発光の角度分解 CL 計測は、プラズモニック結晶のバンド構造、多極分解、散乱の指向性、または位相を抽出するため

の干渉パターンなどを取得するために用いられてきたが、ここではその逆空間である発光位置を計測する。^[101] さらに、この発光位置計測に角度分解も適用し、3次元の発光位置空間に対する投影面選択を行う。電子線スキャン平面と発光位置イメージ上の投影平面の座標を一致させることで、励起位置と発光位置空間の直接的な比較が可能になる。さらに、電子線スキャンのタイミングと発光位置イメージングを同期させることにより、励起位置と発光位置の相関を得ることができ、発光スポットごとに分解した CL マップを得ることができる。発光位置イメージの分解能は光の回折限界により制限されるため、光活性化局在顕微鏡法 (PALM) などの超解像顕微鏡法で使用されるスポット分析を利用して、^[102] 回折限界を超える発光スポットの空間シフトを定量的に評価する。

6.2 発光位置イメージングのための光学系の改良

第3章で扱った角度分解 CL 法は、放物面ミラーにより集光した発光の角度空間を分光器 CCD 素子面上に結像している。4次元 CL 法の光学系をベースとして、発光位置空間のイメージングのための光学パスを新たに追加した。Figure 6.2.1 に、光学系の概略図を示す。発光位置空間でフォーカスする光学パスを赤色で、発光角度空間でフォーカスする光学パスを緑色のラインで表している。

サンプルからの発光の発光角度空間を分光器に結像するパスは4次元 CL 法で利用される。放物面ミラーの焦点位置からの発光は、ミラーによってコリメートされ、空間的に発光角度分散する。この発光角度分散は、4次元 CL 法システムのマスク位置に等倍で結像されている。励起発光位置同時分解法 (SEEM 法) の光学系は、放物面ミラーからの光学パスを SEEM 系に分岐するハーフミラーと発光を結像する凸レンズ (SEEM レンズ)、モノクロ CMOS カメラから構成される。4次元 CL 法に用いる角度選択マスクまでに挿入されたハーフミラーによって分岐された光は、SEEM レンズによって、発光位置空間を CMOS カメラ面に結像される。SEEM レンズとカメラ間に生じる発光角度空間にピンホールマスクを挿入することで、発光角度選択を含めた測定が可能となる。ここで、CMOS カメラで検出される光は、放物面ミラーまたはレンズによる球面収差の影響を受けていることに留意したい。球面収差とフォーカスずれによって発光角度空間における波面の位相が均一ではなくなるが、位相が均一な角度領域を選択的に観測するか、放物面ミラーの位置調整によって位相が均一な領域を観測角度域にあわせることができる。本実験では、選択する発光角度領域と角度空間の位相が均一な領域が一致するように調整した。

また、偏光板を用いて偏光分解も可能で、偏光方向の定義は、第3章と同様に、電子線照射方向-観測方向 ($x-z$) 面に平行な偏光を p 偏光、それに垂直な偏光を s 偏光とする。4次元 CL 法では分光器のグレーティングによってスペクトル分解を行っていたが、SEEM 法においては、カメラの2次元検出情報を発光位置分解にすべて利用するので、エネルギー (波長) 選択にはバンドフィルタを用いる。励起発光位置同時分解法 (SEEM 法) の光学系の補足説明は付録に記載する。

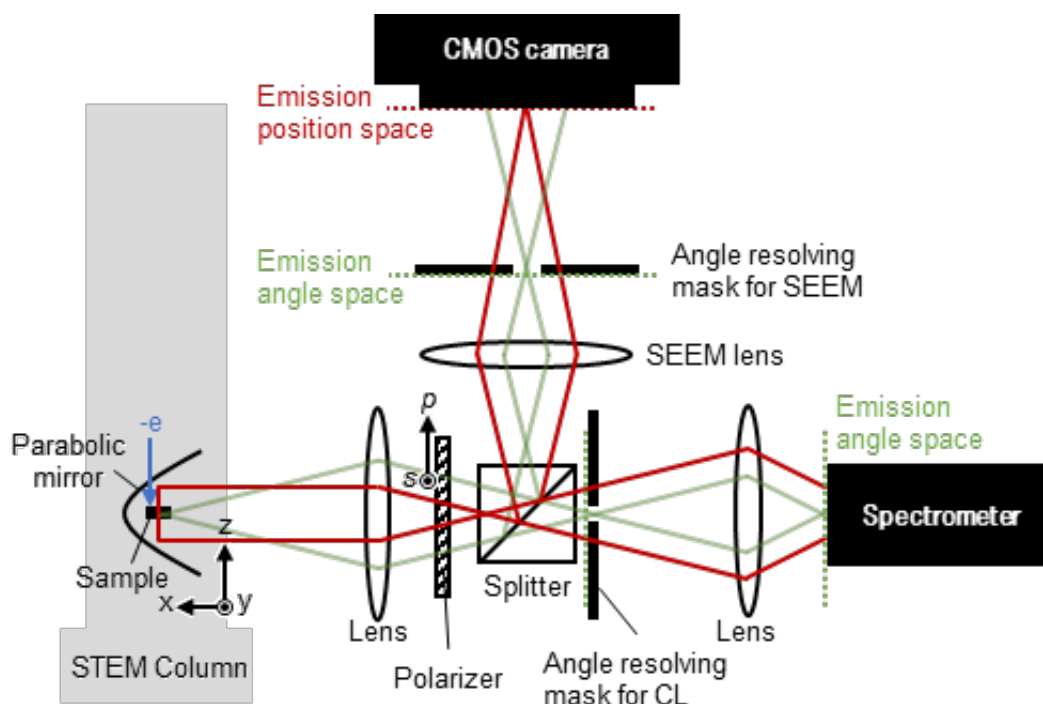


Figure 6.2.1 (a) 励起発光同時観測法の光学系。赤線が発光の位置空間でフォーカスする光学パス (発光実空間) で、緑線が発光の角度空間でフォーカスする光学パス (発光逆空間)。

6.3 電子線スキャンと同期した発光位置イメージングシステム開発

励起位置と発光位置イメージングを関係付けるためには、電子線のラスタースキャンとイメージ撮影とを同期させる。4次元 CL 法における電子線位置は、分光器側の計測ソフトウェアから出力されるアナログ電圧値によって決定される。TEM の倍率ごとに、電圧値と電子線位置とは一対一の関係で定まっている。4次元 CL 法のマッピング測定では、分光測定の露出時間間隔でステップ変化するスキャン電圧信号によって電子線がラスタースキャンされることで、分光計測と励起位置の対応付けが可能であった。

そこで、この分光器の計測ソフトウェアからのアナログ電圧ステップ信号を発光イメージング撮影のトリガーとして利用することで、励起位置と発光位置イメージングとの同期を行う。Figure 6.3.2 に、アナログ電圧スキャン信号による測定同期の模式図を示す。

分光測定ソフトウェアから出力されるアナログ電圧信号を DAQ デバイス (national instruments, USA) を介して読み取る。時間を横軸にとった時に、電圧信号の値は、階段状に変化していく。この電圧値のステップ変化を識別し、発光位置イメージング撮影のトリガーとした。発光位置イメージングの露光時間は、データのリードアウト時間も考慮し、必ず分光器の露出時間よりも短い時間に制限される。また、ハーフミラーにより発光位置イメージ計測 (SEEM 測定系)

側に反射されず、そのまま透過した光は4次元CL法の光学パスを進むため、SEEM法と並行して4次元CL法(または、3次元CL法)の測定が可能である。従って、同じ発光角度領域で観測することで、SEEM法による発光位置イメージだけでなく、分光器によるCLスペクトルを同時取得可能である。

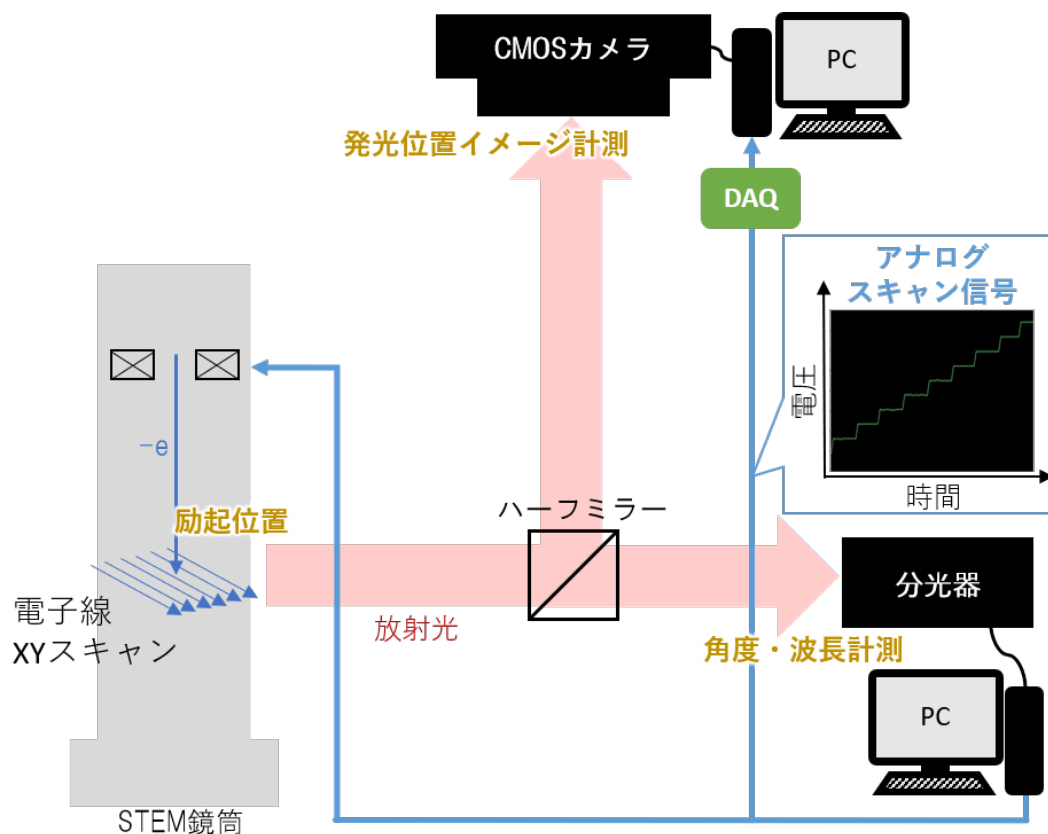


Figure 6.3.2 電子線走査と発光位置イメージングの同期の模式図

6.4 点像分布関数の計算方法

サンプル空間上の発光スポットが放物面ミラー及びSEEM光学系によって、カメラ検出面に投影される時のビーム形状を推定する。Figure 6.4.3に示すように、サンプル平面上の位置シフトは、光学パスの違いによって位相シフトを発生させる。この位相差 Δ は、 $\Delta = 2\pi(R' - R)/\lambda$ として表すことができる。 λ は発光した光の波長である。原点(放物面ミラーの焦点位置)からミラーにおける反射位置 m までの距離 R は、開口空間内の発光ビーム位置 (Y, Z) の関数であるため、 $R = R(Y, Z)$ と表せる。同様に、発光位置からミラーまでの距離 R' も (Y, Z) の関数として $R' = R'(Y, Z)$ と表せる。

開口面の波動関数は、サンプルからの波 A と開口の瞳関数 A_p の積 $\Phi = A_p \times A$ で表される。このとき、 $A = A_0 \exp(-i\Delta)$ 、 A_0 は各検出角度での立体角で積分した振幅である。カメ

ラ面上のスポット強度 $I(x', y')$ は、開口面の波動関数をフーリエ変換することで計算できる ($I = |FT[\Phi]|^2$)。この計算は収差のない近軸近似に基づく非常に大まかな推定であることに注意が必要である。しかし、発光体 (サンプル) の位置シフトにより、ビームがどのように移動および変形するかの定性的な確認ができる。

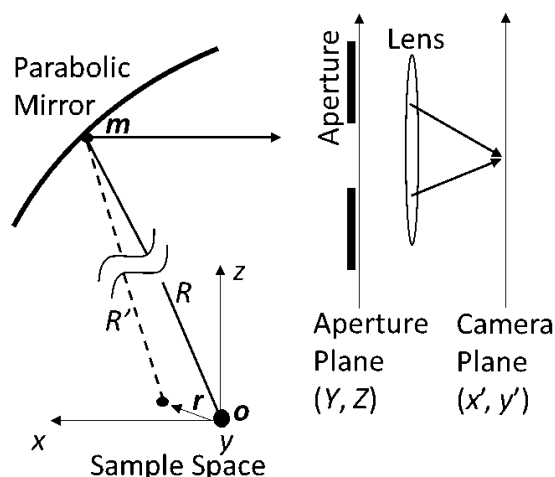


Figure 6.4.3 発光位置イメージ計算のための座標系の定義

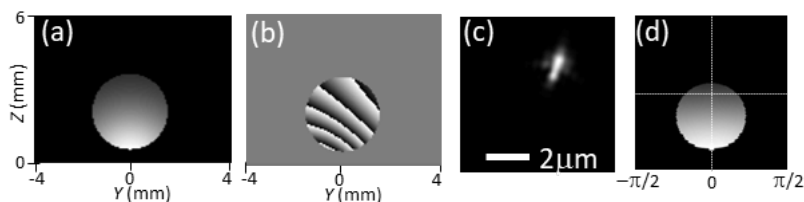


Figure 6.4.4 発光位置イメージ計算の流れ。(a) デカルト座標系角度空間 $Y-Z$ での波動関数の強度と (b) 位相。(c) 発光位置イメージ結像面における計算された発光スポット。発光体からの無偏光球面波を仮定する。(d) 極座標系角度空間 $\theta-\phi$ に投影した開口。放物面ミラーの焦点距離 1.5mm、波長 500 nm とする。直径 3mm の開口を $(Y, Z) = (0\text{mm}, 2\text{mm})$ に配置する。サンプル位置は、 $(x, y, z) = (1\mu\text{m}, 1\mu\text{m}, 1\mu\text{m})$ とする。パネル c のスケールバーは、サンプル平面のスケールに対応する。

6.5 SEEM 法の評価実験

6.5.1 観測発光角度選択による 3 次元発光位置分解

このセクションでは、検出發光角度を選択することによるイメージング平面の選択性について論じる。本実験で用いる放物面ミラーは、サンプルからの約 3π ステラジアン の立体角の発光をコリメートできる。

まず、発光角度を選択しない（つまり、放物面ミラーで集光可能な発光角度全体を観測する）場合における、サンプル位置と発光スポットの位置シフトの関係を見ていく。Figure 6.5.5.(a,d,g) は、サンプル位置をそれぞれ x , y , z 方向に沿って動かす場合の測定概略図である。サンプルからの発光は、放物面ミラーによってコリメートされ、空間的に角度分散する。発光角度選択マスクによる角度制限を行わない場合、発光角度空間 $Y-Z$ において赤色で示した角度領域（発光角度 $(\theta, \phi) = (90^\circ, 0^\circ)$ 、立体角 $\Omega = 3\pi$ ステラジアン）の発光が結像される。発光サンプルとして用いる直径約 $2\mu\text{m}$ の ZnS:Pb 粒子の STEM 暗視野像を Figure 6.5.5.(b,e,h) に示す。それぞれ、左図から順に x , y , z 軸正方向にサンプル位置がシフトしている。また、Figure 6.5.5.(c,f,i) では、STEM 像の全領域にわたって積分した発光位置イメージを示す。Figure 6.5.5.(a-c) においては、サンプル位置を x 方向シフト ($dx = -2, 0, +2 \mu\text{m}$) したとき、STEM 暗視野像 (Figure 6.5.5) では、サンプル空間の $x-y$ 面を投影しているため、 x シフトを面内サンプル位置シフトとして観測できる。一方、これに対応する発光位置イメージ (Figure 6.5.5.(c)) では、 x 方向のサンプルシフトは発光スポットのデフォーカスに相当している。これは、観測が x 軸を光軸中心とした結像になっており、発光位置空間 $y-z$ の投影に対応するためである。そのため、Figure 6.5.5.(e) に示す y 方向のサンプル位置シフトに対しては、発光位置イメージにおいても面内位置シフト (図中横方向) として観測できる。また、STEM 像におけるデフォーカスに相当するサンプル z シフトは、発光位置イメージにおいては面内位置シフト (図中縦方向) として観測される。

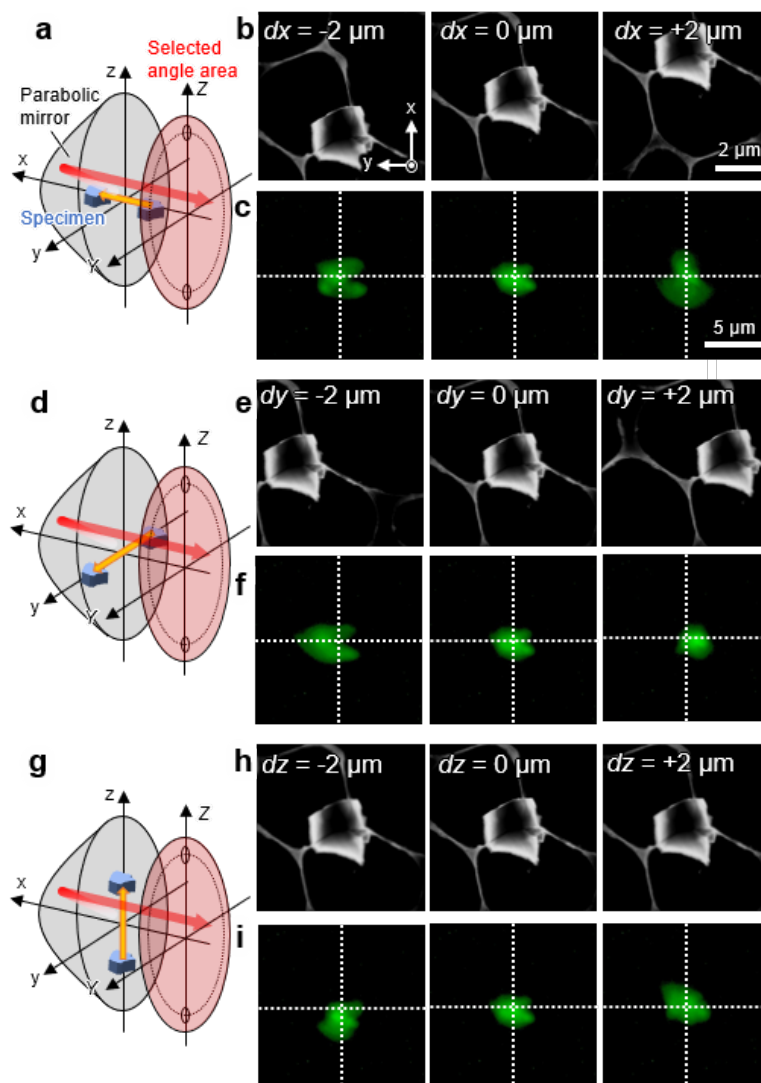


Figure 6.5.5 角度制限しない場合のサンプル位置シフトに対する発光位置スポットシフト。(a) x 方向、(d) y 方向、(g) z 方向のサンプル位置シフトの模式図。検出する発光角度領域を、発光角度空間 $Y-Z$ 面において赤色で示す。(b, e, h) 観測サンプル ZnS:Pb 粒子の STEM 暗視野像。粒径は約 $2\mu\text{m}$ 。サンプルは、(b) x 方向、(e) y 方向、(h) z 方向に、それぞれの中央図のサンプル位置を基準として、 $-2\mu\text{m}$ (左図)、 $+2\mu\text{m}$ (右図)シフトする。STEM 暗視野像の結像平面はサンプルの $x-y$ 平面に対応するため、サンプルの z 方向のシフトは STEM 像のデフォーカスに対応する。(c, f, i) STEM 像の全イメージング領域を電子線でスキャンしながら得た発光位置イメージ。角度選択マスクなしの場合、 $y-z$ 面内のサンプルシフトは発光位置イメージにおける発光スポットの面内位置シフトに、 x 方向のサンプルシフトは発光スポットのデフォーカスに対応する。

サンプルの深さ方向 (z 方向) の発光プロファイルが観測できる一方で、STEM 像と発光像の投影面が異なるため直接比較が難しい。STEM 画像平面と対応付け可能なサンプル位置空間の $x-y$ 平面を投影するためには、 z 軸を光軸中心とした結像が必要となる。しかし、用いている放物面ミラーの大きさでは、 z 軸を光軸中心として、半球状に (立体角 $\Omega = 2\pi$ ステラジアン) 発

光を集光することはできない。

そこで、 z 軸まわりである程度回転対称性が確保できる角度領域の上向き発光 (発光角度 $(\theta, \phi) = (0^\circ, 0^\circ)$ 、立体角 $\Omega = 0.2$ ステラジアン) を選択して結像し、発光位置空間 $y - z$ の投影を行う。Figure 6.5.6.(a,d,g) に示す計測の概略図において、選択角度領域を発光角度空間 $Y - Z$ の赤い領域として示した。発光サンプルとして用いる $2\mu\text{m}$ の ZnS:Pb 粒子の STEM 暗視野像を Figure 6.5.6.(b,e,h) に示す。Figure 6.5.6.(a-c) と (d-f) は、それぞれサンプルの x 方向、 y 方向シフトに関する発光スポットシフトの結果を示している。Figure 6.5.6.(b,e) の STEM 明視野像において、サンプル位置を x 方向、 y 方向に $dy = \pm 2\mu\text{m}$ シフトしたとき、どちらもサンプル像の面内シフトとして観察される。そして、対応する発光位置イメージ (Figure 6.5.6.(c,f)) においても同様に、発光スポットの面内縦方向のシフトとして観測できた。そして、Figure 6.5.6.(h) に示すように、STEM 画像のデフォーカスに対応する z 方向のサンプルシフトは、発光スポット画像のデフォーカスに対応した (Figure 6.5.6.(i))。

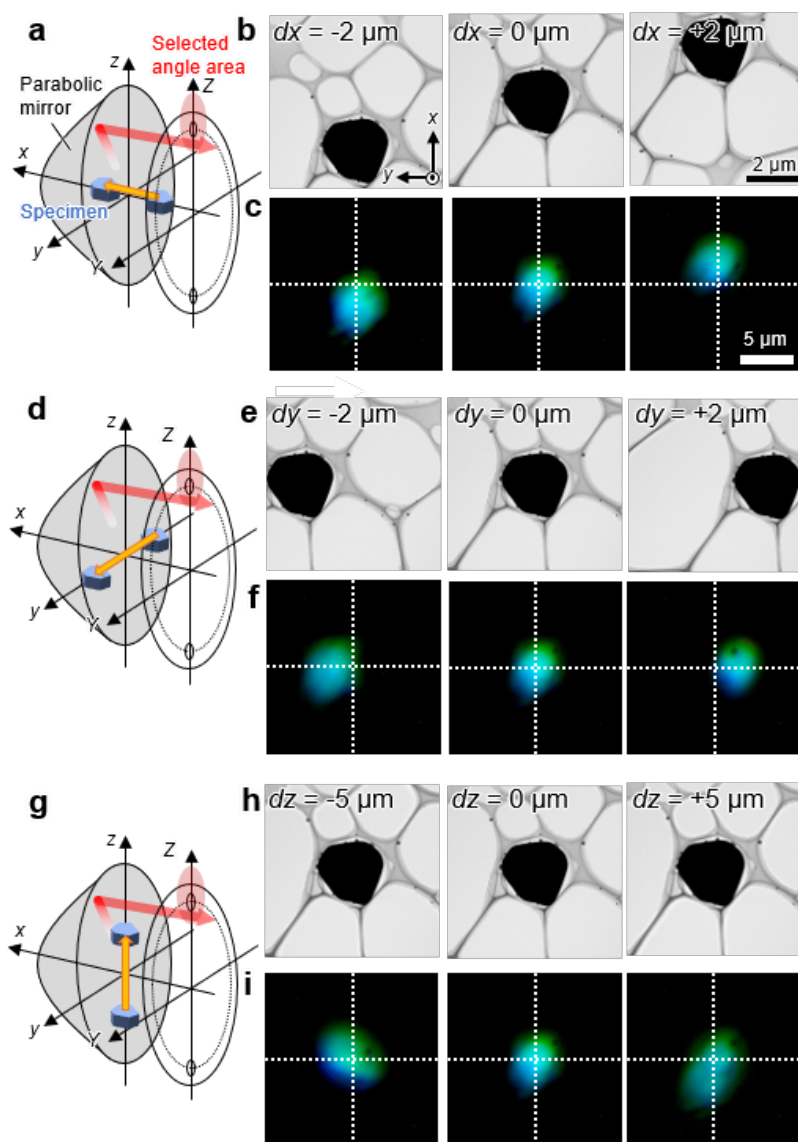


Figure 6.5.6 上方放射のみを選択的に集光した場合のサンプル位置シフトに対する発光スポットシフト。(a) x 方向、(d) y 方向、(g) z 方向のサンプル位置シフトの模式図。検出角度 $(\theta, \phi) = (0^\circ, 0^\circ)$ 、立体角 $\Omega = 0.2$ ステラジアンを検出發光角度領域を、発光角度空間 $Y-Z$ 面において赤色で示す。(b, e, h) 観測サンプル ZnS:Pb 粒子の STEM 明視野像。粒径は約 $2\mu\text{m}$ 。サンプルは、中央図のサンプル位置を基準として、(b) x 方向、(e) y 方向に $-2\mu\text{m}$ (左図)、 $+2\mu\text{m}$ (右図)、(h) z 方向に $-5\mu\text{m}$ (左図)、 $+5\mu\text{m}$ (右図)だけシフトする。(c, f, i) STEM 像の全イメージング領域を電子線でスキャンしながら得た発光位置イメージ。

このような発光位置空間の結像平面の選択は、ビームスポット計算においても再現される。Figure 6.5.7 に、光波長 500nm 非偏光球面波の上方放射 ($\theta = 0^\circ$) を選択したときの、サンプル位置 x, y, z 軸方向シフトに対するそれぞれの発光位置イメージを示した。実験結果と同様に、 $x-y$ 面内のシフトは発光位置イメージにおいても発光スポットの面内シフトとして現れるが、 z シフトではスポット位置の面内のシフトは確認できない。

以上のように、発光角度を選択することにより、発光位置イメージの投影面を $x-y$ 面または $z-y$ 面のいずれかとして 3 次的に選択することができる。

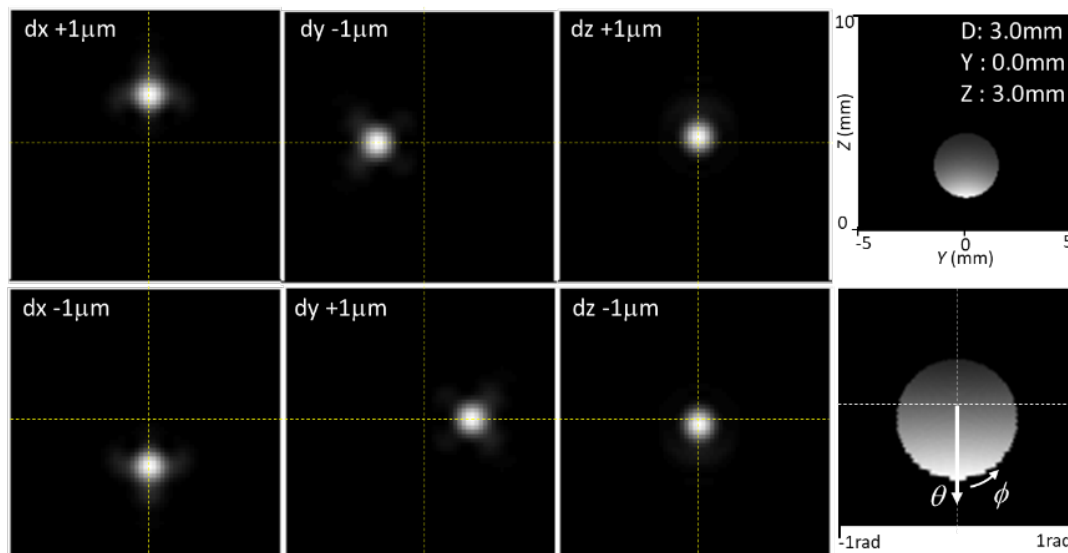


Figure 6.5.7 放物面ミラーの焦点距離が 1.5mm、波長が 500 nm として、直径 3mm の開口を $(Y, Z) = (0\text{mm}, 3\text{mm})$ に配置したときの計算発光スポットシフト。発光位置から非偏光球面波が放射されていると想定する。サンプルの z シフトによる動きは小さくなる。

6.5.2 発光スポット分解 CL マップ

前セクションでは、電子線スキャンでの積分発光位置イメージを用いて、発光角度の制限による投影空間の選択性を示した。STEM 像の電子線スキャン領域において発光位置イメージが積分されるため、励起位置と発光位置の対応づけはできていない。そこで、本セクションでは、電子線をラスタースキャンしながら、各電子線位置での発光位置イメージを取得し、励起位置 2 次元 + 発光位置 2 次元の CL 情報を取得する。この測定には、ZnS:Pb 粒子を用いて、発光位置イメージングを行った。励起位置と発光位置との空間的な対応づけのために、角度分解ピンホールマスクを $\theta = 0^\circ$ 、立体角 $\Omega = 0.2$ ステラジアンを選ぶように挿入して、上向きの放射を観測することにより、 $x-y$ サンプル平面をイメージングする (Figure 6.5.8.(a))。測定された ZnS:Pb 粒子のサイズは約 $2\mu\text{m}$ で、互いに数ミクロン離れて位置している (Figure 6.5.8.(b))。Figure 6.5.8.(c) は、Figure 6.5.8.(b) の電子線スキャン領域全体にわたって積分した発光位置イメージである。空間的に分離された 3 つの発光スポットが観察され、これらのスポットは STEM 明視野像に示されている粒子位置に対応していると推定される。しかし、これらの発光スポットと粒子位置との対応が明らかではない。この対応関係を明らかにするために、発光位置イメージにおいて任意の発光スポットを含む領域を選択して、その積分 CL 強度を励起位置に対応付けてマッピングする。このマップを発光スポット分解 CL マップと呼称する。まず、3 つの発光スポットを含む領域 (I) に関する発光スポット分解 CL マップ (Figure 6.5.8.(d)-(I)) では、STEM 明

視野像内の 3 粒子すべてに対応する CL マップを得ることができている。これは、従来の 3 次元 CL 法で測定可能な CL マップの全波長積分に等しい。一方、右上の発光スポットを含む領域 (II) に関する発光スポット分解 CL マップ (Figure 6.5.8.(d)-(II)) では、右上の粒子に一致する CL マップのみが取得されている。このことから、領域 (II) で選択された発光スポットは右上の粒子からの発光に由来することがわかる。同様に、下側の発光スポットを含む領域 (III) に関する発光スポット分解 CL マップ (Figure 6.5.8.(d)-(III)) においても下側粒子に対応する CL マップのみが観測されており、下側の発光スポットが下側粒子に対応することがわかる。

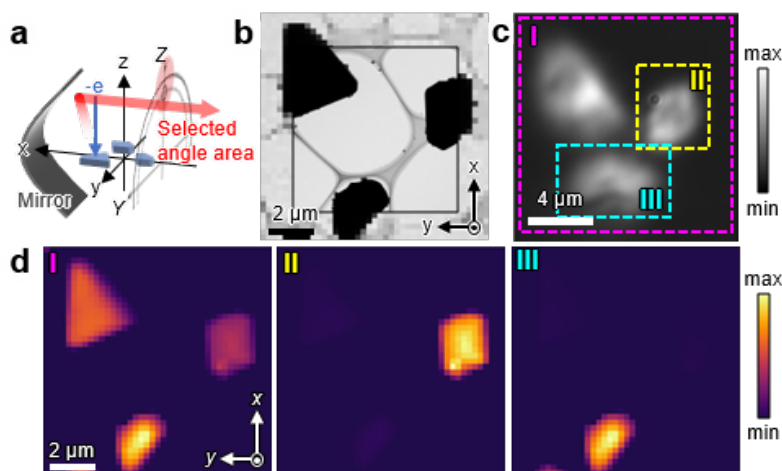


Figure 6.5.8 発光スポット分解 CL マップ。(a) 測定系模式図。 $x-y$ 平面の発光位置を分解するために、上方放射のみをピンホールマスクで選択する (発光角度空間 $Y-Z$ に赤い領域で示した)。(b) 観測サンプル ZnS:Pb 粒子の STEM 明視野像。精細スキャン像を中心部に挿入している。(c) 全励起位置で積分した発光位置イメージ。(d) パネル c の発光位置イメージにおける領域 (I)-(III) の発光スポット分解パנקロ (全色性)CL マップ。

また、逆解析として、励起位置 2 次元 + 発光位置 2 次元のデータセットから特定の励起位置領域に対応した励起位置分解発光位置イメージを抽出することもできる (Figure 6.5.9)。Figure 6.5.9.(b) は、Figure 6.5.9.(d)-(I) と同じ CL マップである。3 つの粒子に関して、各粒子のみを含む励起位置領域で発光位置イメージを積分した。Figure 6.5.9.(c) に、3 粒子の励起位置分解発光位置イメージの重ね合わせを示す。スポットのカラーリングは選択領域の枠線の色に一致する。

このように、発光スポット分解 CL マッピング及び、励起位置分解発光位置イメージングを行うことで、励起位置と発光位置の間の相関関係を直接視覚化することができた。

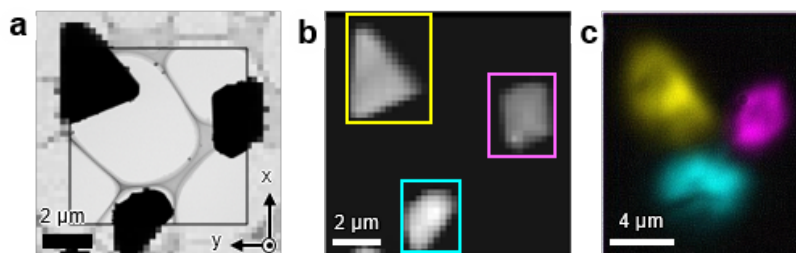


Figure 6.5.9 発光体ごとに分解されたエミッションスポット画像。(a) ZnS:Pb 粒子の STEM 明視野画イメージ。(b) 発光位置イメージ全体にわたって積分した CL マップ。(c) パネル b で選択された領域におけるそれぞれの発光位置画像の重ね合わせ。発光スポットの色は、パネル b で示す選択した領域の色に対応している。

6.5.3 遷移放射の発光スポット位置の評価

前セクションのように、各発光源がレイリーの評価基準よりも長い距離で離れている場合、それぞれの発光スポットを識別することができる。しかし、光ナノアンテナや半導体デバイスなどにおける発光の解析には、レイリーの評価基準をこえた (半波長以下) 分解能が求められる。そこで、PALM など超解像顕微鏡で用いられるスポット解析を適用し、SEEM 法の発光位置分解能を検証する。典型的な PALM 法では、点像分布関数 (Point spread function) を使用したフィッティングプロセスによってスポット位置を定義している。しかし、光学系の最初の「レンズ」として放物面ミラーを使用する SEEM 法では、発光位置が光軸から大きくずれると、発光スポットの形状が変形するため、点像分布関数を用いたフィッティングによってスポット位置を定義づけるのは難しい。ここでは、フィッティングを行わず、発光位置イメージの重心位置評価に寄って発光スポット位置を決定する。

各励起位置での発光位置を評価するために、金属薄膜からの遷移放射を測定し、発光スポット重心解析を行った。遷移放射は電子線がサンプル表面に近づくときに誘起される垂直双極子に起因するため、励起位置と発光位置が一致している。そのため、電子顕微鏡の分解能で、発光位置を正確に制御できる。しかし、電子線によってサンプル表面に励起された双極子は面直方向に振動するため、その放射場は上方 ($\theta = 0^\circ$) に強度分布を持たない。そこで、角度分解ピンホールマスクで、検出角度 $\theta = 45^\circ$ ・立体角 $\Omega = 1.8$ ステラジアン of 発光角度領域を選択し、サンプル平面上方への発光を広く観測することで遷移放射を観測する (Figure 6.5.10.(a))。しかし、Figure 6.5.5 と Figure 6.5.6 で議論したように、この検出条件では、発光位置イメージ上の垂直方向のシフトは、サンプル空間の x 方向と z 方向のシフトの影響を含む。したがって、ここでは、サンプル空間の y 方向のシフトに対応する、発光位置イメージ上の発光スポットの水平シフトのみを評価する。電子線を $1600\text{nm} \times 1600\text{nm}$ の領域で 80nm ステップでスキャンして、 $21 \times 21 =$ の 441 個の励起位置における重心を算出した。Figure 6.5.10.(d) に、全電子線スキャンから代表的な 3 つの水平スキャンラインにおいて積分した発光位置イメージと、励起位置ごとの重心点 (黄点) のプロットを示す (図に示した発光位置イメージは、重心点群を含む領域を切

り抜いた画像である)。Figure 6.5.10.(e) に、励起位置一点における発光位置イメージを示した。発光スポット直径は光波長程度の広がりを持っている。この発光スポットからもとめた発光重心は、Figure 6.5.10.(d) 内にて青枠で囲った重心点に対応する。発光スポット位置シフトの評価のために、水平方向のスキャンそれぞれにおいて、スキャンライン上の任意の励起位置 2 点間全てに対して、重心シフト量を算出した。励起位置の水平方向シフト量を横軸にとり、重心点の水平シフト量の平均を縦軸にとり、プロットした (Figure 6.5.10.(b) の白抜きダイヤモンドマーク)。横軸の励起位置の水平方向シフト量は、同一の水平スキャンにおける 2 点の励起位置の y 方向差分の絶対量にあたる。各励起位置の水平方向シフト量に関して、重心点の水平シフト量の標準偏差を算出し、エラーバーとしてプロットした。重心点シフト量の誤差範囲は、励起位置シフト量が大きくなるにつれて大きくなる。これは、励起位置シフトが小さい場合、観測される発光スポット形状はほとんど変化しない一方、励起位置シフトが大きい場合には、スポット形状は大きく異なるため、重心位置の見積もられ方にばらつきが生じるためと考えられる。励起位置シフトが $1\mu\text{m}$ 以下のとき、得られる発光スポットの重心点の測定誤差は $\pm 50\text{nm}$ 以下の精度で計測されている。Figure 6.5.10.(c) は、電子線を $300\text{nm} \times 300\text{nm}$ の領域を 20nm ステップでスキャンしてときの励起位置シフト量に対する発光重心のシフト量のプロットである。このような数 10nm オーダーのステップでの発光スポットシフトについても測定誤差 $\pm 50\text{nm}$ 以下の精度で評価できている。

以上のように、発光スポットの重心を評価することで、回折限界を越えた超解像の発光位置決定が可能であることが確認できた。

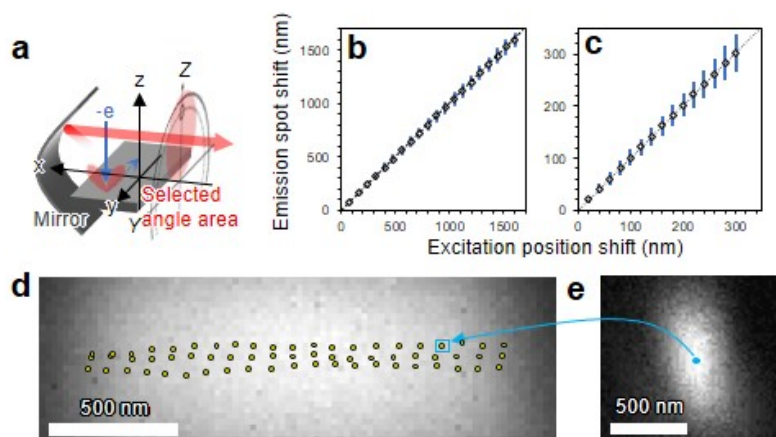


Figure 6.5.10 銀薄膜からの遷移放射を用いた発光スポット位置とシフト量の評価。(a) 銀薄膜からの遷移放射測定の概略図。銀膜上の各電子線位置で、面垂方向に振動する電気双極子が励起される。双極子の電界角度分布は、 $\theta < 90^\circ$ の角度範囲に分布している。ピンホールマスクを挿入して、 $x-y$ 平面より上方の放射を選択する。発光角度空間 $Y-Z$ に赤いマスクで観測する発光角度領域を示す。(b-c) 励起位置シフト量に対する発光スポット重心点位置シフト量の評価。(b) 領域 $1600\text{nm} \times 1600\text{nm}$ を 80nm ステップで、(c) 領域 $300\text{nm} \times 300\text{nm}$ を 20nm ステップで電子線をスキャンする。水平方向スキャンそれぞれにおいて、スキャンライン上の任意の励起位置 2 点間全てに対して、重心水平方向シフト量の評価を行った。励起位置の水平方向シフト量を横軸にとり、重心点の水平シフト量の平均を縦軸にとり白抜きダイヤモンドマークでプロットした。横軸の励起位置の水平方向シフト量は、同一の水平スキャンにおける 2 点の励起位置の y 方向差分の絶対量にあたる。それぞれのエラーバーは、標準偏差の値を用いてプロットしている。(d) 代表的な 3 つの電子線水平スキャン上の全ての励起位置における積算発光位置イメージと各励起位置における重心点プロット。黄点は、各励起位置における発光スポット画像から抽出した重心点を示す。発光位置イメージのスケールは、重心のシフト量と励起位置シフト量との比から見積もった。(e) パネル d の青枠で囲った発光重心に対応する励起位置における発光位置イメージ。青点はこのスポット画像の重心を示している。

6.5.4 発光位置シフトに伴う発光スポット形状の計算

前セクションで述べた、放物面ミラー光軸から発光位置がずれることによる発光スポットの形状変化について、点像分布関数計算を用いて検証する。Figure 6.5.10 と同じ観測発光角度条件において、光波長 500nm の非偏光球面波の発光位置イメージを求める。Figure 6.5.11 の左図に、 $z = 0\mu\text{m}$ において、発光位置を $x = -1, 0, 1\mu\text{m}$ 、 $y = -1, 0, 1\mu\text{m}$ で変化させたときのそれぞれの発光位置イメージを示す。ミラーの焦点位置に対応する発光位置 $(x, y, z) = (0, 0, 0)\mu\text{m}$ の発光は円形のスポットとし結像されるが、焦点位置から外れるにつれて、スポット形状が歪む。さらに、 $z = 1\mu\text{m}$ において同様の計算をした結果 (Figure 6.5.11 の右図) において、 $(x, y, z) = (-1, \pm 1, 1)\mu\text{m}$ の発光スポットは 2 つに分裂している。このように、発光位置が放物面ミラーの焦点位置からずれるに従って、発光スポットに歪みや分裂が生じる。

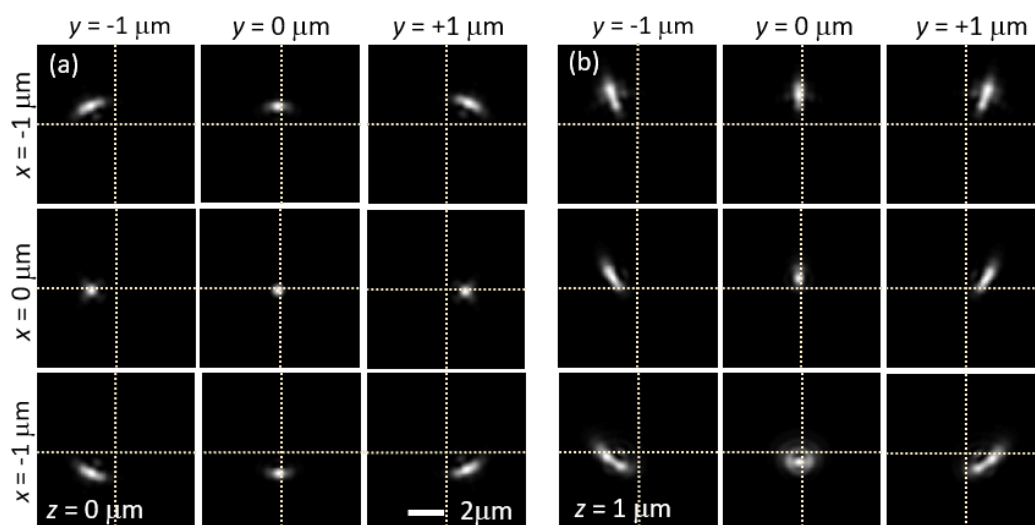


Figure 6.5.11 非偏波球面波を想定した、さまざまなサンプル (発光源) 位置での発光スポットの計算。放物面ミラーの焦点距離が 1.5mm、波長が 500 nm の場合とし、直径 3 mm の開口を $(Y, Z) = (0\text{mm}, 2\text{mm})$ に配置する。(a) サンプル位置 $z = 0\mu\text{m}$ 。(b) サンプル位置 $z = 1\mu\text{m}$ 。スケールバーは、サンプル空間のサイズに対応する。

6.6 まとめ

4次元 CL 法 (または、3次元 CL 法) の光学系をベースとして、CL 発光の位置空間を CMOS カメラ面上に投影する新規光学系と、電子線スキャンと同期した発光位置イメージングシステムの開発を行った。まず、発光角度選択を同時に行い、サンプル空間における発光体の位置シフトと発光位置イメージングにおける発光スポットのシフトの関係性を調べた。その結果から、発光角度選択による、投影する発光位置平面の選択性を明らかにした。また、電子線スキャンと同期した発光位置イメージングにより、励起位置 2 次元 + 発光位置 2 次元の多空間の CL 強度の計測に成功した。この多空間データを利用し、離散した 3 つの発光体粒子における発光スポット分解 CL マップ及び、励起位置分解発光位置イメージを取得した。これにより、励起位置と発光位置の相関の検証が可能となる。最後に、発光スポット中心を重心計算で決定する方法を用いて、励起位置シフトに対する発光位置イメージにおける発光スポットのシフト量を計算し、回折限界を超えた超解像の発光位置決定が可能であることを実証した。

第 7 章

SEEM 法による導波系を持つアンテナの発光位置解析

7.1 背景と目的

ナノ構造や光デバイスの分析において、発光位置の情報は、励起位置の情報と合わせて、物質やデバイスの特性を決定する重要な光学情報の一つである。第 6 章では、励起位置スキャンと CL 発光位置イメージングとを同期させた励起発光位置同時分解 (SEEM) 法の開発と評価を行った。

本章では、SEEM 法が有効な例として、アンテナと導波構造が複合した系の測定を行う。アンテナ構造は、導波路と組み合わせることで、光回路におけるエネルギー伝送の自由度の向上につながる。SEEM 法を用いることで、導波路からの放射ロスや、アンテナからの発光を空間的に分離して評価することが可能である。ここでは、受信アンテナと送信アンテナとが表面プラズモンによる導波で接続したモデル構造として、金属ナノワイヤ構造とホールを有した金属薄膜構造について、発光位置解析を行う。

7.2 実験方法

7.2.1 銀ナノワイヤ

直径 50nm・長軸長 2-10 μ m 規格の銀ナノワイヤ (Silver nanowire A50SL(エタノール溶媒)/フェルジェン) をエラスティックカーボン支持膜付 TEM グリッド上に散布した。直径サイズの分散には幅があり、実験では直径 95nm の構造を選択的に観測している。

7.2.2 銀ナノホール

コロイダルマスクリソグラフィー法及び薄膜転写法を用いて、^[103] 直径 260 または 500nm のホール構造を持つカーボン薄膜を TEM グリッド上に作製した。スパッタ法を用いて、そのカーボン膜上に銀 50nm/SiO₂15nm を成膜した。片面がカーボン膜に覆われていることで、SPP 伝

搬は銀/SiO₂ 面に限られる。

7.3 結果と考察

7.3.1 銀ナノワイヤにおける発光位置観察

プラズモニックナノワイヤ構造は、伝播型表面プラズモンを利用したナノ導波路として機能する。回折限界を越えた電場閉じ込めと導波機能によってナノフォトニック集積回路の構成要素として期待される。^[104]

観測した銀ナノワイヤ構造は、長さ 1.5 μ m、直径 95nm で、長軸方向が y 軸に平行である (Figure 7.3.1.(c))。偏光は、ナノワイヤの短軸方向に平行な p 偏光を選択する。角度選択しない p 偏光測定では、銀表面からの遷移放射の信号も検出されてしまう。遷移放射の影響を減らし、また発光位置空間面 $x-y$ を投影するために、上方放射 ($\theta = 0^\circ$) のみを選択的に検出する (Figure 7.3.1.(a) の角度空間 $Y-Z$ の赤色領域)。Figure 7.3.1.(b) に、ナノワイヤ全体にわたる領域で積分した CL 強度スペクトルを示す。Figure 7.3.1.(d) に、波長 550-700nm、400-450nm における積算 CL マップを示した。短軸方向に平行な偏光を選んだため、どちらの CL マップにおいても、上下のエッジに高強度領域が偏在している。波長 550-700nm における CL マップの上部エッジにおけるホットスポットでは、長軸方向に 4 つの腹が観測され、波長 400nm-450nm における CL マップでは 5 つの腹が確認でき、定在波が存在していることが確認できる。以後の発光位置イメージ計測では、550-700nm の波長域で観測を行った。

発光位置への励起位置の寄与を確認するために、Figure 7.3.1.(e) には、パネル (c) に明示したナノワイヤの左端 (赤)・中央部 (緑)・右端 (青) を電子線励起した発光位置イメージ像の重ね合わせである。それぞれの発光スポットは発光位置イメージ上で分離して観測されている。銀ナノワイヤがリークのない理想的な導波路として機能していた場合、中央部を励起したときには、伝播型表面プラズモンを介してエネルギーが伝搬しナノワイヤの左右端で発光するため、発光スポットは左右端の発光スポットに一致するはずである。しかし、Figure 7.3.1.(e) に示すように、中央部を励起したときの発光スポットは左右端の発光スポットの間に位置している。これは、励起位置でそのまま発光していることを示唆している。

Figure 7.3.1.(g) に、左端 (I)・中央部 (II)・右端 (III) の発光スポットに対応した発光スポット分解 CL マップを示す。発光スポット分解 CL のホットスポットの中心は、それぞれナノワイヤの左端・中央・右端に一致し、それぞれ水平方向に広がりを持つ。光の回折限界による発光位置空間結像の発光スポットの広がり由来の隣接部の発光スポットのにじみの影響を考慮すれば、本条件で観測したナノワイヤにおける発光は励起位置に局在したモードの寄与が大きいことがわかる。ここで、ナノワイヤにおける導波機能を評価するために、励起位置と発光スポット位置の y 方向のシフト量を評価する。電子線励起位置について短軸 (x) 方向に発光位置イメージを積分して、 y 方向の励起位置ごとに発光位置重心を計算した。 y 方向励起位置と発光重心の y 方向位置の関係を Figure 7.3.1.(f) にプロットした。発光重心は励起位置シフトに比例してシフトしている。ナノワイヤが導波路としてよく機能しているならば、発光位置はワイヤ端に偏在するはず

であり、励起位置シフトと発光重心シフトは直線関係にはならない。以上の結果から、観測した銀ナノワイヤ試料において、短軸方向に偏光 (p 偏光) したことで、導波モードを介したナノワイヤ端における発光よりも、励起位置に局在した短軸方向に分極するモードからの発光の強度が大きく観測されたことがわかる。これらの結果は、ワイヤ端以外でも発光してしまうリーキーな導波によるものとして理解できる。ナノワイヤに励起される導波モードの分散線は、高次数 (ワイヤ短軸方向に分極するモード) になると、ライトラインと交点を作る。^[104, 105] ライトラインの内側では、放射性のリーキーモードとして振る舞う。Figure 7.3.1.(d) では、このリーキーモードの発光の CL マップが観測されている。実際、Figure 7.3.1.(d) の波長 550-700nm の CL マップで観測される定在波の節と節 (あるいは腹と腹) の距離は 420nm 程度であり、真空波長 (観測中心波長 625nm) の半分よりも長く、ライトラインの内側のモードであることを示している。(Figure 7.3.1.(d) の波長 400-450nm の CL マップでも節間の距離は 345nm 程度で、真空波長の半分よりも長い。)

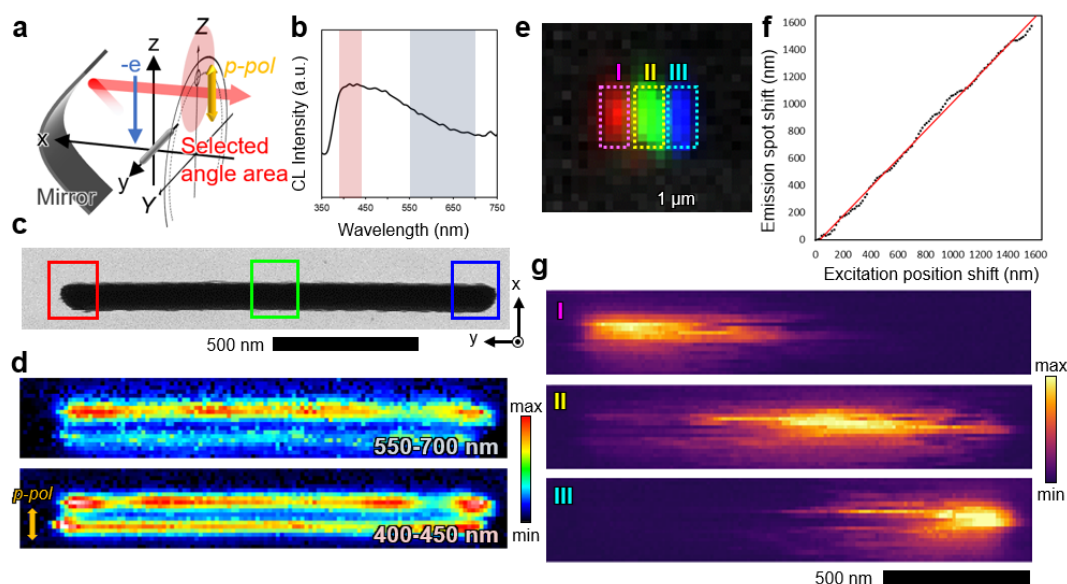


Figure 7.3.1 銀ナノワイヤの発光位置評価。(a) 銀ナノワイヤ計測の模式図。上方放射を選択的に測定するために、検出角度 $(\theta, \phi) = (0^\circ, 0^\circ)$ 、立体角 1.14 ステラジアンを選択する (発光角度空間 $Y-Z$ にて赤い領域で示す)。銀ナノワイヤの短軸方向の面内電気双極子を観測するために p 偏光放射で測定する。(b) 銀ナノワイヤ全体を含むスキャン領域全体で積分した CL スペクトル。CL 測定の角度領域は (a) に示した領域と同じ領域を選択した。青色で選択した 550-700nm の波長域をバンドパスフィルタで選択して発光位置イメージングを行った。(c) 測定した銀ナノワイヤの STEM 明視野像。銀ナノワイヤは長さ $1.5\mu\text{m}$ 、直径 95nm である。(d) 4次元 CL 法により測定した 550-700nm(上図)、400-450nm(下図) の CL マップ。選択した波長域は、パネル (b) に示す。(e) パネル (c) で選択されたナノワイヤの左端 (赤)・中央部 (緑) 右端 (青) におけるそれぞれの発光位置画像の重ね合わせ。発光スポットの色は、パネル (c) で示す選択した領域の色に対応している。(f) ナノワイヤの左端 (励起位置シフト量 0nm) から右端 (励起位置シフト量 1600nm) の y 方向の励起位置シフト量と発光重心シフト量のグラフ。(g) パネル (e) における発光スポット (I)-(III) それぞれにおける発光スポット分解 CL マップ。

7.3.2 単一銀ホールにおける発光位置観察

次に、表面プラズモンによる導波で接続したモデル構造として単一銀ホールにおける発光位置解析を行う。銀ホールにおいては、ホールのエッジにて増強された電場を伴って、局在プラズモンモードが励起される。^[22, 62] この局在モードは電子線による直接的な励起だけでなく、ホール構造のない平らな銀表面で電子線によって励起された伝播する表面プラズモンポラリトン (SPP: Surface plasmon polariton) を介しても励起される。^[95, 106] これは、電子線励起位置を信号発信位置として、SPP を介して導波した信号が、銀ホールをアンテナとして送信されている系としてとらえることができる。Figure 7.3.2 にこの系を模式的に示す。

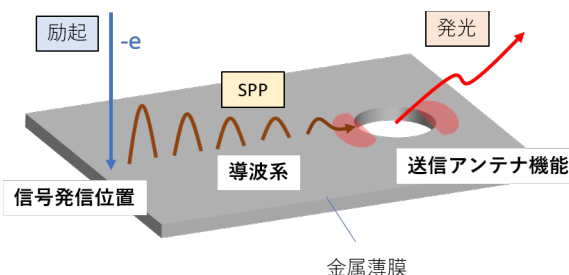


Figure 7.3.2 導波系を持つアンテナのモデル構造としての単一銀ホール構造における表面プラズモンポラリトン (SPP) による導波の模式図

SEEM 法を用いることで、以下のような励起・発光過程をとらえることができる。銀表面を電子線が通過する際、SPP 励起と同時に、電子線励起位置において遷移放射が誘起される。従って、ホールから離れた銀薄膜面を電子線がスキャンするとき、発光位置イメージには、電子線励起位置からの遷移放射と、SPP を介して励起されたホールの局所モードからの発光に対応する 2 つの発光スポットが現れる。この 2 つの発光スポットを空間的に分離して観測することができれば、送信アンテナからの発光を正確に評価することが可能である。

遷移放射と局在モードの両方を検出するために、スリットタイプのマスクで、検出角度 $\theta < 90^\circ$ 、 $\varphi = 0^\circ$ を選択した。Figure 7.3.3.(a) に、角度空間 $Z - Y$ の赤い領域として観測発光角度領域を示した。遷移放射は p 偏光でのみ観測されるため、遷移放射とローカルモードの両方を検出するために p 偏光を選択した。

Figure 7.3.3.(c) は、Figure 7.3.3.(b) の STEM 暗視野像にて示した領域 (i)-(iii) における発光位置イメージを示す。また、これら発光位置イメージにおける発光スポットを解析するために、Figure 7.3.3.(c) の領域 (I)-(III) の発光スポット分解 CL マップを Figure 7.3.3.(d) に示す。ホールを含む領域 (i) の発光位置イメージは、 y 方向 (パネル (c)-(i) の水平方向) に伸びた単一の発光スポットを示す。この発光スポットの伸びは、この測定で観察されたスポットすべてで見られる傾向である (Figure 7.3.3.(c)-(i)~(iii))。これは、スリットマスクの形状に起因している。

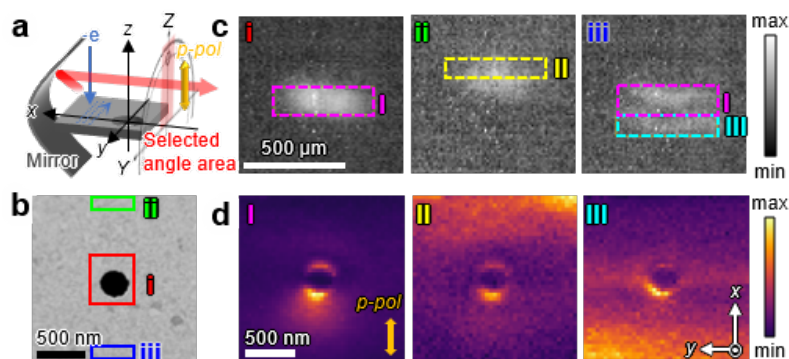


Figure 7.3.3 単一銀ホールに対する p 偏光の発光位置イメージ。(a) p 偏光での銀ナノホール測定の大略図。放射は、 $1.5\text{mm} \times 4\text{mm}$ のスリットマスクによって $x-z$ 平面に沿った上方向 (正の z) に制限される。これは、発光角度空間 $Y-Z$ の赤いストライプで示される。(b) 計測試料である直径 260nm の銀ホールの STEM 暗視野画像。(c) パネル (b) の長方形 (i)-(iii) で示された領域における発光位置イメージ。(d) パネル (c) の放出位置空間上の長方形 (I)~(III) における発光スポット分解 CL マップ。パネル (d)-(I) の黄色の矢印は、 p 偏光の方向を示している。

Figure 7.3.4 に、点像分布関数計算によって再現した、スリット形状マスクを用いた際の発光スポットを示す (計算方法は第 6 章参照)。この計算では、実験と同様に、焦点距離 1.5mm の放物面鏡ミラー焦点位置からの球面波を仮定する。Figure 7.3.4.(a,b) には、デカルト座標表示した発光角度空間 $Y-Z$ 面に投影された放射強度分布を示す。実験のスリットマスクによる角度選択を再現するために、 $Y = -0.75 \sim 0.75\text{mm}$ 、 $Z = 0 \sim 4\text{mm}$ の長方形の領域を選択する開口を配置した場合の強度分布を Figure 7.3.4.(a) に示す。このスリットのサイズスケールは、焦点距離 1.5mm の放物面鏡を開口空間に倍率 1 で結像したことを想定している。スリットマスク幅の変化による発光スポット変化を調べるために、 $Y = -0.5 \sim 0.5\text{mm}$ 、 $Z = 0 \sim 4\text{mm}$ の長方形の領域を選択する開口を配置した場合の強度分布を Figure 7.3.4.(b) に示した。パネル (a,b) の開口に対応した発光位置イメージをパネル (c,d) に示す。このように、スリット幅が狭まると、その逆空間に当たる発光位置空間ではその方向にスポットが広がる。

Figure 7.3.3.(b) の領域 (i) における発光スポットを選んだ領域 (I) の発光スポット分解 CL マップは、ホールの x 軸方向のエッジに沿った強い電場を持つ電気双極子の電場分布を示している。つまり、この発光スポットは、主にホールの局所的な電気双極子モードの発光に由来するとみなせる。この局在電気双極子モードは、ホールを含まない銀薄膜領域を電子線で励起した場合にも励起される。その際、励起位置の金属薄膜からの遷移放射と、SPP を介して励起されたホールの局在モード 2 つの発光源が存在する。この発光スポットが空間的に近接している場合、この 2 つの発光が干渉する興味深い特徴が現れる。実験における、ホールから x 正・負方向に $0.5\mu\text{m}$ 程度離れた銀薄膜の領域 (ii) と (iii) の発光位置イメージにおいて、そのようなスポット間の干渉が見られる (Figure 7.3.3.(c)-(ii,iii))。電子線が、ホールから x 正方向 (画像中の上方向) に $0.5\mu\text{m}$ 程度離れた銀薄膜のみの領域 (ii) を照射するとき、その発光位置イメージ

は1つの発光スポットを示す。この発光スポットの中心位置は、ナノホールからの発光スポット (Figure 7.3.3.(c)-(i)) と比較して上方向にシフトしており、スポットの下部はホールの局在モードの発光位置と重なっている。このとき、スポットの上部からの発光のみを選択した Figure 7.3.3.(d)-(II) の発光スポット分解 CL マップは、ホール上部の銀薄膜領域に高い強度を持つ。このことから、スポット上部の強度は銀薄膜からの遷移放射の寄与であることがわかる。一方、ホールに対して x 負方向 (画像中の下方向) に $0.5\mu\text{m}$ 程度離れた領域 (iii) における発光位置イメージには、2つの発光スポットを示す。上側の発光スポットの位置は、ナノホール放射の発光スポット位置 (領域 (I)) に等しい。下側の発光スポットは、Figure 7.3.3.(d)-(III) の発光スポット分解 CL マップに示されているように、銀薄膜からの遷移放射に由来する。このような領域 (ii) と (iii) における発光スポットの違いは、励起位置に依存した遷移放射とホールの局在モードの発光との位相差によるものである。遷移放射の位相が一定であるのに対して、SPP を介して励起されるナノホールの局在モードは、励起領域がホールに対し x 正または負方向であるかでそのモード位相は反転する。そのため、遷移放射と局在モードの干渉は、上側または下側の励起に応じて、強度の強め合いまたは打ち消し合いを引き起こす。

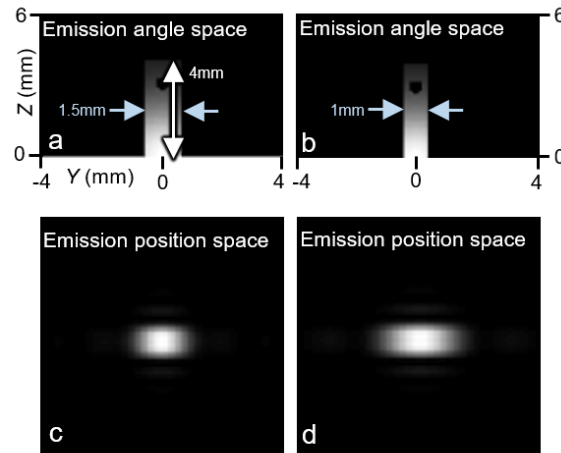


Figure 7.3.4 点像分布関数計算による発光角度選択スリットマスク形状と発光スポット形状の関係性の検証。この計算では、焦点距離 1.5mm の放物面鏡ミラー焦点位置からの無偏光球面波を仮定する。(a,c) $Y = -0.75 \sim 0.75\text{mm}$ 、 $Z = 0 \sim 4\text{mm}$ の長方形の領域を選択する開口を配置した場合の (a) デカルト座標表示した発光角度空間 $Y-Z$ 面に投影された放射強度分布と (c) 発光位置イメージ。(b,d) $Y = -0.5 \sim 0.5\text{mm}$ 、 $Z = 0 \sim 4\text{mm}$ の長方形の領域を選択する開口を配置した場合の (b) 発光角度空間 $Y-Z$ 面に投影された放射強度分布と (d) 発光位置イメージ。発光角度空間 $Y-Z$ 面におけるサイズスケールは、焦点距離 1.5mm の放物面鏡を開口空間に倍率 1 で結像したことを想定している。

このスポット間の干渉は計算により再現できる。Figure 7.3.5 に、 $0.5\mu\text{m}$ の間隔で配置された x 方向の電気双極子と z 方向の電気双極子の発光位置イメージの解析計算の結果を示す。最左に発光源の配置図を示した。 x 電気双極子と z 電気双極子は、それぞれホールの局在モードと遷移放射に相当する。Figure 7.3.5.(a,b) に、 x 電気双極子と z 電気双極子のそれぞれの単独での発

光スポットを示す。この2つの電気双極子間に位相差 $\phi = \pi/2$ を与えた場合、発光スポットは2つに割れる (Figure 7.3.5.(c))。一方、位相差を $\phi = -\pi/2$ と与えると、1つの発光スポットを得る (Figure 7.3.5.(d))。以上の発光スポット計算の結果から、互いに離れた発光源からのコヒーレントな発光の発光スポットが空間的に近接している場合、発光スポットの干渉が起こることが確認できた。また、発光の位相差が反転すると干渉の仕方が変わり、発光位置イメージで観察される発光スポットの形状は変化する。

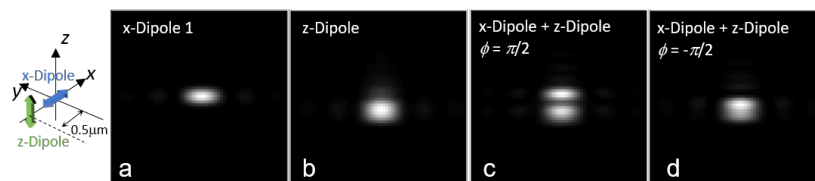


Figure 7.3.5 x 方向に $0.5\mu\text{m}$ 離れた x および z 電気双極子に対する放射スポットの点像分布関数計算。Figure 7.3.3 の計測条件と同じく、 $1.5\text{mm} \times 4.0\text{mm}$ のスリットマスク状の開口による発光角度選択と p 偏光選択を行う。ホールの局在モードに対応する x 方向の電気双極子を放物面ミラーの焦点位置に配置し、 x 軸負方向に $0.5\mu\text{m}$ 離れた位置に遷移放射に対応する z 方向の電気双極子を配置した (左図の模式図)。(a) x 方向の電気双極子と (b) z 方向の電気双極子のそれぞれの発光位置イメージ。(c) 位相差 $\phi = \pi/2$ と (d) $\phi = -\pi/2$ を与えた2つの電気双極子の発光位置イメージ。

7.3.3 銀ホール・ペアにおける発光位置観察

次に、導波系を持つアンテナのモデル構造としての銀ホール・ペア構造の発光位置解析を行う。銀ホール・ペア構造では、片側のホールにおける局在モードが電子線により直接励起された時、SPP を介して隣り合うもう一方のホールの局在モードを励起することが考えられる。これは、Figure 7.3.6 に示すように、電子線により直接局在モードを励起されたホール構造が受信アンテナとして、SPP を介してモード励起されたホール構造が送信アンテナとして機能しているとみなすことができる。

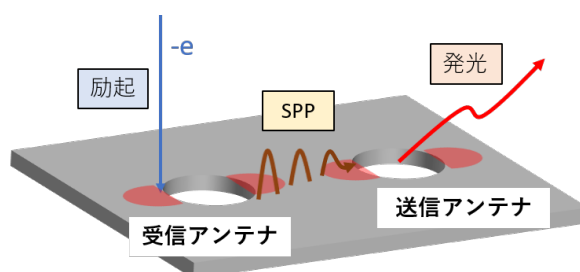


Figure 7.3.6 導波系を持つアンテナのモデル構造としての銀ホール・ペア構造における表面プラズモンポラリトン (SPP) による導波の模式図

発光角度選択は、Figure 7.3.3 と同じ角度範囲で行われる。遷移放射の影響を受けずに、ナノ

ホールからの発光間のみの相互作用を調べるために、 y 方向 (画像の水平方向) に整列した 2 つのホールを選択し、 s 偏光で測定した。ナノホールのサイズは直径 500nm で、ホール間距離は 2 μ m である (Figure 7.3.7.(a))。これは、ホール同士の近接場の相互作用を回避するのに十分な長さである。Figure 7.3.3 で計測した単一のホールの直径よりも大きな直径のホールを用いることで、大きな CL 信号を得ることができる。しかし、このサイズでは、短波長で電気四極子成分の影響が強く現れる。

まず、発光位置イメージにおける電気四極子モードの発光スポット形状に対する影響を評価する。Figure 7.3.7.(b) は、Figure 7.3.7.(a) の領域 (i) に対応する左側のホールの CL スペクトルを示している。Figure 7.3.7.(c) は、スペクトルピーク波長を含む 600~700nm の波長範囲と 400~500nm の波長範囲での左のホールの発光位置イメージをそれぞれ示している。これらはそれぞれ対応するバンドパスフィルターを SEEM 光学系に挿入して観測した。左のホールを含む領域 (i) における発光位置イメージでは、左側のホールの局在モードの発光スポットがはっきり観測できる。観測エネルギーの異なるときの発光スポットの形状を比べる。600~700nm の波長範囲の発光位置イメージは、単一の発光スポットを示す。対照的に、より短波長の 400~500nm の範囲では、スポットは左右方向に 2 つに分裂している。これは、長波長側では電気双極子発光が支配的であるのに対して、短波長側では面内電気四極子成分の影響が大きくなり、電気双極子および電気四極子が干渉するためと考えられる。

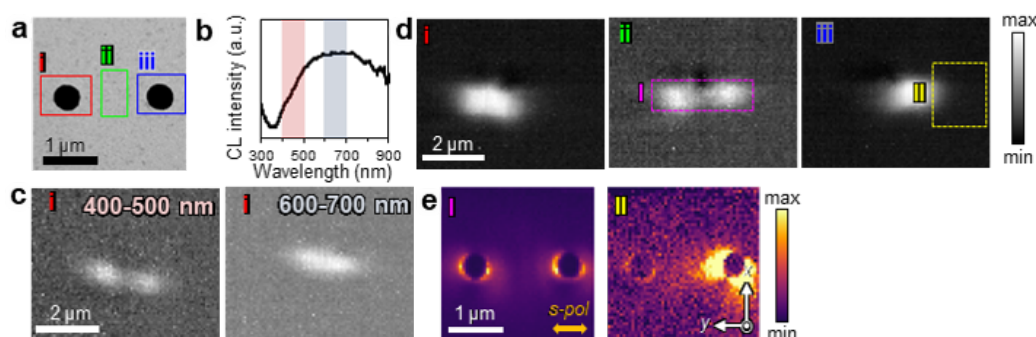


Figure 7.3.7 s 偏光計測による銀ホールのペアの発光位置イメージング。(a) 直径 500nm の銀ホールの STEM 暗視野画像。(b) 領域 (i) での CL スペクトル。(c) パネル (a) の領域 (i) における、400~500nm および 600~700nm の波長範囲での発光位置イメージ。(d) パネル (a) の長方形 (i)-(iii) で示された領域に統合された発光位置イメージ。(e) パネル (d) の発光位置イメージ上の領域 (I) および (II) における発光スポット分解 CL マップ。パネル (e)-(I) の黄色の矢印は s 偏光の方向を示している。

電気双極子と電気四極子の干渉によるスポット形状の変化を調べるために、点像分布関数計算を実施した。Figure 7.3.8 に、放物面ミラーの焦点位置に配置された電気双極子と電気四極子の強度比を変えた場合の発光位置イメージを示す。左側の模式図に示すように、電気双極子・電気四極子は分極するとする。この 2 つのモードの位相差を $\phi = \pi/2$ としたとき、モードの強度比が 1:1 の発光位置イメージは一つの発光スポットを示す (Figure 7.3.8.(a))。電気双極子モード

の振幅に対する電気四極子の振幅強度を増加させると、徐々に発光スポットが左右に分裂していく (Figure 7.3.8.(b,c))。モードの強度比が 1:4 になると発光スポットは 2 つにはっきりと分裂する。このとき、2 つのモードに与える位相差によって得られる発光スポットが変化することに留意したい。強度比 1:2 のとき、位相差 $\phi = 0$ とすると、分裂した発光スポットのうち左側のスポットに強度が偏ったイメージが得られる。Figure 7.3.8.(c) で観測された発光スポットは強度の偏りがなく、位相差 $\phi = \pi/2$ の発光スポット計算の結果が妥当であると考えられる。以上のように、電気四極子モードの影響は発光スポットの分裂として現れるが、波長選択を行わず測定した場合、電気双極子発光成分の影響が強く現れるため、観測されるスポットは単一のスポットとなる (Figure 7.3.7.(d)-(i))。以後の議論では、波長選択を行わず測定した発光位置イメージングの結果を用いて議論する。

次に、2 つのホール間の相互作用について議論する。Figure 7.3.7.(a) において選択した領域 (i)-(iii) における発光位置イメージを Figure 7.3.7.(d) に示す。ホールを含む領域 (i) および (iii) における発光位置イメージは、それぞれのホールに励起される局在モードに起因する発光スポットを示す (Figure 7.3.7.(d)-(i, iii))。ホールの位置に対応して、発光スポットの位置も明確な y 方向のシフトが確認できる。2 つのホールの間の銀薄膜領域 (ii) における発光位置イメージは、左右のホールの発光スポット位置に一致する 2 つのスポットを示す (Figure 7.3.7.(d)-(ii))。この理由は、電子線によって銀薄膜にて励起された SPP が伝搬し、左右のホールの局在モードを励起するためである。これらの 2 つのスポットを含む領域 (I) の発光スポット CL マップは、両方のホールエッジにおいて s 偏光したダイポールの電場分布を示している (Figure 7.3.7.(e)-(I))。

次に、ホールに励起された局在モードが隣接するホールに与える影響を解析する。左のホールの局在モードによる右のホールの局在モード励起への寄与を調べるために、右のホールの発光スポットの発光スポット分解 CL マップを示す (Figure 7.3.7.(e)-(II))。このとき、発光位置イメージ上の左のホール由来の発光スポットを選ばないように、左のホールの発光スポットから十分に離れた右のホールの発光スポットの右端の領域を選んだ。この発光スポット分解 CL マップにおいて、右側のホールだけでなく、左側のホールのエッジにもホットスポットが見られる。これは、右側のホールの局在モードは直接的に励起されるだけでなく、左側のホールの局在モードによって SPP を介して励起されたことを示している。

このように発光スポット分解の手法を用いた CL マッピングを行うことで、近接するナノ構造同士のモードの寄与を空間的に可視化することができた。

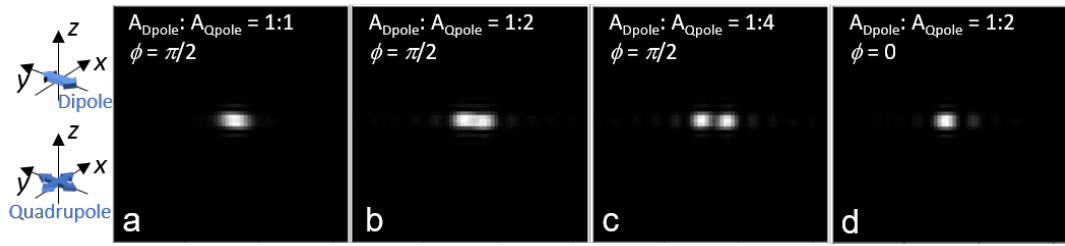


Figure 7.3.8 電気双極子と電気四極子モードの干渉による発光スポットの点像分布関数計算。Figure 7.3.7 の計測条件と同じく、 $1.5\text{mm} \times 4.0\text{mm}$ のスリットマスク状の開口による発光角度選択と s 偏光選択を行う。電気双極子と電気四極子は放物面ミラーの焦点位置に重ねて配置される。振幅強度比と位相を各パネルに示す。 A_{Dpole} は電気双極子、 A_{Qpole} は電気四極子の振幅強度で、 ϕ は位相差を示す。

7.4 まとめ

銀ナノワイヤと銀ホール構造の2種類のプラズモニック構造について、発光位置イメージング及び発光スポット分解 CL マッピングを行った。銀ナノワイヤの測定では、電子線励起により励起される短軸方向の面内電気双極子モードは励起位置周辺に局在することがわかった。単一の銀ホールの計測では、局在モードによる放射と遷移放射の発光スポットの発光位置イメージングを行い、それらの相対位相反転による発光スポットの干渉の変化について明らかにした。また、銀ホール・ペアの計測において、隣接したホールの局在モードによる発光スポットを空間的に分解して観測できたことで、ホール局在モード同士の SPP を介したモード励起の可視化に成功した。

第 8 章

結論

8.1 本研究の成果

本研究では、走査型電子顕微鏡カソードルミネセンス (STEM-CL) 法をベースとした、ナノアンテナ構造における光特性の多次元・多空間の同時計測法の確立及び、それを用いたナノ構造の解析を行った。以下に第 1 章緒論、第 2 章原理を除く各章のまとめを示す。

第 3 章では、以下に示すような角度・エネルギー同時分解 4 次元 CL 法の開発及び解析手法の確立を行った。

- 電子線位置を二次元的にスキャンしながら、角度 1 次元・エネルギー分散した 2 次元の強度情報を同時計測することで、角度 1 次元+空間 2 次元+エネルギー 1 次元の 4 次元 CL 測定法を確立した。
- 得られた 4 次元データの角度・エネルギー次元空間に対し、デノイズ処理・色収差補正を行い、所望の角度・エネルギーにおける CL マッピングまたは、所望の励起位置における角度分解スペクトル (ARS) パターンを抽出する解析法及びソフトウェアを開発した。

第 4 章では、4 次元 CL 法を用いた誘電体単一球状アンテナの指向性と電場強度分布の解析を行い、以下のことを示した。

- 全励起位置における指向性の網羅的な解析により、多極子モード間の干渉による指向性を励起位置とエネルギーで制御が可能なことを明らかにした。
- 全ての角度における電場強度マップの抽出により、単一モード・モード干渉の電場分布を可視化した。
- 単一球状ナノアンテナにおける指向性制御を実現し、これまで広く提案されてきた八木・宇多アンテナ構造やアレイ構造などの複合的な構造に比べて遥かに小さいサイズの指向性アンテナのコンセプトを提案した。
- 球状構造の対称性により、全方位に応答可能で受送信の方向を自由に選択できるアンテナが実現可能であることを示した。

第5章では、4次元CL法を用いることで、以下のように誘電体単一球状アンテナからの円偏光生成を実証した。

- 円偏光生成の2つのメカニズム (i) 高速電子線励起に由来した位相ずれを持つ縮退した面内・面直の電気双極子モードの干渉によるCPL生成・(ii) 電気双極子と磁気双極子の干渉によるCPL生成を提案した。
- 1/4波長板を導入し、直線偏光に加え円偏光を分解可能な完全偏波システムを4次元CL法の光学系に取り入れた。6つの異なる偏光条件における独立した測定を行い、ストークス計算を用いて円偏光位相 δ と偏光パラメータ (楕円角 η 、回転角 α) の抽出を可能にした。
- CPL生成メカニズム (i) について、全ての角度における円偏光位相分布を取得することで、完全な円偏光 ($\eta = \pm\pi/4$) を含むCPLの生成を実証した。
- CPL生成メカニズム (ii) について、CPL放射の放射角度空間における特徴的な4回対称性を観測し、磁気双極子と電気双極子の干渉によるCPL生成を実証した。
- 全ての励起位置における偏光情報を含む指向性の網羅的な解析により、円偏光の偏光状態をエネルギー・角度選択により制御が可能であることを示した。
- これらのCPL生成メカニズムは、これまで円偏光アンテナに求められてきた構造の非対称性を用いずに、電子線励起による励起の非対称性を利用した球状構造円偏光アンテナを実現する。
- 電子線励起を用いることで、オンデマンドに円偏光の回転方向制御可能な新しい発光源としての可能性を示している。

第6章では、以下に示すように、電子線 (励起) 位置の2次元スキャンに対応した発光位置イメージを測定する多空間 (励起位置2次元 + 発光位置2次元) 測定手法として励起位置と励起発光位置同時観測 (SEEM) 法を確立した。

- CL発光の位置空間をカメラ面上に投影する新規光学系と、電子線スキャンと同期した発光位置イメージングシステムを構築した。
- 発光角度選択による発光位置空間の投影面の選択性を明らかにした。
- 発光位置の異なる発光の発光スポットを分離して観測することに成功し、励起位置と対応づいた発光位置イメージ情報から特定の発光スポットに寄与する励起位置分布 (発光スポット分解CLマップ) の抽出を可能にした。
- 発光スポット位置を重心計算で決定する方法を用いて、励起位置シフトに対する発光位置イメージにおける発光スポットのシフト量を計算し、回折限界を超えた超解像の発光位置決定が可能であることを実証した。
- これまでのCL法において取り扱われてこなかった発光位置空間へのアクセスを可能にし、励起位置と発光位置を対応付けて計測する新たなCL手法を提案した。

第7章では、励起位置と発光位置とが一致しない導波系を持つアンテナのモデル構造として、

金属ナノワイヤ構造とホールを有した金属薄膜構造について発光位置解析を行い、以下のことを示した。

- 金属ナノワイヤの測定では、励起位置に局在するモードからの発光が支配的で、励起位置からナノワイヤ端までの伝播型表面プラズモンモードによる導波を示すことはできなかった。
- 単一の銀ホールの計測では、励起位置からの遷移放射とホールの局在モードによる放射の発光スポットの観測に成功した。励起位置に依存した相対位相による干渉の変化によって発光スポット形状が変化することがわかった。
- 銀ホール・ペアの計測では、隣接したホールの局在モードのそれぞれの発光スポットを空間的に分解して観測した。発光スポット分解によって、ホール局在モード同士の SPP を介したモード励起の可視化に成功した。
- 受信-送信アンテナに対応している電子線励起位置-ホール、またはホール-ホール間における SPP による導波を実証した。

8.2 今後の課題

「4 次元 CL 法」「SEEM 法」における技術的な課題についてまとめる。

- 分光器の CCD 素子の強度補正を CCD 素子の水平軸 (スペクトル次元) 方向には行なったが、4 次元 CL 法で用いる垂直軸 (角度) 方向には行っていない。従って、2 次元 CCD 面全体の強度補正をするためには、等方的な放射分布を持つような発光体をカリブレーションサンプルとして補正するか、あるいは既知の放射分布を持ったモード発光 (遷移放射など) を利用して補正する必要がある。
- 4 次元 CL 法において、角度・エネルギー空間の収差補正のためのカリブレーション測定に用いるサンプルと実際に測定するサンプルとが異なる。そのため、サンプル交換時に生じる光学系のずれによって、カリブレーションデータから算出した補正曲線が実際の測定データに直接使用できず手動の補正が必要な場合がある。このずれ補正の自動化等、改善が求められる。
- p 偏光と s 偏光測定は対称な測定ではないため、それらの強度比を 1:1 とするのは正確とは言えない。正確な比較をするためには、偏光性のない発光体を用いて強度補正をする必要がある。
- 4 次元 CL 法の発展として、符号化開口とハイパースペクトルカメラを組み合わせることで、励起位置ごとにスペクトル分散とともに発光角度空間全体を記録する 5 次元 CL 法の確立が期待される。
- SEEM 法による金属ナノワイヤにおいて、長軸方向偏光を用いてリーキーモードを持たない低次モードを選択的に観測することで、ナノワイヤにおける導波の可視化が可能である。また、単層グラフェンレイヤとのハイブリット構造など、伝搬ロスをへらす構造上の

工夫をすることも考えられる。^[107]

8.3 まとめと展望

本研究では、電子線励起による単一球状ナノアンテナからのデジタル信号発信という新しい発光素子アイデアを提案した。これは、量子暗号通信といった次世代の情報通信に応用される光集積回路の発展に貢献できる。近年、プラズモニック構造の高い光閉じ込め効果を利用した光集積回路のスイッチング素子の高速化・高効率化など、^[108] 光集積回路の構成素子サイズの縮小化に関わる研究が行われている。光アンテナにおいては、これまでヤギウダアンテナのように低次のモードの干渉を用いていたため、指向性を維持するには2つ以上の双極子素子からなる複合的な構造が必要であり、構造サイズを縮小するには限界があった。^[109] 本研究が提案する指向性単一球状ナノアンテナは、単一構造に励起される高次モードを含む複数の多極子の干渉によって指向性を実現するため、低次モード干渉ベースの指向性アンテナのサイズ縮小化の限界を超えることができる。さらに、球状構造をとることで、応答する偏光状態が構造に固定されず、電子線による励起位置または検出方向を制御することでオンデマンドな偏光操作を可能にする。偏光状態ごとの信号発信・検出機構を必要とすることなく、^[8, 110] 単一球状ナノアンテナは構造一つで偏光状態の違いに依らず送受信が可能である。例えば、構造に誘起される偏光ごとに異なる電場と光導波路をカップリングさせることで、微小サイズの信号受信・検出及び、偏光識別デバイスとして応用が期待できる。

また、確立した「4次元 CL 法」と「SEEM 法」といった多次元計測法は、多次元の情報を一度に取得できることから、事前に測定条件設定を必要としない新しい計測スタイルを提案し、想定外の特異な条件でのみ取得できるデータを逃さず測定できる。(実際、第5章で扱った、球体からの電気双極子の回転による円偏光生成は、データ解析の中で偶然見つかったものである。) 光ナノアンテナをはじめとした光ナノデバイスの評価だけにとどまらず、これまでアクセスできていなかったナノスケールでの光学現象のメカニズムの解明や原理の発見にもつながる。たとえば、半導体発光の発光効率の向上において、積層欠陥や転位といった結晶欠陥はその妨げとなる。CL 法は高速電子線による高エネルギーでの励起が可能な発光計測手法であることから、これらの欠陥解析などの発光半導体デバイス評価に用いられてきた。^[111, 112] CL 法では高速電子線に由来する高空間分解の励起位置制御が可能だが、キャリアやエキシトンの拡散によって、励起位置よりも広い範囲で発光が起こるため、実効的な CL マップの分解能が低下することがネックになっていた。例えば、GaN のドナー束縛エキシトンの拡散長は 10K で 100nm 程度、^[113] GaAs/AlGaAs の量子細線のエキシトン拡散長は 15K で 4 μ m に及ぶ。^[114] 本研究で確立した「SEEM 法」を用いれば、発光スポットと励起位置の対応付けが可能で、実効的な CL マップの分解能の向上や、実験的なキャリアの拡散長の評価にも応用できる。

付録 A

角度・エネルギー同時分解 4 次元 CL 法の開発の詳細

A.1 4 次元 CL 法におけるカリブレーションサンプルデータ測定の手順の詳細

4 次元 CL 法のセットアップでは、分光器の二次元 CCD 面の水平軸方向にエネルギー、垂直軸方向に角度分散した強度情報が投影される。このとき、CCD 素子までの光路における測定光学系由来の色収差により、角度分散の CCD 面における倍率はエネルギーに依存して変化する。所望の角度 θ におけるスペクトル情報を適切に取得するには、色収差を考慮してエネルギーごとに異なる CCD 面の垂直方向の投影位置を特定する必要がある。

測定角度範囲における角度ごとの CCD 面上の投影位置スペクトルのカリブレーションを行うために、カリブレーションサンプルデータとして、検出角度 $\varphi = 0^\circ$ 固定で矩形マスク (縦 $500\mu\text{m}$) を θ 方向にスキャンし、角度 (マスク位置) ごとの CCD パターン群を測定した。カリブレーションに用いるサンプルは、全方位に放射強度を持ち、ピークがブロードで可視光域に広く強度を取得できる ZnS:Pb 粒子などが好ましい。Figure A.1.1 に、投影位置スペクトルカリブレーションの模式図を示した。まず、各角度の CCD パターンにおいて、垂直軸方向にガウシアンフィッティングを実行し、ピーク垂直軸方向位置スペクトル (分散線) を抽出する。全角度のピーク垂直軸方向位置スペクトル群を、角度 (マスク位置 p) とエネルギー λ を変数とし垂直軸方向位置を決定するモデル関数 y (Equation (3.3.1)) で最小二乗法を使用してフィッティングパラメータを算出する。得られたフィッティングパラメータを用いてカリブレーション関数を算出する。Equation (3.3.1) の逆正接関数項は近似的な歪曲収差、波長依存の屈折率を含む項はレンズメーカーの式に基づく、色収差の影響を導入する項である。それぞれの偏光ごとにフィッティングパラメータを求め、実際の 4 次元測定データ解析に用いる。

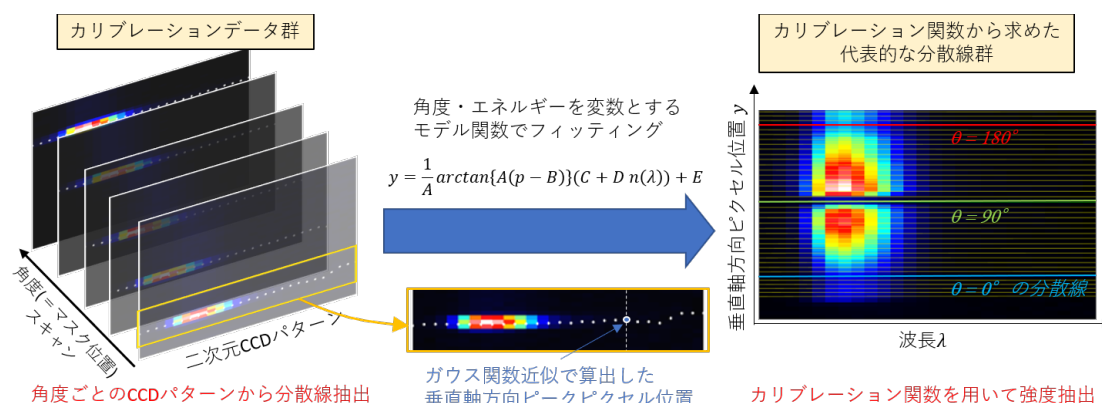


Figure A.1.1 投影位置スペクトルカリブレーションの模式図

A.2 4次元 CL 法における強度抽出及び強度マッピングにおけるノイズ処理

測定した4次元データからの強度抽出の前に、角度-エネルギー空間 (CCD パターン) 上のバックグラウンドノイズを取り除いた。また、同空間に対して、二次元のウェーブレットデノイズ処理を行い、局所的特徴を保持したまま統計的なノイズのみを除去した。角度-エネルギー空間に対するノイズ除去処理を行うことで、励起位置空間に対してノイズ処理を行わず S/N 値を向上させることができる。以上のノイズ処理を行った4次元データから、カリブレーション関数 (Equation (3.3.1)) を用いて強度を抽出する。

A.3 作成した解析ソフトウェア UI

解析ソフトウェアアプリケーションは数値解析ソフトウェア MATLAB を用いて作成した。以下、ソフトウェア UI 画面のキャプチャ画像を示す。

Figure A.3.2 はカリブレーション関数の決定・確認を行う画面である。カリブレーション用データからの分散線抽出・モデル関数によるフィッティング及び、4次元データ解析時のカリブレーション関数の呼び出しを行う。Figure A.3.3 は CL マップ・CL スペクトル、Figure A.3.4 は角度分解スペクトルパターンの抽出・描画を行う画面である。Figure A.3.5 はストークスパラメータ・偏光状態分布の抽出・描画を行う画面である。

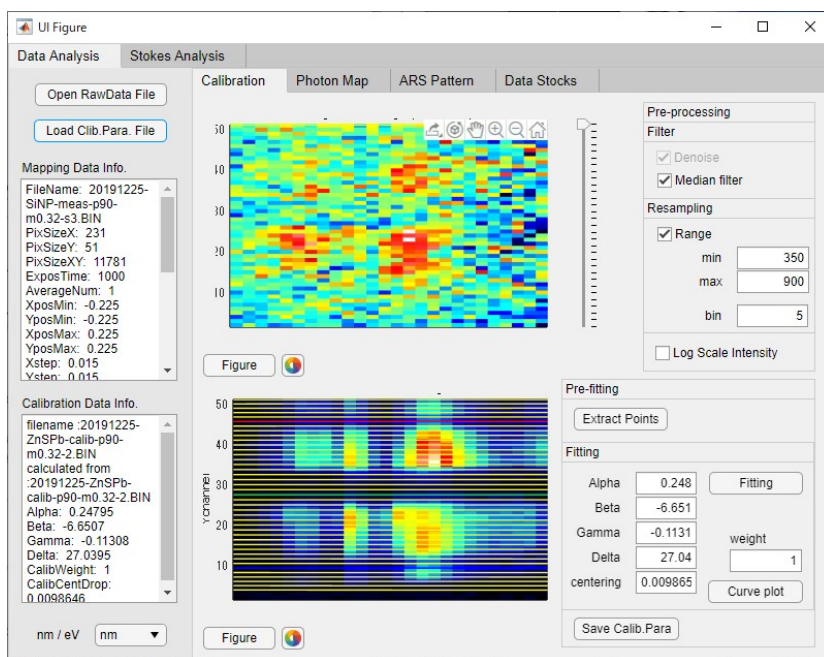


Figure A.3.2 解析ソフトウェア UI：カリブレーション処理画面

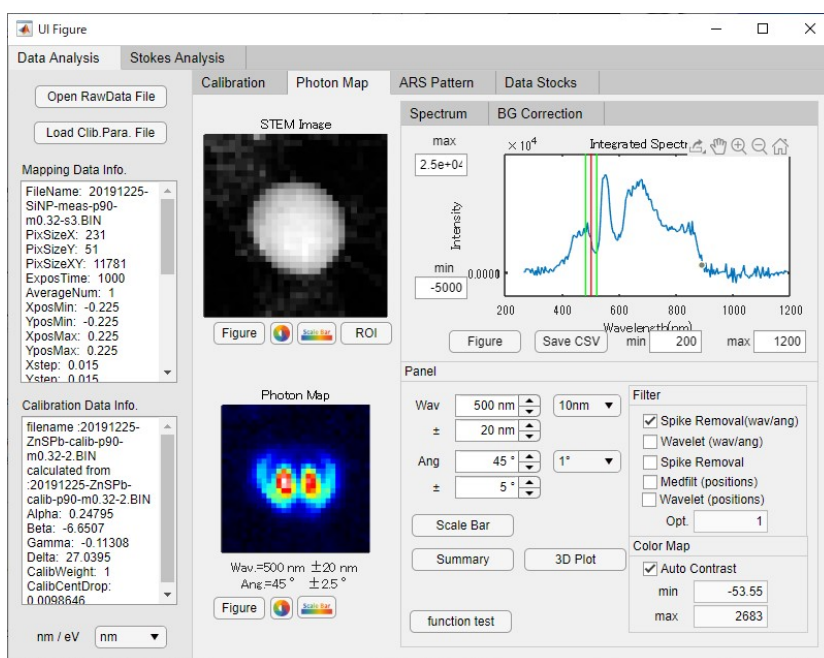


Figure A.3.3 解析ソフトウェア UI：CL マッピング画面

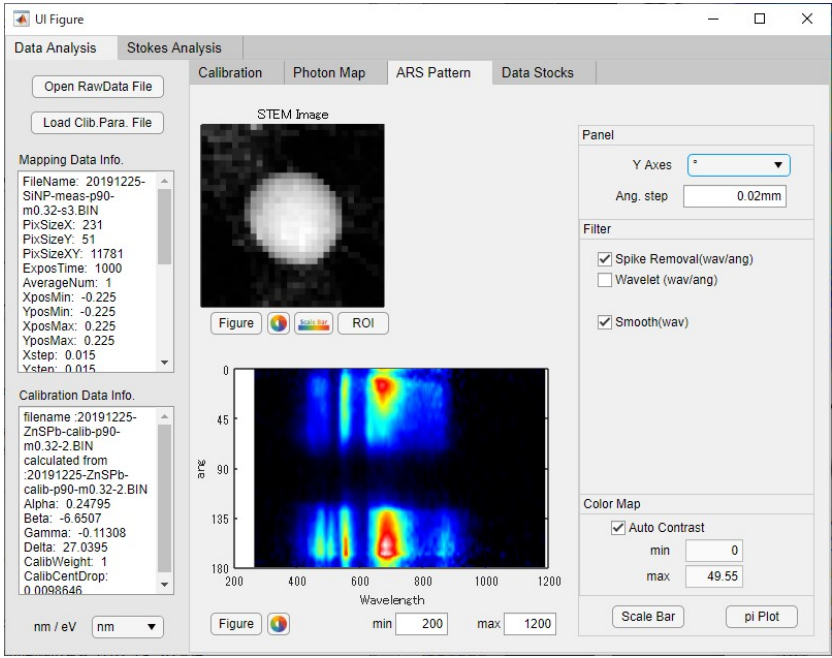


Figure A.3.4 解析ソフトウェア UI：角度分解スペクトルパターンマッピング画面

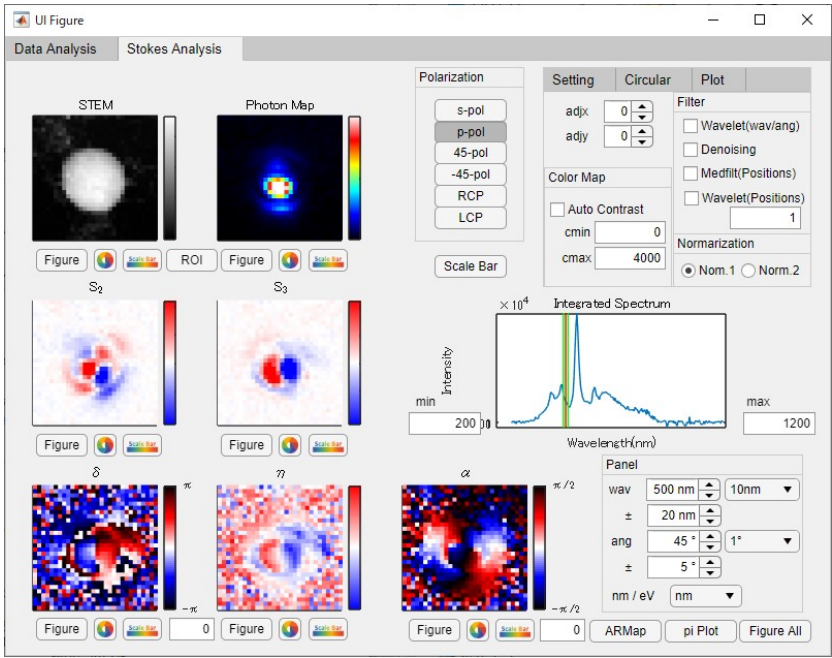


Figure A.3.5 解析ソフトウェア UI：ストークスパラメータ・円偏光位相マッピング画面

付録 B

AMD 計算の詳細

本セクションでは、第 5 章で用いた、電子が均質な球体を通過するときに生成される遠方場の多極子分解計算についての詳細を記述する。Figure B.0.1 に示すような、原点を中心とする半径 a の自立した球について考える。球体の局所的な周波数依存の誘電率を $\epsilon(\omega)$ で記述できるとし、電気素量 $-e$ の電子を一定の速度ベクトル $\mathbf{v} = v\hat{\mathbf{z}}$ で直線軌道に従う古典的 point 電荷として扱う。時間依存する電子位置を $\mathbf{r}_t = (\mathbf{R}_0, vt)$ とする。このとき、 $\mathbf{R}_0 = (x_0, y_0)$ は、軌道に垂直な平面内のパラメータベクトルであり、電子が、球体の中心に最近接した時間を $t = 0$ とする。本分析では、まず均質な材料の内部を移動する電子を考慮し、それが生成する外部電場を分する。^[46]

$$\mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) \exp(-i\omega t),$$

ただし、

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) &= e \left(\frac{1}{\epsilon} \nabla - \frac{ik\mathbf{v}}{c} \right) \int dt \exp(i\omega t) \frac{\exp(ik'|\mathbf{r} - \mathbf{r}_t|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_t|} \\ &= 4\pi ek' \left(\frac{1}{\epsilon} \nabla - \frac{ik\mathbf{v}}{c} \right) \int dt \exp(i\omega t) \sum_L j_l(k'r_<) h_l^{(+)}(k'r_>) Y_L(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_L^*(\Omega_{\mathbf{r}_t}), \end{aligned} \quad (2.0.1)$$

$k = \omega/c$, $k' = k\sqrt{\epsilon}$, $r_< = \min\{r, r_t\}$, $r_> = \max\{r, r_t\}$ である。また、 $L = (l, m)$ は、それぞれ $l = 0, 1, \dots$, $|m| \leq l$ の値を持つ角運動量成分を示す。 Y_L は球面調和関数であり、 j_l と $h_l^{(+)}$ は、それぞれ、球面ベッセル関数と球面ハンケル関数である。

ここで、Figure B.0.1 に示すように、問題を電子軌道の内側と外側の部分に対応する 2 つの寄与に分割する。特に、外側の軌道（真空領域 II の電子）は、

$$\mathbf{E}^{\text{ext}, \text{II}}(\mathbf{r}, \omega) = e \left(\nabla - \frac{ik\mathbf{v}}{c} \right) \sum_L j_l(kr) Y_L(\Omega_{\mathbf{r}}) \phi_L^{\text{II}} \quad (2.0.2)$$

ただし、

$$\begin{aligned}\phi_L^{\text{II}} &= 4\pi k \left[\int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \sum_L h_l^{(+)}(kr_t) Y_L^*(\Omega_{\hat{\mathbf{r}}_t}) - \int_{-z_0/v}^{z_0/v} dt \exp(i\omega t) \sum_L h_l^{(+)}(kr_t) Y_L^*(\Omega_{\hat{\mathbf{r}}_t}) \right] \\ &= 4\pi k \left[\frac{A_L^+}{\omega} K_m \left(\frac{\omega R_0}{v\gamma} \right) \exp(-im\varphi_0) - \int_{-z_0/v}^{z_0/v} dt \exp(i\omega t) \sum_L h_l^{(+)}(kr_t) Y_L^*(\Omega_{\hat{\mathbf{r}}_t}) \right],\end{aligned}$$

によって与えられる球の表面の外側と近くに外部磁場を生成する。

ここで、 $z_0 = \sqrt{a^2 - R_0^2}$ は、電子が球の表面を横切る点であり、二行目の式には、

$$A_L^+ = i^{l+m} (2m-1)!! \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{\pi(l+m)!}} \frac{(c/v)^{m+1}}{\gamma^m} C_{l-m}^{m+1/2} \left[\frac{c}{v} \right]$$

と定義される係数 A_L^+ を含む、1つ目の積分の解析解が示される。^[46, 115] このとき、 $m \geq 0$ であり、 $A_{l,-m}^+ = (-1)^m A_{l,m}^+$ を満たす。

ここで、 $C_\nu^\mu[x]$ は、Gegenbauer 多項式で^[97, 116]、 $\gamma = 1/\sqrt{1-v^2/c^2}$ であり、 φ_0 は $\mathbf{R}_0$ の方位角である。Equation (2.0.2) を用いると、球の表面の外側と近くの場合は

$$\mathbf{E}^{\text{ext,II}}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{L}\psi^{\text{M,ext,II}} - \frac{i}{k} \nabla \times \mathbf{L}\psi^{\text{E,ext,II}}, \quad (2.0.3)$$

として多極分解を記述できる。^[46, 117] このとき、角運動量演算子 $\mathbf{L}$ は $\mathbf{L} = -i\mathbf{r} \times \nabla$ 、スカラー関数 $\psi^{\nu, \text{ext,II}}$ は

$$\psi^{\nu, \text{ext,II}} = \sum_L i^l j_l(kr) Y_L(\Omega_{\mathbf{r}}) \psi_L^{\nu, \text{ext,II}}$$

と定義される。このとき、展開係数 $\psi_L^{\nu, \text{ext,II}}$ は、 $\psi^{\text{M}} = (1/L^2) \mathbf{L} \cdot \mathbf{E}$ and $\psi^{\text{E}} = (i/kL^2) (\mathbf{L} \times \nabla) \cdot \mathbf{E}$ の関係から決定される。Eq. (2.0.2) をこれら表現に代入し、各 L 項で2上演算子 L^2 を $l(l+1)$ で代入し、

先行研究^[46] と同じ手法を用いて球面ベッセル関数とハンケル関数の再帰を用いて、以下に示す結果を得た。

$$\psi_L^{\text{M,ext,II}} = -\exp(-im\varphi_0) \frac{4\pi i^{1-l} m e k}{l(l+1)c} \left[\frac{v}{c} A_L^+ K_m \left(\frac{\omega R_0}{v\gamma} \right) - k \int_{-z_0}^{z_0} dz \exp(i\omega z/v) h_l^{(+)}(kr) Y_L(\theta, 0) \right], \quad (2.0.4a)$$

$$\begin{aligned}\psi_L^{\text{E,ext,II}} &= -\exp(-im\varphi_0) \frac{2\pi i^{1-l} e k}{l(l+1)c} \left\{ \frac{1}{\gamma} B_L K_m \left(\frac{\omega R_0}{v\gamma} \right) \right. \\ &\quad - \frac{1}{R_0} \int_{-z_0}^{z_0} dz \exp(i\omega z/v) \left[C_L^-(R_0 \partial_{R_0} + 1 - m) h_l^{(+)}(kr) Y_{l,m-1}(\theta, 0) \right. \\ &\quad \left. \left. - C_L^+(R_0 \partial_{R_0} + 1 + m) h_l^{(+)}(kr) Y_{l,m+1}(\theta, 0) \right] \right\},\end{aligned} \quad (2.0.4b)$$

ただし、

$$C_L^\pm = \sqrt{(l \pm m + 1)(l \mp m)}, \quad (2.0.5)$$

$$B_L = C_L^+ A_{l,m+1}^+ - C_L^- A_{l,m-1}^+, \quad (2.0.6)$$

である。このとき、 $r = \sqrt{R_0^2 + z^2}$, and $\theta = \cos^{-1}(z/r)$ 。

球による散乱時に生成される誘導場は、式 (2.0.3) の $\psi^{\nu, \text{ext}, \text{II}}$ を

$$\psi^{\nu, \text{ind}, \text{II}} = \sum_L i^l h_l^{(+)}(kr) Y_L(\Omega_{\mathbf{r}}) \psi_L^{\nu, \text{ind}, \text{II}}, \quad (2.0.7)$$

で置き換えることで同じ分解が可能である。^[46] ただし、

$$\psi_L^{\nu, \text{ind}, \text{II}} = t_l^\nu \psi_L^{\nu, \text{ext}, \text{II}}$$

このとき、

$$t_l^{\text{M}} = \frac{-\rho_1 j_l(\rho_0) j_l'(\rho_1) + \rho_0 j_l(\rho_1) j_l'(\rho_0)}{\rho_1 h_l^{(+)}(\rho_0) j_l'(\rho_1) - \rho_0 j_l(\rho_1) [h_l^{(+)}(\rho_0)]'}, \quad (2.0.8a)$$

$$t_l^{\text{E}} = \frac{-j_l(\rho_0) [j_l(\rho_1) + \rho_1 j_l'(\rho_1)] + \epsilon j_l(\rho_1) [j_l(\rho_0) + \rho_0 j_l'(\rho_0)]}{h_l^{(+)}(\rho_0) [j_l(\rho_1) + \rho_1 j_l'(\rho_1)] - \epsilon j_l(\rho_1) \{h_l^{(+)}(\rho_0) + \rho_0 [h_l^{(+)}(\rho_0)]'\}} \quad (2.0.8b)$$

は Mie 散乱係数で $\rho_0 = ka$, $\rho_1 = ka\sqrt{\epsilon}$ である。また、プライム記号は、それぞれ示された ρ_0 または ρ_1 による微分を示す。ここでは、正の実数部を生成するために平方根が取られる。

誘導された場は、軌道の内側部分から追加の寄与を受ける（図 B.0.1 を参照）。Eq. (2.0.1) から、球の表面の内側と近くの対応する外部フィールドは、

$$\mathbf{E}^{\text{ext}, \text{I}}(\mathbf{r}, \omega) = e \left(\frac{1}{\epsilon} \nabla - \frac{i k \mathbf{v}}{c} \right) \sum_L h_l^{(+)}(k'r) Y_L(\Omega_{\hat{\mathbf{r}}}) \phi_L^{\text{I}}$$

with

$$\phi_L^{\text{I}} = 4\pi k' \int_{-z_0/v}^{z_0/v} dt \exp(i\omega t) \sum_L j_l(k'r_t) Y_L^*(\Omega_{\hat{\mathbf{r}}_t}).$$

とかける。ここで、軌道のこの内側の部分に対して、外側の部分に対して上で行ったのと同様の多極子展開を実行し、

$\mathbf{E}^{\text{ext}, \text{I}}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{L} \psi^{\text{M}, \text{ext}, \text{I}} - (i/k) \nabla \times \mathbf{L} \psi^{\text{E}, \text{ext}, \text{I}}$ を解いた。このとき、スカラー関数 $\psi^{\nu, \text{ext}, \text{I}}$ は、

$$\psi^{\nu, \text{ext}, \text{I}} = \sum_L i^l h_l^{(+)}(k'r) Y_L(\Omega_{\mathbf{r}}) \psi_L^{\nu, \text{ext}, \text{I}}$$

で、展開係数は、

$$\psi_L^{M,\text{ext,I}} = -e^{-im\varphi_0} \frac{4\pi i^{1-l} m e k}{l(l+1)c} k' \int_{-z_0}^{z_0} dz \exp(i\omega z/v) j_l(k'r) Y_L(\theta, 0), \quad (2.0.9a)$$

$$\psi_L^{E,\text{ext,I}} = -\exp(-im\varphi_0) \frac{2\pi i^{1-l} e k}{l(l+1)c} \frac{1}{\sqrt{\epsilon} R_0} \int_{-z_0}^{z_0} dz \exp(i\omega z/v) \left[C_L^-(R_0 \partial_{R_0} + 1 - m) j_l(k'r) Y_{l,m-1}(\theta, 0) - C_L^+(R_0 \partial_{R_0} + 1 + m) j_l(k'r) Y_{l,m+1}(\theta, 0) \right]. \quad (2.0.9b)$$

と示される。この誘導された場は、係数 $\psi_L^{\nu,\text{ind,I}}$

$$\psi_L^{\nu,\text{ind,I}} = B_l^\nu \psi_L^{\nu,\text{ext,I}},$$

ただし、以下は Mie の透過係数

$$B_l^M = -\rho_1 \frac{h_l^{(+)}(\rho_1) j_l'(\rho_1) - j_l(\rho_1) [h_l^{(+)}(\rho_1)]'}{\rho_0 j_l(\rho_1) [h_l^{(+)}(\rho_0)]' - \rho_1 h_l^{(+)}(\rho_0) j_l'(\rho_1)}, \quad (2.0.10a)$$

$$B_l^E = -\epsilon \rho_1 \frac{h_l^{(+)}(\rho_1) j_l'(\rho_1) - j_l(\rho_1) [h_l^{(+)}(\rho_1)]'}{\epsilon j_l(\rho_1) \{h_l^{(+)}(\rho_0) + \rho_0 [h_l^{(+)}(\rho_0)]'\} - h_l^{(+)}(\rho_0) [j_l(\rho_1) + \rho_1 j_l'(\rho_1)]} \quad (2.0.10b)$$

を持つ式 (2.0.7) の波と同様の外向き波の形で球の内側から外側に伝達される。

球の外側で生成される誘導場への上記の寄与は、対応する Mie 係数で散乱または透過した後の軌道の外側と内側の部分での電子の直接場をさす。

ただし、図の中央の球には、中断された外側の電子の軌道によって生成される直接場に対応する第二の赤い矢印で示される追加の寄与がある。これは、無限の電子軌道とは異なり、遠方場のカソードルミネッセンス (CL) 発光への有限の寄与をもたらす。

この寄与は、無限軌道によって生成される場（伝播する遠方場を生成せず、電子に付随するエバネッセント場のみを生成する）から、上記で考慮された内部と同じ延長の有限電子軌道によって生成される場を引いたものの合計であるが、現在は真空中で評価されている。

結果として得られる遠方場への寄与は、式 (2.0.9) (*i.e.*, ソースの位置よりも大きい放射状ベクトルの位置で評価) の寄与と似ている。ただし、誘電率は真空値 $\epsilon = 1$ に設定されている。

これは、以下の示す、誘起される遠方場への追加の寄与につながる。

$$\psi_L^{M,\text{ind,II,direct}} = -\exp(-im\varphi_0) \frac{4\pi i^{1-l} m e k}{l(l+1)c} (-k) \int_{-z_0}^{z_0} dz \exp(i\omega z/v) j_l(kr) Y_L(\theta, 0), \quad (2.0.11a)$$

$$\psi_L^{E,\text{ind,II,direct}} = -\exp(-im\varphi_0) \frac{2\pi i^{1-l} e k}{l(l+1)c} \left(\frac{-1}{R_0} \right) \int_{-z_0}^{z_0} dz e^{i\omega z/v} \left[C_L^-(R_0 \partial_{R_0} + 1 - m) j_l(kr) Y_{l,m-1}(\theta, 0) - C_L^+(R_0 \partial_{R_0} + 1 + m) j_l(kr) Y_{l,m+1}(\theta, 0) \right] \quad (2.0.11b)$$

最後に、周波数および角度に依存する遠方場 CL の散乱振幅を次のように計算する。^[118]

$$\mathbf{f}_{\text{CL}}(\Omega, \omega) = \frac{1}{k} \sum_L \left[\vec{\zeta}_L(\Omega) \psi_L^{\text{M,ind}} + \hat{\mathbf{r}} \times \vec{\zeta}_L(\Omega) \psi_L^{\text{E,ind}} \right], \quad (2.0.12)$$

ただし、ベクトル球面調和関数を

$$\begin{aligned} \vec{\zeta}_L(\Omega) = \mathbf{L} Y_L(\Omega) &= \frac{1}{2} \left[C_L^- Y_{l,m-1}(\Omega) + C_L^+ Y_{l,m+1}(\Omega) \right] \hat{\mathbf{x}} \\ &+ \frac{i}{2} \left[C_L^- Y_{l,m-1}(\Omega) - C_L^+ Y_{l,m+1}(\Omega) \right] \hat{\mathbf{y}} + m Y_L(\Omega) \hat{\mathbf{z}}. \end{aligned} \quad (2.0.13)$$

と定義する。Eq. (2.0.12) の誘導場の多極子係数は、上記のすべての寄与の合計によって次のように与えられます。

$$\psi_L^{\nu,\text{ind}} = B_l^\nu \psi_L^{\nu,\text{ext,I}} + t_l^\nu \psi_L^{\nu,\text{ext,II}} + \psi_L^{\nu,\text{ind,II,direct}},$$

ここでの、さまざまな要素は Eqs. (2.0.4), (2.0.5), (2.0.6), (2.0.8), (2.0.9), (2.0.10), and (2.0.11) にて定義される。Equation (2.0.12) を使用すると、さまざまな多重極で発生する遠方界の振幅への寄与を直接計算できる。また、放射された光の偏光を取得することもできる。

そして、CL 光子放出確率は、遠方場のポインティングベクトルを光子エネルギー $\hbar\omega$ で割ることで得られる。^[46] これにより、次のようになります。

$$\Gamma_{\text{CL}}(\Omega, \omega) = \frac{1}{4\pi^2 \hbar k} |\mathbf{f}_{\text{CL}}(\Omega, \omega)|^2.$$

この量は、角度と周波数の積分 $\int d\Omega \int_0^\infty d\omega \Gamma_{\text{CL}}(\Omega, \omega)$ によって総光子放出確率が得られるように正規化される。

さらに、ベクトル球面調和関数の直交関係 $\int d\Omega \vec{\zeta}_L(\Omega) \cdot \vec{\zeta}_{L'}(\Omega) = \int d\Omega [\hat{\mathbf{r}} \times \vec{\zeta}_L(\Omega)] \cdot [\hat{\mathbf{r}} \times \vec{\zeta}_{L'}(\Omega)] = l(l+1)\delta_{L,L'}$ and $\int d\Omega \vec{\zeta}_L(\Omega) \cdot [\hat{\mathbf{r}} \times \vec{\zeta}_{L'}(\Omega)] = 0$ を使用して、角度積分された CL 光子放出確率を計算できる。

$$\Gamma_{\text{CL}}(\omega) = \int d\Omega \Gamma_{\text{CL}}(\Omega, \omega) = \frac{1}{4\pi^2 \hbar k^3} \sum_{L,\nu} l(l+1) \left| \psi_L^{\nu,\text{ind}} \right|^2,$$

このとき、合計は、電気 ($\nu = \text{E}$)、磁気 ($\nu = \text{M}$) モードの多極子 $L = (l, m)$ で実行される。

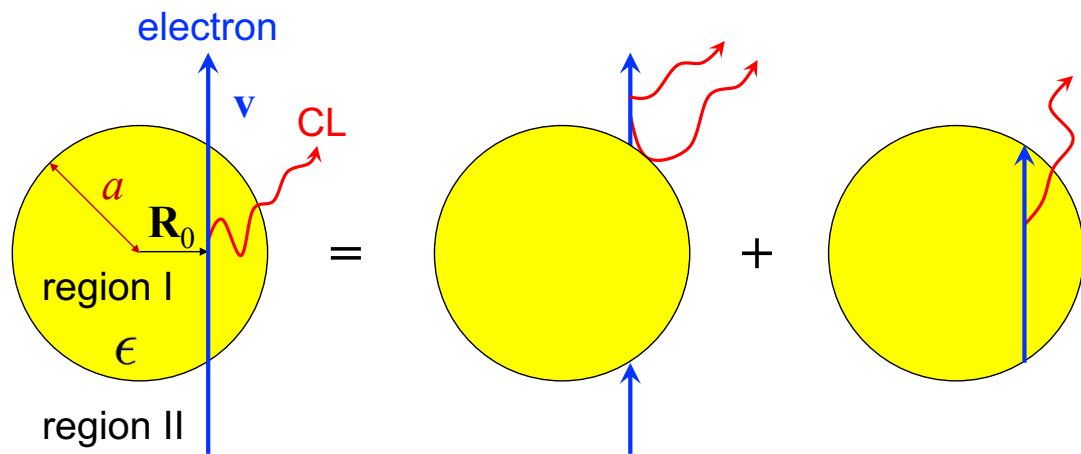


Figure B.0.1 均一な球を横切る電子による CL 発光の概略図。発光は、電子軌道の球体内側と外側の部分からの寄与に分解される。

付録 C

励起発光位置同時観測 (SEEM) 法の開発の詳細

C.1 SEEM 法の光学系セットアップの詳細

SEEM 法の光学系セットアップの写真を Figure C.1.1 に示す。4 次元 CL 法の偏光素子と角度選択マスクステージ間に、SEEM 測定用の光学系セットアップを挿入する。ハーフミラーからカメラまでの発光位置結像の光学系は、 x 軸、 y 軸、 z 軸方向の平行移動ステージ上に配置される。また、レンズからカメラまでの光学系の x 軸方向平行移動ステージがハーフミラー-レンズ間にある。レンズ-カメラ間に、角度選択マスクステージと後述の発光角度空間結像のためのレンズステージがある。光学系は、結像光軸がレンズ中心 (及び、発光角度空間結像用レンズの中心) を通るように調整される。

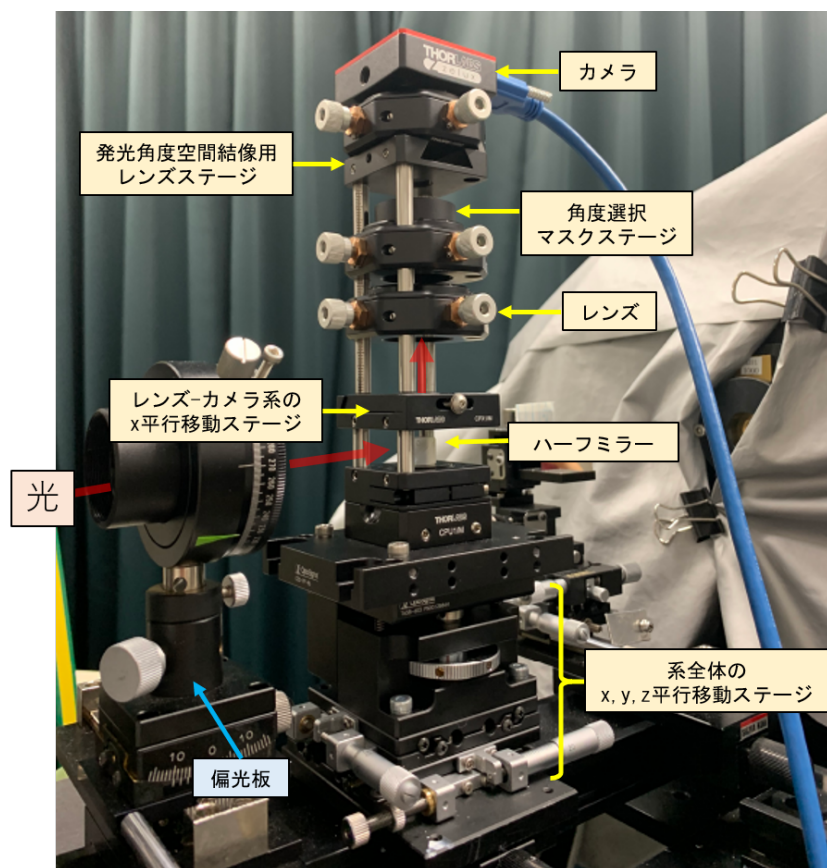


Figure C.1.1 SEEM 法セットアップの写真

以上のセットアップでは、発光角度空間結像用レンズの挿入の有無で、発光位置空間結像と発光角度空間結像の光学系を切り替えることができる。Figure C.1.2.(a) は発光位置空間結像の光学系、(b) 発光角度結像の光学系における光学パスの模式図である。発光角度結像時は、レンズ-カメラ間に発光角度空間結像用レンズを挿入する。発光角度空間に挿入した角度選択マスクの位置調整時に使用する。

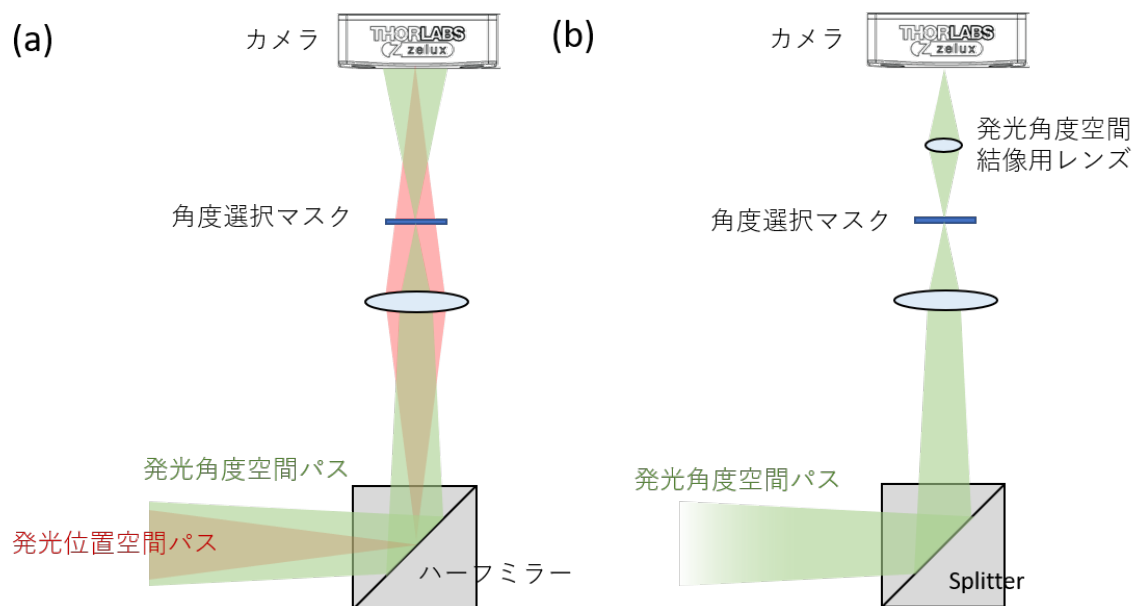


Figure C.1.2 発光位置空間結像と発光角度空間結像における光路図。(a) 発光位置空間結像、(b) 発光角度空間結像の光路図。

C.2 計測システムの詳細

電子線スキャン位置 (励起位置) と発光位置イメージを対応付けるために、電子線スキャンと発光位置イメージングの同期システムを構築した。Figure 6.3.2 に概念図を示した。

4次元 CL 法では、分光器の制御ソフトウェアからの分光器の露光時間に合わせてステップ変化するアナログ電圧信号により、STEM の電子線位置を制御することで、電子線スキャン (励起位置) と CCD イメージング (角度-エネルギー空間) の対応付けを行った。電圧値が X・Y 軸ともに 0V を示すとき、電子線位置は原点に一致する。電圧値の上下限は $\pm 4V$ であり、TEM 側の倍率に応じて、電圧値の増減値と電子線シフト距離は異なる。このアナログ電圧信号を分岐し DAQ デバイス (USB-6001, National Instruments/USA) を用いてデジタル信号に変換して読み取り (Figure C.2.3)、発光位置イメージングの撮影トリガーとして利用する。

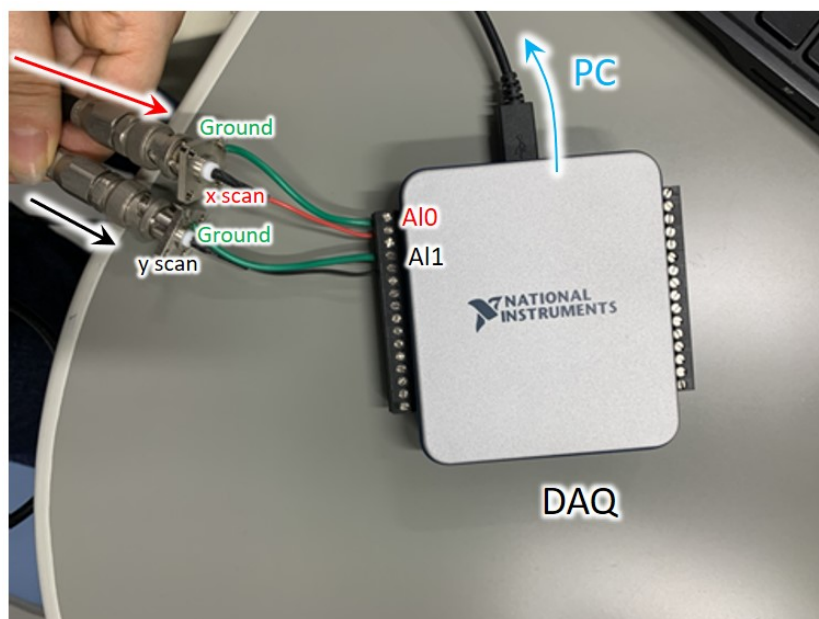


Figure C.2.3 DAQ デバイスとアナログ電圧信号用ケーブルの配線。分光器測定用 PC からの X・Y 方向シストの電圧信号用同軸ケーブルをそれぞれ分岐させ、DAQ デバイスに接続した。電圧値はアースからの電位差とした。

電子線スキャン時の電圧信号値は、分光器の露出時間間隔で階段状のステップ変化する。設定した電子線走査ステップ距離から算出した推定電圧値程度の変位量であること、ノイズと区別するために変位後の電圧値が十分安定していることを条件として、電子線走査のステップ変化を判別した。発光位置イメージングの露光時間は、イメージ撮影のリードアウト時間・ステップ変化の判別時間を考慮して、分光器の露光時間より短時間に設定される (Figure C.2.4)。

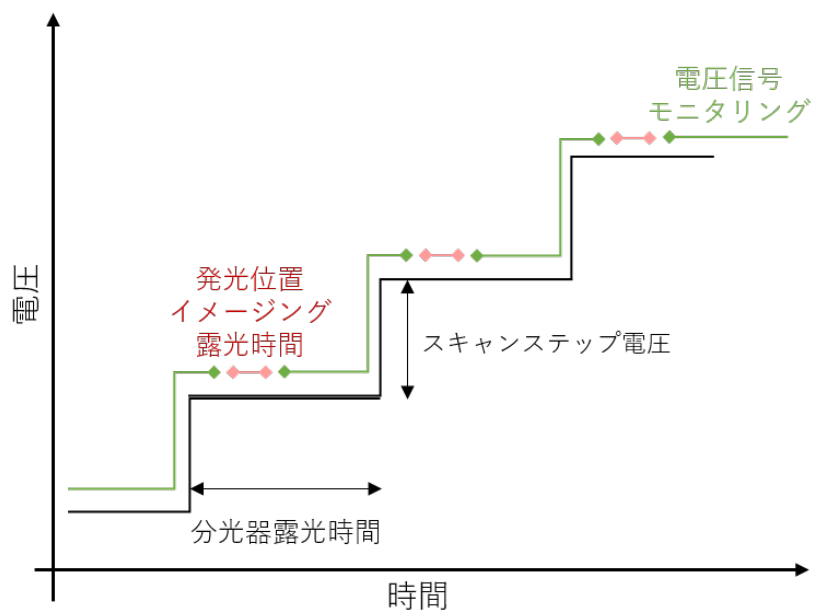


Figure C.2.4 アナログ電圧ステップと発光位置イメージング制御の概念図

C.3 作成した計測ソフトウェアと解析ソフトウェア UI

励起発光位置同時観測法の計測・解析ソフトウェアはそれぞれ Matlab を用いて作成を行った。Figure C.3.5 は SEEM 測定 of 計測ソフトウェア UI で、発光位置イメージングの撮影条件設定やバックグラウンドノイズ除去、電圧ステップをトリガーとしたイメージング等を実行する。Figure C.3.6 は SEEM 測定 of 解析ソフトウェア UI で、励起位置 2 次元・発光位置 2 次元の強度データからの、所望の励起位置・領域における発光位置イメージ抽出及び、所望の発光位置・領域における CL マップの抽出・描画を行う。また、各励起位置の発光位置イメージにおける重心位置計算を行う。

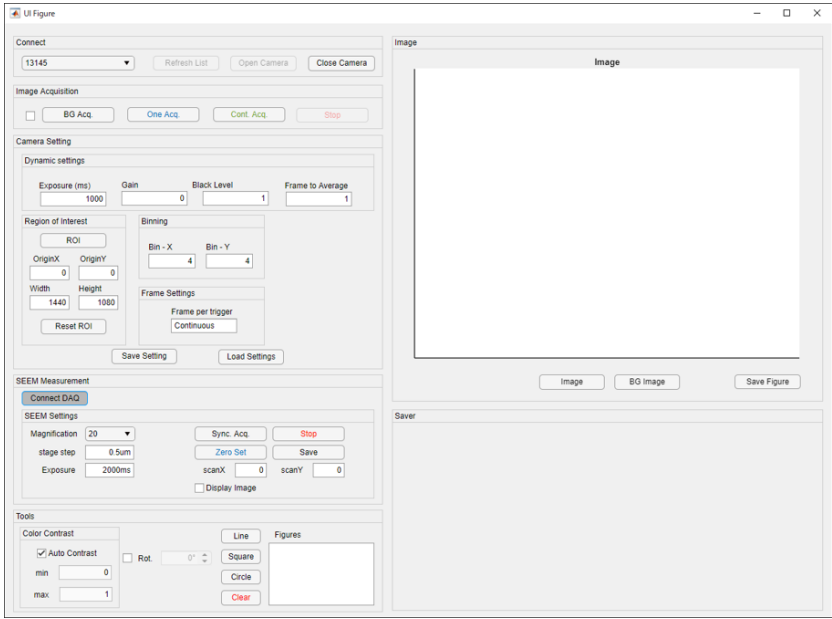


Figure C.3.5 Matlab を用いてコーディングした SEEM 測定ソフトウェアの UI

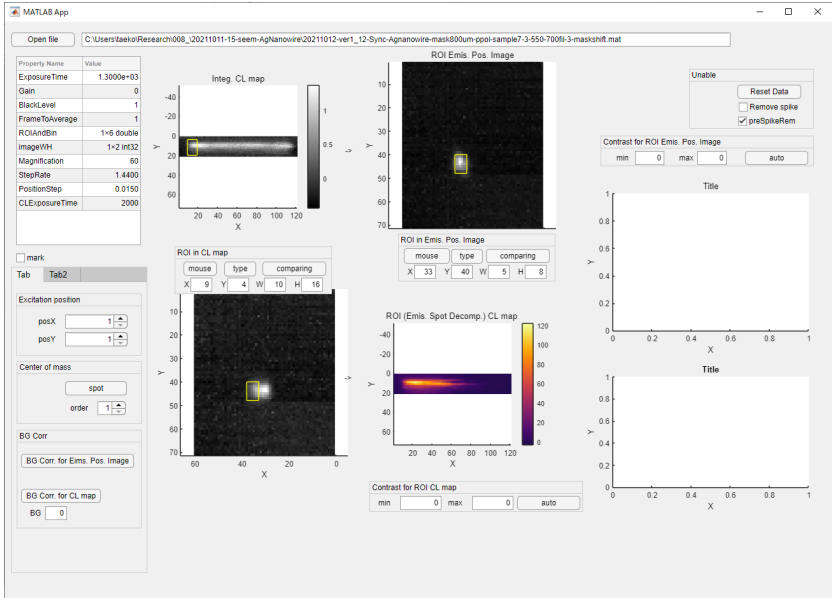


Figure C.3.6 Matlab を用いてコーディングした SEEM 解析ソフトウェアの UI

参考文献

- [1] G. Lozano, D. Louwers, S. Rodriguez, S. Murai, O. TA Jansen, M. A. Verschuuren, and J. G. Rivas. Plasmonics for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources. *Light: Science and Applications*, 2:e66, 2013.
- [2] I. S. Maksymov, I. Staude, A. E. Miroshnichenko, and Y. S. Kivshar. Optical yagi-uda nanoantennas. *Nanophotonics*, 1:1, 2012.
- [3] C Clavero. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. *Nature Photonics*, 8(2):95–103, 2014.
- [4] G Lozano, SRK Rodriguez, MA Verschuuren, and JG Rivas. Metallic nanostructures for efficient led lighting. *Light-Science and Applications*, 5:page e16080, 2016.
- [5] T. Fujita, K. Morimoto, H. Kiyama, G. Allison, M. Larsson, A. Ludwig, S. R. Valentin, A. D. Wieck, A. Oiwa, and S. Tarucha. Angular momentum transfer from photon polarization to an electron spin in a gate-defined quantum dot. *Nature Communications*, 10:6, 2019.
- [6] P. Asshoff, A. Merz, H. Kalt, and M. Hetterich. A spintronic source of circularly polarized single photons. *Applied Physics Letters*, 98:112106, 2011.
- [7] J Wang, JY Yang, IM Fazal, N Ahmed, Y Yan, H Huang, YX Ren, Y Yue, S Dolinar, M Tur, and AE Willner. Terabit free-space data transmission employing orbital angular momentum multiplexing. *Nature Photonics*, 6(7):488–496, 2012.
- [8] A. Nicolas, L. Veissier, L. Giner, E. Giacobino, D. Maxein, and J. Laurat. A quantum memory for orbital angular momentum photonic qubits. *Nature Photonics*, 8(3):234–238, 2014.
- [9] JX Li, S Kamin, GX Zheng, F Neubrech, S Zhang, and N Liu. Addressable metasurfaces for dynamic holography and optical information encryption. *Science Advances*, 4(6):eaar6768, 2018.
- [10] L. Jin, Z. G. Dong, S. T. Mei, Y. F. Yu, Z. Wei, Z. Y. Pan, S. D. Rezaei, X. P. Li, A. I. Kuznetsov, Y. S. Kivshar, J. K. W. Yang, and C. W. Qiu. Noninterleaved metasurface for (2(6)-1) spin- and wavelength-encoded holograms. *Nano Letters*, 18(12):8016–8024, 2018.

- [11] E. Betzig, J. K. Trautman, R. Wolfe, E. M. Gyorgy, and P. L. Finn. Near-field magneto-optics and high density data storage. *Appl. Phys. Lett.*, 61:142, 1992.
- [12] A. Hartschuh. Tip-enhanced near-field optical microscopy. *Angew. Chem.*, 47:8178–8191, 2008.
- [13] Y. Tsuchimoto, T. Yano, T. Hayashi, and M. Hara. Fano resonant all-dielectric core/shell nanoparticles with ultrahigh scattering directionality in the visible region. *Optics Express*, 24(13):14451–14462, 2016.
- [14] Q. Sun, K. Ueno, H. Yu, A. Kubo, Y. Matsuo, and H. Misawa. Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy. *Light: Science and Applications*, 2:e118, 2013.
- [15] C. Colliex, M. Kociak, and O. Stéphan. Electron energy loss spectroscopy imaging of surface plasmons at the nanometer scale. *Ultramicroscopy*, 162:A1–A24, 2016.
- [16] T. Suzuki and N. Yamamoto. Cathodoluminescent spectroscopic imaging of surface plasmon polaritons in a 1-dimensional plasmonic crystal. *Optics Express*, 17(26):23664–23671, 2009.
- [17] K. Takeuchi and N. Yamamoto. Visualization of surface plasmon polariton waves in two-dimensional plasmonic crystal by cathodoluminescence. *Optics Express*, 19(13):12365–12374, 2011.
- [18] R. Sapienza, T. Coenen, J. Renger, M. Kuttge, N. F. van Hulst, and A. Polman. Deep-subwavelength imaging of the modal dispersion of light. *Nat. Mater.*, 11(9):781–787, 2012.
- [19] X. Ma, M. Grüßer, and R. Schuster. Angular dependence of cathodoluminescence of linear and circular au gratings: Imaging the coupling angles between surface plasmon polaritons and light. *J. Phys. Chem. C*, 118(40):23247–23255, 2014.
- [20] N. Yamamoto, S. Ohtani, and F. J. Garcia de Abajo. Gap and mie plasmons in individual silver nanospheres near a silver surface. *Nano Lett.*, 11(1):91–95, 2011.
- [21] H. Acar, T. Coenen, and L. K. Polman, A. and Kuipers. Dispersive ground plane core-shell type optical monopole antennas fabricated with electron beam induced deposition. *ACS Nano*, 6(9):8226–8232, 2012.
- [22] T. Coenen and A. Polman. Optical properties of single plasmonic holes probed with local electron beam excitation. *ACS Nano*, 8(7):7350–7358, 2014.
- [23] T Coenen, FB Arango, AF Koenderink, and A Polman. Directional emission from a single plasmonic scatterer. *Nature Communications*, 5:3250, 2014.
- [24] T. Coenen, J. van de Groep, and A. Polman. Resonant modes of single silicon nanocavities excited by electron irradiation. *ACS Nano*, 7(2):1689–1698, 2013.
- [25] Zac Thollar, Carl Wadell, Taeko Matsukata, Naoki Yamamoto, and Takumi Sanomiya. Three-dimensional multipole rotation in spherical silver nanoparticles ob-

- served by cathodoluminescence. *ACS Photonics*, 5(7):2555–2560, 2018.
- [26] T. Matsukata, C. Wadell, N. Matthaiakakis, N. Yamamoto, and T. Sannomiya. Selected mode mixing and interference visualized within a single optical nanoantenna. *ACS Photonics*, 5(12):4986–4992, 2018.
 - [27] T Matsukata, N Matthaiakakis, T Yano, M Hada, T Tanaka, N Yamamoto, and T Sannomiya. Selection and visualization of degenerate magnetic and electric multipoles up to radial higher orders by cathodoluminescence. *ACS Photonics*, 6(9):2320–2326, 2019.
 - [28] A. Mohtashami, T. Coenen, A. Antoncetti, A. Polman, and A. F. Koenderink. Nanoscale excitation mapping of plasmonic patch antennas. *ACS Photon.*, 1(11):1134–1143, 2014.
 - [29] D. T. Schoen, T. Coenen, F. J. Garcia de Abajo, M. L. Brongersma, and A. Polman. The planar parabolic optical antenna. *Nano Lett.*, 13(1):188–193, 2013.
 - [30] T. Coenen, E. J. R. Vesseur, A. Polman, and A. F. Koenderink. Directional emission from plasmonic yagi-uda antennas probed by angle-resolved cathodoluminescence spectroscopy. *Nano Lett.*, 11(9):3779–3784, 2011.
 - [31] B. J. M. Brenny, T. Coenen, and A. Polman. Quantifying coherent and incoherent cathodoluminescence in semiconductors and metals. *Journal of Applied Physics*, 115:244307, 2014.
 - [32] T. Coenen, E. J. R. Vesseur, and A. Polman. Angle-resolved cathodoluminescence spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 99:143103, 2011.
 - [33] D. H. Rich, Y. Tang, A. Konkar, P. Chen, and A. Madhukar. Polarized cathodoluminescence study of selectively grown self-assembled inas/gaas quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 84:6337, 1998.
 - [34] N. Yamamoto, S. Bhunia, and Y. Watanabe. Polarized cathodoluminescence study of inp nanowires by transmission electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 88:153106, 2006.
 - [35] J. B. Lassiter, H. Sobhani, M. W. Knight, W. S. Mielczarek, P. Nordlander, and N. J. Halas. Hot electron generation and cathodoluminescence nanoscopy of chiral split ring resonators. *Nano Lett.*, 16(8):1058–1062, (2012).
 - [36] E. J. R. Vesseur and A. Polman. Plasmonic whispering gallery cavities as optical nanoantennas. *Nano Lett.*, 11(12):5524–5530, 2011.
 - [37] B. J. M. Brenny, D. van Dam, C. I. Osorio, J. G. Rivas, and A. Polman. Azimuthally polarized cathodoluminescence from inp nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 107:201110, 2015.
 - [38] B. J. M. Brenny, D. R. Abujetas, D. van Dam, J. A. Sanchez-Gil, J. G. Rivas, and A. Polman. Directional emission from leaky and guided modes in gaas nanowires measured by cathodoluminescence. *ACS Photon.*, 3(4):677–684, 2016.

- [39] N. M. Haegel. Integrating electron and near-field optics: dual vision for the nanoworld. *Nanophotonics*, 3(1-2):75–89, 2014.
- [40] N. M. Haegel, T. J. Mills, M. Talmadge, C. Scandrett, C. L. Frenzen, H. Yoon, C. M. Fetzer, and R. R. King. Direct imaging of anisotropic minority carrier diffusion in ordered gainp. *J. Appl. Phys.*, 105:023711, 2009.
- [41] C. P. Baird, L. and Ong, R. A. Cole, N. M. Haegel, A. A. Talin, Q. Li, and G. T. Wang. Transport imaging for contact-free measurements of minority carrier diffusion in gan, gan/algan, and gan/ingan core-shell nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 98:132104, 2011.
- [42] 岡本隆之 and 梶川浩太郎. プラズモニクス-基礎と応用-. 講談社, 2010.
- [43] K. E. Oughstun and N. A. Cartwright. On the lorentz-lorenz formula and the lorentz model of dielectric dispersion. *Optics express*, 11(13):1541–1546, 2003.
- [44] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908.
- [45] S. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [46] F. J. García de Abajo. Relativistic energy loss and induced photon emission in the interaction of a dielectric sphere with an external electron beam. *Physical Review B*, 59(4):3095–3107, 1999.
- [47] F. P. Schmidt, A. Losquin, F. Hofer, A. Hohenau, J. R. Krenn, and M. Kociak. How dark are radial breathing modes in plasmonic nanodisks? *ACS Photonics*, 5(3):861–866, 2018.
- [48] F. J. García de Abajo. Optical excitations in electron microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 82(1):209–275, 2010.
- [49] C. Hafner. Boundary methods for optical nano structures. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 244(10):3435–3447, 2007.
- [50] T. Aratzis. *Cathode Rays*. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [51] I. Frank and I. Tamm. Coherent visible radiation from fast electrons passing through matter. *CR Acad. Sci. USSR*, 14:109, 1937.
- [52] V. L. Ginzburg. Radiation by uniformly moving sources (vavilov-cherenkov effect, transition radiation, and other phenomena). *Phys. Usp.*, 39:973, 1996.
- [53] A. Potylitsyn. Transition radiation and diffraction radiation. similarities and differences. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 145:169, 1998.
- [54] S. J. Smith and E. Purcell. Visible light from localized surface charges moving across a grating. *Phys. Rev.*, 92:1069, 1953.
- [55] I. Frank and V. Ginzburg. Radiation of a uniform moving electron due to its transition from one medium into another. *J. Phys.(USSR)*, 9:353, 1945.
- [56] P. Goldsmith and J. Jelley. Optical transition radiation from protons entering metal

- surfaces. *Philos. Mag.*, 4:836, 1959.
- [57] M. Kuttge, E. J. R. Vesseur, A. F. Koenderink, H. J. Lezec, H. A. Atwater, F. J. García de Abajo, and A. Polman. Local density of states, spectrum, and far-field interference of surface plasmon polaritons probed by cathodoluminescence. *Phys. Rev. B*, 79:113405, 2009.
 - [58] E. J. R. Vesseur, F. J. Garcia de Abajo, and A. Polman. Modal decomposition of surfaceplasmon whispering gallery resonators. *Nano Lett.*, 9:3147, 2009.
 - [59] T. Coenen, J. van de Groep, and A. Polman. Resonant modes of single silicon nanocavities excited by electron irradiation. *ACS Nano*, 7:1689, 2013.
 - [60] T. Coenen, F. Bernal Arango, A. F. Koenderink, and A. Polman. Directional emission from a single plasmonic scatterer. *Nat. Commun.*, 5:3250, 2014.
 - [61] N Yamamoto. Development of high-resolution cathodoluminescence system for stem and application to plasmonic nanostructures. *Microscopy*, 65(4):282–295, 2016.
 - [62] T Sannomiya, H Saito, J Junesch, and N Yamamoto. Coupling of plasmonic nanopore pairs: facing dipoles attract each other. *Light-Science and Applications*, 5:e16146, 2016.
 - [63] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny. Optical antennas. *Advances in Optics and Photonics*, 1(3):438–483, 2009.
 - [64] A. E. Krasnok, A. E. Miroshnichenko, P. A. Belov, and Y. S. Kivshar. All-dielectric optical nanoantennas. *Optics Express*, 20(18):20599–20604, 2012.
 - [65] J. van de Groep, T. Coenen, S. A. Mann, and A. Polman. Direct imaging of hybridized eigenmodes in coupled silicon nanoparticles. *Optica*, 3(1):93–99, 2016.
 - [66] M. Kerker, D. S. Wang, and C. L. Giles. Electromagnetic scattering by magnetic spheres. *Journal of the Optical Society of America*, 73(6):765–767, 1983.
 - [67] S. Person, M. Jain, Z. Lapin, J. J. Saenz, G. Wicks, and L. Novotny. Demonstration of zero optical backscattering from single nanoparticles. *Nano Letters*, 13(4):1806–1809, 2013.
 - [68] W. Liu and Y. S. Kivshar. Generalized kerker effects in nanophotonics and meta-optics invited. *Optics Express*, 26(10):13085–13105, 2018.
 - [69] A. E. Miroshnichenko, A. B. Evlyukhin, Y. F. Yu, R. M. Bakker, A. Chipouline, A. I. Kuznetsov, B. Luk’yanchuk, B. N. Chichkov, and Y. S. Kivshar. Nonradiating anapole modes in dielectric nanoparticles. *Nature Communications*, 6:8, 2015.
 - [70] M. Kociak and O. Stephan. Mapping plasmons at the nanometer scale in an electron microscope. *Chem. Soc. Rev.*, 43:3865–3883, 2014.
 - [71] Y. J. Lee, N. B. Schade, L. Sun, J. A. Fan, D. R. Bae, M. M. Mariscal, G. Lee, F. Capasso, S. Sacanna, V. N. Manoharan, and G. R. Yi. UltrasMOOTH, highly spherical monocrystalline gold particles for precision plasmonics. *ACS Nano*, 7:11064–11070,

2013.

- [72] U Hohenester and A Trugler. Mnpbem - a matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications*, 183(2):370–381, 2012.
- [73] C. Schinke, P. C. Peest, J. Schmidt, R. Brendel, K. Bothe, M. R. Vogt, I. Kroger, S. Winter, A. Schirmacher, S. Lim, H. T. Nguyen, and D. MacDonald. Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon. *Aip Advances*, 5(6):22, 2015.
- [74] T. Coenen, J. van de Groep, and A. Polman. Resonant modes of single silicon nanocavities excited by electron irradiation. *ACS Nano*, 7(2):1689–1698, 2013.
- [75] Y. Y. Tanaka and T. Shimura. Tridirectional polarization routing of light by a single triangular plasmonic nanoparticle. *Nano Letters*, 17(5):3165–3170, 2017.
- [76] H. Wynberg, E. W. Meijer, J. C. Hummelen, Hpjm Dekkers, P. H. Schippers, and A. D. Carlson. Circular polarization observed in bioluminescence. *Nature*, 286(5773):641–642, 1980.
- [77] Y. L. Gagnon, R. M. Templin, M. J. How, and N. J. Marshall. Circularly polarized light as a communication signal in mantis shrimps. *Current Biology*, 25(23):3074–3078, 2015.
- [78] J. Garcia-Guirado, M. Svedendahl, J. Puigdollers, and R. Quidant. Enantiomer-selective molecular sensing using racemic nanoplasmonic arrays. *Nano Letters*, 18(10):6279–6285, 2018.
- [79] K. Q. Le, S. Hashiyada, M. Kondo, and H. Okamoto. Circularly polarized photoluminescence from achiral dye molecules induced by plasmonic two-dimensional chiral nanostructures. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(43):24924–24932, 2018.
- [80] Y. H. Kan, S. K. H. Andersen, F. Ding, S. Kumar, C. Y. Zhao, and S. I. Bozhevolnyi. Metasurface-enabled generation of circularly polarized single photons. *Advanced Materials*, 32(16):1907832, 2020.
- [81] Justyna K. Gansel, Michael Thiel, Michael S. Rill, Manuel Decker, Klaus Bade, Volker Saile, Georg von Freymann, Stefan Linden, and Martin Wegener. Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer. *Science*, 325(5947):1513–1515, 2009.
- [82] Mario Hentschel, Martin Schaeferling, Bernd Metzger, and Harald Giessen. Plasmonic diastereomers: Adding up chiral centers. *Nano Letters*, 13(2):600–606, 2013.
- [83] Na Liu, Hui Liu, Shining Zhu, and Harald Giessen. Stereometamaterials. *Nature Photonics*, 3(3):157–162, 2009.
- [84] M. Decker, M. Ruther, C. E. Kriegler, J. Zhou, C. M. Soukoulis, S. Linden, and M. Wegener. Strong optical activity from twisted-cross photonic metamaterials. *Opt. Lett.*, 34:2501–2503, 2009.
- [85] Banafsheh Abasahl, Shourya Dutta-Gupta, Christian Santschi, and Olivier J. F. Mar-

- tin. Coupling strength can control the polarization twist of a plasmonic antenna. *Nano Letters*, 13(9):4575–4579, 2013.
- [86] E. Plum, X. X. Liu, V. A. Fedotov, Y. Chen, D. P. Tsai, and N. I. Zheludev. Meta-materials: Optical activity without chirality. *Physical Review Letters*, 102:113902, 2009.
- [87] Ivana Sersic, Marie Anne van de Haar, Felipe Bernal Arango, and A. Femius Koenderink. Ubiquity of optical activity in planar metamaterial scatterers. *Physical Review Letters*, 108:223903, 2012.
- [88] A. Vazquez-Guardado and D. Chanda. Superchiral light generation on degenerate achiral surfaces. *Physical Review Letters*, 120:137601, 2018.
- [89] A. Espinosa-Soria, E. Pinilla-Cienfuegos, F. J. Diaz-Fernandez, A. Griol, J. Marti, and A. Martinez. Coherent control of a plasmonic nanoantenna integrated on a silicon chip. *ACS Photonics*, 5(7):2712–2717, 2018.
- [90] N. Yamamoto, K. Araya, and F. J. Garcia de Abajo. Photon emission from silver particles induced by a high-energy electron beam. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 64:205419, 2001.
- [91] S. Meuret, L. H. G. Tizei, T. Cazimajou, R. Bourrellier, H. C. Chang, F. Treussart, and M. Kociak. Photon bunching in cathodoluminescence. *Phys. Rev. Lett.*, 114:197401, 2015.
- [92] S. Y. Peng, N. J. Schilder, X. Ni, J. van de Groep, M. L. Brongersma, A. Alu, A. B. Khanikaev, H. A. Atwater, and A. Polman. Probing the band structure of topological silicon photonic lattices in the visible spectrum. *Physical Review Letters*, 122(11):117401, 2019.
- [93] A. Polman, M. Kociak, and F. J. G. de Abajo. Electron-beam spectroscopy for nanophotonics. *Nature Materials*, 18(11):1158–1171, 2019.
- [94] Yurui Fang, Ruggero Verre, Lei Shao, Peter Nordlander, and Mikael Kall. Hot electron generation and cathodoluminescence nanoscopy of chiral split ring resonators. *Nano Letters*, 16(8):5183–5190, 2016.
- [95] T. Sannomiya, A. Konecna, T. Matsukata, Z. Thollar, T. Okamoto, F. J. Garcia de Abajo, and N. Yamamoto. Cathodoluminescence phase extraction of the coupling between nanoparticles and surface plasmon polaritons. *Nano Letters*, 20(1):592–598, 2020.
- [96] A. Losquin and M. Kociak. Link between cathodoluminescence and electron energy loss spectroscopy and the radiative and full electromagnetic local density of states. *Acs Photonics*, 2(11):1619–1627, 2015.
- [97] A. Winther and K. Alder. Relativistic coulomb excitation. *Nuclear Physics A*, 319(3):518–532, 1979.

- [98] U. W. Hochstrasser. Orthogonal polynomials. In M. Abramowitz and A. I. Stegun, editors, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, pages 771–792. Dover, New York, 1972.
- [99] D. E. Aspnes and A. A. Studna. Dielectric functions and optical-parameters of si, ge, gap, gaas, gasb, inp, inas, and insb from 1.5 to 6.0 ev. *Physical Review B*, 27(2):985–1009, 1983.
- [100] F. B. Nasr, A. Matoussi, S. Guermazi, and Z. Fakhfakh. Cathodoluminescence investigations of gaas thin layers. *Physics Procedia*, 2:827–833, 2009.
- [101] T. Coenen and N. M. Haegel. Cathodoluminescence for the 21st century: Learning more from light. *Appl. Phys. Rev.*, 4:031103, 2017.
- [102] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, and H. F. Hess. Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution. *Science*, 313:1642, 2006.
- [103] J. Junesch and T. Sannomiya. Ultrathin suspended nanopores with surface plasmon resonance fabricated by combined colloidal lithography and film transfer. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(9):6322–6331, 2014.
- [104] H. Wei, D. Pan, S. Zhang, Z. Li, Q. Li, N. Liu, W. Wang, and H. Xu. Plasmon waveguiding in nanowires. *Chem. Rev.*, 118:2882–2926, 2018.
- [105] C. A. Pfeiffer, E. N. Economou, and K. L. Ngai. Surface polaritons in a circularly cylindrical interface: Surface plasmons. *Phys. Rev. B*, 10:3038–3050, 1974.
- [106] N. J. Schilder, H. Agrawal, E. C. Garnett, and A. Polman. Phase-resolved surface plasmon scattering probed by cathodoluminescence holography. *ACS Photonics*, 7:1476–1482, 2020.
- [107] W. Wang, W. Zhoua, T. Fuc, F. Wua, N. Zhanga, Q. Lid, Z. Xua, and W. Liu. Reduced propagation loss of surface plasmon polaritons on ag nanowiregraphene hybrid. *Nano Energy*, 48:197–201, 2018.
- [108] R. Kullock, M. Ochs, P. Grimm, M. Emmerling, and B. Hecht. Electrically-driven yagi-uda antennas for light. *Nature Communications*, 11, 2020.
- [109] R. Kullock, M. Ochs, P. Grimm, M. Emmerling, and B. Hecht. Electrically-driven yagi-uda antennas for light. *Nature Communications*, 11, 2020.
- [110] S. Groblacher, T. Jennewein, A. Vaziri, G. Weihs, and A. Zeilinger. Experimental quantum cryptography with qutrits. *New Journal of Physics*, 8, 2006.
- [111] A. Gustafsson. Local probe techniques for luminescence studies of low-dimensional semiconductor structures. *Journal of Applied Physics*, 84, 1998.
- [112] A. Gustafsson. From quantum-well wires to nanowires as studied by cathodoluminescence imaging and spectroscopy. *Scanning*, 30:317–323, 2008.
- [113] M. Hocker, P. Maier, L. Jerg, I. Tischer, G. Neusser, C. Kranz, M. Pristovsek, C. J.

- Humphreys, R. A. R. Leute, D. Heinz, O. Rettig, F. Scholz, and K. Thonke. Determination of axial and lateral exciton diffusion length in gan by electron energy dependent cathodoluminescence. *J. Appl. Phys.*, 120, 2016.
- [114] Y. Nagamune, H. Watabe, F. Sogawa, and Y. Arakawa. One-dimensional exciton diffusion in gaas quantum wires. *Appl. Phys. Lett.*, 67, 1995.
- [115] F. J. García de Abajo. Smith-purcell radiation emission in aligned nanoparticles. *Phys. Rev. E*, 61:5743–5752, 2000.
- [116] M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*, pages 771–792. Dover, New York, 1972.
- [117] F. E. Low. *Classical Field Theory: Electromagnetism and Gravitation*, pages 134–244. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [118] F. J. García de Abajo. Multiple scattering of radiation in clusters of dielectrics. *Phys. Rev. B*, 60:6086–6102, 1999.

研究業績

発表論文

本研究の原著論文

1. T. Matsukata, T. Sannomiya, “Simultaneous excitation and emission mapping by cathodoluminescence” 投稿準備中
2. T. Matsukata, F. J. García de Abajo, T. Sannomiya, “Chiral Light Emission from a Sphere Revealed by Nanoscale Relative-Phase Mapping”, *ACS Nano*, **15** (2), 2219-2228 (2021). News Release, AAAS News, Highlighted in ACS Nano Perspective
3. T. Matsukata, N. Matthaiakakis, T. Yano, M. Hada, T. Tanaka, N. Yamamoto, T. Sannomiya, “Selection and visualization of degenerate magnetic and electric multipoles up to radial higher orders by cathodoluminescence”, *ACS Photonics*, **6** (9), 2320-2326 (2019).

関連論文

1. H. Saito, D. Yoshimoto, Y. Moritake, T. Matsukata, N. Yamamoto, T. Sannomiya, “Valley-Polarized Plasmonic Edge Mode Visualized in the Near-Infrared Spectral Range”, *Nano Letters*, **21** (15), 6556-6562 (2021). News Release
2. T. Tange, T. Matsukata, T. Sannomiya, “Mechanism of trench defect formation in InGaN/GaN single quantum well grown on single-crystal GaN substrate”, *Applied Physics Express*, **13**, 062004 (2020).
3. T. Sannomiya, A. Konečná, T. Matsukata, Z. Thollar, T. Okamoto, F. J. García de Abajo, N. Yamamoto. “Cathodoluminescence Phase Extraction of the Coupling between Nanoparticles and Surface Plasmon Polaritons”, *Nano Letters*, **20** (1), 592-598 (2020).
4. 三宮 工, 松方 妙子, ソーラ ザック, 山本 直紀, “STEM カソードルミネセンスによる光学多極子の可視化”, *顕微鏡*, **55** (2), 94-97 (2020)
5. T. Matsukata, C. Wadell, N. Matthaiakakis, N. Yamamoto, T. Sannomiya, “Selected Mode Mixing and Interference Visualized within a Single Optical Nanoantenna”,

ACS Photonics, **5** (12), 4986-4992 (2018).

6. Z.Thollar, C.Wadell, T.Matsukata, N.Yamamoto, T.Sannomiya, “Three-Dimensional Multipole Rotation in Spherical Silver Nanoparticle Observed by Cathodoluminescence” , *ACS Photonics*, **5** (7), 2555-2560 (2018).

国際会議発表

口頭発表

1. ○T.Matsukata, N.Matthaiakakis, T.Yano, M.Hada, T.Tanaka, N.Yamamoto, T.Sannomiya, “Higher-order Electric and Magnetic Multipole Modes Visualized by STEM-Cathodoluminescence” SPP9, Copenhagen, Denmark, May (2019).

ポスター発表

1. ○T. Matsukata, T. Sannomiya, “4D STEM-CL : Nanoscopic field mapping with simultaneous angle- and energy-resolved cathodoluminescence”, iSPN, Kobe, Nov. (2019) (Journal of Materials Chemistry C - Poster award)
2. ○T.Matsukata, C.Wadell, N.Yamamoto, T.Sannomiya, “Plasmonic modes in Ag nanodisks observed by scanning transmission electron microscopy with cathodoluminescence” SPIE Optics + Photonics, San Diego, USA, Aug. (2018).
3. ○T.Matsukata, C.Wadell, N.Yamamoto, T.Sannomiya, “Phase Measurement of Plasmonic Silver Nanodisk by STEM-Cathodoluminescence” , The 8th International Symposium on Surface Science, Tsukuba, Japan, Oct. (2017).

国内会議発表

口頭発表

1. ○松方妙子, F. J. García de Abajo, 三宮 工, 「4次元カソードルミネセンス法による球体からの円偏光放射の検出」, 日本顕微鏡学会, つくば国際会議場 (ハイブリッド開催), 茨城, 2021 年 6 月
2. ○松方妙子, 三宮 工, 「角度・エネルギー同時分解カソードルミネセンスによる球状ナノ粒子からのキラル放射と相対位相マッピング」, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2020 年 3 月 (誌上開催)
3. ○松方妙子, 三宮 工, 「完全偏波 4 次元 STEM カソードルミネセンス法の開発と位相マッピング」, 日本顕微鏡学会、大阪、2020 年 5 月 (誌上開催)

4. ○松方妙子, 矢野隆章, Matthaiakakis Nikolaos, 羽田真毅, 田中拓男, 山本直紀, 三宮工, 「走査型透過電子顕微鏡カソードルミネッセンスによるナノ Si 球のモードマッピング」, 応用物理学会, 愛知, 2018 年 9 月
5. ○松方妙子, Carl Wadell, 山本直紀, 三宮工, 「走査型透過電子顕微鏡カソードルミネッセンスによるプラズモニック銀ナノディスクの位相測定」, 応用物理学会, 東京, 2018 年 3 月

ポスター発表

1. ○松方妙子, F. J. García de Abajo, 三宮 工, 「完全偏波 4 次元カソードルミネッセンスによる球状ナノ粒子からのキラル放射観測と相対位相マッピング」, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン (Poster Award)、2021 年 3 月
2. ○松方 妙子, 三宮工, 「角度・エネルギー同時計測可能な四次元カソードルミネッセンス」, 日本光学会ナノオプティクス研究グループ第 26 回研究討論会、横浜、2019 年 12 月 (ポスター賞)
3. ○松方妙子, C.Wadell, 山本直紀, 三宮工, 「走査型透過電子顕微鏡カソードルミネッセンスによる銀ナノディスクにおける多極子モード干渉のイメージング」 日本顕微鏡学会関東支部会, 東京, 2018 年 3 月 (Best Poster Award)

受賞歴

- 第 68 回応用物理学会春季学術講演会 Poster Award (2021)
- 日本学術振興会特別研究員 DC2 (2020)
- iSPN Journal of Materials Chemistry C - Poster award (2019)
- 日本光学会ナノオプティクス研究グループ第 26 回研究討論会 ポスター賞 (2019)
- Carlsberg Foundation Scholarship (2019)
- 丸文財団 国際交流助成 (2019)
- 日本顕微鏡学会関東支部第 42 回講演会 最優秀ポスター賞 (2018)
- 東京工業大学物質理工学院材料系 A 群 修士論文中間発表優秀賞 (2018)

謝辞

本研究は、東京工業大学物質理工学院材料系三宮研究室にて、三宮工先生のご指導の下、行わせていただきました。三宮先生には、修士・博士過程の5年間に渡り、研究に関して様々な面でご指導・ご鞭撻を頂きました。また、研究生活の中で多くのお心遣い頂きましたこと感謝申し上げます。本学物質理工学院材料系の尾中晋先生、中辻寛先生、物質理工学院応用化学系の原正彦先生、工学院電気電子系の梶川浩太郎先生、理化学研究所の田中拓男先生には、ご多忙の中、博士論文審査をお引き受け頂き、ご指導・ご鞭撻を頂きましたこと御礼申し上げます。シリコンナノ球試料は、徳島大学の矢野隆章先生と筑波大学の羽田真毅先生に作製して頂きました。境界要素法を用いた CL シミュレーション計算は、National Hellenic Research Foundation の Nikolaos Matthaiakakis さんに理論構築・計算コードの作成をして頂きました。球体からの CL 放射に関する解析多極子分解計算は、The Institute of Photonic Sciences の F. Javier García de Abajo 先生に理論構築・計算コードの作成をして頂きました。山本直紀先生には、これまでの研究や投稿論文・博士論文執筆の中で様々なご助言を賜りました。秘書の橋間真美さんには、日々の生活や事務処理等で助けて頂き、研究・学生生活を支えて頂きました。また、三宮研究室での学生生活を共に過ごし支えてくださった三宮研究室の学生の皆様に感謝致します。

東京工業大学物質理工学院材料系
三宮研究室
松方 妙子