

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	走査型透過電子顕微鏡を用いたカソードルミネセンス光子相関計測
Title(English)	Study on Photon Correlation in Cathodoluminescence Using Scanning Transmission Electron Microscopy
著者(和文)	柳本宗達
Author(English)	Sotatsu Yanagimoto
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第224号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:三宮 工,横田 紘子,中辻 寛,中村 一隆,梶川 浩太郎,秋葉 圭一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第224号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

2024 年度 博士論文

走査型透過電子顕微鏡を用いた
カソードルミネセンス光子相関計測

**Study on Photon Correlation in Cathodoluminescence
Using Scanning Transmission Electron Microscopy**

東京科学大学 物質理工学院
材料系 材料コース

柳本 宗達

指導教員：三宮 工 教授

目次

第 1 章	序論	4
1.1	ナノ光計測法	4
1.2	CL 法	8
1.2.1	CL の時間分解計測	9
1.2.2	CL の光子統計解析	10
1.3	本研究の目的	12
1.4	本論文の構成	13
第 2 章	理論・手法	15
2.1	高速電子と物質の相互作用	15
2.1.1	コヒーレント CL	17
2.1.2	インコヒーレント CL	21
2.1.3	CL 法の空間分解能	23
2.2	光子相関計測法	25
2.2.1	古典論における相関関数 $g^{(2)}(\tau)$	27
2.2.2	量子論における相関関数 $g^{(2)}(\tau)$	29
2.2.3	CL における相関関数の形状評価	40
2.3	測定装置	46
2.3.1	STEM-CL 系	46
2.3.2	HBT 測定系	47
2.3.3	ノイズによる相関値の劣化	51
第 3 章	CL の光子数統計計測	53
3.1	電子線変調効果と相関因子	53
3.1.1	相関因子の導出	54
3.2	コヒーレント CL	56
3.2.1	単一双極子	60
3.2.2	周期構造	64
3.2.3	Cherenkov 放射	66
3.3	インコヒーレント CL	69
3.3.1	仲介粒子	70
3.3.2	多段的な励起モデルを用いた相関因子の考察	70
3.3.3	化学マスター方程式を利用した相関因子の考察	72
3.3.4	実験で評価する係数	85
3.3.5	ナノダイヤモンド粒子中の NV センター	85
3.3.6	YSO 粒子	90
3.4	相関関数の一般化	94

3.5	まとめ	95
第 4 章	電子光子相関計測法	97
4.1	手法	98
4.1.1	測定装置	98
4.1.2	電子光子相関関数の定式化	100
4.1.3	励起相関係数	104
4.1.4	励起相関係数の評価法	107
4.2	インコヒーレント CL	108
4.3	コヒーレント CL	111
4.4	運動量 (角度) 選択した電子-光子相関計測	113
4.4.1	高角散乱電子による励起相関係数の劣化	117
4.5	まとめ	119
第 5 章	結論	121
5.1	本研究の成果	121
5.2	今後の課題	123
5.3	展望	123
付録 A	相関因子の評価法	126
付録 B	誤差の見積もり	129
付録 C	HBT 測定におけるバックグラウンド	130
付録 D	数値計算による HBT 測定の再現	134
参考文献		137

略語の定義

- **BF** : 明視野 (Bright Field)
- **CL** : カソードルミネセンス (Cathodoluminescence)
- **cps** : カウンtrate (Count per Second)
- **CR** : チェレンコフ放射 (Cherenkov Radiation)
- **EELS** : 電子エネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy)
- **EMLDOS** : 局在電磁場状態密度 (Electro magnetic localized density of state)
- **HBT** : Hanbury Brown-Twiss
- **FWHM** : 半値全幅 (:full-width at half-maximum)
- **LSP** : 局在型表面プラズモン (Localized Surface Plasmon)
- **ND** : ナノダイヤモンド (Nanodiamond)
- **NSOM** : 走査型近接場光顕微鏡 (Near Field Scanning Optical Microscopy)
- **PL** : フォトルミネセンス (Photoluminescence)
- **SEI** : 二次電子像 (Secondary Electron Image)
- **SEM** : 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy)
- **SN** : 信号ノイズ比 (Signal Noise Ratio)
- **SPCM** : 単一光子検出器 (Single Photon Counting Module)
- **SPP** : 表面プラズモンポラリトン (Surface Plasmon Polariton)
- **SPR** : Smith-Purcell 放射 (Smith-Purcell Radiation)
- **STEM** : 走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy)
- **STM** : 走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope)
- **TCSPC** : 時間相関単一光子計測 (Time Correlated Single Photon Counting)
- **TR** : 遷移放射 (Transition Radiation)
- **YSO** : Y_2SiO_5 : Ce
- **ZPL** : Zero Phonon Line

第 1 章

序論

1.1 ナノ光計測法

光を微小領域に閉じ込めて制御する技術は、ナノフォトニクス、プラズモニクス、量子光学などの分野で広く研究が行われている。光の閉じ込めにより光と物質の相互作用は増強し、これにより様々な光物理現象が発現する。たとえば、光共振器と光子源の結合による発光レートの増強現象は Purcell 効果として知られており、光デバイスの高効率化や高速化に貢献する [1]。また、金属ナノ構造による局在電磁場状態密度の増強により、高感度な生体センサーの実現が期待されている [2]。さらに、光の波長以下の微小空間に光子源を閉じ込めることで、量子的な光の集団発振現象である超放射が引き起こされることも知られている [3]。光と物質の結合は、系が小型化するほど強くなり、その特性は周囲環境や、構造と光子源との位置関係により、ナノスケールの範囲で敏感に変化する。したがって、その評価にはナノ空間分解能を持つ光学計測手法が必要になる。ナノ空間分解能を有する光学計測手法としては、図 1.1.1 に示すように、(1) 探針を用いる手法、および (2) 高速電子線を励起プローブとして用いる手法、の大きく 2 つのアプローチが知られている [4]。

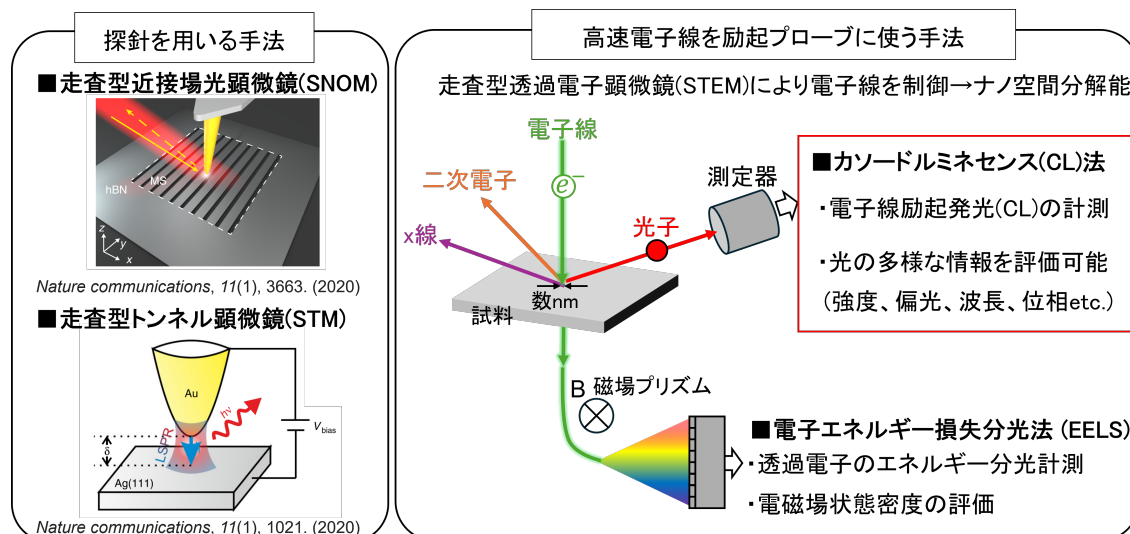


図 1.1.1 ナノ光計測法の種類。探針を用いる手法と、高速電子線を励起プローブに使う手法に大きく分類される。

(1) 探針を用いる手法

先端を鋭利に尖らせた探針を試料表面近傍で走査する事で、ナノ空間分解能を実現する計測手法。Near Field Scanning Optical Microscopy (NSOM) や Scanning Tunneling Microscope (STM) などが該当する。空間分解能は探針の先端形状に依存する。

■ **NSOM:** 金属や誘電体の探針を試料表面に接近させ、近接場の散乱を検出する技術。この際、光ファイバを探針として用いて試料上での散乱を利用する方法や、表面に接近させた金属・誘電体探針を散乱体として用いる方法など、バリエーションが存在する。これにより、10 nm 程度の空間分解能が得られる [5, 6]。

■ **STM:** 鋭利にエッチングされた金属探針を試料表面に接近させ、試料と探針との間を流れるトンネル電流を計測する。この際、試料に光を照射してキャリア励起を行うことで、バンド構造、キャリア密度、欠陥密度などを評価可能である。あるいは、トンネル電流による発光を計測することで同様の情報にアクセスできる。STM では nm 以下の空間分解能が実現している [7, 8, 9, 10]。

一方で、探針を用いる手法には測定上いくつかの制約がある。例えば、電磁場モードの放射角度(運動量)の情報にはアクセスが困難である。また、誘電体中に埋め込まれた発光中心など、キャリア励起を介さず、かつ試料表面へのエバネセント場の染み出しが期待されない発光については適用

が難しい。

(2) 高速電子線を励起プローブに使う手法方法

光の回折限界を超えた空間分解能を実現するためには、高速電子線を励起プローブとする方法が有効である。一般に試料の光特性評価に用いられる、レーザー励起発光を計測する Photoluminescence (PL) 法における空間分解能の制限は、レーザー光を励起プローブとして用いることに起因する。光を1点に集光する際、収差が無い光学系であっても回折限界によって無限小の一点には収束しない。集光されるプローブ径の理論的な最小半径は、光の波長の半分程度である [11]。一般に、伝搬光の波長は数百 nm 程度であり、その結果、プローブ径も同程度のサイズまでしか縮小できない（実際の光学系では収差があるため、分解能はさらに劣化する）。一方で、電子顕微鏡を用いて数 kV～数百 kV で加速された高速電子を励起プローブとして用いる場合、電子の波長はピコメートル ($\times 10^{-12}$ m) オーダーまで短くなる。これにより、光を励起プローブとして用いる場合では到達が不可能な光の回折限界を超えた空間分解能が実現し、試料の局所分析が可能となる [12]。これは、空間分解能を高速電子が担い、運動量分解を光が担うことで疑似的に不確定性原理を回避し、光の回折限界を超えた光学情報を提供する手法といえる。高速電子線を励起プローブとする際には一般に、(走査型)透過電子顕微鏡 ((S)TEM: (Scanning) Transmission Electron Microscope) を用いる場合と、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) を用いる場合がある。前者では加速電圧が 50～400 kV 程度であり、電子プローブのサイズを 1 nm 以下に絞ることが可能であるが、試料の厚みやサイズに制限がある。一方、後者では加速電圧が 0.5～30 kV 程度であり、プローブサイズは数 nm 程度と分解能は劣るが、試料サイズの制限がほとんどない。高速電子を励起源とする代表的な光特性計測法として、Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) および Cathodoluminescence (CL) 法が挙げられる。

■**Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS):** 高速電子が試料に入射すると、様々な相互作用を引き起こし、エネルギーを失って非弾性散乱をする。失われたエネルギーは、様々な(準)粒子(二次電子、x線、光子など)の生成に寄与する。試料を透過した高速電子をエネルギー分光する事によって、高速電子と物質との相互作用についての情報が得られる [13]。EELS は、試料の元素の定性・定量分析などに用いられる事が多い技術である。しかし、光と相互作用をしたエネルギー域における電子分光情報からは、近接場・伝搬光を問わず、高速電子と相互作用をしたあらゆる電磁場モードの解析が可能になる [14]。さらに近年では、CL 法と組み合わせる方法や [15, 16]、プローブ光を試料に入射する Photon Induced Near Field Electron Microscopy (PINEM)[17] も提案されて

いる。あるいは角度分解計測により自由電子の振動モードの分散関係の観察 [18] など、ナノ光計測手法として欠かせない技術になっている。EELS は電子が透過する必要があるため薄膜試料の分析に限られる。一般に電子の透過能が高い TEM や STEM に導入されるが、SEM においても実施されている [19]。

■**Cathodoluminescence (CL) 法:** 高速電子による発光現象は Cathodoluminescence(CL) と呼ばれ、その計測からは材料や構造の光特性情報が得られる [20, 21]。CL 法では高速電子が透過する必要が無いことから、EELS と比べると試料形状・材質について選択性が高く、SEM、(S)TEM 問わず導入ができる。放出される光の計測である事から、光学系に光学素子導入するだけで偏光や波長といった光の多次元情報を評価が可能であり、またピンホールマスクステージを用いる事で光の放出角度分解計測も実施されている [22]。一方で、伝搬光と結合しない電磁場モードの計測は不可能であり近接場の評価は出来ず、従って EELS とは相補的な技術であると言える。

高速電子を励起プローブとして用いる EELS と CL 法は、広帯域な励起エネルギー計測である事も特徴のひとつである (光励起における白色光源に相当)。これにより、さまざまな光学モードを同時に励起・評価できる反面、特定のモードを選択的に励起することは難しい。また、これらの計測法で得られる高い空間分解能は励起位置に付与されていることに留意が必要である。キャリアの拡散や電磁場の伝搬がある系では、一般に励起位置と発光位置が異なる。近年、CL 法において発光位置を分解して計測する技術が開発されているが、その空間分解能は光の分解能に制限される [23]。また、高速電子を用いる場合、試料へのダメージの影響は常に念頭に置く必要がある。高い加速電圧を用いると物質内の原子が弾き出されるノックオンや、物質内の電子が弾き出されイオン化する現象、局所的に電流が注入される事に起因した熱による組成変化などが懸念される [13]。従って、加速電圧、電子線電流、電子線照射時間・領域、試料温度といった測定条件は適切に選択する必要がある。

最後に、X 線を励起プローブとして用いて得られる発光 (RL: Radioluminescence) の分光測定をする X-ray microscopy (XRM) についても簡単に紹介する。X 線の波長は 0.001~10 nm であり、高速電子線に匹敵するプローブ径が期待される。しかし、実際には紫外域を超えた波長の電磁場に対応するレンズやミラーの実現が困難な事もあり、空間分解能は良いものでも 15 nm 程度にとまっている [24]。

1.2 CL 法

本研究では、CL 法を用いた光計測に取り組むため、詳しくその動向についてまとめる。CL はその励起過程によってコヒーレント CL とインコヒーレント CL の大きく 2 つに分類される [4]。コヒーレント CL は遷移放射やチェレンコフ放射、表面プラズモンの発光が該当する。高速電子の近接場と電磁場モードが直接相互作用する事による発光であり、電子と光子との間に時間的なコヒーレンスがある。一方で、インコヒーレント CL は、発光中心や半導体の発光で、バルクプラズモンや二次電子 (あるいはその両方) といった仲介粒子の励起を介する発光現象である。この時、仲介過程を介する事で入射電子と光子との間の時間的なコヒーレンスは切れる。こうした異なる励起過程をもつ発光現象に対し、CL 法は古くから材料分析 (インコヒーレント CL) や [25]、ナノ構造の電磁場モードの解析 (コヒーレント CL) に力を発揮してきた技術である [26]。CL 法で活用される光学情報としては強度 (光子数)[27]、エネルギー (波長)[28]、発光角 [29]、偏光 [26]、位相 [30] などがある。こうした多様な光の情報が、電子顕微鏡の持つ空間分解能でもたらされることが CL 法の最大の強みであると言える。2013 年に、CL の光子相関計測を行う CL-Hanbury Brown-Twiss (HBT) 計測法が初めて実施され、CL 法に新たな機能が提供された [31, 32]。HBT 計測からは飛来する光子間の時間差 τ を計測する事で二次の自己相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ が得られる [33]。従来の CL 法は材料や構造の光特性評価に用いられてきたが、高速電子により励起される放射場 (発光) そのものの状態に関する議論は十分には行われていなかった。この 2013 年の研究は、ナノスケールの空間分解能において、CL の光状態そのものを評価する技術として、CL-HBT 法の可能性を示す重要な成果であった。CL-HBT 測定で与えられる相関関数からは、光の時間分解情報と、光子統計性の情報が得られる。以下ではそれぞれの機能について、これまでの動向を含めてまとめる。

1.2.1 CLの時間分解計測

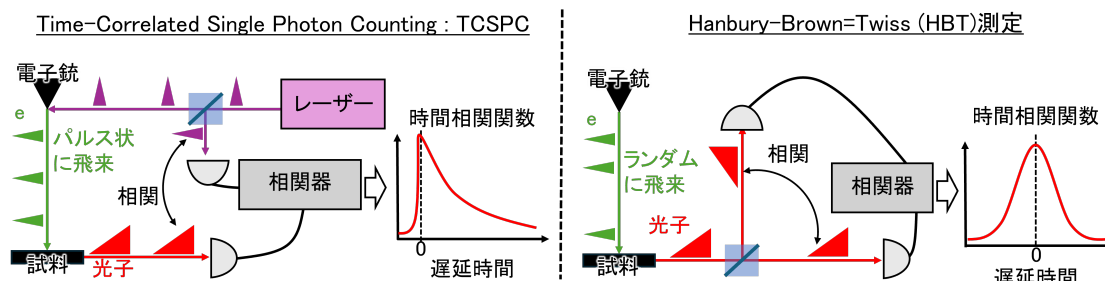


図 1.2.1 時間分解 CL 法。フォトカソードを用いた CL の TCSPC 法と (左図)、HBT 測定系を用いた時間分解計測法 (右図) の模式図。

CLの時間分解計測を行う技術は、キャリアの拡散や緩和といった動的プロセスが関与するインコヒーレント CLの解析について特に重要になる。時間分解情報は、発光制御技術や材料評価において貴重な知見を与える。CLの時間分解計測は、CL-HBT法に先んじて電子線をパルス化する事で実施された。パルス励起源を生成し、励起タイミングと計測時間の時間差を計測する手法は、TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting) 法と呼ばれ、光の時間分解計測法としてメジャーな手法のひとつである [34](図 1.2.1 の左図)。CLにおいては、初め SEM を用いて実施された [35, 36, 37]。電磁ブランカーによって電子線を振り、絞りによって電子線をパルス化し、100 ps 以下の時間分解能も実現している。一方で、高速でブランキングを行うシステムでは空間分解能が劣化する。これは、電子線を空間的に振る事でパルスを生成している事に起因した根源的な問題である。これに対し、電子銃に紫外波長域のパルスレーザーを照射し、得られる光電子によるパルス電子線を生成する方法もある。こうした電子線源はフォトカソードと呼ばれる。この方法では、SEM-CLにおいてピコ秒の時間分解能と、ナノメートルの空間分解能が共に達成されている [38]。SEMに限らず、TEMやSTEMにおいてもこうしたフォトカソードを用いた時間分解 CL 計測の報告がなされている [39, 40, 41, 42]。フォトカソードを用いたパルス電子線の生成においては、電子光学系は通常の連続電子線を用いる場合と基本的に同じである。従って、電子顕微鏡のもつ高い空間分解能がそのまま発揮される。加えて、レーザーの強度によりパルス中の電子数を定量的に調整する事も可能である。しかし、レーザーの強度を上げていき、一度のパルスが多数の電子を含むような条件では、電子同士のクーロン相互作用により空間・時間分解能は著しく劣化する (Boersch 効果)[39]。電子源をパルス化する CL 法は、励起系を時間制御した能動的な時間分解計測法である。励起源と検出系を時間的に同期する必要性があり、大規模な計測系になるという課題がある。

また系全体の時間分解能としては、検出器の時間分解能に加えて、電子パルスを生成する機構の安定性の2つの要因が含まれる。

これに対し、2013年に実施されたCL-HBT法では、時間的にランダムに飛来する連続電子線を用い、放出される光子間の時間相関を計測する(図1.2.1の右図)。これは、単一の電子をパルスとして用いた時間分解計測法として解釈する事ができる。半導体[43, 44, 45]、発光中心[46]、二次元材料[47]等について適用されており、ナノ空間分解能・サブナノ秒時間分解能が実現している。試料から放出されるCLを取り出す機構さえあれば、SEM・STEM問わず実施可能な完全にパッシブな光計測法であり、導入ハードルの観点で強みがある。加えて、電子光学系には一切の改造を加える必要が無く、電子顕微鏡の空間分解能をそのまま発揮する事ができる。時間分解能は検出系の分解能のみに依存し、パルス形状による効果は含まれない。

1.2.2 CLの光子統計解析

HBT測定法は量子光学分野ではよく知られた技術であり、上述した時間分解計測法としての側面の他に、光の光子数統計分布を解析する手法として発展を遂げてきた[48, 49]。量子的な光である光子数状態のHBT測定からは、規格化された二次相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の遅延時間 $\tau = 0$ における値が $g^{(2)}(0) < 1$ となる現象、すなわち光子アンチバンチングが得られることが知られている[33]。光子アンチバンチングは光子が疎に存在する統計分布を意味し、光が「粒」である光子としての性質を反映する。この特徴により、HBT測定は光の量子的性質を評価する技術として、量子光源の特性評価に広く応用されている[50, 51, 52, 53]。Tizeiらはダイヤモンド中の窒素空孔(NV)中心が発するCL発光から光子アンチバンチングが観測されたことを報告した[31, 32]。一方で、2015年には、同じくダイヤモンド中のNV中心のCL発光から $g^{(2)}(0) > 1$ となる光子バンチングが観測された[54]。光子バンチングは光子がボーズ粒子であることの反映であり、光子アンチバンチングとは対照的に、光子が塊(バンチ)として密に存在する統計分布を意味する。特にこの2015年の研究では、熱輻射で得られる $g^{(2)}(0) = 2$ を超える光子スーパーバンチング($g^{(2)}(0) > 2$)が得られる事が明らかになった。2015年の報告により、これまでに知られていた超放射[55]や、量子光源と金属ナノ構造が結合した系[56, 57]などとは違い、CLにおいては、孤立した室温の発光体から、光子スーパーバンチングが発現する事が実証された。

CLにおける光子スーパーバンチングの特性を応用した研究は世界中で進展している。たとえば、光子源の発光寿命解析[43]、励起効率や発光効率の測定およびイメージング[58]、さらにはPurcell効果の評価[46, 59]など、多岐にわたる応用が行われており、ナノスケールの発光現象における多

様な情報にアクセスする手段として、CL-HBT法の有効性が示されている。CLにおいて光子スーパーバンチングが観測される理由については、数値的 [54, 60, 61, 62] および解析的 [40, 59] なアプローチを通じて解明が進められている。インコヒーレント CL における発光現象では、バルクプラズモンや二次電子などの仲介励起過程を介して、多数の光子源が同時に励起・緩和することが光子スーパーバンチングの主要な要因とされている。こうした古典的な解釈に加え、Yuge らによって量子マスター方程式を用いた量子論的なアプローチから、CL における光子スーパーバンチングの機構を説明した報告がなされた [63]。この研究では、CL においては励起状態と真空状態の統計的混合状態が形成され、その比率により光子統計が変調する事が示されている。これは、CL が電子(粒子)により励起される発光現象であることに起因する効果である。この解釈によって、コヒーレント CL(仲介過程が存在しない)における光子スーパーバンチングも説明する事ができるようになった [64, 15]。この成果は、高速電子線により励起される光状態そのものに対する基礎的理解を深め、光子スーパーバンチング現象を量子光学の文脈で捉えるための重要な視点を提供しているといえる。

一方で、CL における光子スーパーバンチングが電子線電流という装置系の条件に依存して変調する事が明らかになった。2023 年、Fiedler らは、電子線電流により相関関数が変化、光子アンチバンチングから光子スーパーバンチングまで連続的に遷移する事を実験的に観察した [65]。高速電子で励起される放射場の特徴を正確に捉えるためには、このような変調効果を適切に記述できる理論モデルが必要である。しかし、現在の理論モデルはインコヒーレント CL に限定されている場合が多く [40]、あるいは簡略化された量子論的解釈に留まっている [63]。コヒーレント CL とインコヒーレント CL について、光子統計性の観点から包括的な説明ができる理論は無い。加えて、コヒーレント CL での光子スーパーバンチングの観測結果については限られた系において、数例しか報告がされておらず [64, 15]、さらなる実験的検証が求められている。

ここまで紹介してきた CL-HBT 法は、CL 光子同士の相関計測を行う光計測技術であり、観察対象は放出された光子のみに限られていた。しかし、相互作用をした高速電子と光子の間には、より多様な相関関係が期待できる。例えば、高速電子と発生した X 線の相関計測では、相互作用していない粒子ペアを効率的に除去することで、データの信号対雑音比 (SN 比) が改善することが示されている [66, 67]。CL に関しても、Varkentina らが CL 光子放出イベントをトリガーとして高速電子の EELS 測定を実施している [16]。この研究では、非弾性散乱した電子と放出された光子との時間相関計測を通じて、インコヒーレント CL とコヒーレント CL におけるキャリア緩和経路の違いについて議論している。しかし、測定系の時間分解能は、半導体など多くの発光材料を評価するには不十分であった。そのため、相互作用過程に関する豊富な情報が得られる可能性を示唆しつつ

も、緩和ダイナミクスを直接的に評価するには至っていない。さらに、得られた相関関数そのものに関する解析的な解釈は与えられておらず、電子と光子との相関強度に関する定量評価手法も未整備である。

電子顕微鏡を用いた電子と光子の相関計測の将来的な展望として、Varkentina らによる物性評価手法としての提案に加えて、高速電子と光子との間の量子的な相関関係の評価も注目されている [68]。Kfir らの理論研究では、強結合環境下で電子と光子ペアが量子もつれを形成することが予測されている [69]。あるいは、電子によって光の量子的な相関を作り出すようなアイデアも提案されている [70]。実験的には、光学マイクロ共振器内の真空場と高速電子の相互作用によるコヒーレントな非弾性散乱を利用し、量子化されたエネルギーシフトを持つ電子とキャビティ内光子の相関状態が観察されている [41, 71]。こうした研究は、電子ビームを量子計算の情報キャリアとして活用する可能性を示唆し、量子技術に新たな自由度を提供するものである。あるいは、光を用いて量子相関を持つ電子ペアを生成し、試料に照射することで、新たな発光現象の解明も期待されている [72, 73]。近年では、こうした高速電子と光子の間の量子的な相関関係に関する研究が、主にヨーロッパやイスラエルを中心に活発に進められている [74]。こうした研究では、CL 法の高い空間分解能を活かし、ナノスケールにおいて量子相互作用の操作や検出に貢献する新たな手法が期待されている。

1.3 本研究の目的

これまで述べたように、光ナノデバイスや光材料の開発において、電子顕微鏡を用いた CL 法は、ナノスケールの空間分解能で光学特性情報を提供する有力な計測技術の一つである。特に、CL の HBT 計測による光子スーパーバンチングの解析を通じて、時間分解計測が可能となるだけでなく、材料や構造、さらには光そのものの古典的および量子的特性に関する情報が得られる。また、CL-HBT 計測系の発展として、高速電子と光子の相互作用を捉える、新しい相関計測技術の提案もなされており、そこから多様な情報が得られる可能性が示唆されている。しかしながら、光子スーパーバンチングのメカニズムについては現象論的な説明に留まり、包括的な解釈はまだ確立されていない。また、電子と光子の相関計測においては、十分な時間分解能を有する装置を用いた発光ダイナミクスの議論が進んでおらず、得られた相関関数の理論的な解釈や電子と光子の相関強度の定量的評価手法も未整備である。そこで本研究では、まず光子スーパーバンチング現象に関する解析手法を確立し、コヒーレント CL とインコヒーレント CL 双方に適用可能な包括的な解釈を提供する。また、時間分解能を向上させた電子と光子の相関計測法を提案し、発光ダイナミクスに関

する議論を展開する。さらに、得られた相関関数の理論的解釈を進め、電子と光子の相関強度を定量的に評価する手法を開発する。これらの取り組みを通じて、CL の光子相関計測法を使った、ナノスケール空間分解能における時間分解・光子数統計評価手法の確立と実証を行うことを本研究の目的とする。

1.4 本論文の構成

本論文は図 1.4.1 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：序論

ここまでに、電子顕微鏡を用いた CL 法の、光ナノ計測技術としての重要性についてまとめた。また、本研究で取り扱う CL の光子相関計測法の有効性と現状の課題について示し、それらを踏まえ研究の目的を述べた。

■ 第 2 章：原理・手法

第 3 章、第 4 章で行う測定および解析において必要な原理等について述べる。構成としては、まず CL について述べる。その後、HBT 測定法および、そこから得られる相関関数について、古典論・量子論の双方からの扱いについてまとめる。最後に、実験に使用する透過電子顕微鏡に導入した CL 測定系および、HBT 測定系について紹介をする。

■ 第 3 章：単一励起イベントにおける光子統計の解析

CL の HBT 測定から得られる光子スーパーバンチングについて、相関関数の定式化を通じその機構解明を行う。得られる解析式を用いて、実験的にコヒーレント CL およびインコヒーレント CL にそれぞれ適用し、光子統計性の評価を行う。

■ 第 4 章：電子光子相関計測法の開発

単一光子検出器とシンチレータを用い、高い時間分解能を持った電子光子相関計測系を構築する。得られる相関関数について定式化する事で、相関強度を定量化する係数を導入する。インコヒーレント CL については時間分解計測法としての応用性の検証する。コヒーレント CL については運動量選択をした測定系における相関強度の変化を通じ、相互作用した電子と光子のペア相関を定量評価する。

■ 第 5 章：結論

各章から導かれる結論を総括し、現状の課題および今後の展望や応用例についてまとめる。

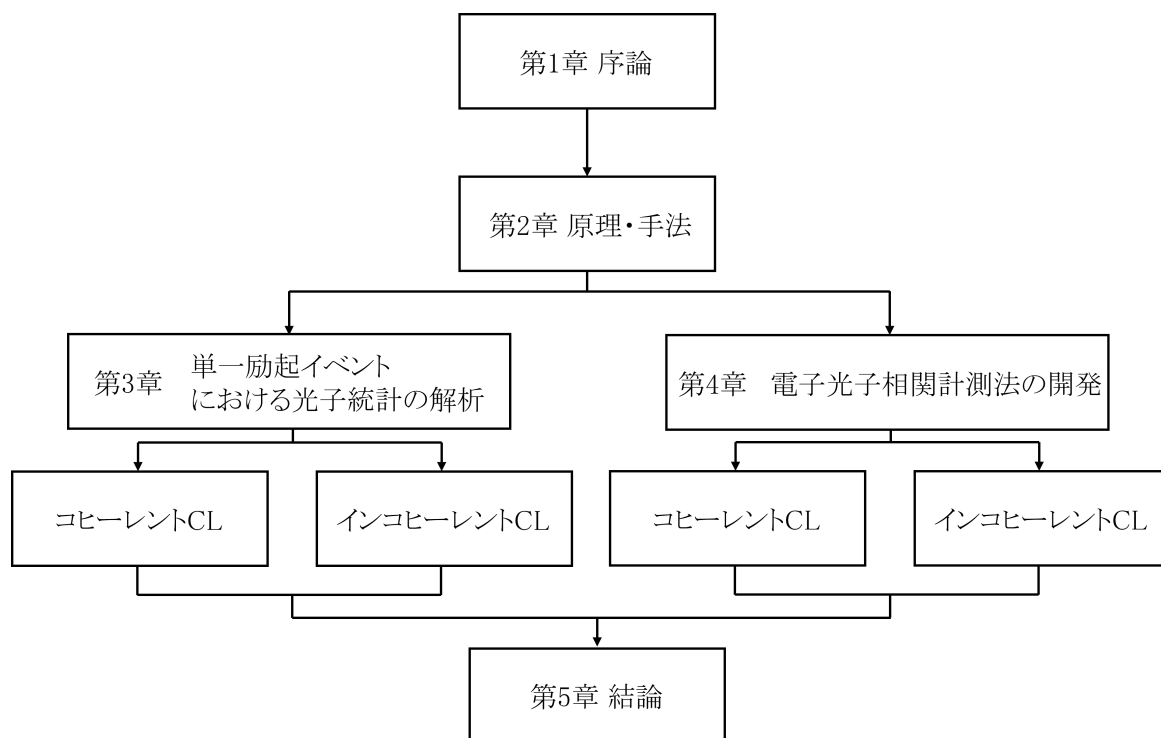


図 1.4.1 本論文の構成

第2章

理論・手法

2.1 高速電子と物質の相互作用

本研究では電子顕微鏡を用いて加速した高速電子を励起プローブとした光の計測を行う。高速電子を用いる手法の最大の強みは、高い空間分解能を実現できる点にある。光を励起プローブに用いる場合、収差の無いレンズ系によって集光されるプローブ径の理論的な最小半径 r は、波長 λ 、伝搬する媒質の屈折率 n 、集光角 α を用い、 $r = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha}$ で与えられる (光の回折限界)[11]。例えば、数百 nm の波長のレーザー光を励起プローブとして用いる場合、空間分解能は半波長程度が限界となる (実際の光学系では様々な収差があるため、理論値よりも空間分解能は劣化する)。一方で、透過電子顕微鏡の空間分解能は、高速電子の短いド・ブロイ波長により、ボーア半径を下回るスケールに達している [12]。これによって電子顕微鏡は、半導体、セラミックス、ポリマー、生体組織や分子など、さまざまな材料のナノメートル、あるいは原子レベルのイメージングに利用されてきた [75]。高速電子が物質に入射すると、一部の電子は試料と相互作用し非弾性的に散乱される。こうした非弾性散乱した電子からは、電子エネルギー損失分光法 (EELS) によって、構成材料の電子状態に関する情報が得られる [13]。相互作用による損失エネルギーは、電子、光子、x線などの二次 (準) 粒子の生成に利用される (図 2.1.1(a))。これらの二次粒子は、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS:Energy dispersive X-ray spectroscopy)[76]、オージェ電子分光法 (AES:Auger electron spectroscopy)[77]、二次電子像 (SEI:Secondary Electron Image) の取得など、材料や構造の分析に用いられる。中でも、電子による発光現象および、得られる光はカソードルミネセンス (CL:Cathodoluminescence) と呼ばれ、その解析からは材料の光特性のについて多様な情報が得られる [78, 20]。

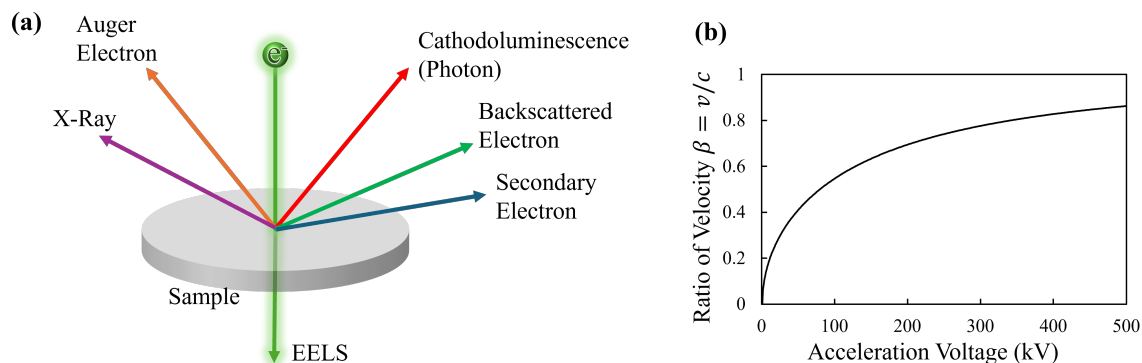


図 2.1.1 (a) 高速電子と物質との相互作用により生成される二次粒子の例。(b) 加速電圧に対する電子の速度。

CL は古くから知られている現象であり、工業的にはブラウン管などに応用されてきた。分析手法としては、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) や、(走査型) 透過電子顕微鏡 ((S)TEM: (Scanning) Transmission Electron Microscope) を用いる事で、光の回折限界を超えた空間分解能で欠陥や電磁場状態密度の解析が実現している [27, 79]。本研究では、STEM を使い、80~200 kV の範囲の加速電圧における CL の測定を行う。加速電圧 E を使い、相対論効果を考慮すると、電子の速度 v は次のように得られる。

$$v \text{ [m/s]} = c \sqrt{1 - \left(1 + \frac{eE}{m_0 c^2}\right)^{-2}} \quad (2.1.1)$$

ただし、 c は光速。 e は電気素量、 m_0 は電子の静止質量である。一般に高速電子の速度は、光速に対する速度比 $\beta = v/c$ で記述される。図 2.1.1(b) には加速電圧に対する速度比 β を示す。本研究で扱う 80 kV において $\beta = 0.50$ 、200 kV において $\beta = 0.70$ 程度である。このように光速の 50~70 % まで加速された荷電粒子による励起は、レーザー光を励起プローブとした発光 (PL: Photoluminescence) とは異なる。図 2.1.2 は、単一モードレーザーと高速電子が、物質に与える時間的な電場振幅変化を模式的に示している。レーザー光は古典的な安定波で表され、周波数空間に Fourier 変換すると単一周波数成分を持ったデルタ関数になる。PL では入射レーザーの波長や偏光、角度を選択する事で、任意の励起モードを選択した発光測定ができる。これに対し、高速電子が通過する際に物質へ与える電場変化は、図 2.1.2 の右上に示すように、ガウス関数で記述できる。ガウス関数の標準偏差を σ (高速電子が物質と相互作用する時間に相当)、相互作用が生じる時刻を 0 とすると、高速電子による電場変化は、周波数空間では標準偏差が $1/\sigma$ のガウス関数となる。ここで、加速電圧 200 kV の高速電子が試料に入射し、試料表面の約 10 nm の領域で相互

作用が生じる場合を考えると、相互作用時間は $\sigma = \frac{10 \times 10^{-9}}{0.7 \times 3 \times 10^8} = 4.8 \times 10^{-17}$ s と求められる。この時、周波数空間におけるガウス関数の標準偏差は $1/\sigma = 2 \times 10^{16}$ 1/s となり、これはエネルギーに換算すると約 13 eV に相当する。したがって、高速電子による電場変化に起因する光励起は、本研究で扱う計測範囲（数 eV）においては、広帯域周波数成分を持つ白色光による励起に相当する。

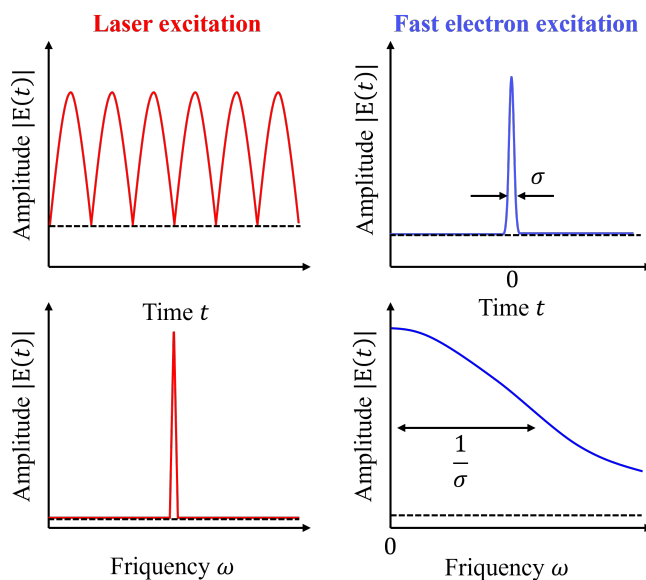


図 2.1.2 単一モードレーザーと、高速電子による電場変化。単色光の作る電場は (左上)、そのフーリエ空間にあたる周波数空間においては、スペクトル範囲はデルタ関数となる (左下)。一方、真空中を通過する電子の電場は、1 パルスの電場振動に対応する (右上)。この時、周波数空間におけるスペクトル範囲は広帯域になる (右下)。

高速電子は大きなエネルギーと運動量を持ち、物質との間に様々な相互作用過程を引き起こす。CL はその励起過程によって、コヒーレント CL とインコヒーレント CL の大きく 2 つに分類される。

2.1.1 コヒーレント CL

コヒーレント CL は、高速電子に付随する近接場が構造体により散乱して伝搬光として得られている現象であり、純粋に電磁気的な相互作用による発光である。高速電子により生成される近接場と、誘起される電磁場モードとの間は位相関係を持つ [78]。また、高速電子と電磁場の間には位相関係だけでなく、運動量やエネルギーの保存則も成り立つ (図 2.1.3(a))。ここでは本研究で扱ういくつかのコヒーレント CL についてまとめる。

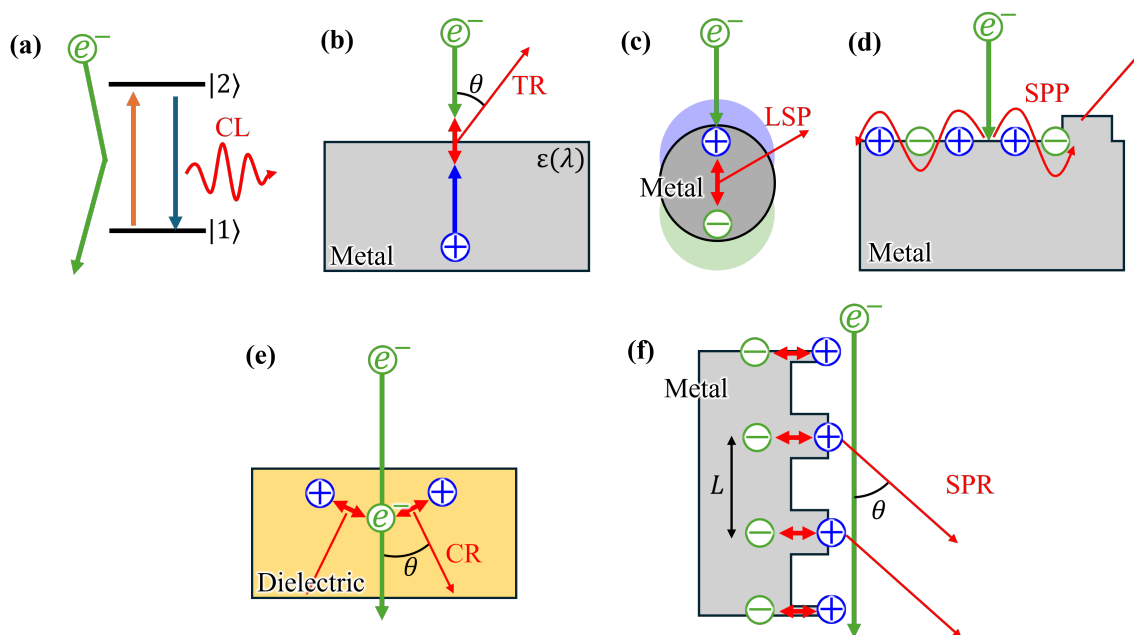


図 2.1.3 (a) コヒーレント CL の発光過程の模式図。(b) 遷移放射 (TR)、(c) 局在表面プラズモン (LSP)、(d) 表面プラズモンポラリトン (SPP)、(e)Cherenkov 放射 (CR)、(f)Smith-Purcell 放射 (SPR)

遷移放射 (TR)

遷移放射 (TR) は、荷電粒子が異なる誘電率を持つ 2 物質の界面を横切る際に、光を放射する現象であり、最も単純なコヒーレント CL の系のひとつである [80]。図 2.1.3(b) に示すような金属と真空の界面に高速電子が入射する際に励起される場合を考える。真空側から金属表面に接近する電子により、金属では電荷を打ち消すような表面電流が誘起され、金属内部に入射電子と逆の電荷・運動量を持った鏡像電荷が生成される。このような正負の電荷対が実効的な電気双極子として作用し、発光が起こる。遷移放射は、金属表面に対し垂直な電気双極子による放射であり、これは後述する表面プラズモンの励起源となる。図 2.1.3(b) のような構成において、単位波長 $d\lambda$ 、単位立体角 $d\Omega$ あたりに、角度 θ 方向に放出される遷移放射の光子数 $N(\theta)$ は Ginzburg-Frank 公式により次のように記述できる [81]。

$$\frac{d^2 N(\theta)}{d\lambda d\Omega} = \frac{\alpha\beta^2}{\pi^2\lambda} \sin^2\theta \cos^2\theta \left| \frac{(1 - \varepsilon(\lambda)) \left(1 - \beta^2 + \beta\sqrt{\varepsilon(\lambda) - \sin^2\theta}\right)}{(1 - \beta^2 \cos^2\theta) \left(1 + \beta\sqrt{\varepsilon(\lambda) - \sin^2\theta}\right) \left(\varepsilon(\lambda) \cos\theta + \sqrt{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon(\lambda)^2 \sin^2\theta}\right)} \right|^2 \quad (2.1.2)$$

ここで $\varepsilon(\lambda)$ は金属の誘電率、 $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} = 1/137$ は微細構造定数である。ただし ε_0 は真空の誘電率、 \hbar はディラック定数である。図 2.1.4 は式 (2.1.2) を用い、十分厚い銀基板からの TR について、スペクトルを計算した結果である。銀では 300 nm 付近にバンド間遷移の特徴を持ったスペクトルが得られる。単一電子により励起される光子数は、本研究で扱う加速電圧範囲域では、高速電子のエネルギーとおおよそ比例し、高エネルギーになるほど発光効率は向上する (図 2.1.4(c))。また、放射方向は 50° 付近の放射角で強度の最大値を持つ。TR は式 (2.1.2) を使ってスペクトルを理論的に記述する事ができる事から、CL 測定系における分光器の波長校正や、検出効率の評価に利用される [22]。

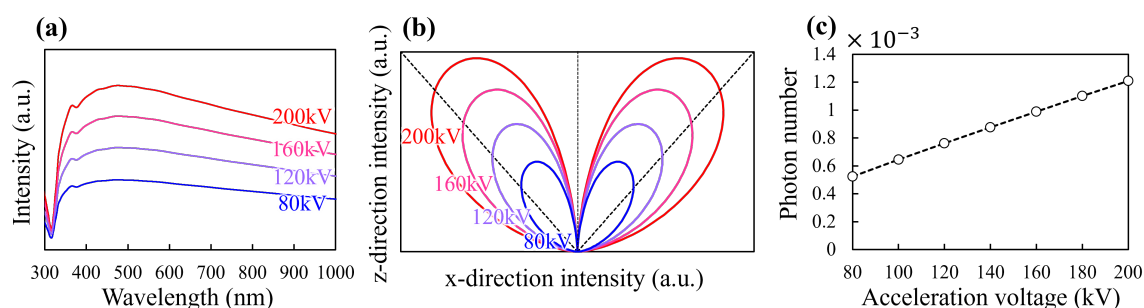


図 2.1.4 Ag 表面における遷移放射 (TR) の発光特性 (a) 発光スペクトル。放射角は試料上方向への立体角 π としている。(b) 放射角度分布。黒い破線は放射角 $\theta = 45^\circ$ を示す。(c) 1 電子により、上方向への立体角 π へ放射される光子数。(b, c) はスペクトルにおいて 400~1000 nm の波長範囲で積算した値を用いている。Ag の誘電率は Palik のデータを参照している [82]。

表面プラズモン (LSP,SPP)

高速電子が周囲に生成する電場により、物質中の束縛電子や自由電子は集団振動を引き起こし、この現象はプラズモンと呼ばれる。一般にプラズモンは縦波 (疎密波) であり横波である光と相互作用せず、遠方へ放射される光のみを捉える CL の測定系で検出する事は出来ない。しかし、表面電荷により引き起こされるプラズモンは表面プラズモンと呼ばれ、表面から染み出す電磁場は縦波の成分を持ち、光と相互作用する事ができる。表面プラズモンの一つに、図 2.1.3(c) に示す局在表面プラズモン (LSP:Localized Surface Plasmon) がある [26, 83]。光の波長程度のサイズの金属ナノ粒子では、誘起されるプラズモンが表面に染み出し、横波の成分を持つことで伝搬光と結合する。光の波長に対し小さい粒子サイズでは、粒子全体で感じる電磁場位相は一樣であるため、図 2.1.3(c) に示すような双極子モードが励起される [84]。一方で、粒子サイズが大きくなると、粒子中で電磁場の位相分布が生じ、四極子、六極子といった高次モードの放射が可視光波長

域で観察される [85, 86]。もう一つの表面プラズモンの形態として、表面プラズモンポラリトン (SPP: Surface Plasmon Polariton) がある (図 2.1.3(d))。上述のように、金属表面への高速電子の入射により、電気双極子が励起される (TR)。SPP は、この時に生成される金属表面に垂直な電気双極子により誘起され、金属表面を伝搬する電磁場モードである。ただし、平坦な金属表面を伝搬する SPP は伝搬光として検出されることはない。これは、平坦な金属表面を伝搬する SPP は、伝搬光より常に運動量が大きく、従ってエネルギーと運動量の保存則が同時に満たされないためである。これに対し、図 2.1.3(d) に示すように金属表面に構造体がある場合は、表面構造での散乱により運動量のシフトが起こり、SPP は伝搬光と結合して遠方へ放射される。特に、光の波長程度のサイズの周期構造あるとき、Bragg の回折条件に従った散乱が起こり、SPP の分散曲線が観察できる [87, 88]。

Cherenkov 放射 (CR)

図 2.1.3(e) に示すように、物質中を進行する光の位相速度と、高速電子の速度が一致する角度へ光が放射される現象は Cherenkov 放射 (CR) と呼ばれる [80]。図 2.1.3(e) のように、屈折率 n の誘電体中を速度 v で進む高速電子が誘起する CR の放射角 θ は次のように得られる (ここでは一般的な表式と同じになるよう、後述する Smith-Purcell 放射も含め、TR とは逆転させた方向に放射角度を定義する)。

$$\cos \theta = \frac{c}{nv} = \frac{1}{n\beta} \quad (2.1.3)$$

式 (2.1.1) と式 (2.1.3) を用い、 $\theta = 0$ となる加速電圧 E が、CR を励起する事ができる測定条件の閾値となる。CR は電子に限らず、荷電粒子について一般的な放射現象であり、様々な素粒子検出にも応用されている。

Smith Purcell 放射 (SPR)

図 2.1.3(f) に示すように高速電子が周期構造を平行に通過する時に生じる発光は Smith-Purcell 放射 (SPR) と呼ばれる [89]。構造の周期を L 、放射角を CR と同様の向きを θ とする (図 2.1.3(f))。SPR の波長は次のような関係式を満たす。

$$\lambda = \frac{L}{m} \left(\frac{1}{\beta} - \cos \theta \right) \quad (2.1.4)$$

ここで λ は光の波長、 $m = 1, 2, \dots$ は Bloch モード指数である。式 (2.1.4) に示すように、SPR は放射角度により得られる波長が変化する。こうした特徴から、周期構造を設計する事で、発光波長により焦点位置を分離できるようなメタレンズも提案されてる [90]。式 (2.1.4) と式 (2.1.3) を比べると、周期 L が無限に広い極限でこれらの式は一致している事が分かる。このことから、SPR は有限な周期構造がある時の CR として解釈する事ができる [74, 91]。ただし、SPR は $\theta > \frac{\pi}{2}$ の方向へも放射が起こる事は CR との違いである。これは構造がある事で散乱が起こり、光が試料上方への運動量を得る事ができるためである。

2.1.2 インコヒーレント CL

インコヒーレント CL は、発光中心や半導体からの発光などが分類される。こうした発光では、物質中の光子源が励起して高エネルギーな状態へ遷移し、その後、基底状態へ緩和をする過程で光子を放射する。この緩和速度は物質により異なり、一般に ps から μs 程度の時間スケールである (トラップ準位を介する事で、数秒から数分スケールの発光もあり、これは燐光と呼ばれ区別されることが多い)。入射電子による光子源の直接励起事象は極めて稀であり、一般には高エネルギーな仲介粒子を介した間接的な励起が起こる。こうした仲介過程の介在により、インコヒーレント CL では高速電子と放出される光子との間に時間的なコヒーレンスが無く、エネルギーや運動量の保存則も成り立たない。固体中電子の集団振動であるバルクプラズモン、構成原子の外殻電子が弾き出される事による二次電子、あるいはその両方が、インコヒーレント CL の励起過程における仲介粒子であると考えられている (詳細は第 3 章にて議論している)[54]。そのため、インコヒーレント CL の発光機構はコヒーレント CL に比べ多様である。ここではインコヒーレント CL の種類として、誘電体中の欠陥・不純物の発光および半導体の発光についてまとめる。

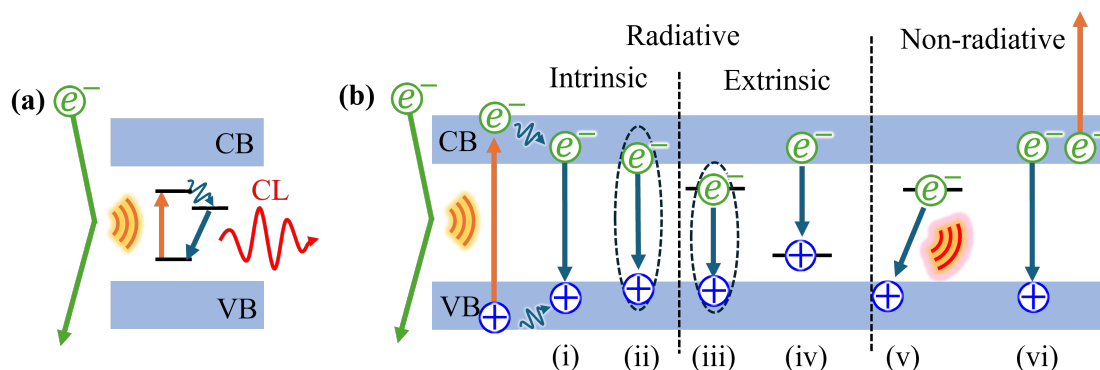


図 2.1.5 (a) 誘電体中の欠陥・不純物の発光。(b) 半導体の発光。(i)-(vi)にはいくつかの例を示す。(i) バンド端遷移、(ii) 自由励起子、(iii) 束縛励起子、(iv) 伝導帯-アクセプタ遷移、(v) フォノン放出、(vi) オージェ。(i)-(ii) は intrinsic な発光、(iii)-(iv) は extrinsic な発光と呼ばれる。(v)-(vi) は発光しない過程である。

誘電体中の欠陥・不純物の発光

誘電体中に含まれる不純物原子や、電子を捉えた欠陥等は、バンドギャップ中に欠陥・不純物準位を形成し、その電子状態の遷移により発光を示す(図 2.1.5(a))。この時、フォノンサイドバンドを経由した発光が主要になるが、一部はこうしたフォノン散乱を介さない発光も起こる(ZPL:zero phonon line)。母相結晶のバンドギャップが広い時、様々な発光中心が関与しうる。従って、光学測定をする際は、目的とする発光中心の寄与が最大となるよう、光学フィルターなどで適切に発光を切り出さなければならない事もある。物質中に局在する発光中心による発光であり、後述する半導体とは違いキャリアの拡散過程は含まれない。

半導体の発光

本研究で対象とするインコヒーレント CL は全て、上述の誘電体中の欠陥・不純物の発光であるが、一般的な半導体の発光メカニズムについても簡単にまとめる [92]。半導体の発光では、固体結晶における電子準位の状態を記述するバンド構造が重要になる。高速電子により励起された仲介粒子により、電子と正孔がそれぞれ伝導帯 (CB:conductance band) と価電子帯 (VB:valenced band) に励起される(図 2.1.5(b))。半導体の発光は CB にある電子と VB にある正孔が再結合する事で起こる。この時、CB と VB 間で直接再結合による発光はバンド間遷移発光と呼ばれ、発光エネルギーはバンドギャップのエネルギーを直接反映する(図 2.1.5(b)-(i))。あるいは、電子と正孔はクーロン相互作用により引き合いペアとなった励起子として存在する。自由励起子の発光は、電子と正孔の結合エネルギーだけバンド間遷移発光よりも低エネルギーになる(図 2.1.5(b)-(ii))。これらの電子

と正孔のみによる発光は *intrinsic* な発光と呼ばれるが、こうした事象の発生確率は少ない。一般に半導体からの発光は、欠陥や不純物準位が関与する再結合過程が主要であり、これは *extrinsic* な発光と呼ばれる (図 2.1.5(b)-(iii-iv))。不純物準位に電子または正孔 (あるいはその両方) が束縛される事で、再結合確率が上がる。あるいは、発光を伴わない再結合過程もある (図 2.1.5(b)-(v-vi))。半導体の発光にはキャリアの拡散過程が含まれるため、フォノンによる影響を受けやすく、試料の温度により発光波長、スペクトル幅、強度などの発光特性が大きく変化する [93, 94, 94]。半導体材料において、キャリアの波動関数より小さい構造を作る事で発現する量子効果を利用し、電子と正孔の再結合確率を向上させる技術もあり、2次元、1次元、0次元構造はそれぞれ量子井戸、量子細線、量子ドットと呼ばれる。

2.1.3 CL 法の空間分解能

CL 法において、励起位置の空間分解能は電子線のプローブ径により決まりナノスケールである。一方で、得られる発光は励起位置から有限な広がりを持った発光領域内の、平均的な情報が含まれている事には留意が必要である。例えば、金属基板表面のステップ近傍で電子線をスキャンした計測からは、電子線位置での遷移放射 (TR) と、それを励起源とした SPP がステップにて散乱した光との干渉縞が観察されている [95]。この結果からは、金属基板に電子線を照射した際には、電子線位置の発光 (TR) のみを得られるわけではなく、プラズモンの伝搬長 (数 μm 程度) の範囲内における発光情報も含んで得られる事が示唆される。あるいは、発光領域が有限な大きさを持つ事による影響は、インコヒーレント CL の計測においても重要である。上述のように、インコヒーレント CL はバルクプラズモンや二次電子などの仲介粒子を介した発光である。バルクプラズモンは物質内を伝搬し、電子正孔対を励起する。同様に、2次電子も平均自由行程 1nm 程度で散乱を繰り返し、電子正孔対を励起する。こうした仲介粒子により電子正孔対が励起される領域は生成領域と呼ばれる。生成領域において励起された電子と正孔 (ホットキャリア) はその後、伝導帯と価電子帯をそれぞれ拡散し、一部が再結合をして光子を放出する。このような、再結合が起こる領域は発光領域と呼ばれる。誘電体中の発光中心の発光の場合には、半導体のようなホットキャリアの拡散過程は含まれないため、発光領域と生成領域が一致し、発光は生成領域内で起こる。本研究では、特に誘電体中の発光中心の発光を扱うため、以下では生成領域の大きさについてのみ議論する。生成領域の大きさは、物質内での電子飛行距離および、仲介粒子の拡散長によって決まるが、これらの寄与は試料形状により異なる。まず、図 2.1.6(a) のようなバルク試料における生成領域を考え

る。物質内における電子飛程距離 R_e は次のような式で得られる事が求められている [96]。

$$R_e[\mu m] = \frac{2.76 \times 10^{-2} A}{\rho Z^{0.889}} E^{1.67} \quad (2.1.5)$$

ここで、 ρ は物質の密度 (g/cm^3)、 E は入射電子の加速電圧 (kV)、 A は質量数 (g/mol)、 Z は原子番号である。図 2.1.6(a) 下図には本研究で扱うダイヤモンドと $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}(\text{YSO})$ について、物質中での電子飛程距離 R_e の加速電圧依存性を示す。ただし、YSO の質量数 (原子量) には Y:89(39)、Si:28(14)、O:16(8) の加重平均を取り、 $Z_{\text{YSO}} = 35.7$ および $A_{\text{YSO}} = 16.5$ としている。図 2.1.6(a) より、加速電圧によって電子飛程距離は増加し数十 μm のオーダーである事が分かる。これに対し、仲介粒子の拡散長は後述するように数十 nm 程度であると見積もられることから [97]、この場合の生成領域は電子飛程距離 R_e のみで決まる。高速電子は物質中で非弾性散乱を繰り返し、図 2.1.6(a) のような電子飛程距離 R_e を直径とする球体領域が生成領域となる。これに対し、図 2.1.6(b) のような、試料厚み t が電子飛程距離 R_e に対し十分小さいような薄膜試料を考える。この時の高速電子が通過する領域は、図 2.1.6(b) のような円錐領域となる。試料厚みが $t[\mu\text{m}]$ のとき、この円錐形領域の下面直径 b は次の式で記述される [98]。

$$b[\mu m] = \frac{6.25z}{E} \frac{\rho^{1/2}}{A} t^{3/2} \quad (2.1.6)$$

式 (2.1.5) と式 (2.1.6) を比較すると、薄膜試料においては生成領域の大きさは加速電圧が大きいほど小さくなる。入射電子の加速電圧を 80 kV としたときの底面直径 b について計算した結果を図 2.1.6(b) 下図に示す。本研究で扱う試料厚みは 100 nm~1 μm 程度であるが、この時の円錐形領域の下面直径は数 nm~数百 nm 程度である。この場合、仲介粒子の拡散長と高速電子が通過する領域の大きさは同程度となり、仲介粒子の拡散長による寄与が無視できなくなる。例えば、ダイヤモンドを例に考える。Tizei らはダイヤモンド中の発光中心を試料として用い、80 kV の加速電圧の条件下における CL の空間分解能を議論している [97]。この報告によれば、100 nm 程度の厚みのナノダイヤモンド粒子における生成領域の直径は 70 nm 程度であった。図 2.1.6(b) について、ダイヤモンド試料の厚み $t = 100 \text{ nm}$ の位置における底面の直径は $d = 8 \text{ nm}$ である。このことから、仲介粒子の伝搬長 l_{med} はおおよそ 30 nm 程度である事が見積もれる事ができる。半導体試料においてはこれらの値にさらにキャリアの拡散長も加わるため、その発光領域はさらに拡大する [27]。図 2.1.6(b) で示されるように、インコヒーレント CL において、局所的な発光情報を取得しようとする場合、試料の厚みをできる限り薄くすることが重要である。

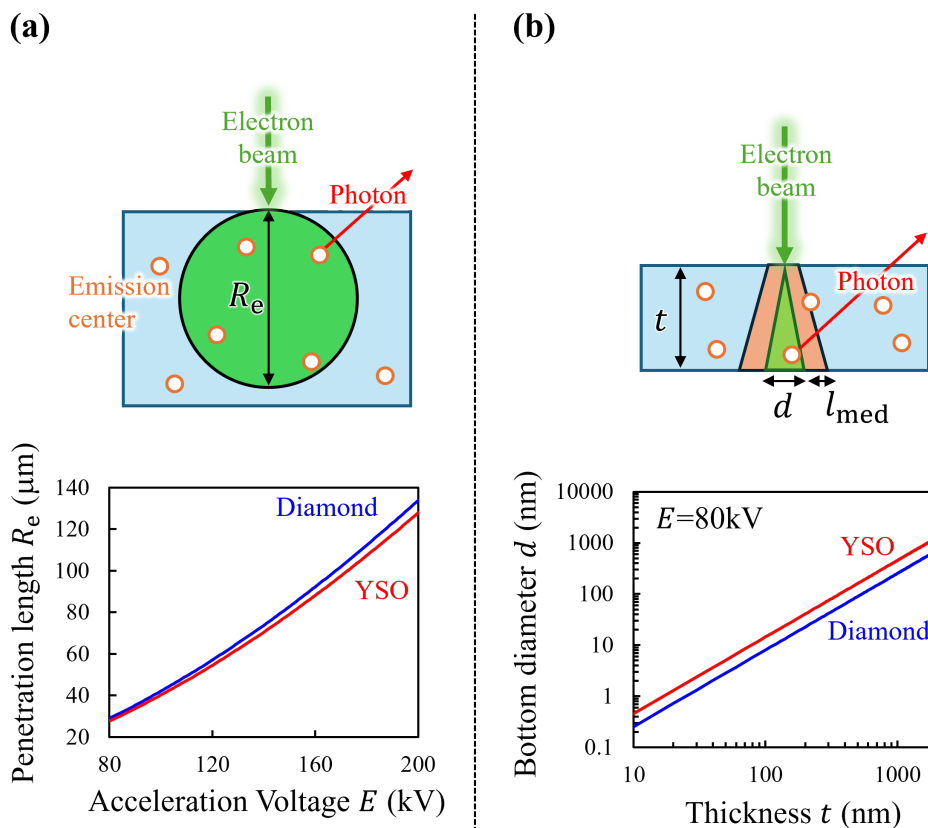


図 2.1.6 (a) バルク試料に高速電子が入射した時の生成領域の模式図および、加速電圧 E [kV] に対する電子飛程距離 R_e (生成領域の直径) のプロット。(b) 薄膜試料に高速電子が入射した時の生成領域の模式図および、試料厚み t に対する高速電子が通過する領域の下面直径 d のプロット。 l_{med} は仲介粒子の伝搬長。

2.2 光子相関計測法

Young のスリット実験から明らかになる、光の干渉の性質は、光の一次のコヒーレンス度 $g^{(1)}(\tau)$ により決定される。一次のコヒーレンス度は、異なる位置あるいは時間における電場振幅 $E(r, t)$ の相関に支配される。これに対し、光強度 $I(r, t)$ の相関は、二次コヒーレンス度 $g^{(2)}(\tau)$ によって特徴付けられる [33]。本論文では一貫して、固定観測点における物理量を評価するため、位置 r は省略して記述する。電磁場の光強度は、単位時間内に単位面積を通過するエネルギーとして定義され、Poynting ベクトルにより与えられる。真空の誘電率 ϵ_0 、光速 c 、および固定観測点での光の電場 $E(t)$ を用いると、時刻 t におけるサイクル平均強度は次のように記述される。

$$I(t) = \frac{1}{2} \epsilon_0 c |E(t)|^2 \quad (2.2.1)$$

これを使い、二次コヒーレンス度 $g^{(2)}(\tau)$ は次のように定義される。

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} \quad (2.2.2)$$

ここで、 $\langle \rangle$ はアンサンブル平均を示す。定常的な光に対し、十分長い時間で積算をすると、エルゴード仮説により、アンサンブル平均と時間平均は等価なものとして扱うことができる。これを根拠に、アンサンブル平均から定義される二次コヒーレンス度 $g^{(2)}(\tau)$ は、実験的には定常的な光の時間平均操作から求めることができる。 $g^{(2)}(\tau)$ は光強度の時間に対する自己相関を与える関数であることから、二次の自己相関関数、強度相関関数、時間相関関数などと記述されるが、本稿では一貫して誤解が生じない限り、単に相関関数と記述する。式 (2.2.2) の表式から、 $g^{(2)}(\tau)$ は、遅延時間 τ だけ異なる 2 時刻における光強度の相関を与える関数であることが示されている。光強度は正であるため、相関関数には本質的に次のような制約が課されることになる。

$$g^{(2)}(\tau) \geq 0 \quad (2.2.3)$$

相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の測定は、実験的には Hanbury Brown-Twiss(HBT) 干渉計により行われる [49]。HBT 干渉計は図 2.2.1(a) に示されるように、1 つのビームスプリッタと、2 つの単一光子検出器により構成される。検出器による光子検出確率は、光強度 $I(t)$ に比例する。したがって、一方の検出器が光子を時刻 t に検出し、遅延時間 τ の後に他方の検出器が光子を検出する確率は $\langle I(t)I(t+\tau) \rangle$ に比例することになる。これを時間平均した光強度の二乗 $\langle I(t) \rangle^2$ で規格化することで、 $g^{(2)}(\tau)$ が得られる。このとき、測定系における検出効率といった強度に対し線形な損失は、規格化の過程ですべて消える。この特徴は、光学系の状態に依らないロバストな測定ができるという意味で、実験的には重要な意味を持つ。図 2.2.1(b) に示すように、強度の時間差を計測しているという点で $\tau = 0$ に対し左右対称な関数を得られる ($g^{(2)}(\tau) = g^{(2)}(-\tau)$)。以下では相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ について、古典論および量子論的な取り扱いについてまとめる。

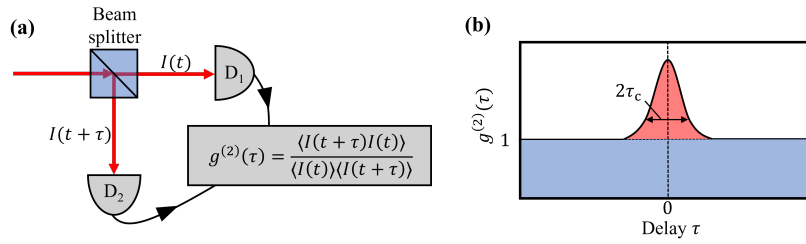


図 2.2.1 (a)HBT 測定の様式図。単一光子検出器により光強度から、強度の時間的な相関を計測する。(b) 相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ のイメージ。時間幅は 2 次コヒーレンス時間 τ_c を反映し、 $|\tau| \gg \tau_c$ では $g^{(2)}(\tau) = 1$ となる。

2.2.1 古典論における相関関数 $g^{(2)}(\tau)$

2 つの時刻 t_1 と t_2 において光強度測定をした場合、Cauchy の不等式により次が満たされる。

$$2I(t_1)I(t_2) \leq I(t_1)^2 + I(t_2)^2 \quad (2.2.4)$$

これを交差項に使うと、 N の光強度測定を行った場合は次が成り立つ。

$$\left(\frac{I(t_1) + I(t_2) + \dots + I(t_N)}{N} \right)^2 \leq \frac{I(t_1)^2 + I(t_2)^2 + \dots + I(t_N)^2}{N} \quad (2.2.5)$$

式 (2.2.5) は任意の時刻に取得した光強度のアンサンブル平均を与え、ここから $\langle I(t) \rangle^2 \leq \langle I(t)^2 \rangle$ が得られる。したがって、式 (2.2.2) より

$$g^{(2)}(0) \geq 1 \quad (2.2.6)$$

を満足する。上限は設定できないため、完全な値域は

$$\infty \geq g^{(2)}(0) \geq 1 \quad (2.2.7)$$

で与えられる。ここで、光の強度が相関を維持する時間間隔である 2 次コヒーレンス時間 τ_c を導入する。一般にコヒーレンス時間は光の位相関係が維持される時間 (1 次コヒーレンス時間) を指すが、本稿では一貫して強度についての時間相関を議論するため、単にコヒーレンス時間と記述する事にする。遅延時間 τ がコヒーレンス時間 τ_c にくらべ十分長い場合、2 つの時刻における光強度に相関は無く $\langle I(t)^2 \rangle = \langle I(t+\tau)^2 \rangle = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle$ が成り立つ。この時、式 (2.2.2) および関数の対称性から次が得られる。

$$g^{(2)}(\tau) = 1 \quad (|\tau| \gg \tau_c) \quad (2.2.8)$$

以上をまとめると、古典論における相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の値域は次のように定められる。

$$g^{(2)}(\tau) \begin{cases} \geq 1 & (\tau = 0) \\ = 1 & (|\tau| \gg \tau_c) \end{cases} \quad (2.2.9)$$

具体的に、平均的な光強度 $\langle I(t) \rangle$ の周囲で強度が揺らぐような光を考える。強度揺らぎの標準偏差 ΔI は次のように定義される。

$$\begin{aligned} \Delta I &= \sqrt{\langle (I(t) - \langle I(t) \rangle)^2 \rangle} \\ &= \sqrt{\langle I(t)^2 - 2I(t)\langle I(t) \rangle + \langle I(t) \rangle^2 \rangle} \\ &= \sqrt{\langle I(t)^2 \rangle - \langle I(t) \rangle^2} \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

式 (2.2.2) と式 (2.2.10) を用いると、

$$\begin{aligned} g^{(2)}(0) &= \frac{\langle I(t)^2 \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \\ &= \frac{\langle \Delta I^2 + \langle I(t) \rangle^2 \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \\ &= 1 + \frac{\langle \Delta I^2 \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

式 (2.2.11) が示すように、 $g^{(2)}(0)$ は光強度の揺らぎを反映する。光強度に時間的な揺らぎが無いような古典的安定波の場合、 $\Delta I = 0$ であり $g^{(2)}(0) = 1$ となる。こうした強度揺らぎおよび、コヒーレンス時間 τ_c による相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の変化について、感覚的な理解を深めるため、数値的に検証を行った。光強度分布をガウス関数とし、平均値を $\langle I(t) \rangle$ 、標準偏差 (揺らぎ) を ΔI とする。図 2.2.2 では共通の $\langle I(t) \rangle$ に対し、異なる標準偏差 ΔI を設定し、乱数から強度の時間トレースを生成した。この時、光強度がコヒーレンス時間 τ_c 程度続くようにしている。標準偏差を $\Delta I = 30$ としたときと、 $\Delta I = 50$ とした時の相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ がそれぞれ、図 2.2.2 の左と右に示されている。相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ において示されている破線は、式 (2.2.11) を用い計算した値である $1.09(\Delta I = 30)$ および $1.25(\Delta I = 50)$ をそれぞれ示す。相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の時間幅はコヒーレンス時間 τ_c に応じて変化している事が明確に示されている一方で、 $g^{(2)}(0)$ は式 (2.2.11) から得られる値と一致し、コヒーレンス時間 τ_c に寄らない。

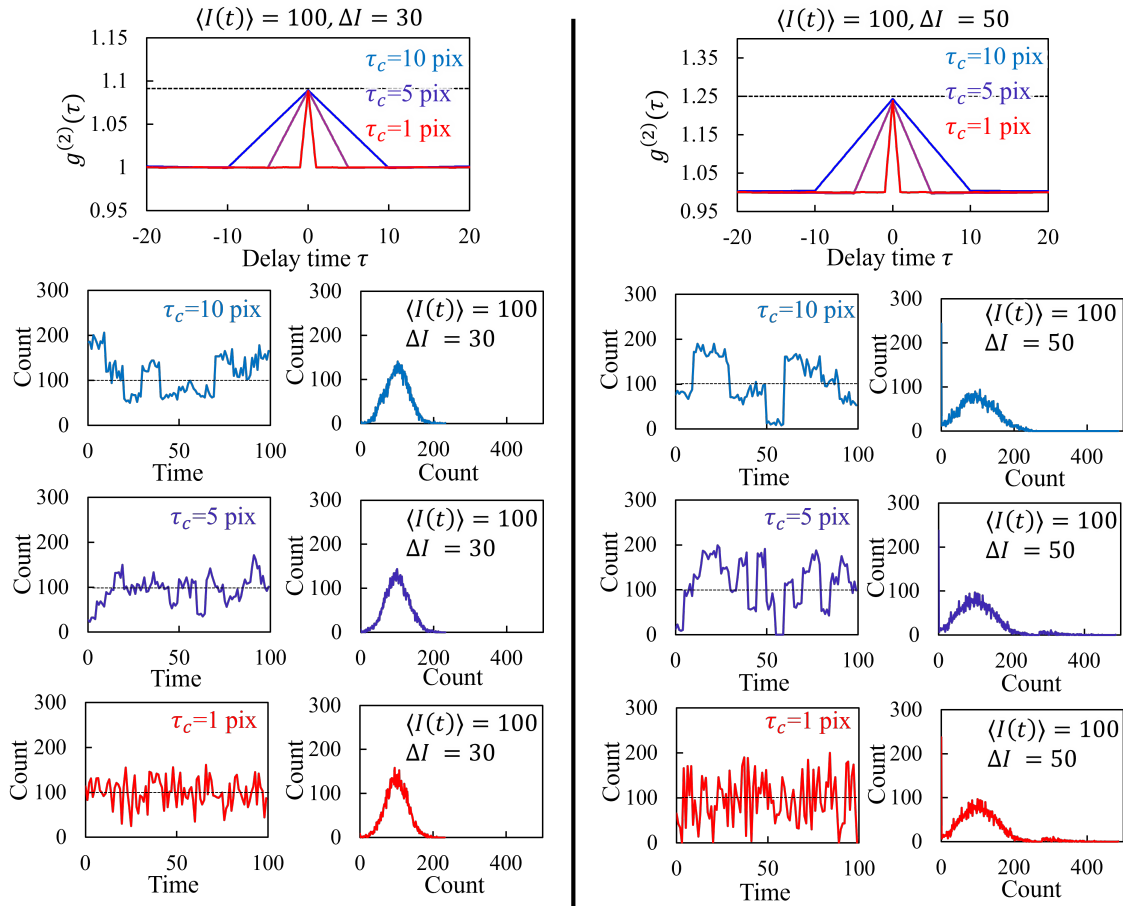


図 2.2.2 異なる光強度分布における相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の数値的な検証。左は標準偏差 $\Delta I = 30$ 、右は $\Delta I = 50$ と設定された光強度分布のときの結果。コヒーレンス時間 τ_c により相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の幅が変化している。

2.2.2 量子論における相関関数 $g^{(2)}(\tau)$

古典論から量子論への展開は、物理量を演算子に置き換えることによって達成される。モード \mathbf{k} に関する電場演算子 $\hat{E}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$ は次のように記述することができる [33] :

$$\hat{E}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0 V}} \epsilon_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger e^{i\omega_{\mathbf{k}}t - i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right) \quad (2.2.12)$$

ここで、 $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$ はモード角周波数、 V はモード体積、 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ は単位偏りベクトルであり偏光を規定する。また、 $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ および $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ はそれぞれ、波動ベクトル \mathbf{k} の空洞電磁場モードにおいて、エネルギー $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ の光子を生成および消滅する演算子である。空洞モードの光子数状態 $|n_{\mathbf{k}}\rangle$ に対し、生成・消滅演算子は次のように作用する。

$$\hat{a}_{\mathbf{k}}|n_{\mathbf{k}}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}}}|n_{\mathbf{k}} - 1\rangle \quad (2.2.13)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger}|n_{\mathbf{k}}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}} + 1}|n_{\mathbf{k}} + 1\rangle \quad (2.2.14)$$

また、その交換関係は次のようになる：

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger}] = \hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} - \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger}\hat{a}_{\mathbf{k}} = 1 \quad (2.2.15)$$

異なる空洞モードは互いに独立であるため、全体の場の状態は個々のモードの積として書くことができる。ある特定のモード \mathbf{k}_j に関する演算子はそのモードの状態にだけ作用し、従って式 (2.2.13) は次のように一般化できる。

$$\hat{a}_{\mathbf{k}_j}|n_{\mathbf{k}_1}\rangle|n_{\mathbf{k}_2}\rangle|n_{\mathbf{k}_3}\rangle\dots = \sqrt{n_{\mathbf{k}_j}}|n_{\mathbf{k}_1}\rangle|n_{\mathbf{k}_2}\rangle\dots|n_{\mathbf{k}_j} - 1\rangle\dots \quad (2.2.16)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}_j}^{\dagger}|n_{\mathbf{k}_1}\rangle|n_{\mathbf{k}_2}\rangle|n_{\mathbf{k}_3}\rangle\dots = \sqrt{n_{\mathbf{k}_j} + 1}|n_{\mathbf{k}_1}\rangle|n_{\mathbf{k}_2}\rangle\dots|n_{\mathbf{k}_j} + 1\rangle\dots \quad (2.2.17)$$

式 (2.2.12) に示される単一モードの電場演算子を使い、全モードに対する演算子は次のように記述される。

$$\hat{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \hat{E}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.2.18)$$

いま、この全モードに対する電場演算子を以下のように、生成・消滅演算子をそれぞれ含む二つの部分に分離して書き直す。

$$\hat{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{E}^{(+)}(\mathbf{r}, t) + \hat{E}^{(-)}(\mathbf{r}, t) \quad (2.2.19)$$

$$\begin{aligned} \hat{E}^{(+)}(\mathbf{r}, t) &= i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0 V}} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ \hat{E}^{(-)}(\mathbf{r}, t) &= -i \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\epsilon_0 V}} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{i\omega_{\mathbf{k}}t - i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.2.20)$$

上述のように、実験的には固定観測点における物理量を評価するため、以降では $\mathbf{r} = 0$ とし、省略して記述する。いま、光強度を単一光子検出器により測定することを考える。検出器の機構としては、検出素子が光子を吸収し電気信号を吐き出すことで、光子の飛来時刻を計測する。この検出過程において、光状態は光子が消滅 ($\hat{a}_{\mathbf{k}}$) する事で、始状態 $|i\rangle$ から終状態 $|f\rangle$ へ遷移する。したがっ

て、検出器によって計測される光強度は、次のような遷移確率で記述できる。

$$\sum_f |\langle f | \hat{E}^{(+)}(t) | i \rangle|^2 = \langle i | \hat{E}^{(-)}(t) \hat{E}^{(+)}(t) | i \rangle \quad (2.2.21)$$

ここで、前述のように相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の測定においては、二つの検出器における遅延時間 τ だけ離れた光子の検出確率を求めている。こうした確率は次式に比例する。

$$\sum_f |\langle f | \hat{E}^{(+)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t) | i \rangle|^2 = \langle i | \hat{E}^{(-)}(t) \hat{E}^{(-)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t) | i \rangle \quad (2.2.22)$$

これを用いると、相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の量子論的記述は次のようになる。

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{E}^{(-)}(t) \hat{E}^{(-)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t) \rangle}{\langle \hat{E}^{(-)}(t) \hat{E}^{(+)}(t) \rangle \langle \hat{E}^{(-)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t+\tau) \rangle} \quad (2.2.23)$$

このような演算子の順番は正規順序と呼ばれ、量子力学的には光子の消滅 $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ によって観測という操作が行われる事に起因する。シングルモードの光を考えると、ほとんどの因子が相殺され、次のように単純に記述できる。

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle^2} \quad (2.2.24)$$

ここで得られる結果では、相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ は遅延時間 τ によらず一定であることが示されている。これは単一周波数のみを含むシングルモードの光は、コヒーレンス時間 τ_c が無限に長いことに相当する。マルチモードの光を考える場合は次のような二つの値域がある。

$$g^{(2)}(\tau) \begin{cases} = \frac{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle^2} & (\tau = 0) \\ = 1 & (|\tau| \gg \tau_c) \end{cases} \quad (2.2.25)$$

コヒーレンス時間 τ_c によって相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の遅延時間 τ 軸方向の特徴が決まるが、 $\tau = 0$ における相関関数の値は変わらない。式 (2.2.15) の交換関係を用いると、 $\tau = 0$ における相関値は次のように得られる。

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle \hat{n}(\hat{n}-1) \rangle}{\langle \hat{n} \rangle^2} = \frac{\langle \hat{n}^2 \rangle - \langle \hat{n} \rangle}{\langle \hat{n} \rangle^2} \quad (2.2.26)$$

ここで \hat{n} は個数演算子であり $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ となる。光子数状態 $|n\rangle$ は個数演算子の固有状態 \hat{n} で

ある。

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle \quad (2.2.27)$$

個数演算子はエルミート演算子であるので、光子数状態は直交系をなし完全性を有する。以下では幾つかの具体的な放射場について相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の具体的な値の計算をするが、その準備として、アンサンブル平均の計算について簡単にまとめる。いま、場が純粋状態 $|R\rangle$ にある既知の確率が p_R であるような電磁場について考える。ここで R は場を記述するために十分な、純粋状態全てを取りえる記号である。量子力学の演算子 \hat{O} で表されるオブザーバル O を考えると、純粋状態 $|R\rangle$ に対するオブザーバルの平均値は $\langle R|\hat{O}|R\rangle$ である。従って p_R で指定された統計的混合状態に対するオブザーバルのアンサンブル平均は次のように書ける

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_R p_R \langle R|\hat{O}|R\rangle \quad (2.2.28)$$

ただし、確率分布は規格化されているものとする。考えている場に対する状態の、ある完全系を $|S\rangle$ とすると、閉包定理より

$$\sum_S |S\rangle\langle S| = 1 \quad (2.2.29)$$

である。式 (2.2.28) にこれを代入すると次のように変形できる。

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \sum_R p_R \sum_S \langle R|\hat{O}|S\rangle\langle S|R\rangle \\ &= \sum_R \sum_S p_R \langle S|R\rangle\langle R|\hat{O}|S\rangle \\ &= \sum_S \langle S|\hat{\rho}\hat{O}|S\rangle \end{aligned} \quad (2.2.30)$$

ただし

$$\hat{\rho} = \sum_R p_R |R\rangle\langle R| \quad (2.2.31)$$

としている。 $\hat{\rho}$ は密度演算子と呼ばれ、ある与えられた $|R\rangle$ の集合に対する確率分布 p_R が分かれば、定義する事ができる。式 (2.2.30) は次のように書き換える事ができる。

$$\langle \hat{O} \rangle = Tr[\hat{\rho}\hat{O}] \quad (2.2.32)$$

$Tr[\]$ は、行列要素の対角要素の和を与える関数である。純粋状態は、特定の状態の確率が 1 となる統計的混合状態の特殊な場合であり、両者は共通の枠組みに含まれる。以下で扱う光子数状態や

コヒーレント状態は純粋状態であり、前者は特定の光子数状態 $|n\rangle$ を、後者は光子数状態 $|n\rangle$ の線形結合として表される。一方、カオス光源からの放射場は、基底を構成する純粋状態の線形結合として表すことができない統計的混合状態をとる。放射場の振幅と位相は確率的に決まるため、厳密に特定することはできない。同様に、本研究で扱う CL も統計的混合状態をとる。

光子数状態

光子数状態 (Fock 状態) $|n\rangle$ の密度演算子は $\hat{\rho}_n = |n\rangle\langle n|$ とかける。観測から単一の光子数状態のみが見いだされるような統計的分布を示す ($p_n = 1$)。式 (2.2.28) からアンサンブル平均を計算するとゼロ遅延 $\tau = 0$ における相関関数の値は以下ようになる。

$$\begin{aligned} g^{(2)}(0) &= \frac{\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}|n\rangle}{\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle^2} \\ &= 1 - \frac{1}{n} \end{aligned} \quad (2.2.33)$$

光子数状態において、相関関数は $\tau = 0$ において $g^{(2)}(0) < 1$ となる。式 (2.2.9) で与えられた古典論における値域を明らかに逸脱しており、量子論特有の値域を示す。

相関関数計測は、単一光子状態の評価手法として、応用上重要な意味を持つ。単一光子状態と 2 光子状態とを比べると、 $\tau = 0$ における相関関数はそれぞれ $g_1^{(2)}(0) = 0$ 、 $g_2^{(2)}(0) = 0.5$ となる。そのため、一般に $g^{(2)}(0) < 0.5$ となる事が単一光子源状態の条件とされる。光子数状態は、実験的には、飽和現象を利用する事で作り出す事ができる [54, 65]。単一光子源が N 個含まれるような発光体を考える。発光体中にある単一光子源をすべて励起させ、励起準位が飽和するような強度の励起源 (PL ならばレーザー、CL ならば高速電子) を用いる事で、 N 光子状態が得られ $g^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{N}$ となる。この時、単一光子源の発光寿命 (強度のコヒーレンス時間) が相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の形状を決定する。

コヒーレント状態

コヒーレント状態 $|\alpha\rangle$ は消滅演算子の固有状態であり ($\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$)、次の式で記述される。実験的には単一モードレーザーを閾値の十分上で動作させることで得られる。

$$|\alpha\rangle = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (2.2.34)$$

コヒーレント状態は、光子数状態の線形結合として記述されることから、純粋状態である。光子数状態と同様に、式 (2.2.24) を用いて計算するとゼロ遅延 $\tau = 0$ における相関関数の値は次のように

得られる。

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle \alpha | \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} | \alpha \rangle}{\langle \alpha | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \alpha \rangle^2} = 1 \quad (2.2.35)$$

$g^{(2)}(|\tau| \gg \tau_c) = 1$ であることから、コヒーレント状態については、あらゆる遅延時間において特徴を示さない平坦な相関関数を示す事が導かれた。ここで、コヒーレント状態の光を測定したときに、 n 光子が観察される確率分布 p_n は次のように得られる。

$$p_n = |\langle n | \alpha \rangle|^2 = \exp(-|\alpha|^2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} \quad (2.2.36)$$

コヒーレント状態の光子数測定を行うと、ポアソン分布に従った光子数統計分布を示す。上述の通り、相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ は光子数統計の揺らぎを与える関数である。光の光子数統計は、ポアソン統計分布を基準とした区分がなされており、ポアソンに対し揺らぎが小さい状態はサブポアソン分布、ポアソンに対し揺らぎが大きい状態はスーパーポアソン分布と呼ばれる。サブポアソン分布は上述の光子数状態が該当し、光の粒子性に起因した量子光特有の状態である。一方で、スーパーポアソン分布については後述するようにカオス光が代表的であるが、異なる光状態が、統計的混合状態を形成している場合にもスーパーポアソン分布を示す。 $g^{(2)}(0) = 1$ を示す状態は、強度に揺らぎが無い古典的安定波 (式 (2.2.11) において $\Delta I = 0$) によって再現がなされており、コヒーレント状態は光の古典的な表現に最も近い状態であるといえる。図 2.2.3 には、光子数分布と得られる相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の模式図を示す。サブポアソン分布で得られる相関関数は $g^{(2)}(0) < 1$ となりこうした状態は光子アンチバンチング、スーパーポアソン分布で得られる相関関数は $g^{(2)}(0) > 1$ となり光子バンチングと呼ばれる。

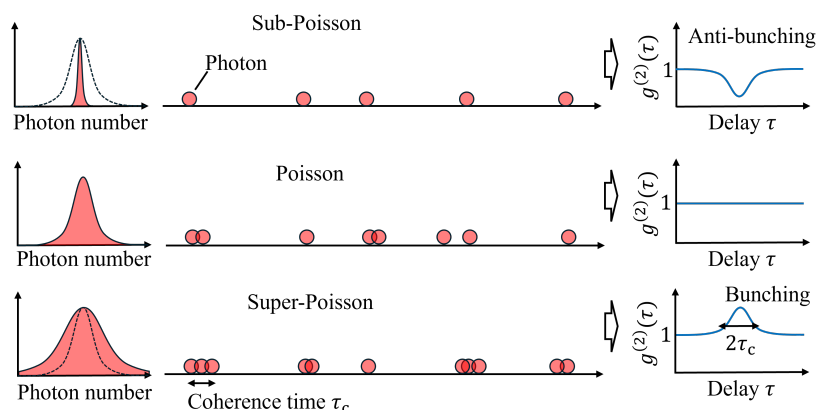


図 2.2.3 サブポアソン、ポアソン、スーパーポアソン分布における光子数分布と、得られる相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の模式図。

ただし、光子数統計分布がポアソンである光と、コヒーレント状態 $|\alpha\rangle$ は区別する必要がある点は注意が必要である。その差異は密度演算子の記述から明らかになる。コヒーレント状態の密度演算子 $\hat{\rho}_\alpha$ は次のように書ける。

$$\hat{\rho}_\alpha = |\alpha\rangle\langle\alpha| = \exp(-|\alpha|^2) \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{\alpha^n (\alpha^*)^m}{\sqrt{n!} \sqrt{m!}} |n\rangle\langle m| \quad (2.2.37)$$

これを用いて相関関数を計算すると、当然 $g^{(2)}(0) = 1$ が得られる。一方で、次のような密度演算子 $\hat{\rho}_p$ により規定される放射場を考える。

$$\hat{\rho}_p = \exp(-|\alpha|^2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} |n\rangle\langle n| \quad (2.2.38)$$

密度演算子を見ると、コヒーレント状態については非対角項まで厳密に定義されている (図 2.2.4(a))。一方で、式 (2.2.38) で定義される密度演算子では対角要素しか定義されていない (図 2.2.4(b))。図 2.2.4(b) に示されるような状態は、光子数状態間のコヒーレンスが失われた状態であり、古典的な安定波とは対応しない。しかし、得られる相関関数は共に $g^{(2)}(0) = 1$ になる。相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の評価からはこれら 2 つの状態を区別する事は出来ない。異なる密度演算子を用いながらも、得られる結果が同じになる事は、2 次相関関数の計測では密度演算子の対角要素のみを反映する計測法であり、非対角要素には感度が無い事に起因する。

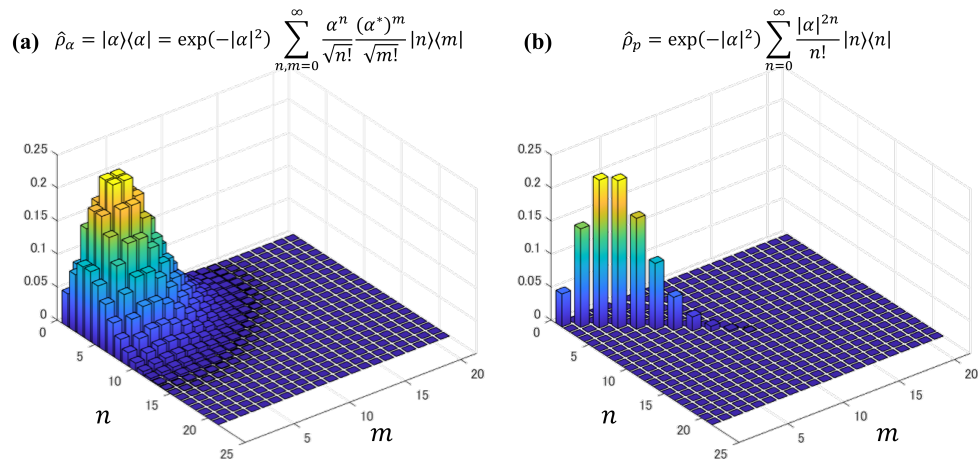


図 2.2.4 (a) コヒーレント状態の密度演算子と (b) 式 (2.2.38) で定義される光の密度演算子の模式図。 $\alpha = \sqrt{3}$ としている。 n と m は光子数。

ここまで議論をしたのはシングルモードのコヒーレント状態についてであったが、マルチモードの場合も同様な議論が成り立つ。今、マルチモードのコヒーレント状態およびその密度演算子を次のように定義する。

$$\begin{aligned} |\{\alpha_{\mathbf{k}}\}\rangle &= |\alpha_{k_1}\rangle |\alpha_{k_2}\rangle |\alpha_{k_3}\rangle \cdots \\ \hat{\rho}_{\{\alpha_{\mathbf{k}}\}} &= |\{\alpha_{\mathbf{k}}\}\rangle \langle\{\alpha_{\mathbf{k}}\}| \end{aligned} \quad (2.2.39)$$

コヒーレント状態は消滅演算子 $|\alpha_{\mathbf{k}}\rangle$ の固有状態である。従って、式 (2.2.20) を用い以下を得る。

$$\begin{aligned} \hat{E}^{(+)}(t) |\{\alpha_{\mathbf{k}}\}\rangle &= i \sum_{\mathbf{k}} \left(\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2\varepsilon_0 V}} \alpha_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \right) |\{\alpha_{\mathbf{k}}\}\rangle, \\ \hat{E}^{(+)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t) |\{\alpha_{\mathbf{k}}\}\rangle &= -\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V} \left(\sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} \alpha_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t+\tau)} \right) \left(\sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} \alpha_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \right) |\{\alpha_{\mathbf{k}}\}\rangle. \end{aligned} \quad (2.2.40)$$

ただし、ここでは $r=0$ としている。マルチモードについて考えるとき、相関関数には式 (2.2.23) を用いる必要がある。まずは分母を考える。

$$\begin{aligned}
\langle \hat{E}^{(-)}(t) \hat{E}^{(+)}(t) \rangle &= \text{Tr}[\hat{\rho}_{\{\alpha_{\mathbf{k}}\}} \hat{E}^{(-)}(t) \hat{E}^{(+)}(t)] \\
&= \text{Tr}[\hat{E}^{(+)}(t) \hat{\rho}_{\{\alpha_{\mathbf{k}}\}} \hat{E}^{(-)}(t)] \\
&= \langle \{\alpha_{\mathbf{k}}\} | \hat{E}^{(+)}(t) | \{\alpha_{\mathbf{k}}\} \rangle \langle \{\alpha_{\mathbf{k}}\} | \hat{E}^{(-)}(t) | \{\alpha_{\mathbf{k}}\} \rangle \\
&= \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V} \left| \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} \alpha_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \right|^2.
\end{aligned} \tag{2.2.41}$$

同様にして

$$\langle \hat{E}^{(-)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t+\tau) \rangle = \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V} \left| \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} \alpha_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t+\tau)} \right|^2. \tag{2.2.42}$$

次に、分子を考える。

$$\begin{aligned}
\langle \hat{E}^{(-)}(t) \hat{E}^{(-)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t) \rangle &= \text{Tr}[\hat{\rho}_{\{\alpha_{\mathbf{k}}\}} \hat{E}^{(-)}(t) \hat{E}^{(-)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t)] \\
&= \text{Tr}[\hat{E}^{(+)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t) \hat{\rho}_{\{\alpha_{\mathbf{k}}\}} \hat{E}^{(-)}(t) \hat{E}^{(-)}(t+\tau)] \\
&= \langle \{\alpha_{\mathbf{k}}\} | \hat{E}^{(+)}(t+\tau) \hat{E}^{(+)}(t) | \{\alpha_{\mathbf{k}}\} \rangle \langle \{\alpha_{\mathbf{k}}\} | \hat{E}^{(-)}(t) \hat{E}^{(-)}(t+\tau) | \{\alpha_{\mathbf{k}}\} \rangle \\
&= \left(\frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V} \right)^2 \left| \left(\sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} \alpha_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t+\tau)} \right) \left(\sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} \alpha_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \right) \right|^2.
\end{aligned} \tag{2.2.43}$$

従って、ゼロ遅延 $\tau = 0$ における相関関数 $g^{(2)}(0)$ の値は次のように得られる：

$$\begin{aligned}
g^{(2)}(\tau) &= \frac{\left| \left(\sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} \alpha_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t+\tau)} \right) \left(\sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} \alpha_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \right) \right|^2}{\left| \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} \alpha_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \right|^2 \left| \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}}} \alpha_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}(t+\tau)} \right|^2} \\
&= 1.
\end{aligned} \tag{2.2.44}$$

以上より、マルチモードのコヒーレント状態においても相関関数は $g^{(2)}(0) = 1$ となり、シングルモードと変わらない。

カオス光

熱源から放射される光について考える。温度 T に保たれた空洞の単一モードに光子が熱励起されている場合を考える。光子数状態を基底に取った密度演算子は次のように得られる。

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{chaos} &= \sum_n p_n |n\rangle\langle n| \\ &= \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right) \sum_n \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right) |n\rangle\langle n|\end{aligned}\quad (2.2.45)$$

ただし、 k_B はボルツマン定数である。これを使い、式 (2.2.24) および式 (2.2.30) から相関関数を計算すると $g^{(2)}(0) = 2$ になる。したがって、熱源からの放射場は光子数統計分布がポアソン分布より広いスーパーポアソン分布を有し、その相関関数は光子バンチングを示す事が導かれた。一般に、 $g^{(2)}(0) > 2$ となるような状態を光子スーパーバンチングと定義される。光子スーパーバンチングは何らかの機構により熱的な揺らぎよりも大きな強度揺らぎがある場合に発現し、特殊な状態を示していると言える。

カソードルミネセンス (CL)

最後に、本研究で扱う CL について相関関数を考える。後の章にてより詳細に導出を行うが、ここでは CL から得られる相関関数について、先行論文での解釈を基に考える [63]。

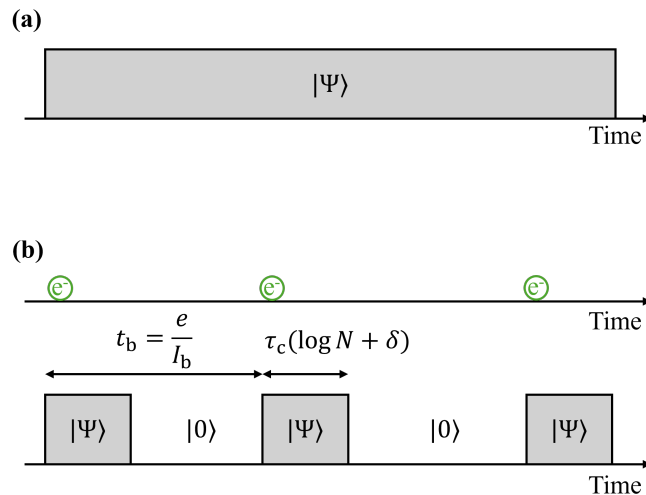


図 2.2.5 (a) 定常的な光状態と (b) パルス電子励起による光状態

まず、図 2.2.5 の上図に示すような、純粋状態 $|\Psi\rangle$ の相関測定を行ったとき、 $\tau = 0$ における相

関関数を次のように定義する。

$$g_{\Psi}^{(2)}(0) = \frac{\langle \Psi | \hat{a}^{\dagger} \hat{a}^{\dagger} \hat{a} \hat{a} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \hat{a}^{\dagger} \hat{a} | \Psi \rangle^2} \quad (2.2.46)$$

これは上述のように、例えばコヒーレント状態では $g_{\alpha}^{(2)}(0) = 1$ に、光子数状態では $g_n^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{n}$ となる。これに対し、CL はパルス状に試料に入射する高速電子による発光である。いま、単一の電子により励起される光状態を $|\Psi\rangle$ とする。この時、図 2.2.5(b) に示すように、離散的に分布した $|\Psi\rangle$ と真空状態 $|0\rangle$ とが一定の構成比で混在した状態としてモデル化できる。光状態 $|\Psi\rangle$ が検出される持続時間を $\tau_c(\log N + \delta)$ と定義する。ここで、 δ は持続時間の取り方により決まる $0 < \delta < 1$ の定数である。 N は励起イベントが起きた時に励起する平均の光子源の数であり、 $N > 1$ である。平均的な電子パルスの時間間隔 t_b は、電子線電流 I_b および電気素量 e を用いて $t_b = \frac{e}{I_b}$ と書ける。ここで、次の式で定義する係数 q を導入する。

$$q = \frac{\tau_c}{t_b}(\log N + \delta) \quad (2.2.47)$$

q は $|0\rangle$ と $|\Psi\rangle$ の割合を示す。いま、 $q \ll 1$ とすると、連続電子線により励起される CL の光状態を記述する密度演算子は次のように書ける。

$$\hat{\rho}_{\text{CL}} = q|\Psi\rangle\langle\Psi| + (1-q)|0\rangle\langle 0| = q\hat{\rho}_{\Psi} + (1-q)\hat{\rho}_{\text{vac}} \quad (2.2.48)$$

これを用いると、CL の相関関数は次のように記述できる。

$$g_{\text{CL}}^{(2)}(0) = \frac{\text{Tr}[\hat{\rho}_{\text{CL}}\hat{a}^{\dagger}\hat{a}^{\dagger}\hat{a}\hat{a}]}{\text{Tr}[\hat{\rho}_{\text{CL}}\hat{a}^{\dagger}\hat{a}]^2} = \frac{1}{q}g_{\Psi}^{(2)}(0) = \frac{e}{z_N\tau_c I_b}g_{\Psi}^{(2)}(0) \quad (2.2.49)$$

ここで、 $z_N = \log N + \delta$ としている。コヒーレント CL においては、遷移放射の場合光子の励起確率は $\times 10^{-3}$ 程度であり、そのほかの発光についても同程度のオーダーである。一方、インコヒーレント CL ではバルクプラズモンや二次電子を介した発光となるが、これら仲介粒子のエネルギーから考えても、一度の励起イベントにより励起する光子数は多くても 10 個程度であると見積もられる。したがって、 z_N は一桁程度の値を取ると、おおよそ推定される。式 (2.2.49) から分かるように、CL における相関関数 $g_{\text{CL}}^{(2)}(0)$ は、単一電子による光状態 $|\Psi\rangle$ の相関関数 $g_{\Psi}^{(2)}(0)$ が、励起状態 $|\Psi\rangle$ と真空状態 $|0\rangle$ の混成比によって変調されて得られる事が導かれた。ただし、式 (2.2.49) は、後章で導く相関関数の表式と比較すると、+1 の項が無い。これは、 $q \ll 1$ という条件、(励起イベントの間隔が τ_c に対し十分長い) を課しているためである。その意味で、式 (2.2.49) は実験から得られる相関関数を一般的に表すものではないが、励起状態の密度による変調効果について理解

をする際に良いモデルであるためここで取り扱った。

最後に、それぞれの光子数分布を模式的に示したものを図 2.2.6 にまとめる。ただし、CL については単一励起イベントにおける光状態を、光子数の期待値が 3 となるコヒーレント状態の光として、かつ $q = 0.7$ としている。

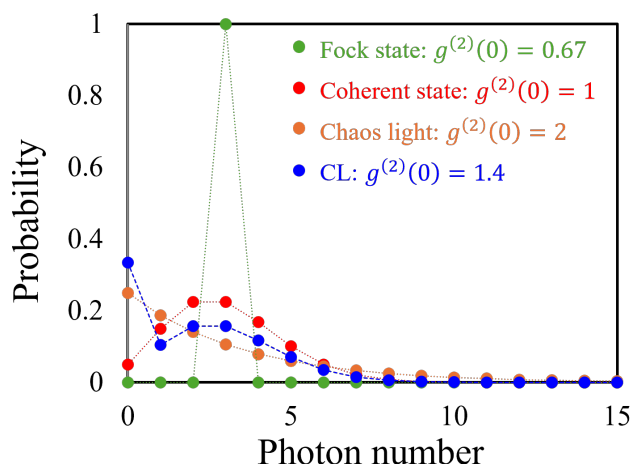


図 2.2.6 光子数状態 (Fock state)(緑)、コヒーレント状態 (赤)、カオス光 (オレンジ) および CL(青) の光子数統計分布の例。CL 以外の 3 例については、光子数の期待値が 3 とする係数を定めている。

2.2.3 CL における相関関数の形状評価

ここまでは、主に相関関数のゼロ遅延 $\tau = 0$ における値 $g^{(2)}(0)$ にのみ注目してきた。これはシングルモードを考えており、すなわちコヒーレンス時間が無限に長い光の相関関数であったためである。有限のコヒーレンス時間を持つ光については、図 2.2.2 にてごく単純な条件下で議論をしている。ここでは、本研究で扱う誘電体中の欠陥・不純物の発光について、実際の発光現象に近いモデルを用い、相関関数の減衰形状について考える。発光のダイナミクスを解析的に考えるとき、速度方程式を立式し解く方法が一般的である。ここでは、最も単純な二準位系のモデルを使い、古典的な速度方程式を解くことで、CL から得られる相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の減衰形状について考える [59]。

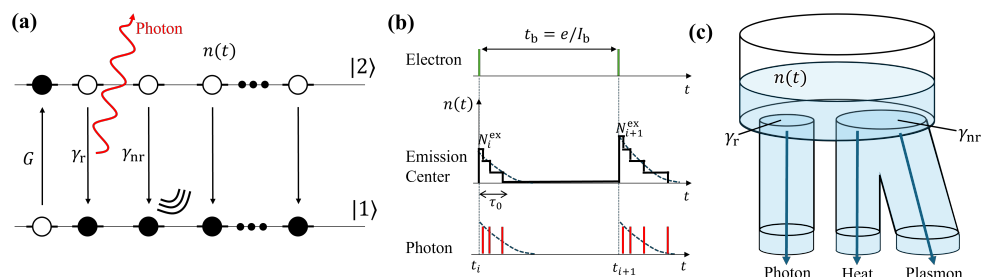


図 2.2.7 二準位系モデルの概略図 (a) 基底準位:|1> の発光中心は入射電子により平均励起速度 G で励起準位:|2> に励起する。その後、寿命 τ_0 の間に基底準位へ緩和する。発光中心の緩和には光子の放出による緩和、フォノンロスなどの非放射な緩和が存在し、それぞれの減衰速度は γ_r 、 γ_{nr} である。ある時刻 t に励起準位にある発光中心の数を $n(t)$ とする。(b) 上から入射電子、励起準位にある発光中心の数 $n(t)$ 、放出される光子を、それぞれ時刻 t を共通の横軸として示す。電子は電子線電流 I_b により決まる平均間隔 $t_b = e/I_b$ で入射する。 N_i^{ex} は i 番目の励起により励起準位に上がった発光中心数である。(c) 励起状態にある光子源が、発光性 γ_r と非発光性 γ_{nr} の緩和をする模式図。

図 2.2.7(a) で示されるような、大量の光子源が含まれているような試料を考える。個々の光子源は、2 準位系で記述できるものとする。この時、1 個の入射電子により、複数の光子源が同時に励起し緩和するような事象を考える。また、励起状態から基底状態への減衰速度を γ_0 とし、励起準位にある光子源の数を n としたとき励起速度は $\gamma_0 n$ で与えられる。図 2.2.7(a) にもあるように、 γ_0 は発光性、非発光性の減衰確率の和によって表される。それぞれの減衰確率を γ_r 、 γ_{nr} とすると次のように表記できる。

$$\gamma_0 = \gamma_r + \gamma_{nr} \quad (2.2.50)$$

いま、励起を表す関数として $G(t)$ を導入し、次のように表す。

$$G(t) = \sum_{i=1}^{N^c} N_i^{ex} \delta(t - t_i) \quad (2.2.51)$$

ここで N_i^{ex} は時刻 t_i に同時励起される光子源の数である。また、 N^c は測定時間 T の間に試料へ入射する電子数である。入射電子の電流値を I_b とすると個々の電子が入射する平均時間間隔 t_b は $t_b = e/I_b$ で表せる。測定時間 T が十分長い時、 $N^c = T/t_b$ である。一個の電子で同時励起する平均の光子源数を $N^{ex} = \frac{1}{N^c} \sum_{i=1}^{N^c} N_i^{ex}$ 個とすると平均の励起速度 G は

$$G = \langle G(t) \rangle = \frac{N^{ex}}{t_b} \quad (2.2.52)$$

で与えられる。時刻 t において励起準位にある光子源の数を $n(t)$ とすると、速度方程式は以下の

ように書ける。

$$\frac{dn(t)}{dt} = G(t) - (\gamma_r + \gamma_{nr})n(t) = G(t) - \gamma_0 n(t) \quad (2.2.53)$$

ここで i 番目の励起と $i+1$ 番目の励起の間での $n(t)$ を考える。この間では新たな励起は起こらない事から速度方程式は次のように書ける。

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\gamma_0 n(t) \quad (2.2.54)$$

初期条件 $t = t_i = 0$ で $n(0) = N_i^{\text{ex}}$ と置くとその解は

$$n(t) = N_i^{\text{ex}} e^{-\gamma_0 t} \quad (2.2.55)$$

となる。このような励起から緩和の過程が時間的にランダムに起こる。従って、励起準位にある光子源の数は次のように表せる (図 2.2.7(b))。

$$n(t) = \sum_{i=1}^{N^s} N_i^{\text{ex}} e^{-\gamma_0(t-t_i)} \theta(t-t_i) \quad (2.2.56)$$

ここで $\theta(t-t_i)$ は Heaviside 段関数であり、 $t < t_i$ のとき $\theta(t-t_i) = 0$ 、 $t \geq t_i$ のとき $\theta(t-t_i) = 1$ となる。測定系の検出効率を η とすると CL 発光の発光強度、つまり単位時間当たりに検出される光子数は次のように表せる。

$$I(t) = \eta \gamma_r n(t) \quad (2.2.57)$$

測定において検出器によりカウントされるのは放射される光子数であり、従って発光性減衰速度 γ_r によって決まる単位時間当たりの光子数 $\gamma_r n(t)$ を用いる。以上の結果を踏まえ、 $g^{(2)}(\tau)$ を計算すると次のように検出効率 η と発光性減衰速度 γ_r は消え、励起準位にある光子源数 $n(t)$ のみにより記述しなおすことができる。

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{\langle n(t)n(t+\tau) \rangle}{\langle n(t) \rangle^2} \quad (2.2.58)$$

式 (2.2.56) より分母の項は以下のように表せる。

$$\begin{aligned}
 \langle n(t) \rangle &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \sum_{i=1}^{N^e} N_i^{\text{ex}} e^{-\gamma_0(t-t_i)} \theta(t-t_i) dt \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{N^e} N_i^{\text{ex}} \int_{-t_i}^{T-t_i} e^{-\gamma_0 t} \theta(t) dt \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{N^e} N_i^{\text{ex}} \frac{1}{\gamma_0} \\
 &= \frac{N^{\text{ex}}}{\gamma_0 t_b}
 \end{aligned} \tag{2.2.59}$$

ここで

$$N^{\text{ex}} = \lim_{N^e \rightarrow \infty} \frac{1}{N^e} \sum_{i=1}^{N^e} N_i^{\text{ex}} \tag{2.2.60}$$

と置いた。測定時間 T が十分長い時明らかに $\langle n(t) \rangle = \langle n(t+\tau) \rangle$ は成り立つ。続いて分子の項 $\langle n(t)n(t+\tau) \rangle$ を導く。Wiener-Khinchin の定理より以下のように表せる。

$$\begin{aligned}
 \langle n(t)n(t+\tau) \rangle &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T n(t)n(t+\tau) dt \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{T} |n_\omega(\omega)|^2 e^{i\omega\tau} d\omega
 \end{aligned} \tag{2.2.61}$$

ここで $n_\omega(\omega)$ は $n(t)$ のフーリエ変換である。式 (2.2.56) より、 $n_\omega(\omega)$ は次のように変換される。

$$\begin{aligned}
 n_\omega(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} n(t) e^{-i\omega t} dt \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k=1}^{N^e} N_k^{\text{ex}} e^{-\gamma_0(t-t_k)} \theta(t-t_k) e^{-i\omega t} dt \\
 &= \sum_{k=1}^{N^e} N_k^{\text{ex}} F[e^{-\gamma_0 t} \theta(t)] \cdot F[\delta(t-t_k)] \\
 &= \frac{1}{\gamma_0 + i\omega} \sum_{k=1}^{N^e} N_k^{\text{ex}} e^{i\omega t_k}
 \end{aligned} \tag{2.2.62}$$

この時、絶対値の 2 乗は

$$|n_\omega(\omega)|^2 = \frac{1}{\gamma_0^2 + \omega^2} \cdot \left[\sum_{k=j}^{N^e} N_k^{\text{ex}2} + \sum_{k \neq j}^{N^e} N_k^{\text{ex}} N_j^{\text{ex}} e^{i\omega(t_k - t_j)} \right] \tag{2.2.63}$$

となる。式 (2.2.61) に代入すると $\langle n(t)n(t+\tau) \rangle$ は次のように表すことが出来る。

$$\langle n(t)n(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \left[\frac{\pi}{\gamma_0} e^{-\gamma_0|\tau|} \sum_{k=j}^{N_e} N_k^{\text{ex}2} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\gamma_0^2 + \omega^2} \left[\sum_{k \neq j}^{N_e} N_k^{\text{ex}} N_j^{\text{ex}} e^{i\omega(t_k - t_j)} \right] e^{i\omega\tau} d\omega \right] \quad (2.2.64)$$

式 (2.2.64) について第 1 項が相関の有る光子 (光子バンチングに寄与)、第 2 項は無相関な光子の相関を表す (バックグラウンドのカウントに寄与)。これらは、前者が同一電子による励起の光、後者が異なる電子による励起の光子にそれぞれ対応する。ここで、第 2 項の被積分関数は $\omega = 0$ 以外では位相項がキャンセルされ 0 となる。ここで、

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\gamma_0^2 + \omega^2} \left[\sum_{k \neq j}^{N_e} N_k^{\text{ex}} N_j^{\text{ex}} e^{i\omega(t_k - t_j)} \right] e^{i\omega\tau} d\omega &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\gamma_0^2 T^2} \left[\left(\sum_{k=1}^{N_e} N_k^{\text{ex}} \right)^2 - \sum_{k=1}^{N_e} (N_k^{\text{ex}})^2 \right] \\ &\simeq \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\gamma_0^2 T^2} \left(\sum_{k=1}^{N_e} N_k^{\text{ex}} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.2.65)$$

を用い、式 (2.2.64) は次のように導かれる。

$$\begin{aligned} \langle n(t)n(t+\tau) \rangle &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{2\gamma_0} e^{-\gamma_0|\tau|} \frac{N^e}{T} \left\{ \frac{1}{N^e} \sum_{k=j}^{N^e} (N_k^{\text{ex}})^2 \right\} + \frac{1}{\gamma_0^2} \frac{(N^e)^2}{T^2} \frac{1}{(N^e)^2} \left(\sum_{k=1}^{N^e} N_k^{\text{ex}} \right)^2 \right] \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{2\gamma_0 t_b} e^{-\gamma_0|\tau|} \left\{ \frac{1}{N^e} \sum_{k=j}^{N^e} (N_k^{\text{ex}})^2 \right\} + \frac{(N^{\text{ex}})^2}{\gamma_0^2 t_b^2} \right] \\ &= \frac{(N^{\text{ex}})^2}{2\gamma_0 t_b} \xi e^{-\gamma_0|\tau|} + \frac{(N^{\text{ex}})^2}{\gamma_0^2 t_b^2} \end{aligned} \quad (2.2.66)$$

ここで、

$$\xi = \frac{\lim_{N^e \rightarrow \infty} \frac{1}{N^e} \sum_{k=1}^{N^e} (N_k^{\text{ex}})^2}{\left(\lim_{N^e \rightarrow \infty} \frac{1}{N^e} \sum_{k=1}^{N^e} N_k^{\text{ex}} \right)^2} \quad (2.2.67)$$

と置いた。 ξ は明らかに 1 よりも大きい係数である。もしすべての電子入射イベントにおいて励起される光子源数が一定であるならば、つまり $N_k^{\text{ex}} = N_{\text{ex}}$ の時、 $\xi = 1$ となる。一般に、 N_k^{ex} が N_{ex} の周囲で揺らぐ時、 $\xi \geq 1$ となる。以上を用い、式 (2.2.58) に式 (2.2.59) と式 (2.2.66) を代入する

事で、 $g^{(2)}(\tau)$ は以下のように得られる。

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\frac{(N^{\text{ex}})^2}{2\gamma_0 t_b} \xi e^{-\gamma_0 |\tau|} + \frac{(N^{\text{ex}})^2}{\gamma_0^2 t_b^2}}{\frac{(N^{\text{ex}})^2}{\gamma_0^2 t_b^2}} = \frac{\gamma_0 t_b}{2} \xi e^{-\gamma_0 |\tau|} + 1 = \frac{e}{2\tau_0 I_b} \xi e^{-\frac{|\tau|}{\tau_0}} + 1 \quad (2.2.68)$$

ただし、光子源の発光寿命 τ_0 を用いて $\gamma = 1/\tau_0$ とおいた。式 (2.2.68) から、二準位系の光子源モデルが適用可能な発光体に対しては、相関関数は左右対称な指数曲線を示し、その幅からは光子源の発光寿命 τ_0 が取得できる事を明らかになった。検出器により測定されるのは放出された光子のみであるにも関わらず、得られるのは非発光な減衰速度 γ_{nr} の寄与も含んだトータルの減衰速度 $\gamma_0 = \gamma_r + \gamma_{\text{nr}} = 1/\tau_0$ である。減衰速度 (あるいは発光寿命) は図 2.2.7(c) のような模式図で理解される。光子源を水に置き換え、励起により図 2.2.7(c) の上部にある貯水部に組み上げられるとする。この時、減衰速度は貯水部の下面に開けられた穴の大きさに相当する。 γ_r の穴から落ちる水は光子の放出に、 γ_{nr} の穴から落ちる水は非発光な緩和 (熱の放出) にそれぞれ寄与する。光測定では、 γ_r の穴から水が放出され始めてから終わるまでの時間を測定するが、これに要する時間はトータルの穴の大きさ $\gamma_0 = \gamma_r + \gamma_{\text{nr}}$ によって決まる。光子源周辺の電磁場局在状態密度を増強することでトータルの減衰速度が向上する Purcell 効果は、このモデルにおいて新たな穴をあける事に相当する [59, 99]。

続いて、相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ から得られる係数 ξ について考える。式 (2.2.67) は $\xi = \frac{\langle (N_i^{\text{ex}})^2 \rangle}{\langle N_i^{\text{ex}} \rangle^2}$ と、アンサンブル平均で記述する事ができる。式 (2.2.11) と比べると、 ξ は単一電子入射イベントで励起される光子数 N_i^{ex} の、古典的な相関関数を与えている事が分かる。従って、式 (2.2.68) で示される結果は、単一電子入射イベントにおいて励起される光子源数 (\propto 光子数) の相関値 ξ が、平均電子間隔 $t_b = e/I_b$ と発光寿命 τ_0 の比により変調して、相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ として得られている事を示している。最後に、式 (2.2.68)、特に式 (2.2.67) の表式をそのまま実験結果に適用する際の問題点について、言及する。上述の通り、式 (2.2.67) で得られる単一電子入射イベントにおける相関関数 ξ は、古典的な相関関数の表式であり、従って量子的な光の特徴を捉えるには不十分である。高強度なレーザーのような古典的な安定波と近似できる極限において、量子的な相関関数 (式 (2.2.26)) と ξ は一致するが、実験的に観測する光は弱いためこのような近似の範囲外である。第 3 章では、より実験に則した系を想定して、相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ を考える。本章において式 (2.2.68) を導出した意義は、2 準位系でモデル化できるような発光については、相関関数が発光寿命を減衰定数とした指数関数になる事を導いた点にある [59]。このことは、CL-HBT 法を発光寿命解析技術として応用する際に、重要な洞察を与える。一方で、2 準位系でモデル化できない緩和過程を経る発光や、個々の光子源の緩和が独立ではないような発光については、式 (2.2.68) に示されるような、発光寿

命を減衰定数する指数曲線が得られることは自明ではない。

2.3 測定装置

2.3.1 STEM-CL 系

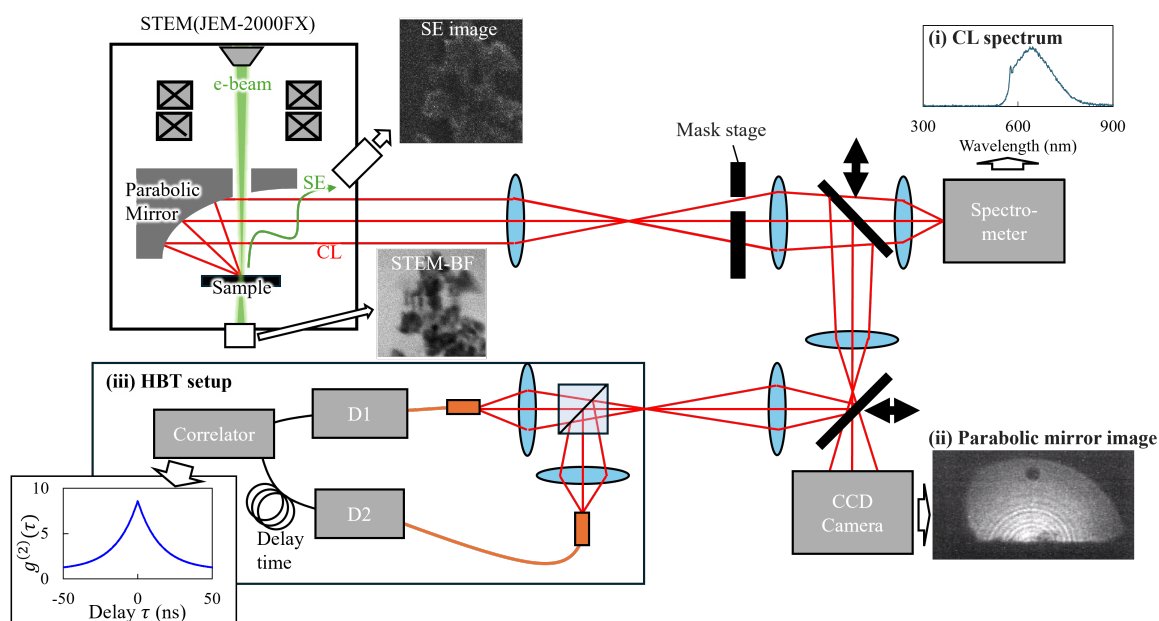


図 2.3.1 測定装置の模式図。放物面鏡を試料直上に導入する事で、試料からの CL 光を光学系へ導く。顕微鏡像としては二次電子 (SE) 像および STEM の明視野 (BF) 像が得られる。ミラーによる光路の選択により (i)CL スペクトル測定、(ii) 放物面鏡像 (放射角度分布)、(iii)HBT 測定ができる。また、マスクステージによって CL の放射角を選択した光学測定もできる。

本研究では CL 測定系が導入された STEM(JEM-2000FX, JEOL) を測定に用いる [59]。LaB₆ フィラメントを用いた熱電子銃を電子源とし、加速電圧は 80~200 kV の範囲で、電子線電流は 1 pA~1 nA 程度の範囲で可変である。図 2.3.1 は測定装置の模式図を示す。試料上での電子プローブ径は加速電圧および電子線電流により変化するが、約 1~10 nm である。一般に高い加速電圧、低い電子線電流の条件でプローブ径はより小さくなる。これは、高い加速電圧では電子の波長が短くなり、低電流条件では球面収差が入った電子を取り除くような電子光学系になるためである。STEM の機能として二次電子 (SE) 像、STEM-明視野 (BF: Bright Field) 像が取得できる。試料上方には放物面鏡が導入されている。電子ビーム位置に放物面鏡の焦点位置を調整する事で、試料から放射される CL を平行光として顕微鏡外部の光学系へ取り出すことができる。光学系へ取り出した

CL はミラーの出し入れにより以下の 3 通りの光学測定ができる。(i)分光器による CL スペクトル測定、(ii)CCD カメラによる放物面鏡像(放射角度分布)の観察、(iii)HBT 干渉計による光子相関計測。これらの測定から得られる光学情報は、電子線スキャンと同期する事でマッピング測定をすることができる。図 2.3.1 において、放物面鏡像が投影される位置にマスクステージがある。これにより、放射角度を選択した CL の測定が可能であり、角度分解能は用いるマスクの系によって決まる。ここで、マスクステージを用いた CL の放射角度選択の機構について簡単にまとめる。放物面鏡は焦点距離が 2 mm で、直径 10 mm の物を使っており、焦点位置の直上には電子線が通過する穴(直径 0.6 mm)がある。放物面鏡は鏡筒外部からマイクロメーターによって、試料とは独立に位置調整ができるようになっている。放物面鏡の焦点位置、試料位置、電子線位置の 3 つを合わせる事で、CL 発光を平行光として取り出すことができる。図 2.3.2(a) に示すような座標系を取り、z 軸からの天頂角を θ 、z 軸周りで右回りの方位角を ϕ とする。マスクステージは放物面鏡の像が 1 対 1 で結像される面にあり、マスク位置を (y,z) 面内で選択をする事で、試料からの放射角度 (θ, ϕ) の選択ができる。図 2.3.2(b) ではミラーモード図を用い、(y,z) 面と放射角度面 (θ, ϕ) の対応を示す。図 2.3.2(c) は CCD カメラにより撮影をした、実際の放物面鏡の像である。左側の影かかっている領域は、鏡筒から外部へ取り出す経路において、光路が遮られているためである。

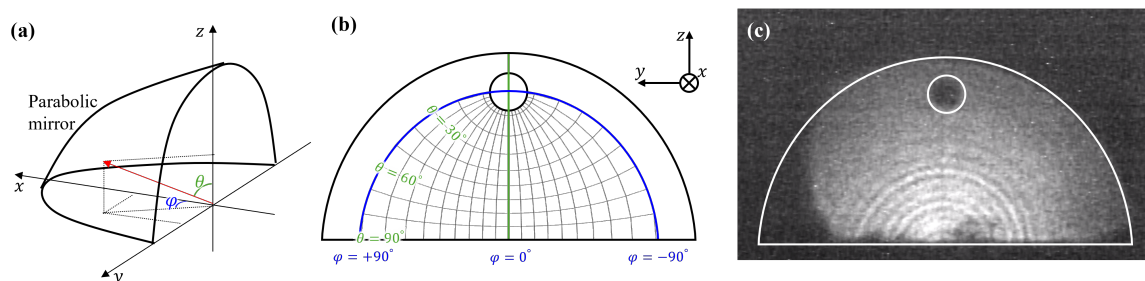


図 2.3.2 放物面鏡における角度選択。(a) 放物面鏡と座標系。(b) 放物面鏡の模式図。(y,z) 面と放射角度面 (θ, ϕ) の対応を示す。(c) 実際の放物面鏡の写真。

2.3.2 HBT 測定系

図 2.3.1 に示されるように、HBT 干渉計はハーフビームスプリッタ、2 つの単一光子検出器 (SPCM:Single Photon Counting Module)(PDM, MPD, Italy) および相関器 (TimeHarp260 PICO, Pico Quant, Germany) によって構成される。相関器にはそれぞれ START と STOP のチャンネルがあり、SPCM からの電気信号はそれぞれのチャンネルへ導入される。いま、START チャンネルに接続された SPCM を D1、STOP チャンネルに接続された SPCM を D2 とする。ビームスプリッ

タにより分岐された光はマルチモードファイバー (FG105LCA, Thorlabs, USA) へ集光し、それぞれ異なる SPCM へ導入される。相関器では、D1 が時刻 t に光子を検出したイベントをトリガーとして、D2 が光子を検出するイベントの時刻 $t + \tau$ を計測し、これらの間の時間差 τ のヒストグラム $H(\tau)$ を出力する。得られた $H(\tau)$ において、 $\tau \rightarrow \infty$ のカウント数で規格化する事で、相関関数 $g^{(2)}(\tau) = \frac{H(\tau)}{H(\tau \rightarrow \infty)}$ が得られる。相関器では、D1 \rightarrow D2 と方向性をもって時間差 τ を計測するため、 $\tau \geq 0$ という領域のみが取得可能である。従って、そのままのセットアップでは式 (2.2.68) で示されるような、左右対称な相関関数を取得する事ができない。そこで、D2 から相関器へ経路には、遅延を与える余剰なケーブルを導入し 2 つのチャンネルにおける時間差 τ にオフセットを加える事で、 $\tau < 0$ の領域も計測ができるようにしている。ただし、余剰なケーブルの追加は、SPCM からの信号の立ち上がりを鈍らせ、装置の時間分解能を劣化させる要因になる (図 2.3.3)。本研究では 100 ns の遅延ケーブル (30 m) に加え、相関器内で電氣的に 200 ns の遅延を加えた、300 ns のオフセットを導入している。

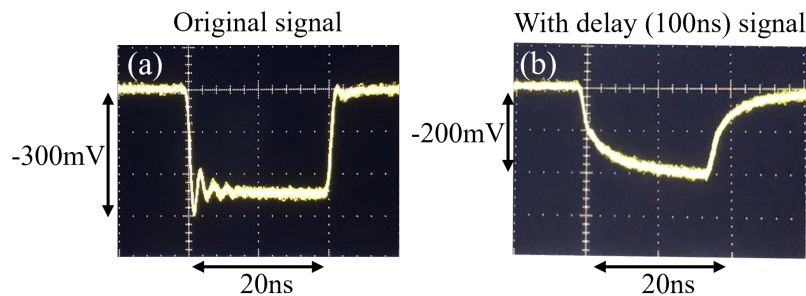


図 2.3.3 SPCM から得られる信号。(a) オリジナルの信号、(b) 100 ns の遅延ケーブル (30 m) を入れた時の信号。

検出効率

HBT 測定系の検出効率を計算するために、Ag 表面からの遷移放射を参照光源として用いた測定を行った。十分長い時間の中で平均化された発光強度 $\langle I_0 \rangle$ は、電子線電流 I_b 、電気素量 e 、励起効率 (単一電子により励起する光子数) p_0 、および測定系の検出効率 η を用い次のように得られる。

$$\langle I_0 \rangle = \eta \frac{I_b}{e} p_0 \quad (2.3.1)$$

遷移放射は加速電圧が定まれば、一電子による光子の励起確率 p_{TR} が式 (2.1.2) を使い、理論的に計算可能である。実験的に得られた発光強度 $\langle I_0 \rangle$ の加速電圧依存性は図 2.3.4(a) に示すように得られており、式 (2.3.1) および図 2.1.4(c) を用いる事で、図 2.3.4(b) のように検出効率 η が得られ

る。加速電圧により検出効率がわずかに変化している事については検討の余地があるが、200 kV のとき $\eta = 2.2\%$ 程度であることが概算される。我々のセットアップにおいて、放物面鏡、光路、ファイバーカップリング、検出器のそれぞれの箇所で効率が 40% 程度と概算するとトータルの推定検出効率はそれらの積として 2.6% 程度となる。そのため図 2.3.4 から得られた $\eta = 2.2\%$ というのは、妥当な値であると考えられる。本研究で用いているシステムでは試料交換や加速電圧の変動といった操作の前後において、電子線位置、試料位置、放物面鏡位置が変化するため、その度に光学系の再調整を行うが、これにより検出効率は都度変化する。したがって、ここで得られる検出効率 $\eta = 2.2\%$ はあくまで目安としての値である。しかしながら、相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ においては、測定系の検出効率のような強度に対し線形な損失係数の影響は、式 (2.2.58) で示したように規格化の過程で消える。そのため、測定条件による検出効率の変化は、相関計測から得られる結果に影響を与えない。

最後に、図 2.3.4(c) は、ファイバーの透過率と SPCM の量子効率から算出した、SPCM-ファイバー部分のみの検出効率の波長依存性である。ただし、ファイバーと SPCM いずれも、400 nm 以下の波長領域のデータは公開されていなかったため、400~450 nm の値から外挿している。ここから分かるように、我々の用いる HBT 測定系において 400 nm 以下の波長領域に感度はほとんどない。従って、例えば紫外域にバンドギャップを持つ半導体や、金属ナノ粒子における高次の多重極子モードの発光については計測をする事は出来ず、600 nm 程度の発光波長を示す材料の測定に特化した測定系であると言える。

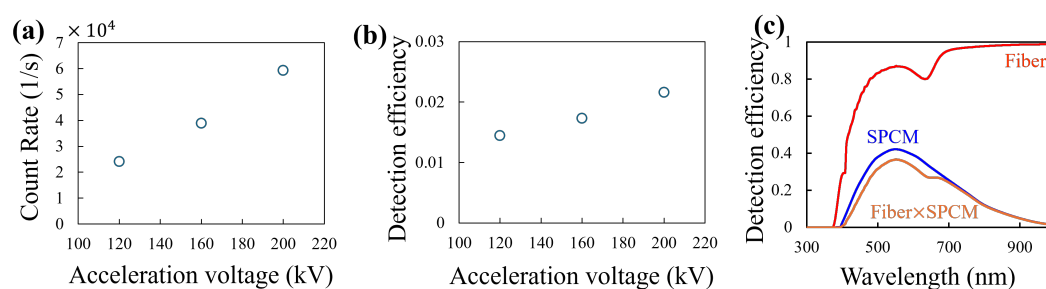


図 2.3.4 (a)Ag 表面から得られる遷移放射強度の加速電圧依存性。(b) 光学系全体の検出効率。(c) ファイバーの透過率と SPCM の量子効率から得られる、SPCM-ファイバー部分の検出効率。

装置時間分解能

HBT 測定系の時間分解能について評価を行った。測定により得られる相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ は、入射光のオリジナルの相関関数 $g_0^{(2)}(\tau)$ と装置関数 $f_{\text{IRF}}(\tau)$ の畳み込みとして得られる。従って、想定

される装置関数と比較して十分早い光 (オリジナルの相関関数がデルタ関数に近似できる光) について HBT 測定をする事で、装置関数そのものを得る事ができる ($g_0^{(2)}(\tau) \simeq f_{\text{IRF}}(\tau)$)。図 2.3.5 では (a, b) パルスレーザーと、(c)Mica からの Cherenkov 放射をそれぞれ光源とした測定をした結果を示す。パルスレーザーについて、パルス幅は 50 fs と後述する装置関数より 4 桁近く早く、従って HBT 測定から得られる相関関数は装置関数そのものを反映するはずである。検出器応答速度の波長依存も含め確認するため、パルスレーザーの波長は $800 \pm 20 \text{ nm}$ と $400 \pm 20 \text{ nm}$ の物を用い測定した。400 nm、800 nm いずれの場合も 2 つの減衰曲線が重なった形状の相関関数が得られた。そこで、次式に示すような 2 つのガウシアン関数が重なった関数でフィッティングを行いそれぞれの減衰時間を評価した。

$$g^{(2)}(\tau) = a_1 \exp\left(-\frac{\tau^2}{\tau_1^2}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{\tau^2}{\tau_2^2}\right) + 1 \quad (2.3.2)$$

その結果、400 nm と 800 nm の両方の波長において $\tau_1 \simeq 0.06 \text{ ns}$ および $\tau_2 \simeq 0.45 \text{ ns}$ 程度であり、波長による時間分解能の違いはほとんど見られなかった。ただし、ここで実施したのは、図 2.3.1 に示される遅延用の余剰ケーブルが無い状態での測定であった。実際の測定系では 30 m のケーブルを導入しており、この場合は図 2.3.3 に示すように時間の分解能の劣化が起こる。そこで、より実験条件に近い状態の装置関数を見積もるために、余剰ケーブルを導入した条件下で、図 2.3.5(c) に示すように Mica から放射される Cherenkov 放射を光源とした HBT 測定も行った。ここでは加速電圧 200 kV、Mica の厚みは $140 \mu\text{m}$ の物を用いている (Cherenkov 放射およびそこから得られる相関関数については第 3 章にて詳しく議論する)。Cherenkov 放射の CL スペクトルは、幅広いエネルギー (波長) 範囲に広がり、そのエネルギー幅は $\Delta E \simeq 1 \text{ eV}$ 程度である (図 3.2.6)。発光スペクトルのエネルギー幅 ΔE と、コヒーレンス時間 Δt の間には、不確定性原理から $\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$ で与えられる、ただし \hbar はディラック定数である。これを用いると、Cherenkov 放射のコヒーレンス時間は $\Delta t \simeq 4 \text{ fs}$ 程度であり、これも装置関数に対し十分早い発光であるといえる。図 2.3.5(c) では測定結果および、フィッティング曲線を示している。ここでは単一のガウシアンによりフィッティングを行い、得られた相関時間は $0.499 \pm 0.003 \text{ ns}$ であった。図 2.3.5(a),(b) と比べると、 $\tau_1 \simeq 0.05 \text{ ns}$ の早い成分が無くなっている事が分かる。これは、余剰ケーブルにより時間分解能が鈍化し、早い成分の装置関数が潰れて見えなくなってしまうと考えられる。本研究では、図 2.3.5(c) の測定を行ったものと同じの測定系を一貫して用いている事から、装置の時間分解能としては $\tau_{\text{IRF}} = 0.499 \text{ ns}$ を採用するものとする。

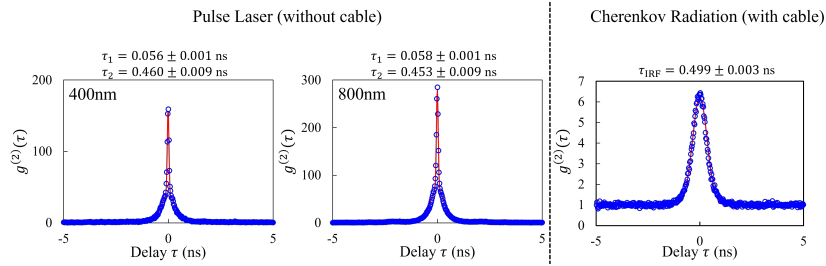


図 2.3.5 (a)400 nm と、(b)800 nm の波長のパルスレーザー (余剰ケーブル無)、(c)140 μm 厚みの Mica から得られる Cherenkov 放射 (30 m の余剰ケーブル入り) をそれぞれ光源とした HBT 測定から得られた相関関数。(a)、(b) では 2 つのガウシアン、(c) では 1 つのガウシアンによりフィッティングをした関数を赤い実線で表示している。

2.3.3 ノイズによる相関値の劣化

実験的な HBT 測定では、環境光や検出器のダークカウントといったノイズによる影響を考慮する必要がある。一般にこうしたノイズは時間的にランダムに検出されることから、HBT 計測から得られるヒストグラムにおいてバックグラウンドのカウントに寄与し、 $g^2(0)$ の値を劣化させる。したがって、光子バンチング曲線の時間幅から導かれる発光寿命解析には影響をしない一方で、相関関数のゼロ遅延における強度の解析においては重要となる。

今、測定の対象としている信号の光強度を $I_{\text{signal}}(t)$ 、ノイズの光強度を I_{noise} とすると、検出器に導入されるトータルの光強度は次のようになる。

$$I(t) = I_{\text{signal}}(t) + I_{\text{noise}} \quad (2.3.3)$$

ここで、ノイズは時間的に一定の強度で検出されるとし、時間による変化がないオフセットとして導入している。この時以下の関係が成り立つ。

$$\frac{\langle I_{\text{signal}}(t + \tau) I_{\text{noise}} \rangle}{\langle I_{\text{signal}}(t + \tau) \rangle \langle I_{\text{noise}} \rangle} = \frac{\langle I_{\text{noise}} I_{\text{signal}}(t) \rangle}{\langle I_{\text{noise}} \rangle \langle I_{\text{signal}}(t) \rangle} = \frac{\langle I_{\text{noise}} I_{\text{noise}} \rangle}{\langle I_{\text{noise}} \rangle \langle I_{\text{noise}}(t) \rangle} = 1 \quad (2.3.4)$$

以上を用いると、トータルの光強度について HBT 測定を行ったときに得られる相関関数は次のように記述ができる。

$$\begin{aligned} g^{(2)}(\tau) &= \frac{\langle I_{\text{signal}}(t + \tau) I_{\text{signal}}(t) \rangle + \langle I_{\text{signal}}(t + \tau) I_{\text{noise}} \rangle + \langle I_{\text{noise}} I_{\text{signal}}(t) \rangle + \langle I_{\text{noise}} I_{\text{noise}} \rangle}{(\langle I_{\text{signal}}(t) \rangle + \langle I_{\text{noise}} \rangle)(\langle I_{\text{signal}}(t) \rangle + \langle I_{\text{noise}} \rangle)} \\ &= \rho_{\text{noise}} \frac{\langle I_{\text{signal}}(t + \tau) I_{\text{signal}}(t) \rangle}{\langle I_{\text{signal}}(t + \tau) \rangle \langle I_{\text{signal}}(t) \rangle} \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

ただし、 ρ_{noise} はノイズによる減衰因子であり次のように定義している。

$$\rho_{\text{noise}} = \frac{\langle I_{\text{signal}}(t + \tau) \rangle \langle I_{\text{signal}}(t) \rangle}{(\langle I_{\text{signal}}(t) \rangle + \langle I_{\text{noise}} \rangle)(\langle I_{\text{signal}}(t) \rangle + \langle I_{\text{noise}} \rangle)} \quad (2.3.6)$$

減衰因子 ρ_{noise} は明らかに 1 より小さい値であり、従って測定対象としている発光のオリジナルの相関関数の高さは、減衰因子の分だけ劣化する事が示された [100]。実験条件から、減衰因子の具体的な値について考える。実験的に想定できるノイズとしては、環境光および検出器のダークカウントが主要である。我々の測定環境においてはこれらのノイズ強度は 1×10^3 cps 程度である。仮にシグナル強度が 1×10^4 cps であるとする、減衰因子は $\rho_{\text{noise}} = 0.83$ となる。実際には、少なくともシグナル強度が 3×10^4 cps 程度となるような条件下で測定を行っており、ノイズによる減衰因子の影響はほとんど無視ができる。

こうした測定系に起因した減衰因子の他に、試料由来のものもある。例えば、測定の対象としているのは発光寿命が 10 ns 程度の光であるとする。この時、 μs オーダーの長い発光寿命の光も混ざっているような場合、HBT 測定から得られる相関関数において μs の長寿命な発光は平坦なバックグラウンドとなり、式 (2.3.6) におけるノイズ光として寄与する。特にインコヒーレント CL においては、様々な不純物や欠陥に由来した発光が混ざる。この場合、光学フィルターで分離する他なく、波長が重なった発光を分離した HBT 測定は原理的にできない。

第3章

CLの光子数統計計測

第2章で述べたように、HBT測定によって得られる相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ からは、光の光子統計性や試料の発光寿命を評価することができる。特にCLにおいては、 $g^{(2)}(0) > 1$ を示すバンチングが観測される。CLのバンチング特性は、コヒーレントCLおよびインコヒーレントCLの両方において実験的に確認されている [54, 64]。バンチングや、その電子線電流による変調機構については、式 (2.2.68) で与えられる半古典的なモデルに基づく議論によって説明されている [40, 59]。しかし、これらの議論はインコヒーレントCLに焦点を当てたものである。一方、式 (2.2.49) に示される量子論的アプローチでは、コヒーレントCLにも適用可能な解釈が提示されているものの [63]、単純化されたモデルに依拠しているため、そのまま実験結果の評価に応用することは困難である。したがって、バンチングやその変調効果に関して、あらゆる系に適用可能な包括的な解釈は確立されておらず、また、単一励起イベントにおける光子数統計を実験的に評価するための確立された手法も存在しない。本章では、コヒーレントCLおよびインコヒーレントCLの両方における光子バンチングの発現機構について議論する。さらに、単一電子励起イベントにおけるCL光子統計を抽出し、材料内での励起および放出プロセスを解明する新たな手法を提案する。加えて、実験的にインコヒーレントCLとコヒーレントCLの光子数統計を定量化し、その差異について検討する [101]。

3.1 電子線変調効果と相関因子

CLにおける光子バンチングは、電子入射により励起される光状態と、電子入射イベント間の発光が起こらない真空状態とが混合状態を生成する事に起因すると式 (2.2.49) で示されている [63]。真空状態の割合は電子線電流を操作する事で広域に調整が可能であり、その意味で実験的に観察されるバンチングは測定条件により、いかようにも変動する。こうした後天的なバンチング効果を利

用する事で、発光寿命の解析を容易にすることができる。その一方で、測定条件に起因したバンチングの増幅効果は、単一電子により励起される光状態の情報を隠す。ここでは、幾つかのアプローチより、連続電子線を利用する事に起因した増強効果を除き、単一電子により励起する光状態の光子数統計性を与える相関因子の導出を行う。

3.1.1 相関因子の導出

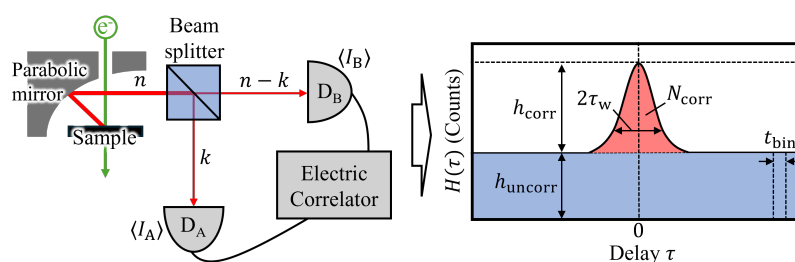


図 3.1.1 HBT 測定系を用いた相関測定の様式図。

図 3.1.1 に示されるような HBT 測定系を考える。CL の HBT 測定における、同時計測イベントは次の 2 つのケースに場合分けができる。

- (i) 異なる電子により励起された光子ペアの時間相関を計測するケース。
- (ii) 一つの電子により励起された光子ペアの時間相関を計測するケース。

これら 2 つのケースは、異なる相関特性を示す。まず、(i) のケースについて考える。異なる電子により励起された光子間の時間相関は、高速電子による励起イベントの時系列をそのまま反映する。本研究で我々が用いている熱電子銃では、電子は時間的にランダムに放出され、電子の時系列はポアソン統計に従う。このことから、異なる電子によって励起された光子同士には時間的な相関がない。その結果、これらの光子によって得られるヒストグラムは、図 3.1.1 に示すように、任意の遅延時間 τ に対応するチャンネルにおいてカウント数が等しくなり、フラットなバックグラウンドを形成する。この特徴は $\tau = 0$ のチャンネルにおいても成り立つ。本研究で我々が扱う測定系の時間分解能 $\tau_{\text{TRF}} \sim 0.5 \text{ ns}$ に比べ、熱電子のコヒーレンス時間は ps 程度と短い [102]。従って、2 つの電子が τ_{TRF} 程度離れて存在する確率と、 $\tau (\gg \tau_{\text{TRF}})$ だけ離れて存在する確率とは等しく、 $\tau = 0$ の区画も含め、任意の遅延時間 τ における、ヒストグラムのバックグラウンドの高さは一様になる。

いま、一度の励起により、同時に $n (\in \mathbb{N})$ 個の光子が放出される確率を p_n とする。放出された n 個の光子が、ハーフビームスプリッタにより検出器 D_A と D_B の二つの経路に、それぞれ k 個

と $n - k$ 個に分岐する確率は $P(k, n) = \frac{n C_k}{2^n}$ で与えられる。 D_A と D_B に導入される平均光強度 $\langle I_A \rangle$ 、 $\langle I_B \rangle$ を次のように定義する。

$$\begin{aligned}\langle I_A \rangle &= \eta_A \frac{I_b}{e} \left(\sum_{n=0}^{\infty} p_n \sum_{k=0}^n n C_k \frac{k}{2^n} \right) = \frac{1}{2} \eta_A \frac{I_b}{e} \sum_{n=0}^{\infty} p_n n \\ \langle I_B \rangle &= \eta_B \frac{I_b}{e} \left(\sum_{n=0}^{\infty} p_n \sum_{k=0}^n n C_k \frac{n-k}{2^n} \right) = \frac{1}{2} \eta_B \frac{I_b}{e} \sum_{n=0}^{\infty} p_n n\end{aligned}\quad (3.1.1)$$

ここで、 I_b は電子線電流、 e は電気素量、 $\eta_{A(B)}$ は光路での損失を含めた測定系の検出効率である。この時、任意の遅延時間 τ にある、時間幅 t_{bin} における、積算カウント数 h_{uncorr} は、積算時間 T の間に同時検出イベントが起こる回数 $\langle I_A \rangle T \cdot \langle I_B \rangle T$ と、区画数 T/t_{bin} を用い次のように書ける。

$$h_{\text{uncorr}} = \frac{\langle I_A \rangle T \langle I_B \rangle T}{T/t_{\text{bin}}} = \frac{1}{4} \eta_A \eta_B \left(\frac{I_b}{e} \right)^2 T t_{\text{bin}} \left(\sum_{n=0}^{\infty} p_n n \right)^2 \quad (3.1.2)$$

続いて、(ii) のケースについて (i) と同様に考えると、一つの電子により励起された光子ペアの同時計測イベント数 N_{corr} は次のように記述できる。

$$N_{\text{corr}} = \eta_A \eta_B T \frac{I_b}{e} \sum_{n=0}^{\infty} \left(p_n \sum_{k=0}^n n C_k \frac{k(n-k)}{2^n} \right) = \frac{1}{4} \eta_A \eta_B T \frac{I_b}{e} \sum_{n=0}^{\infty} p_n n(n-1) \quad (3.1.3)$$

CL の発光過程では、式 (2.2.68) の導出過程で示したように、高速電子により励起された光子源は発光寿命 τ_0 程度の時間的な広がりを持って光子を放出する。1 電子により励起される光子ペアは、時間幅が発光寿命 τ_0 である光子源固有の相関関数と、時間幅が τ_{IRF} である装置関数とが畳み込まれた関数の時間幅 τ_w の中で観測されることになる。従って、式 (3.1.3) で記述される同時計測イベント数 N_{corr} は τ_w の時間的な幅を持って分布する。(i) と (ii) の過程は独立しており、得られるヒストグラムはこれら二つを単純に足し合わされたものとして得られる。図 3.1.1 において、 $\tau = 0$ を中心として τ_w 程度広がった $H(\tau) > h_{\text{uncorr}}$ である赤い網掛け領域の面積が N_{corr} 、バックグラウンドとなっている青い網掛けの領域の区画 t_{bin} あたりのカウント数が h_{uncorr} にそれぞれ相当する。いま、図 3.1.1 における赤い網掛け領域の形状因子 $\beta (> 0)$ を導入して、その面積 N_{corr} を次のように定義する。

$$N_{\text{corr}} = \frac{2\beta\tau_w h_{\text{corr}}}{t_{\text{bin}}} \quad (3.1.4)$$

ここで、 h_{corr} は $\tau = 0$ にある単一区画 t_{bin} のカウント数であり、 $H(0) - h_{\text{uncorr}}$ と定義している。

この時、 $\tau = 0$ における強度相関関数は式 (3.1.4) と (3.1.2) を用い、次のように記述できる。

$$g^{(2)}(0) = \frac{h_{\text{corr}} + h_{\text{uncorr}}}{h_{\text{uncorr}}} = \frac{e}{2\beta I_b \tau_w} \kappa_{\text{corr}} + 1 \quad (3.1.5)$$

ここで 励起相関因子 κ_{corr} を次のように定義した。

$$\kappa_{\text{corr}} \equiv \frac{\sum_{n=0}^{\infty} p_n n(n-1)}{(\sum_{n=0}^{\infty} p_n n)^2} = \frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} = \frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle}{\langle n \rangle^2} \quad (3.1.6)$$

式 (3.1.5) は、CL の HBT 測定から得られる相関関数が電子線電流 I_b により任意に変調されることをあらわに示している。ただし、一つの電子により単一光子状態が励起されるような場合、つまり $\kappa_{\text{corr}} = 0$ のときは例外的に、電子線により相関関数の値が変化しない。このことは実験的にも実証されている [65]。式 (3.1.6) の表式は、式 (2.2.26) で示される量子論における相関関数と同じであり、相関因子 κ_{corr} からは一度の励起イベントで放出される光の相関関数そのものが得られると解釈できる。 κ_{corr} の値域は、 $\kappa_{\text{corr}} \geq 0$ であり、量子的な光の特徴を捉える事ができる係数であると言える。

3.2 コヒーレント CL

コヒーレント CL の励起では、入射電子から失われるエネルギーは全て光子の生成に利用され、電子と光子の間でエネルギー・運動量の保存が成り立ち、物質の状態は変化しない。したがって、その励起過程は電子と光子の相互作用のみで記述する事ができる。いま、運動量 \mathbf{p} を持った高速電子が、運動量 \mathbf{q} の光子と直接相互作用をする系を考える。この時、コヒーレント CL における相互作用ハミルトニアンは次のように記述できる。

$$\hat{H}_1 \propto \hat{a}_{\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{p}} + \hat{a}_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{p}} \quad (3.2.1)$$

ここで、 $\hat{a}_{\mathbf{q}}^{(\dagger)}$ は運動量 \mathbf{q} の光子の消滅 (生成) 演算子、 $\hat{c}_{\mathbf{p}}^{(\dagger)}$ は運動量 \mathbf{p} の高速電子の消滅 (生成) 演算子である。この時、第一項は高速電子が光子を生成する過程、第二項は光子が消滅し高速電子が運動量を受け取る過程にそれぞれ相当する。相互作用が起こる確率振幅には運動量に対して分布があり、分布関数を $f(\mathbf{q})$ とすると、相互作用ハミルトニアンは次式のように記述できる。

$$\hat{H}_1 = \int f(\mathbf{q}) \hat{a}_{\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{p}} d\mathbf{q} + \int f^*(\mathbf{q}) \hat{a}_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{p}} d\mathbf{q} \quad (3.2.2)$$

一般的な CL の測定において用いられる電子のエネルギーは 80~200keV 程度と、光子のエネル

ギー (数 eV) に比べはるかに大きい。この時、光子生成による電子のエネルギー変化は無視できるほど小さく、同様に運動量の変化もごくわずかである。この時、光子生成による電子の反跳を無視する事は良い近似となる (非反跳仮定)。電子の状態に作用する演算子は光子生成に影響を受けない c 数とみなすと、相互作用演算子は複素定数 c を使い次のようになる。

$$\hat{H}_I \propto c \int f(\mathbf{q}) \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger d\mathbf{q} + c^* \int f^*(\mathbf{q}) \hat{a}_{\mathbf{q}} d\mathbf{q} \quad (3.2.3)$$

いま、 $|f(\mathbf{q})|^2$ で決まる発光スペクトルを有する光子を消滅 (生成) する演算子を $\hat{a}^{(\dagger)}$ とし、その励起確率振幅を g とすると次のように書き換える事ができる。

$$\hat{H}_I = g \hat{a}^\dagger + g^* \hat{a} \quad (3.2.4)$$

続いて、系の時間発展を考えるためにシュレディンガー方程式を考える。シュレディンガー描像においては時間に対する依存性が波動関数に含まれており、演算子は時間に依存しない。シュレディンガー方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_s(t)\rangle = \hat{H} |\psi_s(t)\rangle \quad (3.2.5)$$

と記述される。時刻 t_0 の波動関数を初期条件として、時刻 t の波動関数は、

$$|\psi_s(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) |\psi_s(t_0)\rangle \quad (3.2.6)$$

とかける。いま、ハミルトニアンを次のような二つの要素で記述する。

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I \quad (3.2.7)$$

\hat{H}_0 は相互作用が無い時のハミルトニアン、 \hat{H}_I は相互作用を示す。このとき、相互作用描像における波動関数は次のように得られる。

$$|\psi_I(t)\rangle = \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) |\psi_s(t)\rangle = \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i(\hat{H}_0 + \hat{H}_I)(t-t_0)}{\hbar}\right) |\psi_s(t_0)\rangle \quad (3.2.8)$$

\hat{H}_0 と \hat{H}_I は可換でないため、右辺の指数関数をまとめることはできない。 $t_0 = 0$ として両辺を微

分すると次式が得られる。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)t}{\hbar}\right) |\psi_s(0)\rangle \right) \\
&= \frac{i\hat{H}_0}{\hbar} \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)t}{\hbar}\right) |\psi_s(0)\rangle \\
&\quad + \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \left(-\frac{i(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)t}{\hbar}\right) |\psi_s(0)\rangle \\
&= \frac{i\hat{H}_0}{\hbar} \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) |\psi_s(t)\rangle + \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \left(-\frac{i(\hat{H}_0 + \hat{H}_1)}{\hbar}\right) |\psi_s(t)\rangle \\
&= \frac{i\hat{H}_0}{\hbar} |\psi_I(t)\rangle + \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \left(-\frac{i\hat{H}_1}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) |\psi_I(t)\rangle \\
&\quad + \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \left(-\frac{i\hat{H}_1}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) |\psi_I(t)\rangle \\
&= \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \left(-\frac{i\hat{H}_1}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) |\psi_I(t)\rangle
\end{aligned} \tag{3.2.9}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = \hat{H}_I(t) |\psi_I(t)\rangle \tag{3.2.10}$$

ここで、

$$\hat{H}_I(t) = \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \hat{H}_I \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \tag{3.2.11}$$

としている。これは相互作用表示における、時間に依存する演算子の一般的な記述である。両辺を積分し逐次近似をする事で式 (3.2.10) は次のように解くことができる。

$$\begin{aligned}
|\psi_I(t)\rangle &= |\psi_I(0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \hat{H}_I(t_1) |\psi_I(t_1)\rangle \\
&= |\psi_I(0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \hat{H}_I(t_1) |\psi_I(0)\rangle \\
&\quad + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \hat{H}_I(t_1) \hat{H}_I(t_2) |\psi_I(t_2)\rangle \\
&= |\psi_I(0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \hat{H}_I(t_1) |\psi_I(0)\rangle \\
&\quad + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \hat{H}_I(t_1) \hat{H}_I(t_2) |\psi_I(t_2)\rangle \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}_I(t_1) \hat{H}_I(t_2) \cdots \hat{H}_I(t_n) |\psi_I(0)\rangle.
\end{aligned} \tag{3.2.12}$$

一般に異なる時刻の相互作用演算子は非可換であるため、時間順序を指定する演算子 T を導入して、

$$|\psi_I(t)\rangle = T \left[\exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{H}_I(t') \right) \right] |\psi_I(0)\rangle \equiv \hat{U}(t, 0) |\psi_I(0)\rangle \quad (3.2.13)$$

とする。 $\hat{U}(t, 0)$ は時間発展演算子である。時間に依存する相互作用ハミルトニアン $\hat{H}_I(t)$ について考える。非反跳仮定より、相互作用のないハミルトニアンは次のように記述できる。

$$\hat{H}_0 = \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (3.2.14)$$

ただし \hat{n} は光子数演算子であり、 $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ である。また交換関係は $[\hat{n}, \hat{a}] = -\hat{a}$ 、 $[\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$ を満たす。式 (3.2.11) より相互作用ハミルトニアンは次のように得られる。

$$\begin{aligned} \hat{H}_I(t) &= \exp \left(\frac{i(\hat{n} + 1/2)\hbar\omega t}{\hbar} \right) (g\hat{a}^\dagger + g^*\hat{a}) \exp \left(-\frac{i(\hat{n} + 1/2)\hbar\omega t}{\hbar} \right) \\ &= \exp(i\omega t \hat{n}) (g\hat{a}^\dagger + g^*\hat{a}) \exp(-i\omega t \hat{n}) \\ &= g\hat{a}^\dagger \left(1 + i\omega t + \frac{(i\omega t)^2}{2!} + \dots \right) + g^*\hat{a} \left(1 - i\omega t + \frac{(-i\omega t)^2}{2!} + \dots \right) \\ &= g\hat{a}^\dagger \exp(i\omega t) + g^*\hat{a} \exp(-i\omega t) \end{aligned} \quad (3.2.15)$$

ここで次の Baker-Hausdorff の補助定理を用いた。

$$e^{x\hat{A}} \hat{B} e^{-x\hat{A}} = \hat{B} + x[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{x^2}{2!} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \dots \quad (3.2.16)$$

時間発展演算子の式の積分に式を代入する。

$$\begin{aligned} -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau dt \hat{H}_I(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau (g\hat{a}^\dagger e^{i\omega t} + g^*\hat{a} e^{-i\omega t}) dt \\ &= -\frac{ig\hat{a}^\dagger}{\hbar} \left[\frac{e^{i\omega t}}{i\omega} \right]_0^\tau - \frac{ig^*\hat{a}}{\hbar} \left[\frac{e^{-i\omega t}}{-i\omega} \right]_0^\tau \\ &= -\frac{g(e^{i\omega\tau} - 1)}{\hbar\omega} \hat{a}^\dagger + \frac{g^*(e^{-i\omega\tau} - 1)}{\hbar\omega} \hat{a} \\ &= -\frac{ig\tau}{\hbar} \hat{a}^\dagger - \frac{ig^*\tau}{\hbar} \hat{a} \\ &= \gamma\hat{a}^\dagger - \gamma^*\hat{a} \end{aligned} \quad (3.2.17)$$

いま、相互作用が起こる時刻を t とすると、 $t < 0$ および $t > \tau$ においては電子と物質の相互作用は無い。また、相互作用時間 τ は十分短く、電子と光子は速やかに消える。このような場合、時間発展演算子 $\hat{U}(\tau, 0)$ は散乱演算子 \hat{S} として次のように得られる。

$$\hat{S} = \exp(\gamma \hat{a}^\dagger - \gamma^* \hat{a}) \quad (3.2.18)$$

これは変位演算子と同様な表式である。

$$\hat{D} = \exp(\alpha \hat{a}^\dagger - \alpha^* \hat{a}) \quad (3.2.19)$$

以上から非反跳仮定において、高速電子と光子との短時間な相互作用は変位演算子 \hat{D} で記述できる。相互作用画像において初期状態を真空状態とする $|\psi_1(0)\rangle = |0\rangle$ 。この時、非反跳仮定から電子の状態は無視して、光状態のみを考えればよい。変位演算子の定義より、相互作用を経た光状態は次式のようなコヒーレント状態になる。

$$|\alpha\rangle = \hat{D} |0\rangle = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (3.2.20)$$

式 (2.2.36) で示したように、コヒーレント状態の光の光子数統計はポアソン統計に従い、この時、相関因子 $\kappa_{\text{corr}} = 1$ となる。ただし、図 2.2.4 に示したように、相関因子 $\kappa_{\text{corr}} = 1$ となる事は単一励起イベントにおける光子数統計がポアソン分布に従う事を示すが、コヒーレント状態である事を決定するものではない。式 (3.2.2) において、 $\hat{c}_p^{(\dagger)}$ が c 数として扱うことができない場合においても (非反跳仮定が成り立たない場合)、電子系をトレースアウトして得られる光子系の密度行列の対角要素は変化しない。したがって、コヒーレント CL における光子統計は依然としてポアソン分布に従い、 $\kappa_{\text{corr}} = 1$ になる。

3.2.1 単一双極子

最も単純な系である単一電気双極子からのコヒーレント CL として、遷移放射 (TR) について相関因子 κ_{corr} の値を計測し、単一電子により生成される光状態の光子統計を検証をする。TR は図 3.2.1(a) に示すように、金属表面に高速電子が入射する際に、表面に形成される電気双極子からの光放射現象である。InP 基板上に Ag を 200 nm 程度、真空蒸着法により堆積させたものを試料

として用いる。

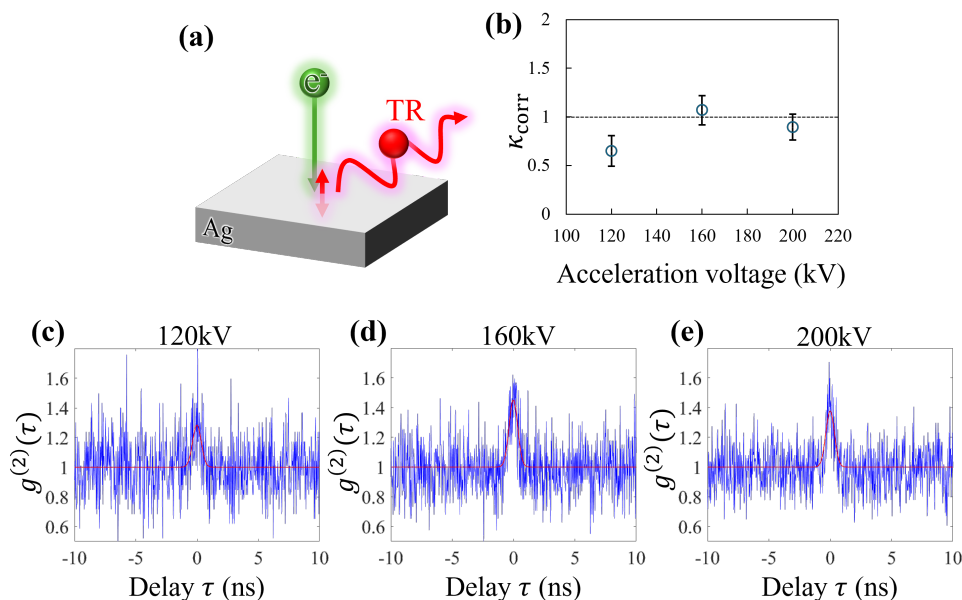


図 3.2.1 Ag 平坦基板からの遷移放射 (TR)。(a)TR の模式図。金属表面に垂直に偏向した単一電気双極子が励起される。(b) 相関因子 κ_{corr} の加速電圧依存性。(c-e)120, 160, 200 kV における相関関数。赤い実線はガウシアンによるフィッティング曲線を示す。

ここでは相関関数およびそこから導出される相関因子 κ_{corr} について、加速電圧の依存性を評価する。式 (2.1.2) に示すように、TR については加速電圧により単一電子により励起する平均光子数が増加する。従って、加速電圧に対する依存性を検証する事は、平均光子数に対する相関因子 κ_{corr} の変化を観察する事に相当する。もし、単一電子により励起する光子数分布がポアソンであるならば、平均光子数が幾つであっても相関因子は $\kappa_{\text{corr}} = 1$ となるはずである。図 3.2.1(c-e) は電子線電流は 400 pA 程度に固定した状態で、加速電圧を変化させた時の相関関数である。120 kV、160 kV、200 kV のそれぞれのデータは、7500 s、4000 s、3200 s の積算時間で取得した。赤い実線は Mica からの Chrenkov 放射のデータから算出した装置関数 $\tau_w = 0.499$ ns を用いて、ガウシアンでフィッティングをした結果を示している。いずれの加速電圧においても TR はバンチングを示し、フィッティング曲線はデータによく重なっている。TR についても発光寿命は時間分解できず、装置関数が見えている事が確認できる。図 3.2.1(b) は相関因子の加速電圧依存性を示す。特に 3 つのデータはおおよそ、相関因子 κ_{corr} は 1 程度の値をとっているが、120 kV の結果は少しずれている。これについては装置の安定性の問題が一つ上げられる。120 kV の加速電圧での測定前後において、電子線電流が 408 pA から 380 pA へと減少していた。これは、120 kV においては発光強度

が 200 kV の時と比べ半分程度となっていたため、同程度の SN 比のデータを得るために、120 kV のデータは倍以上の積算時間をかけていた事が影響していると考えられる。上述のように加速電圧 (光子の励起確率) の変化に対して相関因子 κ_{corr} はおよそ一定で、その値は 1 程度に分布していることが実験から確認できた。このことから、TR においては単一励起イベントにおいて励起される光子数統計分布がポアソン分布に従っていると考えて大きな問題は無いといえる。加速電圧による依存性が無いことは、相関因子は光子数の期待値によらない事を示唆し、これは相関因子の基本的な性質と矛盾しない。

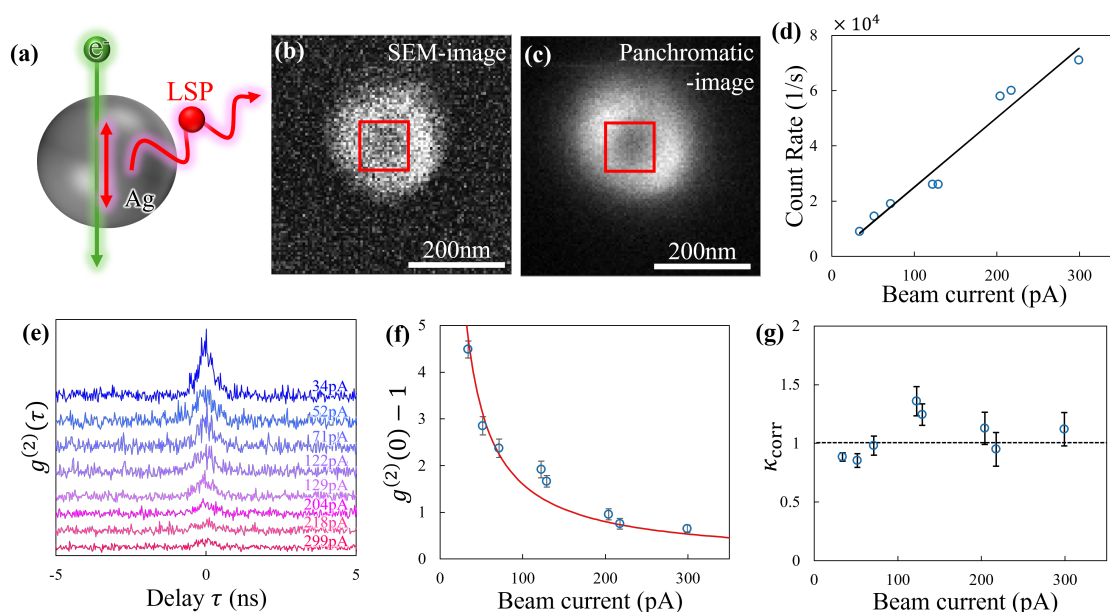


図 3.2.2 Ag ナノ粒子からの LSP 放射。(a)LSP 放射の模式図。(b,c)Ag ナノ粒子の SEM 像およびパングロマティック CL 像。赤い枠線は CL 測定を行う際に電子線をラスタースキャンするエリア。(d-h) それぞれ電子線電流を変えた時の (d) カウントレート、(e) 相関関数、(f) 相関関数のゼロ遅延における高さ $g^{(2)}(0) - 1$ (赤い実線はフィッティング曲線)、(g) 相関因子。測定は全て加速電圧 160 kV で行っている。

続いて、局在表面プラズモン (LSP) について HBT 測定を行った。図 3.2.2(a) に示すように、小さい粒子における LSP は単一電気双極子としてふるまい、光を放射する [26]。本研究では図 3.2.2(b, c) に示すように直径 200 nm 程度の Ag ナノ粒子を試料として用いている。この時、用いる装置検出効率の波長依存性を考えると (図 2.3.4)、双極子モードの発光が主に検出される [85, 83]。より小さいナノ粒子を用いる事で、双極子モードの発光のみを得る事が期待できる。しかし、一般に粒子サイズが小さくなると発光強度は下がり [85]、相関測定を行う際に長時間の積算時間が必要となる。そのため、ここではある程度の発光強度が得られ、かつ双極子モードの発光が主要となる粒子

サイズを選択している (ただし後述するように四重極子やより高次のモードが入ったとしても、議論は変わらない)。ここでは加速電圧を 160 kV に固定し、図 3.2.2(b), (c) に示す赤い枠線内に電子線をラスタースキャンをしながら、電子線電流 I_b に対する相関因子 κ_{corr} および相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ の依存性を評価する。図 3.2.2(d) に示すように、カウントレートは電子線電流に対し線形で変化している。図 3.2.2(e-g) は相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ およびそこから算出された相関因子 κ_{corr} の電子線電流 I_b 依存性を示す。図 3.2.2(g) の赤い実線は反比例関数によるフィッティング曲線であり、電子線電流に対するバンチングピークの高さ $g^{(2)}(0) - 1$ が反比例している事が良く示されている。こうした傾向は式 (3.1.5) で示された結果よく一致をしており、CL においては電子線電流 I_b によって相関関数 $g^{(2)}(0)$ の値が変調する事が示されている。一方で、ここで得られている $g^{(2)}(0) - 1$ から得られる相関因子 κ_{corr} は、図 3.2.2(h) に示すように、電子線電流に対しわずかに変動するものの、 $\kappa_{\text{corr}} \simeq 1$ 付近の値にまとまっている。このことから、式 (3.1.5) により、電子線電流による変調効果を除いて、単一励起イベントにおける光子数統計性が効果的に抽出する事が出来た。また、その値 $\kappa_{\text{corr}} \simeq 1$ から、LSP についても単一励起イベントにおける光子数分布がポアソン分布に従っている事が示唆され、コヒーレント CL としての結果と矛盾しない。

ここで、本研究では双極子の発光のみが入るような系で計測を行った。しかし、もし 4 重極子や、より高次の電磁場モードが入っていたとしても、相関因子 κ_{corr} は、純粋な双極子の発光から得られる値と変わらないと考えられる。高次のモードが入ることは式 (3.2.3) において $f(q)$ が、つまり電子線に対して相互作用をする確率振幅の運動量 (波長) 分布が変化する事に相当するが、それによって最終的に得られる光の状態である式 (3.2.20) は変化しない。すなわち、古典的にはいくつかのモードで記述されるような複雑な電磁場状態であっても、一つの電子によりコヒーレントに励起される場合は、得られる光の状態はコヒーレント状態となり、相関因子 $\kappa_{\text{corr}} = 1$ となると考えられる。

3.2.2 周期構造

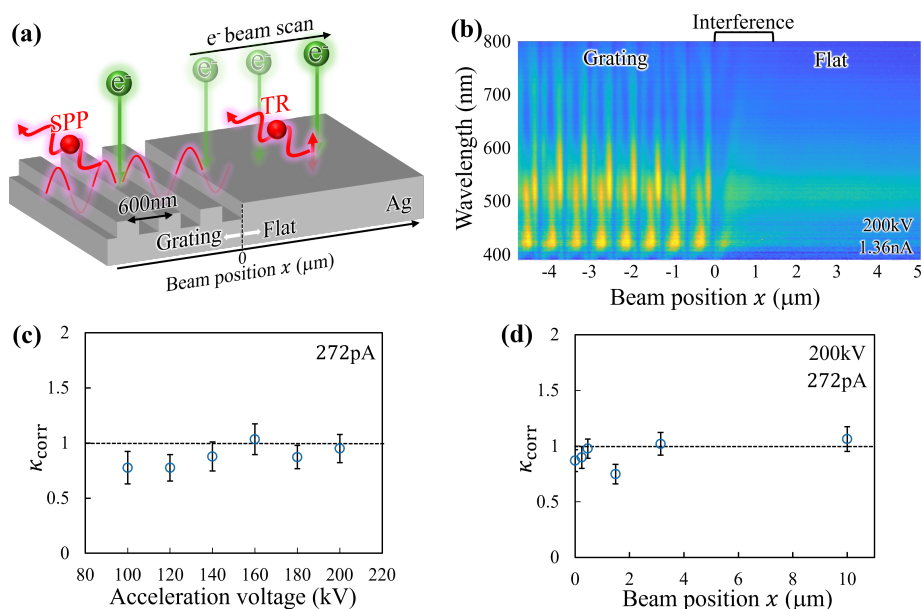


図 3.2.3 Ag 1次元プラズモニック結晶の SPP(a) 試料と測定方法の模式図。600 nm の周期をもつ 1次元プラズモニック結晶を用いる。格子領域からは SPP の放射が、平坦領域からは遷移放射 (TR) が得られる。(b) CL スペクトルのラインスキャン。格子と平坦領域の境界を原点としている。(c) 格子領域における、相関因子 κ_{corr} の加速電圧依存性。(d) 格子と平坦領域の境界から、平坦領域方向へ相関因子 κ_{corr} のラインスキャン。

より複雑な電磁場状態をとるコヒーレント CL についても相関因子 κ_{corr} の解析を行った。光の波長程度の周期をもった金属構造があることで、高速電子により励起される電磁場モードは、Bragg の散乱条件に従って自由空間の伝搬光と結合し、放射光として CL の測定が可能となる。こうして得られる SPP の発光は、周期構造を用いたコヒーレント CL の典型的なもののひとつである [88]。ここでは、周期間隔が 600 nm の Ag 1次元格子を用い、SPP の発光について HBT 測定を行った。この時、図 3.2.3 (a) に示すように平坦な金属表面の領域と、格子領域の両方について相関因子 κ_{corr} の評価を行った。平坦領域からは図 3.2.1 のような TR が、格子領域からは SPP の発光が得られる。また、その境界付近ではこれらが干渉する領域がある。図 3.2.3 (b) は格子領域と平坦領域との境界線を原点として、スペクトルのラインスキャン測定を行った結果である。完全にフラットな領域からは TR が、格子の領域からは SPP の放射が観察され、境界付近ではこれらが干渉したスペクトルが得られている。これは、電子線位置において励起され表面に垂直な双極子そのものからの発光 (TR) と、その双極子により誘起された SPP が格子で散乱された発光との干渉であり、TR と

SPP が励起源を同じにしている事の裏付けとなる結果である [95]。図 3.2.3 (c) は格子位置における、加速電圧依存測定を行った結果であるが、相関因子 κ_{corr} は 1 程度の値で良くまとまっている事が分かる。この結果は、図 3.2.1 と同様に、一電子により励起する光子数の平均値の変化に対し相関因子 κ_{corr} は変化しない。図 3.2.3 (d) は、格子のエッジから始め、平坦領域側へラインスキャンをしている結果を示す。スペクトルのラインスキャンと比較すると、干渉している領域から純粋な TR が得られる平坦領域まで、相関因子 κ_{corr} の値は変化せず 1 程度の値を取り、これらの発光の光子数分布がポアソン統計に従う事を示唆する。このように、幾つかの電磁場モードが混ざった状態においても $\kappa_{\text{corr}} \simeq 1$ となる事は、LSP の結果の最後に議論した、双極子と四重極子(あるいはより高次のモード) が混ざっていたとしても光子数統計性は変化しないという予想を裏付けるものである。

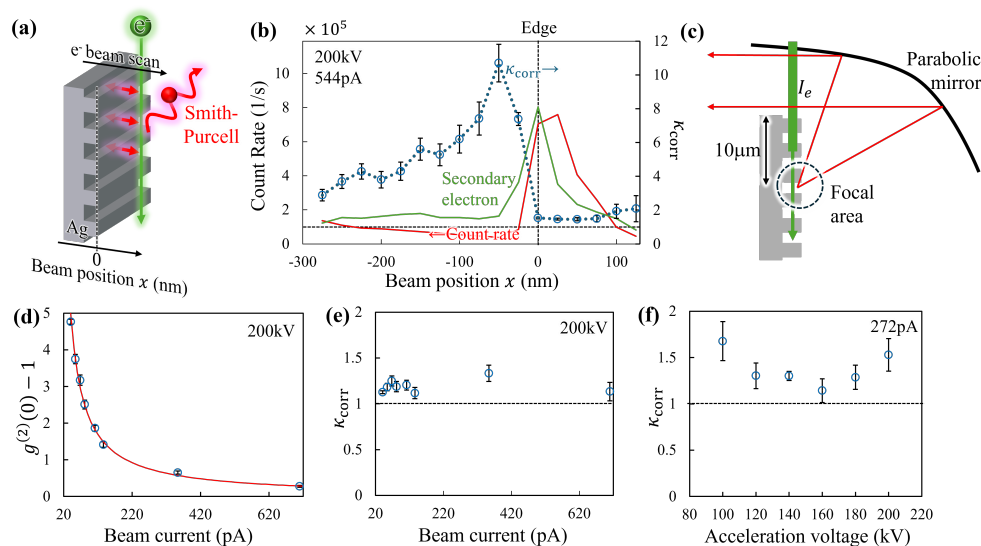


図 3.2.4 (a)Smith-Purcell 放射 (SPR) の模式図。(b) 基板のエッジを原点として、SEM 信号 (緑)、カウントレート (赤) および相関因子 (青) のラインプロファイル。(c) 格子により電子線が遮られ、実効電流が減少する機構の模式図。(d, e) 相関関数およびそこから得られた相関因子の電子線電流依存性。(f) 相関因子の加速電圧依存性。(d-f) は全て、電子スポット位置を基板のエッジから 100 nm 離して測定をしている。

Smith Purcell 放射 (SPR) について相関因子 κ_{corr} の評価を行った。SPR は、図 3.2.4(a) のように、高速電子が格子に対し平行に運動するときに引き起こされる光の放射現象である。格子間隔が 800 nm、高さが 300 nm の Ag 1 次元格子を用いる。ここまでの測定では加速電圧を変化させることで電子による光子の励起確率を操作していたが、SPR については基板からの距離により同様に励起確率が変化する [91]。ここではまず、電子線位置による相関因子 κ_{corr} の依存性について検証

を行う。図 3.2.4(b) は、基板のエッジを原点としてラインスキャンを行った結果である。ただし、基板のエッジは、SEM 信号 (緑線) が最大強度を取る位置としている。発光強度 (赤線) は基板エッジよりもわずかに真空側へ出ている位置が最も強くなっている事が分かる。一方で、相関因子 (青線) κ_{corr} は基板に直接電子線が当たっている領域では 1 を大きく超えており、格子をかすめるような位置においても 1 以上の値を示している事が分かる。こうした相関因子 κ_{corr} の増強は、光子の検出位置における電子線電流 I_b を正しく評価が出来ていない事に起因した、アーチファクトであると考えている。図 3.2.4(c) に示すように、ここでの測定では放物面鏡の焦点位置が、基板の上面から 10 μm 程度の位置になるように光学系を調整している。この時、上部の格子により電子線が遮られることで、放物面鏡の焦点位置における実効的な電子線電流が減少する。電子線電流の計測は試料の上面におけるオリジナルの値しか見積もる事ができず、こうした試料内部での損失を経た局所的な電流測定は出来ない。式 (3.1.5) において、実効的な電流よりも大きいオリジナルな電流値を用いて計算する事で、相関因子 κ_{corr} が見かけ上大きい値として得られていると考えている。格子に直接電子線が当たっていない位置においても相関因子が 1 を超えている事についても、同様な議論が適用できる。試料の傾きは SEM 像から調整をしているが、それほど正確ではない。加えて、本研究で用いている装置の、電子プローブの収束角は mrad のオーダーであり、基板上面位置では数十 nm の広がりが見込まれる。こうした複合的な要因により、基板のエッジから離れた位置に電子線を調整したとしても、その一部は格子上部で遮られているような事象が起きてしまっていると考えている。つづいて、電子線位置を基板エッジから 100 nm の位置に固定し、測定条件を変化させた相関因子 κ_{corr} の評価を行う。図 3.2.4(d, e) は相関関数のバンチング高さと相関因子の電子線電流依存性を示す。相関関数のバンチング高さはこれまでと同様に、電子線電流に対し反比例する傾向がある一方で、相関因子は一定の値を示す。また、図 3.2.4(f) に示すように、加速電圧に対してもあらわな依存性は示していない。これらの結果についても相関因子は 1 を超えているが、上述のような電子線が遮られている事に起因した効果であると考えている。

3.2.3 Cherenkov 放射

SPR では長い相互作用距離に起因して高い発光強度が期待できる一方で、格子により遮られる効果により相関因子の見積もりを正確にすることができなかった。そこで、同様に長い (μm オーダー) 相互作用距離の発光である Cherenkov radiation (CR) について相関計測を行った。本研究では天然 Mica を用いる。Mica は Ag にくらべ密度が小さいため、相互作用距離が長くても、電子線が試料上部で遮られ実効的な電流値が変化する影響を抑える事ができ、相関因子を正確に評価す

る事ができると考えた。Micaの屈折率は結晶の方位により異なるが、おおよそ1.60程度であることから、式(2.1.3)を用いて計算すると、CRが発生する加速電圧の閾値は141 kVであることが計算できる[103]。我々が用いる測定系では放物面鏡が試料の上にはかないため、下方に放射されるCRを直接検出することができない。そこで、図3.2.5(a)に示すように、Micaの下側にAgを100~200 nm程度堆積させ、Ag表面で上方向へ反射したCRの測定を行う。

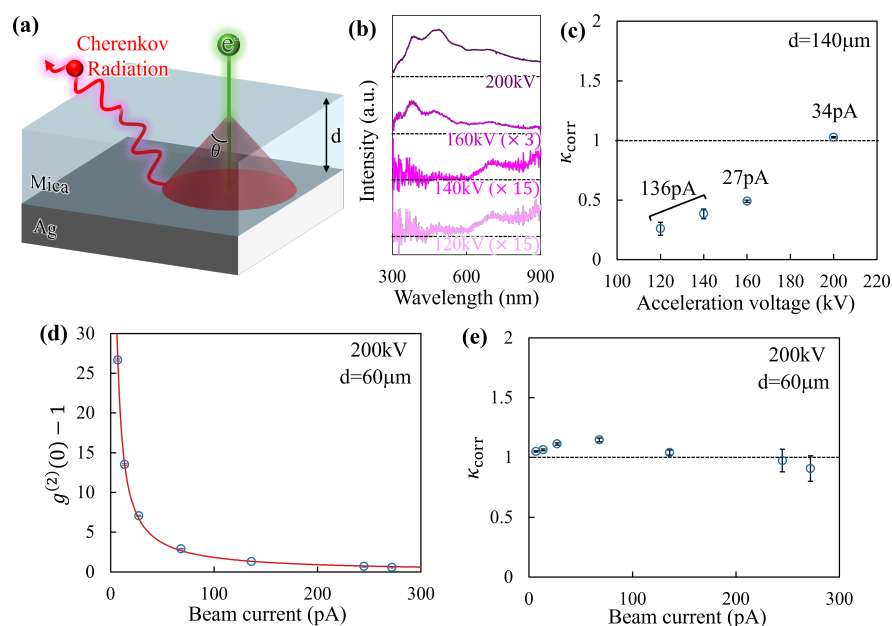


図3.2.5 (a)Cherenkov放射(CR)の模式図。高速電子の進行方向に対し、 $\cos\theta = \frac{nv}{c}$ で得られる角度に放射される。(b, c)CLスペクトルおよび相関因子の加速電圧依存性。Micaは厚さ140 μm の物を使っている。(d, e)バンチング高さおよび相関因子の電子線電圧依存性。加速電圧は200 kVの条件で測定を行い、Micaは厚さ60 μm の物を使っている。

図3.2.5(b)と(c)はCRにおけるCLスペクトルと κ_{corr} の加速電圧依存性を検証している。スペクトルから、加速電圧が140 kVと160 kVとの間でスペクトル形状が大きく変わっていることが分かるが、これはCRの閾値が141 kVである計算結果と矛盾しない。140 kV以下の加速電圧のスペクトルでは、700 nm付近に発光があることが確認できる。これは不純物や欠陥に起因したインコヒーレントな発光であると考えられる。200 kVにおいては、このインコヒーレントCLの割合がCRの強度と比較し弱くなっている事が分かる。図3.2.5(c)から分かるように、 κ_{corr} の値は加速電圧に応じて変化している。これは、不純物からのインコヒーレントCLと、コヒーレントCLとの強度比率が変化しているためだと解釈できる[64]。インコヒーレントCLの発光寿命が十分に長い時、その発光は相関曲線においてフラットなバックグラウンドとなり κ_{corr} の値を減少させ

る要因となる。これは式 (2.3.6) で示した、無相関な環境光が入る事による相関関数の劣化によるものである。加速電圧が 200 kV では相関因子はおおよそ 1 になり、これはインコヒーレント CL の寄与が無視できるほど小さくなっている事を示唆するが、これはスペクトルの形状の議論と矛盾しない。閾値よりも小さく CR が得られないはずの 80 kV、140 kV においてもバンチングが得られたが、これは Mica 表面、あるいは下部の Ag 界面での遷移放射による寄与であると考えている。図 3.2.5(d)、(e) は電子線電流に対するバンチング高さおよび相関因子 κ_{corr} の依存性をプロットしている。これまでの傾向と同様に、バンチング高さは赤い実線で示される反比例の関数とよく一致し、相関因子は 1 付近の値を取ることが確認できる。CR はこれまでのコヒーレント CL と比べ、発光強度が非常に強かったため SN 比が良いデータが得られた。こうした理想的なデータにおいて、相関因子 κ_{corr} が電子線電流に対し依存せず、最もよく 1 付近の値に分布している事は、式 (3.1.5) で得られてた解析式の正当性が示されたといえる。

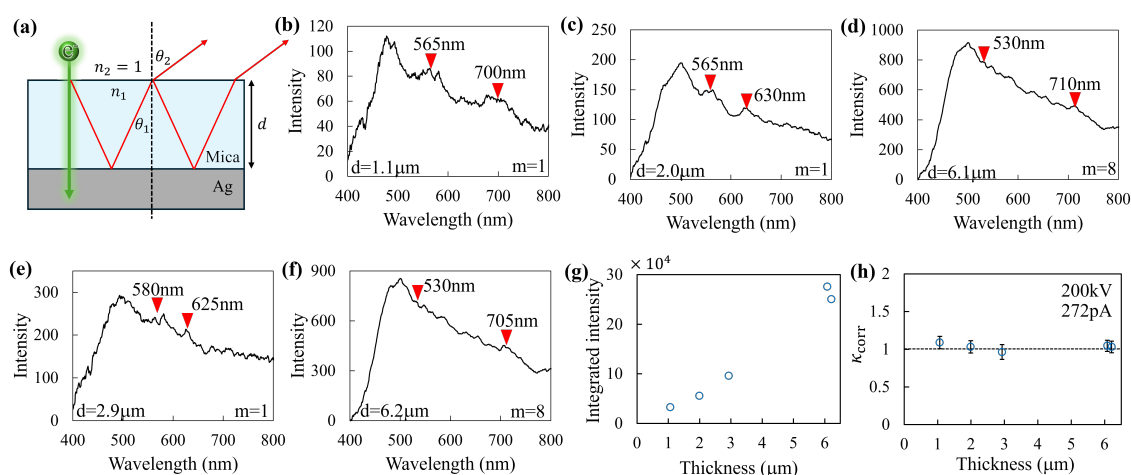


図 3.2.6 (a)Mica 薄膜における干渉の模式図。(b-f)異なる 5 地点から得られた CL スペクトル。式 (3.2.21) を用いて Mica 厚みを計算している。(g) スペクトルから得られた厚みに対する積算スペクトル強度。(h) スペクトルから得られた厚みに対する相関因子。

単一電子による CR の励起確率は相互作用距離に比例する [78]。そこで、Mica の厚み (相互作用距離) に対する相関因子 κ_{corr} の評価を行った。薄膜試料からの CR のスペクトルには、干渉による、エタロンパターンが得られる。これは図 3.2.5 で用いたような、厚い (数十~100 μm) 試料では観察できない。このエタロンパターンから、Mica 薄膜の厚みを計算できる。図 3.2.6(a) のようなモデルを考える。式 (2.1.3) により得られる CR の放射角を θ_1 、真空への放射角を θ_2 、Mica の屈折率および真空の屈折率をそれぞれ n_1 および $n_2 = 1$ とする。我々の装置では、図 2.3.2 で示したように、ピンホールを用いる事で放射角 θ_2 を選択する事ができる。この時、Mica の膜厚 d は次

の式のように得られる。

$$d = \frac{m}{2\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta_2}} \left(\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) \quad (3.2.21)$$

ここで λ_1 と λ_2 は干渉パターンから任意に選択した 2 地点の波長 (ただし $\lambda_2 > \lambda_1$)、および m はこの 2 点の間にある干渉パターンの数である。図 3.2.6(b-f) は加速電圧 200 kV、放射角 $\lambda_2 = 53^\circ$ における、5 つの異なる場所から取得した CR のスペクトルである。それぞれの場所について、エタロンピークを選択し式 (3.2.21) を用いる事で厚みを計算している。図 3.2.6(e) は得られた厚みに対する、スペクトルの積算強度のプロットである。CR の発光強度が相互作用距離 (膜厚) に比例する傾向が良く示されおり、従ってここで見積もられた膜厚はおおよそ妥当な値であると考えられる。図 3.2.6(f) は得られた膜厚に対する相関因子 κ_{corr} の依存性を示す。ここでも、厚みに対し相関因子 κ_{corr} は変化せず、1 あたりの値として得られている。

これらのコヒーレント CL の実験結果から、電子線電流 I_b が正確に推定されている限り、電子線電流 I_b 、加速電圧、電子ビーム位置、試料の厚さなどのさまざまなパラメータに依存せず、相関因子 κ_{corr} の値は 1 程度になる事が確認できた。これは、コヒーレント CL の光子統計がポアソン分布に従うことを示しており、式 (3.2.20) で示した結果を実証したものである。我々の手法によって、電子変調要因を分離し、単一電子によって励起される CL の純粋な光子統計を抽出することで、CL の本質的な特性を提供する事ができた。

3.3 インコヒーレント CL

インコヒーレント CL は高速電子による仲介粒子の励起を介した発光現象である。こうした複雑な励起機構があることから、コヒーレント CL のように得られる光状態を解析的に導くことは難しい。そこで、カスケード的な励起モデルを仮定して光子数統計性を考え、インコヒーレント CL における相関因子 κ_{corr} を導く。以下では、まずインコヒーレント CL における仲介粒子について、その素性と定義を定める。その後、相関因子 κ_{corr} を導くための二通りのアプローチを提案する。一つ目は、高速電子による単一励起イベントにおける励起事象を切り出し、内部で引き起こされる多段的な励起過程から相関因子 κ_{corr} を導出する方法。二つ目は、化学マスター方程式を応用し、連続的な励起イベントから相関関数 $g^{(2)}(0)$ そのものを導出し、その中から相関因子 κ_{corr} を見出す方法。いずれの場合も最終的には同様の結果に帰着する。

3.3.1 仲介粒子

インコヒーレント CL において高速電子による光子の励起を媒介するものとしてはバルクプラズモンと二次電子が候補として考えられている [62, 54]。しかし、どちらが主要な要因であるかは明確ではなく、物質によっても異なる可能性が示唆されている [104]。本稿では、単一の高速電子により複数個励起され、かつ単一の仲介粒子により複数の光子を励起する事ができる粒子を、一般的に仲介粒子として扱うものとする (その意味で、半導体材料の発光過程で生成される励起子は本稿における仲介粒子には該当しない)。バルクプラズモンは物質中電子の集団振動であり、そのエネルギー E_p [eV] は次の式で計算できる [13]。

$$E_p = 28.82 \sqrt{\frac{z\rho}{A}} \quad (3.3.1)$$

本章では誘電体について扱うため、 z は原子当たりの価電子数、 ρ は密度 [g/cm^3]、 A は原子量 [g/mol] である。例えば、本研究で扱うダイヤモンドにおいては $z = 4$ 、 $\rho = 3.52$ 、 $A = 12$ であり、 $E_p = 31$ eV が得られる。この値は、EELS から実験的に得られる値である 34 eV とよく一致している [13, 105]。EELS から、バルクプラズモン励起による損失ピークは E_p の整数倍の位置に離散的に得られる事から、これを粒子として扱う。一方、二次電子は物質を構成する原子の外殻電子が入射電子により弾き出される事で生成され、そのエネルギーはダイヤモンドであれば 100 eV 程度を中心に広く分布する [105]。どちらの粒子も、高速電子 (80 keV) に比べ十分エネルギーが小さく、一方で測定をする光のエネルギー (2 eV 程度) に比べ十分エネルギーが高く、従って上述した仲介粒子の定義を満たす。

3.3.2 多段的な励起モデルを用いた相関因子の考察

式 (3.1.6) および式 (3.1.5) に示されるように、 κ_{corr} は単一の励起イベントにおいて励起される光の光子数統計性を反映した因子である。そこで、個々の励起イベントについて独立して考える事で、 κ_{corr} の特徴について詳細に調べる。まず、一つの高速電子により複数の光子が直接励起されるような発光を考える。一つの高速電子により n^{ph} 個の光子が励起する励起確率を $P_{1e}^{\text{ph}}(n^{\text{ph}})$ とする。この時、相関因子は式 (3.1.6) を用い次のように記述できる。

$$\kappa_{\text{corr}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n^{\text{ph}})^2 P_{1e}^{\text{ph}}(n^{\text{ph}}) - \sum_{n=0}^{\infty} n^{\text{ph}} P_{1e}^{\text{ph}}(n^{\text{ph}})}{\left(\sum_{n=0}^{\infty} n^{\text{ph}} P_{1e}^{\text{ph}}(n^{\text{ph}}) \right)^2} \quad (3.3.2)$$

本研究で扱う実験条件において、高速電子のエネルギー（80～200 keV）は、光子のエネルギー（2～4 eV）に比べて十分に大きい。したがって、単一電子が複数の光子を励起する場合、それぞれの励起イベントは独立であると仮定できる。この時、 $P_{1e}^{\text{ph}}(n^{\text{ph}})$ がポアソン分布に従い、 $\kappa_{\text{corr}} = 1$ となる。これは、コヒーレント CL の励起に相当するモデルである。

続いて、次のような仲介励起過程のある励起を考える。(i) ひとつの高速電子が n^{med} 個の仲介粒子を同時に励起する。(ii) n^{med} 個の仲介粒子のうち m 番目の仲介粒子により、 n_m^{ph} 個の光子が同時に励起する。それぞれの過程の励起確率を $P_{1e}^{\text{med}}(n^{\text{med}})$ および $P_{1\text{med}}^{\text{ph}}(n_m^{\text{ph}})$ とする。個々の仲介粒子による光子の励起は独立であるとする、 n^{med} 個の仲介粒子により $n^{\text{ph}} = \sum_{m=1}^{n^{\text{med}}} n_m^{\text{ph}}$ 個の光子が励起する確率は

$$P_{1\text{med}}^{\text{ph}}(n^{\text{ph}}) = P_{1\text{med}}^{\text{ph}}(n_1^{\text{ph}}) \times P_{1\text{med}}^{\text{ph}}(n_2^{\text{ph}}) \cdots \times P_{1\text{med}}^{\text{ph}}(n_m^{\text{ph}}) \cdots \times P_{1\text{med}}^{\text{ph}}(n_{n^{\text{med}}}^{\text{ph}}) \quad (3.3.3)$$

となる。この場合、 n^{med} 個の仲介粒子により励起する光子数の平均値は

$$\langle n^{\text{ph}} \rangle_{n^{\text{med}}} = \sum_{m=1}^{n^{\text{med}}} \sum_{n_m^{\text{ph}}=0}^{\infty} P_{1\text{med}}^{\text{ph}}(n_m^{\text{ph}}) n_m^{\text{ph}} = n^{\text{med}} \cdot \langle n^{\text{ph}} \rangle \quad (3.3.4)$$

ただし、 $\sum_{n_m^{\text{ph}}=0}^{\infty} P_{1\text{med}}^{\text{ph}}(n_m^{\text{ph}}) n_m^{\text{ph}} = \langle n^{\text{ph}} \rangle$ としている。また、二乗平均は

$$\begin{aligned} \langle (n^{\text{ph}})^2 \rangle_{n^{\text{med}}} &= \sum_{m \neq m'}^{n^{\text{med}}(n^{\text{med}}-1)} \sum_{n_m^{\text{ph}}=0}^{\infty} \sum_{n_{m'}^{\text{ph}}=0}^{\infty} P_{1\text{med}}^{\text{ph}}(n_m^{\text{ph}}) n_m^{\text{ph}} P_{1\text{med}}^{\text{ph}}(n_{m'}^{\text{ph}}) n_{m'}^{\text{ph}} + \sum_{m=0}^{n^{\text{ph}}} \sum_{n_m^{\text{ph}}=0}^{\infty} P_{1\text{med}}^{\text{ph}}(n_m^{\text{ph}}) (n_m^{\text{ph}})^2 \\ &= n^{\text{med}}(n^{\text{med}}-1) \langle n^{\text{ph}} \rangle^2 + n^{\text{med}} \cdot \langle (n^{\text{ph}})^2 \rangle \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

ただし、 $\sum_{n_m^{\text{ph}}=0}^{\infty} P_{1\text{med}}^{\text{ph}}(n_m^{\text{ph}}) (n_m^{\text{ph}})^2 = \langle (n^{\text{ph}})^2 \rangle$ としている。ここで、一項目は異なる仲介粒子により励起される光子ペアの二乗平均、二項目は一つの仲介粒子により励起される光子ペアの二乗平均をそれぞれ示している。続いて n^{med} についても平均をとると

$$\langle n^{\text{ph}} \rangle = \sum_{n^{\text{med}}=0}^{\infty} P_{1e}^{\text{med}}(n^{\text{med}}) \langle n^{\text{ph}} \rangle_{n^{\text{med}}} = \sum_{n^{\text{med}}=0}^{\infty} P_{1e}^{\text{med}}(n^{\text{med}}) n^{\text{med}} \cdot \langle n^{\text{ph}} \rangle = \langle n^{\text{med}} \rangle \cdot \langle n^{\text{ph}} \rangle \quad (3.3.6)$$

$$\begin{aligned}
\langle (n^{\text{ph}})^2 \rangle &= \sum_{n^{\text{med}}=0}^{\infty} P_{\text{le}}^{\text{med}}(n^{\text{med}}) \langle (n^{\text{ph}})^2 \rangle_{n^{\text{med}}} \\
&= \sum_{n^{\text{med}}=0}^{\infty} P^{\text{med}}(n^{\text{med}}) ((n^{\text{med}})^2 - n^{\text{med}}) \langle n^{\text{ph}} \rangle^2 + \sum_{n^{\text{med}}=0}^{\infty} P_{\text{le}}^{\text{med}}(n^{\text{med}}) n^{\text{med}} \cdot \langle (n^{\text{ph}})^2 \rangle \\
&= (\langle (n^{\text{med}})^2 \rangle - \langle n^{\text{med}} \rangle) \langle n^{\text{ph}} \rangle^2 + \langle n^{\text{med}} \rangle \cdot \langle (n^{\text{ph}})^2 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.7}$$

測定において観測されるのは、最終的に放出される光子のみである。したがって、相関因子 κ_{corr} は次のように得られる。

$$\kappa_{\text{corr}} = \frac{\langle n^{\text{ph}}(n^{\text{ph}} - 1) \rangle}{\langle n^{\text{ph}} \rangle^2} = \kappa_{\text{corr}}^{\text{med}} + \frac{1}{\langle n^{\text{med}} \rangle} \kappa_{\text{corr}}^{\text{ph}} \tag{3.3.8}$$

ただし、 $\frac{\langle (n^{\text{med}})^2 \rangle - \langle n^{\text{med}} \rangle}{\langle n^{\text{med}} \rangle^2} = \kappa_{\text{corr}}^{\text{med}}$ および $\frac{\langle (n^{\text{ph}})^2 \rangle - \langle n^{\text{ph}} \rangle}{\langle n^{\text{ph}} \rangle^2} = \kappa_{\text{corr}}^{\text{ph}}$ としており、これらはそれぞれ一つの電子による仲介粒子励起数および、一つの仲介粒子による光子の励起数の相関である。

3.3.3 化学マスター方程式を利用した相関因子の考察

式 (3.3.2) および (3.3.37) の導出では、個々の励起イベントにおいて励起された粒子数を考えており、そのダイナミクスについては無視している。ここでは、化学マスター方程式を応用して各粒子の反応速度について考え、相関因子の一般的な解釈を考える [106]。いま、 r 種類の反応によって構成される反応系を考える。 j 番目の反応によって反応容器中にある粒子数が

$$n \rightarrow n + s_j \quad (j = 1, 2, \dots, r) \tag{3.3.9}$$

と変化するとする。ここで、微小時間 Δt あたりの反応速度を $\omega_j(x)\Delta t$ とする。この時、粒子数が n 個である確率 $P(n, t)$ の時間発展は次のような化学マスター方程式記述される。

$$\frac{dP(n, t)}{dt} = \sum_{j=1}^r [\omega_j(n - s_j)P(n - s_j, t) - \omega_j(n)P(n, t)] \tag{3.3.10}$$

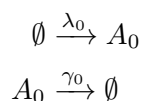
この速度方程式を解くことで、粒子数 n の時間発展を記述できる。十分長い積算時間で光を計測する CL 法において興味があるのは定常状態における粒子数である。いま、 A_i 粒子が n_i 個ある時の相関因子 $\kappa_{\text{corr}}^{(i)}$ を次のように定義する。

$$\kappa_{\text{corr}}^{(i)} = \frac{\langle n_i^2 \rangle_{\text{ss}} - \langle n_i \rangle_{\text{ss}}}{\langle n_i \rangle_{\text{ss}}^2} \tag{3.3.11}$$

ただし、 $\langle \dots \rangle_{ss}$ は定常状態における A_i 粒子数の期待値である。式 (3.3.11) の表式は、式 (3.1.6) で示される相関因子 κ_{corr} と同じである。従って、 $\kappa_{\text{corr}}^{(i)}$ は A_i 粒子の相関因子であり、 A_i 粒子の個数相関を与える。いま、反応系を CL のモデルに置き換え、多段的な粒子生成過程を経た場合の相関関数について考える。

レベル 0

まず初めに、粒子の生成反応が起こらず、反応容器に外部から A_0 粒子が入り、そのまま通過して出ていくような反応系を考える。



ここで、 A_0 粒子が単位時間あたりに反応容器に入る平均的な個数を λ_0 とする。また、 A_0 粒子が単位時間、単位個数あたりに反応容器から出る速度を γ_0 とする。いま、時刻 t において反応容器中の A_0 粒子数が n_0 個である確率 $P_0(n_0, t)$ の時間発展は次のように記述できる。

$$\frac{dP_0(n_0, t)}{dt} = \lambda_0 P_0(n_0 - 1, t) - \lambda_0 P_0(n_0, t) + \gamma_0 (n_0 + 1) P_0(n_0 + 1, t) - \gamma_0 n_0 P_0(n_0, t) \quad (3.3.12)$$

式 (3.3.12) の表式は図 3.3.1 で示すような、確率の時間変化を表すものである。一度の反応で変化する粒子数は 1 つである事から、 $P_0(n_0, t)$ は $P_0(n_0 - 1, t)$ および $P_0(n_0 + 1, t)$ によって変化する。式 (3.3.12) の第 1 項、第 2 項は A_0 粒子の流入に寄与した確率の変化である (図 3.3.1 左図)。一方で第 3 項、第 4 項は A_0 粒子の排出に寄与した確率の変化である (図 3.3.1 右図)。

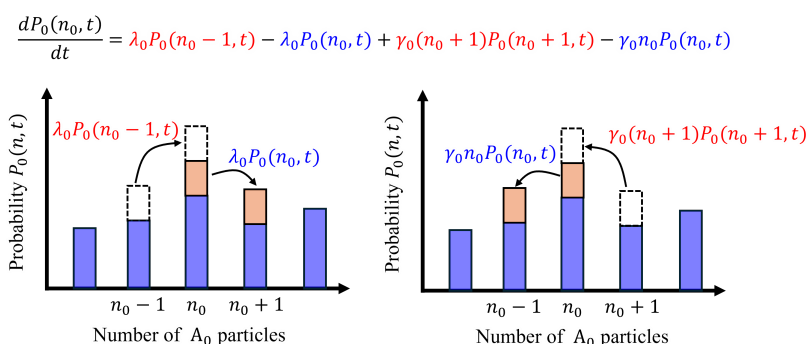


図 3.3.1 $P_0(n_0, t)$ の変化のイメージ。 A_0 粒子の流入に寄与した確率の変化 (左図) と、 A_0 粒子の排出に寄与した確率の変化 (右図) がそれぞれ示されている。

式 (3.3.12) を、 A_0 粒子数の期待値および 2 乗平均の時間発展を次のように得る。

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_0 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} n_0 \frac{dP_0(n_0, t)}{dt} \\
&= \sum_{n_0=0}^{\infty} [\lambda_0 n_0 P_0(n_0 - 1, t) - \lambda_0 n_0 P_0(n_0, t) + \gamma_0 n_0 (n_0 + 1) P_0(n_0 + 1, t) - \gamma_0 n_0^2 P_0(n_0, t)] \\
&= \lambda_0 \langle n_0 + 1 \rangle - \lambda_0 \langle n_0 \rangle + \gamma_0 \langle (n_0 - 1) n_0 \rangle - \gamma_0 \langle n_0^2 \rangle \\
&= \lambda_0 - \gamma_0 \langle n_0 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.13}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_0^2 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} [\lambda_0 n_0^2 P_0(n_0 - 1, t) - \lambda_0 n_0^2 P_0(n_0, t) + \gamma_0 n_0^2 (n_0 + 1) P_0(n_0 + 1, t) - \gamma_0 n_0^3 P_0(n_0, t)] \\
&= \lambda_0 \langle (n_0 + 1)^2 \rangle - \lambda_0 \langle n_0^2 \rangle + \gamma_0 \langle (n_0 - 1)^2 n_0 \rangle - \gamma_0 \langle n_0^3 \rangle \\
&= 2\lambda_0 \langle n_0 \rangle + \lambda_0 - 2\gamma_0 \langle n_0^2 \rangle + \gamma_0 \langle n_0 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.14}$$

ただし、 $\sum_{n_0=0}^{\infty} n_0 P_0(n_0, t) = \langle n_0 \rangle$ および $\sum_{n_0=0}^{\infty} n_0^2 P_0(n_0, t) = \langle n_0^2 \rangle$ としている。定常状態においては $\frac{d\langle n_0 \rangle}{dt} = \frac{d\langle n_0^2 \rangle}{dt} = 0$ であることから、

$$\begin{aligned}
\langle n_0 \rangle_{ss} &= \frac{\lambda_0}{\gamma_0} \\
\langle n_0^2 \rangle_{ss} &= \frac{\lambda_0^2}{\gamma_0^2} + \frac{\lambda_0}{\gamma_0}
\end{aligned} \tag{3.3.15}$$

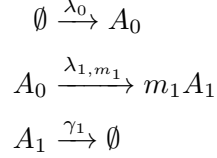
以上を用いると、 A_0 粒子に関する相関因子 $\kappa_{\text{corr}}^{(0)}$ は

$$\kappa_{\text{corr}}^{(0)} = \frac{\langle n_0^2 \rangle_{ss} - \langle n_0 \rangle_{ss}^2}{\langle n_0 \rangle_{ss}^2} = 1 \tag{3.3.16}$$

となる。いま A_0 粒子を高速電子、反応容器を試料として考えると、電子線電流 I_b および電気素量 e を使い、 $\lambda_0 = \frac{I_b}{e}$ と記述できる。 $\langle n_0 \rangle_{ss}$ は定常状態において試料中に存在する高速電子の数である。試料厚みが薄く一様であるとすれば、これは微小時間あたりに存在する高速電子数と言い直す事ができる。 $\kappa_{\text{corr}}^{(0)} = 1$ となることは、 $\langle n_0 \rangle_{ss}$ の分布がポアソン統計に従う事を意味する。これは、試料への電子入射イベントがそれぞれ独立であり、時間的にランダムかつ定常的に発生する条件を考えているためである。

レベル 1

続いて、一つの励起過程が存在するような反応を考える。次のような反応容器に入る A_0 粒子によって、 m_1 個の A_1 粒子が生成されるような反応系を考える。



この時 λ_0 の他に、 A_1 粒子の生成確率 λ_{1,m_1} および消失確率 γ_1 を導入する。単位時間あたりに、一つの A_0 粒子により A_1 粒子が m_1 個生成される確率を λ_{1,m_1} 、反応容器から A_1 粒子が消失する単位時間・単位個数あたりの確率を γ_1 とする。ただし、 A_0 粒子の消失過程は考慮しない。これは、CL の励起を想定しており、入射電子 (A_0 粒子) と光子 (A_1 粒子) の励起イベントは 1 度しか起こらない事という仮定に相当する。試料の厚みが十分薄いような場合は妥当な仮定であると言える。時刻 t において、反応容器中に A_0 粒子が n_0 個、 A_1 粒子が n_1 個存在する確率 $P(n_0, n_1, t)$ の速度方程式は次のように記述できる：

$$\begin{aligned}\frac{dP(n_0, n_1, t)}{dt} &= \lambda_0 P(n_0 - 1, n_1, t) - \lambda_0 P(n_0, n_1, t) \\ &+ \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} (n_0 + 1) P(n_0 + 1, n_1 - m_1, t) - \sum_{m_1=0}^{\infty} \lambda_{1,m_1} n_0 P(n_0, n_1, t) \\ &+ \gamma_1 (n_1 + 1) P(n_0, n_1 + 1, t) - \gamma_1 n_1 P(n_0, n_1, t)\end{aligned}\quad (3.3.17)$$

続いて、 A_0 粒子および A_1 粒子数の時間発展について考える。

$$\begin{aligned}\frac{d\langle n_0 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} [\lambda_0 n_0 P(n_0 - 1, n_1, t) - \lambda_0 n_0 P(n_0, n_1, t)] \\ &+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} n_0 (n_0 - 1) P(n_0, n_1 - m_1, t) \\ &- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \lambda_{1,m_1} n_0^2 P(n_0, n_1, t) \\ &+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} [\gamma_1 (n_1 + 1) n_0 P(n_0, n_1 + 1, t) - \gamma_1 n_1 n_0 P(n_0, n_1, t)] \\ &= \lambda_0 - \lambda_1 \langle n_0 \rangle\end{aligned}\quad (3.3.18)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_1 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} [\lambda_0 n_1 P(n_0 - 1, n_1, t) - \lambda_0 n_1 P(n_0, n_1, t)] \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} [\lambda_{1,m_1} (n_0 + 1) n_1 P(n_0 + 1, n_1 - m_1, t)] - \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \lambda_1 n_0 n_1 P(n_0, n_1, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} [\gamma_1 (n_1 + 1) n_1 P_0(n_0, n_1 + 1, t) - \gamma_1 n_1^2 P_0(n_0, n_1, t)] \\
&= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} [\lambda_{1,m_1} n_0 n_1 P(n_0, n_1 - m_1, t)] - \lambda_1 \langle n_0 n_1 \rangle \\
&+ \gamma_1 \langle n_1 (n_1 - 1) \rangle - \gamma_1 \langle n_1^2 \rangle \\
&= \lambda_1 \langle m_1 \rangle \langle n_0 \rangle - \gamma_1 \langle n_1 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.19}$$

ただし以下を使っている

$$\begin{aligned}
\sum_{m_1=0}^{\infty} \lambda_{1,m_1} &= \lambda_1 \\
\langle m_1 \rangle &= \sum_{m_1=0}^{\infty} m_1 \frac{\lambda_{1,m_1}}{\lambda_1} \\
\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n f(m) g(n-m) &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} f(m) g(n-m) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} f(m) g(n')
\end{aligned} \tag{3.3.20}$$

同様にして、2次の項も計算をする。

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_0^2 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} [\lambda_0 n_0^2 P(n_0 - 1, n_1, t) - \lambda_0 n_0^2 P(n_0, n_1, t)] \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} n_0^2 (n_0 + 1) P(n_0 + 1, n_1 - m_1, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \lambda_1 n_0^3 P(n_0, n_1, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} [\gamma_1 (n_1 + 1) n_0^2 P_0(n_0, n_1 + 1, t) - \gamma_1 n_1 n_0^2 P_0(n_0, n_1, t)] \\
&= 2\lambda_0 \langle n_0 \rangle + \lambda_0 - 2\lambda_1 \langle n_0^2 \rangle + \lambda_1 \langle n_0 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.21}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_1^2 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} [\lambda_0 n_1^2 P(n_0 - 1, n_1, t) - \lambda_0 n_1^2 P(n_0, n_1, t)] \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} n_1^2 (n_0 + 1) P(n_0 + 1, n_1 - m_1, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \lambda_1 n_1^2 n_0 P(n_0, n_1, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} [\gamma_1 (n_1 + 1) n_1^2 P_0(n_0, n_1 + 1, t) - \gamma_1 n_1^3 P_0(n_0, n_1, t)] \\
&= 2\lambda_1 \langle m_1 \rangle \langle n_1 n_0 \rangle + \lambda_1 \langle m_1^2 \rangle \langle n_0 \rangle - 2\gamma_1 \langle n_1^2 \rangle + \gamma_1 \langle n_1 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.22}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_0 n_1 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} [\lambda_0 n_0 n_1 P(n_0 - 1, n_1, t) - \lambda_0 n_0 n_1 P(n_0, n_1, t)] \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} n_0 n_1 (n_0 + 1) P(n_0 + 1, n_1 - m_1, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \lambda_1 n_0^2 n_1 P(n_0, n_1, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} [\gamma_1 n_0 n_1 (n_1 + 1) P_0(n_0, n_1 + 1, t) - \gamma_1 n_0 n_1^2 P_0(n_0, n_1, t)] \\
&= \lambda_0 \langle n_1 \rangle + \lambda_1 \langle m_1 \rangle \langle n_0^2 \rangle - \lambda_1 \langle n_0 n_1 \rangle - \lambda_1 \langle m_1 \rangle \langle n_0 \rangle - \gamma_1 \langle n_1 n_0 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.23}$$

従って、それぞれの粒子数の定常値は次のように得られる。

$$\begin{aligned}
\langle n_0 \rangle_{ss} &= \frac{\lambda_0}{\lambda_1} \\
\langle n_1 \rangle_{ss} &= \frac{\lambda_1}{\gamma_1} \langle m_1 \rangle \langle n_0 \rangle_{ss} \\
\langle n_0^2 \rangle_{ss} &= \langle n_0 \rangle_{ss}^2 + \langle n_0 \rangle_{ss} \\
\langle n_1^2 \rangle_{ss} &= \frac{1}{2\gamma_1} (2\lambda_1 \langle m_1 \rangle \langle n_0 n_1 \rangle_{ss} + \lambda_1 \langle m_1^2 \rangle \langle n_0 \rangle_{ss} + \gamma_1 \langle n_1 \rangle_{ss}) \\
\langle n_0 n_1 \rangle_{ss} &= \frac{1}{\lambda_1 + \gamma_1} (\lambda_0 \langle n_1 \rangle_{ss} + \lambda_1 \langle m_1 \rangle (\langle n_0^2 \rangle_{ss} - \langle n_0 \rangle_{ss}))
\end{aligned}$$

以上の結果を用い、 A_1 粒子に関する相関係数は次のように得られる

$$\begin{aligned}\frac{\langle n_1^2 \rangle_{ss} - \langle n_1 \rangle_{ss}}{\langle n_1 \rangle_{ss}^2} &= 1 + \frac{\gamma_1}{2\lambda_0} \frac{(\langle m_1^2 \rangle - \langle m_1 \rangle)}{\langle m_1 \rangle^2} \\ &= 1 + \frac{\gamma_1}{2\lambda_0} \kappa_{\text{corr}}^{(1)}\end{aligned}\quad (3.3.24)$$

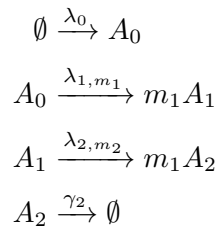
ただし $\frac{\langle m_1^2 \rangle - \langle m_1 \rangle}{\langle m_1 \rangle^2} = \kappa_{\text{corr}}^{(1)}$ としている。 κ_1 は、単一 A_0 粒子により励起する A_1 粒子数の相関因子である。 A_0 粒子を高速電子、 A_1 粒子を光子とすると、ここで扱ったレベル 1 のモデルは、電子により光子が直接生成される励起モデルの発光である。レベル 0 と同様に $\lambda_0 = \frac{I_b}{e}$ および、 $\gamma_1 = \frac{1}{\tau_1}$ とすると、式 (3.3.24) は次のように得られる。

$$\frac{\langle n_1^2 \rangle_{ss} - \langle n_1 \rangle_{ss}}{\langle n_1 \rangle_{ss}^2} = 1 + \frac{e}{2\tau_1 I_b} \kappa_{\text{corr}}^{(1)} \quad (3.3.25)$$

実際の測定系には有限の時間分解能があり、相関関数は装置関数と畳み込まれた関数形として得られる。こうした装置関数に起因する相関関数の形状への影響を形状因子 β として導入すると、式 (3.3.25) は式 (3.1.5) と一致する。

レベル 2

最後に、レベル 1 で考えた反応に加えて、 A_1 粒子が A_2 粒子を生成する、多段的な粒子生成反応を考える。単位時間あたりに、1 個の A_1 粒子により m_2 個の A_2 粒子が生成される確率 λ_{2,m_2} に加えて、 A_2 粒子の放出確率 γ_2 を新たに導入する。



時刻 t において A_0 粒子が n_0 個、 A_1 粒子が n_1 個、 A_2 粒子が n_2 個存在する確率 $P(n_0, n_1, n_2, t)$ のレート方程式は、化学マスター方程式の立式より次のように記述できる。

$$\begin{aligned}
\frac{dP(n_0, n_1, n_2, t)}{dt} &= \lambda_0 P(n_0 - 1, n_1, n_2, t) - \lambda_0 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} (n_0 + 1) P(n_0 + 1, n_1 - m_1, n_2, t) \\
&- \lambda_1 n_0 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{m_2=0}^{n_2} \lambda_{2,m_2} (n_1 + 1) P(n_0, n_1 + 1, n_2 - m_2, t) \\
&- \lambda_2 n_1 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \gamma_2 (n_2 + 1) P(n_0, n_1, n_2 + 1, t) - \gamma_2 n_2 P(n_0, n_1, n_2, t)
\end{aligned} \tag{3.3.26}$$

これまでと同様に各粒子数の時間発展は以下のように導かれる。ただし A_1 粒子と同様に、 $\sum_{m_2=0}^{\infty} \lambda_{2,m_2} = \lambda_2$ および $\langle m_2 \rangle = \sum_{m_2=0}^{\infty} \frac{m_2 \lambda_{2,m_2}}{\lambda_2}$ とする。

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_0 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} [\lambda_0 n_0 P(n_0 - 1, n_1, n_2, t) - \lambda_0 n_0 P(n_0, n_1, n_2, t)] \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} n_0 (n_0 + 1) P(n_0 + 1, n_1 - m_1, n_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_1 n_0^2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{n_2} \lambda_{2,m_2} n_0 (n_1 + 1) P(n_0, n_1 + 1, n_2 - m_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_2 n_0 n_1 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_0 (n_2 + 1) P(n_0, n_1, n_2 + 1, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_0 n_2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&= \lambda_0 - \lambda_1 \langle n_0 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.27}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_1 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} [\lambda_0 n_1 P(n_0 - 1, n_1, n_2, t) - \lambda_0 n_1 P(n_0, n_1, n_2, t)] \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} n_1 (n_0 + 1) P(n_0 + 1, n_1 - m_1, n_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_1 n_0 n_1 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{n_2} \lambda_{2,m_2} n_1 (n_1 + 1) P(n_0, n_1 + 1, n_2 - m_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_2 n_1^2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_1 (n_2 + 1) P(n_0, n_1, n_2 + 1, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_1 n_2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&= \lambda_1 \langle m_1 \rangle \langle n_0 \rangle - \lambda_2 \langle n_1 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.28}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_0^2 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} [\lambda_0 n_0^2 P(n_0 - 1, n_1, n_2, t) - \lambda_0 n_0^2 P(n_0, n_1, n_2, t)] \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} n_0^2 (n_0 + 1) P(n_0 + 1, n_1 - m_1, n_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_1 n_0^3 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{n_2} \lambda_{2,m_2} n_0^2 (n_1 + 1) P(n_0, n_1 + 1, n_2 - m_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_2 n_0^2 n_1 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_0^2 (n_2 + 1) P(n_0, n_1, n_2 + 1, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_0^2 n_2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&= 2\lambda_0 \langle n_0 \rangle + \lambda_0 - 2\lambda_1 \langle n_0^2 \rangle + \lambda_1 \langle n_0 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.29}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_1^2 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} [\lambda_0 n_1^2 P(n_0 - 1, n_1, n_2, t) - \lambda_0 n_1^2 P(n_0, n_1, n_2, t)] \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} (n_0 + 1) n_1^2 P(n_0 + 1, n_1 - m_1, n_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_1 n_0 n_1^2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{n_2} \lambda_{2,m_2} n_1^2 (n_1 + 1) P(n_0, n_1 + 1, n_2 - m_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_2 n_1^3 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_1^2 (n_2 + 1) P(n_0, n_1, n_2 + 1, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_1^2 n_2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&= 2\lambda_1 \langle m_1 \rangle \langle n_0 n_1 \rangle + \lambda_1 \langle m_1^2 \rangle \langle n_0 \rangle - 2\lambda_2 \langle n_1^2 \rangle + \lambda_2 \langle n_1 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.30}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_2^2 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} [\lambda_0 n_2^2 P(n_0 - 1, n_1, n_2, t) - \lambda_0 n_2^2 P(n_0, n_1, n_2, t)] \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} (n_0 + 1) n_2^2 P(n_0 + 1, n_1 - m_1, n_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_1 n_0 n_2^2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{n_2} \lambda_{2,m_2} (n_1 + 1) n_2^2 P(n_0, n_1 + 1, n_2 - m_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_2 n_1 n_2^2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_2^2 (n_2 + 1) P(n_0, n_1, n_2 + 1, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_2^3 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&= 2\lambda_2 \langle m_2 \rangle \langle n_1 n_2 \rangle + \lambda_2 \langle m_2^2 \rangle \langle n_1 \rangle - 2\gamma_2 \langle n_2^2 \rangle + \gamma_2 \langle n_2 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.31}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_0 n_1 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} [\lambda_0 n_0 n_1 P(n_0 - 1, n_1, n_2, t) - \lambda_0 n_0 n_1 P(n_0, n_1, n_2, t)] \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} n_0 (n_0 + 1) n_1 P(n_0 + 1, n_1 - m_1, n_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_1 n_0^2 n_1 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{n_2} \lambda_{2,m_2} n_0 n_1 (n_1 + 1) P(n_0, n_1 + 1, n_2 - m_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_2 n_0 n_1^2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_0 n_1 (n_2 + 1) P(n_0, n_1, n_2 + 1, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_0 n_1 n_2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&= \lambda_0 \langle n_1 \rangle - \lambda_1 \langle n_0 n_1 \rangle + \lambda_1 \langle m_1 \rangle \langle n_0^2 \rangle - \lambda_1 \langle m_1 \rangle \langle n_0 \rangle - \lambda_2 \langle n_0 n_1 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.32}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_0 n_2 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} [\lambda_0 n_0 n_2 P(n_0 - 1, n_1, n_2, t) - \lambda_0 n_0 n_2 P(n_0, n_1, n_2, t)] \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} n_0 (n_0 + 1) n_2 P(n_0 + 1, n_1 - m_1, n_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_1 n_0^2 n_2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{n_2} \lambda_{2,m_2} n_0 (n_1 + 1) n_2 P(n_0, n_1 + 1, n_2 - m_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_2 n_0 n_1 n_2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_0 n_2 (n_2 + 1) P(n_0, n_1, n_2 + 1, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_0 n_2^2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&= \lambda_0 \langle n_2 \rangle - \lambda_1 \langle n_0 n_2 \rangle + \lambda_2 \langle m_2 \rangle \langle n_0 n_1 \rangle - \gamma_2 \langle n_0 n_2 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.33}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle n_1 n_2 \rangle}{dt} &= \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} [\lambda_0 n_1 n_2 P(n_0 - 1, n_1, n_2, t) - \lambda_0 n_1 n_2 P(n_0, n_1, n_2, t)] \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{n_1} \lambda_{1,m_1} (n_0 + 1) n_1 n_2 P(n_0 + 1, n_1 - m_1, n_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_1 n_0 n_1 n_2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{n_2} \lambda_{2,m_2} (n_1 + 1) n_1 n_2 P(n_0, n_1 + 1, n_2 - m_2, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \lambda_2 n_1^2 n_2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&+ \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_1 n_2 (n_2 + 1) P(n_0, n_1, n_2 + 1, t) \\
&- \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \gamma_2 n_1 n_2^2 P(n_0, n_1, n_2, t) \\
&= \lambda_1 \langle m_1 \rangle \langle n_0 n_2 \rangle + \lambda_2 \langle m_2 \rangle \langle n_1^2 \rangle - \lambda_2 \langle n_1 n_2 \rangle - \lambda_2 \langle m_2 \rangle \langle n_1 \rangle - \gamma_2 \langle n_1 n_2 \rangle
\end{aligned} \tag{3.3.34}$$

各粒子の定常状態における期待値は以下のように得られる。

$$\begin{aligned}
\langle n_0 \rangle_{ss} &= \frac{\lambda_0}{\lambda_1} \\
\langle n_1 \rangle_{ss} &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \langle m_1 \rangle \langle n_0 \rangle_{ss} \\
\langle n_2 \rangle_{ss} &= \frac{\lambda_2}{\gamma_2} \langle m_2 \rangle \langle n_1 \rangle_{ss} \\
\langle n_0^2 \rangle_{ss} &= \langle n_0 \rangle_{ss}^2 + \langle n_0 \rangle_{ss} \\
\langle n_1^2 \rangle_{ss} &= \frac{1}{2\lambda_2} [2\lambda_1 \langle m_1 \rangle \langle n_0 n_1 \rangle_{ss} + \lambda_1 \langle m_1^2 \rangle \langle n_0 \rangle_{ss} + \lambda_2 \langle n_1 \rangle_{ss}] \\
\langle n_2^2 \rangle_{ss} &= \frac{1}{2\gamma_2} [2\lambda_2 \langle m_2 \rangle \langle n_1 n_2 \rangle_{ss} + \lambda_2 \langle m_2^2 \rangle \langle n_1 \rangle_{ss} + \gamma_2 \langle n_2 \rangle_{ss}] \\
\langle n_0 n_1 \rangle_{ss} &= \frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2} [\lambda_0 \langle n_1 \rangle_{ss} + \lambda_1 \langle m_1 \rangle (\langle n_0^2 \rangle_{ss} - \langle n_0 \rangle_{ss})] \\
\langle n_0 n_2 \rangle_{ss} &= \frac{1}{\lambda_1 + \gamma_2} [\lambda_2 \langle m_2 \rangle \langle n_0 n_1 \rangle_{ss} + \lambda_0 \langle n_2 \rangle_{ss}] \\
\langle n_1 n_2 \rangle_{ss} &= \frac{1}{\lambda_2 + \gamma_2} [\lambda_1 \langle m_1 \rangle \langle n_0 n_2 \rangle_{ss} + \lambda_2 \langle m_2 \rangle (\langle n_1^2 \rangle_{ss} - \langle n_1 \rangle_{ss})]
\end{aligned}$$

以上を用いて、 A_2 粒子の相関関数は次のように導かれる。

$$\begin{aligned} \frac{\langle n_2^2 \rangle_{ss} - \langle n_2 \rangle_{ss}}{\langle n_2 \rangle_{ss}^2} &= \frac{\frac{\lambda_0}{2\gamma_2} \left[\frac{2\lambda_0 \langle m_1 \rangle^2 \langle m_2 \rangle^2}{\gamma_2} + \frac{\lambda_2 \langle m_2 \rangle^2}{\lambda_2 + \gamma_2} (\langle m_1^2 \rangle - \langle m_1 \rangle) + \langle m_1 \rangle (\langle m_2^2 \rangle - \langle m_2 \rangle) \right]}{\left(\frac{\lambda_2}{\gamma_2} \langle m_2 \rangle \langle n_1 \rangle_{ss} \right)^2} \\ &= 1 + \frac{\gamma_2}{2\lambda_0} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_2 + \gamma_2} \frac{\langle m_1^2 \rangle - \langle m_1 \rangle}{\langle m_1 \rangle^2} + \frac{1}{\langle m_1 \rangle} \frac{\langle m_2^2 \rangle - \langle m_2 \rangle}{\langle m_2 \rangle^2} \right) \end{aligned} \quad (3.3.35)$$

レベル 2 における粒子生成反応は、仲介粒子が関与したインコヒーレント CL を想定している。 A_0 粒子を高速電子、 A_1 粒子をバルクプラズモンや二次電子といった仲介粒子、 A_2 粒子を光子とする。一般に仲介粒子による光子の励起速度 λ_2 は光子の減衰速度 γ_2 に比べ十分大きい ($\lambda_2 \gg \gamma_2$) [13]。この時、 $\lambda_0 = \frac{I_b}{e}$ および $\gamma_2 = \frac{1}{\tau_2}$ とする。また式 (3.3.11) を使い、式 (3.3.35) は次式のように簡略化することができる。

$$\frac{\langle n_2^2 \rangle_{ss} - \langle n_2 \rangle_{ss}}{\langle n_2 \rangle_{ss}^2} = 1 + \frac{e}{2\tau_2 I_b} \left(\kappa_{\text{corr}}^{(1)} + \frac{1}{\langle m_1 \rangle} \kappa_{\text{corr}}^{(2)} \right) \quad (3.3.36)$$

式 (3.3.36) と式 (3.3.35) を比較すると、 $\kappa_{\text{corr}}^{(1)} + \frac{1}{\langle m_1 \rangle} \kappa_{\text{corr}}^{(2)}$ が全体で相関因子 κ_{corr} に相当しており、単一電子による励起イベントにおいて生成される粒子数の相関を与えている。ここで行ったマスター方程式を利用した導出からは、式 (3.1.5) で示された相関関数 $g^{(2)}(0)$ の表式が完全に再現されている。式 (3.3.25) と式 (3.3.36) の違いは、電子により光子が直接励起されているか、仲介粒子を介して間接的に励起されているかである。これらはそれぞれ、コヒーレント CL (電子と光子との間にコヒーレンスがある事は、これらが直接相互作用をしているためである) とインコヒーレント CL の励起モデルに対応する。ただし、量子論の手続きから導かれた式 (3.2.20) の結果と異なり、直接励起された光がコヒーレント状態になる事を保証するものではない (図 2.2.4 における議論を参照)。

A_1 粒子をバルクプラズモンや二次電子といった仲介粒子、 A_2 粒子を光子としたとき式 (3.3.36) から得られる相関因子 κ_{corr} は、式 (3.3.8) と一致する。ここで、単一電子により励起する仲介粒子数と、仲介粒子により励起する光子数が共にポアソン統計に従うとする。高速電子による仲介粒子の励起がポアソン統計に従う事はこれまでに報告されている [13, 107, 108, 109]。一方で、光子数については自明ではない。しかし、本研究で扱うダイヤモンドと YSO 結晶において、バルクプラズモンのエネルギーは共に 30 eV 程度であり、これは光子のエネルギー (数 eV) に対し十分大きい [13, 110]。従って、仲介粒子により励起する光子数がポアソン統計に従う事は妥当な仮定であると言える (実験結果の議論で言及するように、物質中で光子源の飽和が起こる場合はこの限りではない)[54]。この時、式 (3.3.8) および式 (3.3.36) から得られる相関因子 κ_{corr} は次のように書き直す

ことができる。

$$\kappa_{\text{corr}} = \kappa_{\text{corr}}^{\text{med}} + \frac{1}{\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}} \kappa_{\text{corr}}^{\text{ph}} = 1 + \frac{1}{\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}} \quad (3.3.37)$$

ここで、 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ は一つの電子により励起する仲介粒子の数である。式 (3.3.37) は、全ての励起は全てポアソン統計に従っていたとしても、仲介過程がある場合は $\kappa_{\text{corr}} > 1$ となり最終的に放出される光子数統計はポアソン統計から外れスーパーポアソン分布になる事を示唆する。これは、光子が高速電子により直接励起される場合には起こらない。逆に言えば、 $\kappa_{\text{corr}} > 1$ となるような結果は、仲介励起過程が存在する発光現象に特有なものであり、その意味で式 (3.3.37) は CL と PL との本質的な違いをあらわにしている。

3.3.4 実験で評価する係数

ここまでの、HBT 測定から得られる相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ より相関因子 κ_{corr} が得られる事が導かれた。また、式 (3.3.37) を使う事で、相関因子 κ_{corr} からは単一電子により励起する仲介粒子数の平均値である $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ が得られる。実験では HBT 測定から相関関数を取得するとき、単位時間当たりの光子数であるカウントレート $\langle I \rangle$ も同時に計測できる。仲介過程があるインコヒーレント CL において、カウントレート $\langle I \rangle$ は次の式で定義できる。

$$\langle I \rangle = \eta \frac{I_b}{e} \langle n^{\text{med}} \rangle_{1e} \langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}} \quad (3.3.38)$$

ただし η は装置の検出効率であり、 $\eta = 2.2\%$ を採用する。式 (3.3.38) を使う事で、単一仲介粒子により励起する光子数の平均値 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ を得る事ができる。

3.3.5 ナノダイヤモンド粒子中の NV センター

ダイヤモンド中に形成される窒素-空孔 (NV) 中心は、室温で安定して動作する単一光子源として注目をされている。NV 中心の発光は、電子が1つトラップされた NV^- と、電氣的に中性な NV^0 に大きく分けられる [111]。一般的な PL 測定からはこれらが共に観察される一方で、CL においては NV^0 の発光のみが得られる (ただし熱処理等がなされていないダイヤモンドにおいては、双方が観察されることもある [112])。CL において NV^0 しか観察されないのは、高速電子の入射により、欠陥にトラップされていた電子がはじき出され、 NV^- が NV^0 へ変化するためであるとされている [113]。本論文においては CL の計測についてのみ扱うため、特別に言及しない限りは、NV とは NV^0 を指す事とする。ダイヤモンド中の NV 中心の発光は、電子線による損傷が起こり

にくい、比較的発光強度が強い、数十 ns の発光寿命 (我々の装置で測定を行うのに適した値)、NV の ZPL($\lambda_{\text{ZPL}} = 575 \text{ nm}$) を使い波長校正ができる、といった CL 測定をするにあたって幾つもの好条件を備えている。ここではナノダイヤモンド (ND) 粒子について、相関因子 κ_{corr} の検証を行う。インコヒーレント CL では多段的な励起過程を含むため、式より相関因子は 1 を超える事が予想される。ここでは、(i) 高速電子による仲介粒子の励起、(ii) 仲介粒子による光子の励起、という 2 段の励起モデルを想定する事にする。この時、式により単一電子により励起する仲介粒子数の期待値 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ および、式から単一仲介粒子により励起する光子数の期待値 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ がそれぞれ得られる。そこでこれらの係数についても評価を行う。

ここで用いる ND 粒子は、平均直径 100 nm、NV 中心を 3ppm 含んだものを用いる (Sigma-Aldrich, 900174, USA)。測定としては、図 3.3.2 では電子線電流依存測定、図 3.3.3 では温度依存測定を行った。電子線電流に対する依存性の検証はコヒーレント CL で行ったものと同様で、励起頻度に対する係数変化の評価に相当する。これに対し、電子線電流は一定として試料温度を変化させる測定は、単一励起イベントにおいて、温度による物性変動に起因した係数変化の評価に対応する。ただし、後に実験結果で示されるように、電子線電流依存測定では、コヒーレント CL と違い単純な結果とはならない。単一励起イベントにおける光子数分布を反映する相関因子 κ_{corr} および、そこから得られる単一電子により励起する仲介粒子数の期待値 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ 、単一仲介粒子により励起する光子数の期待値 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ は、理想的には励起頻度に対し依存性を持たないはずである。しかし、数十 ns 程度の寿命を持つ NV 中心については、一つ前の入射電子による励起イベントが終わる前に次の励起が引き起こされる飽和条件が、電子線電流によっては満たされてしまう。このような場合は、多段的な励起モデルで想定したような、個々の励起が独立に起こる描像が単純には適用できなくなる。

電子線電流依存測定

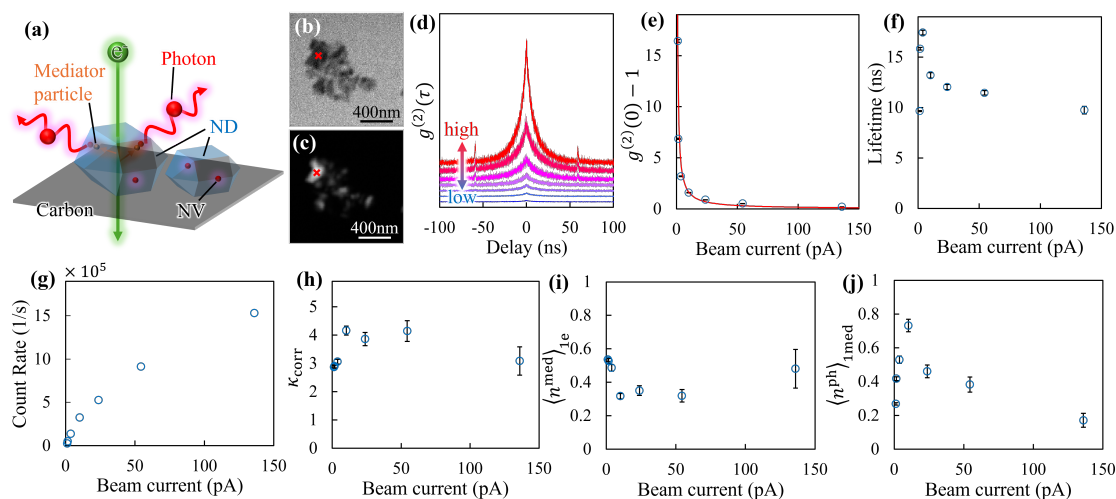


図 3.3.2 (a)ND 粒子の CL 測定の様式図。仲介粒子を介して NV 中心を励起し光子が放出されるようなモデルを仮定している。(b,c)STEM 明視野像とパングロマティック CL 像。赤い印は電子線を照射した位置。(d) 相関関数、(e) バンチング値、(f) 発光寿命、(g) カウントレート、(h) 相関因子、(i) 単一電子により励起される平均仲介粒子数 $\langle n^{med} \rangle_{1e}$ 、(j) 単一仲介粒子により励起される平均光子数 $\langle n^{ph} \rangle_{1med}$ の電子線電流依存性。測定は全て 80 kV で行われている。

まず、ND 粒子中の NV 中心の発光について、電子線電流依存測定を行った結果を示す。図 3.3.2(a) は測定の様式図を、(b, c) は試料の STEM-BF 像、パングロマティック CL 像である。ND 粒子をカーボン自立膜上に分散したものを試料として用い、顕微鏡像から単一粒子を選択して、スポットで電子線を照射しながら (図 3.3.2(b,c) における赤い印位置)、HBT 測定を行った。図 3.3.2(c-e) は得られたバンチング曲線および、式 (2.2.68) によってフィッティングして得られたバンチング値 $g^{(2)}(0) - 1$ と、相関時間 (τ_w) を示す。バンチング値 $g^{(2)}(0) - 1$ は電子線電流 I_b に対し減少し、反比例 (図 3.3.2(c) の赤い実線) する傾向が良く得られている。これに対し相関時間 τ_w は 10~20 ns 程度の値が得られ、我々の装置関数 ($\tau_{RF} \approx 0.5$) ns より十分に長く、従って NV の発光寿命 τ_0 が得られている。図 3.3.2(f) から、発光寿命 τ_0 が電子線電流 I_b に対し変化している様子が確認できる。これは次のような、光子源の飽和現象により解釈できる。電子線電流 I_b が大きくなると高速電子の平均飛来間隔 $t_b = \frac{e}{I_b}$ は光子源の発光寿命 τ_0 と同程度になる。このような時、励起体積内にある有限数の光子源のほとんどが励起準位に飽和する事で、高速電子が入射した時に新たな励起が起こらなくなる。こうした飽和現象は実験的に報告がされており、光子数統計が変化する [65]。図 3.3.2(g) で示されるように、高電流領域では発光強度 (カウントレート) が電子線電流 I_b に対し

線形でなくなっており、本研究で扱った ND 粒子についてもこうした飽和効果が起きている事が確認できる。仮に、試料の中に異なる発光寿命を示す複数の種類の発光が含まれている時、発光寿命が長いものほど、飽和現象に起因した発光強度の電子線電流に対する非線形なふるまいが顕著に出る。これまでに、CL において NV 中心の発光スペクトル領域である 500~800 nm の波長範囲で発光寿命を計測すると、0.6 ns、6.4 ns、20 ns の少なくとも 3 つの発光寿命成分が得られることが報告されている [42]。このうち、20 ns の発光寿命成分は典型的な NV 中心の発光寿命であるのに対し、短い発光寿命成分は NV 中心と同じ波長領域で発光する不純物によるものと考えられている [114]。本研究においては式 (2.2.68) を使い、相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ を一つの指数関数でフィッティングを行っているためこうした複数の発光寿命成分を分離する事が出来ていない。そのため、高電流領域では短い発光寿命を示す発光の割合が大きくなり、全体の発光寿命が見かけ上短くなっていると考えられる。ただし、さらに低電流領域において発光寿命の短縮化が確認できるが、この傾向については検討する必要がある。考えられる理由としては、粒子内での照射電子線位置のズレが挙げられる。低電流条件では発光強度が弱いため、長時間の積算時間が必要となる。具体的には最も低い電子線電流条件 $I_b = 1.22 \text{ pA}$ では積算時間が 5500 s であったのに対し、最も高い電子線電流条件 $I_b = 136 \text{ pA}$ では積算時間が 80 s であった。そのため長時間の積算の間に試料位置が移動し、全体の傾向から外れてしまった可能性がある。図 3.3.2(b) で示すように電子線の初期位置は粒子中央付近であるが、積算時間の間に電子線位置が粒子の端へ移動している場合、表面欠陥による非結合性緩和速度の増加や、表面構造による Purcell 効果などの影響で発光寿命は短縮化する方向へ行く事は合理的であるといえる [59]。しかし、実際に電子線位置がどのように移動していたのかは確認できておらず、現時点ではこの結果から原因を特定することは難しい。図 3.3.2(h) に示す相関因子 κ_{corr} は、わずかに値の変化が確認できるが全体としては $\kappa_{\text{corr}} \simeq 3.5$ 程度の値にある。電子線電流 I_b に対し顕著な傾向を示すバンチング値 $g^{(2)}(\tau) - 1$ と比べると、相関因子 κ_{corr} の値はおおよそ一定であり、電子線電流による励起タイミングの変調に伴う相関の増幅効果は除かれている事が確認できた。また、相関因子の値は 1 を超えており、これはコヒーレント CL の結果とは明らかに異なり、単一励起イベントにおける光子統計性がスーパーポアソン分布を示す事を示唆する、励起に仲介過程が関与したモデルから得られた結果と一致した。また、相関因子 κ_{corr} から式 (3.3.37) を用いて得られる、単一電子により励起する仲介粒子の平均値 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ も、電子線電流に対しおおよそ一定である (図 3.3.2(i))。一方で、単一仲介粒子により励起する光子数の平均値 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ は電子線電流の増加に伴い減少するような傾向を示している (図 3.3.2(j))。この傾向は、飽和効果により新たな励起が起こらなくなると、単一仲介粒子により励起される光子数は減るはずであり、従って図 3.3.2(j) で得られた傾向は理にかなった結果であると言える。ただし、発光寿命の評価と同様に、

$\langle n^{\text{ph}} \rangle_{\text{Imed}}$ についても低電流領域で特異な傾向を示している点は検討が必要である上述のように、長時間の積算によって電子線が粒子の端へ移動していた場合、実効的な励起体積が減少し $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{\text{Imed}}$ が低下した可能性があると考えられる。

温度依存測定

電子線電流に対する依存性の測定から、励起頻度による相関関数および、そこから得られる係数について検証をした。続いては、電子線電流を一定にして ND 粒子について温度を変化させた測定を行う。インコヒーレント CL については温度変化により発光の特性は変化し、特に低温ではフォノン散乱による効果が小さくなりスペクトル形状は大きく変化する (金属ナノ構造からのコヒーレント CL では、温度変化による自由電子密度の変化が誘電率に影響を与える。しかし、その光特性変化はインコヒーレント CL と比較すると、それほど顕著ではない)。これは励起頻度による効果ではなく、単一励起イベントにおける発光特性の変化であり、これにより κ_{corr} 、 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{\text{le}}$ 、 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{\text{Imed}}$ がどのように変わるのかを検証する。ここここでは、ND 粒子が数 μm 程度のサイズで塊になっている領域に、 $2 \times 2 \mu\text{m}$ の範囲で電子線をラスターキャンしながら CL を測定する。先ほどの ND 粒子の測定ではスポットで電子線を照射して行っており、試料ドリフトといった電子線位置の揺らぎによる効果が否定できなかった。しかし、範囲キャンをしながら測定をする事で、空間分解能を失う代わりに、こうした揺らぎの影響を低減して、多数の ND 粒子について平均化された測定を行う。測定条件としては加速電圧を 80 kV、電子線電流は 8.2 pA で行い、温度は 96 K から 253 K まで温度可変ホルダーを用いて変化させた。図 3.3.3(a) に示す CL スペクトルから、温度が向上するのに従って 575 nm にある NV の Zero Phonon Line (ZPL) のピークと、長波長側のフォノンロスピークとの強度比が逆転している。励起した NV がフォノン散乱してエネルギーを失って発光をする割合が、温度上昇に伴い増えている事が分かる。図 3.3.3(b) および (c) に示されるバンチング値 $g^{(2)}(0) - 1$ および発光寿命 τ_0 は、これまでと同様に式 (2.2.68) によりフィッティングして得られた値であり、温度に対するあらわな依存性を示していない。発光寿命は図 3.3.2 にくらべ、倍以上も長い事は注目すべき点である。図 3.3.2 の測定では単一粒子について測定しているが、このような場合粒子そのものが光共振器となって Purcell 効果が生じ、発光寿命が短くなる事が予想される [59]。一方で、ここでの測定は ND 粒子が凝集した領域で測定をしており、バルクのダイヤモンドに近い系となっており、Purcell 効果による発光寿命減少が起こっていないと理解できる。続いて図 3.3.3(d) と (e) に示す、相関因子 κ_{corr} と単一電子により励起する仲介粒子数の平均値 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{\text{le}}$ は、温度に対し一定であるのに対し、単一仲介粒子により励起する光子数の平均値 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{\text{Imed}}$ は温度上昇に伴い緩やかに減少している傾向が見て取れる。式 (3.3.1) で示される、バルクプラズモン

の特性を決める係数のうち、温度に対し変化するものとしては物質密度 ρ があるが、ここで行った温度域ではそれほど変化しない。一方で、スペクトル形状があらわに変化しているように、フォノンロスが起こる確率は温度に応じて大きく変化する。温度の上昇により、励起した NV 中心のうち光子を放出して緩和をする割合が減る事が予想されるが、これは図 3.3.3(f) に示される $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{\text{imed}}$ の傾向と整合する。

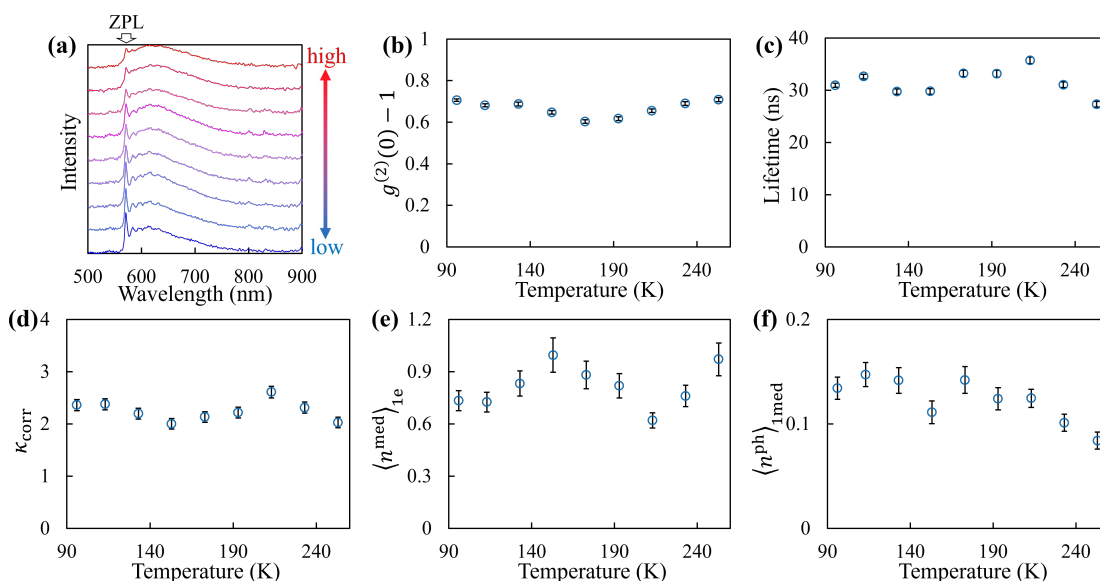


図 3.3.3 ND 粒子の塊部位に 96K から 253 K まで温度変化をさせて測定を行った。(a)CL スペクトル、(b) バンチング値 $g^{(2)}(0) - 1$ 、(c) 発光寿命 τ_0 、(d) 相関因子 κ_{corr} 、(e) 単一電子により励起する仲介粒子数の平均値 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ 、(f) 単一仲介粒子により励起する光子数の平均値 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{\text{imed}}$ 。測定は 80 kV、電子線電流 8.2 pA の条件で行った。

3.3.6 YSO 粒子

希土類元素を添加した酸化物結晶は、光通信技術の分野で成長が期待される発光材料である。希土類元素は 3 価イオンの電子配置を示す。希土類イオンの特徴として、内殻の 4f 軌道に不対電子をもち、外殻の 5s や 5p 軌道が閉殻となっている点あげられる。その発光は、母相との結合に関与しない内殻軌道内の遷移による発光である事から、その発光特性が母相、温度、圧力といった周囲環境に対し変化しにくい特徴を持つ。ただし、本研究で扱う Ce^{3+} イオンは例外的に、4f 軌道と最外殻の 5d 軌道間の遷移による発光を示す。そのため、イオンの周囲環境による発光特性が変化する。本研究では $\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Ce}$ (YSO) 粒子について測定を行う (P-47)。これは高速シンチレータとして、x 線や電子線検出に用いられている材料である。Ce イオンが置換されるサイトによって、

Ce1 と Ce2 に区別される [115]。それぞれの発光は、おおよそ 420 nm と 470 nm 程度にピークを示し、いずれの場合も 4f 軌道の分裂によってスペクトルが 2 股に分かれる事が知られている。これら 2 つの発光中心は、発光波長だけでなく、Ce1 では 20 ns 程度、Ce2 では 50 ns と発光寿命も大きく異なる [116]。置換サイトの違いにより発光特性が大きく異なるのは、周囲環境による影響を受けやすい Ce イオンの特徴であるといえる。

ここでは、図 3.3.4(a-c) で示すように YSO 粒子について、エッジ近傍の薄い領域 X から、厚い領域 Y まで、ラインスキャン測定を行った。試料厚みを変化させることは、単一電子入射イベントにおける、物質との相互作用確率を操作する事ができる。これにより κ_{corr} 、 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ 、 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ がどのように変わるのかを検証する。図 3.3.4(d) と (e) は CL スペクトルのラインプロファイルおよび、電子線位置 X と Y における最大強度で規格化した CL スペクトルをそれぞれ示す。これらの結果から、測定領域の中でスペクトル形状に大きな変動は無く、材料は均質である事が確認できる。図 3.3.4(e) のスペクトルから 400 nm 程度の位置に Ce1 に起因した発光が得られ、上述のように 4f 軌道の分裂に起因してスペクトルが分かれている事が確認できる。Ce2 の発光は長波長側で裾野となっている部分に相当する。図 2.3.4(c) で示した HBT 測定系で用いているファイバーおよび単一光子検出器の検出感度曲線から、測定系には 400 nm 付近の波長に感度はほとんどない。従って、ここで行う測定は、Ce2 に起因した波長領域の発光をメインに検出する事になると想定できる。図 3.3.4(f) は、ラインスキャン範囲内のデータを積算したヒストグラムを用い、得られた相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ である (バックグラウンドのカウント数により重みがかかった平均操作をした相関関数とも理解できる)。指数関数によるフィッティングから発光寿命が 54 ns と得られた。この値は Ce2 の寿命に近く、スペクトルから得られた解析結果と矛盾しない。図 3.3.4(g) は各電子線位置でのカウントレートのラインプロファイルを示し、試料厚さに対しカウントレートが増加している事が分かる。以降では、HBT 測定から得られる κ_{corr} 、 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ 、 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ のラインプロファイルを示す。本来であれば、試料厚みに対するこうした係数の評価をすることで、物質との相互作用確率に対する評価する事が望ましい。しかし、本研究で用いた装置では、各電子線位置における試料厚みを定量的に取得する事は出来ない。そこで、試料厚み (電子と物質の相互作用距離) に対してカウントレートは線形になるという仮定のもと、横軸にカウントレートを取ってプロットをした。この仮定は、後に示すように $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ がカウントレートに対し線形になる事から、妥当である事が確認できる。図 3.3.4(h-j) はそれぞれ、カウントレートに対して相関因子 κ_{corr} (h)、単一電子により励起する仲介粒子数の平均値を $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ (i)、単一仲介粒子により励起する光子数の平均値を $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ (j) をプロットしたものを示す。それぞれカウントレートに対し、反比例、比例、一定と

いう傾向を示している事が分かる。まず、相関因子 κ_{corr} は常に 1 よりも大きく、ND 粒子の結果と同様に、YSO の発光は単一の電子励起事象において、光子数統計分布がスーパーポアソン統計に従うことを示している。赤線はフィッティング曲線(カウントレートが小さい 3 点は除外している。理由は後述)であり、相関因子はカウントレート(試料厚み)に対し反比例している。これは次のように解釈できる。まず図 3.3.4(i) に示すように、カウントレートは $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ に比例する。したがって図 3.3.4(h) は $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ に対する κ_{corr} のプロットと等価である。したがって、式 (3.3.37) に示すように、相関因子 κ_{corr} が $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ に対し反比例する傾向が。図 3.3.4(h) のフィッティング(赤線)において、大きなカウントレート(試料が厚い領域)におけるの漸近的な κ_{corr} 値は、式 (3.3.37) の $\kappa_{\text{corr}}^{\text{med}}$ に対応し、その値は 0.96 ± 0.04 である。これは、単一の電子励起事象内で生成される仲介粒子数の統計がポアソン分布に従うことを示しており、これは式 (3.3.37) において $\kappa_{\text{corr}}^{\text{med}} = 1$ とした仮定を裏付けるものである。つづいて、図 3.3.4(i) に示す $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ は、カウントレートに対し線形な傾向が得られている。 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ は高速電子と物質との相互作用長に比例すると考えられるため、ここで得られた傾向は理にかなった結果であると言える(そもそも、カウントレートが試料厚みに対し線形であるという仮定は、 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ が試料厚みに比例するという想定に起因したものである)。最後に、1 つの仲介粒子によって励起される平均光子数 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ についてもカウントレートに対する傾向を示す(図 3.3.4(j))。 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ は、カウントレートが低い(薄い)位置を除いて、カウントレート(試料厚さ)に依存しない。仲介粒子として、バルクプラズモンを想定すると、そのエネルギーは生成される光子よりも十分に高いエネルギーを持っているため、1 つのプラズモンが複数の光子を生成できる。その一方で、1 つのバルクプラズモンあたりに生成される光子数は光子源密度およびバルクプラズモンの伝搬長により決まる。本研究で用いた試料において Ce の分布が一樣であると考え、 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ がカウントレート(電子線位置)に対し一定になる事は妥当である。ただし、試料厚みが薄い領域(または最も低いカウントレートの位置)の 3 点ほど(図 (3.3.4)(h) でフィッティングから除外した点)での $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ の小さな値は次の 2 通りの解釈ができる。一つは、表面近傍にある格子欠陥によるもの。こうした欠陥中心は非発光な緩和をする事が知られており、仲介粒子のエネルギーがこれらに吸収される割合が、試料の薄い領域では増えると考えられる。もう一つは、仲介粒子の伝搬が試料表面により疎外され、実効的な励起体積が小さくなる事によるもの。試料厚みが仲介粒子の伝搬長と同等なオーダーになる時、この効果が顕在化すると考えられる。図 (3.3.4)(j) において $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ の値が減少している点は、試料表面から 30~200 nm 程度の電子線照射位置におけるデータである。仲介粒子の伝搬長については、第 2 章「CL 法の空間分解能」において、ダイヤモンドでは約 30 nm と見積もられている。YSO についても同程度であると仮定すると、これらの値は比較可能なオーダーであり、表面による励起体積の抑制の効果が見えている

と考えると矛盾が無い。発光物質において表面近傍における発光効率の劣化はよく知られた現象であったが、本研究で $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ と $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ とを分離して解析する事で初めて、相互作用距離による効果を除いた、発光効率の劣化を観察する事が出来ていると言える。図 3.3.4(i), (j) における横軸のカウントレートと、縦軸の仲介粒子数 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ 、光子数 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ とはそれぞれ独立に取得された値である。それにもかかわらず、これら二つの物性値は、カウントレートに対する合理的な傾向を示している事は注目すべき点であり、本研究で導入した多段的な励起モデルの正当性を裏付けるものであると言える。今後の課題として、本研究で使用した装置では試料の厚みを定量的に評価できない点が挙げられる。透過電子のエネルギー分光を行う EELS システムを用いることで、試料の厚みを定量的に評価することが可能である [13]。これにより、表面や厚みによる光励起過程への影響をより詳細に解析できると期待される。

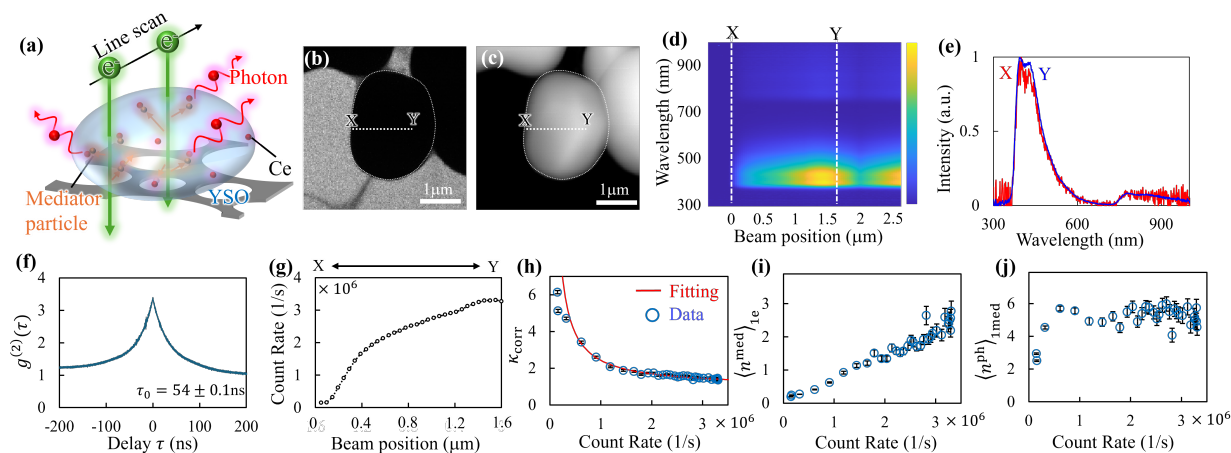


図 3.3.4 非干渉カソードルミネッセンスの統計解析結果 (a)YSO 粒子におけるラインスキャン測定の模式図。(b) STEM 明視野像および (c) 測定サンプルのパンカロマティック CL 画像。白い破線は、薄い位置 X から厚い位置 Y への電子ビームのラインスキャンの軌跡を示している。(d) スペクトルのラインプロファイル。(e) X と Y におけるスペクトル。最大強度で規格化している。(f) ラインスキャン領域で平均化した相関関数。(g) カウントレートの X-Y ラインプロファイル。(h) 相関因子 κ_{corr} 、(i) 電子あたりの媒介粒子数の平均 $\langle n^{\text{med}} \rangle_{1e}$ 、および (j) 媒介粒子あたりの光子数の平均 $\langle n^{\text{ph}} \rangle_{1\text{med}}$ をカウントレートに対しプロットしたもの。(h) の赤い実線は、最も左側の 3 点を除外したフィッティングラインを示している。すべての測定は、加速電圧 80 kV およびビーム電流 1.9 pA で実施した。

3.4 相関関数の一般化

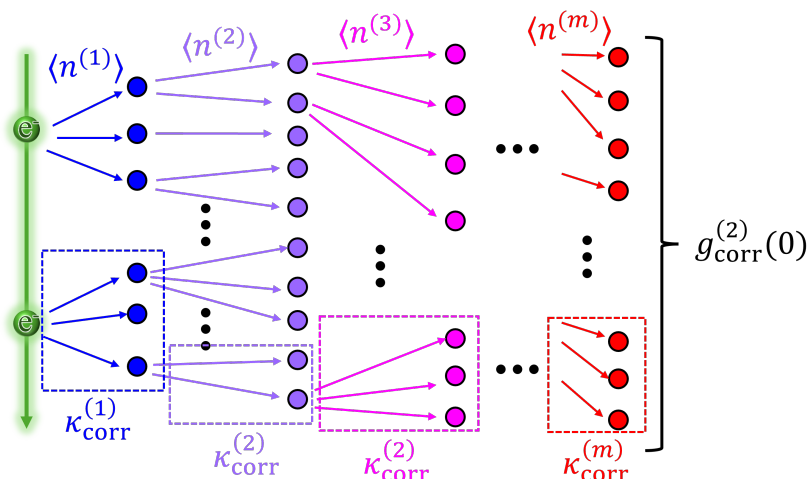


図 3.4.1 多段的な励起過程を持つ CL のモデル。 i 番目の励起ステップで、平均 $\langle n^{(i)} \rangle$ 個の粒子は、1つの $i-1$ 番目の粒子によって生成される。また、相関因子 $\kappa_{\text{corr}}^{(i)}$ で表される粒子数統計を持つ。

式 (3.3.8) の導出過程を一般化し、入れ子項を持つ多段階励起過程に拡張することができる。実験的検証に基づき、入射自由電子による変調の効果を含めて (式 (3.1.5)), CL 光子の統計量を一般化する。式 (3.3.8) は、仲介粒子による励起変調が最終的な相関係数を高めることを説明している。この増強機構は、前述の自由電子による励起変調と類似している [63]。いま、仲介粒子の励起過程が複数あり、互いに独立な条件を考える。つまり、図 3.4.1 に示すような $m-1$ 番目の励起過程の仲介粒子が m 番目の励起過程の仲介粒子を励起する場合、相関係数を次のように一般化できる。

$$g_{\text{CL}}^{(2)}(0) = 1 + \frac{e}{2\tau_w I_b} \left(\kappa_{\text{corr}}^{(1)} + \frac{1}{\langle n^{(1)} \rangle} \left(\dots \left(\kappa_{\text{corr}}^{(m-1)} + \frac{1}{\langle n^{(m-1)} \rangle} \kappa_{\text{corr}}^{(m)} \right) \right) \right) \quad (3.4.1)$$

$\kappa_{\text{corr}}^{(m)} = \frac{\langle (n^{(m)})^2 \rangle - \langle n^{(m)} \rangle^2}{\langle n^{(m)} \rangle^2}$ は、 m -番目の励起過程の粒子の相関因子を表す (1つ前の過程である $(m-1)$ -番目の粒子によって励起された)。0番目の粒子を高速電子、最終段階の粒子を光子とすると、このモデルは一般的な CL 過程を表している。第1項目が1となるのは高速電子がポアソン分布である事に対応し、第2項目の係数は自由電子による変調を表す。また、括弧内の入れ子になった項は、式 (3.1.5) および式 (3.1.6) における κ_{corr} に対応し、ランダムに入射する高速電子による変調を除いた光子数統計を与える。コヒーレントな CL の場合、 $m=1$ の粒子が光子であり、一方、1つの仲介励起過程を持つインコヒーレント CL では $m=1$ が仲介粒子 (例: プラズモン) であり、2番目の粒子 $m=2$ が光子に相当する。式 (3.4.1) は、多段的な励起過程をもつ CL の HBT 測

定から得られる相関関数の一般的な表式であり、コヒーレントおよびインコヒーレントな励起過程の両方に対応する CL を一般的に記述したものであると言える。

式 (3.4.1) の表式は、PL と CL の本質的な違いを明らかにするものである。図 3.4.2 に示すように、同じ物質からの発光であれば同様なスペクトルが得られる場合でも、レーザーによる励起発光 (PL) ではバンチングが見られない一方、CL ではバンチングが発現するという結果が報告されている [47, 54]。これらの差異は、CL においてランダムに電子が飛来する連続電子線による変調効果に起因すると解釈されてきた [54]。しかしながら、本研究で示したように、インコヒーレント CL の発光については電子線電流による変調効果を除去しても相関因子 $k_{\text{corr}} > 1$ が観測され、“バンチング”が発現している。したがって、PL とインコヒーレント CL における相関関数の差異は、電子線電流の変調効果といった外的要因ではなく、仲介励起過程の有無に由来する本質的なものであることが式 (3.4.1) から示されている。裏返すと、PL においても、本研究で定義したような、生成数が変動するような仲介粒子を介する励起過程がある場合、バンチングが発現する可能性が示唆される。

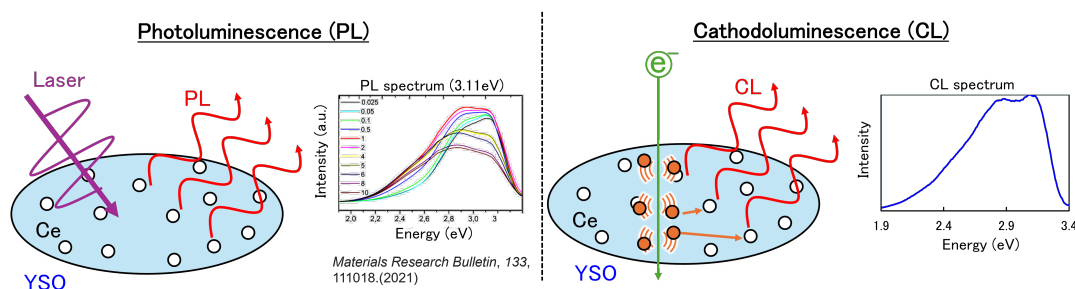


図 3.4.2 YSO について、PL と CL のスペクトル。

3.5 まとめ

ここでは、電子線内の励起タイミング変調の影響を排除し、個々の電子励起イベントにおける光子数統計を得るアプローチを実証した。コヒーレント CL およびインコヒーレント CL の両方において、複数の測定パラメータを変化させながら、純粋な光子数統計を示す相関因子を実験的に評価した。コヒーレント CL に関しては、光子数統計の理論的な予測を再現する結果が得られた。一方、インコヒーレント CL では、仲介粒子が光子数統計にどのように寄与し、スーパーポアソン分布の起源となるかを明確にした。また、複数の仲介励起を仮定した励起モデルから相関関数を一般化し、コヒーレント CL とインコヒーレント CL を仲介励起過程の数によって区別することが可能

となった。本章で提案したアプローチは、CLにおけるスーパーバンチング現象の包括的な解釈を提供するものである。特に、インコヒーレント CLにおいて電子線電流による変調効果を除外したとしても、 $\kappa_{\text{corr}} > 1$ となる事を明らかにした点は重要である。これは、PLとインコヒーレント CLが同じスペクトルの光子を放出しているにもかかわらず、両者の光子数統計が異なることを示しており、この違いは励起プロセスの違いに起因していることを解明した。従来、CL法はPL法に対して高い空間分解能を提供する光計測手法としてのみ扱われてきた。しかし、本研究の光子数統計評価により、従来のスペクトル計測だけでは識別できないPLとCLの違いが明らかになり、CLに特有の発光現象の解明に貢献する結果といえる。

第 4 章

電子光子相関計測法

第 3 章では、高速電子との相互作用を経て試料から放出される光子間の時間相関計測を行う CL-HBT 法を用いた研究に取り組んだ。これに対し、近年になって試料を励起した電子と放出する光子との間の時間相関計測を行う事で、相互作用プロセスの情報を取得する電子光子相関計測法が提案された [16, 41]。しかし、これまでに報告されている電子光子相関計測を行うシステムの時間分解能は数 ns であり、高速な発光を示す半導体材料 [44, 45] や発光中心 [59] の発光ダイナミクスを評価するのに十分な時間分解能が達成されていない。また、得られる相関関数そのものに関する解釈も与えられておらず、相互作用をした電子と光子の間のペア相関を定量化する手法は未整備である。本研究では、サブナノ秒の時間分解能を持つ電子-光子時間相関計測システムを構築する。また、得られる電子光子相関関数の定式化を行い、相関の定量評価を行う手法を提案する。

4.1 手法

4.1.1 測定装置

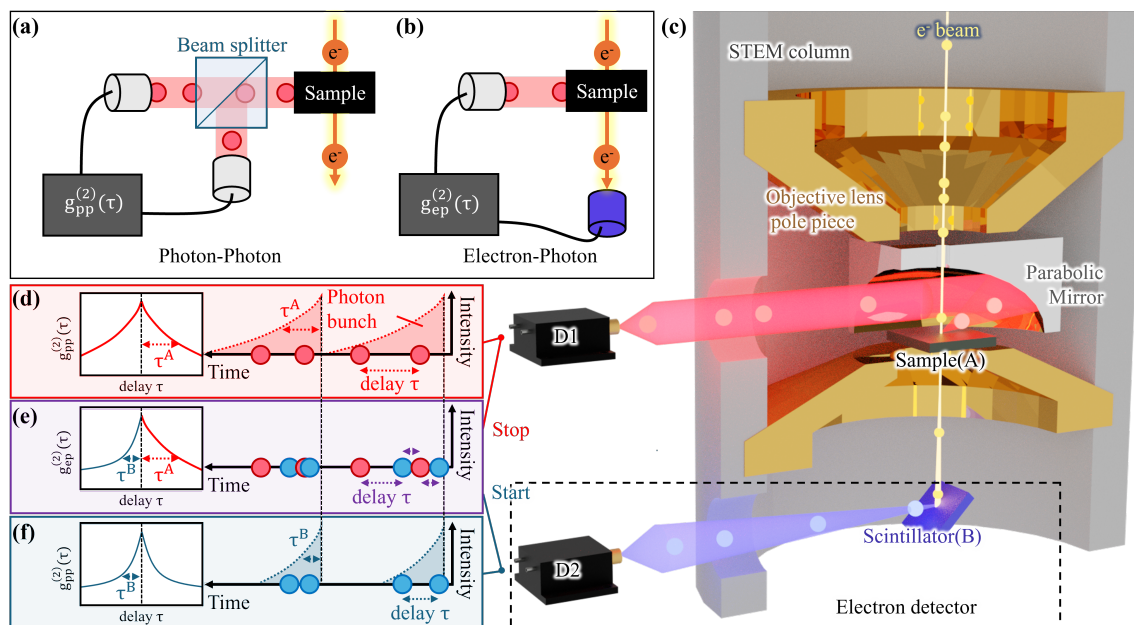


図 4.1.1 (a) 従来の光子-光子相関測定用 CL-HBT システムと、(b) 本論文で提案する電子-光子相関測定装置の概略図 [100]。光子-光子相関関数 $g_{pp}^{(2)}(\tau)$ は、ビームスプリッターを使用して生成された光子の時間相関を測定することで得られ、電子-光子相関関数 $g_{ep}^{(2)}(\tau)$ は、電子検出器を使用して、試料からの光子と励起電子の間の時間相関を提供する。(c) 電子-光子相関測定装置の説明図。試料（物質 A）から放出された光子は、放物面鏡で集められ、単一光子検出器 (D1) でカウントされる。電子検出にはシンチレータ（材料 B）が使用され、電子を光子に変換し、別の単一光子検出器 (D2) でカウントされる。D1 と D2 からの信号は、時間相関関数を取得するために相関器の start および stop チャンネルに導入される。(d-f) は、試料とシンチレータからの光子検出の時間トレースの概略図であり、網掛けの領域は単一電子により励起した光子の束に対応する。各検出器の自己相関 (d, f) では、時間遅延 τ の関数として左右対称な相関曲線が得られるが、光子 (D1) と電子 (D2) の検出器間の相互相関 (e) では左右非対称的な曲線が得られる。この時、正負領域における相関曲線形状は試料とシンチレータの寿命に対応する。

電子光子相関計測のセットアップでは、光子-光子相関関数 $g_{pp}^{(2)}(\tau)$ 測定に使用される従来の CL-HBT 測定系を改良し、単一光子検出器のひとつを透過電子検出器に置き換えることで、電子-光子相関関数 $g_{ep}^{(2)}(\tau)$ が得られるようにした (図 4.1.1(a, b) に概略図を示す)。図 4.1.1(c) で示すように、電子検出器では透過電子をシンチレータを用いて光子に変換して測定しており、電子飛来イベントの時間分解能計測が可能となる (詳細は後述)。光子および電子検出器信号間の遅延時間 τ の

関数として、統計的に十分なカウントが集まった後に時間相関ヒストグラムを取得する。ヒストグラムは、HBT 測定で一般的に用いられる 2 次の相関関数と同様に、 $\tau \rightarrow \infty$ でのカウント数によって規格化する。ゼロ遅延での相関値 $g_{ep}^{(2)}(0)$ が 1 より大きい場合は、相関のある電子-光子が検出されたことを意味する。この電子-光子ペアの同時検出イベントは、光子検出器で検出された光子を生成した電子が電子検出器により検出されていることを示すものである。図 4.1.1(d)、(f) で示されるように、従来の HBT 測定では同じ光源から放出された光子が検出される自己相関関数を提供し、その形状は左右対称になる。一方で、後の相関関数の導出においてより詳細に議論をするが、電子光子相関計測からは異なる光源に対する電子-光子相関に対応する相互相関関数を提供し、その形状はそれぞれの光源の発光寿命を独立に反映した左右非対称なものとなる (図 4.1.1(e))。

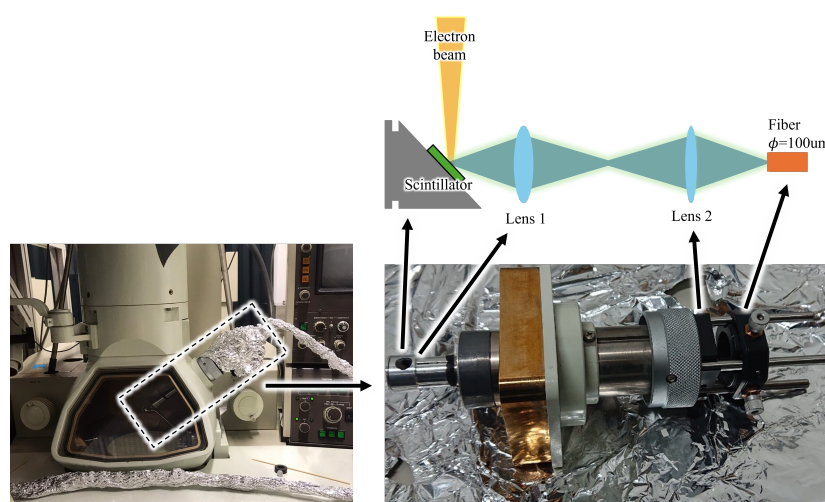


図 4.1.2 電子検出システムの写真と模式図。STEM のカメラ室に導入している。

電子検出器は図 4.1.2 に示すように、STEM のカメラ室側面のポートを改造して取り付けました。メクラ蓋にポールを立てられるよう加工を施すことでチューブシステムの光学系を直接鏡筒に組み込めるようになっている。光学系としてはシンチレータ近傍に短焦点 (1 cm) のレンズ 1 を設置する事で、検出可能な立体角をできる限り確保する。レンズ 1 とレンズ 2 の間は長さ 10 cm、直径 1 cm 程度のガラス棒が入っており、これによりカメラ室内の真空と大気が仕切られている。光学系はこのガラス棒中で一度光路が絞られるように調整している。本研究では、シンチレータとして、バルクの $Y_2SiO_5 : Ce$ (YSO) (P-47) と、プラスチックシンチレータ (BC400, Saint-Gobain, France) を用いる。図 4.1.3 はそれぞれの材料について、通常の CL-HBT 測定を行い発光寿命評価を行った結果である。それぞれの発光寿命は YSO の場合 $\tau_{YSO} = 50.5 \pm 0.1$ ns、プラスチックシンチレータの場合 $\tau_{plastic} = 2.89 \pm 0.08$ ns であった。

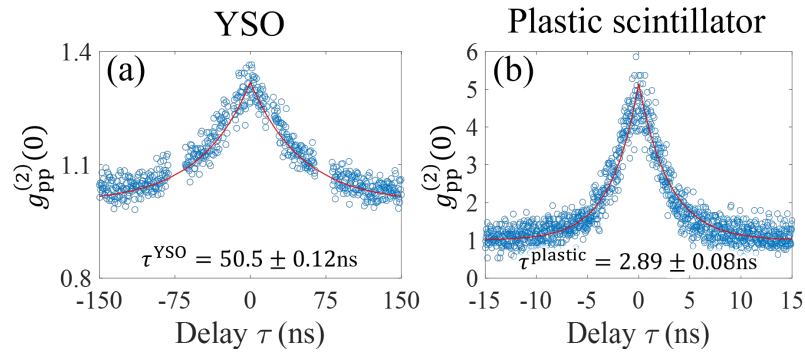


図 4.1.3 2つのシンチレータに対する光子光子相関関数。(a) および (b) は、それぞれ YSO およびプラスチックシンチレータの相関関数を示す。YSO のプロットでは、光子を単一光子検出器に送るための光ファイバー端での反射によるノイズを除去した結果、 $\pm 75 \text{ ns}$ 付近のデータが欠落している。

4.1.2 電子光子相関関数の定式化

1つの入射電子による複数の光子源の同時励起に伴う発光から得られる相関関数については、式 (2.2.68) と (3.1.5) により上手く表記する事が出来ている。こうしたモデルで得られる関数形は左右対称な指数関数が得られ、左右の減衰定数が光子源の発光寿命に相当していた。これは、同一の発光源から放出された光を2つに分岐し、その時間相関を計測した自己相関関数であるためである。これに対し、本章で扱う電子光子相関計測では、異なる発光源から放出された光の時間相関を計測するため、相互相関関数を考える必要がある [117]。そのために、図 4.1.4 のようなモデルを考える。

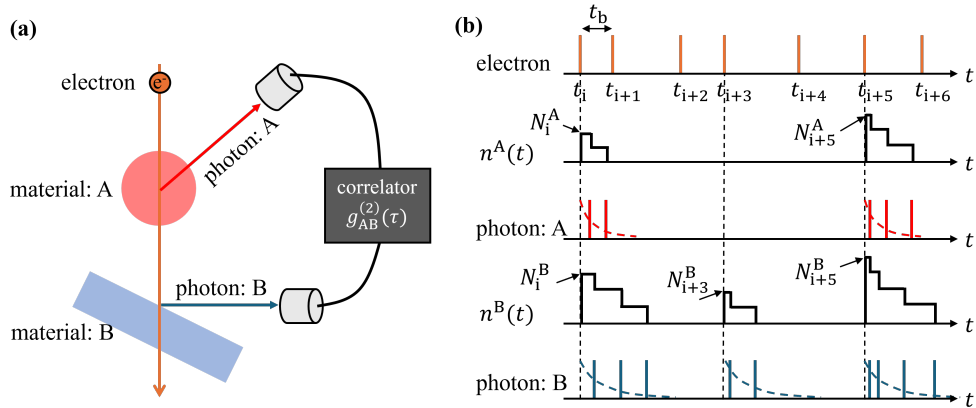


図 4.1.4 (a) 電子-光子相関測定の様式図。単一の高速電子が材料 A と B をほぼ同時に励起し、それらの時間相関が測定される。(b) i 番目の電子入射により、励起された発光中心の数 $N_i^{\text{Aex(Bex)}}$ および、材料 A と B から光子放出の関係を示す古典的なイメージ。

2つの発光源 A と B を考える。それぞれの物質の減衰速度 (発光寿命の逆数) を $\gamma^{\text{A}} (= 1/\tau^{\text{A}})$ および $\gamma^{\text{B}} (= 1/\tau^{\text{B}})$ とする。発光体 A と B の間で相互作用が無く、それぞれの励起から発光までの過程は独立であるとする、時刻 t において励起準位にある光子源の数 $n^{\text{A,B}}(t)$ は式 (2.2.56) をそのまま適用できる。

$$\begin{aligned}
 n^{\text{A}}(t) &= \sum_{i=1}^{N^{\text{e}}} N_i^{\text{Aex}} e^{-\gamma^{\text{A}}(t-t_i)} \theta(t-t_i) \\
 n^{\text{B}}(t) &= \sum_{i=1}^{N^{\text{e}}} N_i^{\text{Bex}} e^{-\gamma^{\text{B}}(t-t_i)} \theta(t-t_i)
 \end{aligned}
 \tag{4.1.1}$$

ここで、 $N_i^{\text{A(B)ex}}$ は i 番目の電子入射イベントにおいて物質 A, B で励起される光子源の数、 $N^{\text{e}} = \frac{TI_{\text{b}}}{e}$ は測定時間 T の間に入射するトータル電子数である (I_{b} は電子線電流)。また $\gamma^{\text{A,B}}$ は放射・非放射の減衰速度をまとめ $\gamma^{\text{A,B}} = \gamma_{\text{r}}^{\text{A,B}} + \gamma_{\text{nr}}^{\text{A,B}}$ としている。式 (2.2.56) と同様に、 $\theta(t-t_i)$ は Heaviside 段関数であり、 $t < t_i$ のとき $\theta(t-t_i) = 0$ 、 $t \geq t_i$ のとき $\theta(t-t_i) = 1$ となる。それぞれの光子源から放射される単位時間当たりの光子数 $I^{\text{A(B)}}(t)$ は次式のように表される。ただし、式 (2.2.68) の導出で示したように、検出効率は規格化の過程で消えるためここでは無視している。

$$\begin{aligned}
 I^{\text{A}}(t) &= \gamma_{\text{r}}^{\text{A}} n^{\text{A}}(t) \\
 I^{\text{B}}(t) &= \gamma_{\text{r}}^{\text{B}} n^{\text{B}}(t)
 \end{aligned}
 \tag{4.1.2}$$

相関計測を行うシステムは、第 2 章「HBT 測定系」で示したものと同一であり、START と STOP チャンネルへ導入される信号間の時間相関を計測する。ここで、START チャンネルに接続された

検出器に物質 A からの光子が、STOP チャンネルに接続された検出器に物質 B からの光子がそれぞれ入射するとすると、相互相関関数 $g_{AB}^{(2)}(\tau)$ は次のようになる。

$$g_{AB}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I^A(t)I^B(t+\tau) \rangle}{\langle I^A(t) \rangle \langle I^B(t+\tau) \rangle} = \frac{\langle n^A(t)n^B(t+\tau) \rangle}{\langle n^A(t) \rangle \langle n^B(t+\tau) \rangle} \quad (4.1.3)$$

分母の項は式 (4.1.1) より

$$\begin{aligned} \langle n^A(t) \rangle &= \frac{N^{\text{Aex}}}{\gamma^{\text{A}} t_b} \\ \langle n^B(t) \rangle &= \frac{N^{\text{Bex}}}{\gamma^{\text{B}} t_b} \end{aligned} \quad (4.1.4)$$

となる。ただし、電子が入射する平均時間間隔 $t_b = e/I_b$ を使っている。ここで

$$\begin{aligned} N^{\text{Aex}} &= \lim_{N^e \rightarrow \infty} \frac{1}{N^e} \sum_{i=1}^{N^e} N_i^{\text{Aex}} \\ N^{\text{Bex}} &= \lim_{N^e \rightarrow \infty} \frac{1}{N^e} \sum_{i=1}^{N^e} N_i^{\text{Bex}} \end{aligned} \quad (4.1.5)$$

とした。 N^{Aex} および N^{Bex} はそれぞれ、物質 A,B 内で 1 つの電子により励起する平均の光子源数である。続いて分子の項を導く。式 (2.2.61) と同様に考えると、 $\langle n^A(t)n^B(t+\tau) \rangle$ は以下のように表記される。

$$\begin{aligned} \langle n^A(t)n^B(t+\tau) \rangle &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T n^A(t)n^B(t+\tau) dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{T} n_{\omega}^A(-\omega) n_{\omega}^B(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega \end{aligned} \quad (4.1.6)$$

ここで、 $n_{\omega}^{\text{A,B}}(\omega)$ は $n^{\text{A,B}}(t)$ のフーリエ変換であり、式 (2.2.62) より次のように得られる。

$$\begin{aligned} n_{\omega}^{\text{A}}(\omega) &= \frac{1}{\gamma^{\text{A}} + i\omega} \sum_{k=1}^{N^e} N_k^{\text{Aex}} e^{i\omega t_k} \\ n_{\omega}^{\text{B}}(\omega) &= \frac{1}{\gamma^{\text{B}} - i\omega} \sum_{k=1}^{N^e} N_k^{\text{Bex}} e^{i\omega t_k} \end{aligned} \quad (4.1.7)$$

式 (4.1.7) を用い、次の式が導かれる。

$$\begin{aligned} n_{\omega}^A(-\omega)n_{\omega}^B(\omega) &= \frac{1}{\gamma^A + i\omega} \cdot \frac{1}{\gamma^B - i\omega} \sum_{j,k=1}^{N^e} N_j^{\text{Aex}} N_k^{\text{Bex}} e^{i\omega(t_j - t_k)} \\ &= \frac{1}{\gamma^A + i\omega} \cdot \frac{1}{\gamma^B - i\omega} \left[\sum_{j=k}^{N^e} N_j^{\text{Aex}} N_k^{\text{Bex}} + \sum_{j \neq k}^{N^e} N_j^{\text{Aex}} N_k^{\text{Bex}} e^{i\omega(t_j - t_k)} \right] \end{aligned} \quad (4.1.8)$$

これを式 (4.1.6) に代入すると

$$\begin{aligned} \langle n^A(t)n^B(t+\tau) \rangle &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{T} n_{\omega}^A(-\omega)n_{\omega}^B(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{T} \frac{1}{\gamma^A + i\omega} \cdot \frac{1}{\gamma^B - i\omega} \left[\sum_{j=k}^{N^e} N_j^{\text{Aex}} N_k^{\text{Bex}} + \sum_{j \neq k}^{N^e} N_j^{\text{Aex}} N_k^{\text{Bex}} e^{i\omega(t_j - t_k)} \right] e^{i\omega\tau} d\omega \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \left[\frac{2\pi}{\gamma^A + \gamma^B} \left(e^{-\gamma^{A,B}|\tau|} \right) \sum_{j=k}^{N^e} N_j^{\text{Aex}} N_k^{\text{Bex}} \right. \\ &\quad \left. + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\gamma^A + i\omega} \cdot \frac{1}{\gamma^B - i\omega} \left[\sum_{j \neq k}^{N^e} N_j^{\text{Aex}} N_k^{\text{Bex}} e^{i\omega(t_j - t_k)} \right] e^{i\omega\tau} d\omega \right] \end{aligned} \quad (4.1.9)$$

ただし、 $\gamma^{A,B}$ は次のように $\tau < 0$ の時 γ^A 、 $\tau > 0$ の時 γ^B を表す。

$$\gamma^{A,B} = \begin{cases} \gamma^A & (\tau \geq 0) \\ \gamma^B & (\tau < 0) \end{cases} \quad (4.1.10)$$

式 (4.1.9) の第二項は次のように変換される。

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\gamma^A + i\omega} \cdot \frac{1}{\gamma^B - i\omega} \left[\sum_{j \neq k}^{N^e} N_j^{\text{Aex}} N_k^{\text{Bex}} e^{i\omega(t_j - t_k)} \right] e^{i\omega\tau} d\omega \\ = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} \frac{2\pi}{\gamma^A \gamma^B T} \left[\sum_{j=1}^{N^e} N_j^{\text{Aex}} \sum_{k=1}^{N^e} N_k^{\text{Bex}} - \sum_{j=1}^{N^e} N_j^{\text{Aex}} N_j^{\text{Bex}} \right] \end{aligned} \quad (4.1.11)$$

式 (4.1.11) を用い式 (4.1.9) を整理すると、次のような形にまとめる事が出来る。

$$\langle n^A(t)n^B(t+\tau) \rangle = \frac{\xi N^{\text{Aex}} N^{\text{Bex}}}{(\gamma^A + \gamma^B)t_b} \left(e^{-\gamma^{A,B}|\tau|} \right) + \frac{N^{\text{Aex}} N^{\text{Bex}}}{\gamma^A \gamma^B t_b^2} \quad (4.1.12)$$

ここで励起相関係数 ξ_{AB} を導入した。

$$\xi_{AB} = \frac{\lim_{N^e \rightarrow \infty} \frac{1}{N^e} \sum_{k=1}^{N^e} N_k^{Aex} N_k^{Bex}}{N^{Aex} N^{Bex}} = \frac{\lim_{N^e \rightarrow \infty} \frac{1}{N^e} \sum_{k=1}^{N^e} N_k^{Aex} N_k^{Bex}}{(\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N^e} \sum_{k=1}^{N^e} N_k^{Aex}) (\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N^e} \sum_{k=1}^{N^e} N_k^{Bex})} \quad (4.1.13)$$

式 (4.1.4) と式 (4.1.12) を式 (4.1.3) に代入する事で、次のような非対称な相関関数形が導かれる。

$$g_{AB}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle n^A(t) n^B(t+\tau) \rangle}{\langle n^A(t) \rangle \langle n^B(t+\tau) \rangle} = 1 + \frac{e\xi_{AB}}{(\tau^A + \tau^B) I_b} \left(e^{-\gamma^{AB}|\tau|} \right) \quad (4.1.14)$$

いま、光子源 A を試料、B を電子検出器に用いたシンチレータとする。この時、物質 A および B の指数を光子 (p) と電子 (e) と置き換える。また、Heaviside 段関数を用い一般的な形で式 (4.1.14) を記述しなおす。

$$g_{ep}^{(2)}(\tau) = 1 + \frac{e\xi_{ep}}{(\tau^p + \tau^e) I_b} \left(e^{-|\tau|/\tau^e} \theta(-\tau) + e^{-|\tau|/\tau^p} \theta(\tau) \right) \quad (4.1.15)$$

式 (4.1.15) に示される関数形は、 $\tau = 0$ に対し左右非対称な指数減衰曲線を示し、その減衰定数は正負側でそれぞれ試料 (p) とシンチレータ (e) の純粋な発光寿命を反映する。また START と STOP チャンネルに導入する光を入れ替えると、この非対称な相関関数も左右反転する事が式 (4.1.15) から直ちに分かる。特に、 τ 正負領域において、2 物質の発光寿命がそれぞれ独立に反映され、シンチレータの発光寿命 (電子検出器の時間分解能) が、試料の発光寿命を反映する指数関数の形状に影響を与えない特徴は、電子光子相関計測法を発光寿命計測へ応用する際に重要な意味を持つ。

4.1.3 励起相関係数

続いて、励起相関係数 ξ_{ep} について詳細に議論する。式 (4.1.15) と同様に、物質 A および B の指数を光子 (p) と電子 (e) と置き換えて次のように記述しなおす。

$$\xi_{ep} = \lim_{N^e \rightarrow \infty} \frac{\frac{1}{N^e} \sum_{i=1}^{N^e} N_i^e N_i^p}{\left(\frac{1}{N^e} \sum_{i=1}^{N^e} N_i^e \right) \left(\frac{1}{N^e} \sum_{i=1}^{N^e} N_i^p \right)} = \frac{\langle n^e n^p \rangle}{\langle n^e \rangle \langle n^p \rangle} \quad (4.1.16)$$

ただし、 n^p および n^e は試料およびシンチレータから得られる光子数である。こうした置き換えは、試料およびシンチレータにおいて励起された光子源数 N_i^p 、 N_i^e はそれぞれ、放出される光子数 n^p および n^e に比例する事から妥当である。また、アンサンブル平均 $\langle \rangle$ で書き換えている。式 (4.1.16) の表式から分かるように、励起相関係数 ξ_{ep} は試料とシンチレータから放出される光子数の相互相関を示す。 n^e は、単位時間あたりに試料を透過しシンチレータに達する電子数に比例

する事から、 ξ_{ep} は相互作用をした電子と光子ペアが検出される頻度を表す係数であると言える。試料を透過した高速電子には、光励起に関与したものと、関与していないものがある。この時、すべての電子と光子を検出して計測を行う場合 $\xi_{ep} = 1$ になる。これは式 (4.1.16) において、 N_i^e と N_i^p が独立 (無相関) であるとする事と明らかである。これに対し、光励起に関与していない電子を優先的に検出するような測定系がある時、 $\xi_{ep} < 1$ となる。これは、光励起に関与しない電子による信号は、ノイズとして相関関数のバックグラウンドに寄与する (式 (2.3.6) に表される減衰因子 ρ_{noise} によって理解できる)。反対に、相互作用をした電子光子ペアを積極的に検出するような系では $\xi_{ep} > 1$ になる事が期待される。

励起相関係数の値が 1 より大きくなる系の例として、電子と光子の間の量子もつれについて議論する。コヒーレント CL においては、入射電子と生成された光子は、エネルギーおよび運動量保存則と通じて、量子的なもつれ関係にあることが理論的に示唆されている [69, 70]。上述のように ξ_{ep} は、電子と光子のペア相関を表す。そこで、式 (4.1.16) の n^e および n^p をそれぞれ、電子と光子の個数を与える個数演算子 \hat{n}^e 、 \hat{n}^p と量子論の記述に置き換える。いま、簡単のために高速電子がシンチレータによって N 光子状態に変換されるとする。また、電子-光子相互作用事象のみが、選択的に検出されるような系を考える (例えば、電子と光子の運動量やエネルギーの選択によって)。この時、検出される状態 $|\psi\rangle$ は、電子による光子励起が起こった状態 $|N\rangle_e |1\rangle_p$ と、光子励起が起こらなかった状態 $|0\rangle_e |0\rangle_p$ の重ね合わせとして次のように記述できる。

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+\eta}} \left(|0\rangle_e |0\rangle_p + \sqrt{\eta} |N\rangle_e |1\rangle_p \right), \quad (0 < \eta \ll 1) \quad (4.1.17)$$

ここで、 η は電子による光子の励起確率、 $|n\rangle_e$ および $|n\rangle_p$ は、それぞれシンチレータおよび試料からの検出された光モードにおける n 光子数状態を表す。式 (4.1.16) を量子的な記述として扱い、式 (4.1.17) を用いる事で、 $\xi_{ep} = 1 + 1/\eta > 1$ が導かれる。量子的にもつれた電子と光子の個数状態を選択して検出する事は、試料とシンチレータの同時励起事象が、独立した励起事象よりも優先して検出されている事に相当する。それにより、励起相関係数 $\xi_{ep} > 1$ となる。一方、選択なしの状態、すなわち全ての電子と光子が検出される場合は、次のように表される：

$$|\psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{1+\eta'}} \left(|N\rangle_e |0\rangle_p + \sqrt{\eta'} |N\rangle_e |1\rangle_p \right) = \frac{1}{\sqrt{1+\eta'}} |N\rangle_e \left(|0\rangle_p + \sqrt{\eta'} |1\rangle_p \right) \quad (4.1.18)$$

ここからは、 $\xi_{ep} = 1$ が導かれる。このように、運動量選択などを通じて、もつれた電子-光子ペアの選択的な検出は、励起相関係数 ξ_{ep} を変化させる事が予想される。 $\xi_{ep} > 1$ である事が必ずしも量子もつれ相関を反映するものではない事には留意が必要である。実際に、 $\xi_{ep} > 1$ になるような

状態は無数に存在する。例えば次のような電子光子系を考える。

$$\hat{\rho}_{ep} = \sum_i p_i |a_i\rangle_e \langle a_i| \otimes |b_i\rangle_p \langle b_i| \quad (4.1.19)$$

このような状態において、電子系と光子系は量子的なもつれ関係はなく、統計的な混合状態を形成している。このとき、式における分母と分子は次のように得られる。

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}^e \rangle &= \text{Tr}[\text{Tr}_{(p)}[\hat{\rho}_{ep}] \hat{n}^e] \\ &= \text{Tr}\left[\sum_i p_i \langle b_i | \hat{\rho}_{ep} | b_i \rangle_e \hat{n}^e\right] \\ &= \text{Tr}\left[\sum_i p_i |a_i\rangle_e \langle a_i| \hat{n}^e\right] \\ \langle \hat{n}^p \rangle &= \text{Tr}[\text{Tr}_{(e)}[\hat{\rho}_{ep}] \hat{n}^p] \\ &= \text{Tr}\left[\sum_i p_i |b_i\rangle_p \langle b_i| \hat{n}^p\right] \\ \langle \hat{n}^e \hat{n}^p \rangle &= \text{Tr}[\hat{\rho}_{ep} \hat{n}^e \hat{n}^p] \\ &= \text{Tr}\left[\sum_i p_i |a_i\rangle_e \langle a_i| \otimes |b_i\rangle_p \langle b_i| \hat{n}^e \hat{n}^p\right] \end{aligned} \quad (4.1.20)$$

ただし $\text{Tr}_{(e(p))}[\]$ は部分トレースである。例えば、電子光子系が次のような状態であるとする。

$$\hat{\rho}_{ep} = \frac{1}{2} |0\rangle_e \langle 0| \otimes |0\rangle_p \langle 0| + \frac{1}{2} |1\rangle_e \langle 1| \otimes |1\rangle_p \langle 1| \quad (4.1.21)$$

この時、励起相関係数 ξ_{ep} は次のように得られる。

$$\begin{aligned} \xi_{ep} &= \frac{\text{Tr}\left[\left(\frac{1}{2}|0\rangle_e \langle 0| \otimes |0\rangle_p \langle 0| + \frac{1}{2}|1\rangle_e \langle 1| \otimes |1\rangle_p \langle 1|\right) \hat{n}^e \hat{n}^p\right]}{\text{Tr}\left[\left(\frac{1}{2}|0\rangle_e \langle 0| + \frac{1}{2}|1\rangle_e \langle 1|\right) \hat{n}^e\right] \text{Tr}\left[\left(\frac{1}{2}|0\rangle_p \langle 0| + \frac{1}{2}|1\rangle_p \langle 1|\right) \hat{n}^p\right]} \\ &= \frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} \\ &= 2 \end{aligned} \quad (4.1.22)$$

この時、電子系と光子系の間には式 (4.1.17) に示されるような、量子的なもつれは無くとも、相互作用をした電子-光子ペアの相関により、励起相関係数は $\xi_{ep} > 1$ となる。そもそも、本研究で扱う測定系では、厳密には量子もつれを評価する事は出来ない。図 2.2.4 でも議論したように、密度行列の対角要素にしか感度が無い二次相関関数の計測においては、光子数状態間の位相情報が失われてしまう。加えて、本研究では、高速電子がシンチレータによって統計的混合状態の光に変換されたものを計測しており、この過程において電子の状態は失われる。一方で、シンチレータから得ら

れる光は、試料を透過した電子の入射時刻および強度の情報を保持している。従って、本研究で実施する励起相関係数 ξ_{ep} の計測により、相互作用した電子と光子との間の時間的な強度相関を定量的に評価することができる。

4.1.4 励起相関係数の評価法

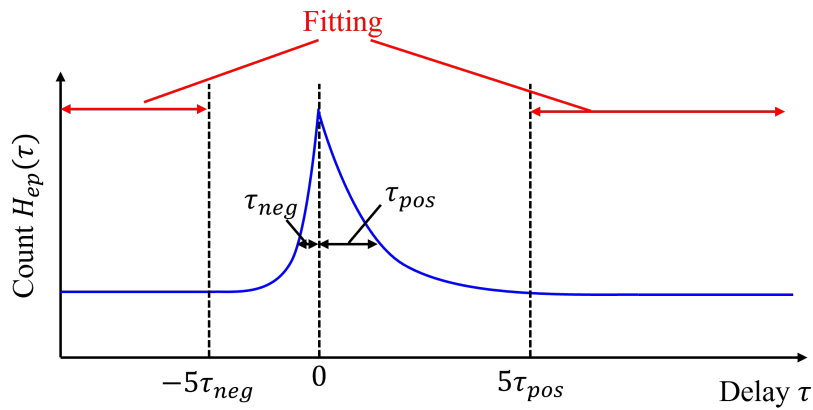


図 4.1.5 励起相関係数 ξ_{ep} の評価方法。

実験的には以下のような手順から励起相関係数 ξ_{ep} を求める。まず、測定からはヒストグラム $H_{ep}(\tau_i)$ が得られる。ただし、 i はビンニングの番号である。 $\tau_i \gg \tau^{e(p)}$ におけるヒストグラムのカウント数 h_{ep} で規格化する事で、電子光子相関関数 $g_{ep}^{(2)}(\tau)$ は得られる。式 (4.1.15) を用い、励起相関係数 ξ_{ep} は次のように得られる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} (g_{ep}^{(2)}(\tau) - 1) d\tau = \sum_{i=0}^M \frac{(H_{ep}(\tau_i) - h_{ep})}{h_{ep}} t_{bin} = \frac{e\xi_{ep}}{I_b} \quad (4.1.23)$$

ここで、 t_{bin} はビンニングの時間幅である。図 4.1.5 に示すように、用いた試料の発光寿命に対して 5 倍長い遅延時間の外側領域のデータのみを使い、線形関数によりフィッティングする事で h_{ep} は取得する。データ点数は 10000 万点以上あり、 h_{ep} は比較的良好な精度で求める事ができる。式 (4.1.23) に示すように、励起相関係数 ξ_{ep} はバンチング部分の面積から求まる値である。そこで、面積の誤差はポアソン揺らぎを仮定する。 h_{ep} のフィッティング誤差および、積算面積のポアソン揺らぎの誤差の値を用い、式 (付録.1) の誤差伝搬を考慮した計算から励起相関係数 ξ_{ep} の誤差 $\Delta\xi_{ep}$ は求まる。本章においても誤差は 95 % 信頼区間を意味するものとする。

4.2 インコヒーレント CL

まず、ナノダイヤモンド (ND) 粒子をカーボン自立膜上に散布したものを試料として、インコヒーレント CL について式 (4.1.15) から得られた電子光子相関関数 $g_{ep}^{(2)}(\tau)$ の検証を行う。ND 粒子は第 3 章と同様で平均直径 100 nm、NV 中心を 3 ppm 含んだものを用いる (Sigma-Aldrich, 900174, USA)。後に示すマッピング測定の結果も含め、インコヒーレント CL の測定は全て加速電圧 80 kV の条件で行っている。図 4.2.1(a) に示すように、ND 粒子中の NV 中心の発光は、緩和過程を介し、電子と光子との間には運動量やエネルギーの保存則が成り立たない。ND 粒子の寿命は、通常の HBT 測定により得られる $g_{pp}^{(2)}(\tau)$ により測定され $\tau_{ND} = 20$ ns 程度である [59]。

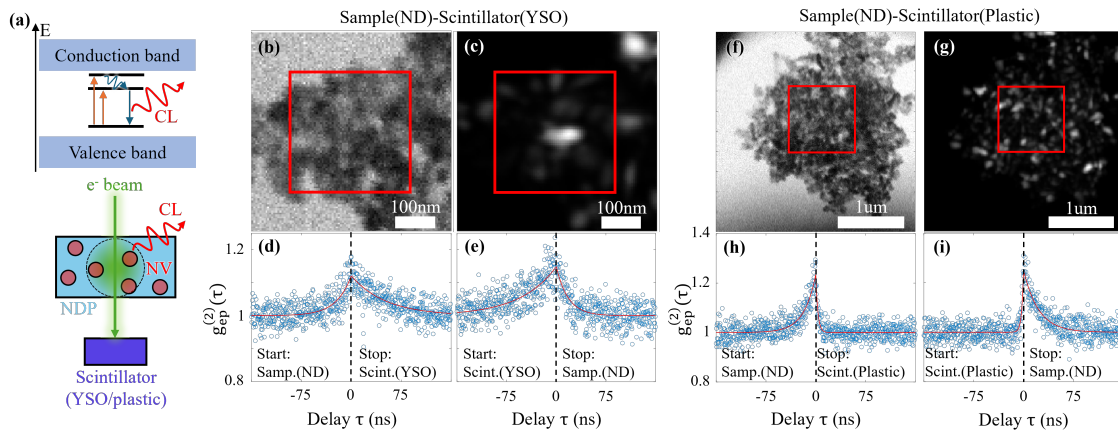


図 4.2.1 ((a) ダイヤモンド中の NV 中心におけるインコヒーレント CL の模式図。仲介粒子を介して励起された NV センターは、光を放出する前にフォノン放出を経て欠陥準位に緩和する。(b-e) YSO (長寿命) および、(f-i) プラスチック (短寿命) シンチレータを用いた ND 粒子の電子光子相関測定の結果。(b, f) および (c, g) は、それぞれの測定において用いた ND 粒子の STEM-BF 像とパノクロマティック像。赤枠は電子線をラスタースキャンした領域を示す。(d, e) および (h, i) の青線は測定結果を示し、式 (4.1.15) によってフィッティングした非対称な指数曲線が赤の実線で重ねられている。(d, h) の相関曲線は、試料の発光を START チャンネルに、シンチレータの発光 STOP チャンネルに導入して取得した。(e, i) では、START と STOP のチャンネルが逆になっている。測定は電子線電流 $I_b = 4.76$ pA の条件で行った。

図 4.2.1 は、ND 粒子に対し行って電子-光子相関測定の結果を示す。これらの結果から $\tau = 0$ に対して非対称な時間相関曲線が得られた。これは、従来の HBT 測定から得られる左右対称的なパンチング曲線とは明らかに異なっている。ただし、測定は図 4.2.1(b, c) の赤枠で示す領域において、電子線をラスタースキャンしながら行っている。図 4.2.1(b-e) はシンチレータに YSO を、(f-i) はプラスチックシンチレータを、それぞれ用いて行った結果である。図 4.2.1(d) は、START チャンネルに ND 粒子の信号を、STOP チャンネルにシンチレータ (YSO) の信号を導入した時の電子

光子相関関数であるが、正および負の時間領域の指数フィッティングにより、 τ 負領域の減衰時間は $\tau_{\text{neg}} = 25.0 \pm 3.7 \text{ ns}$ 、 τ 正領域の減衰時間は $\tau_{\text{pos}} = 54.0 \pm 6.2 \text{ ns}$ となった。負と正領域での減衰時間の値は、それぞれ試料 (ND 粒子) およびシンチレータ (YSO) の発光寿命値とよく一致している。2つのチャンネルに導入される信号を切り替えることで、非対称な相関曲線は反転しており、減衰時間の値は $\tau_{\text{neg}} = 49.9 \pm 5.5 \text{ ns}$ 、 $\tau_{\text{pos}} = 17.7 \pm 2.8 \text{ ns}$ となった (図 4.2.1(e))。非対称な相関関数の形状に加え、チャンネルの入れ替えにより形状が反転する挙動は、式 (4.1.15) に示されたものとよく一致しており、電子-光子相関測定が成功している事が確認できた。続いて、発光寿命が短いプラスチックシンチレータ ($\tau_{\text{plastic}} = 2.89 \pm 0.08 \text{ ns}$) を使用した結果を図 4.2.1(f-i) に示す。図 4.2.1(f, g) も ND 粒子の STEM-BF 像とパנקロマティック CL 像である。得られた相関関数を解析したところ、シンチレータ側の減衰時間が大幅に短縮され、ND (光子検出器) を START チャンネルに、プラスチックシンチレータ (電子検出器) を STOP チャンネルにそれぞれ導入する、 $\tau_{\text{neg}} = 20.1 \pm 2.2 \text{ ns}$ および $\tau_{\text{pos}} = 2.18 \pm 0.56 \text{ ns}$ となった (図 4.2.1(h))。また、チャンネルを切り替えた場合は、 $\tau_{\text{neg}} = 3.51 \pm 0.70 \text{ ns}$ および $\tau_{\text{pos}} = 22.0 \pm 2.2 \text{ ns}$ となる (図 4.2.1(i))。減衰時間の値は、それぞれのチャンネルの材料の発光寿命とよく一致している事が分かる。異なる発光寿命を有する 2 種類のシンチレータを用いる事で、シンチレータの発光寿命が式 (4.1.15) で示されたように、試料側の減衰曲線の形状に影響を与えないことを示している。また、プラスチックシンチレータについてもその発光寿命の分解ができていた事が分かる。本研究で用いている光計測系は第 3 章で用いたものと全く同じであり、従って装置関数は $\tau_{\text{RF}} \simeq 0.5 \text{ ns}$ である。シンチレータの発光寿命が、試料の発光寿命計測に影響を与えないという理論的・実験的な裏付けから、ここで構築した電子光子相関計測系の時間分解能はサブナノ秒が達成されていると言える。これまでに報告されていた電子と光子の時間相関計測を行う報告において、時間分解能は 4 ns 程度であり、数倍早いシステムが実現した [15, 41, 16]。続いて、図 4.2.1 の結果について、式 (4.1.23) を用いて励起相関係数 ξ_{ep} も評価した。図 4.2.1 から得られた値は、YSO シンチレータの場合 $\xi_{\text{ep}} = 0.114 \pm 0.002$ 、プラスチックシンチレータの場合 $\xi_{\text{ep}} = 0.181 \pm 0.003$ であった。式 (4.1.16) で示すように励起相関係数 ξ_{ep} は試料とシンチレータの間で励起される光子源数の相関を反映する。ここで行った測定はインコヒーレント CL によるものであるため、電子と光子の間に特別な相関は存在せず、さらに電子および光子の検出に対して特別な選択も行っていない。従って $\xi_{\text{ep}} = 1$ となるはずである。(図 4.1.1 に示すように、試料からの発光検出に放物面鏡を利用しているため、光の放射方向は本質的に立体角 π で制限されている。しかしインコヒーレント CL は放射角に指向性が無いことから、放物面鏡による放射方向の”選択”は、検出効率が低下する事に対応し、相関関数およびそこから得られる励起相関係数の値に影響を及ぼさない)。それにもかかわらず、得られた ξ_{ep} が 1 より小さ

いのは、電子線走査領域内で信号が平均化されているためである。例えば、図 4.2.1(b, c) および (f, g) における電子線走査領域 (赤枠線) 内には、ND 粒子が存在しないような空間が含まれている。もし仮に、ND 粒子が全くない領域に電子線が照射された場合、試料側で光子の励起は起こらない。一方で、試料を透過した電子は、シンチレータに到達し光子を励起するが、ここから得られる信号は、試料からの発光のペア相関のない背景信号となる。逆に、ND 粒子が積み重なり厚くなっている位置では逆の事象が起こる。つまり、電子が試料を透過できずに、試料を励起した電子の信号をシンチレータにより検出する事ができなくなるため、試料からの発光が背景信号となる。こうした、検出信号に相関のない背景信号が含まれる場合、空間的に平均された $g_{ep}^{(2)}(0)$ 値は小さくなり、得られる ξ_{ep} は 1 を下回る事になる。そこで、こうした電子線位置 (試料厚み) による影響を調べるために、図 4.2.2 に示すように電子光子相関マッピング測定を行った。マッピング測定でも先ほどと同様の、カーボン自立膜上の ND 粒子の試料と、ここでは YSO シンチレータを使用している。ND 粒子の試料の STEM-BF 像およびパングロマトミック CL 像が、図 4.2.2(a-c) に示されている。ND 粒子からの信号を START チャンネルに、YSO シンチレータの信号を STOP チャンネルに設定している。図 4.2.2(d) のように、測定からはバンチング ($g_{ep}^{(2)}(0) > 1$) が全領域で観察されている。 $g_{ep}^{(2)}(0)$ のフィッティング誤差 (図 4.2.2(e)) は光強度 (図 4.2.2(c)) が高い場所で小さくなっている事が分かる。負および正の領域の減衰時間は、それぞれ ND 粒子および YSO の寿命と一致している (図 4.2.2(f,g))。特に、YSO シンチレータの寿命は電子ビーム位置に依存しないはずであるが、低い光強度による大きな誤差のある場所を除けば、図 4.2.2(g) に示すように 50 ns 程度の値で均一に分布している事が確認できる。図 4.2.2(f,g) に示された結果は、ナノスケールでの発光寿命分布を可視化するための電子光子相関マッピングの適用可能性を実証するものである。光強度が弱い領域では、背景信号が支配的になるために ξ_{ep} の値はほぼゼロになっている事が確認できる。これは、図 4.2.1 の結果における ξ_{ep} 値が、空間的に信号を平均化する事により劣化した事を裏付ける結果である。一方で、励起相関係数 ξ_{ep} は、ND 粒子からの光強度が、環境光と比較して十分な信号強度となる電子線位置においては、1 に近い値を示している (図 4.2.2(h))。この結果は、すべての電子と光子を検出するような系においては励起相関係数が $\xi_{ep} \simeq 1$ になる事を実証するものである。

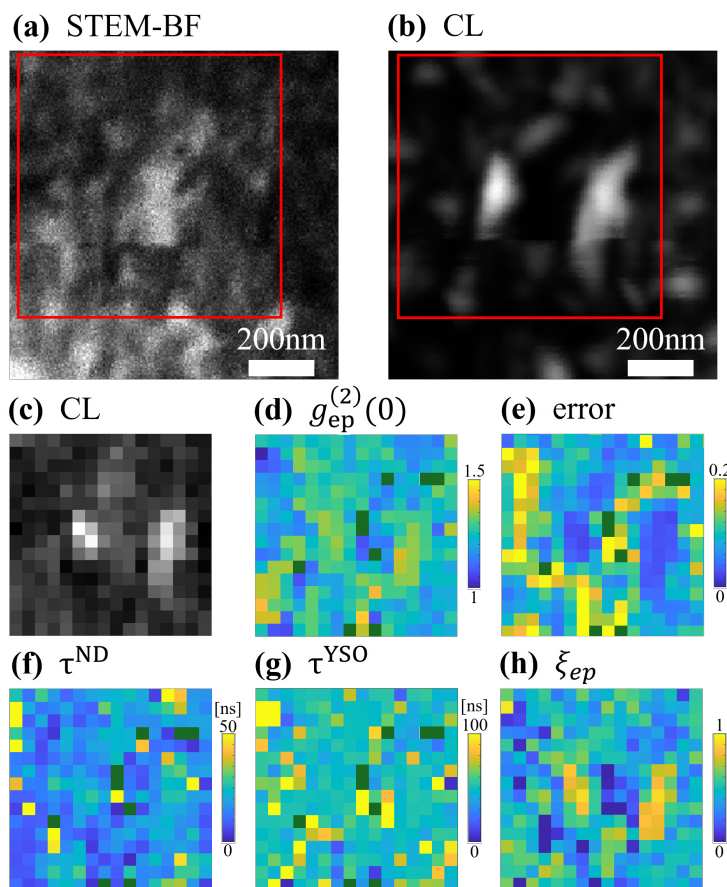


図 4.2.2 ND 粒子と YSO を、それぞれ試料およびシンチレータとして使用している。ND 粒子からの光子信号は START チャンネルに送られ、YSO シンチレータの信号は STOP チャンネルに送られる。(a) STEM の BF 像。(b) ND 粒子のパンクロマティック CL 像。(c) パネル (a, b) の赤枠領域のパンクロマティック CL 像。(d) $g_{ep}^{(2)}(0)$ のマップ。(e) $g_{ep}^{(2)}(0)$ の 95% 信頼区間で表されるフィッティング誤差。(f, g) ND 粒子および YSO の寿命に対応する負および正の領域の相関時間マップ。(h) 励起相関関数 ξ_{ep} 。相関計測から得られる係数のマッピング領域は、パネル (a, b) で赤い四角形として示されてる。マッピングは、各ピクセルで 40 秒間の積算時間で行った。

4.3 コヒーレント CL

続いて、コヒーレント CL についても電子光子相関計測を行った。ここでは、直径約 200 nm の金ナノ粒子 (AuNP) を試料として用い、局在表面プラズモン (LSP) の発光を対象とする (図 4.3.1(b,c) の SEM およびパンクロマティック CL 像)。ND 粒子中の NV 中心や半導体に対するインコヒーレント CL では、緩和プロセスを通じて励起電子との間の情報が失われる。一方で、コヒーレント CL では励起と発光の位相関係、運動量・エネルギーが保存する。したがって、ここで得られる相関関

数は、コヒーレンスを維持した電子-光子ペアの同時検出を反映しているものであると言える。第3章で示したように、コヒーレント CL についてもバンチングが得られることはすでに示されており、その発光寿命は非常に短く、得られる相関時間は装置関数 $\tau_{\text{IRF}} \simeq 0.5 \text{ ns}$ になる事が分かっている。ここでの測定では、発光寿命 50 ns 程度である YSO シンチレータを電子検出器として使用した。図 4.3.1(d,e) は得られた相関曲線を示しており、試料からの信号を反映する τ 領域で急激な減少/増加を伴う非対称な形状を示している。START チャンネルを光子検出器 (AuNP 試料)、STOP チャンネルを YSO 電子検出器に設定した場合 (図 4.3.1(d))、式 (4.1.15) に示す指数関数を用いてフィッティングをする事で、 τ が負の時間範囲 (AuNP) では $\tau_{\text{neg}} = 0.92 \pm 0.92 \text{ ns}$ 、 τ が正の時間範囲 (シンチレータ) では $\tau_{\text{pos}} = 63.1 \pm 10.6 \text{ ns}$ の減衰時間が得られた。 τ が正の側の減衰時間は YSO の寿命とよく一致している。 τ が負の側では誤差を考慮し、装置関数 $\tau_{\text{IRF}} \simeq 0.5 \text{ ns}$ が得られていると考えられる。図 4.3.1(e) に示すように、START と STOP チャンネルに導入される信号を切り替えると、相関曲線は反転し、減衰時間の値は $\tau_{\text{neg}} = 45.6 \pm 6.9 \text{ ns}$ 、 $\tau_{\text{pos}} = 2.19 \pm 1.10 \text{ ns}$ となった。最後に、このコヒーレント CL について図 4.3.1(b,c) の赤枠中で空間平均された励起相関係数 ξ_{ep} 値は 0.478 ± 0.011 となり、1 より小さい。図 4.3.1(b,c) に示されるように、真空領域が電子線走査範囲に含まれており、インコヒーレント CL における議論と同様の機構で、励起相関係数が劣化していると考えられる。

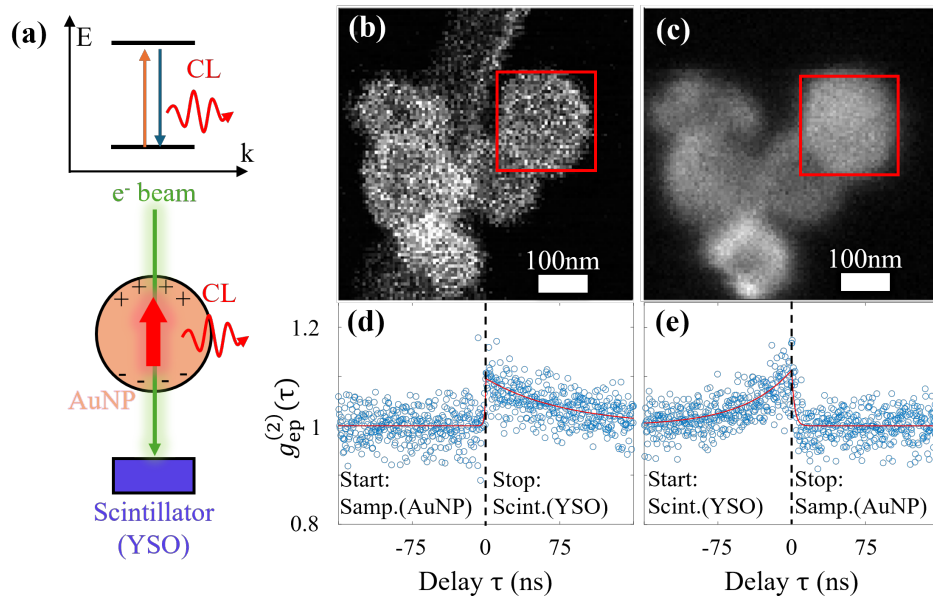


図 4.3.1 (a) 金ナノ粒子 (AuNP) からのコヒーレント CL の模式図。高速電子が AuNP 内の電気双極子モードをコヒーレントに励起する。放出される光子と励起電子は、運動量、エネルギー、位相を保存する。(b, c) AuNP の SEM およびパנקロマティック CL 像。赤い四角形は相関測定のための電子ビーム走査領域を示す。(d) YSO シンチレータと、試料からの信号をそれぞれ START および STOP チャンネルに導入した場合の相関曲線。(e) チャンネルを入れ替えた場合の相関曲線。フィッティング曲線 (赤) を、データ (青) の上に重ねて表示している。

4.4 運動量 (角度) 選択した電子-光子相関計測

図 4.2.2 の結果から、すべての電子と光子が検出されるような系においては、励起相関係数 $\xi_{ep} \simeq 1$ になる事が確認できた。

ここでは実験的に、電子と光の運動量 (角度) を制限した電子光子相関計測による、励起相関係数 ξ_{ep} の値の変化について検証を行った。まず、光子と電子それぞれについて行った角度選択の方法をまとめる。

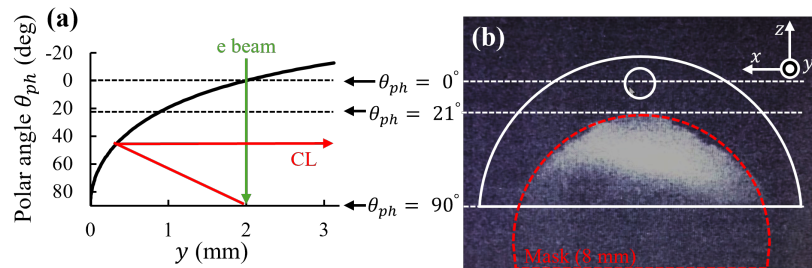


図 4.4.1 (a) 放物面鏡の模式図。(b) マスク (8 mm) を導入した放物面鏡像。

(1) 光子の角度選択は、図 2.3.1 に示すマスクステージを用いる事で、容易に行う事ができる。図 4.4.1(a) に示すように、電子線が通過する経路に対する角度を θ_{ph} と取り、マスクの位置により放射角を選択する (図 2.3.2 も参照)。図 4.4.1(b) は直径 8 mm のマスク入れて観察した放物面鏡像である (図 2.3.1 の CCD カメラで撮影)。マスク位置は、図 4.4.1(b) に示すように上端が $\theta_{ph} = 21^\circ$ となるようにしている。従って上部への立体角は $\Omega = 0.8\pi$ sr 程度である。図 4.4.1(b) における下部の影は試料によるものである。

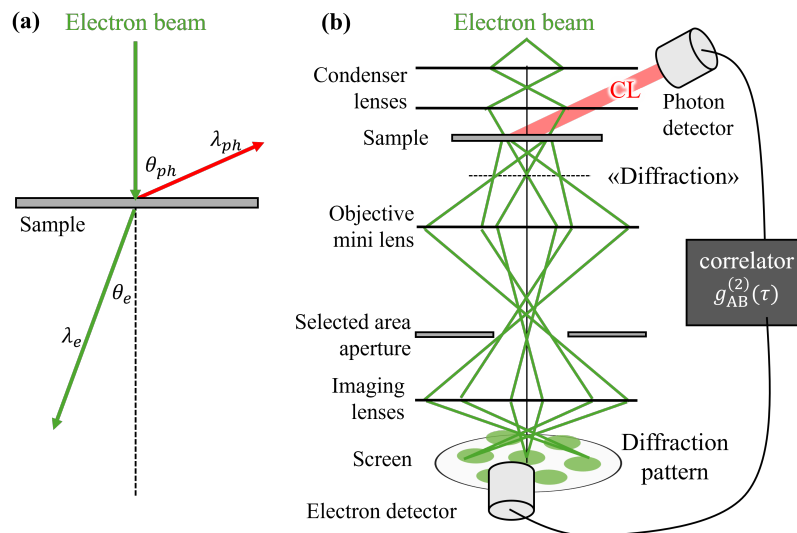


図 4.4.2 (a) 光との相互作用による高速電子の散乱の模式図。(b) 電子運動量検出のための電子ビームの光路。TEM の対物レンズはオフにして、電子光学系が調整されている。「回折パターン」が制限視野 (SA) 絞り面に投影され、TEM モードの倍率光学系によってカメラ室にある電子検出器面上で、縮小または拡大される。

(2) 続いて電子の角度選択についてまとめる。ここで行う角度選択では、電子と光子の相互作用

による運動量変化と同等の角度分解能が求められる。電子検出器側で必要な角度分解能を次のように見積もる。図 4.4.2(a) に示すように、相互作用によって λ_{ph} の波長の光が θ_{ph} の角度に放出され、電子が θ_e の角度に散乱するようなモデルを考える。粒子の運動量はそのド・ブローイ波長 λ と、ディラック定数 \hbar を用い $p = 2\pi\hbar/\lambda$ と定義される。コヒーレント CL では電子と光子の間に運動量保存則から $\frac{\hbar}{\lambda_p} \sin \theta_p = \frac{\hbar}{\lambda_e} \sin \theta_e \simeq \frac{\hbar}{\lambda_e} \theta_e$ が成り立つ。ここで行った測定では加速電圧を 160 kV に設定をしており、この時の電子の波長は $\lambda_e = 2.85 \text{ pm}$ である。光の波長を $\lambda_p = 500 \text{ nm}$ 、放射角を $\theta_p = 0^\circ$ としたとき、電子の散乱角は $\theta_e = 5.7 \times 10^{-6} \text{ rad}$ となる。したがって、光と相互作用した電子を、角度分解測定により区別するためには、一般的な電子顕微鏡のセットアップ (mrad の角度分解能) に比べ、3 桁程度上の角度分解能 (カメラ長) が必要となる。そこで、ここで行う角度分解型電子検出では、STEM モードではなく、電子顕微鏡の対物レンズを励磁しない TEM のイメージングモードを使用する。電子光学系は図 4.4.2(b) に示される。試料面における電子照射領域 (直径約 $7 \mu\text{m}$) および入射電子ビームの平行性は、コンデンサーレンズセットによって調整し、これにより回折位置 (図 4.4.2(b) 中の破線) が制御される。ここで得られる回折パターンは、試料下に配置された対物ミニレンズによって制限視野 (Selected-area Aperture: SA) 絞りに投影される。このセットアップにより、SA 絞りをを用いて運動量 (角度) 選択が可能になる。SA 面上の回折の倍率 (カメラ長) は、最初の回折位置 (破線) に依存するが、コンデンサーレンズを調整する事で、最終的な回折のカメラ長を数百メートルに設定する事ができる。

図 4.4.3 には実際に行った実験の結果を示す。試料には、Ag の六方ナノホール格子を用いる (図 4.4.3(a))。ホールのピッチ間隔は 500 nm で、ホールの直径は 250 nm である。この試料は、6 方ナノホール配列がある 200 nm 厚の SiN 自立膜上 (S190-MIX, em japan, Japan) に Ag を 50 nm 程度蒸着する事で作成している。

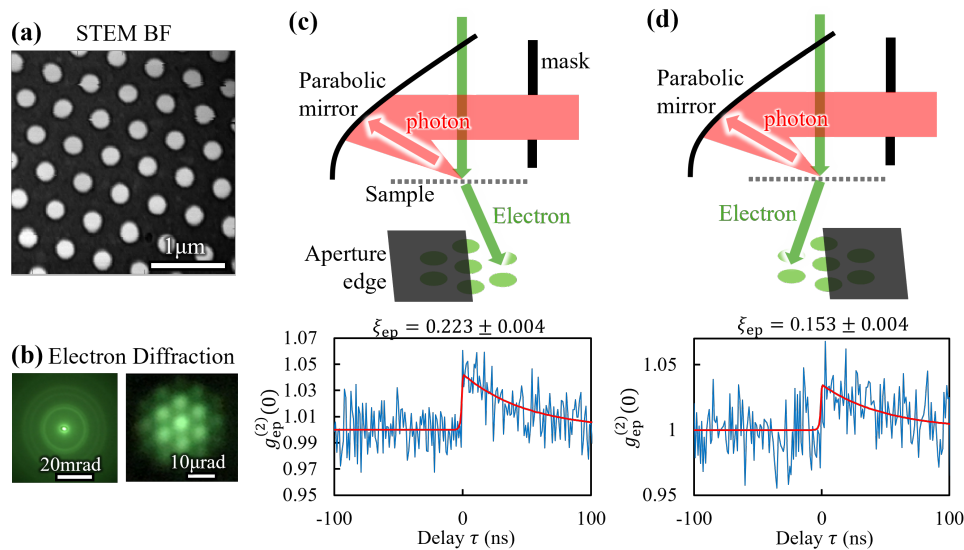


図 4.4.3 Ag 六方ナノホール構造を用いた運動量分解型電子-光子相関測定。(a) STEM 明視野画像。ホールのピッチ間隔は 500 nm で、ホールの直径は 250 nm。構造は、200 nm の SiN 膜上に堆積した 50 nm 程度の銀フィルムで構成されている。(b) 従来のカメラ長および、図 4.4.2(b) に示す特別な電子光学系を用いて得られた電子回折パターン。運動量選択測定は、照射ビームの直径 7 μm において行う。(c, d) 電子検出のため SA 絞りのエッジを用いて回折ビームの半分を選択する。電子と光子において、(d) 運動量保存された電子光子ペアの検出が期待される系 (A) と、(e) 運動量が保存されない電子光子ペアの検出が期待される系 (B) の模式図および得られた相関曲線。フィッティング曲線 (赤) がデータ (青) に重ねられている。光子検出におけるフィラメント発光の混入を防ぐため、700 nm ショートパス光フィルターを用いている。電子検出条件の両方で、透過電子ビーム電流がオリジナルの電流から、70% 減少するように絞りのエッジ位置が調整されている。

図 4.4.3(b) は、実際に得られた電子回折像である。左図から検出半角は約 20 mrad である。図 4.4.3(b) 右図に、試料の六方格子 (周期が 500 nm) を反映した電子回折像が得られており、 μrad オーダーの角度分解能が達成されている事が確認できている。図 4.4.3(c) および (d) の上図に模式的に示されているように、SA 絞りの縁によってこの検出ディスクの半分を覆うことで運動量選択が行われる。電子の角度の選択について、次に示すように 2 つの系 (A) と (B) とを比較する。(A) 図 4.4.3(c) に示すように、放射される光と反対方向に散乱した電子を検出するようなセットアップ。この系では運動量を保存した電子と光子ペアを選択的に検出できることが期待される。(B) 図 4.4.3(d) に示すように、放射される光と同じ方向に散乱した電子を検出するようなセットアップ。この系では運動量を保存した電子と光子ペアが選択的に排除されることが期待される。これら 2 つの系における励起相関係数 ξ_{ep} の評価を行った。この時、(A) と (B) の系では、検出される電子数が同じになるように絞りを調整している。得られた相関曲線 (図 4.4.3(c, d) の下図) に

式 (4.1.23) を適用する。(A) の系では式 (4.1.23) から得られるバンチング部分の面積は 92 カウントであり、得られる励起相関係数は $\xi_{ep} = 0.223 \pm 0.004$ であった。一方、(B) の系では面積は 63 カウントであり励起相関係数は $\xi_{ep} = 0.153 \pm 0.004$ となった。この結果から、励起相関係数 ξ_{ep} の値は運動量選択によって変化し、(A) においては運動量を保存した電子光子ペアが選択的に検出できることが確認できた。

4.4.1 高角散乱電子による励起相関係数の劣化

図 4.4.3(c, d) から得られた ξ_{ep} は、運動量を保存した電子と光子ペアを選択的に検出する (A) 系であっても 1 よりも小さな値となった。ここで行った運動量選択測定では、低角 (μrad) 散乱電子のみが使用され、入射電子のうちの大部分を占める高角 (mrad) 散乱電子 (原子ポテンシャルによる散乱) が、検出されずに除外されている。特に、本研究では 50 nm の Ag 層と、200 nm の SiN 層からなる試料を用いており、STEM 試料としては比較的厚く、高角へ散乱する電子の割合は多い事が想定される。これにより、有効な電子信号が大幅に劣化する。そこで、高角散乱による信号劣化の影響を考慮する事で、実験的に得られた ξ_{ep} の値について補正を行う。

本研究で用いているセットアップでは、上述のように図 4.4.3(b) に示すような数十 μrad の範囲の低角領域の透過電子のみが、電子検出器のファイバーへ結合するため、高角散乱された透過電子は検出されない。一方で、高角散乱された電子が励起した光子は通常に検出されるため、これらの光子検出信号はペアとなる電子がない事から環境光と同様のノイズ信号となり、相関計測におけるバックグラウンドに寄与する。図 4.4.4 のように、入射電子のうちホールを通過する電子と、基板に直接当たった電子が励起する光の強度をそれぞれ $n_{\text{hole}}^{\text{ph}}$, $n_{\text{sub}}^{\text{ph}}$ とする。試料の開口率を α とすると、試料からの発光についてトータルのカウントレート n^{ph} は次のように記述できる：

$$n^{\text{ph}} = \alpha n_{\text{hole}}^{\text{ph}} + (1 - \alpha)n_{\text{sub}}^{\text{ph}} + n_{\text{bg}}^{\text{ph}} \quad (4.4.1)$$

ただし、 $n_{\text{bg}}^{\text{ph}}$ は環境光である。このうちノイズ信号となる発光の割合を考える。まず、ホール内を通過する電子は損失無くすべて検出されるとする。一方で、基板に当たった電子の一部は高角散乱により検出されない。基板に当たった電子のうち、高角散乱をしない割合 β とすると、式 (4.4.1) は次のように書き直すことができる：

$$n^{\text{ph}} = \alpha n_{\text{hole}}^{\text{ph}} + \beta(1 - \alpha)n_{\text{sub}}^{\text{ph}} + (1 - \beta)(1 - \alpha)n_{\text{sub}}^{\text{ph}} + n_{\text{bg}}^{\text{ph}} \quad (4.4.2)$$

ここで、初めの2項は信号 ($n_{\text{signal}}^{\text{ph}} = \alpha n_{\text{hole}}^{\text{ph}} + \beta(1 - \alpha)n_{\text{sub}}^{\text{ph}}$)、後ろの2項はバックグラウンドに寄与するノイズ ($n_{\text{noise}}^{\text{ph}} = (1 - \beta)(1 - \alpha)n_{\text{sub}}^{\text{ph}} + n_{\text{bg}}^{\text{ph}}$) となる。一方で、電子検出器におけるトータルのカウントレートは n^e は次のように得られる。

$$n^e = n_{\text{signal}}^e + n_{\text{noise}}^e \quad (4.4.3)$$

これらを用い、式 (2.3.6) の減衰因子 p_{ss} を計算する。まず、光子検出器と電子検出器双方に同じだけ環境光が入っており、 $n_{\text{bg}}^{\text{ph}} = n_{\text{bg}}^e = 150$ cps である。電子検出器のトータルのカウントレートは $n^e = 800$ cps であった。従って式 (4.4.3) より、 $n_{\text{signal}}^e = 800 - 150 = 650$ cps および $n_{\text{noise}}^e = n_{\text{bg}}^e = 150$ cps となる。続いて、光子検出器側について考える。図 4.4.4 のパンクロマティック CL 像から、 $2n_{\text{hole}}^{\text{ph}} = n_{\text{sub}}^{\text{ph}}$ であることが得られた。従って、式 (4.4.2) を使うと、ホールを電子線が通過した時の光強度 $n_{\text{hole}}^{\text{ph}}$ は次のように得られる。

$$n_{\text{hole}}^{\text{ph}} = \frac{n_{\text{sub}}^{\text{ph}} - n_{\text{bg}}^{\text{ph}}}{\alpha + 2\beta(1 - \alpha) + 2(1 - \beta)(1 - \alpha)} \quad (4.4.4)$$

本研究で用いている試料（ホール径 250 nm、ピッチ 500 nm の六方晶）について、開口率は $\alpha = 0.26$ である。さらに、ホールの中心に電子線を絞った際に電子検出器から得られるカウントレート (21,000 cps) と、基板上に電子線を照射したときのカウントレート (1,450 cps) および、環境光のカウントレート ($n_{\text{bg}}^e = 150$ cps) から、 β は次のように得られる：

$$\beta = \frac{1450 - 150}{21000 - 150} = 0.062 \quad (4.4.5)$$

いま、試料からのトータルのカウントレート $n^{\text{ph}} = 2 \times 10^5$ cps および環境光 $n_{\text{bg}}^{\text{ph}} = 150$ cps を用いると、 $n_{\text{hole}}^{\text{ph}} = 1 \times 10^5$ cps が得られる。従って、光子検出器側の信号 $n_{\text{signal}}^{\text{ph}} = \alpha n_{\text{hole}}^{\text{ph}} + 2\beta(1 - \alpha)n_{\text{hole}}^{\text{ph}} = 4 \times 10^4$ cps が導かれる。以上を用いて減衰係数は以下のように得られる：

$$p_{\text{ss}} = \frac{n_{\text{signal}}^{\text{ph}} \cdot n_{\text{signal}}^e}{(n_{\text{signal}}^{\text{ph}} + n_{\text{noise}}^{\text{ph}})(n_{\text{signal}}^e + n_{\text{noise}}^e)} = \frac{4 \times 10^4 \times 650}{2 \times 10^5 \times 800} = 0.16 \quad (4.4.6)$$

実験的に得られる相関関数は高角散乱の影響により、少なくとも 0.16 倍に減衰されている事が示唆される。図 4.4.3 の系 (A) と (B) において得られた励起相関係数をそれぞれ $1/0.16 = 6.25$ 倍すると、 $\xi^{ep} = 1.39$ および 0.96 であった。電子の高角散乱による効果を補正すると、運動量を保存した電子光子ペアを選択的に検出する系 (A) では $\xi_{\text{ep}} > 1$ 、運動量を保存した電子光子ペアを選択的に検出しない系 (B) では $\xi_{\text{ep}} < 1$ となった。これは、励起相関係数 ξ_{ep} のもつ特徴を再現してい

る言える。ただし、ここで行った補正は非常にラフなモデルである。例えば、実際には基板上でも発光強度に分布があり (ホールのエッジと平坦領域とでは発光強度が異なる) 単純に $2n_{\text{hole}}^{\text{ph}} = n_{\text{sub}}^{\text{ph}}$ とはならない。従って、補正された励起相関係数の値はあくまで参考的な値として解釈する必要がある。

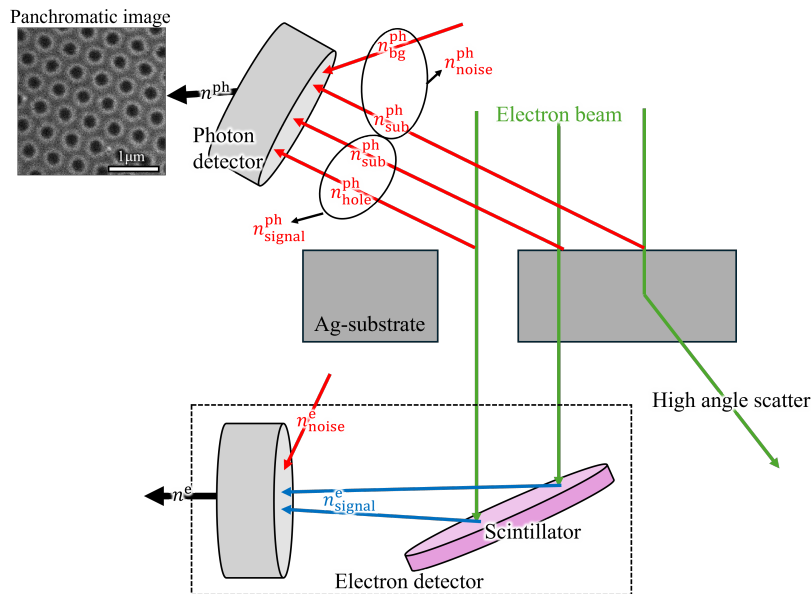


図 4.4.4 高角散乱による信号劣化機構の模式図。

4.5 まとめ

励起電子と生成された光子の単一同時発生イベントを統計的に評価する電子光子相関計測系を構築し、その有効性を実験的に実証した。本研究では、バルクのシンチレータを電子検出器として用いることで、試料を通過する多くの電子を捕捉し、それによって励起された光子の時間トレースを記録することが可能となる。これにより、従来の HBT セットアップと比較して、発光強度が弱い材料への適用において優位性が期待される。電子光子相関関数は非対称な減衰曲線を示し、ゼロ時間遅延での相関値が 1 を超えることが、コヒーレント CL およびインコヒーレント CL の両方で観測された。この相関関数の解析式から、試料の発光寿命が電子検出器であるシンチレータの発光寿命とは独立して測定可能であることが示された。この結果は、異なる発光寿命を持つ 2 種類のシンチレータ材料を用いた実験で確認された。これにより、シンチレータの発光応答速度が試料の発光寿命測定に影響を与えないことが保証された。

さらに、Varkentina らが提案した EELS と CL を組み合わせた計測法 [16, 15] と比較して、本研

究ではシンチレータおよび試料の発光検出に単一光子検出器を用いることでサブナノ秒の時間分解能を達成した。また、検出を電子ビーム走査と同期させることで、光の回折限界を大幅に下回るナノスケールでの発光寿命分布の可視化も可能となった。

また、発光寿命解析法としての応用が期待されるだけでなく、電子光子相関計測によって励起相関係数 ξ_{ep} が得られることが明らかになった。特に、コヒーレント CL では運動量選択によって励起相関係数が増強され、運動量相関のある電子-光子ペアの有効な寄与が示された。コヒーレント CL において、相互作用した電子と光子ペアの相関を実験的に観測することは、電子と光子の間でエネルギー、運動量、および位相関係が保存される量子エンタングルメントの検出に向けた具体的な進展である。この観点から、シンチレータを介さず電子の状態を直接観察可能な検出器を導入することで、本手法が量子光学技術として発展することが期待される。本研究により、電子-光子ペアの同時検出測定の理論的枠組みが提供されるとともに、電子ビームをパルス化することなく発光寿命を評価するための新たなアプローチが提案された。

第 5 章

結論

5.1 本研究の成果

本研究では、走査型透過電子顕微鏡カソードルミネセンス (STEM-CL) 法に HBT 測定系を導入することで、CL 光子の時間相関計測および、それを発展させた電子光子相関計測に取り組み、ナノスケールでの時間分解・光子数統計評価を可能にする新たな手法を確立した。この成果は、CL における励起過程の解明に寄与するだけでなく、CL 法を量子光学やナノフォトニクス of 先進的な計測手法へと発展させるための重要な基盤となる。以下に、第 3 章と第 4 章のまとめを示す。

第 3 章

第 3 章では、CL-HBT 測定から得られる相関関数について、光子数統計性の観点から CL の光の状態を解析した。

- 解析式に基づき、CL における光子スーパーバンチングは、相関関数が電子線電流により変調されているために発現するものである事を明らかにした。こうした後天的な変調効果を除いた単一励起イベントにおける光子数統計性を与える相関因子を抽出する手法を確立した。この手法を用い、コヒーレント CL とインコヒーレント CL について光子統計性を評価した。
- 単一励起イベントにおける光子統計は、コヒーレント CL ではポアソン統計に従う事が分かり、あらゆる実験条件に対しロバストな傾向として得られた。この結果は、高速電子と光子の直接的な相互作用に起因した発光現象の理論的な解釈と一致するものである。
- インコヒーレント CL では、多段的な励起モデルに基づき、電子線電流による変調効果を除いてもなお、単一励起イベントにおける光子数統計がスーパーポアソン分布を示す事が理論

的および実験的に確認された。相関因子からは、励起確率と発光確率のそれぞれの係数が独立して得られ、これにより発光過程におけるそれぞれの寄与を定量的に評価する事ができた。

- CL から得られる相関関数の解析式を一般化することで、コヒーレント CL とインコヒーレント CL における光子スーパーバンチングの発現機構を、同一の枠組みで説明ができる解釈を導いた。
- CL と光励起発光 (PL) の間には、仮に発光スペクトルが同一であっても、光子数統計性の観点で明確な違いがあることを示した。これまで CL 法は、単に PL 法の空間分解能を向上させた技術として位置づけられていたが、本論文の解釈から、CL には特異な発光機構がある事が見い出された。

第 4 章

第 4 章では、電子と光子の時間相関計測を行うための電子光子相関計測系の開発および解析手法の確立を行った。

- 電子検出にシンチレータと単一光子検出器を組み合わせた機構を導入し、従来の方法に比べて 10 倍速い時間分解能を実現した。
- 得られた相関関数を定式化し、左右非対称な相関関数が得られることを明らかにした。遅延時間に対し正負領域の曲線形状は、それぞれ独立にシンチレータおよび試料の発光寿命を反映する。これにより、どのような発光寿命を持つシンチレータを使用しても、試料の発光寿命計測には影響を与えないことが確認された。これは、本計測法の発光寿命解析手法としての応用性を担保するものである。
- 解析式に基づき、試料とシンチレータ間の励起数相関を表す励起相関係数を抽出可能であることを導いた。これにより、電子と光子間のペア相関を定量化するための理論的枠組みを確立した。
- インコヒーレント CL について発光寿命計測に応用できる事を実験的に確認した。さらに、マッピング測定を実施することで、光の回折限界を超えた空間分解能における発光寿命分布の可視化を実現した。
- コヒーレント CL については、電子と光子の運動量を選択的に検出する測定系を構築し、これにより励起相関係数の値が変化することを実験的に確かめた。この方法により、相互作用をして運動量を保存した電子と光子のペア相関を定量的に評価できる事が見出された。

5.2 今後の課題

本研究で扱った CL-HBT 測定法および電子光子計測法に関する課題を以下にまとめる。

- CL-HBT 測定法および電子光子計測法に共通して、発光寿命や光子数統計性の評価が可能である一方、相関測定を経ることで光の多くの情報が失われるという課題がある。具体的には、密度演算子を定義した場合、その対角要素にしか感度がなく、非対角要素に含まれる情報にアクセスできない。
- インコヒーレント CL の測定において、電子線電流による光子源の飽和現象を理論に組み込むことができていない。この飽和現象は、本来、光子数統計性を大きく変化させる要因であり [65]、光子源密度が薄い発光材料においてはその影響を無視できない。仲介粒子による励起光子数に上限を設けるモデルを構築し、その上で相関関数を定式化する必要がある。
- 本研究では、半導体について議論することができなかった。理由としては、半導体の複雑な発光機構が挙げられる。具体的には、不純物準位を介した拡散過程、励起子の崩壊・再結合過程など、モデル化が困難であった。加えて、本研究で使用した光子検出器とファイバーは、可視光域の発光の検出を想定して選定している。そのため、GaN や ZnO(バンドギャップが紫外域 (380 nm 以下)) といった半導体材料について測定を試みたが、今回の測定系では観測が難しかった。
- 電子光子相関計測系において、電子検出にインコヒーレント CL を示すシンチレータを用いることには、検出効率の観点で優れる一方、変換過程において電子のコヒーレンスが失われる。この結果、実質的には試料とシンチレータ間の光相関計測に留まっている。

5.3 展望

本論文では、時間分解および光子数統計解析を活用し、CL の光子相関計測法を確立することを目的とした。この成果により、図 5.3.1 に示すような展望が期待される。第 3 章で提案した手法により、単一電子によって励起される仲介粒子数を定量的に評価できる。これを活用し、バルクプラズモンと二次電子の生成確率が変化する測定条件下で仲介粒子数を計測することで、それぞれの寄与を分離して評価できる。さらに、第 4 章で実施した電子光子相関計測法を EELS と組み合わせることで、バルクプラズモンあるいは二次電子と相互作用した電子を選択し、相関計測を行うことが可能となる。これにより、高速電子による光励起過程への寄与を詳細に評価し、これまでブラックボックスとなっていた仲介粒子の同定が期待される。また、第 3 章の成果により、インコヒーレン

ト CL における仲介粒子数と光子数をそれぞれ独立に求めることが可能となった。これを活用することで、従来の CL-HBT 法では発光寿命の変化を通じた評価にとどまっていた Purcell 効果の解析 [46, 59] において、発光に寄与する光子数という新たな評価軸を導入できる。これは、応用上も重要な指標となる。あるいは、これまでスペクトル計測からは同一視されてきた PL 法と CL 法において、本研究では光子統計性という新たな評価軸を提供する事で、これらの発光の間には明確な差異がある事を導いた。この成果は、光計測法から得られる結果の解釈に重要な洞察を与えるものである。高速電子による単一励起イベントで観察されるバンチング現象の本質が、多段的励起過程に起因するとの解釈は、CL に限らず、PL や X 線励起発光などの他の発光現象にも適用可能であることを示唆する。

第 4 章で扱った電子光子相関計測技術は、高効率な発光寿命計測法としての応用が期待できる。従来の CL-HBT 法では、ビームスプリッタを使用するため、試料からのオリジナルの発光強度の半分しか相関計測に利用できない。一方、電子光子相関計測系ではビームスプリッタを使用しないため、試料からのすべての発光を相関計測に活用できる。特に、相関計測において同等の S/N 比のヒストグラムを得るために必要な時間は発光強度の 2 乗に反比例するため、ビームスプリッタを用いないことで、原理的には従来の CL-HBT 法に比べて 4 倍の計測効率が期待できる。この特長により、電子光子相関計測法は、発光強度が弱い材料の発光寿命計測に貢献できる。さらに、本研究で確立した電子と光子の相関強度を定量化する手法は、量子相関計測への応用に向けた具体的な成果である。近年の研究では、高速電子と光子が相互作用を通じて量子的なもつれ状態を形成する可能性が理論的に示唆されている [69]。また、高速電子が共振器間で量子的な相関を誘起できることも理論的に予想されている [70]。本研究では、電子と光子のペア相関を定量化する理論的枠組みを提案し、実験的検証を行った。これにより、量子的相関を観察する新しい顕微技術の発展に向けた具体的な一歩となる。

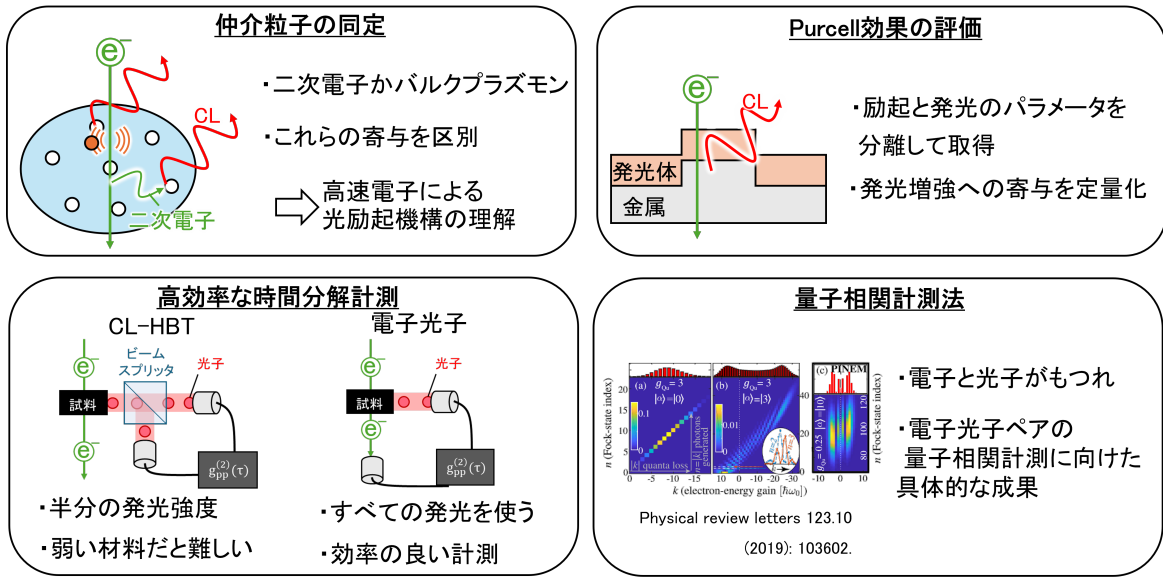


図 5.3.1 本研究の成果の応用例

付録 A

相関因子の評価法

実験的に相関因子 κ_{corr} を相関関数から抽出しようとするとき、以下の2つの手法が思いつく。

(i) 関数を仮定し、フィッティングする事で $g^{(2)}(0)$ と τ_w の値を取得する方法

(ii) ヒストグラムを積算し N_{corr} と h_{ucorr} を取得する事で計算する方法。

(i) について、フィッティングを行う際に得られた相関関数の関数形を仮定する必要があるが、これは式 (3.1.5) における形状因子 β を仮定する事に相当する。式 (2.2.68) に示すような、独立した二準位原子のアンサンブルからの発光については、オリジナルな相関関数は左右対称な指数関数を示し、この時の形状因子は $\beta = 1$ である。しかしながら、例えば半導体の発光や単純な2準位モデルで記述できない発光については、その形状因子 β は自明ではない。加えて、測定から得られる相関関数の形状は、発光の強度減衰曲線と装置関数とのコンボリューションとして得られる。したがって、例えば装置関数 τ_{IRF} と発光寿命 τ_0 が同程度である場合、得られる相関関数は単純な関数で仮定できなくなる。フィッティングをするために相関関数の関数形を仮定する際には、装置関数 τ_{IRF} と発光寿命 τ_0 の大小関係を考慮する必要がある。

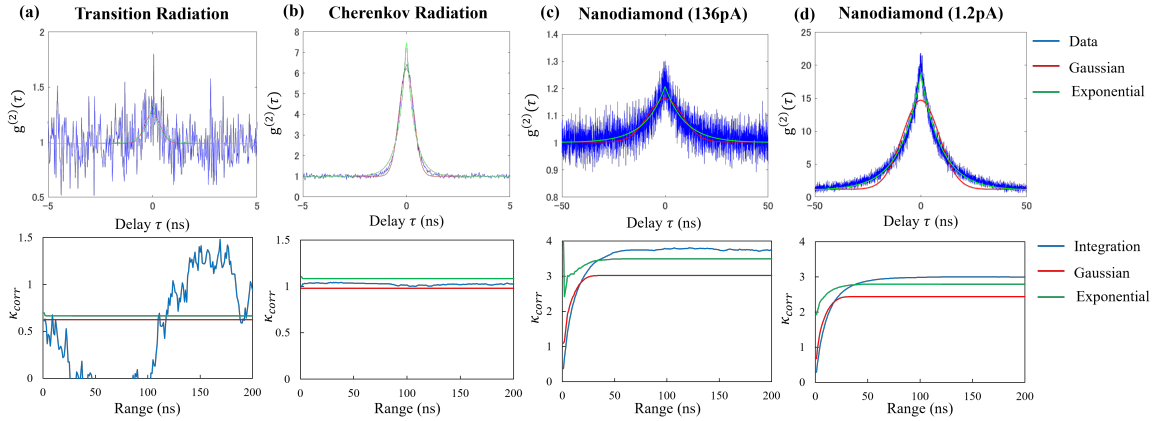
(ii) については得られるヒストグラムを積算する事で面積を直接求め、次式に代入する事で相関因子が得られる。

$$\kappa_{\text{corr}} = \frac{N_{\text{corr}} I_b \Delta t}{h_{\text{ucorr}} e} \quad (\text{付録.1})$$

この方法では相関関数の形状因子 β を仮定する必要がない。

以下では (i) および (ii) の方法について、具体的に検証を行う。図 付録.1 はそれぞれ、(a)Ag 基板からの遷移放射、(b)Mica 基板 (140 μm) からのチェレンコフ放射、(c) ナノダイヤモンド粒子 (高電流) からの放射、(d) ナノダイヤモンド粒子 (低電流) からの放射の HBT 測定から得られた相関関数および、そこから得られた相関因子である。これらのデータについて、(i) フィッティングを行

う手法と、(ii) ヒストグラムを積算する手法を用い相関因子 κ_{corr} を計算する。この時、フィッティングには式 (2.2.68) で示される指数関数と、ガウシアンを2つを試す。図 付録.1 における横軸 R は、 κ_{corr} の算出に使ったデータ範囲である ($|\tau| \leq R$)。



図付録.1 相関因子の評価法。

それぞれ (a)Ag 平坦基板からの遷移放射、(b)Mica 基板からのチェレンコフ放射、(c) ナノダイヤモンド粒子 ($I_b = 136 \text{ pA}$)、(d) ナノダイヤモンド粒子 ($I_b = 1.2 \text{ pA}$) の相関関数および、相関因子の使用データ範囲依存性。

まず、図 付録.1(a) および (b) の結果について検証する。(a) の遷移放射のデータでは、相関値 $g^{(2)}(0)$ に対してデータの揺らぎが大きいことが確認された。このような場合、(ii) の積算による方法で相関因子 κ_{corr} を計算すると、使用するデータ範囲 R に応じて値が大きく変動することがわかる。相関因子 κ_{corr} を正確に評価するには、図 3.1.1 で赤い網掛け部分として示される平坦なバックグラウンドから上にはみ出た領域の面積を精度よく求める必要がある。しかし、図 付録.1(a) のように揺らぎの大きいデータでは、積算から得られる面積の値がノイズの影響を受けて安定しない。一方、(i) のフィッティングによる方法では、指数関数およびガウシアンをいずれを用いても、データ範囲 R に対して相関因子 κ_{corr} の値を安定して得ることができている。続いて (b) のチェレンコフ放射のデータでは、(i) および (ii) の双方の方法において、相関因子 κ_{corr} が比較的安定して得られることが確認された。遷移放射とチェレンコフ放射はいずれもコヒーレント CL に分類され、そのコヒーレンス時間が fs オーダーであることが知られている [118]。したがって、ここで得られる相関関数の形状は装置関数 τ_{IRF} を直接反映していると考えられる。

続いて、図 付録.1(c) および (d) に示されるナノダイヤモンド粒子を用いた結果について検証する。得られた相関関数の時間幅は $\tau_w \simeq 10 \text{ ns}$ 程度であり、これは装置関数 $\tau_{\text{IRF}} = 0.5 \text{ ns}$ と比較して十分に大きい。(c) と (d) は、それぞれ電子線電流が高い条件と低い条件で得られた相関関数を

示している。積算時間が十分に長いため、低い電流条件においても滑らかなデータが得られている。いずれの条件でも、(ii) の積算法を用いることで相関因子 κ_{corr} の値がある程度安定して得られることが確認された。比較的発光寿命が長い場合、平坦なバックグラウンドから突出する領域の面積が十分に大きいため、ピーキーなノイズの影響を受けにくいことが要因と考えられる。また、フィッティング曲線を見ると、指数減衰曲線を用いたフィッティングの方がガウス関数を用いた場合よりも、データの形状を正確にトレースできていることが明らかである。この点は、相関因子のプロファイルにおいて、指数減衰曲線でフィッティングして得られた値（緑線）が積算により得られた相関因子の値（青線）に近いことから確認できる。この結果は、ナノダイヤモンドの発光が式 (2.2.68) で仮定した 2 準位系アンサンブルからの発光として記述可能であることを示している。

以上を踏まえ、実験的な相関因子 κ_{corr} の評価法を決定する。前提として、(ii) のヒストグラムを積算して得られる相関因子 κ_{corr} の値は、形状因子 β を仮定する必要があるため、最も正確な値を提供する。しかし、特に $\tau_w \simeq \tau_{\text{IRF}}$ かつ $g^{(2)}(0)$ がそれほど大きくない場合には、図 付録.1(a) に示されるように、ヒストグラムの積算により得られる κ_{corr} の値が使用するデータ範囲 R に依存して大きく変動する。そこで、 $\tau_w \simeq \tau_{\text{IRF}}$ の場合には、ガウシアンによる相関関数のフィッティングを用いて相関因子を計算する方法を採用する。この場合、形状因子を $\beta = \sqrt{\pi}/2$ とし、装置関数 $\tau_{\text{IRF}} = 0.499 \text{ ns}$ に固定してガウシアンフィッティングを行う。この方法は、本研究で扱うコヒーレント CL の発光寿命 τ_0 が fs オーダーであるため、得られる相関関数の時間幅が常に装置関数 τ_{IRF} と一致することを前提としている。図 付録.1(b) に示すチェレンコフ放射のデータから、積算により得られた相関因子の値とガウシアンフィッティングから得られる相関因子の値には一定の乖離があり、その比率は 1.05 であった。したがって、最終的な相関因子 κ_{corr} の値は、この補正係数 1.05 を掛けた値とする。また、データ範囲 R については、 $R > 10 \text{ ns}$ であれば κ_{corr} の値が十分に定常的となるため、 $R = 30 \text{ ns}$ としてフィッティングを行う。

一方、 $\tau_w > \tau_{\text{IRF}}$ の場合には、図 付録.1 に示されるように、(ii) のヒストグラム積算法により相関因子 κ_{corr} を安定的に得ることが可能であった。この場合、相関因子のプロファイルから、積算範囲 R は 100 ns 以上が必要であることが示された。本研究で扱うナノダイヤモンド粒子 ($\tau_{\text{ND}} \simeq 15 \text{ ns}$) においては $R = 200 \text{ ns}$ 、YSO ($\tau_{\text{YSO}} \simeq 50 \text{ ns}$) においては $R = 500 \text{ ns}$ として計算を行う。

付録 B

誤差の見積もり

本論文では、最小二乗法によるヒストグラムのフィッティングや、得られるヒストグラムを積算する事で様々な物性値を取得する。例えば、相関関数については、得られるヒストグラム $H(\tau)$ において $\tau \rightarrow \infty$ におけるカウント数 h で規格化をして計算をする。このような、誤差を含んだ値同士の演算を行う場合、最終的に得られる値の誤差の評価には誤差伝搬の効果を考慮する必要がある。いま、誤差を含んだ二つの値 $x = x_0 + \Delta x$ と $y = y_0 + \Delta y$ によって決まる値 $z = f(x, y)$ を考える。この時、 z の誤差として次のような定義を採用する。

$$z = z_0 \pm \Delta z = f(x_0, y_0) \pm \left(\left| \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right|_{y_0}^2 \Delta x^2 + \left| \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right|_{x_0}^2 \Delta y^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{付録.1})$$

式 (付録.1) を使い、和、差、積、商についての誤差は次のように得られる。

$$z = (x_0 + y_0) \pm \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2} \quad (\text{付録.2})$$

$$z = (x_0 - y_0) \pm \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2} \quad (\text{付録.3})$$

$$z = x_0 y_0 \pm \sqrt{|y_0|^2 \Delta x^2 + |x_0|^2 \Delta y^2} \quad (\text{付録.4})$$

$$z = \frac{x_0}{y_0} \pm \sqrt{\frac{\Delta x^2}{|y_0|^2} + \left| \frac{x_0}{y_0^2} \right|^2 \Delta y^2} \quad (\text{付録.5})$$

本論文で扱う値は一貫して、これらの定義を用いて誤差の算出を行っている。この時、誤差には 95% 信頼区間 (標準偏差の 1.96 倍) を用いる。

付録 C

HBT 測定におけるバックグラウンド

HBT 測定におけるバックグラウンドは、時間的に相関が無い光子ペアの計測イベントを反映する。CL においては、異なる高速電子により励起された光子ペアの計測イベントに相当する。これは後述するように、高速電子の時系列はポアソン統計に従う事を根拠とする。ここではまず高速電子の時系列について考える。本研究で我々が扱っている電子顕微鏡では、LaB₆ 結晶を加熱し熱電子を得る熱電子放出型の電子銃を用いている。熱電子はフィラメント温度 T_f に依存し、熱エネルギーにより仕事関数 ϕ を超え真空準位へ励起された電子が放出される。この時、得られる電子線電流は Richardson-Dushman の式で記述ができる [119]。

$$I_b = AT_f^2 e^{-\frac{e\phi}{k_B T_f}} \quad (\text{付録.1})$$

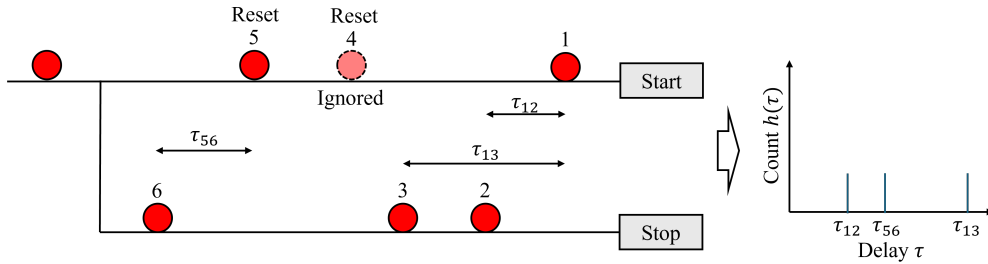
ここで、 A は定数で $120A\text{cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 、 k_B はボルツマン定数である。電子線電流はフィラメント温度 T_f により決まる。いま、熱電子の放出が時間的にランダムに起こるとき、その時系列を考える。十分長い測定時間 T を、微小時間 Δt により N 個の区画に分割するとする。個々の電子の放出は統計的に独立した事象であり、かつ Δt は電子の平均飛来間隔時刻にくらべ十分小さいとする。この時、一つの区画に電子が入る平均の確率は

$$p = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{n}{N} = \frac{\bar{n}}{N} \quad (\text{付録.2})$$

\bar{n} は測定時間 T の間に放出される平均電子数である。これを用い、 N 個の時間区画の中に n 個の電子が存在する確率は、 N が十分大きいという条件下では次のように近似できる。

$$P(n) = {}_N C_n p^n (1-p)^{N-n} = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} \quad (\text{付録.3})$$

この式は、ポアソン分布の定義式と一致している。したがって、単一電子検出器を用い、電子に対する強度相関測定を行った場合はバンチングはせずに $g^{(2)}(0) - 1 = 0$ となる。これはマスター方程式の章で示した、相関関数の導出レベル 0 から得られた内容と矛盾しない。このような電子の確率密度を用いて、HBT 測定から得られるヒストグラムのバックグラウンドについて考える。



図付録.1 相関器によるリセット事象がある場合の相関計測の模式図

我々は、Pico Quant(Germany) 製の TimeHarp260-PICO を相関器として用いている。相関器には start と stop の 2 つのチャンネルがあり、start チャンネルでパルス検知イベントから stop チャンネルでのパルス検知イベント間の時間差を遅延時間 τ として出力する。このような計測の機構には、stop チャンネルではマルチカウントが可能一方で、start チャンネルではシングルカウントのみという非対称性がある。具体的な模式図から、この非対称性について説明をする。いま、start チャンネルに接続された単一光子検出器を D_{start} 、stop チャンネルに接続された単一光子検出器を D_{stop} とする。図付録.1 のように、 D_{start} と D_{stop} それぞれにランダムに入射する光子について、検出時刻の順に 1 6 まで番号を付ける。光子 1 が D_{start} に検出され、光子 2 が D_{stop} に検出されるまでにかかる時間 τ_{12} が、ヒストグラムに計上される。この時、stop チャンネルはマルチカウントであることから光子 3 が D_{stop} により検出されると、 τ_{13} も続けて計上されることとなる。その後、光子 4 と光子 5 が続けて D_{start} へ導入される時、光子 4 で一度始まった時間計測は光子 5 によりリセットされてしまう。光子 6 が D_{stop} に導入されたときに計上されるのは τ_{56} のみである。このことから、ヒストグラムにおいて任意の遅延時間 τ に計上されるのは、 D_{start} が光子を検出した時、 τ 後に D_{stop} が光子を検出され、 τ の間に飛来した光子は全て D_{stop} に導入される確率に相当する。ここではまず、 τ だけ離れた二つの光子の間に n 個の光子があるような確率を考える。検出器の検出効率を共に η とする。いま、高速電子が光子に変換される確率を p_{ph} とすると、単位時間当たりに電子が光子に変換され、検出される数 λ は次のように書ける。

$$\lambda = \frac{\eta p_{\text{ph}} I_{\text{b}}}{e} \quad (\text{付録.4})$$

ただし I_b は電子線電流、 e は電気素量である。ある時間間隔 τ の中に生成された光子数の平均数は $\lambda\tau$ である。これを使うと、式 (付録.3) は次のように λ を使って書き直すことができる。

$$P(n, \lambda\tau) = \frac{(\lambda\tau)^n}{n!} e^{-\lambda\tau} \quad (\text{付録.5})$$

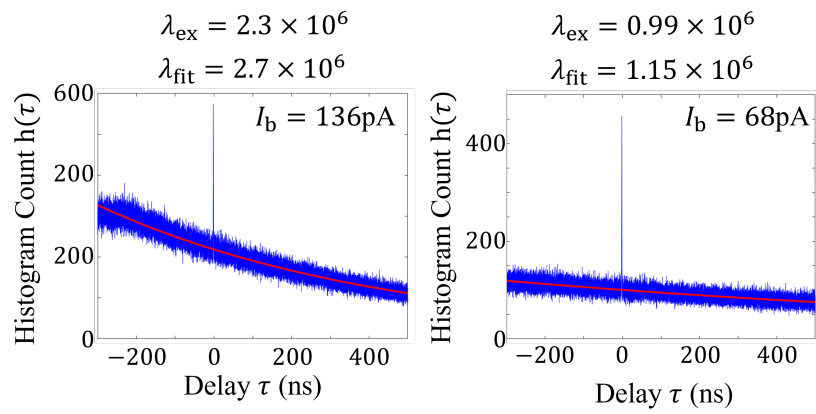
これを用い、 D_{start} が光子を検出した時、 τ 後に D_{stop} が光子を検出され、 τ の間に飛来した光子は全て D_{stop} に導入される確率を考える。 D_{start} が単位時間あたりに光子を検出する確率は $\frac{1}{2}$ である。これに対し、 τ 後に D_{stop} が光子を検出し、 τ の間に飛来した光子は全て D_{stop} に導入される確率は次のように得られる。

$$\frac{1}{2^n} P(n, \lambda\tau) \cdot \frac{1}{2} P(1, \lambda\Delta t) \quad (\text{付録.6})$$

式 (付録.6) を用いると、十分長い積算時間 T の間で、異なる電子により励起された光子により得られるヒストグラム $h(\tau)$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} h(\tau) &= T \frac{\lambda}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n} P(n, \lambda\tau) \cdot \frac{1}{2} P(1, \lambda\Delta t) \\ &= T \frac{\lambda^2 \Delta t}{4} e^{-\frac{\lambda\tau}{2}} \\ &= \frac{1}{4} \eta^2 \left(\frac{I_b}{e} \right)^2 T \Delta t p_{pr}^2 e^{-\frac{\eta p_{ph} I_b}{2e} \tau} \end{aligned} \quad (\text{付録.7})$$

式 (付録.7) は、 $\lambda\tau \ll 1$ の極限において式 (3.1.2) と一致している。式 (付録.7) は実験的に得られるヒストグラムのバックグラウンドは、単位時間あたりに検出される光子数 λ が大きい時、指数関数で傾くことが示された。図 (付録.2) は、Mica からの Cherenkov 放射について得られたヒストグラムである。実験的に計測した λ_{ex} (カウントレート) と、式 (付録.7) を使いフィッティングして得られる λ_{fit} はよく一致している事が分かる。式 (付録.7) はポアソン統計に従う光を計測したときに、実際に得られるヒストグラムを示す。従って、本文にて扱っている $g^{(2)}(\tau)$ は、図 (付録.2) のように式 (付録.7) でフィッティングし、得られたバックグラウンド曲線で規格化している。



図付録.2 Mica からのチェレンコフ放射の HBT 測定から得られたヒストグラム。

付録 D

数値計算による HBT 測定の再現

第 3 章で議論した相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ と相関因子 κ_{corr} について、Monte Carlo 法を用いて評価をする [54]。ここでは、ナノダイヤモンド (ND) 粒子中の NV 中心の発光をモデルに数値計算を行った。単位時間当たりの電子数は $\frac{I_b}{e}$ で与えられる。いま、短い微小時間区間 t_{bin} を考えると、1 つの微小時間区画に n_e 個の電子が入る確率 $P_e(n_e)$ はポアソン統計を仮定し次のように与えられる。

$$P_e(n_e) = \exp\left(-\frac{t_{\text{bin}} I_b}{e}\right) \frac{\left(\frac{t_{\text{bin}} I_b}{e}\right)^{n_e}}{n_e!} \quad (\text{付録.1})$$

続いて、一つの電子により平均 n_1 個の仲介粒子が励起するとする。ただし励起速度は t_{bin} に対し十分早く、一つの微小時間区画内で完結する。一つの電子により n_{med} 個の仲介粒子が励起する確率 $P_{\text{med}}(n_{\text{med}})$ はポアソン統計を仮定し次のように与えられる。

$$P_{\text{med}}(n_{\text{med}}) = \exp(n_1) \frac{n_1^{n_{\text{med}}}}{n_{\text{med}}!} \quad (\text{付録.2})$$

最後に、一つの仲介粒子が平均 n_2 個の発光中心を励起するとする。この時の励起速度も t_{bin} に対し十分早いものとする。一つの電子により n_{cen} 個の発光中心が励起する確率 $P_{\text{cen}}(n_{\text{cen}})$ はポアソン統計を仮定し次のように与えられる。

$$P_{\text{cen}}(n_{\text{cen}}) = \exp(n_2) \frac{n_2^{n_{\text{cen}}}}{n_{\text{cen}}!} \quad (\text{付録.3})$$

ここまでは、励起プロセスである。続いて緩和および発光のプロセスを考える。 i 番目の微小時間区間の時刻を $t_i = i \times t_{\text{bin}}$ とする。時刻 t_i において、励起された発光中心の数を $n_{\text{cen}}(t_i)$ とする

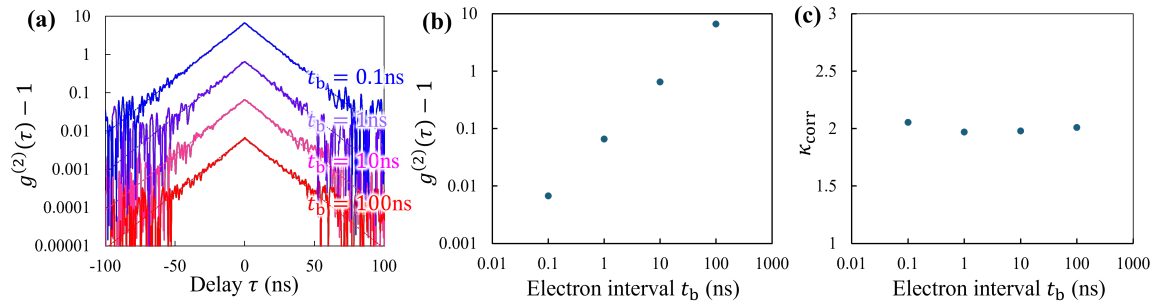
と、時刻 t_{i+1} までに次式のような緩和が起こるとする。

$$n_{\text{cen}}(t_{i+1}) = n_{\text{cen}}(t_i) - m_{\text{rand}} \quad (\text{付録.4})$$

ただし、 m_{rand} は平均個数 $t_{\text{bin}}\gamma n_{\text{cen}}(t_i)$ として得られるポアソン統計に従った乱数である。ただし発光中心の緩和速度を γ としている。実際に測定して得られるのは、緩和した発光中心数 (実際はそれに発光効率がかかる) であることから、 m_{rand} の自己相関関数を計算する事で、相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ は得られる。ここでは装置関数も考慮し、次式のような $\tau_{\text{IRF}} = 0.5$ としたガウシアンを、得られた $g^{(2)}(\tau)$ に畳み込んだものを最終的な相関関数として扱う。

$$f(\tau) = \exp\left(-\frac{\tau^2}{\tau_{\text{IRF}}^2}\right) \quad (\text{付録.5})$$

これらの過程を経て得られた相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ および、式 (3.1.5) を使って相関因子 κ_{corr} を計算する。ND 粒子中の NV 中心の発光を想定しているため、発光寿命 $\tau_0 = 15 \text{ ns}$ としており、減衰速度 $\gamma = 6.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ に相当する。また、微小時間区間の時間幅は実際の測定系と同様に $t_{\text{bin}} = 0.025 \text{ ns}$ とした。単一電子により励起する平均仲介粒子数 $n_1 = 1$ 、単一仲介粒子により励起する平均発光中心数 $n_2 = 1$ としている。以上の条件を用い、電子の平均時間間隔 t_b について、 0.1 ns 、 1 ns 、 10 ns 、 100 ns として相関関数を計算した結果を図 (付録.1) に示す (それぞれ電子線電流 I_b では 1600 pA 、 160 pA 、 16 pA 、 1.6 pA に相当する)。図 (付録.1)(a) では $g^{(2)}(\tau) - 1$ を示している。点線は $\tau_0 = 15 \text{ ns}$ とした指数曲線 $f(\tau) = A \exp(-|\tau|/\tau_0) - 1$ である。ただし、 A は相関関数から取得している。数値計算から得られる相関関数は発光寿命 τ_0 を減衰定数としてもつ指数曲線と一致しており、式 (2.2.68) の結果が良く再現されている。図 (付録.1)(b) には t_b に対する $g^{(2)}(\tau) - 1$ をプロットしている。この結果から、 $g^{(2)}(\tau) - 1 \propto t_b$ という傾向が得られた。最後に、相関因子については平均電子間隔 t_b に対し依存しておらず、式 (3.1.5) によって電子線による変調効果が良く除かれている。またその値は $\kappa_{\text{corr}} = 2$ となり、式 (3.3.37) から得られる値 $1 + \frac{1}{n_1} = 2$ と一致した。



図付録.1 (a)Monte Carlo 法により得られた相関関数 $g^{(2)}(\tau) - 1$ 。点線は理論式 $f(\tau) = A \exp(-|\tau|/\tau_0) - 1$ である。(b)、(c) はそれぞれ $g^{(2)}(\tau) - 1$ と相関因子 κ_{corr} の平均電子間隔 t_b に対するプロット。

参考文献

- [1] Luo, Y., Ahmadi, E. D., Shayan, K., Ma, Y., Mistry, K. S., Zhang, C., Hone, J., Blackburn, J. L. and Strauf, S.: Purcell-enhanced quantum yield from carbon nanotube excitons coupled to plasmonic nanocavities, *Nature Communications*, Vol. 8, No. 1, p. 1413 (2017).
- [2] Kongsuwan, N., Xiong, X., Bai, P., You, J. B., Png, C. E., Wu, L. and Hess, O.: Quantum Plasmonic Immunoassay Sensing, *Nano Letters*, Vol. 19, No. 9, pp. 5853–5861 (2019).
- [3] Masson, S. J. and Asenjo-Garcia, A.: Universality of Dicke superradiance in arrays of quantum emitters, *Nature Communications*, Vol. 13, No. 1, p. 2285 (2022).
- [4] García De Abajo, F. J. and Di Giulio, V.: Optical Excitations with Electron Beams: Challenges and Opportunities, *ACS Photonics*, Vol. 8, No. 4, pp. 945–974 (2021).
- [5] Betzig, E., Finn, P. and Weiner, J.: Combined shear force and near-field scanning optical microscopy, *Applied Physics Letters*, Vol. 60, No. 20, pp. 2484–2486 (1992).
- [6] Bazylewski, P., Ezugwu, S. and Fanchini, G.: A review of three-dimensional scanning near-field optical microscopy (3D-SNOM) and its applications in nanoscale light management, *Applied Sciences*, Vol. 7, No. 10, p. 973 (2017).
- [7] Imada, H., Imai-Imada, M., Miwa, K., Yamane, H., Iwasa, T., Tanaka, Y., Toriumi, N., Kimura, K., Yokoshi, N., Muranaka, A., Uchiyama, M., Taketsugu, T., Kato, Y. K., Ishihara, H. and Kim, Y.: Single-molecule laser nanospectroscopy with micro-electron volt energy resolution, *Science*, Vol. 373, No. 6550, pp. 95–98 (2021).
- [8] Martín-Jiménez, A., Fernández-Domínguez, A. I., Lauwaet, K., Granados, D., Miranda, R., García-Vidal, F. J. and Otero, R.: Unveiling the radiative local density of optical states of a plasmonic nanocavity by STM, *Nature Communications*, Vol. 11, No. 1, p. 1021 (2020).
- [9] Weaver, J., Walpita, L. and Wickramasinghe, H.: Optical absorption microscopy and spectroscopy with nanometre resolution, *Nature*, Vol. 342, No. 6251, pp. 783–785 (1989).
- [10] Ukraintsev, V. A. and Yates, J. T.: Nanosecond laser induced single atom deposition with nanometer spatial resolution using a STM, *Journal of Applied Physics*, Vol. 80, No. 5, pp. 2561–2571 (1996).
- [11] L. Novotny B. Hecht, : *Principles of Nano-Optics*, Cambridge university press (2006).
- [12] Jiang, Y., Chen, Z., Han, Y., Deb, P., Gao, H., Xie, S., Purohit, P., Tate, M. W., Park, J.,

- Gruner, S. M., Elser, V. and Muller, D. A.: Electron ptychography of 2D materials to deep sub-ångström resolution, *Nature*, Vol. 559, No. 7714, pp. 343–349 (2018).
- [13] Egerton, R.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Springer US (2011).
- [14] García De Abajo, F. J. and Kociak, M.: Probing the photonic local density of states with electron energy loss spectroscopy, *Physical Review Letters*, Vol. 100, No. 10, pp. 1–4 (2008).
- [15] Varkentina, N., Auad, Y., Woo, S. Y., Castioni, F., Blazit, J. D., Tencé, M., Chang, H. C., Chen, J., Watanabe, K., Taniguchi, T., Kociak, M. and Tizei, L. H.: Excitation lifetime extracted from electron-photon (EELS-CL) nanosecond-scale temporal coincidences, *Applied Physics Letters*, Vol. 123, No. 22 (2023).
- [16] Varkentina, N., Auad, Y., Woo, S. Y., Zobelli, A., Bocher, L., Blazit, J.-D., Li, X., Tencé, M., Watanabe, K., Taniguchi, T., Stéphan, O., Kociak, M. and Tizei, L. H.: Cathodoluminescence excitation spectroscopy: Nanoscale imaging of excitation pathways, *Science Advances*, Vol. 8, No. 40, p. eabq4947 (2022).
- [17] Barwick, B., Flannigan, D. J. and Zewail, A. H.: Photon-induced near-field electron microscopy, *Nature*, Vol. 462, No. 7275, pp. 902–906 (2009).
- [18] Yasuhara, A., Shibata, M., Yamamoto, W., Machfuudzoh, I., Yanagimoto, S. and Sannomiya, T.: Momentum-resolved EELS and CL study on 1D-plasmonic crystal prepared by FIB method, *Microscopy*, Vol. 73, No. 6, pp. 473–480 (2024).
- [19] Khursheed, A., Karuppiah, N., Osterberg, M. and Thong, J. T.: Add-on transmission attachments for the scanning electron microscope, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 74, No. 1, pp. 134–140 (2003).
- [20] Coenen, T. and Haegel, N. M.: Cathodoluminescence for the 21st century: Learning more from light, *Applied Physics Reviews*, Vol. 4, No. 3 (2017).
- [21] Kociak, M. and Zagonel, L. F.: Cathodoluminescence in the scanning transmission electron microscope, *Ultramicroscopy*, Vol. 176, pp. 112–131 (2017).
- [22] Yamamoto, N.: Development of high-resolution cathodoluminescence system for STEM and application to plasmonic nanostructures, *Microscopy*, Vol. 65, No. 4, pp. 282–295 (2016).
- [23] Matsukata, T., Ogura, S., García De Abajo, F. J. and Sannomiya, T.: Simultaneous Nanoscale Excitation and Emission Mapping by Cathodoluminescence, *ACS Nano*, Vol. 16, No. 12, pp. 21462–21470 (2022).
- [24] Chao, W., Harteneck, B. D., Liddle, J. A., Anderson, E. H. and Attwood, D. T.: Soft X-ray microscopy at a spatial resolution better than 15 nm, *Nature*, Vol. 435, No. 7046, pp. 1210–1213 (2005).
- [25] Yamamoto, N., Spence, J. C. and Fathy, D.: Cathodoluminescence and polarization studies from individual dislocations in diamond, *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties*, Vol. 49, No. 6, pp. 609–629

- (1984).
- [26] Yamamoto, N., Araya, K. and García De Abajo, F. J.: Photon emission from silver particles induced by a high-energy electron beam, *Physical Review B*, Vol. 64, No. 20, p. 205419 (2001).
 - [27] Ino, N. and Yamamoto, N.: Low temperature diffusion length of excitons in gallium nitride measured by cathodoluminescence technique, *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 23 (2008).
 - [28] Tange, T., Matsukata, T. and Sannomiya, T.: Mechanism of trench defect formation in In-GaN/GaN single quantum well grown on single-crystal GaN substrate, *Applied Physics Express*, Vol. 13, No. 6, p. 062004 (2020).
 - [29] Sannomiya, T., Matsukata, T. and García De Abajo, F. J.: Chiral light emission from a sphere revealed by nanoscale relative-phase mapping, *ACS Nano*, Vol. 15, No. 2, pp. 2219–2228 (2021).
 - [30] Sannomiya, T., Matsukata, T. and Yamamoto, N.: Controllable Chiral Light Generation and Vortex Field Investigation Using Plasmonic Holes Revealed by Cathodoluminescence, *Nano Letters*, Vol. 24, No. 3, pp. 929–934 (2024).
 - [31] Tizei, L. H. and Kociak, M.: Spatially resolved quantum nano-optics of single photons using an electron microscope, *Physical Review Letters*, Vol. 110, No. 15, p. 153604 (2013).
 - [32] Tizei, L. H. G., Meuret, S., Nagarajan, S., Treussart, F., Fang, C. Y., Chang, H. C. and Kociak, M.: Spatially and spectrally resolved cathodoluminescence with fast electrons: A tool for background subtraction in luminescence intensity second-order correlation measurements applied to subwavelength inhomogeneous diamond nanocrystals, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, Vol. 210, No. 10, pp. 2060–2065 (2013).
 - [33] Loudon, R.: *The quantum theory of light*, Oxford University Press, 3rd edition (2000).
 - [34] Hirvonen, L. M. and Suhling, K.: Wide-field TCSPC: methods and applications, *Measurement Science and Technology*, Vol. 28, No. 1, p. 012003 (2016).
 - [35] Christen, J. and Bimberg, D.: Cathodoluminescence Imaging of Semiconductor Interfaces, *Oyo Buturi*, Vol. 57, No. 1, pp. 69–77 (1988).
 - [36] Lin, H. T., Rich, D. H., Konkar, A., Chen, P. and Madhukar, A.: Carrier relaxation and recombination in GaAs/AlGaAs quantum heterostructures and nanostructures probed with time-resolved cathodoluminescence, *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, No. 7, pp. 3186–3195 (1997).
 - [37] Bell, A., Christen, J., Bertram, F., Ponce, F. A., Marui, H. and Tanaka, S.: Localization versus field effects in single InGaN quantum wells, *Applied Physics Letters*, Vol. 84, No. 1, pp. 58–60 (2004).
 - [38] Merano, M., Sonderegger, S., Crottini, A., Collin, S., Renucci, P., Pelucchi, E., Malko, A., Baier, M. H., Kapon, E., Deveaud, B. and Ganière, J. D.: Probing carrier dynamics in nanostructures by picosecond cathodoluminescence, *Nature*, Vol. 438, No. 7067, pp. 479–482 (2005).
 - [39] Meuret, S., Solà Garcia, M., Coenen, T., Kieft, E., Zeijlemaker, H., Lätzel, M., Christiansen, S., Woo, S. Y., Ra, Y. H., Mi, Z. and Polman, A.: Complementary cathodoluminescence lifetime imaging configurations in a scanning electron microscope, *Ultramicroscopy*, Vol. 197, pp. 28–38

- (2019).
- [40] Sola-Garcia, M., Mauser, K. W., Liebtrau, M., Coenen, T., Christiansen, S., Meuret, S. and Polman, A.: Photon Statistics of Incoherent Cathodoluminescence with Continuous and Pulsed Electron Beams, *ACS Photonics*, Vol. 8, No. 3, pp. 916–925 (2021).
- [41] Feist, A., Huang, G., Arend, G., Yang, Y., Henke, J.-w., Raja, A. S., Kappert, F. J., Wang, R. N., Qiu, Z., Liu, J., Kfir, O., Kippenberg, T. J. and Ropers, C.: Cavity-mediated electron-photon pairs, *Science*, Vol. 377, No. 6607, pp. 777–780 (2022).
- [42] Kim, Y. J. and Kwon, O. H.: Cathodoluminescence in Ultrafast Electron Microscopy, *ACS Nano*, Vol. 15, No. 12, pp. 19480–19489 (2021).
- [43] Meuret, S., Tizei, L. H., Auzelle, T., Songmuang, R., Daudin, B., Gayral, B. and Kociak, M.: Lifetime Measurements Well below the Optical Diffraction Limit, *ACS Photonics*, Vol. 3, No. 7, pp. 1157–1163 (2016).
- [44] Kubota, T., Yanagimoto, S., Saito, H., Akiba, K., Ishii, A. and Sannomiya, T.: Cathodoluminescence spectral and lifetime mapping of Cs_4PbBr_6 : fast lifetime and its scintillator application, *Applied Physics Express*, Vol. 17, No. 1, p. 015005 (2024).
- [45] Nekita, S., Yanagimoto, S., Sannomiya, T., Akiba, K., Takiguchi, M., Sumikura, H., Takagi, I., Nakamura, K. G., Yip, S., Meng, Y., et al.: Diffusion-Dominated Luminescence Dynamics of CsPbBr_3 Studied Using Cathodoluminescence and Microphotoluminescence Spectroscopy, *Nano Letters*, Vol. 24, No. 13, pp. 3971–3977 (2024).
- [46] Lourenço-Martins, H., Kociak, M., Meuret, S., Treussart, F., Lee, Y. H., Ling, X. Y., Chang, H. C. and Galvão Tizei, L. H.: Probing Plasmon-NV⁰ Coupling at the Nanometer Scale with Photons and Fast Electrons, *ACS Photonics*, Vol. 5, No. 2, pp. 324–328 (2018).
- [47] Fiedler, S., Morozov, S., Iliushyn, L., Boroviks, S., Thomaschewski, M., Wang, J., Booth, T. J., Stenger, N., Wolff, C. and Mortensen, N. A.: Photon superbunching in cathodoluminescence of excitons in WS_2 monolayer, *2D Materials*, Vol. 10, No. 2, p. 1002 (2023).
- [48] Glauber, R. J.: The Quantum Theory of Optical Coherence, *Physical Review*, Vol. 130, No. 6, p. 2529 (1963).
- [49] Brown, R. H. and Twiss, R. Q.: Correlation between photons in two coherent beams of light, *Nature*, Vol. 177, No. 4497, pp. 27–29 (1956).
- [50] McKeever, J., Boca, A., Boozer, A., Miller, R., Buck, J., Kuzmich, A. and Kimble, H.: Deterministic generation of single photons from one atom trapped in a cavity, *Science*, Vol. 303, No. 5666, pp. 1992–1994 (2004).
- [51] Bourrellier, R., Meuret, S., Tararan, A., Stéphan, O., Kociak, M., Tizei, L. H. and Zobelli, A.: Bright UV single photon emission at point defects in h-BN, *Nano Letters*, Vol. 16, No. 7, pp. 4317–4321 (2016).
- [52] Hayee, F., Yu, L., Zhang, J. L., Ciccarino, C. J., Nguyen, M., Marshall, A. F., Aharonovich, I., Vučković, J., Narang, P., Heinz, T. F. and Dionne, J. A.: Revealing multiple classes of stable

- quantum emitters in hexagonal boron nitride with correlated optical and electron microscopy, *Nature Materials*, Vol. 19, No. 5, pp. 534–539 (2020).
- [53] Lounis, B. and Orrit, M.: Single-photon sources, *Reports on Progress in Physics*, Vol. 68, No. 5, pp. 1129–1179 (2005).
- [54] Meuret, S., Tizei, L. H., Cazimajou, T., Bourrellier, R., Chang, H. C., Treussart, F. and Kociak, M.: Photon bunching in cathodoluminescence, *Physical Review Letters*, Vol. 114, No. 19 (2015).
- [55] Leymann, H. A., Foerster, A., Jahnke, F., Wiersig, J. and Gies, C.: Sub- and superradiance in nanolasers, *Physical Review Applied*, Vol. 4, No. 4, p. 044018 (2015).
- [56] Zhao, D., Gu, Y., Chen, H., Ren, J., Zhang, T. and Gong, Q.: Quantum statistics control with a plasmonic nanocavity: Multimode-enhanced interferences, *Physical Review A*, Vol. 92, No. 3, p. 033836 (2015).
- [57] Quantum plasmonics with quantum dot-metal nanoparticle molecules: Influence of the fano effect on photon statistics, *Physical review letters*, Vol. 105, No. 26, p. 263601 (2010).
- [58] Meuret, S., Coenen, T., Woo, S. Y., Ra, Y. H., Mi, Z. and Polman, A.: Nanoscale Relative Emission Efficiency Mapping Using Cathodoluminescence $g^{(2)}$ Imaging, *Nano Letters*, Vol. 18, No. 4, pp. 2288–2293 (2018).
- [59] Yanagimoto, S., Yamamoto, N., Sannomiya, T. and Akiba, K.: Purcell effect of nitrogen-vacancy centers in nanodiamond coupled to propagating and localized surface plasmons revealed by photon-correlation cathodoluminescence, *Physical Review B*, Vol. 103, No. 20, p. 205418 (2021).
- [60] Meuret, S., Coenen, T., Zeijlemaker, H., Latzel, M., Christiansen, S., Conesa-Boj, S. and Polman, A.: Photon bunching reveals single-electron cathodoluminescence excitation efficiency in InGaN quantum wells, *Physical Review B*, Vol. 96, No. 3, p. 035308 (2017).
- [61] Feldman, M. A., Dumitrescu, E. F., Bridges, D., Chisholm, M. F., Davidson, R. B., Evans, P. G., Hachtel, J. A., Hu, A., Pooser, R. C., Haglund, R. F. and Lawrie, B. J.: Colossal photon bunching in quasiparticle-mediated nanodiamond cathodoluminescence, *Physical Review B*, Vol. 97, No. 8, p. 081404 (2018).
- [62] Iyer, V., Roccapriore, K., Ng, J., Srijanto, B., Lingerfelt, D. and Lawrie, B.: Photon bunching in cathodoluminescence induced by indirect electron excitation, *Nanoscale*, Vol. 15, No. 22, pp. 9738–9744 (2023).
- [63] Yuge, T., Yamamoto, N., Sannomiya, T. and Akiba, K.: Superbunching in cathodoluminescence : A master equation approach, *Physical Review B*, Vol. 107, No. 16, p. 165303 (2023).
- [64] Scheucher, M., Schachinger, T., Spielauer, T., Stöger-Pollach, M. and Haslinger, P.: Discrimination of coherent and incoherent cathodoluminescence using temporal photon correlations, *Ultramicroscopy*, Vol. 241, p. 113594 (2022).
- [65] Fiedler, S., Morozov, S., Komisar, D., Ekimov, E. A., Kulikova, L. F., Davydov, V. A., Aga-

- fonov, V. N., Kumar, S., Wolff, C., Bozhevolnyi, S. I. and Mortensen, N. A.: Sub-to-super-Poissonian photon statistics in cathodoluminescence of color center ensembles in isolated diamond crystals, *Nanophotonics*, Vol. 12, No. 12, pp. 2231–2237 (2023).
- [66] Kruit, P., Shuman, H. and Somlyo, A. P.: Detection of X-rays and electron energy loss events in time coincidence, *Ultramicroscopy*, Vol. 13, No. 3, pp. 205–213 (1984).
- [67] Jannis, D., Müller-Caspary, K., Béch e, A., Oelsner, A. and Verbeeck, J.: Spectroscopic coincidence experiments in transmission electron microscopy, *Applied Physics Letters*, Vol. 114, No. 14, p. 3101 (2019).
- [68] Kfir, O., DI Giulio, V., Garc a De Abajo, F. J. and Ropers, C.: Optical Coherence Transfer Mediated by Free Electrons, *Science Advances*, Vol. 7, No. 18, p. eabf6380 (2021).
- [69] Kfir, O.: Entanglements of Electrons and Cavity Photons in the Strong-Coupling Regime, *Physical Review Letters*, Vol. 123, No. 10, p. 103602 (2019).
- [70] Baranes, G., Ruimy, R., Gorlach, A. and Kaminer, I.: Free electrons can induce entanglement between photons, *Quantum Information*, Vol. 8, No. 1, p. 32 (2022).
- [71] Henke, J. W., Raja, A. S., Feist, A., Huang, G., Arend, G., Yang, Y., Kappert, F. J., Wang, R. N., M oller, M., Pan, J., Liu, J., Kfir, O., Ropers, C. and Kippenberg, T. J.: Integrated photonics enables continuous-beam electron phase modulation, *Nature*, Vol. 600, No. 7890, pp. 653–658 (2021).
- [72] Karnieli, A., Rivera, N., Arie, A. and Kaminer, I.: Superradiance and Subradiance due to Quantum Interference of Entangled Free Electrons, *Physical Review Letters*, Vol. 127, No. 6, p. 60403 (2021).
- [73] Tsesses, S., Dahan, R., Wang, K., Bucher, T., Cohen, K., Reinhardt, O., Bartal, G. and Kaminer, I.: Tunable photon-induced spatial modulation of free electrons, *Nature Materials*, Vol. 22, No. 3, pp. 345–352 (2023).
- [74] Roques-Carmes, C., Kooi, S. E., Yang, Y., Rivera, N., Keathley, P. D., Joannopoulos, J. D., Johnson, S. G., Kaminer, I., Berggren, K. K. and Solja i , M.: Free-electron-light interactions in nanophotonics, *Applied Physics Reviews*, Vol. 10, No. 1, p. 1303 (2023).
- [75] Sawada, H., Hosokawa, F., Kaneyama, T., Ishizawa, T., Terao, M., Kawazoe, M., Sannomiya, T., Tomita, T., Kondo, Y., Tanaka, T., Oshima, Y., Tanishiro, Y., Yamamoto, N. and Takayanagi, K.: Achieving 63 pm resolution in scanning transmission electron microscope with spherical aberration corrector, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, Vol. 46, No. 20-24, pp. 6–9 (2007).
- [76] Suenaga, K., Okazaki, T., Okunishi, E. and Matsumura, S.: Detection of photons emitted from single erbium atoms in energy-dispersive X-ray spectroscopy, *Nature Photonics*, Vol. 6, No. 8, pp. 545–548 (2012).
- [77] Chang, C. C.: Auger electron spectroscopy, *Surface Science*, Vol. 25, No. 1, pp. 53–79 (1971).
- [78] Garc a De Abajo, F. J.: Optical excitations in electron microscopy, *Reviews of Modern Physics*,

- Vol. 82, No. 1, pp. 209–275 (2010).
- [79] Kuttge, M., Vesseur, E. J., Koenderink, A. F., Lezec, H. J., Atwater, H. A., García De Abajo, F. J. and Polman, A.: Local density of states, spectrum, and far-field interference of surface plasmon polaritons probed by cathodoluminescence, *Physical Review B*, Vol. 79, No. 11, p. 113405 (2009).
- [80] Yamamoto, N., Sugiyama, H. and Toda, A.: Cherenkov and transition radiation from thin plate crystals detected in the transmission electron microscope, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 452, No. 1953, pp. 2279–2301 (1996).
- [81] Ginzburg, V. L. and Tsytovich, V. N.: Several problems of the theory of transition radiation and transition scattering, *Physics Reports*, Vol. 49, No. 1, pp. 1–89 (1979).
- [82] Palik, E. D.: *Handbook of optical constants of solids*, Academic press (1985).
- [83] Yamamoto, N., Ohtani, S. and García De Abajo, F. J.: Gap and mie plasmons in individual silver nanospheres near a silver surface, *Nano Letters*, Vol. 11, No. 1, pp. 91–95 (2011).
- [84] Shishkov, V. Y., Andrianov, E. S., Pukhov, A. A. and Vinogradov, A. P.: Hermitian description of localized plasmons in dispersive dissipative subwavelength spherical nanostructures, *Physical Review B*, Vol. 94, No. 23, p. 235443 (2016).
- [85] Sannomiya, T., Konečná, A., Matsukata, T., Thollár, Z., Okamoto, T., García De Abajo, F. J. and Yamamoto, N.: Cathodoluminescence Phase Extraction of the Coupling between Nanoparticles and Surface Plasmon Polaritons, *Nano Letters*, Vol. 20, No. 1, pp. 592–598 (2020).
- [86] García De Abajo, F. J. and Howie, A.: Relativistic Electron Energy Loss and Electron-Induced Photon Emission in Inhomogeneous Dielectrics, *Physical review letters*, Vol. 80, No. 23, p. 5180 (1998).
- [87] Suzuki, T. and Yamamoto, N.: Cathodoluminescent spectroscopic imaging of surface plasmon polaritons in a 1-dimensional plasmonic crystal, *Optics Express*, Vol. 17, No. 26, p. 23664 (2009).
- [88] Watanabe, H., Honda, M. and Yamamoto, N.: Size dependence of band-gaps in a one-dimensional plasmonic crystal, *Optics Express*, Vol. 22, No. 5, p. 5155 (2014).
- [89] Smiths, S. J., Purcell, E. M. and Kursunoglu, B.: Visible Light from Localized Surface Charges Moving across a Grating Derivation and Renormalization of the Tamm-Dancoff Equations't, *Physical Review*, Vol. 92, No. 4, p. 1069 (1953).
- [90] Karnieli, A., Roitman, D., Liebrau, M., Tsesses, S., Van Nielen, N., Kaminer, I., Arie, A. and Polman, A.: Cylindrical Metalens for Generation and Focusing of Free-Electron Radiation, *Nano Letters*, Vol. 22, No. 14, pp. 5641–5650 (2022).
- [91] Yamamoto, N., García De Abajo, F. J. and Myroshnychenko, V.: Interference of surface plasmons and Smith-Purcell emission probed by angle-resolved cathodoluminescence spectroscopy, *Physical Review B*, Vol. 91, No. 12, p. 125144 (2015).
- [92] Basu, P. K.: *Theory of optical processes in semiconductors: bulk and microstructures*, Vol. 4,

- Clarendon press (1997).
- [93] Olego, D. and Cardona, M.: Photoluminescence in heavily doped GaAs. I. Temperature and hole-concentration dependence, *Physical Review Applied*, Vol. 22, No. 2, p. 886 (1980).
- [94] Brandt, O., Kaganer, V. M., Lähnemann, J., Flissikowski, T., Pfüller, C., Sabelfeld, K. K., Kireeva, A. E., Chèze, C., Calarco, R., Grahn, H. T., et al.: Carrier Diffusion in Ga N: A Cathodoluminescence Study. II. Ambipolar versus Exciton Diffusion, *Physical Review Applied*, Vol. 17, No. 2, p. 024018 (2022).
- [95] Yamamoto, N. and Suzuki, T.: Conversion of surface plasmon polaritons to light by a surface step, *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 9, p. 3114 (2008).
- [96] Kanaya, K. and Okayama, S.: Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 5, No. 1, pp. 43–58 (1972).
- [97] Tizei, L. H. and Kociak, M.: Spectrally and spatially resolved cathodoluminescence of nanodiamonds: Local variations of the NV 0 emission properties, *Nanotechnology*, Vol. 23, No. 17, p. 175702 (2012).
- [98] Hren, J.: *Introduction to analytical electron microscopy*, Springer Science & Business Media (2013).
- [99] Purcell, E. M.: Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid, *Phys. Rev.*, Vol. 69, No. 681, p. 681 (1946).
- [100] Yanagimoto, S., Yamamoto, N., Yuge, T., Saito, H., Akiba, K. and Sannomiya, T.: Time-correlated electron and photon counting microscopy, *Communications Physics*, Vol. 6, No. 1, p. 260 (2023).
- [101] Yanagimoto, S., Yamamoto, N., Yuge, T., Sannomiya, T. and Akiba, K.: Unveiling the nature of cathodoluminescence from photon statistics, *Communications Physics*, Vol. 8, No. 1, p. 56 (2025).
- [102] Borrelli, S., De Raadt, T. C., Van Der Geer, S. B., Mutsaers, P. H., Van Leeuwen, K. A. and Luiten, O. J.: Direct Observation of Sub-Poissonian Temporal Statistics in a Continuous Free-Electron Beam with Subpicosecond Resolution, *Physical Review Letters*, Vol. 132, No. 11, p. 115001 (2024).
- [103] El-Zaiat, S. Y.: Application of multiple-beam white-light fringes for measuring the refraction and dispersion of mica, *Optics & Laser Technology*, Vol. 29, No. 8, pp. 495–500 (1998).
- [104] Werner, W. S., Ruocco, A., Offi, F., Iacobucci, S., Smekal, W., Winter, H. and Stefani, G.: Role of surface and bulk plasmon decay in secondary electron emission, *Physical Review B*, Vol. 78, No. 23, p. 233403 (2008).
- [105] Mullejans, H., Bleloch, A. L., Howie, A. and Tomita, M.: Secondary electron coincidence detection and time of flight spectroscopy, *Ultramicroscopy*, Vol. 52, No. 3-4, pp. 360–368 (1993).
- [106] Van Kampen, N. G.: *Stochastic processes in physics and chemistry*, Elsevier (1981).

- [107] Shockley, W.: Problems related to pn junctions in silicon, *Solid-State Electronics*, Vol. 2, No. 1, pp. 35–67 (1961).
- [108] Pines, D.: Collective energy losses in solids, *Reviews of modern physics*, Vol. 28, No. 3, p. 184 (1956).
- [109] Rothwarf, A.: Plasmon theory of electron-hole pair production: Efficiency of cathode ray phosphors, *Journal of Applied Physics*, Vol. 44, No. 2, pp. 752–756 (1973).
- [110] Chewpraditkul, W., Wanarak, C., Szczesniak, T., Moszynski, M., Jary, V., Beitlerova, A. and Nikl, M.: Comparison of absorption, luminescence and scintillation characteristics in $\text{Lu}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{SiO}_5\text{:Ce,Ca}$ and $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ scintillators, *Optical Materials*, Vol. 35, No. 9, pp. 1679–1684 (2013).
- [111] Shenderova, O. A., Shames, A. I., Nunn, N. A., Torelli, M. D., Vlasov, I. and Zaitsev, A.: Review Article: Synthesis, properties, and applications of fluorescent diamond particles, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 37, No. 3, p. 030802 (2019).
- [112] Chen, J., Shinei, C., Inoue, J., Abe, H., Ohshima, T., Sekiguchi, T. and Teraji, T.: Appearance of spectral dip in the cathodoluminescence spectrum of negatively charged nitrogen-vacancy centers in diamonds, *Diamond and Related Materials*, Vol. 148, p. 111476 (2024).
- [113] Solà-Garcia, M., Meuret, S., Coenen, T. and Polman, A.: Electron-Induced State Conversion in Diamond NV Centers Measured with Pump-Probe Cathodoluminescence Spectroscopy, *ACS Photonics*, Vol. 7, No. 1, pp. 232–240 (2020).
- [114] Laube, C., Oeckinghaus, T., Lehnert, J., Griebel, J., Knolle, W., Denisenko, A., Kahnt, A., Meijer, J., Wrachtrup, J. and Abel, B.: Controlling the fluorescence properties of nitrogen vacancy centers in nanodiamonds, *Nanoscale*, Vol. 11, No. 4, pp. 1770–1783 (2019).
- [115] Suzuki, H., Tombrello, T. A., Melcher, C. L. and Schweitzer, J. S.: Light Emission Mechanism of $\text{Lu}_2(\text{SiO}_4)_0\text{:Ce}$, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 40, No. 4, pp. 380–383 (1993).
- [116] Zorenko, Y., Gorbenko, V., Bilski, P., Twardak, A., Mandowska, E., Mandowski, A. and Sidletskiy, O.: Comparative analysis of the scintillation and thermoluminescent properties of Ce-doped LSO and YSO crystals and films, *Optical Materials*, Vol. 36, No. 10, pp. 1715–1719 (2014).
- [117] De Jong, M., Meijerink, A. and Rabouw, F. T.: Non-Poissonian photon statistics from macroscopic photon cutting materials, *Nature communications*, Vol. 8, No. 1, p. 15537 (2017).
- [118] Brenny, B. J., Polman, A. and Abajo, García de F. J.: Femtosecond plasmon and photon wave packets excited by a high-energy electron on a metal or dielectric surface, *Physical Review B*, Vol. 94, No. 15, pp. 1–11 (2016).
- [119] Smith, A. L. and Breitwieser, R.: Richardson-Dushman equation monograph, *Journal of Applied Physics*, Vol. 41, No. 1, pp. 436–437 (1970).

研究業績

論文発表

本研究の原著論文

1. **S. Yanagimoto**, K. Akiba, T. Sannomiya, Comparison of cathodoluminescence and photoluminescence photon statistics 投稿準備中 (第3章)
2. **S. Yanagimoto**, N. Yamamoto, T. Yuge, T. Sannomiya, K. Akiba, (2025). Unveiling the nature of cathodoluminescence from photon statistics. *Communications Physics*, 8(1), 56. (第3章)
3. **S. Yanagimoto**, N. Yamamoto, T. Yuge, H. Saito, K. Akiba, T. Sannomiya, (2023). Time-correlated electron and photon counting microscopy. *Communications Physics*, 6(1), 260. (第4章)

関連論文

1. T. Kubota, **S. Yanagimoto**, H. Saito, K. Akiba, A. Ishii, T. Sannomiya, (2024). Revealing the origin of green light emission in Cs₄PbBr₆ by cathodoluminescence. *Applied Physics Express*, 17, 015005.
2. A. Yasuhara, M. Shibata, W. Yamamoto, I. Machfuudzoh, **S. Yanagimoto**, T. Sannomiya (2024). Momentum-resolved EELS and CL study on 1D-plasmonic crystal prepared by FIB method. *Microscopy*, 73(6), 473–480.
3. S. Nekita, **S. Yanagimoto**, T. Sannomiya, K. Akiba, M. Takiguchi, H. Sumikura, I. Takagi, K. G. Nakamura, S. Yip, Y. Meng, J. C. Ho, T. Okuyama, M. Murayama, H. Saito (2024). Diffusion-Dominated Luminescence Dynamics of CsPbBr₃ Studied Using Cathodoluminescence and Microphotoluminescence Spectroscopy. *Nano Letters*, 24(13), 3971-3977.
4. **S. Yanagimoto**, N. Yamamoto, T. Sannomiya, K. Akiba (2021). Purcell effect of nitrogen-

vacancy centers in nanodiamond coupled to propagating and localized surface plasmons revealed by photon-correlation cathodoluminescence. *Physical Review B*, 103(20), 205418.

5. A. Yasuhara, K. Kubo, **S. Yanagimoto**, T. Sannomiya (2020). Thermodynamic tuning of Au–Ag–Cu nanoparticles with phase separation and ordered phase formation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(28), 15481-15488.
6. H. Ohnishi, E. Sabatani, D. Vu Thi, **S. Yanagimoto**, T. Sannomiya (2020). Highly sensitive pressure and temperature induced SPP resonance shift at gold nanohole arrays. *The Journal of Chemical Physics*, 152(2), 4705.

国際会議発表

口頭発表

1. **S. Yanagimoto**, N. Yamamoto, T. Yuge, H. Saito, K. Akiba, T. Sannomiya
”Demonstration of the Time-Correlated Electron and Photon Counting Microscopy” The 20th International Microscopy Congress, Busan, Republic of Korea, Sep 2024.
2. **S. Yanagimoto**, N. Yamamoto, T. Sannomiya, K. Akiba
”Analysis of the Purcell effect of nitrogen-vacancy centers in nanodiamonds coupled to Ag nanostructures The 13th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics”, Hokkaido University, July 2022.

ポスター発表

1. **Sotatsu Yanagimoto**, Naoki Yamamoto, Takumi Sannomiya, Keiichirou Akiba
”Analysis of photon bunching in coherent cathodoluminescence” The European Microscopy Congress 2024, Copenhagen, Denmark, August 2024
2. **Sotatsu Yanagimoto**, Naoki Yamamoto, Keiichirou Akiba, Takumi Sannomiya
”Lifetime analysis of nitrogen-vacancy centers in nanodiamond particles using cathodoluminescence microscopy” 14th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Toyama, Japan, July 2024.

国内会議発表

口頭発表

1. 柳本 宗達、山本 直紀、三宮 工、秋葉 圭一郎（招待講演）
光子相関計測法を用いたコヒーレントカソードルミネセンスの光子数統計解析日本顕微鏡学会 若手研究部会、九州大学、2024 年 10 月
2. 柳本 宗達、山本 直紀、三宮 工、秋葉 圭一郎
コヒーレントカソードルミネセンスの光子相関計測日本顕微鏡学会第 80 回学術講演会、幕張メッセ、2024 年 6 月、(学生優秀発表賞)
3. 柳本 宗達、山本 直紀、三宮 工、秋葉 圭一郎
プラズモニクスにおけるカソードルミネセンスの光子相関計測の活用第 4 回次世代プラズモニク化学への挑戦、オンライン、2024 年 3 月
4. 柳本 宗達、山本 直紀、弓削 達郎、斉藤 光、秋葉 圭一郎、三宮 工
高速電子と放出光子の時間相関計測日本顕微鏡学会第 79 回学術講演会、島根、2023 年 6 月
5. 柳本 宗達、山本 直紀、三宮 工、秋葉 圭一郎
光子相関マッピングを用いた InGaN 量子井戸のトレンチ欠陥における発光劣化機構の解析第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、宮城、2022 年 9 月
6. 柳本 宗達、山本 直紀、三宮 工、秋葉 圭一郎
カソードルミネセンス光子相関マッピングによる InGaN 量子井戸の発光寿命解析日本顕微鏡学会第 78 回学術講演会、ビッグパレットふくしま、2022 年 5 月
7. 柳本 宗達、山本 直紀、三宮 工、秋葉 圭一郎
ナノダイヤモンド中の窒素 - 空孔中心の銀ナノ構造との結合に伴うパーセル効果の解析第 82 回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021 年 9 月
8. 柳本 宗達、山本 直紀、三宮 工、秋葉 圭一郎
STEM カソードルミネセンスにおける光子相関計測日本顕微鏡学会、つくば国際会議場、オンライン、2021 年 6 月
9. 柳本 宗達、山本 直紀、三宮 工、秋葉 圭一郎
電子線励起によるナノダイヤモンド窒素-空孔中心からのフォトンバンチングの計測第 68 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2021 年 3 月
10. 柳本 宗達、山本 直紀、三宮 工、秋葉 圭一郎

カソードルミネセンスによるナノダイヤモンド発光中心の Purcell 効果の計測第 17 回プラズモニクスシンポジウム、オンライン、2021 年 1 月

ポスター発表

1. 柳本 宗達、山本 直紀、弓削 達郎、斉藤 光、秋葉 圭一郎、三宮 工
走査透過電子顕微鏡を用いた電子-光子相関計測
日本物理学会第 79 回年次大会、北海道大学、2024 年 9 月
2. 柳本 宗達、山本 直紀、三宮 工、秋葉 圭一郎
Photon correlation measurement at the nanoscale by STEM cathodoluminescence
日本顕微鏡学会 若手研究部会、京都、2023 年 10 月
3. 柳本 宗達、山本 直紀、三宮 工、秋葉 圭一郎
走査型透過電子顕微鏡カソードルミネセンスによる光子相関計測
創発の場-フォトンクス討論会、徳島、2023 年 9 月

受賞歴等

- 日本顕微鏡学会第 80 回学術講演会、学生優秀発表賞 (2024)
- 公益財団法人風戸研究奨励会、国際会議発表渡航助成金 (2024)
- 日本学術振興会、若手研究者海外挑戦プログラム (2023)
- 日本学術振興会特別研究員 DC2 (2023-2025)
- 公益財団法人光科学技術研究振興財団、民間奨学金、(2022-2023)
- 第 4 回プラズモニク化学研究会、学生奨励賞 (2024)
- 東京工業大学物質理工学院材料系 A 群、修士論文最優秀発表賞 (2020)

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々にご指導とご支援を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。指導教官である三宮工教授には、学士課程から6年間にわたり、研究指導のみならず、学生生活に関する多くの助言やご支援をいただきました。心より感謝申し上げます。本学の梶川浩太郎教授、中村一隆准教授、横田紘子教授、中辻寛准教授、そして量子科学技術研究開発機構の秋葉圭一郎先生には、ご多忙の中、博士論文審査をご担当いただき、貴重なご指導を賜りましたことに、深く御礼申し上げます。中村一隆准教授には、装置関数の測定において、パルスレーザー源などの機材をご提供いただき、重ねて感謝申し上げます。また、その際には中村研究室の学生にもご協力をいただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。秋葉圭一郎先生には、学士課程の頃より長きにわたりご指導いただきました。研究に関する議論に加え、研究者としての心構えや進路に関する相談にも親身に乘っていただきましたこと、深く感謝申し上げます。研究員である山本直紀先生には、測定装置の操作方法や試料作成の手法など、実験に関するさまざまな知識と技能をご教授いただきました。山本先生の研究に対する情熱に触れ、大きな刺激を受けました、心より感謝申し上げます。静岡大学理学部の弓削達郎准教授には、本研究の理論的解釈について多くのご助言をいただきました。心より感謝申し上げます。秘書の橋間真美さんには、学士課程から長きにわたり、大変お世話になりました。この場をお借りして御礼申し上げます。研究室での学生生活をともにし、多大な支えとなってくださった三宮研究室の学生の皆様に深く感謝いたします。特に、久保田哲矢さんには、測定や装置のメンテナンスにおいてご協力いただきましたこと、心より御礼申し上げます。最後に、これまで多方面で私を支えてくれた両親と兄に感謝いたします。

東京科学大学物質理工学院材料系

三宮研究室

柳本 宗達