

# 研究終了報告書

## 「加速電子線を用いた光ホログラフィ」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：三宮 工

### 1. 研究のねらい

ナノスケールの分解能で光学特性や発光分布をマッピングする手法は、バイオイメーjing、光デバイスの解析や発光メカニズムの基礎研究に求められている。本研究の目標は、光の測定に電子線を用い、光よりも数桁高い空間分解能で光情報、特に光位相をイメージングすることである。近年、冷陰極電子銃やモノクロメータにより電子線のエネルギー分解能が改善され、収差補正器の実現により試料周りのスペースを広げても高い空間分解能が達成できるようになり、光エネルギー測定の可能性は広がってきている。しかし、これまでの電子線による測定では光の強度情報のみしか得られておらず、光位相へアクセスできていなかった。光励起パルス電子線によるポンプ・プローブ計測による時間分解・位相抽出も行われ始めているが、パルス波長に制限されエネルギー分解した分光計測は不可能である。

光位相情報の欠如は、例えばモード解析の際の対称性によるモード分離を困難にし、応答関数の不完全性から、時間応答の再現を不可能にしてしまうため、光学材料の解析や光デバイスの設計において、多くの不確定要素を残すことになる。近接場顕微鏡や光電子分光顕微鏡等では、光の波長限界を超えたスケールで位相測定は行われているが、白色光源を使わず分光が難しく、また空間分解能も数十 nm 程度である。

本研究では、電子線励起による光測定であるカソードルミネセンスを用いた新規手法として、電子線分解能で光の位相測定法を開発する。通常電子顕微鏡で用いられる加速電子は光位相をもたないが、ここでは、測定に用いる電子からコヒーレントな参照光を発光させ、測定光と干渉させることで光位相を測定する。本研究で行う光位相情報の抽出により、プラズモンモードの位相を含む対称性によるモード解析を行う。この手法は、高コントラストバイオイメーjingや、材料解析への展開が期待できる。また、自己参照により、特別な参照試料の要らない普遍的な電子線光位相測定法の開発も目指す。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

光の位相抽出には、測定対象(サンプル)からの発光を参照光と干渉させる必要がある。干渉するためには、サンプルからの放射と参照光はコヒーレントでなくてはならない。また、干渉パターンを得るためには特定の角度での検出も必要となる。本研究における、加速電子線励起による発光測定では、電子線により励起される発光の一部を参照光として利用し、サンプルから放射される計測対象となる光と干渉させることで、電磁場位相マッピングを行った。カソードルミネセンスにおける電子線励起では、電子線の作り出す近接場は、電子の速度に応じて光の周波数を含む高周波数の電磁波成分を持ち、ナノスケールの白色光源となる。特に、相対論的効果が顕著に表れる加速電圧になると光周波数のコヒーレントな励起が強くなる。今回実施した計測では加速電圧80kV における電子の速度は光速の約50%で

ある。1nA の電流量で約 1nm の空間分解能が達成できている。

光の干渉計測においては、検出の角度分解が重要となる。あらゆる放射角を積分した場合には干渉は現れない。本研究の走査型透過電子顕微鏡によるカソードルミネセンスにおいて、サンプルからの放射は放物面鏡によりコリメートされて取り出される。サンプルからの放射角は放物面鏡における反射位置から選択可能である。この放射角を適当に選択することで、特徴的な干渉パターンを得ることで位相抽出が可能となる。また、本研究では、この角度選択とエネルギー分光を同時に行う計測法も開発した。このカソードルミネセンスによる干渉測定を用いて、自己参照によるモード間の位相計測、基板からの遷移放射を参照した位相計測、完全偏波計測によるストークスパラメタからの円偏光の位相抽出を実施した。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「モード間の干渉による自己参照による位相抽出」

光の位相抽出には、測定対象(サンプル)からの発光を参照光と干渉させる必要がある。この参照光は必ずしもサンプル外である必要はなく、サンプルからの異なるモードの発光を利用することができる。本研究における、加速電子線励起による発光測定では、存在する表面プラズモンモードがコヒーレントに励起されるため、測定角度を適切に選ぶことにより、モード間で干渉した測定が可能である。(図2)ここで測定した銀ナノディスク内の表面プラズモンモードは、エネルギー幅が広いため、固有エネルギーの異なるモード間で干渉し、その干渉に伴う非対称な電場分布が観測された。測定するエネルギーや測定方向により、非対称な電場分布は反転する。位相を考慮した固有関数モデルを用いて、これらの電場分布を再現することができた。これらの結果から、自己参照により、位相を反映したナノスケール電場分布測定が可能であることが示された。



図2: 直径 130nm の銀ナノディスクにおける面内・面外双極子間の干渉(左)による非対称な電場分布(右) [ACS Photonics, 5 (12), 4986–4992, 2018.]

### 研究テーマ B 「基板から遷移放射を参照した位相抽出」

光の位相抽出のための参照光は、サンプルからの放射に対してコヒーレントでなくてはならない。また、特定の角度での測定も必要となる。ここでは、電子線により励起される基板からの発光である遷移放射を参照光として利用し、サンプルからの放射と干渉させることで、電磁場位相マッピングを行った。(図3左)

ここで測定したサンプルは銀・シリカ基板上的の球状銀粒子である。この系では、銀粒子と銀基板上の表面プラズモンポラリトン(SPP)が結合し、SPP が銀を励起可能となる。すなわち離れた位置で電子線により励起された SPP はコヒーレントに銀粒子の散乱を引き起こす。加えて、電子線はコヒーレントに遷移放射を引き起こすため、これらの干渉をとらえることで位相抽出可能である。図3右に干渉パターンを示す。

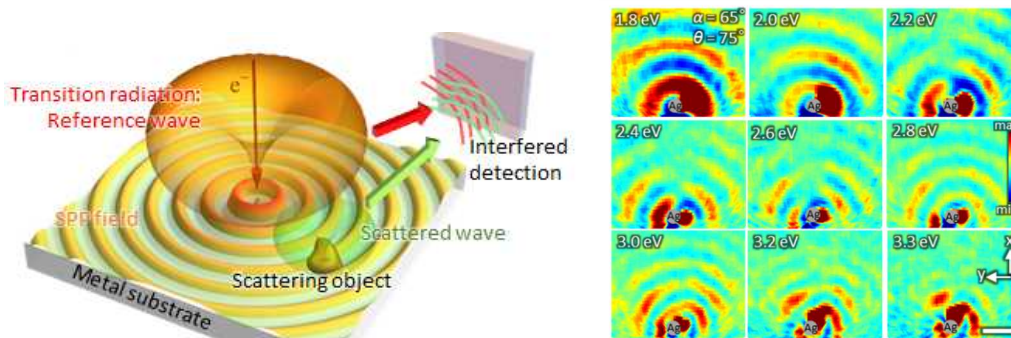


図3 遷移放射を参照とした電子線による電磁場位相マッピング。左：原理の模式図、右：異なるエネルギーでマッピングされた SPP 干渉パターン [Nano Letters, 20 (1), 592-598, 2020.]

### 研究テーマ C 「ストークスパラメタ計測による円偏光位相抽出」

円偏光の相対位相抽出は6つの偏光状態からストークスパラメタを計測することで得られる。本手法を CL に適用することで、円偏光位相マッピングを行った。本計測に合わせて、角度・エネルギー・励起位置の同時計測法を確立し、完全偏波と合わせて新たなカソードルミネセンス位相測定を実施した。サンプルとしては球状のシリコン粒子を対象にした。通常、キラルな対称性(対掌性)を持たない球体からは円偏光選択はできないが、電子線励起位置・計測位置を適当に選ぶことで、球体からの円偏光制御が可能であることを見出した。さらに、特定の角度方向・偏光角度において、位相がほぼ均一になることがわかり、この位相一定な偏光方向と垂直な偏光成分の位相をマッピングすることが可能であることがわかった。図4に示すように、シリコン球の1次～3次の双極子の位相マッピングが実現している。

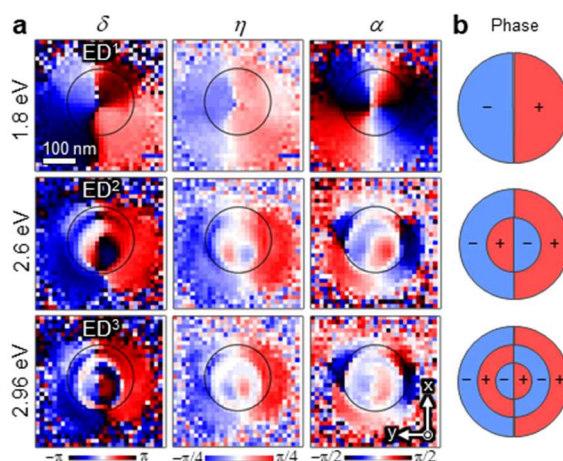


図4 Si 球から得られた円偏光の完全偏波計測によるストークスパラメタ解析。(a)1～3次の双極子の円偏光位相。(b)には各双極子の位相分布を模式的に示している。[ACS Nano, DOI:10.1021/acsnano.0c05624.]

### 3. 今後の展開

本研究では、主に手法開発に集中して、電子顕微鏡の分解能での光の位相マッピングを実現した。今後、本手法をより応用に向けて展開していく。

今後の高速通信や、カメラを含む光を用いた高感度センサーにおいて、ナノスケールの光デバイスや光回路は必要不可欠である。ナノスケールで光の位相を取り出すことは、素子間におけるインピーダンスマッチングや、光アンテナの指向性の制御において重要である。本研究の位相計測手法は、これらに直接貢献できるため、今後、積極的にナノフォトニック材料の解析を行い、ナノフォトニックデバイスの研究を進める。また、インコヒーレントな発光である蛍光体も対象に含め、バイオマーカーを利用したバイオイメージングへも応用を広げ、生物・医学分野への展開も試みる。

手法開発についても、本研究にとどめることなく、新たな計測を追及する。本研究で実施した角度・エネルギー・励起位置の同時計測においては、大量のデータ(=ビッグデータ)を一度の計測で取得し、解析においてビッグデータから必要な情報を抽出するという手順であった。これまでの、あらかじめ狙いをつけてパラメタを設定して特定の条件で測定するアプローチとは対照的である。一度の計測で全ての情報を取り込むことで、測定条件を絞ることなく網羅的に計測が可能であるため、データの取りこぼしがなく、偶然を見逃さない。適切なデータ抽出を行うことで、これまでに比べてはるかに効率よく計測ができ、かつ新しい解析が可能であるため、このビッグデータの計測アプローチをさらに推し進める。

### 4. 自己評価

#### 研究目的の達成状況:

手法や基礎的な部分に注力したことで、申請時に予想していた以上に手法開発がすすんだ。位相計測については、干渉測定だけでなく、角度同時計測、ストークス計測により一般応用のしやすい計測方法として展開できた。主要なハードウェアを初年度にほとんど購入し設備投資できたことも、試料作製面、計測手法開発の両面で有効に機能したと考えている。位相計測を用いた直接的な応用には至っていないが、光子相関を利用した時間分解による蛍光体計測へ応用展開できている。

#### 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果:

カソードルミネセンスにより光位相をナノスケールでマッピングしたのは本研究が初めてであり、光の場を可視化する新手法・新技術の一つを確立できた。この計測法は、光機能ナノ材料の設計開発に用いられる手法として、高感度光センサー・光回路、それらを複合したデバイスとして高速通信や、光触媒や高効率光電変換としてエネルギー分野にも貢献できる基盤技術であると考えている。

#### その他:

電子線と光という分野的・人的に接点の少ない境界領域の内容の研究で、これまで情報交換できる場が少なく、議論できる機会が少なかったが、本さきがけ領域で分野にとらわれず、議論・意見交換でき多くの新しいアイデアやインプットが得られた。学術的にはもちろん人的にも研究の幅が広がった。異分野融合を実践できたと感じている。



## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 8件

1. T. Matsukata, C. Wadell, N. Matthaikakis, N. Yamamoto, T. Sannomiya. *Selected Mode Mixing and Interference Visualized within a Single Optical Nanoantenna*. *ACS Photonics*, 2018, 5 (12), 4986–4992.

指向性アンテナは、複数の双極子で構成されており、放射または受信の特定の方向に強め合う干渉を引き起こす。ナノ光アンテナでは、指向性は、単一の構造に複数の固有モードを重ね合わせることで実現できる。このようなモード混合は、局所的に強い電界増強を生み出し、エネルギー変換やセンシングに有用である。本研究では、複数のモードが銀ディスクナノアンテナ内で干渉するときに光場がどのように分布するかをカソードルミネッセンスを用いて可視化した。また、実験的に得られたフォトンマップを固有モード関数の重ね合わせとして再現した。

2. T. Sannomiya, A. Konečná, T. Matsukata, Z. Thollar, T. Okamoto, F. J. García de Abajo, N. Yamamoto. *Cathodoluminescence Phase Extraction of the Coupling between Nanoparticles and Surface Plasmon Polaritons*. *Nano Letters*, 2020, 20, 592–598.

金属間のナノスケールのギャップは、光の電磁場を強く局在化し、効率的なエネルギー変換に有用である。金属基板上に金属粒子を堆積させることによって形成されるギャップは、局在化した粒子プラズモンの伝播する表面プラズモンポラリトン(SPP)への結合を生み出す。本研究では、カソードルミネッセンスにより、SPPと結合した金属粒子の散乱位相を実験的に可視化した。位相抽出のために、SPP励起散乱と基板からの遷移放射の干渉を利用した。

3. T. Matsukata, F. J. García de Abajo, T. Sannomiya. *Chiral Light Emission from a Sphere Revealed by Nanoscale Relative-Phase Mapping*. *ACS Nano* 2020 (published online)

円偏光は、量子通信や暗号化などの次世代情報技術の重要な要素として現在注目されている。円偏光生成は、通常、アキラルな光量子エミッターをキラルなナノアンテナに結合することによって実現される。本研究では、電子ビームを用いて究極の対称構造である球体から円偏光生成に成功した。完全偏光カソードルミネッセンス法により円偏光の位相と偏光をナノスケールで可視化し、理論計算からもこれらを証明した。

### (2) 特許出願

1件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### ・招待講演

iSPN 2019, Nov, 神戸

“Interfering multipole modes visualized by cathodoluminescence”

T. Sannomiya

・受賞

国際学会 SPP9, May, Copenhagen : Carlsberg Foundation Award

“Higher-order Electric and Magnetic Multipole Modes Visualized by STEM-Cathodoluminescence”

T. Matsukata, T. Yano, N. Matthaiakakis, M. Hada, T. Tanaka, N. Yamamoto, T. Sannomiya

・著作物

21st Century Nanoscience - A Handbook (Nanophotonics, Nanoelectronics, and Nanoplasmonics) (Volume Six) By Klaus D. Sattler, CRC Press (2020年11月発売)

Chapter : Cathodoluminescence of Nanoplasmonics, N. Yamamoto & T. Sannomiya

・プレスリリース

EurekaAlert! AAAS NEWS RELEASE 4-SEP-2020

“Squaring the circle -- Breaking the symmetry of a sphere to control the polarization of light”

[https://www.eurekaalert.org/pub\\_releases/2020-09/tiot-stc090320.php](https://www.eurekaalert.org/pub_releases/2020-09/tiot-stc090320.php)

・ハイライト

Nature Highlight 18 OCTOBER 2019

“How to improve a huge super-resolution microscope: shrink it”

<https://www.nature.com/articles/d41586-019-03134-x>