

# 電子線を用いた複素光電場のナノスケールマッピング

所属： 東京工業大学 物質理工学院

助成対象者：三宮 工

## 概要

金属ナノ粒子は、束縛された電子の集団運動に由来する光学共鳴を示し、光電場をナノスケールに局所集中させるナノアンテナとして機能する。この特性を利用して、低発熱回路、高感度バイオセンサー、高効率発光デバイスへの応用が期待される。実際のデバイスにおいては、このナノアンテナに指向性や整流機能をもたせる必要があり、各素子の位相制御が不可欠である。一方、これまでに局所位相と指向性の解はなされていない。本研究では、走査型透過電子顕微鏡によるカソードルミネセンスを応用し、ナノスケールの空間分解能で、位相を含む複素光電場マッピング手法開発および素子の指向性の検討を行った。

## abstract

Metallic nanoparticles show optical resonances originating from the oscillation of the free electron cloud, which work as nano-antennas confining the light energy in nanoscales. This function is useful for nano-optical circuits, high sensitivity biosensors, and High-efficiency light emitting devices. In practice, phase of these nano-antennas should be well controlled so that they have proper directionality or rectification, which however has never been clarified in nanoscales. In this work we aim to extract the local complex optical field including phase information using cathodoluminescence scanning transmission electron microscopy.

## 研究内容

### 背景

金属ナノ粒子は、束縛された電子の集団運動に由来する光学共鳴（局在表面プラズモン共鳴）を示し、光電場をナノスケールに局所集中させるナノアンテナとして機能する。この特性を利用して、低発熱回路、高感度バイオセンサー、高効率発光デバイスへの応用が期待される。実際のデバイス応用においては、このナノアンテナに指向性や整流機能をもたせる必要がある。また、信号伝達用の導波路とデバイスの接合には、光周波数でのインピーダンス・マッチングが必要となる。これらの機能を実現するためには、各素子の位相制御が不可欠である。

金属ナノ構造を利用したメタマテリアル開発の分野においても、指向性の高いナノアンテナアレイ構造と発光素子を組み合わせると、発光効率が数十倍になるとの報告がある。しかし、位相と指向性の解析はされておらず、メカニズムの詳細は明らかでない[1]。このように、ナノアンテナの高効率な利用には、ナノスケールで光の位相制御が必須となるが、位相を含めた複素電場測定をする手法は現存せず、位相の議論はほとんどされていない。位相を含む複素電場の抽出が実現すれば、素子の完全な時間応答を再現することができ、また複雑なモードを符号を含んだ対称性から分離することが可能となる。（図1）

### 目的

本研究では、走査型透過電子顕微鏡によるカソードルミネセンス（STEM-CL）を応用し、1nm スケールの空間分解能で、位相を含む複素光電場マッピング手法の新規開発、および指向性を制御したナノアンテナ素子の開発を行う。（図1）指向性を制御した素子としては、リフレクタ構造を内蔵するナノアンテナ、高次モードとの重ね合わせにより指向性を高めたナノ粒子を対象とする。また、これらの構造の中での位相を含む電場マッピングを検討する。

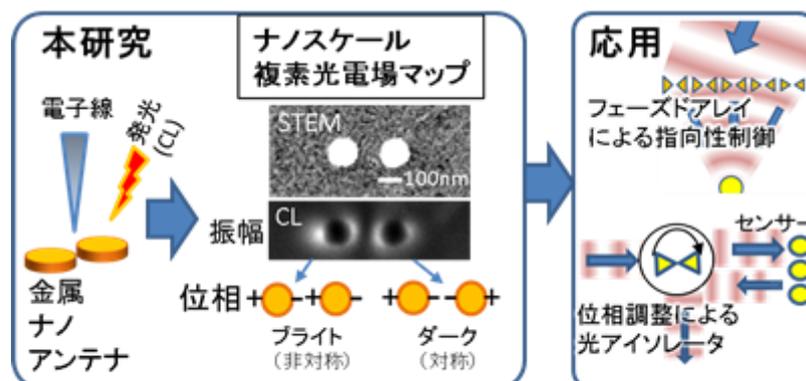


図1 本研究で行う光のナノ位相イメージングの模式図。

## 方法 (STEM-CL 法)

局所電場分布測定には、カソードルミネセンス (STEM-CL) を用いる。STEM-CL 法は、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) をベースにしており、サブ nm の電子プローブでサンプルを励起し、その発光を測定することで、1nm スケールの空間分解能で光電場マッピングが可能となる。発光強度は極めて微弱であるため、光の測定にはサンプルを焦点位置とした放物面ミラーを用い、大きな検出立体角で光測定を行う。またサンプルからコレレートされた光の空間で位置分解をすることで、サンプルからの角度分解測定が可能である。この角度分解機能を活用し、特定の角度に放射した光の干渉を用いた位相抽出を行う。

## 結果

### 1. リフレクター機能を内蔵したナノ粒子の光指向性

指向性をもつアンテナとして最も有名な構造は八木宇田アンテナである。この八木宇田アンテナでは、指向性を高めるため、導波部分に加え、リフレクターと呼ばれる反射体部分からなる。一方で、これらの構造は波長サイズの空間を必要とするため、サブ波長のアンテナ構造を実現することは困難である。ここでの研究では、単一粒子内にリフレクタ構造を有し、指向性を高めたアンテナ構造の作製・解析を行った。

ナノサイズで安定的に 2 種の材料が存在できる系として、Ag-Cu の相分離系を用いた。試料作製は、同時蒸着→熱処理という極めてシンプルなプロセスで 2 種類の材料からなるナノアンテナ粒子が実現可能であること示した。アンテナとしての性能評価には、カソードルミネセンスを用い、局所的な電場分布を観察した。(図 2 上段) 実験結果では非対称な電場分布が観察され、複数の Dipole モードが粒子内に存在することがあきらかとなった。これは Cu が短波長側で金属でなくなり吸収体として働くことに起因する。さらに、有限要素法による光電磁場シミュレーションを用いて解析を行った。計算においても同様の電場分布が再現され、モードが明らかになった。(図 2 下段)

さらに STEM-CL により角度分解測定を行った結果、Ag の共鳴波長付近で、Ag 粒子側に指向性を持つことが確認された。(図 3) これは Cu のリフレクタ構造が機能していることを示している。

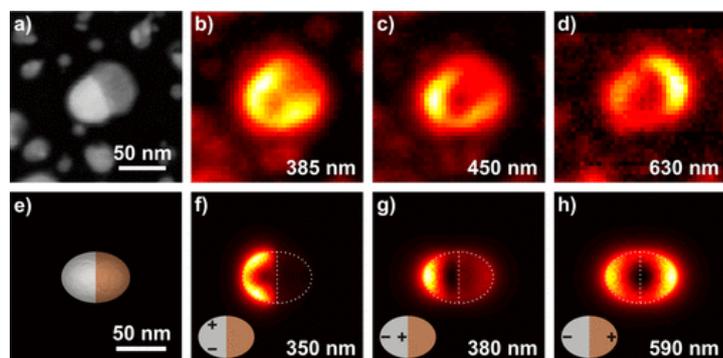


図 2  
上段 : STEM-CL 法による Ag-Cu ハイブリッドナノ粒子の電場分布マップ。下段 : 有限要素法による電場分布 (電子線平行方向の投影電場強度)。  
文献 [2] より。

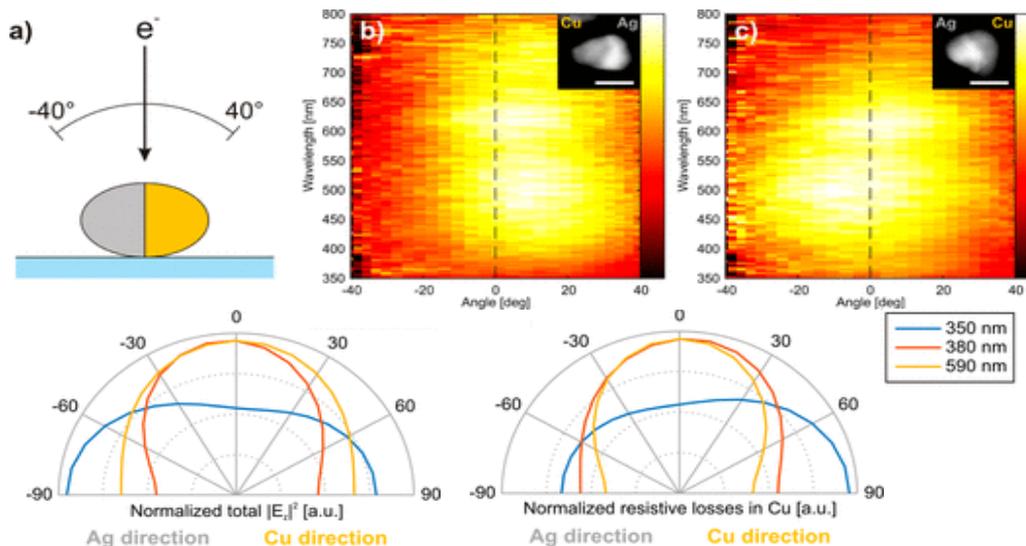


図3 上段：STEM-CL角度分解法によるAg-Cuハイブリッドナノ粒子の指向性の測定。下段：有限要素法による指向性角度分布（左）とCu内への吸収の角度依存（右）。文献[2]より。

## 2. 金属ディスク粒子のモード位相測定

上記Ag-Cuハイブリッドナノ粒子では、自己組織化（相分離）による構造制御をおこなっていたため、各粒子の方向はランダムなものとなる。より制御されたナノアンテナ構造の作製手法として、ここでは、ホールマスク・コロイダルリソグラフィーを採用し、ディスク構造を作製した。これはボトムアップ手法で、均一なナノディスクを大量に均一に策作製できる。これまでの報告例ではガラス基板上の作製しか存在しなかったが、ここでは、ナノディスクをTEM観察可能な数十nmの厚みの自立膜上に作製する手法を開発した。

ナノディスク内の双極子では面内方向に二つのモードが縮退し、面外に縮退の解けたモードが存在している。角度分解カソードルミネセンス法によるナノスケールの局所電場測定では、これらのモードが干渉していることが捉えられ、その相対位相を測定できることが分かってきている。実際、Dipole、Quadrupoleを仮定した特定角度での放射強度を計算した解析的なモデルにおいて、これらの測定結果がよく説明できることが分かっている。解析によると、各モードの共鳴波長前後における位相反転が抽出できることが確認できている。これは自己参照した干渉による位相抽出となる。

現在引き続きこれらの解析と測定を行っている。

## 3. 参照金属からの干渉を用いた位相の抽出

位相抽出のためには参照波と測定波の干渉が必須であるが、STEM-CL法では励起源が電子線であるため、通常光の参照波の生成が困難である。ここでは金属からの遷移放射を利用しコヒーレントな参照波を生成することを試みた。参照波と測定波の相対位相は、参照金属とサンプル間の距離および測定角度によって調整が可能となる。

これまでの結果では、参照波と測定波との干渉が確認できており、位相抽出の可能性が示唆されている。しかしながら金属表面と測定粒子が近い場合には光学的カップリングが無視できず、現在その影響を調査中である。

## 今後

本助成による研究の結果、原理検証や応用の可能性を探ることができたため、特に参照金属を用いる手法について、定量的な位相抽出方法と、ソフトウェアによる解析を行っていく予定である。また、測定側においてもより定量性を確保するために、角度分解を一度に測定する測定系の確立を検討している。位相抽出が効率よく行えるようになることでナノアンテナの設計からの実験的フィードバックを確実に行うことができ、ナノ光デバイスの実現に大きく貢献できると考えている。

## 引用文献

[1] Plasmonics for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources

G. Lozano, D. J. Louwers, S. R. K. Rodríguez, S. Murai, O. T. A. Jansen, M. A. Verschuuren, J. G. Rivas

*Light: Science & Applications* 2, e66, 2013.

[2] Asymmetric Light Absorption and Radiation of Ag-Cu Hybrid Nanoparticles

C. Wadell, A. Yasuhara, T. Sannomiya

*Journal of Physical Chemistry C*, published online.

## 本助成に関わる成果物

### [論文発表]

- Asymmetric Light Absorption and Radiation of Ag-Cu Hybrid Nanoparticles

C. Wadell, A. Yasuhara, T. Sannomiya

*Journal of Physical Chemistry C*, published online.

- Three-dimensional Multipole Rotation in Spherical Silver Nanoparticles Observed by Cathodoluminescence

Z. Thollár, C. Wadell, T. Matsukata, N. Yamamoto, T. Sannomiya

submitted

### [口頭発表]

- TEM を用いた電子線によるプラズモンのイメージング

三宮 工

第 12 回プラズモニク化学シンポジウム, 2017 年 6 月, 東京 (招待講演)

- 光応答材料を用いたプラズモニック光スイッチング素子の開発  
近藤 克哉, 三宮 工  
用物理学会秋季講演会、2017年9月、福岡
- STEMカソードルミネセンスによる光多極子観察と位相測定  
三宮 工, ソーラ ザック, Carl Wadell, 山本 直紀  
日本顕微鏡学会、2017年5月、札幌
- Phase Measurement of Plasmonic Nanoparticles by STEM Cathodoluminescence  
T. Sannomiya, Z. Thollar, C. Wadell, N. Yamamoto  
SPP8, May 2017, Taipei, Taiwan (Invited Talk)
- High-resolution Cathodoluminescence Scanning Transmission Electron Microscopy  
on Functional Plasmonic Nanopores  
T. Sannomiya  
GREEN 2016, Dec 2016, Taipei, Taiwan (invited talk)

[ポスター発表]

- Phase Mapping of Plasmonic Nanodisks by STEM Cathodoluminescence  
T. Matsukata, C. Wadell, N. Yamamoto, T. Sannomiya  
ISSS-8, Oct 2017, Tsukuba, Japan
- Plasmonic properties of phase separated Ag-Cu nanoparticles  
C. Wadell, A. Yasuhara, T. Sannomiya  
SPP8, May 2017, Taipei, Taiwan
- Spectral Properties of Hexagonal Plasmonic Nanohole Arrays  
T. Ohno, Y. Yamamoto, T. Sannomiya  
GREEN 2016, Dec 2016, Taipei, Taiwan (**Best Poster Award**)
- Multipole Mode Selection and Phase Measurement of Plasmonic Particles Using  
STEM Cathodoluminescence  
Z. Thollar, Y. Yamamoto, T. Sannomiya  
GREEN 2016, Dec 2016, Taipei, Taiwan