

# Samenvatting

## Ontwerp van de wisselwerking van vrije elektronen en licht met optische meta-oppervlakken

Methoden voor het genereren en manipuleren van licht zijn essentieel voor de toekomstige technologische vooruitgang in een groot aantal toepassingen. Tegenwoordig kan licht worden gericht en gecontroleerd op zeer kleine lengteschalen door middel van nanofotonische structuren. Dit maakt bijvoorbeeld het stimuleren van katalytische reacties mogelijk, het opvangen van zonlicht voor het opwekken van elektrische energie of het implementeren van nieuwe telecommunicatie- en gegevensverwerkingsmethoden. Experimenteel onderzoek naar de fysische verschijnselen die aan deze toepassingen ten grondslag liggen is echter een grote uitdaging. Dit laatste is te wijten aan de optische diffractielimiet, die de ruimtelijke resolutie van conventionele optische microscopie en spectroscopietechnieken in het zichtbare spectrale bereik beperkt tot typisch 200 nm tot 300 nm. De ontwikkeling van steeds complexere en krachtigere nanofotonische componenten voor de verwerking van licht is daarom afhankelijk van alternatieve experimentele benaderingen die kunnen worden gebruikt om deze resolutielimiet te overwinnen.

Sinds de introductie bijna 100 jaar geleden is elektronenmicroscopie een sleuteltechnologie geworden voor het bestuderen van structurele eigenschappen van materialen in het lengtebereik van enkele nanometers of zelfs op atomaire lengteschalen. Dit wordt gedaan met behulp van vrije elektronen die worden versneld tot kinetische energieën van meestal 5 keV tot 300 keV. Aan het eind van de vorige eeuw werd erkend dat dergelijke elektronen ook uitstekend geschikt zijn om optische materiaaleigenschappen te onderzoeken. In deze benadering wordt het snel veranderende elektromagnetische veld van de elektronen gebruikt om een monster lokaal te polariseren. Door de typische tijdschaal waarop dit proces plaatsvindt, kunnen optische verschijnselen worden geëxciteerd in het hele infrarode, zichtbare en ultraviolette spectrum. Als gevolg hiervan ervaren de elektronen een spontaan energieverlies, dat experimenteel bestudeerd kan worden met behulp van elektronenenergieverliesspectroscopie (*electron energy-loss spectroscopy* – EELS). Bovendien kan de stralingsemisatie als gevolg van dit proces, worden geanalyseerd met kathodeluminescentiespectroscopie (*cathodoluminescence spectroscopy*) – CL). Door de ruimtelijk sterk gelocaliseerde interactie tussen elektronen, licht en materie bieden EELS en CL unieke spectroscopische technieken om de optische eigenschappen van nanofotonische systemen te bestuderen met een resolutie die volledig onafhankelijk is van de optische diffractielimiet. Omgekeerd kan een externe lichtbron, zoals een laser, worden gebruikt om het optische nabije veld van een nanostructuur te exciteren, waardoor de emissie en absorptie van fotonen door het elektron wordt gestimuleerd. De resulterende modulatie van het elektronenergiespectrum geeft een directe meting van de sterkte van de interactie tussen het elektron en het nabije veld,

een eigenschap die een techniek mogelijk maakt die foton-geïnduceerde nabije-veld elektronenmicroscopie (*photon-induced near-field electron microscopy* – PINEM) wordt genoemd.

De studie van de interactie tussen hoogenergetische vrije elektronen, licht en materie met behulp van EELS, CL en PINEM is de afgelopen jaren een snelgroeiend onderzoeksgebied geworden. Wetenschappers over de hele wereld verkennen de vele mogelijkheden die moderne rasterelektronenmicroscopen (*scanning electron microscopes* – SEM's) en transmissie elektronenmicroscopen (*transmission electron microscopes* – TEM's) bieden om optische verschijnselen op ultrakleine lengte- en tijdschalen te bestuderen en ook om de kwantumeigenschappen van vrije elektronen met licht te beheersen, manipuleren en benutten. Deze inspanningen zijn nauw verbonden met de recente vooruitgang op het gebied van nanofotonica. Met name de recente opkomst van nanogestructureerde materialen met kunstmatige optische eigenschappen, de zogenaamde meta-oppervlakken, biedt een uniek potentieel om controle te krijgen over de interactie van vrije elektronen met gestructureerde optische velden. Het doel van dit proefschrift is om de eerste stappen te zetten in het verkennen en experimenteel aantonen van dit potentieel. Hiertoe onderzoeken we het gebruik van meta-oppervlakken om de opwekking van licht door vrije elektronen te beïnvloeden en hoe dit concept op zijn beurt kan worden gebruikt om de elektronen zelf te manipuleren.

Om te beginnen onderzoeken we in Hoofdstuk 2 de fundamentele correlatie tussen de spontane en de gestimuleerde interactie van vrije elektronen met licht en materie. Hiervoor voeren we ruimtelijk-opgeloste EELS-, CL- en PINEM-metingen uit, waarmee we de koppeling van vrije elektronen en fotonen in het optische nabije veld van een chemisch gesynthetiseerde gouden nanoster detecteren. Deze wordt gekenmerkt door scherpe kegelvormige pieken met een kromtestraal van minder dan 3 nm, die zeer gelokaliseerde plasmonische resonanties vertonen in het zichtbare en nabij-infrarode spectrale bereik. De CL experimenten worden uitgevoerd in een SEM op AMOLF bij een elektronenenergie van 20 keV, terwijl de EELS- en PINEM-experimenten worden uitgevoerd bij een elektronenenergie van 200 keV in een ultrasnelle TEM in de groep van prof. Claus Ropers aan de Universiteit van Göttingen. Deze TEM kan worden gesynchroniseerd met een pomplaser voor optische excitatie van het monster ten behoeve van PINEM-metingen in de gepulseerde bundelmodus. Met behulp van de EELS- en CL-metingen observeren we de spontane koppeling van vrije elektronen aan een reeks plasmonische tipresonanties in het zichtbare en nabij-infrarode spectrale bereik, terwijl de PINEM-metingen een sterke afhankelijkheid van de elektron-veld interactie van de polarisatie van het optische pompveld en de spectrale overlap met de tipresonanties laten zien. Door de gemeten EELS- en CL-spectra te integreren over een bandbreedte van 50 meV rond de corresponderende resonantie-energieën, verkrijgen we spontane elektronenenergieverlies- en fotonemissiekansen van de orde van respectievelijk  $10^{-4}$  and  $10^{-5}$ . De PINEM-metingen tonen een modulatie van het elektronenspectrum met maximaal drie zijbanden voor energietoename en -verlies bij een optische pompveldintensiteit van ongeveer  $1 \text{ GW/cm}^2$  en een fotonenergie van 1,55 eV. Aangevuld met theorie en numerieke simulaties laten we zien dat alle drie de typen metingen een vergelijkbare ruimtelijke afhankelijkheid hebben van de dipolaire elektrische nabije-veldverdeling van een resonant aangeslagen nanoster tip.

Verder tonen we op basis van simulaties aan dat de sterkte van de elektron-nabijeveld interactie sterk afhangt van de elektronensnelheid. Deze wordt bepaald door de ruimtelijke Fouriertransformatie van het optische veld langs het elektronentraject, wat resulteert in maximale elektron-lichtkoppeling wanneer de elektronen de tip passeren met relatief lage kinetische energieën in het bereik van enkele kiloelektronvolt. Dit toont een fundamentele voorwaarde voor de koppeling tussen vrije elektronen en licht door faseaanpassing, die onafhankelijk is van de gestimuleerde of spontane aard van de interactie.

In Hoofdstuk 3 maken we gebruik van de voorwaarde voor koppeling tussen vrije elektronen en licht door faseaanpassing om aan te tonen dat door middel van een metaoppervlak dat geëxciteerd wordt door vrije elektronen onder een vlakke invalshoek, de opwekking van Smith-Purcell-straling (SPS) zowel spectraal als hoekafhankelijk kan worden gecontroleerd. Het project wordt uitgevoerd in samenwerking met de groepen van prof. Ido Kaminer van het Technion en prof. Ady Arie van de Universiteit van Tel Aviv. Als concreet voorbeeld implementeren we metalenzen op basis van aperiodieke nano-tralieroosters die SPS uitzenden met een convergerend (concaaf) of divergerend (convex) golffront in het zichtbare en nabij-infrarode spectrale bereik. Met behulp van gefocusseerd ionenstraal-frezen creëren we de structuren op een siliciumsubstraat dat is bekleed met een dunne goudlaag, waarbij we de roosterafstand variëren tussen 163 nm en 228 nm over een totale lengte van 20  $\mu\text{m}$ . De oriëntatie van de roosters en dus de toename of afname van de roosterafstand ten opzichte van de elektronenbaan bepaalt de concave of convexe kromming van de emissiegolffronten. Als referentie maken we ook een periodiek nano-tralierooster met een constante roosterafstand van 189 nm dat conventionele SPS uitzendt in de vorm van vlakke golven. Om de verschillende roostergeometrieën te karakteriseren, voeren we hyper-spectrale hoek-opgeloste CL-metingen uit in de SEM, waarmee we de stralingskarakteristieken van de structuren in het verre veld kunnen bepalen over een breed spectraal bereik. Opmerkelijk genoeg bereiken we een coherente interactie van de elektronen met de monsters over meer dan 100 roosterperioden. Bij een nominale golflengte van 580 nm resulteert dit in de emissie van SPS door de convergerende en divergerende metalenzen binnen effectieve numerieke openingen van respectievelijk  $0.48 \pm 0.05$  en  $0.45 \pm 0.05$ . Onze metingen worden aangevuld met numerieke simulaties en een analytisch model die de correlatie illustreren tussen de experimentele gegevens en het focuseren of defocuseren van SPS, evenals het onderliggende elektron-nabijeveld koppelingsmechanisme. Voortbouwend op het concept van metalens, presenteren we ook numerieke simulaties van een gespleten ringresonator (*split-ring-resonator* – SRR) metaoppervlak dat gebruikt kan worden om tegelijkertijd SPS te focussen en de polarisatie ervan te controleren door gebruik te maken van de optische bi-anisotropie van de SRR-metatomen.

Gezien de nauwe correlatie tussen de emissie en absorptie van fotonen door vrije elektronen, zoals beschreven in Hoofdstuk 2, is het duidelijk dat metaoppervlakken voor het manipuleren van vrije elektronenstraling (Hoofdstuk 3) conceptueel ook omgekeerd gebruikt kunnen worden om optische velden te structureren die op hun beurt de golffunctie van de elektronen zelf beïnvloeden. In elke configuratie vormt het koppelen van het metaoppervlak aan geschikte optische componenten om straling te onttrekken of te injecteren een aanzienlijke uitdaging. In Hoofdstuk 4 pakken we deze uitdaging

aan door de koppeling van vrije elektronen en licht via het SP-effect aan te tonen in een cirkelvormig meta-tralierooster dat is afgezet op het ingangsfacet van een met metaal beklede meergolvige optische glasvezel. De structuur strekt zich uit over een totale diameter van 100  $\mu\text{m}$  met een constante radiale roosterafstand van 200 nm. Met behulp van de hyper-spectrale hoek-opgeloste CL-detectie methode, die al is toegepast in Hoofdstuk 3, meten we experimenteel de hoekdispersie van SPS die wordt uitgezonden naar zowel de vrije ruimte als de glasvezelkern. De experimenten worden uitgevoerd bij variabele elektronenenergieën in het bereik van 5 keV tot 30 keV. In de vrije ruimte observeren we de emissie van eerste-, tweede- en derde-orde SPS in het ultraviolette tot nabij-infrarode spectrale bereik, waarvan de hoekspreiding overeenkomt met de theoretische verwachting. Bij een elektronenenergie van 30 keV zijn de emissiekansen van eerste- en tweede-orde SPS respectievelijk  $4.7 \cdot 10^{-4}$  en  $5.0 \cdot 10^{-5}$  (over een spectrale bandbreedte van  $\sim 0.2$  eV). SPS die binnen de vezel wordt gegenereerd en vervolgens door de claddinglaag (huls) van de optische glasvezel ontsnapt, vertoont een gewijzigde hoekspreiding die wordt bepaald door de brekingsindex van de glasvezelkern en de breking van licht op het grensvlak tussen glasvezel en vacuüm. Verder toont de detectie van eerste-orde SPS met behulp van een glasvezelgekoppelde spectrometer de coherente excitatie van geleide optische modi waarvan de spectrale verdeling wordt bepaald door de eindige numerieke apertuur van de glasvezel. Verder meten we een breedbandige verdeling van incoherente CL gegenereerd door elektronen die het ingangsvlak van de glasvezel binnendringen en onelastisch verstrooien. We kunnen onderscheid maken tussen de excitatie van niet-overbruggende zuurstofvacatures (*non-bridging oxygen hole centres* – NBOHC's) en zuurstofdeficiëntiecentra (*oxygen deficient centres* – ODC's) met gemiddelde fotonemissie-energieën van respectievelijk 1,95 eV en 2,80 eV. Verder vinden we dat incoherente CL gegenereerd in het ODC-spectrumgebied koppelt aan een Rayleigh-anomalie van het meta-tralierooster, waardoor een Fano-resonantie ontstaat die overlapt met de hoekdispersie van SPS van de tweede orde bij een elektronenenergie van 20 keV. Dit fenomeen toont het grote potentieel aan van meta-oppervlakken om het SP-effect te combineren met resonante elektromagnetische excitaties, zoals tralieroosterresonanties ondersteund door het meta-oppervlak.

Ten slotte onderzoeken we in Hoofdstuk 5 de implementatie van een geschikte elektronenenergiespectrometer om PINEM-experimenten uit te voeren in een SEM. In combinatie met het brede scala aan spectroscopische mogelijkheden voor CL detectie die ons SEM-CL-instrument biedt, zouden dergelijke experimenten nieuwe fundamentele inzichten kunnen opleveren in de kwantumaard van de elektron-licht-materie-interactie. In het bijzonder bieden SEM's het voordeel dat ze toegang bieden tot niet-relativistische elektronenenergieën, waar de elektron-lichtkoppeling aanzienlijk kan worden versterkt, zoals aangetoond in Hoofdstuk 2. Bovendien hebben SEM's grote monsterkamers die voldoende ruimte bieden voor de installatie van experimentele infrastructuur. Tot nu toe zijn geschikte elektronenspectrometers die voldoende resolutie en gevoeligheid bieden om de interactie tussen vrije elektronen en licht te bestuderen echter voornamelijk beschikbaar in TEM's, die werken bij relativistische elektronenenergieën van tientallen tot honderden kiloelektronvolt. In dit hoofdstuk demonstreren we een elektrostatische veldvertraginganalysator (*retarding field analyzer* – RFA) die geïntegreerd kan worden in een SEM om hoge-resolutie spectroscopische

metingen uit te voeren bij niet-relativistische elektronenergieën. We gebruiken eerst een RFA, oorspronkelijk ontwikkeld in de groep van prof. Pieter Kruit aan de Technische Universiteit Delft, om de emissie van een continue elektronenbundel van ons SEM-CL instrument te bestuderen bij een elektronenenergie van 5 keV. De metingen leveren elektronenenergiespectra op met een halfwaardebreedte (HWB) van  $(0,88 \pm 0,01)$  eV bij een bundelstroom van 5 pA en  $(2,98 \pm 0,02)$  eV bij een bundelstroom van 8,7 nA. We voeren ook numerieke simulaties uit die een bovengrens voor de energieresolutie van de RFA van 0,1 eV suggereren. Vervolgens introduceren we een aangepaste versie van de RFA die werking mogelijk maakt over een groter bereik van elektronenenergieën en onder gepulseerde elektronenbundelcondities die typisch zijn voor PINEM-experimenten. Deze omstandigheden worden nagebootst met behulp van een elektrostatische bundelafbuiger, die het genereren van elektronenpulsen met een variabel aantal elektronen en een pulsduur van een paar honderd picoseconden mogelijk maakt. De RFA is uitgerust met een elektronenteller gebaseerd op een Timepix 3 CMOS chip, die een bijna enkelvoudige elektronengevoeligheid heeft vanaf een elektronenenergie van 10 keV. Bij een elektronenpulsfrequentie van 200 kHz en met een elektronaantal van minder dan één elektron per puls lossen we elektronenspectra op bij kinetische energieën tussen 4 keV en 11 keV. De HWB van deze spectra varieert van  $(0,69 \pm 0,11)$  eV tot  $(1,23 \pm 0,03)$  eV. Boven 11 keV vinden we de elektrische afbraakdrempel van de RFA, terwijl onder 4 keV de gevoeligheid van de elektronenteller onvoldoende wordt. Huidige beperkingen van de RFA worden ontdekt met betrekking tot de acquisitiesnelheid van energiespectra, een hoge gevoeligheid voor de oriëntatie van de elektronenbundel en de elektronentelsnelheid, die allemaal verbeterd kunnen worden door verdere technische aanpassingen.

Samenvattend toont dit werk het grote potentieel aan van optische meta-oppervlakken om de wisselwerking tussen vrije elektronen, licht en materie op nanometerschaal te controleren en volledig te benutten. We laten de fundamentele correlatie zien tussen de spontane en gestimuleerde interacties van vrije elektronen en fotonen, waardoor complementaire nanofotonische systemen kunnen worden gebruikt om zowel licht te genereren als de kwantummechanische golf functie van elektronen te manipuleren. We laten zien hoe nabije-veldeffecten in een meta-oppervlak controle mogelijk maken over de spectrale en hoekverdeling van straling uitgezonden door vrije elektronen, en we laten zien hoe geleide optische modi in een optische glasvezel gekoppeld kunnen worden aan vrije elektronen door middel van een meta-tralierooster dat gemonteerd is op het ingangsfacet van de glasvezel. Tot slot laten we zien hoe de optische modulatie van niet-relativistische vrije elektronen in de SEM experimenteel kan worden onderzocht met behulp van een elektrostatische RFA. In de toekomst kan de kennis die is opgedaan in dit werk het ontwerp van complexe lichtbronnen mogelijk maken die een extreem breed spectraal bereik bestrijken, nieuwe spectroscopische technieken inspireren om de dynamica van optische verschijnselen op ultrakleine lengte- en tijdschalen te onderzoeken en uiteindelijk bijdragen aan een beter begrip van de interactie tussen elektronen, licht en materie.