

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18195

研究課題名（和文）光子 光子および電子 光子相関による超分解能の蛍光寿命イメージング顕微鏡

研究課題名（英文）Super-resolution fluorescence lifetime imaging microscopy using photon-photon and electron-photon correlations

研究代表者

三宮 工（Sannomiya, Takumi）

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：60610152

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,900,000 円

研究成果の概要（和文）：蛍光寿命顕微鏡においては、光の回折限界に起因して、分子・原子レベルでの機能が重要となる100nm以下の情報が得られない。本研究では、電子線励起発光（カソードルミネセンス、CL）をベースに光子-光子相関および電子-光子相関測定という全く新しい計測手法により、蛍光寿命顕微鏡による回折限界を打破する顕微鏡法を確立した。この手法では、電子線のパルス化が不要であり、電子プローブ本来の空間分解能で発光寿命測定が可能である。光子 光子および電子 光子相関マッピング計測により半導体や欠陥の発光中心の寿命分布の可視化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本申請で開発する寿命イメージングは、自然放出される電子1つをパルスとして利用し、パルス電子銃を必要としないパッシブな計測で、発光寿命を検出系を組み込むだけで簡便に実現ができるため、広い汎用性を持つ。パルス電子銃を用いた従来の方法と異なり、電子光学系がそのままであるので、電子顕微鏡本来の分解能（光の2桁上）で発光イメージングができ、同時計測された試料内部の構造と直接比較可能である。さらに、本研究の手法では、発光のプロセスや相関の強度を表す重要なパラメタも同時に得られるため、学術的にも斬新な知見が得られている。

研究成果の概要（英文）：Due to the diffraction limit of light, fluorescence lifetime microscopy cannot not provide insights into features below 100 nm scales, which are crucial when investigating the functions at molecular or atomic levels. In this research, we established a microscopy technique that surpasses this limit by introducing a novel approach in electron microscopy: photon-photon correlation and electron-photon correlation measurements utilizing electron beam-excited luminescence (cathodoluminescence). This innovative method eliminates the need for pulsing the electron beam and enables the measurement of luminescence lifetime with the spatial resolution inherent to the electron probe. By conducting photon-photon correlation mapping and electron-photon correlation mapping, we successfully visualized the distribution of luminescent centers and defects in semiconductors, shedding light on their lifetime dynamics.

研究分野：電子顕微鏡

キーワード：カソードルミネセンス 相関計測

1. 研究開始当初の背景

蛍光やりん光の寿命は電子励起状態の重要な性質であり、物質そのものの特性だけでなく、その物質のおかれた環境に強く依存する。蛍光体をプローブとすることで、例えば、生体・細胞内の温度や pH、イオンチャンネルの機能などを局所計測できる。また、レーザーダイオードや LED などの発光半導体や 2 次元材料における欠陥解析や、局所的な電子構造・スピン状態の解析などにも寿命イメージングが用いられている。しかしながら、光による顕微法であることから、空間分解能は回折限界の数百ナノメートル程度である。一方で、細胞の発熱器官であるミトコンドリアの直径は 500nm 程度、半導体の欠陥は数十 nm 以下のものが多く、光励起・発光検出による空間分解能 100nm 程度では、生体メカニズム解明や半導体の解析には不十分である。材料解析においては、電子線励起発光 (=カソードルミネセンス、CL) を用いて、電子顕微鏡により発光寿命計測をする手法もポピュラーになってきており、走査電子顕微鏡 (SEM) ベースの市販の装置も販売されている。しかし、現在行われている SEM-CL では、低加速でパルス電子銃を用いているため、測定可能な強度まで電流を増やすとパルスによる空間電荷により真空中で電子プローブが広がり (Börsch 効果)、さらに、低加速のために試料内部でも散乱により電子が広がり、現状の寿命計測 SEM-CL の空間分解能は 10nm に届いていない。

申請者らのこれまでの研究で、特定の物質において、電子線励起による蛍光発光の光子相関をとることで、パルス電子銃を用いることなく、通常の透過電子顕微鏡の電子銃でパッシブな計測だけで簡単に寿命計測が可能であることがわかってきている。この方法では、前述のパルス化による Börsch 効果がなく、高加速電圧の透過電子顕微鏡を用いれば、試料内の散乱も少なく、電子線本来の空間分解能 (1nm 以下) に近い数 nm スケールで、厚みのある生体や半導体試料内部にわたって機能・物性を可視化できる。ただし、この光子バンチングに依存した方法では、発光中心の空間密度の高いサンプルにおいてのみ寿命計測可能であり、すべての物質が測定できる一般的な方法にするためには新しい計測のアイデアが必要であった。

2. 研究の目的

電子線励起発光 (CL) による光子—光子および電子—光子相関測定という新しい計測手法により、既存の 2 桁上の空間分解能の蛍光寿命顕微鏡を実現する。また、発光寿命だけでなく、光測定では得られない発光遷移確率という励起によらない本質的光機能を可視化する。

3. 研究の方法

空間分解能の高い、高加速の透過電子顕微鏡 (TEM) による CL を用いて、発光の 2 次の時間相関 $g^2(\tau)$ 曲線から、発光寿命 τ_0 を抽出する。下記 2 つの粒子相関法を適用し、 τ_0 のナノスケール解析を行った。(図 1)

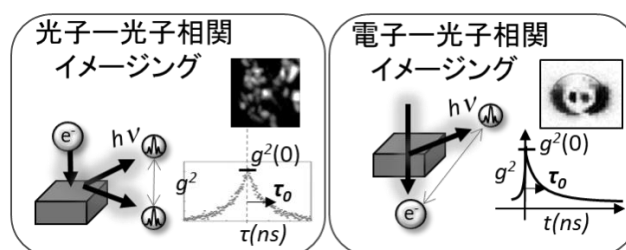


図1 本研究で実施した2つの相関法

<光子—光子相関>

特定の物質において、電子線励起により複数の光子が同時に放出される (バンチングする) ことがわかっている。放出される光子同士の 2 次の時間相関 $g^2(\tau)$ を計測することで、バンチングした g^2 曲線から得られる τ_0 と γ をマッピングする。(図 1 左) ナノダイヤモンドのような発光中心となる欠陥が導入された材料や、半導体材料、希土類イオンが導入された酸化物などの材料のナノスケール寿命計測とそれらの解析を実施した。

<電子—光子相関>

上述の光子—光子相関では、同時に複数の光子が放出されるバンチングを利用するため、測定可能な物質がバンチングするものに限定されている。ここでは、光子の放出数に依らず、あらゆる発光材料に対して寿命計測可能な手法として、電子—光子相関電子顕微鏡を開発した。高速な電

光子検出をトリガーとして、光子検出の遅延時間を測るという方式である（図2右）。これは、パルス電子線を用いることなく、自然放出される電子1つ1つをパルスとして利用する全く新しいアプローチである。

4. 研究成果

<光子—光子相関>

時間相関 $g^2(\tau)$ を電子線スキャンと同期させることで、相関曲線のマッピングを得ることのできるシステムを確立した。各電子線位置の相関曲線から発光寿命を抽出することで、ナノスケールでの発光寿命マッピングが可能となった。

この手法を用いて、ナノダイヤモンド中の窒素空孔 (NV) 中心の発光寿命が周囲の電磁場環境に依存して変化すること（パーセル効果）をナノダイヤモンド粒子一つ一つから評価することができるようになった。

さらに、次世代太陽電池や量子ドットなどの高効率発光半導体として注目されている CsPbBr₃ 系の金属ハライドペロブスカイト材料の解析を行った。Cs₄PbBr₆ では、発光が強いことが知られているが、その原因には諸説あり、本研究で確立したナノスケール発光寿命マッピングとスペクトルマッピングを用いて、異なる方法で作製された粉末試料と単結晶試料の解析を実施した。その結果、発光寿命や発光分布に違いが見られ、フォトルミネセンス (PL) 計測では得られなかった違いを確認することができた。（図2）

また、CL の2次の光子相関で得られるフォトンバンチング曲線の理論による定式化を理論家との共同研究で実施し、バンチングのメカニズムが明らかになった。

<電子—光子相関>

まず、電子のカウンティングに必要となる高速電子検出器の開発を行った。現在汎用器で用いられているセリウムドープ・イットリウムシリサイド (YSO:Ce) シンチレータからの信号を、光子計測器を用いて時間相関計測ができるように検出器を新たに作製した。また、YSO シンチレータ以外のシンチレータを取り付けられるようにし、発光寿命の短いプラスチックシンチレータも試している。この検出器を用いた電子—光子相関計測により、光励起した電子を選択的にとらえることに成功した。（図3）また、上述のCPBを用いたシンチレータの開発にも成功した。CPBのCLにおける発光寿命は、nsオーダーで、既存の検出器よりも一桁以上高速であることから、超高速電子検出器への応用が期待できる。

また、電子—光子相関における検出信号の定式化を行い、得られる信号の解釈、抽出可能なパラメータを検討した。計算結果からは、検出器の寿命によらずサンプルの寿命を抽出できることが明らかとなった。（図3）

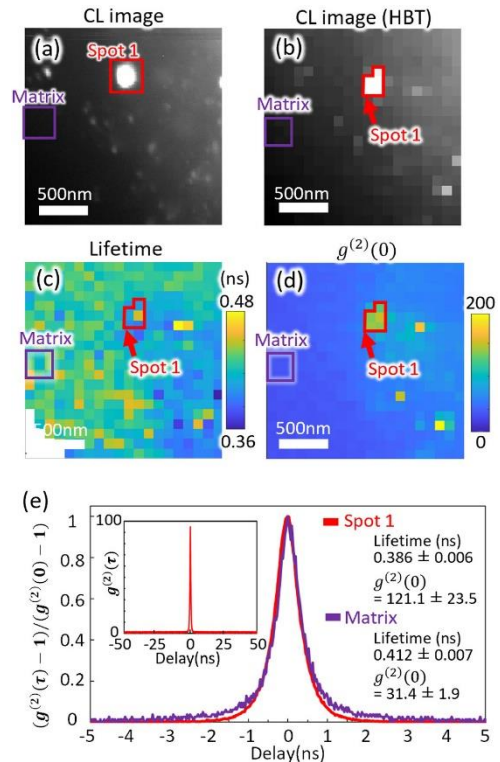


図2 Cs₄PbBr₆ の光子—光子相関による発光寿命の解析[1]

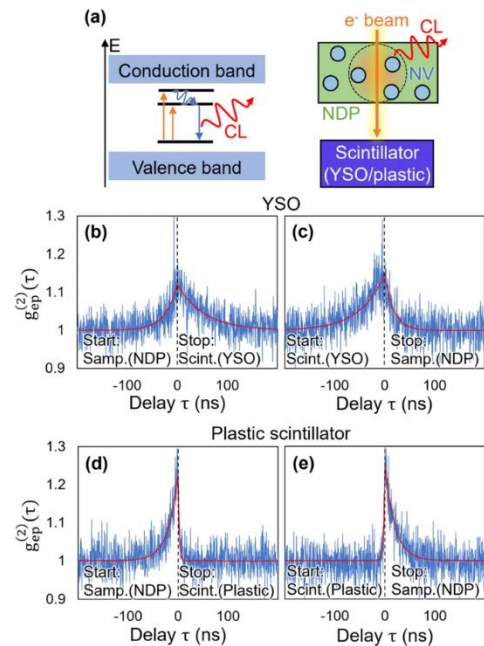


図3 電子—光子相関の測定結果[2]

・文献

[1] Applied Physics Express, 17, 015005, 2024.

[2] Communications Physics, 6, 260, 2023.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kubota Tetsuya, Yanagimoto Sotatsu, Saito Hikaru, Akiba Keiichirou, Ishii Ayumi, Sannomiya Takumi	4. 巻 17
2. 論文標題 Cathodoluminescence spectral and lifetime mapping of Cs4PbBr6: fast lifetime and its scintillator application	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 015005 ~ 015005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ad1bc4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nekita Sho, Yanagimoto Sotatsu, Sannomiya Takumi, Akiba Keiichirou, Takiguchi Masato, Sumikura Hisashi, Takagi Itsuki, Nakamura Kazutaka G., Yip SenPo, Meng You, Ho Johnny C., Okuyama Tetsuya, Murayama Mitsuhiro, Saito Hikaru	4. 巻 24
2. 論文標題 Diffusion-Dominated Luminescence Dynamics of CsPbBr3 Studied Using Cathodoluminescence and Microphotoluminescence Spectroscopy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 3971 ~ 3977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.4c00483	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yanagimoto Sotatsu, Yamamoto Naoki, Yuge Tatsuro, Saito Hikaru, Akiba Keiichirou, Sannomiya Takumi	4. 巻 6
2. 論文標題 Time-correlated electron and photon counting microscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Communications Physics	6. 最初と最後の頁 260
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42005-023-01371-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Adachi Yoshikazu, Yamamoto Naoki, Sannomiya Takumi	4. 巻 251
2. 論文標題 Focused light introduction into transmission electron microscope via parabolic mirror	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 113759 ~ 113759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2023.113759	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuge Tatsuro, Yamamoto Naoki, Sannomiya Takumi, Akiba Keiichirou	4. 巻 107
2. 論文標題 Superbunching in cathodoluminescence: A master equation approach	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 165303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.107.165303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 根北 翔, 柳本 宗達, 三宮 工, 秋葉 圭一郎, 滝口 雅人, 角倉 久史, 村山 光宏, 斉藤 光
2. 発表標題 高速電子線検出器応答にむけたCsPbBr ₃ のサブナノ秒CL
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳本 宗達, 山本 直紀, 三宮 工, 秋葉 圭一郎
2. 発表標題 カソードルミネセンス光子相関マッピングによる InGa _N 量子井戸の発光寿命解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保田 哲矢, 柳本 宗達, 斉藤 光, 秋葉 圭一郎, 石井 あゆみ, 三宮 工
2. 発表標題 Cs ₄ PbBr ₆ のカソードルミネセンスにおける発光寿命測定とシンチレータ応用
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Yanagimoto, N. Yamamoto, T. Sannomiya, K. Akiba
2. 発表標題 Analysis of the Purcell effect of nitrogen-vacancy centers in nanodiamonds coupled to Ag nanostructures
3. 学会等名 The 13th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Sannomiya, T. Matsukata
2. 発表標題 Chiral light emission from circular plasmonic hole controlled by electron beam
3. 学会等名 The 13th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳本 宗達, 山本 直紀, 三宮 工, 秋葉 圭一郎
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳本 宗達, 山本 直紀, 三宮 工, 秋葉 圭一郎
2. 発表標題 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
3. 学会等名 創発の場-フォトニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳本 宗達, 山本 直紀, 三宮 工, 秋葉 圭一郎
2. 発表標題 Photon correlation measurement at the nanoscale by STEM cathodoluminescence
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 若手研究部会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三宮 工
2. 発表標題 透過電子顕微鏡カソードルミネセンスによるナノスケール光解析
3. 学会等名 表面真空学会九州支部セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三宮工
2. 発表標題 電子線を用いたナノスケール光計測
3. 学会等名 ナノプロブテクノロジー第167委員会105回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 根北 翔、辻 雄太、柳本 宗達、三宮 工、秋葉 圭一郎、Yip Sen Po、Meng You、Ho Johnny、村山光宏、斉藤 光
2. 発表標題 侵入酸素によるCsPbBr ₃ のバンドギャップの拡大
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 久保田哲矢、柳本宗達、斉藤光、秋葉圭一郎、石井あゆみ、三宮工
2. 発表標題 カソードルミネセンスを用いたCs4PbBr6のナノスケール発光寿命計測
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Sannomiya
2. 発表標題 Cathodoluminescence with Interference
3. 学会等名 EBSN (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三石 和貴, 三宮 工
2. 発表標題 タイコグラフィーによる位相回復への中間レンズの焦点はずれの影響と補正
3. 学会等名 日本顕微鏡学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柳本 宗達, 山本 直紀, 三宮 工, 秋葉 圭一郎
2. 発表標題 STEMカソードルミネセンスにおける光子相関計測
3. 学会等名 日本顕微鏡学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柳本 宗達, 山本 直紀, 三宮 工, 秋葉 圭一郎
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安達 良和, 三宮 工
2. 発表標題 電子顕微鏡へ導入した光の点像分布関数
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Sannomiya
2. 発表標題 Visualization of Optical Field by Electron Microscopy
3. 学会等名 2021 Sino-Japan Young Scholar Forum on Advanced Materials and Related Technologies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Yanagimoto, N. Yamaomoto, T. Sannomiya, K. Akiba
2. 発表標題 Analysis of the Purcell Effect of Nitrogen-Vacancy Centers in Nanodiamonds Coupled to Ag Nanostructures
3. 学会等名 2021 Sino-Japan Young Scholar Forum on Advanced Materials and Related Technologies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 根北 翔, 柳本 宗達, 三宮 工, 秋葉 圭一郎, 滝口 雅人, 角倉 久史, Meng You, Yip Sen Po, Ho Johnny C, 斉藤 光
2. 発表標題 CsPbBr ₃ ナノワイヤの蛍光のサイズ依存性の起源
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 根北 翔, 柳本 宗達, 三宮 工, 秋葉 圭一郎, 滝口 雅人, 角倉 久史, 斉藤 光
2. 発表標題 電子線によるCsPbBr ₃ のサブナノ秒発光
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 電子顕微鏡、電子-光子創刊測定装置、及び電子-光子相関測定方法	発明者 三宮工、柳本宗達、 秋葉圭一郎、斉藤光	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、国際出願PCT/JP2022/009826	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	石井 あゆみ (Ishii Ayumi) (70406833)	早稲田大学・理工学術院・准教授 (32689)	
研究分担者	秋葉 圭一郎 (Akiba Keiichirou) (80712538)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用 研究所 量子機能創製研究センター・主幹研究員 (82502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------