

平成 25 年 5 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（A） 機関番号：14401
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22246127
 研究課題名（和文） フェムト秒時間分解電子顕微鏡の基礎研究
 研究課題名（英文） Study of femtosecond time-resolved electron microscopy

研究代表者
 楊 金峰 (YANG JINFENG)
 大阪大学・産業科学研究所・准教授
 研究者番号：90362631

研究成果の概要（和文）： 世界に先駆けて、フォトカソード高周波（RF）電子銃を用いたフェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡実証機を製作し、原理実証を行った。実証実験では、RF 電子銃を利用して、パルス幅が 100fs、エミッタンスが 0.2mm-mrad の高品質電子ビームを発生し、これを用いて金単結晶薄膜の MeV 電子線回折像と電子顕微鏡像の観察に成功した。

研究成果の概要（英文）： The first prototype of femtosecond time-resolved relativistic transmission electron microscopy has been developed using photocathode radiofrequency (RF) gun in world for the direct visualization of ultrafast structural dynamics in matter. A 100 fs MeV electron beam with emittance of 0.2 mm-mrad was generated in RF gun. The observations of both electron diffraction and microscopy imaging were succeeded in the prototype.

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	13,700,000	4,110,000	17,810,000
2011 年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2012 年度	10,400,000	3,120,000	13,520,000
総計	35,900,000	10,770,000	46,670,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 総合工学・原子力学

キーワード： 電子顕微鏡、RF 電子銃、フェムト秒時間分解、原子・分子イメージング

1. 研究開始当初の背景

物質における多くの高速物理・化学現象（例えば、固体における構造相転移、分子系における化学反応、生体系における諸エネルギー変換・情報伝達などの高速現象）は、フェムト秒時間（fs）とナノメートル空間（nm）のスケールで進行している。これらの構造相転移、化学反応、エネルギー変換・情報伝達機構などの現象を解明するには、その物質を構成する個々の原子・分子の運動、変化途中の種々の中間状態に関する詳細な知見が必

要であり、100fs と sub-nm の時空間分解能を有する超高速測定技術が求められている。

今まで、物質の高速物理化学変化の諸過程に関する情報は、主として、フェムト秒超短パルスレーザーを利用し、可視・紫外・赤外領域における光学スペクトルの解析を通じて得られてきた。構造変化の知見を獲得する手法としては、大型放射光施設や自由電子レーザーから発生する短パルス X 線を利用した時間分解 X 線回折法と、フェムト秒短パルス電子ビームを利用した高速電子線回折法

がある。しかし、フェムト秒レーザー光スペクトル解析法は、エネルギー状態の変化を観測する手法であり、直接的に構造変化の知見を獲得することができない。高速の X 線や電子線回折法からは周期的格子情報（運動量空間情報）が獲得できるが、その情報は X 線や電子ビームを通過する試料の全領域で平均化されたものであり、実時間・実空間における個々の原子の変位に関する直接的な知見を得ることが難しい。

これらの超高速で進行する諸過程を実空間・実時間で捕える事を可能にする実験手法は、本研究の主題とする、フェムト秒時間分解電子顕微鏡法である。電子顕微鏡は、物質の微細構造を原子・分子レベルで直接観測することが可能な強力な観察装置であり、構造と機能を結びつけて理解する土台となっている。これに時間分解機能を付加した時間分解電子顕微鏡は、ナノスケールでの構造変化や高速現象をリアルタイムで直接的に追跡することが可能であることから、広い学問分野で大きな注目を集めている。現在の時間分解電子顕微鏡の研究では、加速電圧 100~200KV の市販電子顕微鏡を改造し、レーザー光パルスが駆動する直流 (DC) 電子銃より発生したナノ秒の電子線パルス ($10^8 e^-/pulse$ 、 $\Delta E/E < 10^{-4}$) が用いられている。時間・空間分解能は、それぞれ 10ns と 10nm に達し、ナノ秒時間領域でのダイナミクスの解明が可能となってきた。しかし、現在の研究開発では、加速電圧が低く、空間電荷効果の影響が大きいため、10ns より短いパルスかつ大強度・高品質の電子ビームが得られなく、10ns と 10nm により高い時空間分解能の向上が非常に困難である。従って、フェムト秒と 10nm 以下の時空間分解能を有する時間分解電子顕微鏡技術はまだ実現されていない。

我が国においては、京大グループによるレーザープラズマ短パルス電子ビームを用いた高速電子線回折の研究と、我々のグループによるフォトカソード RF 電子銃を用いた超高速電子線回折の研究は進展しているが、高時間分解能を有する電子顕微鏡の研究はほとんど行われておらず、時間分解能の向上に関して欧米に対して急速な追い上げが望まれてきた。

2. 研究の目的

本研究では、従来の DC 電子銃の代わりに、フォトカソード RF 電子銃を利用して、パルス幅が 100 フェムト秒、エネルギーが 1~3MeV、エネルギー分散が 10^{-4} の短パルス・単色性を兼ね備えた電子ビームを発生させ、世界に先駆けてフェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡実証機を開発し、原理実証する。それを駆使し、直接的に捉える時間分解構造イメージング技術を確立し、構造ダイナミクスの解析を通して、原子・分子の相互作用や構造変化によって引き起こされる物理・化学・生命などの高速現象の研究を推進する。

3. 研究の方法

フェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡の実現を目指して、以下に(1)~(3)に示した研究および技術開発を行う。

(1) 高精度フォトカソード RF 電子銃を製作し、次世代の短パルス・単色性を兼ね備えた高輝度 MeV 電子顕微鏡ソースを実現する。

そこで、我々の研究に実績があるフォトカソード RF 電子銃の加速高周波空洞を最適化し、高精度 RF 電子銃を製作する。電子ビーム輸送中に空間電荷効果によるエミッタンスの増大に対しては、ソレノイド磁場による補正法を開発し、最終的にはパルス幅 100fs、エネルギー分散 10^{-4} 、エミッタンス 0.1mm-mrad の高品質電子ビーム発生方法を確立する。

(2) 時間分解構造イメージング技術を確立する。CsI(Tl)シンチレータを用いた電子線の低照射で分析可能となる高い検出効率を持つ検出器を開発する。フォトカソード RF 電子銃から発生したフェムト秒 MeV 電子線パルスを利用して、時間分解電子顕微鏡イメージ像の記録・解析手法を確立する。

(3) 世界に先駆けてフォトカソード RF 電子銃を利用した時間分解 MeV 電子顕微鏡実証機を設計・製作する。

まず、ダブルコンデンサレンズから構成される電子ビーム入射光学系を製作し、試料での電子ビーム収束サイズが 10 μ m、開き角が 1mrad に抑える。次に、超高压電頭 (3MeV) を対応する最大磁場強度が 2T 以上の対物磁気レンズと投影磁気レンズを設計・製作し、透過電子顕微鏡像の拡大倍率が 1000 倍以上

の結像レンズ系を開発し、原理実証を行う。また、時間分解電子顕微鏡法を用いて、構造変化によって引き起こされる高速現象の研究を推進する。

4. 研究成果

(1) 世界初のフェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡実証機の製作

図 1 に、本研究で開発した世界初のフェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡実証機の写真を示す。本装置は、

- ・ 相対論的エネルギー領域での低エミッタンス（平行度が高い）・フェムト秒短パルス電子ビームを発生する高精度レーザーフォトカソード RF 電子銃、
- ・ フェムト秒 MeV 電子ビームの入射および制御を行う入射部と、イメージ像を高精度で結像可能にする電子レンズを含む結像部（MeV 電子ビームレンズ光学系）、
- ・ 微弱な MeV 電子ビーム透過像を高感度で測定する検出部、
- ・ フェムト秒電子線パルス発生と試料励起のためのフェムト秒レーザー

から構成されている。各装置は、企業の市販品ではなく、研究者の経験と知恵・努力を結集して独自に開発を続け、完成させたものである。以下、各装置の特徴と性能について報告する。

① 高精度フェムト秒 RF 電子銃

フォトカソード RF 電子銃技術は最先端の加速器技術である。RF 電子銃の特徴として、第一は、空間電荷効果の低減である。高周波空洞内にフォトカソードが取り付けられ、レーザー励起によって発生した光電子が広がらないうちに空洞内の 100MV/m またはそれ以上の高電場で瞬時に相対論的運動エネルギーまで加速する(図 2(a)に示す)。こうして、空間電荷効果の影響が抑えられ、大強度・高品質の電子ビームの発生が実現できる。第二は、短パルス電子ビームの発生である。RF 電子銃から発生する電子線パルスの時間構造はレーザー光パルスの時間構造を反映するため、短パルスレーザーを利用すれば容易に短パルスの電子ビームを得ることができるという利点もある。現在、パルス幅が 9ps、パルス当たりの電荷量が 1nC の時、



図 1 フェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡実証機の写真

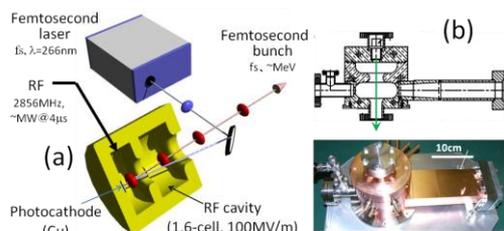


図 2 高精度フェムト秒 RF 電子銃

1.2mm-mrad の低エミッタンス・大強度電子ビームが実現されている。

時間分解電子顕微鏡に適応するフェムト秒短パルス RF 電子銃は、さらに高精度化する必要がある。まず、10nm 以下の空間分解能を得るために、電子銃から発生する電子ビームの規格化エミッタンスは 0.1 mm-mrad に抑える必要がある。次に、エネルギー分散の低減が必要である。試料に依存するが、高空間分解能を得るために、 10^{-4} 又はそれ以下の値が求められている。

我々は、上記で述べた諸電子ビームパラメーターを満たすため、100fs またはそれを切る極短パルス RF 電子銃の設計・開発を行った。図 2(b)に、最新型フェムト秒短パルス RF 電子銃を示す。暗電流、加速 RF によるエミッタンスとエネルギー分散の増大を極限まで低減するために、加速空洞の高性能化を目指して、丸形状の高精度加速空洞を設計・製作した。これにより、最も対称性が良い理想

に近い RF 加速電場が実現できた。また、各空洞の壁面に新型チューナーを取り付け、加速電場分布のバランスがより高精度で得られるようにした。加速空洞とカソードプレートを金ロウ付けする構造を採用し、RF 電子銃からの暗電流を測定限界(1fC 以下)まで低減することができた。表 1 に、無酸素銅のカソードにフェムト秒Ti:Sapphire レーザーの3倍波(266nm、100fs)を照射する時、RF 電子銃から発生する電子ビームパラメーターの目標値を示す。

表 1 RF 電子銃から発生する電子ビームパラメーターの目標値

Electron energy	1~3 MeV
Bunch length	100 fs
Norm. emittance	0.1 mm-mrad
Energy spread	10^{-4}
Electron charge	0.1~10 pC

② MeV 電子ビームレンズ光学系

電子ビーム光学系(図 3 に示す)は、フェムト秒電子ビームの入射および制御を行う入射部と、電子顕微鏡透過イメージ像を高精度で結像可能にする結像部から構成されている。入射部には、電子ビーム輸送中空間電荷効果によるエミッタンスの増大を補正するソレノイド磁気レンズ(SL)、入射電子ビームを精密で制御するコンデンサ磁気レンズ(CL)2台とコンデンサ絞りをを用いた。電子銃から発生したフェムト秒短パルス電子ビームは、SLによりエミッタンスの増大を補正され、コンデンサ絞りによるコリメートされた後、CLによって厳密に制御されて試料に小さい収束角 $\Delta\theta$ で入射する。この収束角 $\Delta\theta$ は、観測されるイメージ像のシャープさを決定する最大要因の一つであり、発生した電子線パルスビームのエミッタンスと CL の特性の両者によって決定される。我々のフォトカソード RF 電子銃を用いた原理実証の実験では、 $\Delta\theta=0.2$ mrad に実現しており、本開発目標である $\Delta\theta<1$ mrad を達成した。

結像部には、対物レンズ、中間レンズと投影レンズの3つの強磁場磁気レンズを用いた。球面収差、色収差と非点収差を最小化するために、磁極やヨークの形状を最適化しており、電子レンズ系として十分な特性が実現されて

いる。図 4 に対物レンズの設計図、特性と磁場分布を示す。対物磁気レンズでは、上極と下極に非対称の構造を採用し、最大起磁力が $44\text{kA}\cdot\text{ターン}$ である。磁極は飽和磁束密度が高いパーメンジュール軟磁性材料を使用しており、最大磁場強度 2.4T が発生可能である。対物レンズの焦点距離は、電子ビームエネルギーが 2MeV の時、 12mm である。中間レンズと投影レンズの最大磁場強度は、それぞれの 1.4 と 2.1T であった。これにより、イメージ像の拡大倍率は $5,000$ 倍以上となり、 10nm 分解能を十分に達成する見込みである。

③ 透過 MeV 電子顕微鏡像検出器

超高速のイメージ測定には、検出器そのものの時間分解能に依存しないが、電子波の高感度検出は極めて重要である。これは、RF 電子銃開発の項で述べたように、相対論的電子ビームに対しても空間電荷効果は、パルス幅、エミッタンスおよびエネルギー分散に対して増大効果をもたらすため、可能な限り少ない電子数での測定が望まれる。そこで、パルスあたり少数の電子数でも測定可能な TI をドープした CsI の柱状結晶化素子と浜松フォトニクス社製の Fiber Optic Plate を採用した。素子から発生した光は、厚さが $5\mu\text{m}$ のポリマー上

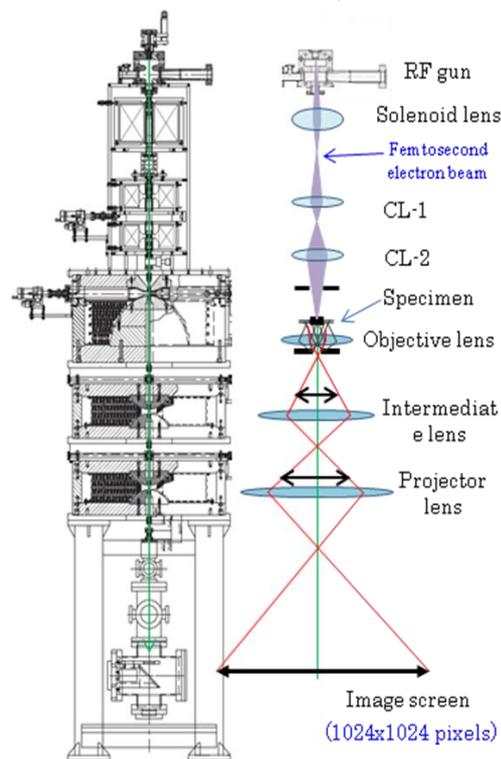


図 3 MeV 電子ビームレンズ系の構成

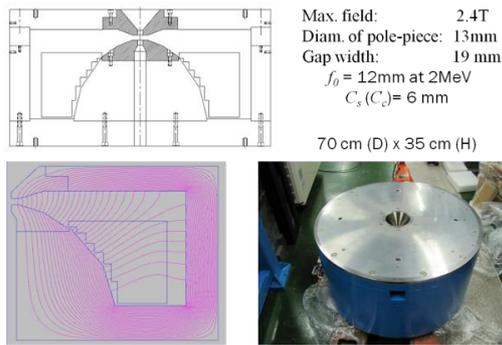


図4 MeV電頭を対応する対物レンズ

でアルミニウム蒸着した45度の反射ミラーにより伝搬され、最後にCCDカメラ(ORCA-R2)を用いて測定される。原理実証では、この検出器を用いて、パルス当たりの電子数 10^6 で単結晶金におけるMeV電子線回折のsingle-shot測定に成功した。

(2) RF電子銃を利用したMeV電子顕微鏡の原理実証

① RF電子銃による高品質フェムト秒電子線パルスの発生

電子ビームの発生には、無酸素銅のカソードを利用し、光源として、フェムト秒Ti:Sapphireレーザーの3倍波(266nm、パルス幅100fs)を用いた。電子ビーム特性の測定は別の加速器で行われた。パルス当たりの電荷量が0.1pCの時、パルス幅が100fs、エミッタンスが0.2mm-mrad、エネルギー分散が 10^{-4} のフェムト秒電子ビームの発生に成功した。エミッタンスについては、目標値より少し高い値であったが、カソードでのレーザースポット径を小さくすることにより、本開発目標である0.1mm-mradを十分に達成する見込みである。以下、この電子ビームを用いた電子線回折と電子顕微鏡の測定結果を報告する。

② MeV電子線回折の測定

まず、RF電子銃から発生したフェムト秒MeV電子線パルスを、ソレノイド磁気レンズとコンデンサレンズを用いて試料に平行化し、電子線回折の測定は投影レンズを用いて行われた。試料には、厚さ15nmの金単結晶薄膜を用いた。図5に10パルス積算とシングルショットで測定した金単結晶のMeV電子線回折像を示す。パルス当たりの電子数は 10^6 個であった。RF電子銃からの暗電流の影響が殆

どなく、10パルスの積算測定では十分明瞭な回折パターンが得られ、シングルショットの測定も可能となった。これは、高精度のRF電子銃と電子レンズ系を使用した成果である。また、ゼロ次回折スポットのシャープさは、試料への電子ビームの収束角が小さく、電子ビームのエミッタンスが小さい証拠となり、小さなスポット幅はプローブ電子ビームが優れた単色性を有することを示している。

③ MeV電子顕微鏡イメージング

次に、対物レンズと投影レンズを用いて、電子顕微鏡の透過像を拡大し、金単結晶薄膜の観察を行った。図6に、試料の場所と拡大倍率を変えた時観察したMeV電子顕微鏡像を示す。これにより、MeV電子線パルスを用いた金薄膜の凸凹やシワの観察に成功した。低倍率の測定でもあるが、RF電子銃はMeV電子顕微鏡への応用が期待できることが初めて実証した。

倍率や分解能の評価には、1000メッシュの銅グリッド標準試料を利用した。イメージング拡大倍率として、対物レンズだけを使用する場合は200倍、投影レンズを合わせて使用する場合は1700倍を達成した。解像度は30nm/pixelであった。これは、本研究で製作したMeV電子ビームレンズ光学系と検出器と共に十分な性能が発揮できたことを示している。今後、電子ビームを高輝度化し、中間レンズを使用することにより、倍率を5,000

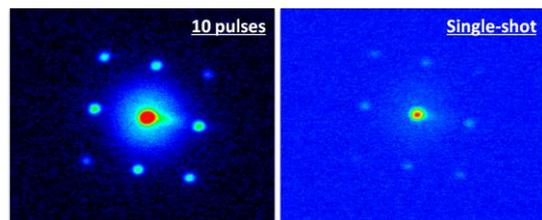


図5 金単結晶のMeV電子線回折像

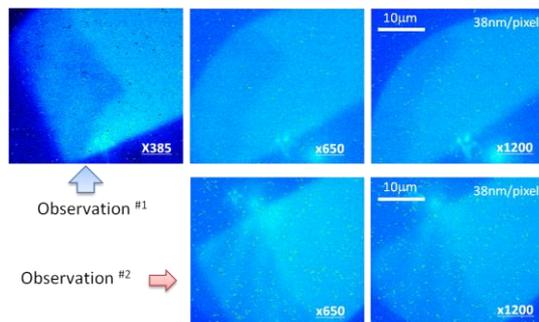


図6 金薄膜のMeV電子顕微鏡の透過像

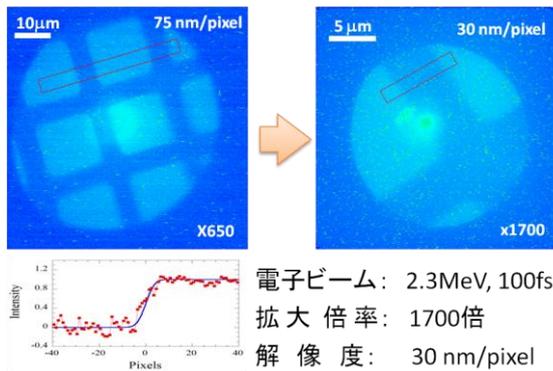


図 7 拡大倍率と解像度

倍に向上し、10nm の空間分解能を達成する見込みである。

上記の成果により、本研究で推進しているフェムト秒時間分解電子顕微鏡は、フェムト秒領域の時間分解能と原子レベルの空間分解能を併せ持つ新しい測定ツールであり、次世代の電子顕微鏡の誕生と言っても言い過ぎではない、世界中の物質構造科学研究者が待望してやまない「夢の装置」である。実現すれば、今後の超高速構造科学研究を質的に格段に深化させることができ、新物質の創製と新機能の開拓への強固な基礎を創出し、環境、エネルギー、医学などの幅広い分野の発展に極めて大きな貢献をもたらす。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① 楊金峰, 菅晃一, 近藤孝文, 室岡義栄, 成瀬延康, 吉田陽一, 谷村克己, 浦川順二, “極短パルス高周波電子銃”, *J. Vacuum Society of Japan*, 55, 42-49(2012). Refereed
- ② 楊金峰, 成瀬延康, 室岡義栄, 菅晃一, 近藤孝文, 谷村克己, 吉田陽一”, フェムト秒時間分解 MeV 電子顕微鏡の開発”, *放射線化学*, 94, 3-12(2012). Refereed
- ③ Y. Murooka, N. Naruse, S. Sakakihara, M. Ishimaru, J. Yang, K. Tanimura, “Transmission electron diffraction by MeV electron pulses”, *Appl. Phys. Lett.* 98, 251903(2011). Refereed
- ④ J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, Y. Yoshida, K. Tanimura, J. Urakawa, “Femtosecond pulse radiolysis and femtosecond electron diffraction”, *Nucl. Instrum. Method. A* 637, S24-S29(2011). Refereed
- ⑤ K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida, “Development of Femtosecond Photocathode RF Gun”, *Nucl. Instrum. Method. A* 659, 44-48(2011). Refereed

[学会発表] (計 49 件、うち招待講演 12 件)

- ① J. Yang, “Ultrafast MeV Electron Diffraction and Microscopy”, 4th Asian Forum for Accelerators and Detectors, Feb. 25-26, 2013, Novosibirsk, Russia (招待講演)
- ② J. Yang, “MeV Electron Diffraction and Microscopy in Osaka University”, 3rd Banff Meeting on Structural Dynamics: Ultrafast Dynamics with X-rays and Electrons, Feb. 18-20, 2013, Banff, Canada (招待講演)
- ③ J. Yang, “Development of Femtosecond time-resolved MeV Electron Microscopy”, Workshop on Ultrafast Electron Sources for Diffraction and Microscopy Applications, Dec. 12-14, 2012, Los Angeles, USA (招待講演)
- ④ J. Yang, “Femtosecond Electron Guns for Ultrafast Electron Diffraction”, International Particle Accelerator Conference, May 20-25, 2012, New Orleans, USA (招待講演)
- ⑤ J. Yang, K. Kan, N. Naruse, Y. Murooka, Y. Yoshida, K. Tanimura, “Femtosecond RF gun based MeV electron diffraction”, 2011 Particle Accelerator Conference, Apr. 1, 2011, New York, USA (招待講演)

[図書] (計 1 件)

小方厚, 菅晃一, 楊金峰, 大阪大学出版会, 「レーザーとプラズマと粒子ビーム」, 2012, 308. ISBN978-4-87259-406-5

[その他]

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bsn/Kib/anAKokai.pdf>

6. 研究組織

(1)研究代表者

楊 金峰 (YANG JINFENG)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号: 90362631

(2)研究分担者

吉田 陽一 (YOSHIDA YOICHI)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号: 50210729

近藤 孝文 (KONDOH TAKAFUMI)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号: 50336765

成瀬 延康 (NRUSE NOBUYASU)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号: 30350408