

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26246026

研究課題名(和文)フェムト秒時間分解電子顕微鏡に関する研究

研究課題名(英文)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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,700,000円

研究成果の概要(和文)：フェムト秒・ピコ秒時間領域での超高速構造変化ダイナミクスや構造相転移現象の観察は、新しい物質の創製・機能の発見に非常に重要である。本研究では、レーザー駆動型高周波電子銃を活用して、世界に先駆けて「相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた超高速電子顕微鏡」を開発し、エネルギーが3MeV、パルス幅が100fsの超短電子線パルスによるポリスチレンや金のナノ微粒子の透過電子顕微鏡像の測定に成功した。また、電子線回折の測定では、単一の相対論的フェムト秒電子線パルスによる観測を実現し、今まで直接的に観測困難であった不可逆な構造ダイナミクスの研究を可能となり、様々な物質科学への新展開に期待される。

研究成果の概要(英文)：Ultrafast observation technique with femtosecond and nanometer temporal-spatial resolutions would be very significant in material science and applications. We have designed and developed a first prototype of ultrafast electron microscopy (UEM) using a femtosecond-pulse and relativistic-energy electron beam. The femtosecond-pulse electron beam with the energy of 3 MeV and the pulse length of 100 fs have been generated using a radio-frequency electron gun. We succeeded to observe TEM images of gold and polystyrene nanoparticles in our UEM using the MeV-energy femtosecond electron pulses. In the ultrafast electron diffraction measurement, the single-shot observation is available. It would be very promising for studying the irreversible structural dynamics and making new discoveries in material science.

研究分野：加速器科学、電子顕微鏡、ビーム応用

キーワード：電子顕微鏡 時間分解電子顕微鏡 高速電子線回折 フェムト秒イメージング ビーム応用

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 「物質がどのような性質を示すか」、「物質・構造体は作成可能か」は、物質相の生成過程や構造相転移過程と密接不可分に結びついている。例えば、強相関物質における光誘起相転移では、アト秒スケールの電子励起がフェムト秒・ピコ秒スケールの原子移動を引き起こし、全く異なる性質（電気伝導性、磁性、誘電性など）を持つ新たな物質相が形成されていく。このような新物質相の創製・機能の発現には、実の時間と実の空間スケールでの電子の励起、格子との相互作用、構造変化の素過程を実験的に観察し理解することは必要不可欠である。

(2) 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ることが可能な強力な装置である。また、汎用の電子顕微鏡に超高速のシャッターカメラを搭載することにより、熱や環境変化によるゆっくりと構造変化する動画を記録できる。しかし、時間分解能はシャッター速度に制限され、速くてもミリ秒切る程度である。(1)に述べたような高速の原子・分子移動現象を測定する為には、時間分解能が6桁以上足りず、すなわち、現段階ではフェムト秒・ピコ秒時間領域での構造変化の直接観察がまだ不可能である。

### 2. 研究の目的

そこで、我々は、長年に開発しつづけた先端加速器技術であるレーザー駆動型高周波(RF)電子銃とこれを用いた低エミッタンスのフェムト秒電子線パルス発生の実験を活かして、フェムト秒時間分解電子顕微鏡の研究開発を試みた。研究の目的として、

(1) 世界に先駆けて「相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた超高速電子顕微鏡」の実証機を製作し、原理実証を行った。

(2) 時間分解測定法を通して、構造ダイナミクスの解析法を確立し、物質科学への新展開を推進した。

### 3. 研究の方法

フェムト秒時間分解能を有する超高速電子顕微鏡を実現するために、以下に示すような研究方法と計画を考案し、研究開発を有機的かつ効率的に行った。

(1) まず、RF 加速空洞の最適化により高精度の RF 電子銃を製作した。次に、電子ビームの特性とカソード材質、電場強度、レーザーの形状及びサイズの依存性を明らかにし、短パルス・単色性・低エミッタンスを兼ね備えた新型電子源を開発した。

(2) 高精度の電子レンズを製作し、今までの科研費基盤研究(A)「フェムト秒時間分解電子顕微鏡の基礎研究」で開発した実証機を改良し、世界に先駆けて「相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた超高速電子顕微鏡」を製作した。また、今までの相対論的フェムト秒電子線パルスによる電子線回折図形の測定経験を活用し、TI をドープした CsI の柱

状結晶化素子、光ファイバプレートと高感度 CCD カメラから構成された電子エネルギーが 3MeV 以上の透過電子顕微鏡像(TEM 像)を記録する検出器を開発した。

(3) 高品質フェムト秒電子線パルスを発生し、超高速電子顕微鏡の原理実証を行った。フェムト秒電子線パルスによる TEM 像の観察技術と構造ダイナミクスの測定技術を確立すると共に、不可逆な構造変化ダイナミクスの研究を推進する為に単一フェムト秒電子線パルスによる観測技術(シングルショット観察)を開発した。

### 4. 研究成果

(1) 世界最高性能のレーザー駆動型 RF 電子銃の開発に成功した。まず、RF 電子銃に高次の RF 電場が発生しにくい楕円形状の加速空洞を考案した。次に、全ての形状を理論的に最適化し、空洞の表面に単結晶ダイヤモンドにより nm オーダーの精度で超精密加工を実現した。これにより、RF 電場による電子の横方向運動量の増大を極力に抑え、電子ビームのエミッタンスとエネルギー分散(エネルギー幅)の低減に成功した。また、カソードにフェムト秒の時間応答性を有する無酸素銅を採用し、発生した電子ビームのエミッタンスとレーザーの形状、コンデンサ絞りサイズの依存性を実験的に解明した。図1に新型 RF 電子銃の断面図と立体図、図2に電子ビームのエミッタンスとコンデンサ絞りサイズの依存性を示す。実証実験では、製作したコンデンサレンズと直径 0.5mm の

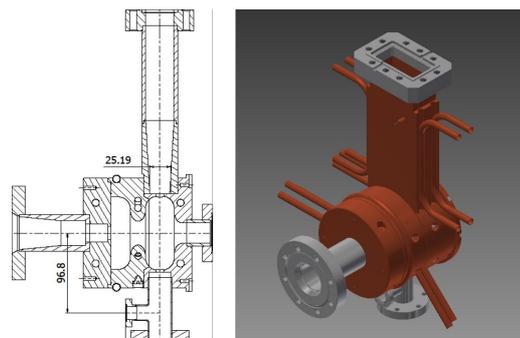


図1 新型 RF 電子銃の断面図と立体図

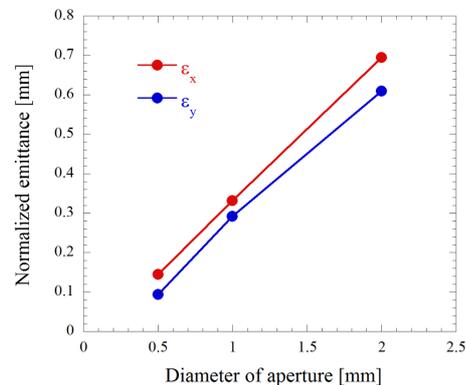


図2 RF 電子銃から発生した電子ビームのエミッタンスとコンデンサ絞りの依存性

コンデンサ絞りを利用して目標の0.1mm-mradの極低エミッタンスフェムト秒電子線パルスの発生に成功した。

今までの常伝導 RF 電子銃の研究では、RF 発熱により最高運転繰返しが120Hzまでに制限され、高繰返しの電子ビームの発生はまだ実現されていない。本研究で製作した新型 RF 電子銃では、熱を除去し易い RF 加速空洞形状を設計し、冷却システムの改良と冷却機能の増強を行うことにより熱を効率的に除去する事ができた。これにより、最高1kHzの高繰返しで運転可能な常伝導 RF 電子銃の製作を実現した。

以上に得られた電子線パルスのエミッタンス及び運転の繰返しは、世界最高の性能であり、この成果は、RF 電子銃を用いた超高速電子顕微鏡の実用化に大きな一歩前進した。また、電子顕微鏡分野のみならず、X線自由電子レーザーなどの先端加速器の開発とビーム利用にも大きく貢献することになる。

(2) 世界に先駆けて「相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた超高速電子顕微鏡」を製作した。図3に、製作した超高速電子顕微鏡の写真を示す。この電子顕微鏡は、今までの科研費基盤研究(A)「フェムト秒時間分解電子顕微鏡の基礎研究」で開発した実証機を改良し、完成した装置である。装置として、上にRF電子銃、コンデンサレンズ2台、試料ホルダーと挿入ステージ、対物レンズ、中間レンズ、投影レンズ、下にTEM像を記録するシンチレータとCCDカメラから構成される。高さが3m、直径は0.7mである。RF電子銃から電子レンズ、試料ホルダー、検出システムまで全ての装置は、研究者の経験と



図3 相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた超高速電子顕微鏡実証機の写真

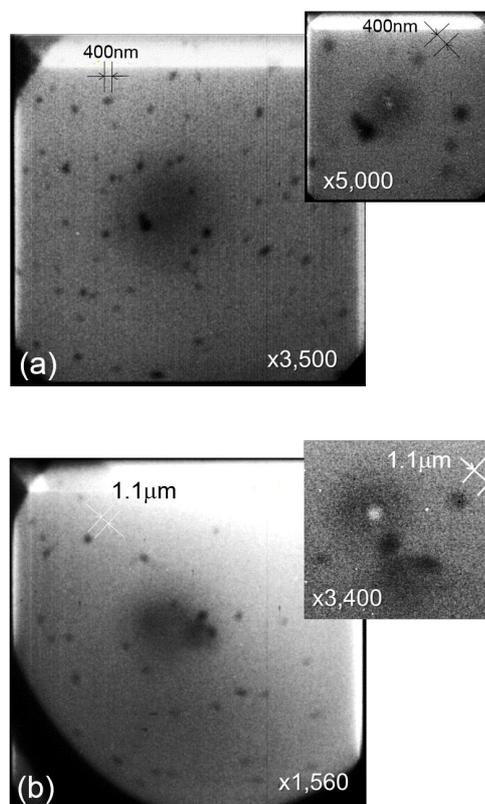


図4 (a)直径400nmの金ナノ粒子と(b)直径1.1µmのポリスチレン微粒子のTEM像の観測結果。電子線パルス: 3.1MeV, 100fs,  $10^7 e^-/s/pulse$ , 2000 pulses.

知恵・努力を結集して独自に設計・製作したものである。特に、電子レンズと検出システムは、エネルギーが3MeVまでのフェムト秒電子線パルスに適用したものである。以下に改良した項目と達成した性能を述べる。

まず、エネルギーが3MeVの電子線パルスを精密に制御するために、新たに高精度コンデンサレンズとコンデンサ絞りを開発した。これにより、電子銃から発生した電子ビームを精密的にコリメートすることができ、エミッタンスの低減にも可能となった。また、ビーム輝度が一桁に上げられ、TEM像のコントラストの向上にも繋がった。

次に、電子線パルスを用いたTEM像の観察には、電子の高感度検出は極めて重要である。特に、不可逆過程への測定を実現するためには、少ない電子数の条件でのシングルショットの測定が望まれる。また、本研究で使用された電子線パルスのエネルギーが高い為、直接的にCCDカメラによる検出が難しい問題点もある。そこで、今までの研究実績と経験を活用し、TiをドーブしたCsIの柱状結晶化素子と光ファイバプレートから構成されたシンチレータを開発した。このシンチレータは、 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ の有効検出面積を持ち、各発光領域の空間分解能として50ミクロンを有する。シンチレータに電子照射による発する光を、高感度EMCCDカメラにより検出し、電子回折図形やTEM像を記録する。電子線回折の実験では、この検出器を用いて工

エネルギーが 3MeV、電子数が  $10^5$  個のパルスを利用した金やシリコン等の単結晶物質における電子回折のシングルショット測定に成功し、極めて鮮明な MeV 電子線回折パターンが観測できた。

(3) 世界初めて相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた金属ナノ粒子、金属酸化物の微結晶とポリスチレン微粒子の MeV 透過電子顕微鏡像の観測に成功し、RF 電子銃を用いた超高速電子顕微鏡の原理実証に成功した。図 4 に、直径 400nm と  $1.1\mu\text{m}$  の金ナノ粒子とポリスチレン微粒子の TEM 像の観測結果を示す。電子線パルスのエネルギーが 3.1MeV、パルス幅が 100fs、パルス当たりの電子数は約  $10^7$  個であった。図 4 に示した 2 つの TEM 像は、2000 個パルスの積算モードで観察した明視野像である。金ナノ粒子の観察時、最大拡大倍率は 5,000 倍であり、カメラの解像度は 19nm/pixel であった。この実験結果から、まず、本研究で独自に設計・製作した相対論的フェムト秒電子線パルスを適用した電子レンズ、検出システムが確信的に動作し、開発に成功したことを示している。次に、TEM 像の観測結果は、金属ナノ粒子や金属酸化物のみにならず、ポリスチレン微粒子のような軽い元素から構成された物質・材料の構造観測が可能であることを示している。この成果は、重要な生命機能を担うタンパク質や生体超分子複合体の構造解析にも実現が可能であることを示唆している。

図 5 に、1 パルス(シングルショット観測)と 10、100、1000 パルス積算で観測した金ナノ粒子の TEM 像を示す。電子ビームのパラメーターは図 4 の実験と同じである。倍率は約 500 倍であった。この倍率では、100 パルスの積算観測で十分明瞭な TEM 像が得られることがわかった。シングルショット観測

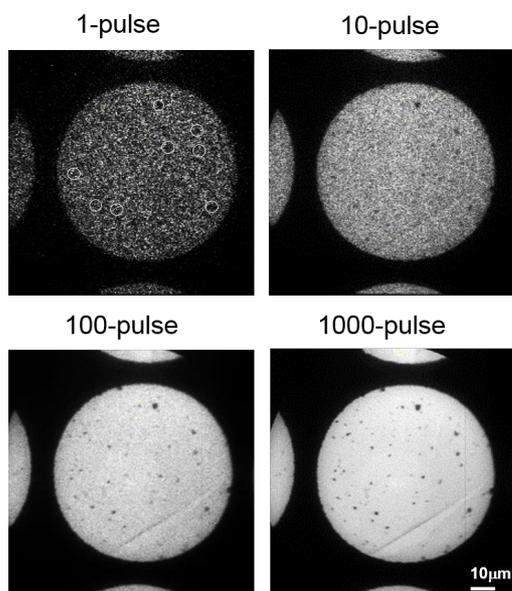


図 5 1 パルスと 10、100、1000 パルス積算で観測した金ナノ粒子の TEM 像

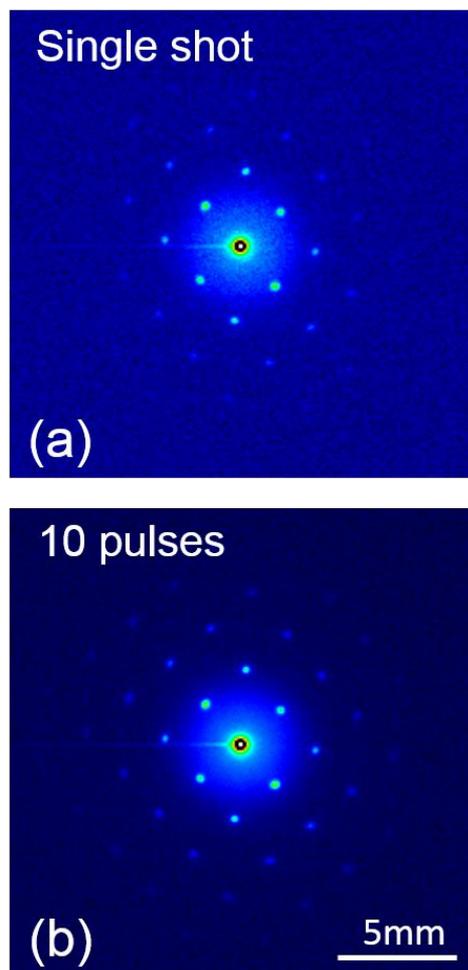


図 6 1 パルスと 10 パルス積算で観測した単結晶金の電子回折図形。電子線パルス: 3.1MeV, 100fs,  $10^7 e^-/s/pulse$ 。

ではまだ十分明確な TEM 像が得られなかったが、10 パルスの積算では大きい金粒子を観ることができた。これは、今後電子線パルスの輝度を 10~100 倍に上げれば、本研究で開発した「相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた超高速電子顕微鏡」ではシングルショット測定で TEM 像が得られることを示している。また、この倍率では  $1\mu\text{m}$  の分解能を有しており、神経細胞などの大きな生体分子の構造解析と構造ダイナミクス研究に応用できると考える。

一方、フェムト秒電子線パルスによる電子線回折の測定モードでは、単一パルスの測定に十分明瞭な回折図形を得ることに成功した。図 6 に、1 パルスと 10 パルス積算で得た単結晶金の電子回折図形を示す。電子ビームのパラメーターは図 4 の実験と同じである。まず、得られた回折パターンの明瞭さにより、本研究で開発した RF 電子銃から発生した電子ビームは優れた単色性と低エミッタンスを示している。次に、シングルショット電子線回折測定が可能である事は、今まで直接的に観測不可能であった不可逆な構造変化ダイナミクスの研究を、現実の課題へと転化される大きな成果になっている。我々は、この

シングルショット電子線回折観測の技術を活用して、フェムト秒電子線パルスを用いた時間分解電子回折による構造ダイナミクスの解析法を確立し、谷村教授らグループと共同研究により不可逆な現象である単結晶金の光誘起による熔融相転移ダイナミクスの観測に成功した。実験の詳細については、論文4に参考して頂きたい。

本研究で開発した「相対論的フェムト秒電子線パルスを用いた超高速電子顕微鏡」においては、勿論、今後にエミッタンスとエネルギー分散の低減、パルスあたり電子数の増強などの課題が残されているが、実証実験結果より、中間レンズや投影レンズを増強し、拡大倍率を向上すれば、現在の超高速電子顕微鏡の分野において世界最高記録である10nmの空間分解能を達成できる見込みである。時間分解能については、フェムト秒電子線パルスを用いた時間分解電子回折の測定実験では目標の100fsを達成できた。これのみならず、本実証機は、非平衡状態の相転移、絶縁体-金属-超伝導物質相転移、電荷やエネルギー移動を示す金属ナノ粒子、金属酸化物や有機電荷移動錯体結晶、または神経細胞などの大きな生体分子の構造解析と構造ダイナミクス研究に十分に応用できると考える。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 16 件)

H. Yoshida, Y. Tomita, K. Soma, S. Takeda, Electron beam induced etching of carbon nanotubes enhanced by secondary electrons in oxygen, 査読有, Nanotechnology, 28, 195301 (5pages) (2017).

<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6a4c>

J. Yang, Y. Yoshida, H. Shibata, Femtosecond Time-Resolved Electron Microscopy, 査読有, Electronics and Communications in Japan, Vol. 98, No.11, 50-57 (2015).

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ecj.11763/abstract>

楊金峰, 相対論的フェムト秒電子線パルスによる超高速電子顕微鏡の研究, 査読有, 顕微鏡, Vol. 60, No. 3, 156-159(2015).

[http://microscopy.or.jp/jsm/wp-content/uploads/publication/kenbikyo/50\\_3/pdf/50-3-156.pdf](http://microscopy.or.jp/jsm/wp-content/uploads/publication/kenbikyo/50_3/pdf/50-3-156.pdf)

成瀬延康, Y. Giret, 楊金峰, 谷村克己, 相対論的超短電子パルスによる超高速固体構造動力学的研究, レーザー学会誌, 査読有, Vol. 43, No. 3, 144-148(2015).

[http://www.lsj.or.jp/laser/43/43\\_3.pdf](http://www.lsj.or.jp/laser/43/43_3.pdf)

楊金峰, 吉田 陽一, 柴田 裕実, フェムト秒時間分解電子顕微鏡の研究, 電気学会論文誌 C, 査読有, Vol. 134, 515-520(2014).

<http://doi.org/10.1541/ieejieiss.134.515>

I. Nozawa, K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, M. Gohdo, K. Norizawa, H. Kobayashi, H. Shibata, S. Gonda, Y. Yoshida,

Measurement of <20 fs bunch length using coherent transition radiation, Phys. Rev. ST Accel. Beams, 査読有, 17, 072803 (9 pages) (2014).

DOI: 10.1103/PhysRevSTAB.17.072803

H. Yoshida, H. Omote, S. Takeda, Oxidation and reduction processes of platinum nanoparticles observed at the atomic scale by environmental transmission electron microscopy, Nanoscale, 査読有, 6, 13113-13118 (2014).

DOI: 10.1039/C4NR04352A

〔学会発表〕(計 96 件)

J. Yang, Ultrafast electron microscopy using femtosecond relativistic-energy electron beam (招待講演), 7<sup>th</sup> International Particle Accelerator Conference 2016, May. 9-13, 2016, Busan, Korea.

J. Yang, Ultrafast electron microscopy using a relativistic-energy femtosecond electron beam (招待講演), OPIC & PHOTONICS International Congress 2016 & International Conference on High Energy Density Science 2016 (HEDS2016), May. 17-20, 2016, Yokohama, Japan.

J. Yang, RF gun based Ultrafast Electron Microscopy (招待講演), 6<sup>th</sup> Asian Forum for Accelerators and Detectors (AFAD2015), Jan. 26-27, 2015, Taiwan.

J. Yang, Ultrafast Electron Microscopy and diffraction for Radiation Chemistry(招待講演), 15th International Congress of Radiation Research (ICRR 2015), Kyoto, Japan, May 25-29, 2015.

楊金峰, 相対論的パルス電子を用いた超高速電子回折装置の開発(招待講演), 日本物理学会「2015年秋の大会」, 9月16-19日, 2015, 関西大学.

J. Yang, Accelerator based femtosecond time-resolved electron microscopy(招待講演), OPIC & PHOTONICS International Congress 2014(OPIC2014), Apr. 22-24, 2014, Yokohama, Japan.

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bsn/yoshila\\_b.htm](http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bsn/yoshila_b.htm)

## 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 秀人 (YOSHIDA Hideto)

大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号: 00452425