

電子顕微鏡の多様なデータとインフォマティクスによる解析への期待

三石和貴

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

原子構造物性分野 実働環境計測技術開発グループ

電子顕微鏡 (TEM) は原子分解能での画像観察のみならず、回折パターンやスペクトルなど、多様なデータを取得することが可能である。特に近年、検出器の感度の向上と、PC の発達による自動処理技術の発展によって、大量のデータを短時間に取得することが日常的に行われている。一方で解析については、最近、電子線エネルギー損失分光 (EELS) や、特性 X 線分光 (EDS) のスペクトルにおいてはインフォマティクスが用いられ始めているものの¹⁾、まだまだ特徴的なパターンを研究者が経験によって目で判別し、その周辺を切り出して解析を行っているのが一般的であり、大量のデータから僅かな違いを抽出することは行われていない。

特に電子顕微鏡は電子線をオンゲストロームレベルまで収束することにより極微小領域からの回折パターンを取得することが可能であり、かつ収束した電子線を走査することで試料上の異なるエリアからの回折パターンをマップとして取得することが可能である。収束した電子線から得られる回折パターンは、収束電子線回折図形 (CBED) とよばれ、

試料の方位や厚さの情報を含んでいるが、電子線は材料との相互作用が強く、多重散乱の効果が顕著であるためその解釈は容易ではない。図は半導体材料中の欠陥周辺から得られた CBED マップの様子である。欠陥の周辺でも回折点の位置自体に変化はなく、基本的な構造は同じであるが、CBED ディスク中のパターンは異なっており、欠陥の構造を反映していると考えられるが、その解釈は現状では難しい。講演ではこれらのパターンの成り立ちと、解釈する際の困難について、我々の取り組みを交えつつ紹介する。

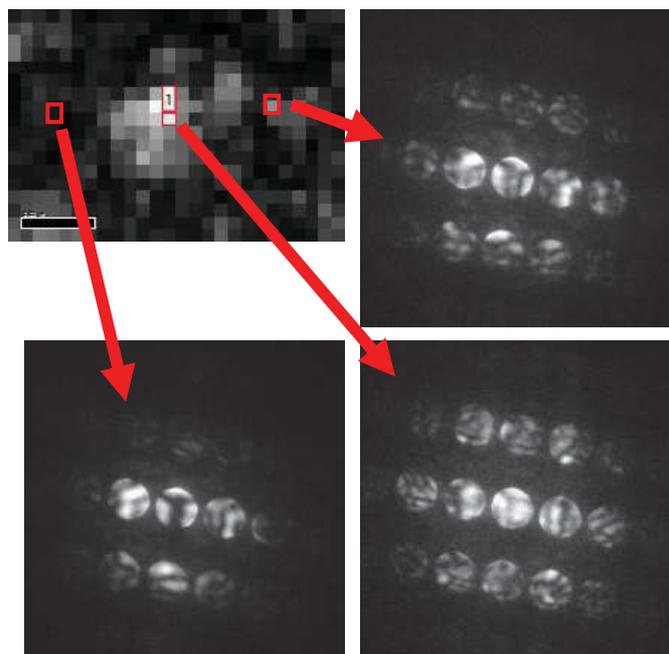


Fig. 半導体材料の欠陥周辺から収束電子線によってマップとして取得された回折図形 (CBED) とその場所による違い.

[1] M. Shiga, et. al., Ultramicroscopy 170 (2016) 43-59.

電子顕微鏡の多様なデータと インフォマティクスによる解析への期待

三石和貴
物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点
実働環境計測技術開発グループ

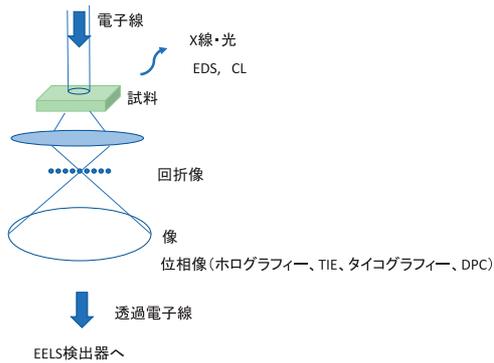
共同研究者

NIMS 電子顕微鏡ステーション
上杉 文彦氏

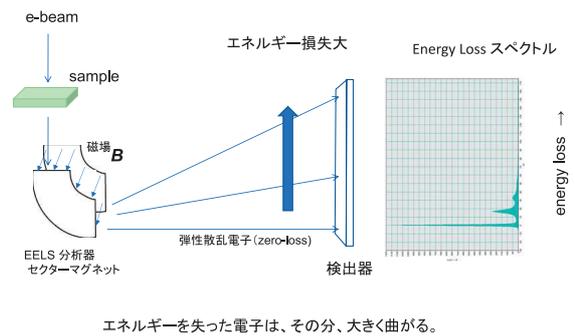
NIMS 先端材料解析研究拠点 電子顕微鏡グループ
木本浩司氏、越谷翔悟氏

NIMS 情報統合型物質・材料研究拠点
石井 真史氏

電子線によって得られる多様なデータ

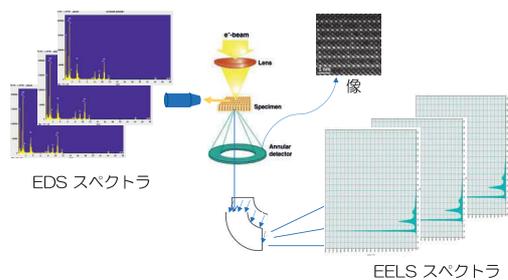


電子線エネルギー損失分光法 Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)



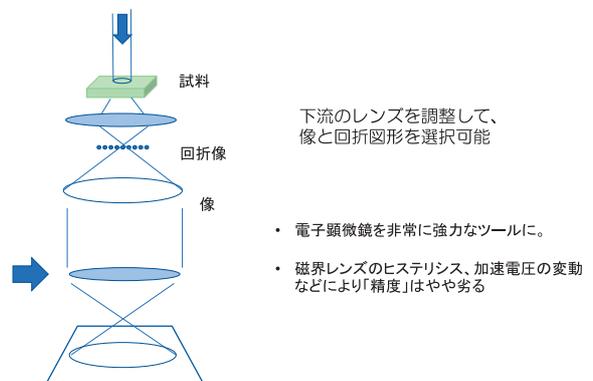
STEM-EELS & STEM-EDS

STEMの各電子線プローブ位置からEELSまたはEDSを取得

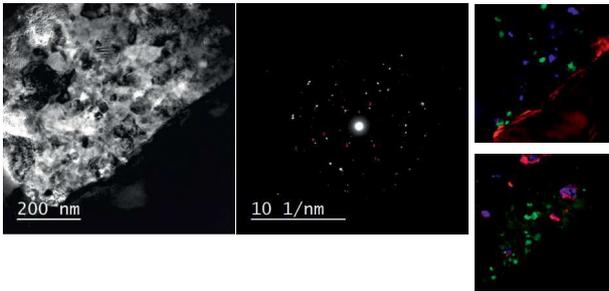


- データの量が大幅に増えつつある。
- 手作業から自動的に処理する手法への転換が必須に。

回折図形

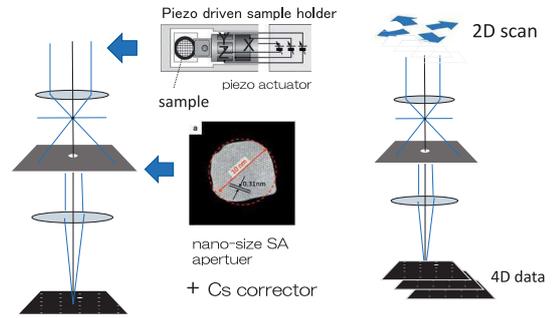


実際の材料: ある電池材料の例



- 伝導パスの有無
- 結晶の接合の方位関係に規則性はあるのか?
- 異相はあるか?

ナノサイズSA絞りとステージスキャンによる回折図形マッピング

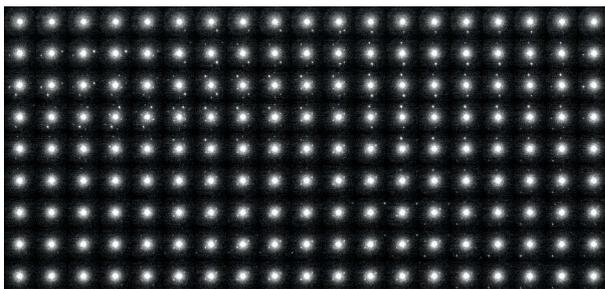


J. Yamasaki, et al., *J Electron Microsc* 54 (2005) 123-126.

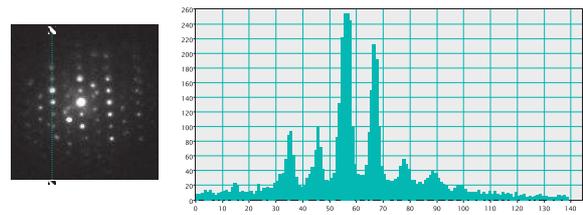
M. Takeguchi et al, *J. Electron Microsc.* 57 (2008) 123.

F. Uesugi, *Ultramicroscopy* 135(2013)80-83

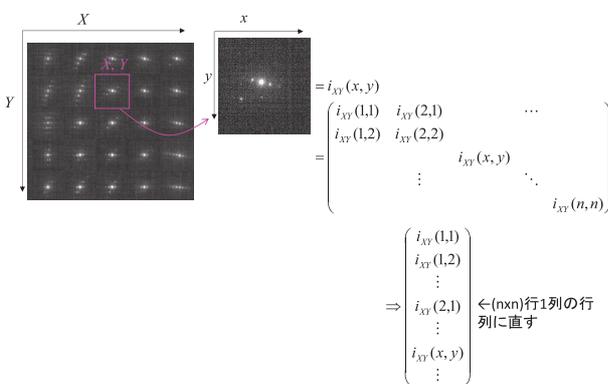
取得したDiffraction pattern mapの例



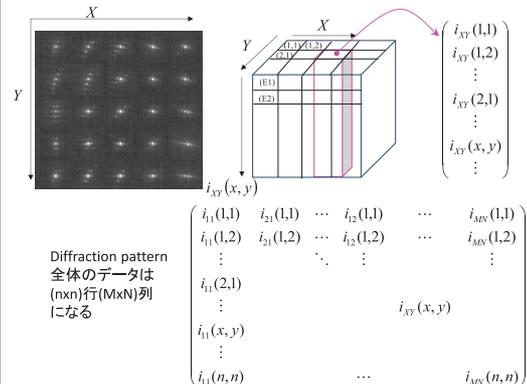
回折図形の変数解析での取り扱い



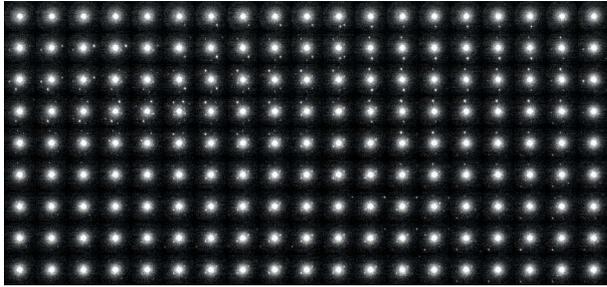
回折図形の変数解析での取り扱い



回折図形の変数解析での取り扱い

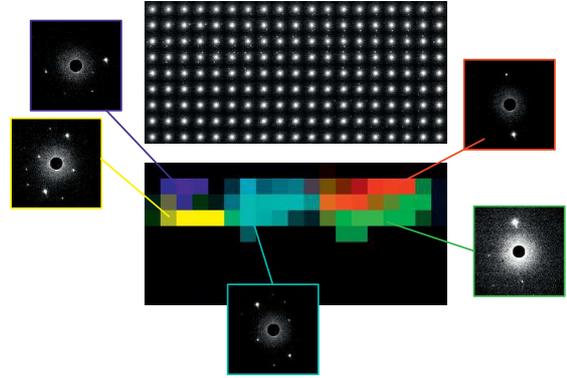


取得したDiffraction pattern map



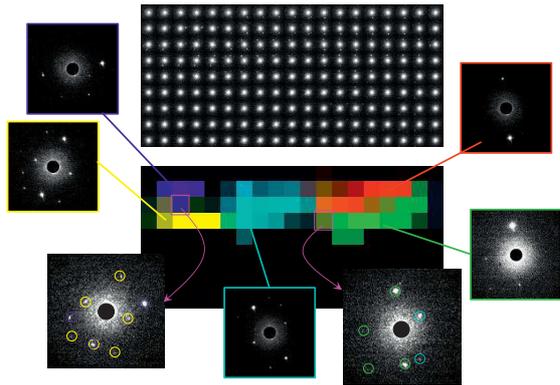
処理結果

Self-modeling curve resolution (SMCR • Modified Alternating least squares (MALS) algorithm
Ji-Hong Wang, Philip K. Hopke, Thomas M. Hancewicz



処理結果

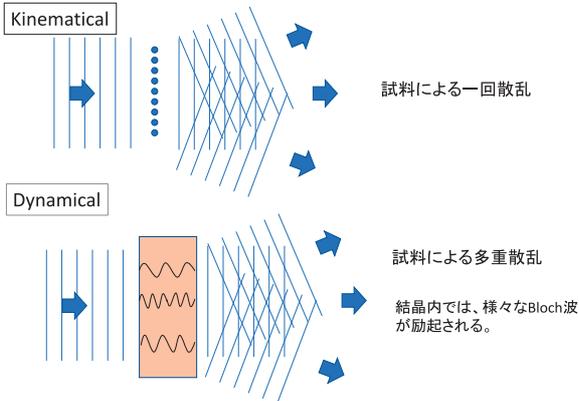
Self-modeling curve resolution (SMCR • Modified Alternating least squares (MALS) algorithm
Ji-Hong Wang, Philip K. Hopke, Thomas M. Hancewicz



多重散乱による回折図形の複雑化

- 結晶の重なりによる2重回折の効果
- 試料が厚い事による禁制反射の出現
- 多波力学効果による強度の出現
- レンズの収差、結晶の不完全性、etc...

KinematicalとDynamical



Dynamical な回折強度の計算方法 (Bethe法)

結晶内で存在可能な波 (Bloch波) を求め、
入射電子との境界条件からそれぞれのBloch波の励起
具合を決める。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

バンド計算との類似性。

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_i \alpha_i \sum_{\mathbf{g}} \phi_{\mathbf{g}}^i \exp \{i(\mathbf{k}^i + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}\}$$

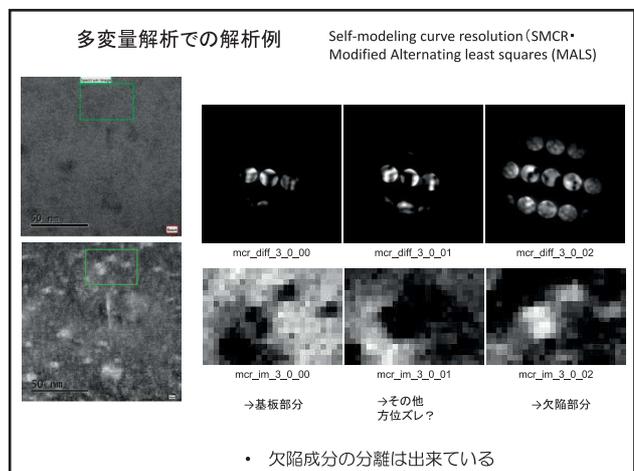
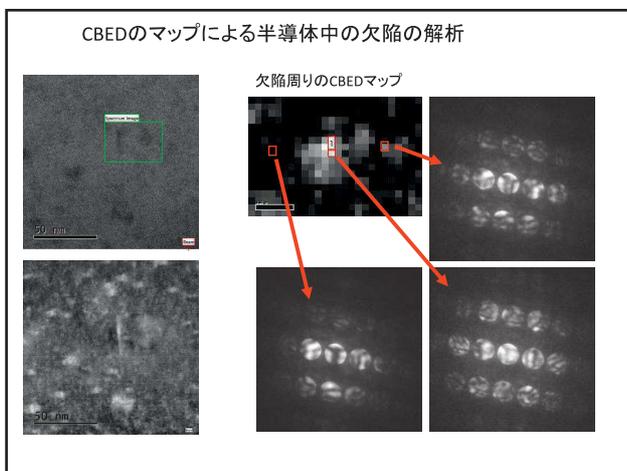
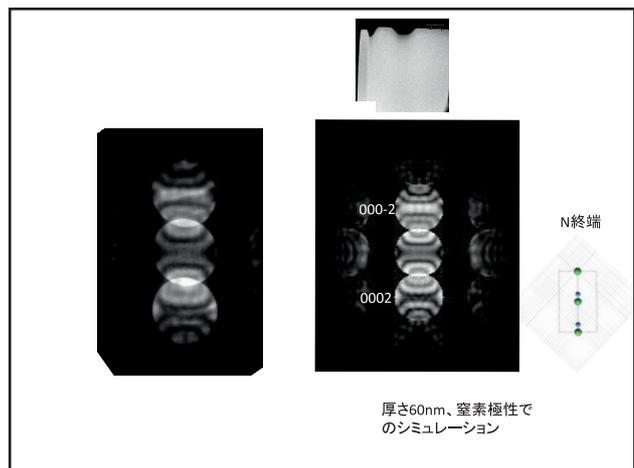
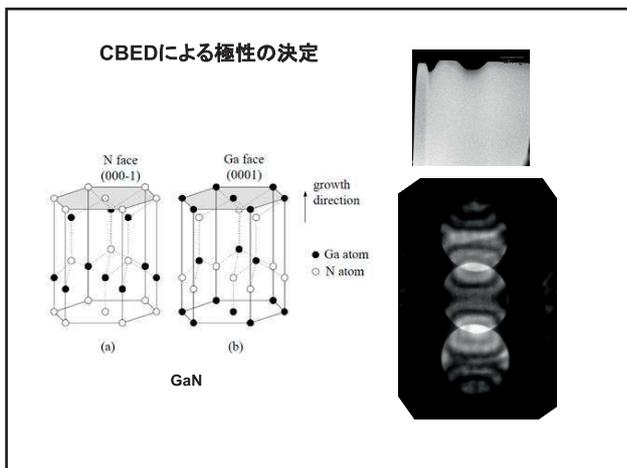
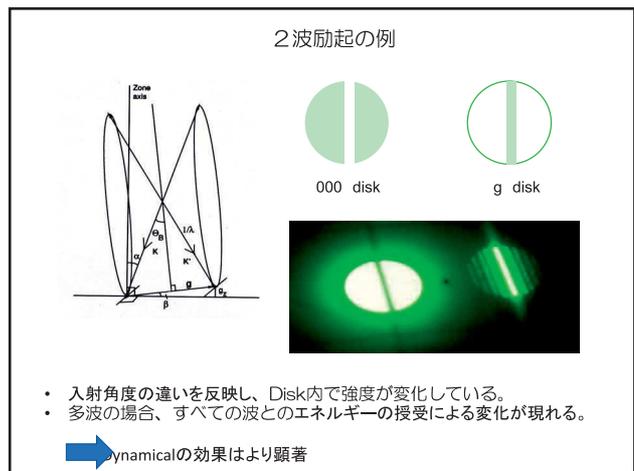
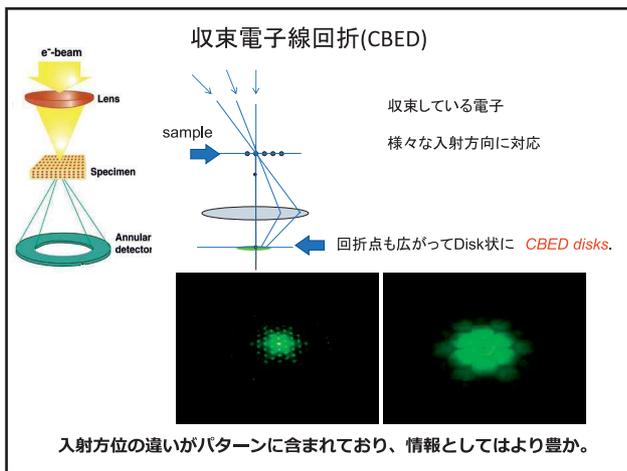
Eか、kか？

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 \phi_{\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{h}} V_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} \phi_{\mathbf{h}} = E\phi_{\mathbf{g}}$$

$$\begin{pmatrix} (\mathbf{k} + \mathbf{g}_0)^2 + V_0 & V_{\mathbf{g}_0 - \mathbf{g}_1} & \dots & V_{\mathbf{g}_0 - \mathbf{g}_N} \\ \vdots & (\mathbf{k} + \mathbf{g}_1)^2 + V_0 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & (\mathbf{k} + \mathbf{g}_N)^2 + V_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{\mathbf{g}_0} \\ \phi_{\mathbf{g}_1} \\ \vdots \\ \phi_{\mathbf{g}_N} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_{\mathbf{g}_0} \\ \phi_{\mathbf{g}_1} \\ \vdots \\ \phi_{\mathbf{g}_N} \end{pmatrix}$$

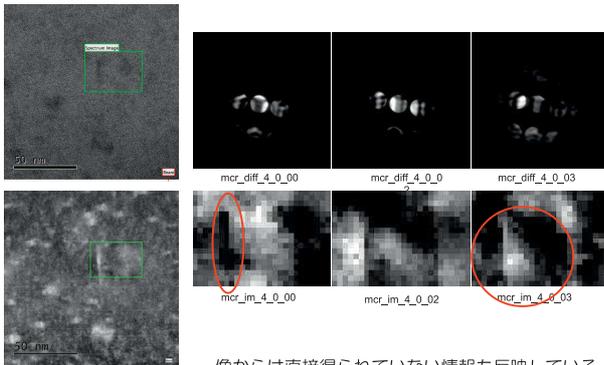
→ 行列の固有値問題

- 回折強度が、構造因子に比例しない。
- 入射条件や、試料厚さに強く依存し複雑に変化する。



多変量解析での解析例

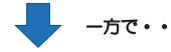
Self-modeling curve resolution (SMCR・
Modified Alternating least squares (MALS))



像からは直接得られていない情報も反映している。

CBEDのマップをSMCR・MALSで処理することで、

- ・ 欠陥成分の分離は可能
- ・ 像からは直接得られていない情報も反映している。



- ・ 試料厚さや、試料の傾きなどによるパターン変化をどのように切り分けるか。
- ・ 多くの欠陥が入った場合に、区別が可能か？
- ・ 抽出されたCBED/パターンは、Simulationと直接比較して良いものか？
- ・ パターンから構造の逆問題に、何かヒントがあるか？

通常のDiffraction Mapping での問題点

- ・ 結晶の重なりによる2重回折の効果
- ・ 試料が厚い事による禁制反射の出現
- ・ レンズの収差、結晶の不完全性、etc...