

TEM を用いた結晶方位マッピングの 原理と応用

鈴木 清 一*

1. はじめに

1990年代初めに SEM/EBSD 法(以下 EBSD 法)が確立し、1990年代中頃に結晶方位マップの取得が可能な装置が市販されるようになると、材料の組織観察法は一変した。EBSD 法では空間分解能にも優れ、結晶方位の測定も 0.3° 程度の精度で行うことは十分に可能である。この EBSD 法の使用により、50~100 nm 程度またはそれ以上の大きさの組織であれば、全面的結晶方位マップの作成も可能となった。しかしナノマテリアルと言われる微細な結晶粒を持つ材料組織の観察では限界も見えてきている。この限界を克服するため、TEM においても同様に結晶方位に基づいたマップを得たいという要望は強く、それを可能にする装置の開発が望まれていた。2000年には TexSEM Laboratories 社(現 Ametek/EDAX 社)の David Dingley らにより ACT (Automated Crystallographic indexing in TEM)法⁽¹⁾を用いた装置が販売されている。この方法では、蛍光スクリーン全体に広げた照射電子線を連続的に傾斜し、光軸上に設置した小さな OL 絞りを通過した電子線により形成される暗視野像を、照射電子線の傾斜角に対応させ記録する。その暗視野像の同じピクセルの輝度変化を照射電子線の傾斜角に対応させプロットすると、そのピクセルに対応する位置の回折パターンが再構築される。この回折パターンを指数付けし結晶方位マップを求めようとしたものであった。しかし、再構築した回折パターンでは十分なスポットが得られず、特に複数の回折パターンが重なった状態では正確な結晶方位を求めるのが困難な場合が多く、あまり満足のいく結果は得られなかった。2006年に S. Nicolopoulos および E. Rauch らは PED (Precession Electron Diffraction)法⁽²⁾⁽³⁾とテンプレートマッチング

法⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾による回折パターンの指数付けを組み合わせ、TEM を用いて結晶方位マップを得る手法を紹介した。この手法ではプリセッションをかけながら 2 nm 程度に絞った電子線を試料上で走査させ、回折パターンを連続的に記録し、指数付け・結晶方位の算出を行っている。彼らはこの手法を ASTAR 法と称している。FE(Field Emission)型の TEM では NBD(Nano Beam Diffraction)法で知られるように、1-2 nm 程度のビーム径の照射電子線でも指数付けには十分な回折パターンを得ることができる。さらにテンプレートマッチング法による指数付けでは、複数の結晶方位の回折パターンが重なった場合でも、指数付けおよび結晶方位の算出が可能であった。これにより TEM を用いた実用的な結晶方位マップの取得が初めて可能になった。これらの技法に関してはすでに優れた論文が多数発表されている。本解説では、最初に ASTAR 法と EBSD 法との違いを説明する。次に ASTAR 法による結晶方位マップの作成の基本となる PED 法および回折パターンの指数付け方法であるテンプレートマッチング法について説明する。最後にすでに発表されている論文を参照しながら、この手法を用いて得られたデータを紹介するとともに、その特徴や限界等についても議論する。

2. EBSD 法の特徴と結晶方位マップ

まず初めに EBSD 法⁽⁷⁾の長所と課題についてまとめてみたい。図 1 には市販のアルミニウムフォイルを測定した例を示す。(a)は 1×2 mm と比較的広い領域を 2 μm ステップで、そして(b)は白枠で示した 10×20 μm の領域を 20 nm ステップで測定した逆極点図結晶方位マップ(IPF マップ)である。EBSD 法では、広い領域の測定でマイクロ組織の全体像を把握できる一方、100 nm 以下の結晶粒も測定できるとい

* 株式会社 TSL ソリューションズ; 代表取締役(〒252-0131 相模原市緑区西橋本 5-4-30)
Introduction of the Crystal Orientation Mapping Technology Using TEM; Seiichi Suzuki(TSL Solutions KK, Sagami-hara, Kanagawa)
Keywords: orientation map, EBSD(electron backscatter diffraction), PED(precession electron diffraction), diffraction pattern, template matching, phase discrimination, pattern deconvolution
2021年9月13日受理[doi:10.2320/materia.61.27]

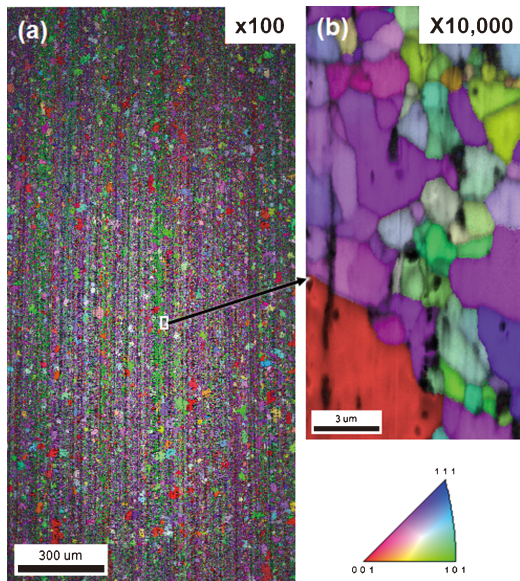


図1 EBSD法で測定したアルミニウムフォイルのIPFマップ。(a)100倍で測定した広域のIPFマップ、(b)は(a)の白枠の部分を10,000倍で測定した局所領域のIPFマップ。

うダイナミックレンジの広さが大きな長所の一つである。しかし鉄のパーライト組織を観察するとセメンタイト相は全く検出ができない。これはEBSD法の空間分解能の限界を示すもので、EBSDパターンを形成するための光源の大きさからきている。EBSD法に使用されるFE-SEMの照射電子線プローブ(以下プローブと記す)径は10 nmφ前後であるが、これがそのまま光源になるわけではない。EBSD法の場合は照射電子線が試料の原子で散乱され全方向に広がる散乱電子線がEBSDパターンの光源となる。つまり光源は試料中にあると考える。この散乱電子線の広がり、試料が70°程度に大きく傾いているので縦横で大きく異なるが、Ni合金試料を用い15 kVの加速電圧で測定した場合、横方向で50-60 nmにもなっている⁽⁸⁾。実際には強度分布を考慮すると実効的にはこの値の半分程度かとも考えられるが、いずれにしてもそれほど小さい値ではない。これがEBSD法における空間分解能の限界を決める最大の要因となっている。このEBSD法の空間分解能を改善する手法の一つとして2012年にR. R. Kellerらにより透過EBSD法[TKD(Transmission Kikuchi Diffraction)法]⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾が紹介された。これはTEM用の薄膜試料を用い、試料を透過した電子線で形成されるEBSDパターンを用いることで空間分解能を改善しようとするものである。試料が薄膜であるため試料中の電子線の広がり抑制され、TKD法の使用により空間分解能は大きく改善された。(図9参照)しかしこの場合でもEBSDパターンの発生原理は同じである。EBSDパターンの形成には、試料中で散乱された電子線がそれなりの強度を持つ必要がある。つまりある程度の体積が必要となる。このためあまり試料を薄くするとEBSDパターンそのものが得られなくなる。これはTEM観察において試料が厚いときにのみ菊池

パターンが得られるのと同じ現象である。TKD法では通常は100 nm前後の厚さの試料を使用する機会が多い。このような理由によりTKD法では一般的には30 nm程度の結晶粒が検出限界となる。一方EBSDパターンは、結晶格子を影絵のように投影した実格子のパターンで、方位変化には非常に敏感である。検出器の解像度やバンドの検出法にもよるが、0.01°程度の検出も可能である。通常のEBSD法で用いられているHough変換を使用したバンド検出の場合でも0.3°程度の角度分解能が得られる。また結晶構造の違いから相分離も可能であるが、EBSDパターンでは、格子定数はバンド幅となるため、立方晶系で同じ結晶構造を持つ相の分離は極めて難しく、例えば格子定数の違いが1.5%程度のNiとCuの識別は現状ではできていない状況である。

3. TEM回折パターンの特徴とPED

TEMにおける回折パターンは、照射電子線が試料の結晶格子で回折され形成される。通常のTEM観察では試料は十分に薄いので、試料中の電子線の広がりほとんど無視することができる。プローブ径をそのまま光源の大きさと考えることができる。今日のFE-TEMの場合は、プローブ径は1-2 nmφ程度まで絞ることができる。図2には約5 nmφのAu粒子から得られた回折パターンとその指数付け結果を示す。この程度の回折パターンが得られれば指数付け、そして結晶方位の算出は問題無く可能である。このようにプローブ径を絞ることができれば、TEMのスポット回折パターンは極微小領域から得ることが可能で、高い空間分解能が期待できる。

TEMにおける回折パターンは通常逆格子で考え、エワルド球が逆格子点と交わる点が回折スポットとなって現われる。この逆格子点の点は試料の形状効果により試料の厚さに応じて試料面に垂直な方向に伸びているため、試料を2-3°傾けても回折パターンの輝度分布は変化するがスポットの位置はほとんど変化しない。これがTEMにおける回折パターンを指数付けした際、角度分解能の精度が得られにくい原因となっている。このため角度分解能を改善するためには回折パターンの輝度分布の情報を取り込んで指数付けを行うことが必然的となる。しかしその輝度分布はわずかのバンドコンターや結晶の歪み等で大きく変化するため、安定した指数付

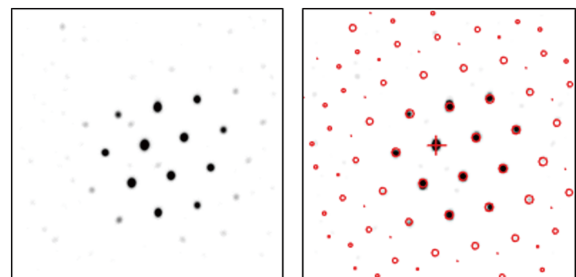


図2 5 nmφ程度のAu粒子から得られた回折パターンとその指数付け結果。

けは容易ではなかった．この問題を解決する手段として PED 法が開発された．PED 法では図 3 に示すように TEM の偏向コイルによりプローブを試料面上に収束点ができるように傾斜させホローコーン状に回している．これをプリセッション (Precession) 照射と称している．しかし試料上でプローブにプリセッションをかけただけでは回折パターンは図のようにリング状になってしまうので，右図で示すように試料より下側の偏向コイル，つまりイメージシフトコイルにて同期させながら電子線を振り戻すことでスポットパターンに戻している．プローブを傾斜させることは，図 4 で示すように，エワルド球を傾けることに相当し，傾けた方向の逆格子点を横切る範囲が広がる．これを 1 周分積算することで中心からより遠い回折スポットも得やすくなる．結晶方位マ

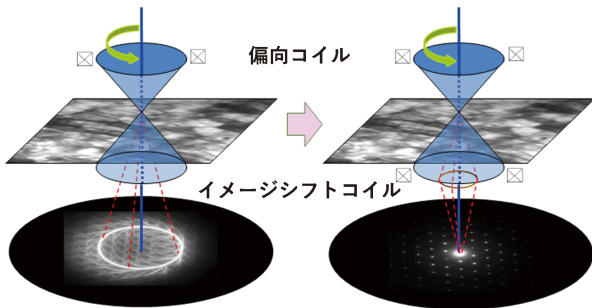


図 3 プリセッション照射のビームの挙動に関する模式図．試料上に収束点を置きホローコーン状に回したビームはイメージシフトコイルで振り戻され，再び静止した回折パターンとなる．

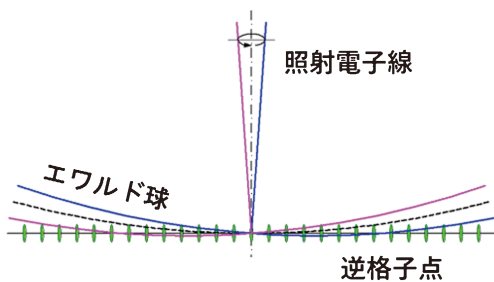


図 4 プローブを傾けた時のエワルド球の変化を表す模式図．エワルド球が形状効果で縦に伸びた逆格子点を切ったところが回折パターンのスポットとなる．

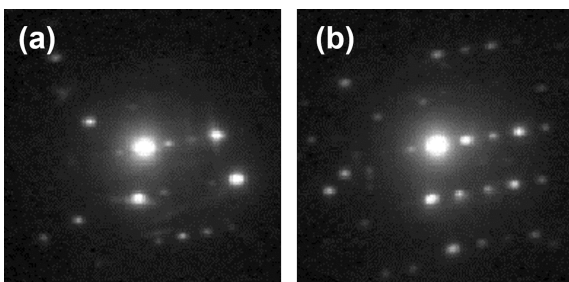


図 5 Al_2O_3 試料から得た回折パターン．(a) プリセッション無しの場合，(b) 0.5° のプリセッションをかけた場合の回折パターン．

プのためには， 0.5° 程度のプリセッション角を使用している．この程度のプリセッション角でもベンドコンターや試料の局所的な歪み等の影響による回折パターン中の輝度分布変化はかなり軽減され，良好な結晶方位マップのための指数付けが可能となる．このプリセッションによるプローブの広がり，プリセッション角に依存する．ASTAR 法にはプリセッションによる軸外収差の影響を位相角ごとに補正する機能がある．この機能を含め十分な軸調整により実際のマッピングで使用される 0.5° 程度のプリセッション角の場合，その広がりへの影響は 10–30% 程度に抑えることが可能である．これにより 1–3 nm 程度のプローブ径を維持した状態で良好な回折パターンを得ることが可能となった．図 5 には Al_2O_3 試料の同じ場所の NBD モードで得た回折パターンと 0.5° のプリセッション角を用いた PED 法の回折パターンを示す．PED 法を用いた方がよりスポットの多いパターンが得られている．この PED 法は逆格子における格子点の伸びが試料の厚さに影響されるため，厚い試料では同じプリセッション角では効果が減ってしまうことになる．また本解説では議論しないが，このプリセッション角を 3° 程度に大きくすると，回折パターンのダイナミカルな効果が軽減され，禁制則の効いた X 線回折のパターンに近づくという効果があり，結晶構造解析に利用されている．

4. 回折パターンの指数付け

TEM における回折パターンの指数付けは，スポット間の距離 (格子定数) とダイレクトビームと各スポットを結ぶベクトル間の角度 (結晶面間角度) を測定し，各スポットの指数付けを行い，結晶方位の算出をするのが基本的な手法である．しかしこの方法では，前述の各スポットの強度の情報を反映しにくいこと，さらに複数の回折パターンが重なってしまうといずれのスポットが 1 つの結晶から生じたグループになっているのかといった判定が困難になる．またこの方法では低指数面が出ている場合は回折スポットが格子状に並ぶので分かり易いが，高次の面指数が出ている場合には対応が難しい．このような要因で大量の回折パターンを効率よく処理する必要がある結晶方位マップの作成には，この指数付け法は現実的ではない．この問題を解決するために開発された指数付け方法がテンプレートマッチング法である．この方法では，試料の結晶構造と TEM の測定条件等に基づき，逆極点図上で可能性のある全ての結晶方位の回折パターンのシミュレーション像を約 1° 間隔で作成する．鉄やアルミニウムといった典型的な立方晶金属では約 1300 枚のシミュレーションパターン (テンプレート) が作成される．このテンプレートと実際に取り込んだパターンとを比較し，最もよく合う 1 枚を抽出すれば，そのパターンを計算した際の結晶系および結晶方位が求める解となる．この方法では各スポットの強度はスポットの大きさに換算して表しており，各スポットの輝度分布の情報を反映したものとなっている．この概念を図 6 に示した．TEM の回折パターンではダイレクトビームの位

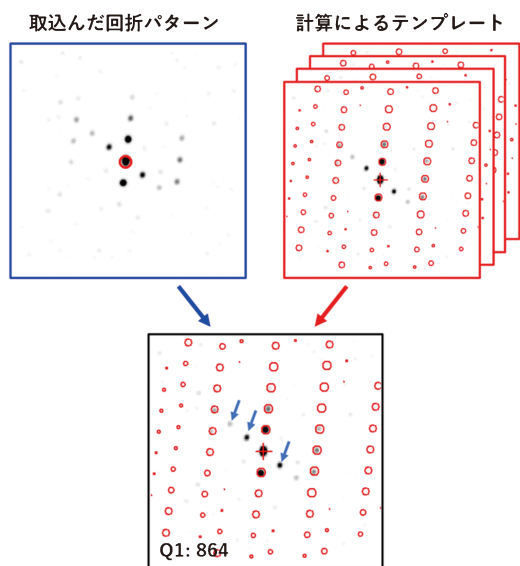


図6 テンプレートマッチング法による回折パターンの指数付けの模式図。矢印のスポットは、別の結晶粒からの回折パターン。

置が明確なので、取り込んだ回折パターンとテンプレートのカメラ長を正確に合わせておけば、画像を重ねる基準点は明確に定まる。パターン的一致具合は次の式(1)により判断している。この式の j は一次元に換算した回折パターン像およびテンプレート像のピクセルの番号を示している。分子の部分は重ね合わせた回折パターンとテンプレートの対応するピクセルを掛け算しその値の積算を求めている。テンプレートは2値化された情報であるから、重ねたパターン画像に対応する各ピクセルの値を掛け算するとテンプレート上でスポットに対応するピクセルのみ値を持つことになる。分母はこの値を規格化するパラメータに相当する。この値をIndex値(Q 値)と称している。この Q 値が最大となる点が最もよく一致したテンプレートとなり、結晶方位が決められる。なおテンプレートはND逆極点図を用いて作成している。このためテンプレートにはND軸回りの回転方向に関する情報は無く、オイラー角では ϕ_1 が 0° のテンプレートとなっている。このため各テンプレートで取り込んだパターンと重ねる場合には、テンプレートをセンタースポット回りに回転させ、 Q 値が最も高くなる回転角を求め ϕ_1 の値を決めている。テンプレートは一つの結晶方位から生じる回折スポットの集合体である。複数の結晶方位のパターンが重なった場合でも、前述の方法で最も Q 値が大きくなるテンプレートを選択することは可能である。

$$Q(i) = \frac{\sum_{j=1}^m P(X_j, Y_j) T_i(X_j, Y_j)}{\sqrt{\sum_{j=1}^m P^2(X_j, Y_j)} \sqrt{\sum_{j=1}^m T_i^2(X_j, Y_j)}} \quad (1)$$

図6下に示した回折パターンとテンプレートを重ねた図では矢印で示したように幾つかのスポットがテンプレートと一致していない。これらスポットが一致するテンプレートを

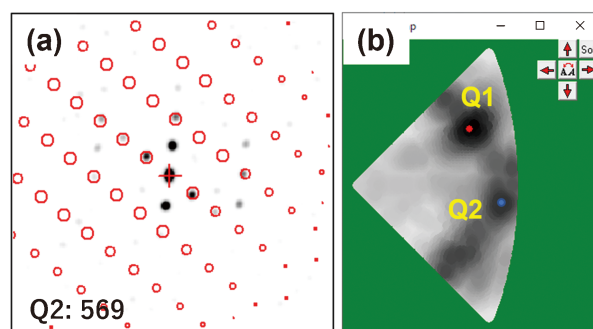


図7 (a)は図6の矢印で示した残りのスポットを指数付けした場合。(b)は2つの結晶方位を逆極点図上に示した例。

選ぶと図7(a)に示すようになる。つまりこのパターンは少なくとも2つの結晶粒からの回折パターンが重なった状態であることが判る。図7(b)にはこの時の可能性のある方位を逆極点図上に示した。テンプレートマッチング法では、その中から最も Q 値が高くなる回折パターンを抽出し結晶方位の算出を行っている。この方法では、取り込んだ回折パターンとテンプレートのスポットの位置に微妙なズレがあった場合でも、ズレ量に応じて Q 値は変化する。これにより微妙な違いの回折パターンでも識別できる可能性がある。これによりEBSD法ではほぼ不可能である同じ結晶構造を持つ立方晶系の相分離もある程度可能となっている。またこの手法は簡単な計算の繰り返しであるためパソコンによる高速処理が可能である。パソコンの性能に大きく依存するが、現状では 288×288 ピクセルの解像度で得た立方晶の回折パターンの場合、単相で1秒間に500枚程度の回折パターンの指数付け、結晶方位の算出が可能となっている。

5. TEM回折パターンによる結晶方位マップの例

TEM回折パターンによる結晶方位マップの最大の特徴は空間分解能に優れていることである。図8には空間分解能確認用としてTEM倍率校正用グレーティング上のAu蒸着粒子を測定したIPFマップの例を示した。測定に使用したTEMは日本電子製JEM-2100Fで、加速電圧200kV、NBDモード、プローブ径は $1.5 \text{ nm}\phi$ (表示値)、プリセッション角 0.5° 、測定間隔1nmにて $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ の領域を測定した例である。Auの粒子は回折パターンも得やすく測定しやすい試料ではあるが、白矢印で示した5nm程度の大きさの粒でも結晶方位がきちんと測定できていることが判る。この測定がEBSD法の測定と比較しどのようなものかの概念を把握する目的で、FIBで作製した半導体のCu配線試料をTKD法で測定した例と比較してみる。TKD法の測定条件は加速電圧25kV、倍率 $\times 50 \text{ k}$ 、測定間隔5nmで行ったものである。多少のドリフトが認められるが、20-30nmの結晶粒も認められ妥当な測定例と考えられる。このIPFマップ上に、図8で示したAu蒸着粒子の測定例のスケールを揃えて重ねてみると図9のようになる。その空間分解

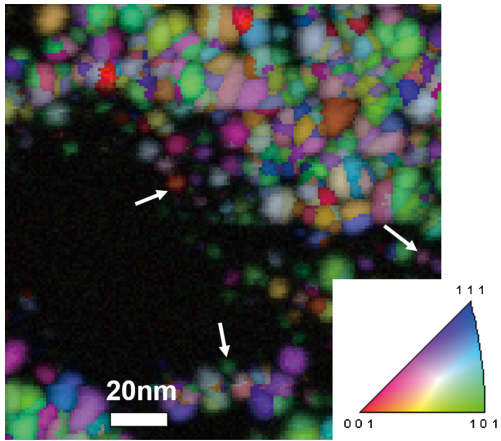


図8 StepSize 1 nm で測定した Au 蒸着粒子の IPF マップ.

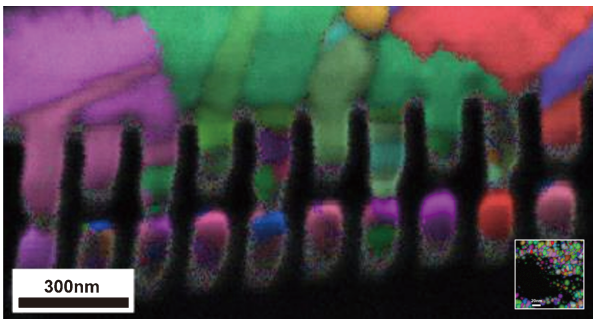


図9 TKD 法で半導体 Cu 配線試料の測定例, 右下には図8のデータを倍率を揃え重ね描きして表示.

能の差は歴然としていることが判る.

図10には市販のピアノ線(0.7 mmφ)を伸線方向と直角になるように切り出し作製した試料の観察例を示す. TEM はサーモフィッシャーサイエンティフィック製 Talos F200X G2 を使用し, 加速電圧200 kV, TEM モード, プローブ径約 2 nmφ, プリセッション角0.5°, 測定間隔 2 nm にて500 nm×500 nm の領域を測定した例である. ピアノ線は EBSD 法では部分的には EBSD パターンが得られるが, 十分な解析は容易ではない試料である. (a)には TEM 明視野像と白枠で示した ASTAR 法による測定領域部分の IPF マップを示した. (b)には隣接するピクセル間の方位差 5°で認識した時の結晶粒マップを示した. 結晶粒マップの色は, 色自体に意味は無く隣どうしの粒を識別しやすいように配色している. (c)にはフェライトとセメンタイトの相マップを示した. ピアノ線は加工度も大きく, TEM 明視野像でもわかるように転位密度が高いので相当の微細粒になっていると推測していたが, 結晶粒はそれ程細かいものではないことが判る. このように結晶粒の状況は, TEM 明視野像からは想像しにくいにもなっていることが判る. また(a)図に示した IPF マップと(c)図の相マップを比較すると, 粒界のように見える黒い線状のものはそれに続く塊状の部分がセメンタイトとして指数付けされていることが判る. 元々の組織にパーライトが多く含まれていたことを考慮すると, 粒内の線上の黒い部分の大半にはセメンタイトが存在していると考えられる. 細い部分は次章で示すように母相(フェライト)部分の回折強度が優勢で, セメンタイトとは指数付けされなかった部分と考

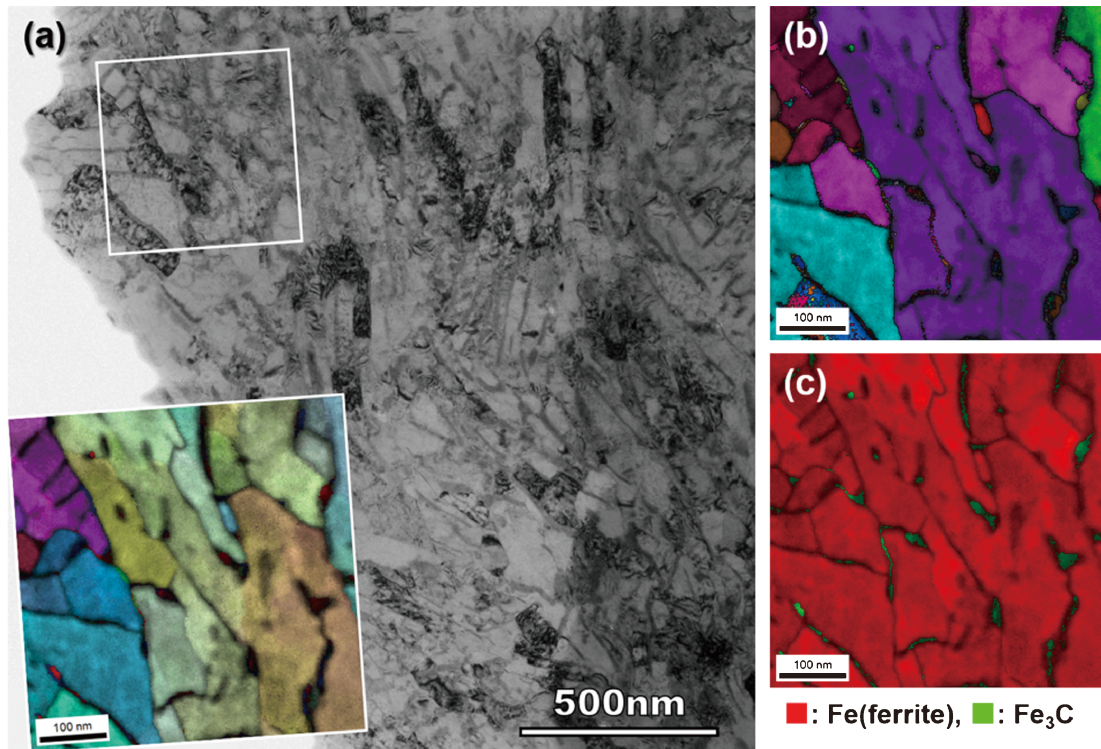


図10 (a)ピアノ線試料の TEM 明視野像. 白枠で示した ASTAR 測定領域の IPF マップを左下に表示. (b)ASTAR 測定領域を隣接するピクセルの方位差 5°で認識した場合の結晶粒マップ. (c)同じ領域のフェライトおよびセメンタイトの相マップ.

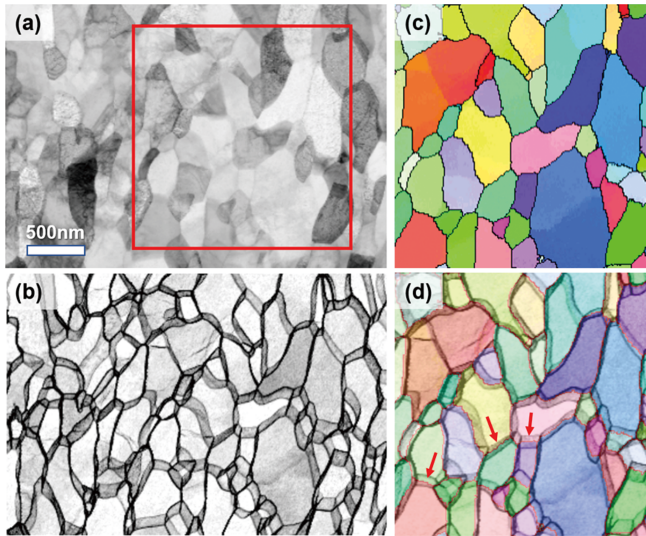


図11 Al_2O_3 試料の観察例。(a)TEM 明視野像, (b)相関度マップ, (c) (a)の明視野像上に赤枠で示した部分のIPFマップ, (d) (b)の相関度マップと(c)のIPFマップを重ねて表示したマップ。

えられる。

次に TEM 回折パターンは EBSD パターンとは異なり試料を透過した電子線で形成される。したがって複数の結晶粒が重なっている場合には、複数の回折パターンが重なった状態となる。テンプレートマッチング法による指数付けでは、前述のように幾つかの可能性のある結晶方位から最も Q 値が高いものを解として採用している。図11には E. Rauch より提供された Al_2O_3 試料の測定例を示す⁽¹¹⁾。(a)は TEM 明視野像, (b)には各ピクセルの回折パターンを上下左右のピクセルのパターンと相関を取り, その相関度を輝度にしたマップを示す。粒内では同じ回折パターンの比較となるので相関度は高く明るく表示され, 粒界部分では異なるパターンが重なるので相関度は低く暗めの表示となる。この相関度マップを見ると粒界部分が広がっている部分が多数見られる。これは図12の模式図に示すように粒界が傾いていることを示している。幅の狭い線になっている部分は粒界が試料面に対し垂直に近い状態になっていることを示している。(c)には (a)の明視野像に赤枠で示した部分を ASTAR 法で測定した IPF マップを示す。粒界ははっきりと識別されていることが判る。この IPF マップに (b)の相関マップを重ねたものを (d)に示す。(d)では IPF マップの粒界は赤線で示した。粒界部がバンド状に広がって見えるところでは, 赤矢印で示すようにバンド内で IPF マップの色が変化しているところが多数あることが判る。図12に示したような斜めの粒界では, プローブが位置により2つの結晶粒の回折パターンが重なるが, そのうち強度の高い方(つまり厚さの厚い方の結晶粒)がその点の方位として採用されていることになる。このため IPF マップでは粒界は明確な線となって現れるが, 厚さのある試料なので実際の粒界は (d)図のようになっており, (c)図のように線で表現するのは中間的なところで割り

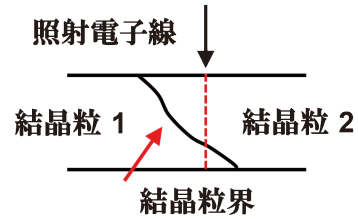


図12 幅広がりとなる粒界部の断面模式図。赤点線の位置では結晶粒2の結晶方位となる。

振っている状況であることは認識しておくべきであろう。このように TEM では, 試料を透過した電子線を使用するため, 得られたデータの中には, 厚さに関する情報も含まれていることになる。

テンプレートマッチング法による指数付けでは, 回折パターンのスポットの位置の一致具合を見ていることになる。これによりスポット位置の微妙な違いでも, 識別できる場合が多い。次には X. Mu および C. Kubel らによってなされた測定でリチウムイオン電池に使用されている LiFePO_4 と FePO_4 を相相同定した例を示す⁽¹²⁾。この2つの相はいずれも直方形で, 表1に示すように格子定数も非常に近く, 軸比の違いは a 軸の5.3%が最大である。この2つの相の同じ結晶方位のテンプレートを重ねたものを図13に示す。非常に似かよったパターンで, 違いは僅かであるが, 周辺部に行くほどズレが大きくなっていることが判る。実際に得られた回折パターンを指数付けした例を図14に示す。この回折パターンでは指数付けの結果はほとんど同じように見受けられるが, 周

表1 LiFePO_4 と FePO_4 の格子定数と各格子の軸比。

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α, β, γ
1. LiFePO_4	1.033	0.601	0.469	90°
2. FePO_4	0.981	0.579	0.478	90°
軸比 (1/2)	1.053	1.038	0.981	

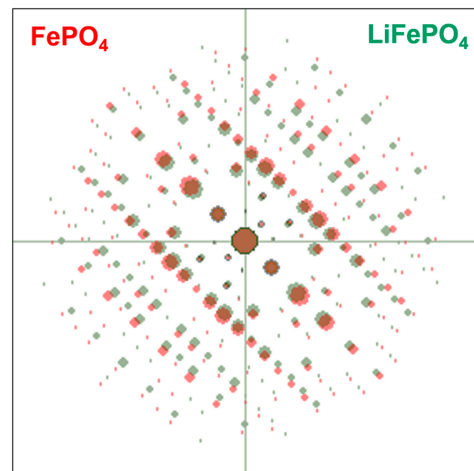


図13 LiFePO_4 と FePO_4 のシミュレーションパターンを重ねて表示した例。

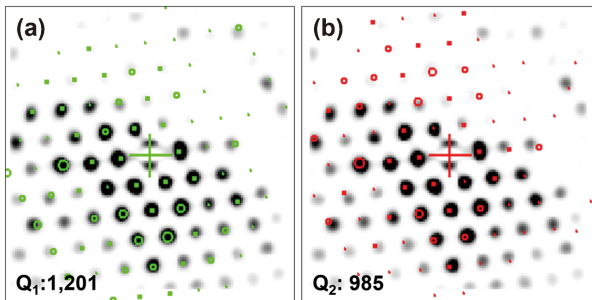


図14 取込んだ回折パターンを(a) LiFePO_4 として, (b) FePO_4 として指数付けた場合の例. この場合は LiFePO_4 と認識される.

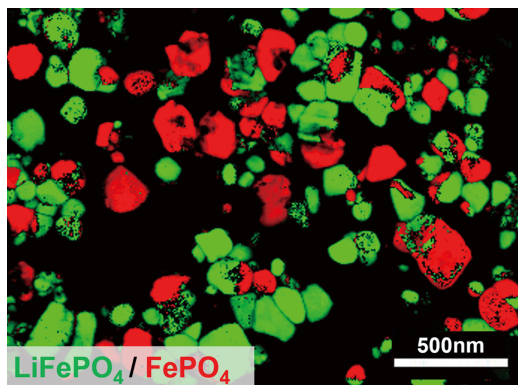


図15 $\text{LiFePO}_4/\text{LiFePO}_4$ 混粒の試料の相マップの例.

辺部になると FePO_4 として指数付けた方のずれが大きくなっていることが判る. この指数付け結果の Q 値は, LiFePO_4 として指数付けた場合は1,201で, FePO_4 の場合は985であった. したがってこの回折パターンは LiFePO_4 から得られたものと判定される. このような回折パターンの指数付けでは, より周辺部の回折スポットが得られていることが重要となるため, PED 法の適用が非常に有効となる. この PED 法を用いて測定した相マップを図15に示す. この2つの結晶の違いは前述のように僅かではあるが, ほぼ完全に分離できていることが判る. これはテンプレートマッチング法が, このような微妙な違いの回折パターンの識別にも有効であることを示している.

6. 回折パターンのデコンボリューション

テンプレートマッチング法による指数付けでは, 複数の回折パターンが重なった場合でも指数付けが可能なのは前述した通りである. この特性を利用して E. Rauch らが行ったマルテンサイト中の $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ 析出物の同定を行った例を次に示す⁽¹³⁾. 図16(a)にはマトリクスと析出物が混在した回折パターンを示す. この回折パターンをマルテンサイトとして指数付けた場合と, $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ として指数付けた例を図16(b)と(c)に示す. この場合はマルテンサイトからの回折スポットが強いので, マルテンサイトとして指数付けた場合

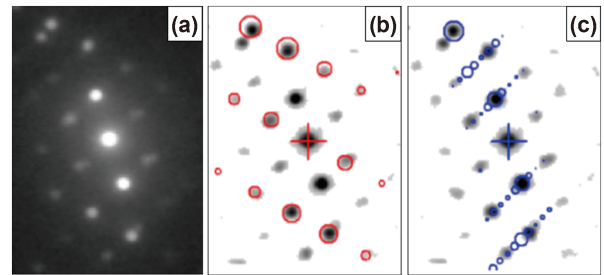


図16 (a) $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ 析出物を含むマルテンサイト相からの回折パターン, (b)マルテンサイトとして指数付けた例, (c) $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ 相として指数付けた例.

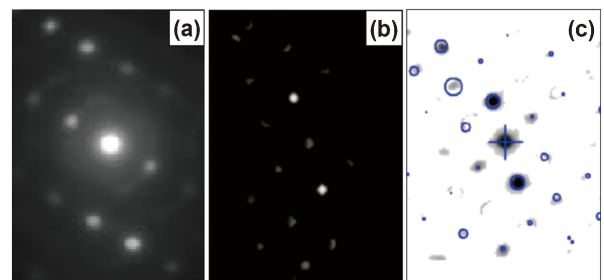


図17 (a)マルテンサイト相を平均化した回折パターン, (b) 図16(a)から図17(a)の回折パターンを引いた回折パターン, (c) (b)の回折パターンを $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ 相として指数付けた例.

は特に問題は無いが, $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ として指数付けた場合には, マルテンサイトからのスポットも $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ 相からのスポットとして指数付けしようとするため処理がうまくできず, 間違った結晶方位の指数付けとなっている. 図16(b)の指数付けによりこの結晶粒のマルテンサイトの回折スポットがどこに生じるかはテンプレートの情報から知ることができる. この情報を基にマルテンサイトのみと思われる部分の回折パターンを平均化した回折パターン図17(a)を得ることができるので, これを取り込んだ回折パターン図16(a)から引き算する. この処理により $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ の回折パターンが含まれている場合は, その回折パターンが残ることになる. この様子を図17(b)に示した. この回折パターンを $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ として指数付けた例を図17(c)に示す. $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ として良好に指数付けされていることが判る. このようにしてこの試料の指数付けを行った例を図18に示す. (a)はマルテンサイトと $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ の2相で指数付けを行った場合のマルテンサイト相のIPFマップを示し, (b)は前述の方法でマルテンサイト相の回折パターンを削除したうえで $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ として指数付けたIPFマップである. (a)のマップで黒く抜けている部分は, もともと $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ からの回折パターンが優勢だった部分である. しかし(b)の $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ マップではそれよりもはるかに多くの部分が $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ として指数付けされている. これらの部分はマルテンサイトのマトリクス中に埋もれている $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ で, そのままではマルテンサイトの回折パターンが優勢となるため $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ が存在するにもかかわらず, マルテンサイトとして指数付けされてしまった部分である. このようにテン

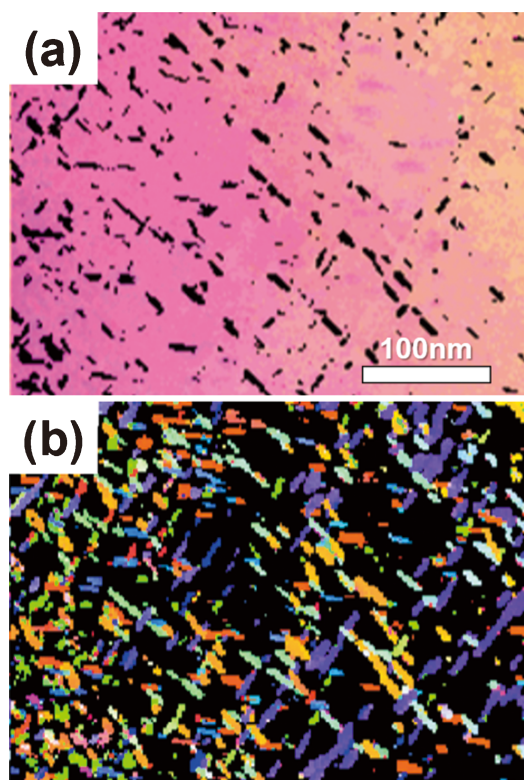


図18 (a) η -Ni₃Ti析出物を含むマルテンサイト試料でマルテンサイトとして指数付けされた部分のIPF map, (b)マルテンサイトの回折パターンを除く処理を行った後 η -Ni₃Tiとして指数付けした場合のIPF map.

プレートマッチング法による指数付けでは特定の回折スポットの影響を排除して指数付けを行うことも可能である。これはマトリクス中の析出物や極薄い膜からなる多相膜の解析等では非常に有用な技法となると期待される。

7. ま と め

ASTAR法の導入により、TEM観察においてもEBSD法と同様に結晶方位マップを得ることが可能となった。ASTAR法では、TEMの特性上EBSD法のように広い視野の観察を行うことはできない。TEMのモデルにもよるが10×10 μ m程度が上限と考えられる。しかし空間分解能は優れており、10 nm以下の結晶粒の結晶方位マップを作ることも十分に可能である。ASTAR法では、従来の明視野像をはじめとするTEM観察では困難であった結晶粒の分布状況も容易に明らかにすることが可能である。さらに相関度マップを用いることで、結晶粒界の3次元的な情報をある程度知ることが可能となる。また、テンプレートマッチング法とい

う画像の比較で回折パターンの結晶方位や相の判定を行うことから、EBSD法では不可能であった微妙な相の識別も場合によっては可能となっている。一方、パターンへのデコンボリューション法の適用により、マトリクス中に埋もれた析出物等の微細な結晶粒を抽出し結晶方位マップとして描くことも可能であることを示した。これらの情報の有用性を考えれば、ASTAR法はTEMによる材料組織観察の可能性を大きく広げる手法であると考えている。

本稿の執筆に当たり数々の助言やデータの提供を頂いたNanoMegas社CEO Stavros Nicolopoulos博士およびグルノーブル理工科大学Edgar F. Rauch博士に深く感謝いたします。またデータの使用を快諾していただいたカールスルーエ理工科大学C. Kubel博士に感謝いたします。

文 献

- (1) D. J. Dingley, S. I. Wright and D. J. Dingley Jr.: Materials Research Society symposium proceedings, **523**(1998), 253–264.
- (2) R. Vincent and P. A. Midgley: Ultramicroscopy, **53**(1994), 271–282.
- (3) M. Gemmi and S. Nicolopoulos: Ultramicroscopy, **107**(2007), 483–494.
- (4) E. F. Rauch and A. Duft: Materials Science Forum, **495–497**(2005), 197–202.
- (5) E. F. Rauch and L. Dupuy: Arch. Metall. Mater., **50**(2005), 87–99.
- (6) E. F. Rauch: Microsc. Analy., **22**(2008), S5–8.
- (7) A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams and D. P. Field: Electron Backscatter Diffraction in Material Science 2nd Edition, Springer, (2009).
- (8) 鈴木清一:「EBSD 読本」(B4.00), (株)TSLソリューションズ, (2021), 18.
- (9) R. R. Keller and R. H. Geiss: J. Microscopy, **245**(2012), 245–251.
- (10) 鈴木清一: 日本金属学会誌, **77**(2013), 268–275.
- (11) 私信.
- (12) X. Mu, A. Kobler, D. Wang, V. S. K. Chakravadhanula, S. Schlabach, D. V. Szabó, P. Norby and C. Kübel: Ultramicroscopy, **170**(2016), 10–18.
- (13) E. F. Rauch and M. Véron: Acta Cryst. B **75**(2019), 505–511.



鈴木清一

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1981年 東北大学大学院工学研究科 修士課程修了
 1981.4 日本電子株式会社
 1993.11 オックスフォードインスツルメンツ株式会社
 1997.4 現職
 専門分野: EBSD法等による材料組織観察技法
 ©EBSD法を元にTEMを用いた結晶方位に基づいた材料組織観察技法に関する研究や、装置開発に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★