

## 菊池パターンの解析支援ソフトウェア

東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

小暮敏博

### 1. はじめに

よく知られているように菊池 (Kikuchi) パターンは 1928 年菊池正士博士により発見された、結晶による電子の回折現象のひとつである。通常の透過電子顕微鏡(TEM)で観察される菊池パターンは、広角に非弾性散乱された電子が再び結晶によって散乱されることにより形成される。菊池パターン (これを形成するひとつひとつの線は菊池線, また一对の菊池線で囲まれた帯は菊池バンドと呼ばれる) は結晶方位の正確な決定等に非常に有用であるが、概して他にはそれほど応用を持っていなかったとすることができるであろう。しかしながらこの状況は最近大きく変わってきている。それは電子後方散乱回折 (Electron Back-Scattering Diffraction: EBSD) と呼ばれる測定手法が最近急速に普及し、菊池パターンの重要な応用として拡がりつつあるからである。

今日では走査電子顕微鏡 (SEM) は TEM 以上に大学の研究室や製造業における品質管理、生産ライン等に普及している。写真感覚で数万倍の鮮明な拡大像が得られる一方で、これに付随した X 線検出器により局所的な組成情報も即座に取得できる。しかしながら今までの一般的な SEM では回折現象を利用できず試料の結晶学的な情報は得ることはほとんどできなかった。しかしこれに EBSD 検出器と取り付け広角度の菊池パターンを測定すれば、ある程度の結晶学的な情報を得ることができる。EBSD 自体は決して最近発明された手法ではないが、<sup>1)</sup> 計算機の高性能化と鋼板や金属配線など多結晶性試料における結晶方位分布を迅速に解析したいという要請からここ数年欧米の数社により商品化され、完成度の高いシステムとして購入できるようになった。そしてメーカーの努力により EBSD の測定システムは日々高機能化が進んでいるが、一方でその開発の方向もある意味で難しい状況になっていると思われる。概してこれらの測定・解析のためのソフトウェアは、より広いユーザーを獲得するために予備知識も必要とせず、ただマウスをクリックすれば欲しい結果が得られる“便利な”ものを志向しがちであるが、ルーティン的な解析はともかく少なくとも大学で研究・教育をする者にとってこのような方向はしばしば“非教育”であったり、新しい発想や応用のために障害となることもありうる。また高度な自動化がかえって解析の制限やミスを起こす場合もある。筆者もここ 3, 4 年 EBSD を用いた研究を行ってきたが、装置に付随してメーカーより提供される解析プログラムにいろいろと悩まされた挙句、結局自作のプログラムを使って解析を進めている。もちろんその機能や完成度は“プロ”のつくったメーカー提供のものの方がはるかに優れているが、その中身がある意味で企業機密となっているこれらのプログラムだけでなく、不完全でも何をやっているかが明らかなプログラムも手元にある

方が、EBSD 等を用いて研究を進めるユーザーにとって有用であると思われる。

このような背景の中で、またいくつかの要請もあり今回自作のプログラムを公開することとした。本解説では菊池パターンを作図したりするための考え方を簡単に説明するとともに、本プログラムの機能を説明することにしたい。興味を持たれた方は以下にあるダウンロードのためのサイトもご覧いただければと思う。

## 2. 菊池パターンの作図方法

菊池パターンの作図方法や指数の同定法については電子顕微鏡の教科書等に記載しているが、<sup>2,3)</sup> これはパソコンが今日のように高性能化する以前のものであり、また概して菊池パターンは金属試料などの研究で多用されたため、立方晶系に単純化された方法しか示されていないことが多い。パソコンで膨大な計算をこなせる今日の状況では、ときには計算の量よりも単純なアルゴリズムの方法が好ましい。以下に述べる計算・作図法は筆者があまり過去の文献も調べずに考えたものであるが、もしかしたら学会発表等で既に同じような報告があるかも知れず、そのような場合はご容赦願いたい。

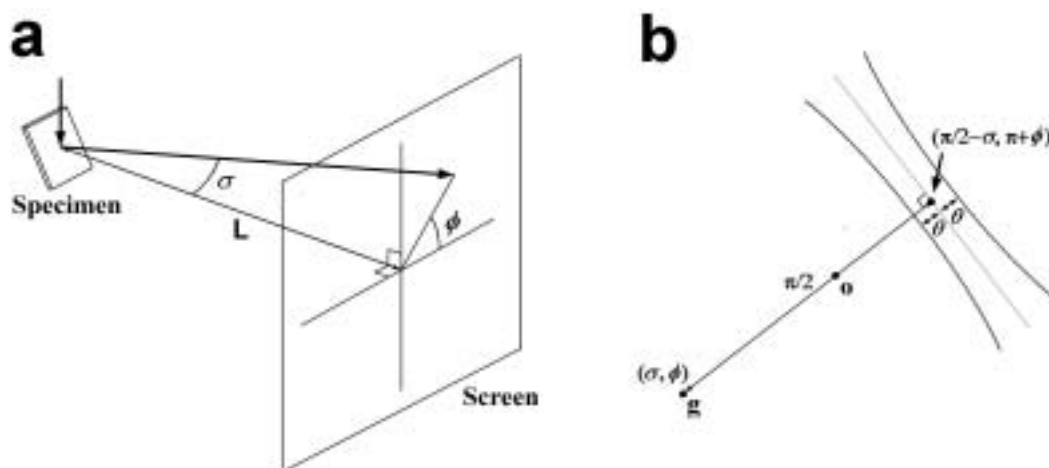


図 1. (a) 菊池パターン作図のための座標系. (b) 逆格子ベクトルと対応する菊池バンドの位置関係 (本文参照). ((a). Polar coordinate system for Kikuchi pattern construction and (b) the relationship between a reciprocal lattice vector and the corresponding Kikuchi band (see the text).)

菊池パターンを得るときの、試料と検出器（蛍光板）の位置関係を図 1 a に示す。試料から出た電子や結晶の逆格子ベクトル等の方向を、試料上の電子プローブを原点としてそこから蛍光板への垂線方向（TEM では透過ビームの方向に一致する）を極とする極座標  $(\sigma, \phi)$  で表す。またこの方向が蛍光板に達したときの蛍光板上の平面座標は、垂線の位置を原点として  $(L \cdot \tan \sigma, \phi)$  となる。ここで  $L$  はプローブと蛍光板の距離である。今、試料中のある格子面  $(hkl)$  で形成される菊池バンドを考える。菊池線を形

成する電子の方向は、Bragg 条件を満たす訳であるから、よく知られているようにこの格子面の上側と下側で頂角を $\pi/2 - \theta$  ( $\theta$ : Bragg 角) とする円錐面となる。この円錐面と蛍光板の交線が菊池線であり、この交線は双曲線となるが通常の $\theta$  (電子線の波長から考えればせいぜい数度) では第一近似として直線と考えて差し支えない。但し EBSD のようにかなり広角の範囲の菊池パターンでは明らかに菊池バンドが外側に行くに従って広がっているのが確認できる。この菊池線の蛍光板上の位置は次のように求まる (図 1 b)。格子面 ( $hkl$ ) の法線方向は当然のことながら、逆格子ベクトル ( $\mathbf{g} \equiv h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  あるいは  $[hkl]^*$ ) に平行となる。今この逆格子ベクトルの方向が  $(\sigma, \phi)$  であれば、格子面の延長と蛍光板の交線 (これは直線) は、 $(L \cdot \tan(\pi/2 - \sigma), \pi + \phi)$  を通り、その傾きが  $1/\tan(\pi + \phi)$  の直線となる。そしてその格子面による菊池線の作図は  $(L \cdot \tan(\pi/2 - \sigma \pm \theta), \pi + \phi)$  を通り、同じ傾きの直線を描けばよい。つまり菊池パターンの作図はある試料方位における格子面の Bragg 角とその逆格子ベクトルの方向を計算することが基本となる。今プローブから蛍光板への垂線方向を結晶の実格子ベクトル ( $\mathbf{z} \equiv u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ , あるいは  $[uvw]$ ) で表現する。このとき上で述べた逆格子ベクトル  $\mathbf{g}$  の方向  $(\sigma, \phi)$  の  $\sigma$  は、 $\mathbf{g}$  と  $\mathbf{z}$  の間の角度であるから、これを次式で計算する。

$$\cos\sigma = \frac{(uh + vk + wl)}{|\mathbf{z}| \cdot |\mathbf{g}|}$$

$\phi$  については、まず  $[uvw]$  に垂直なひとつの逆格子ベクトル (例えば  $(-w, -v, u)$ ) の方向を  $\phi = 0$  とし、まずこれと  $\mathbf{g}$  との間の角度  $\phi_0$  を計算し、球面三角形の公式

$$\cos\phi = \cos\phi_0 / \cos(\pi/2 - \sigma)$$

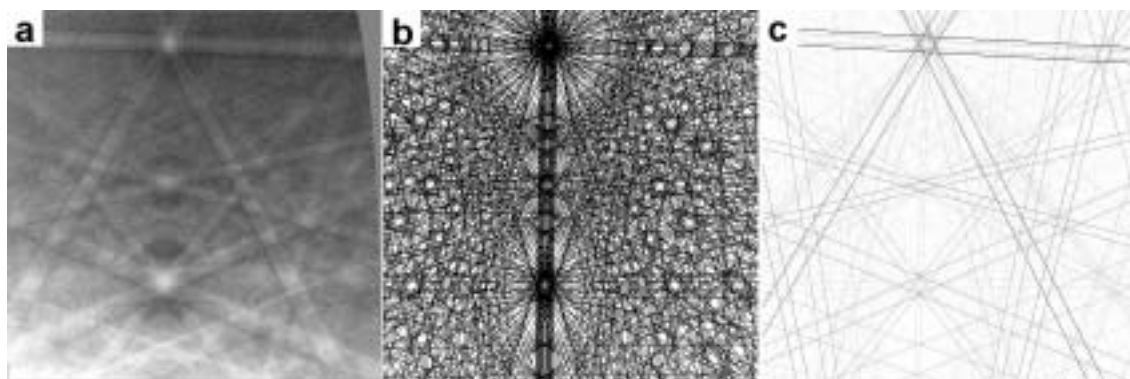
によって  $\phi$  が求められる。

### 3. 菊池バンドの強度

以上の計算で菊池線を描く位置は決定できる。ある格子面間隔 ( $d$  値) 以上の逆格子ベクトルの方向と Bragg 角を計算し、 $(\pi/2 - \sigma)$  が描きたい範囲に入るものをパソコンのグラフィックで作図すればよいわけであるが、単純な構造の金属や半導体ならともかく (筆者が扱う鉱物など) 少々複雑な構造の物質では、例えば  $d > 0.1$  nm 程度の格子面をすべて描くとパターンは蜘蛛の巣のようになってしまい、実測される菊池パターンとは比較にならない (図 2 a,b)。このために菊池バンドに何らかの強度の情報を付与する必要がある。

菊池バンドのコントラストは動力学的効果によるものである。<sup>4,5)</sup> 結晶の厚さや回折方向により菊池バンドの内側のコントラストは周囲に比べ暗くなったり明るくなったりするが、概して EBSD などの広角の散乱では菊池バンドはその内側が周囲に比べ明るくなるとともに、境界の菊池線のすぐ外側は暗い線となるのが普通である。<sup>5)</sup> 筆者に証

明はできないが、経験的に見てこのような菊池バンドのコントラストの強さは、対応する格子面の運動学的な散乱強度（結晶構造因子）と正の相関がある。そのため本プログラムを含め EBSD の解析プログラムでは、運動学的な散乱強度を菊池バンドのコントラストの強度として解析を進めている。いくつかのメーカーでは粉末 X 線回折のデータ（ICDD）の指数とその相対ピーク強度を、Laue 群をもとに全逆空間に拡張して利用しているが、本プログラムでは通常の方法で独立原子座標を入力して単位格子内の全原子を求め、結晶構造因子を計算している（原子座標等がわからないときのために、粉末 X 線回折のデータでも作図できるようにしてあるが、記載されている  $d$  値の最小値が大きい場合や、ひとつの  $d$  値に 2 つ以上の指数がある場合などのためパターンが不正確となり、やむをえない場合に限る方がいい）。ユーザーの便宜のため、原子散乱因子、空間群の対称操作はファイルに収められているので、入力は格子定数、空間群番号、原子座標等だけで済ませられる。また CIF フォーマット等のインポート機能も作ってあるので、ICSD などこれらのフォーマットでファイル出力が可能な結晶構造のデータベースをお持ちであれば、格子定数や座標入力の手間も必要ない。



**図 2.** (a)forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) からの EBSD パターン. 加速電圧は 20 kV. (b) (a)と同じ方位で、 $d > 0.1$  nm の格子面に対応する菊池バンドを全て作図した場合. (c) さらに各菊池バンドに回折強度に比例して階調をつけた作図. (a)で顕著な菊池バンドがこの図でも確認できる. ((a) EBSD pattern from forsterite,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , and calculated Kikuchi patterns in the same direction (b) with the same contrast for all Kikuchi bands and (c) with contrast proportional to the kinematical diffraction amplitude for each Kikuchi band.)

このようにして計算された各格子面の散乱強度に比例して、グラフィックによる階調を菊池線につけて作図した結果が図 2c であるが、測定された菊池パターン（図 2a）に写った主要な菊池バンドはこの作図によって十分に再現できていることがわかる。このような作図は例えば EBSD によって類似した結晶構造の物質が同定可能かどうか、実際の測定に先立って考察するような場合に非常に役立つ。例えば図 3 は代表的な粘土鉱物であるカオリン鉱物の 3 つの多型（polytype）について  $[001]^*$  の方向から見た菊池パタ

一の作図であるが、nacrinite は他の 2 つに対し、 $[001]^*$  の周囲のパターン等で容易に区別できるのに対し、kaolinite と dickite については kaolinite のひとつの主要な菊池バンド ( $1\bar{1}0$ ) のみが実際の判別の基準となる可能性を示している。

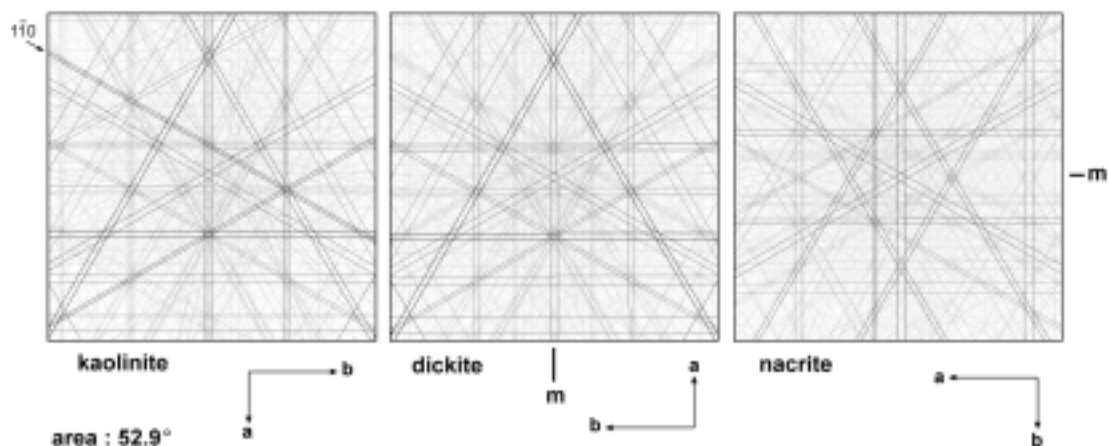


図 3. kaolin 鉱物 ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) における各多型からの菊池パターンの作図. 中心の方向は $[001]^*$ . 加速電圧は 20 kV とし、また中心から正方形の各辺までの角度は  $52.9^\circ$  とし、 $d > 0.1$  nm の格子面に対応する菊池バンドを描いた. (Calculated Kikuchi patterns along  $[001]^*$  for the three polytypes in kaolin minerals,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ).

#### 4. 測定された菊池パターンの解析

次に測定された菊池パターン（ここでは EBSD を中心に話を進める）の解析の方法について述べる。推察するに最近の EBSD システムの開発のためにメーカーが多くの努力を費やしてきたのは解析の自動化であろう。これは主に多結晶性試料における結晶方位分布を調べるため、試料表面を一定間隔で格子状に設定した測定点へ電子プローブを当て、得られた EBSD パターンから各点での結晶方位を収集するのが主な目的である。格子状の測定点はときには数万に及ぶため、とても各点の結晶方位の決定に人間の判断を仰ぐことはできない。このためには画像認識による主要な菊池バンドの位置情報の抽出と、最も確かな結晶方位の判断などのために複雑なアルゴリズムやプログラミングを要する。前者は直線図形を認識するためのハフ (Hough) 変換等が用いられ、また後者にはどれほど多くのバンド間の位置関係が測定と計算で一致するかなどの判断基準が用いられると考えられる。そしてこのような手法の開発・改良により、今までには不可能だったデータが日々得られていることも事実である。しかしながらこの自動化が機能するのは十分に明瞭で多くの菊池バンドが写ったパターンが得られるときであって、試料によってはいつもそのようなパターンが得られるというものではない。もちろん何万という測定点による方位分布の決定という解析は自動化無しでは無理であるが、不明瞭なパターンのときなど人間の判断を仰いだ方が返って迅速で間違いの無い場合もしばし

ばある。上でも述べたが、結局筆者が時間をかけて自作のプログラムを作り始めた理由もここにあり、視覚的には菊池バンドが写っていることが明らかなのにパターンが明瞭さが足りないため画像認識できず、結局メーカーの提供したプログラムでは解析ができないということを経験した。現在は状況が改善されていると思うが、とにかく自動化への方向が返って EBSD の応用の障害となっているというのが当時の印象だった。繰り返すが、結晶方位分布などの応用では解析の自動化は必須であるが、菊池パターンの解析、特に SEM の中で結晶学的情報が得られる EBSD の応用は決してそれだけでなく、そのときは完全な解析の自動化よりも人間の判断を入れた方が確実に応用も広いと思われる。

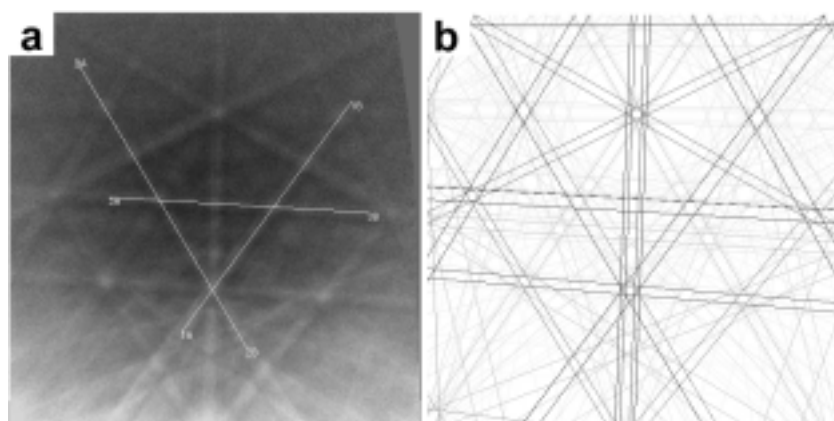


図4. 本プログラムにおける測定された菊池パターンを解析するため方法. (a) 画面上の菊池パターンで主要な菊池バンドを3本選び、その中心線上にマウスをドラッグして直線を描く. (b) 3本の直線の座標より菊池バンドの指数の決定と結晶の方位を計算し、同じ結晶の方向で作図された菊池パターン. 試料は aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ), 加速電圧は 20 kV. (A method to analyze observed Kikuchi patterns in the program. (a) Three lines drawn on an observed EBSD pattern. (b) calculated Kikuchi pattern along the crystal orientation determined from the three lines.)

前置きが長くなったが、本プログラムの基本的な菊池パターンの解析法は以下の手順のようになっている。

- 1) 図4 aのような菊池パターンが得られたとする。上で述べたように菊池バンドのほぼ中央は格子面の延長と蛍光板の交線であるから、そこをなぞるようにグラフィック機能で直線を引き、取得された座標よりこの直線の傾きと原点からの距離を計算する。これより、菊池パターンの作図とは逆の方法でこの格子面の逆格子ベクトルの方向 ( $\sigma$ ,  $\phi$ ) を計算する。
- 2) このようにして主要な菊池バンドを3つ選んで、その逆格子ベクトル (これを  $\mathbf{g}_1$ ,  $\mathbf{g}_2$ ,  $\mathbf{g}_3$  とする) の方向を求め、次に次式よりこの3つの方向の間の角度 ( $\Omega_{12}$ ,  $\Omega_{23}$ ,  $\Omega_{31}$ ) を求める。

$$\cos \Omega_{12} = \sin \sigma_1 \sin \sigma_2 (\sin \phi_1 \sin \phi_2 + \cos \phi_1 \cos \phi_2) + \cos \sigma_1 \cos \sigma_2$$

- 3) 一方候補となる物質の結晶データより任意の3つの格子面の組み合わせとその逆格子ベクトル間の角度もあらかじめ計算しておく。ただしこの組み合わせの数は格子面の数の3乗となるので、最近のパソコンでも計算時間や記憶容量から考えてある程度の制限が必要である。1) のパターン上で選んだ菊池バンドは回折強度の強い格子面であると仮定し、あるd値以上の格子面に対して回折強度の大きい順に並べ替え、大きいものから~100程度の格子面（それでも $10^6$ の組み合わせについて角度を計算する！）についてこの計算を行なう。
- 4) これと $(\Omega_{12}, \Omega_{23}, \Omega_{31})$ を比較し、設定した角度誤差以内であればこの格子面の組み合わせを $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ の候補とする。
- 5) この $\mathbf{g}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ )の候補の指数を $h_i, k_i, l_i$ とする。次にこれを使って測定された結晶方位または上で述べたように検出器への垂線方向 $[uvw]$ を決定する。これは3つの逆格子ベクトルと $[uvw]$ との内積と測定された角度 $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ の関係から次の式で $[uvw]$ を求めることができる。

$$h_1 \cdot u + k_1 \cdot v + l_1 \cdot w = |\mathbf{g}_1| \cos \sigma_1$$

$$h_2 \cdot u + k_2 \cdot v + l_2 \cdot w = |\mathbf{g}_2| \cos \sigma_2$$

$$h_3 \cdot u + k_3 \cdot v + l_3 \cdot w = |\mathbf{g}_3| \cos \sigma_3$$

$$\therefore \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} |\mathbf{g}_1| \cos \sigma_1 \\ |\mathbf{g}_2| \cos \sigma_2 \\ |\mathbf{g}_3| \cos \sigma_3 \end{pmatrix}$$

ただしここでは $ua + vb + wc$ の絶対値を1とする。

- 6) これによって決まった $[uvw]$ を用いて、上で述べたように菊池パターンを描く（図4b）。これと測定されたパターンと比較し、選ばれた3つ以外の菊池バンドの位置が作図されたパターン上で再現されているかを調べる。

このように、測定されたパターンにおける菊池バンドの位置の決定や、求められた方位が正しいかどうかの判断（あるいは複数の候補からの選択）は人間が行わなくてはならないが、この程度の計算法でパターンの解析を十分行なうことができる。もちろん3つよりも多くの菊池バンドを含めて解析を進めれば、例えば結晶方位の候補の数を減らすことができるだろうが、プログラミングを複雑にするだけで現実にはそれほど解析の効率を上げるとも思われない。また菊池バンドの幅（Bragg角の2倍）の情報を含めて、候補となる格子面を絞ることも考えられる。このような機能も本プログラムには加えており、これはTEMにおける幅の広い菊池バンドの解析等にも有効である。

## 5. カメラパラメータの取得

このような測定された菊池パターン解析には、パターン上における垂線の位置や、パターンがどの範囲まで写っているのか(取り込み角度)が判っていないと決まらぬ。これらはプローブと検出器の位置関係で決まるもので、カメラパラメータなどと呼ばれている。TEM ではこの垂線の位置はダイレクトビームの方向であるから容易に決定できるが、EBSD で写るのは菊池パターンのみであるから明瞭ではない。そのため本プログラムでは、既知の結晶のパターンからこれを決定する機能をつけてある。いつも明瞭な菊池パターンが得られ入手が容易な試料のひとつは、(001)面を出したシリコンウエハーである。このシリコンウエハーを{110}のへき開面で四角に切り出し、その2つの辺を水平にしてEBSD で一般的な70°程度に傾斜した試料ホルダーに取り付けて測定すれば図5に示したような菊池パターンが得られるはずである。本プログラムではこのパターン上の2つの主要な晶帯軸、例えば[100]と[111]の位置をクリックすれば、その座標とウエハーの傾斜角度(正確にはウエハーの法線方向と検出器への垂線との角度)から垂線の位置と取り込み角度を計算する。そしてどのEBSD システムでも、このシリコンウエハーのパターンさえ取っておけば菊池パターン解析が本プログラムでできることになる。

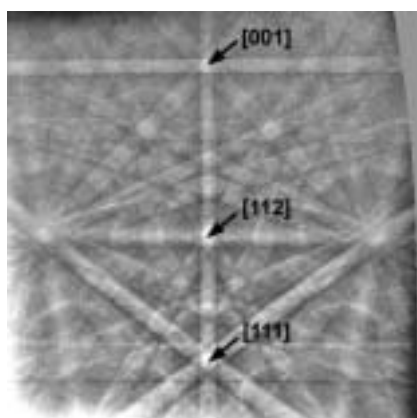


図5. カメラパラメータを計算するための70°傾斜したシリコンウエハー(001)面からのEBSDパターン(本文参照). (EBSD pattern from the (001) surface of a silicon wafer inclined by 70°.)

## 6. プログラムのインストールと実行

本プログラムはMicrosoft社のVisual Basic 6 (VB6)で作成されており、最近のWindowsマシン上で走る。当然のことながらデータの入力や操作はすべてGUI (Graphic User Interface)で行なえる。またCPUのスピードはなるべく速いものを使った方がユーザーのストレスが少ない。プログラムは原子散乱因子や対称操作等のデータファイルとともに以下のサイトからダウンロードできるので、指示に従いインストールしてもらいたい。

<http://www5e.biglobe.ne.jp/~EDANA/>

プログラムの取り扱い説明などもここから入手できる。またプログラムを走らせるためにはVB6の基本ランタイムファイル等を先にインストールする必要があるが、これもフリーウェア<sup>6)</sup>を使って入手できる。この方法も上記サイトを参照してほしい。



## 7. おわりに

SEM は試料の形態観察が主な目的であり、結晶学のように物質の原子構造を議論する学問分野では今まで軽視（無視？）されてきたが、EBSD の普及によりそのような状況も変わっていくであろう。SEM の広い観察領域、3次元での形態把握、さらに局所組成分析などと本解説で述べた菊池パターン解析（ちなみに EBSD の空間分解能は試料にも依存するが、0.1  $\mu\text{m}$ 程度は十分可能である）を組み合わせることにより、さまざまな応用が開ける。<sup>7)</sup> そのような EBSD を用いた研究に限らず、従来の TEM における菊池パターンを用いた研究でも本プログラムは有効と思われる。特に最近の CCD カメラによる TEM 画像の記録と本プログラムを組み合わせれば、迅速な結晶方位の決定等が可能となる。限られた紙面のため本プログラムにおける菊池パターン解析のための基本的な考え方を主に説明したが、せっかく結晶構造因子等を計算するのだから菊池パターン以外にもいくつかの“おまけ”の機能をつけてあり、これらも電子顕微鏡を使う人にはそれなりに役立つはずである。

最後に研究室でともに SEM や EBSD のシステム開発や教育・保守に携わっていただいている立川統氏に感謝いたします。

## 文献

- 1) J.A. Vevables and C.J. Harland: *Phil. Mag.* **27**, 1193 (1973).
- 2) P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson and D.W. Pashley: *Electron microscopy of thin crystals*, Butterworths, London (1965).
- 3) 上田良二（編著）：電子顕微鏡，共立出版（1982）。
- 4) J.P. Spencer, C.J. Humphrey and P.B. Hirsh: *Phil. Mag.* **26**, 192 (1972).
- 5) S.L. Dudarev, P. Rez and M.J. Whelan: *Phys. Rev. B.* **51**, 3397 (1995).
- 6) <http://www.vector.co.jp/soft/win95/util/se063979.html>
- 7) 小暮敏博，立川統：岩石鉱物科学 **31**, 275 (2002).