九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

# 電子回折図形を基にした結晶粒界抽出およびその3次 元可視化

佐藤, 俊介 九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻材料理工学メジャー

https://hdl.handle.net/2324/7236497

出版情報:九州大学, 2023, 修士, 修士 バージョン: 権利関係:

# 修士論文

# 電子回折図形を基にした結晶粒界抽出および その3次元可視化

# 九州大学 大学院総合理工学府 総合理工学専攻 材料理工学メジャー

ナノ材料・デバイス科学

修士課程2年 佐藤 俊介

- 受理日 2024年2月9日
- 指導教員(主) 斉藤 光
  - (副) 村山 光宏

# 目次

第-	→章	序論	1		
1.1	背景		1		
1.2	現状。	の課題	2		
1.3	本研究	究の目的	3		
1.4	本論	文の構成	3		
第二	章	原理	5		
2.1 Å	結晶粒界		5		
2.2	ステレオ	-観察による3次元再構成	5		
2.3 電子線トモグラフィー					
2.	3.1 Rad	on 変換	8		
2.	3.2 中央	断面定理	10		
2.4 透過電子顕微鏡法					
2.	4.1 TEN	<i>I</i> モード	13		
2.	4.2 STE	Mモード	14		
2.5	電子回护	ŕ	16		
2.6	ナノビー	- ム電子回折	17		
2.7 PED					
2.8 4D-STEM					
2.9 4D-SPED					

第四章 実験結果と考察

48

4.1 MLS 結果				
4.2 粒界抽出結果				
4.3 ステレオ再構成結果				
第五章 結論と展望	56			
5.1 本研究の結論				
参考文献				
謝辞				

# 第一章 序論

#### 1.1 背景

結晶粒界は結晶材料の機械的・物理的特性に影響を与え<sup>[1,2]</sup>、一般的に 3 次元的な形状を 有している。その3次元形状を可視化することで、材料組織形成過程の3次元的なシミュ レーション<sup>[3,4]</sup>等への応用が期待される。3次元可視化を行う代表的な手法として、様々な 傾斜角度から得た多数枚の投影像からフーリエ変換を利用して断層像(3次元像)を得るト モグラフィー<sup>[5]</sup>と2つの傾斜角度から得た一対の2次元像を用いて幾何学的に3次元像を生 成するステレオ観察による再構成(以下、ステレオ再構成)<sup>[6,7]</sup>がある。透過電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy: TEM)を用いた結晶粒界の3次元観察において、前者を 用いる場合、試料を傾斜させながら全ての回折波に対して個別に暗視野像を構成して撮像 する必要があり、観察時間の長時間化が避けられず、特にその場観察のような時系列デー タの取得においては現実的な方法とは言えない。一方、ステレオ再構成では粒界の外形を 有した2次元マップが得られる場合、2傾斜角度における撮像で済むため、上記のような問 題を避けられる。ステレオ再構成に当たっては、各傾斜角において電子線入射方向に投影 した1対の粒界の2次元マップが必要であり、TEMから得られた回折図形マッピングデー タに対して結晶方位の指数付けを行うことで、結晶方位マップおよび粒界マップが得られ る手法である ASTAR 法<sup>[8]</sup>がこれに応用できると考えられる。ASTAR 法は、SPED (Scanning Precession Electron Microscopy)<sup>[9]</sup>と呼ばれる、透過電子顕微鏡において収束電子 線を歳差運動させながら試料上を走査させ、試料上の各点で回折図形を取得していく撮像 手法を採用している。TEM での回折図形の取得においては、入射電子が試料内で複数回ブ ラッグ回折を起こす動力学的回折の影響が回折図形のスポット強度に現れることによって、 対称性の良い回折図形が得られにくいことがあるが、ASTAR 法では電子線を歳差運動させ

- 1 -

る SPED を用いることでこの影響を抑え、指数付けの精度を向上させている。

#### 1.2 現状の課題

ASTAR 法を用いることで2次元の粒界マップを得ることができるが、ASTAR 法における 指数付けは、試料の結晶構造に基づいた回折図形のテンプレートと実験から得られた回折 図形との相関値を計算するテンプレートマッチング法<sup>[10]</sup>を採用している。しかし、本手法 におけるテンプレートは単結晶の場合のものであり、単結晶の無限の組み合わせが考えら れる粒界のテンプレートを作成することは困難である。つまり、テンプレートマッチング を採用している ASTAR 法における指数付けは粒界に対しては不向きである。現在、 ASTAR 法では、電子線入射方向に対して傾斜して存在している粒界に対しては、隣り合う 結晶粒の存在割合が等しい所を粒界として線で出力するのみであり、これを用いて面であ る粒界を3次元再構成することはできない (Fig. 1)。



Fig.1 粒界の投影像とASTAR法で出力される粒界の模式図

過去に、複相試料に対して非負値行列因子分解(Nonnegative Matrix Factorization: NMF) <sup>[11]</sup>と呼ばれる回帰分析による回折図形の成分分離を行い、粒界を抽出した例が報告されて いる<sup>[12]</sup>。NMF とは、ある多成分データの羅列であるデータ行列を、ある共通因子の線形結 合の集合であるとみなし、その共通因子を収めた基底行列とそれぞれの重みを収めた係数 行列に分解する手法であり、本先行研究においては回折図形が基底行列に当たる。しかし、 多結晶体試料等の多数の基底が想定される場合、その数の任意性が問題となる。

## 1.3 本研究の目的

本研究では、ASTAR 法による先見情報を基に、基底が設定可能である多変量最小二乗法 (Multivariate Least Squares: MLS)<sup>[13]</sup>を利用し、SPED から得られた回折図形を成分分離す ることによって多結晶体における電子線入射方向に投影した粒界を抽出した。さらに、抽 出した粒界マップを用いて粒界をステレオ再構成によって 3 次元可視化するアルゴリズム を開発した。

## 1.4 本論文の構成

本論文では、粒界の 3 次元可視化に向けた粒界抽出およびそれらを用いてステレオ再構 成するアルゴリズムとそれらの結果をまとめている。「第一章序論」では、粒界の 3 次元可 視化に向けた粒界抽出の課題について述べ、本研究の位置付けと目的を示した。「第二章 原理」では、代表的な 3 次元再構成アルゴリズム、電子顕微鏡の基本的知識および粒界抽 出に利用した計算手法の理論について紹介する。「第三章 実験手法」では、本研究で使用 した実験データの取得方法、具体的な粒界抽出およびステレオ再構成のアルゴリズムなど を示す。「第四章 実験結果と考察」では、MLS による回折図形の成分分離を用いた粒界抽 出結果および 3 次元再構成結果を示す。「第五章 結論と展望」では、前章(第一章~第四章)までの総括を行うとともに、本研究で得られた結果や知見を応用することで見通される今後の展望について示す。

# 第二章 原理

## 2.1 結晶粒界

結晶材料における結晶粒と結晶粒の境界は結晶粒界<sup>[14]</sup>(以後、「粒界」)と呼ばれる。原 子が規則正しく密に配列している結晶粒に対して、粒界は不規則に乱れた原子配列となっ ている。前述したとおり、結晶粒界の構造が材料の剛性や強度等の機械的特性や電磁気特 性等の物理的特性に影響を与えることが知られている。

# 2.2 ステレオ観察による3次元再構成

TEM を用いたステレオ観察は、2 つの傾斜角度から得た一対の TEM 像を用いて幾何学的 に立体視する方法である。本論文では、ステレオ観察を利用して 3 次元像を生成する方法 (3 次元再構成)をステレオ再構成と表現する。ステレオ再構成は Fig. 2-1 に示す通り、試 料を TEM 内で α°と β°に傾斜し、それぞれの傾斜角において TEM 像を取得する。その 後、それら1対の TEM 像を用いて、TEM 像に写っている対象物に対して 3 次元座標を計算 し 3 次元再構成を行う。



Fig. 2-1 ステレオ再構成の概略図

ステレオ再構成における 3 次元座標の計算方法を Fig. 2-2 に示す。y 軸を傾斜軸として  $\alpha^{\circ}$ ,  $\beta^{\circ}$  で取得した傾斜像における観察対象物の同一箇所をそれぞれ P1(x1, y), P2(x2, y)と定義す る。ただし y 軸を傾斜軸としているため、P1 と P2 の y 座標は等しい。また、傾斜角度の差 ( $\alpha$ - $\beta$ )を  $\theta$  で表す。ここで P1 における対称物の 3 次元座標 z1 は(2-1)式から求められる<sup>[3]</sup>。(21)式を扱いやすいよう式変形すると(2-2)式となる。これにより対象物の 3 次元座標は(x1, y, z1)と決定される。

$$z_1 = \frac{x_2}{\sin\theta} - \frac{x_1}{\tan\theta} \tag{2-1}$$

$$z_1 = \frac{x_2 - x_1 \cos \theta}{\sin \theta} \tag{2-2}$$



Fig. 2-2 ステレオ観察の原理

(2-1)式における証明は下記の通りである。ただし、傾斜の方向によって z1 の符号が変わるため、(2-1)式と(2-10)式の符号は異なっている。

$$z_1 = x_1 \tan \alpha \tag{2-3}$$

$$r_1 = \frac{x_1}{\cos \alpha}, r_2 = \frac{x_2}{\cos \beta}$$
 (2-4)

$$\beta = \theta + \alpha \tag{2-5}$$

 $r_1 = r_2$ であるから

$$\frac{x_1}{\cos\alpha} = \frac{x_2}{\cos(\theta + \alpha)} \tag{2-6}$$

$$x_1 \cos(\theta + \alpha) = x_2 \cos \alpha \tag{2-7}$$

$$x_1(\cos\theta - \sin\theta\tan\alpha) = x_2 \tag{2-8}$$

$$x_1 \tan \alpha = \frac{x_1}{\tan \theta} - \frac{x_2}{\sin \theta}$$
(2-9)

$$z_1 = \frac{x_1}{\tan \theta} - \frac{x_2}{\sin \theta} \tag{2-10}$$

# 2.3 電子線トモグラフィー

トモグラフィーとは物体の切断面を画像にする技術であり、一般的には後述する再構成 演算を使用して行う CT を意味することが多い。その中でも、TEM 内で試料を傾斜させな がら得た多数枚の投影像(以下、連続傾斜像)を用いて、再構成演算によって物体の断層 像を得る手法は電子線トモグラフィーと呼ばれる。Radon が示した定理である「2次元の 関数の任意の点の値は、その点を通過するあらゆる方向の直線に沿ったその関数の積分か ら、一意的に求まる」によって、投影からの像復元(再構成)が可能であることが証明さ れている。具体的には、電子線トモグラフィーにおける再構成演算は Radon 変換と、中央 断面定理に基づき1次元フーリエ変換によって実行される。

# 2.3.1 Radon 変換<sup>[15]</sup>

Radon 変換とは、2 次元物体に対して任意の方向に積分し物体の投影像を得る計算方法で ある。Fig. 2-3 に Radon 変換の模式図を示す。Fig. 2-3 に示した座標系において、 $\theta$  方向の軸 s 上に物体 f(x, y)を投影したものが関数 g(s,  $\theta$ )であるとする。g(s,  $\theta$ )は、法線ベクトルが $\theta$ 方 向であるような直線に沿って積分することで得られる。このうち、(x, y)座標の原点を通る 直線上を積分して得られた値を g(0,  $\theta$ )とし、法線ベクトルが $\theta$ 方向で、(x, y)座標の原点を 通る直線上の点は次式を満たす。

$$\frac{y}{x} = \tan\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) = -\frac{\cos\theta}{\sin\theta}$$
(2-11)

これを整理すると

$$x\cos\theta + y\sin\theta = 0 \tag{2-12}$$

「法線ベクトルが θ 方向で、(x, y)座標の原点を通る直線に沿って積分する」ということは、 f(x, y)の式(2.12)に対応する座標の値だけを積分するため、g(0, θ)はディラックのデルタ関数 を使用して、

$$g(0,\theta) = \iint_{-\infty}^{\infty} f(x,y)\delta(x\cos\theta + y\sin\theta)dxdy \qquad (2-13)$$

と表される。同様に、「法線ベクトルが  $\theta$  方向で、原点から s だけ離れた直線」は、原点を 通る直線を x 方向に scos $\theta$ , y 方向に ssin $\theta$  だけ移動させれば良く、式(2-12)からこの直線は  $(x - s \cos \theta) \cos \theta + (y - y \sin \theta) \sin \theta = 0$  (2-14)  $x \cos \theta + y \sin \theta - s = 0$  (2-15)

を満たす。従って式(2-13)は下式で表される。

$$g(s,\theta) = \iint_{-\infty}^{\infty} f(x,y)\delta(x\cos\theta + y\sin\theta - s)dxdy \qquad (2-16)$$

式(2-16)が、 2 次元分布 f(x, y)から投影 g(s, 0)への Radon 変換である。

式(2-16)の Radon 変換は投影を x, y 平面での積分で表しているが、投影は本来投影方向の線 積分であるため、1 変数の積分で表されるべきである。

式(2-16)を1変数の積分で表すために新たに投影方向に座標系を定義する。Fig. 2-3 に示している投影方向に沿った(s, u)座標は、(x, y)座標をθだけ回転したであるから、

$$\binom{s}{u} = \binom{\cos\theta}{-\sin\theta} \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \binom{x}{y} \quad (2-17)$$

これを x,y のそれぞれについて解き、式(2-16)に代入するとデルタ関数の中身は 0 になる。 (x, y)座標から(s, u)座標への変換では、回転しただけで伸び縮みはしていないため、dxdy = dsdu です。

$$g(s,\theta) = \iint_{-\infty}^{\infty} f(s\cos\theta - u\sin\theta, s\sin\theta + u\cos\theta)\delta(0)dsdu \qquad (2-18)$$

ここで、デルタ関数は s の関数であるから

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(0) \, ds = 1 \tag{2-19}$$

よって、Radon 変換  $g(s, \theta)$ は次式に示す直線上の積分で表される。

$$g(s,\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} f(s\cos\theta - u\sin\theta, s\sin\theta + u\cos\theta) du \qquad (2-20)$$



Fig. 2-3 Radon 変換

# 2.3.1 中央断面定理[15]

投影からの画像の再構成は、中央断面定理に基づいている。中央断面定理とは、「Radon 変換 g(s,  $\theta$ )の s についての 1 次元フーリエ変換 G $_{\theta}(\xi)$ と物体 f(x, y)の 2 次元フーリエ変換 F(f<sub>x</sub>, f<sub>y</sub>)の、原点を通り f<sub>x</sub>f<sub>y</sub>面に垂直で f<sub>x</sub>軸に対して角度  $\theta$  をなす平面による断面は等しい」とい う定理である(Fig. 2-4)。すなわち次式で表される。 $G_{\theta}(\xi) = F(\xi\cos\theta,\xi\sin\theta) \tag{2-21}$ 

この定理は下記のように証明される。

Radon 変換 g(s,  $\theta$ )の s についての 1 次元フーリエ変換 G<sub> $\theta$ </sub>( $\xi$ )は G<sub> $\theta$ </sub>( $\xi$ ) =  $\int_{-\infty}^{\infty} g(s, \theta) exp(-i2\pi\xi s) ds$  (2 - 22)

これを式(2-20)に代入すると

$$G_{\theta}(\xi) = \iint_{-\infty}^{\infty} f(s\cos\theta - u\sin\theta, s\sin\theta + u\cos\theta) exp(-i2\pi\xi s) dsdu \qquad (2-23)$$

これに(x, y)座標と(s, u)座標との変数変換を行うと、先に述べたように dxdy = dsdu であるから

$$G_{\theta}(\xi) = \iint_{-\infty}^{\infty} f(x, y) exp(-i2\pi\xi(x\cos\theta + y\sin\theta)) dxdy \qquad (2-24)$$

$$= \iint_{-\infty}^{\infty} f(x, y) exp(-i2\pi\{(\xi \cos \theta)x + (\xi \sin \theta)y\}) dxdy \qquad (2-25)$$

$$= F(\xi \cos \theta, \xi \sin \theta) \tag{2-26}$$



Fig. 2-4 中央断面定理

# 2.4 透過電子顕微鏡法[16]

透過電子顕微鏡法(Transmission Electron Microscopy: TEM)は、電子線を観察対象に照射 および透過させ、マイクロスケールから原子スケールまでにおける様々な観察を行うこと が可能である。TEM は物質と電子の相互作用を利用しており、それによって生じた信号を 取得し、実空間の拡大像の解析(結像法)、逆空間の解析(回折法)、エネルギー空間の解 析(分光法)を行うことで、物質の微細構造や結晶性の解析、元素分析等が可能となる。 電子は、波と粒子しての性質ともち、その波長 λ は加速電圧 E<sub>0</sub>に対して以下の式で示され る。

$$\lambda = \frac{h}{\left\{2m_0 e E_0 \left(1 + \frac{e E_0}{2m_0 c^2}\right)\right\}^{\frac{1}{2}}}$$
(2-27)

ここで、hはプランク定数( $6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{kg/s}$ )、 $m_0$ は電子の静止質量( $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ )、 eは電荷素量( $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ )、cは光速度( $2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ )である。式(2-27)に示されてい る通り電子の波長は加速電圧に依存し、例えば加速電圧が 200 kV の場合、2.5 pm と非常に 短いため TEM の空間分解能は高い。光の波長レベルの空間分解能が実現されている光学顕 微鏡に対して、TEM の空間分解能はすでに原子レベルに達しているが、それでもまだ波長 の 20 倍程度である。現在、この要因として対物レンズの収差があげられ、収差補正装置に よるさらなる空間分解能の向上が期待される。

TEM は、観察試料に電子線を平行照射する TEM モードと、電子線を観察試料上に収束 させ、そのプローブを観察試料上で走査させる STEM モード(Scanning transmission electron microscopy)に大別される。

#### 2.4.1 TEM モード

TEM モードの模式図を Fig. 2-5 に示す。透過電子顕微鏡は、電子銃、加速管、コンデン サーレンズ系、対物レンズ、試料ホルダー、中間・投影レンズ系、観察室・検出器によっ て構成されている。電子銃より発生した電子線は、加速管を通って加速し、複数の磁界型 レンズで構成されるコンデンサーレンズにより、平行性を保った状態で試料に照射される。 この時、試料は対物レンズの中に挿入されており、任意の大きさの対物絞りを通過した透 過電子は、後続する中間・投影レンズにより拡大・結像される。

試料中で Bragg 反射した回折波と回折せずに試料中を通過した透過波は、対物レンズの 後焦点面(Back focal plane: BFP)で焦点を結び、電子回折図形が形成される。さらに像面 (Image plane: IP)では観察試料の拡大像が形成される。中間レンズの励磁電流を調整する ことで、BFP もしくは IP を観察室内の蛍光板や検出器に映しだすことができる。また BFP の位置にある対物絞りを移動させることによって、透過波もしくは回折波を選択すること ができ、透過波だけで構成される(明視野 Bright Field: BF)像、ある回折波で構成される (暗視野 Dark field: DF)像を取得することができる。



Fig. 2-5 TEM の模式図

2.4.2 STEM モード

STEM モードにおける装置の模式図を Fig. 2-6 に示す。基本的には、装置の基本構成は TEM モードと同一である。TEM モードとの照射系の違いは、対物レンズにより入射プロー ブが数 nm以下に収束して試料に入射することである。入射プローブを試料上で二次元的に 走査させることで、STEM 像が得られる。STEM 像は、電子の検出角の異なる検出器を使用 することによって撮像方法を選択することができる。撮像方法としては、明視野(BF)検 出、環状明視野(Annular bright field: ABF)検出、環状暗視野(Annular dark field: ADF)検 出がある。特に検出角度が大きい ADF 像を High-angle ADF: HAADF 像という。また、厚い 試料や原子番号が大きい場合、入射電子は弾性散乱しやすくなり、多くの弾性散乱電子が ADF 検出器や HAADF 検出器に検出される。この時、原子番号 Z のべき乗に比例したコン トラストが形成されるため、ADF 像や HAADF 像は Z コントラスト像とも呼ばれる。さら に、STEM モードでは、入射電子と物質との相互作用によって生じる非弾性散乱電子や特 性 X 線等をプローブ位置の関数としてマッピングすることができる。そのため、物質の局 所分析のために多くの分野で応用されている。



Fig. 2-6 STEM の模式図<sup>[23]</sup>

2.5 電子回折

電子回折とは、試料に入射した電子が結晶の格子面に対してブラッグ条件を満たす角度 である場合、電子は弾性散乱され、互いに干渉し合うが、ブラッグ条件を満たした電子だ けが特定の方向に回折波として強め合う(強度を持つ)現象である。この散乱された電子 が強め合う方向(角度 θ)は、隣り合う面の間隔による行路差に依存する。格子面の間隔 を d、入射角を θ とした場合、第1面と第2面の行路差は 2*dsinθ*となる(Fig. 2-7)。この行 路差が入射電子線の波長 λ の整数倍である電子線は、回折波として強度を持つ。ブラッグ 条件の関係式を式(2-28)に示す。

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{2-28}$$



Fig. 2-7 電子回折の模式図

## 2.5 NBED

ナノビーム電子回折 (Nano beam electron diffraction: NBED)<sup>[17]</sup>と呼ばれるナノメーター サイズの領域の結晶構造情報が得ることができる観察手法がある。NBED における電子線 の照射系を Fig. 2-8 に示す。Fig. 2-8 に示している通り、電子線を観察試料に平行照射して 電子回折図形を取得したのち、電子線を試料上に収束させ、かつ小さなコンデンサー絞り を用いてナノメーターサイズの領域を照射する。この時に BFP に形成された回折図形を観 察するが、NBED の場合、電子線が完全な平行照射ではないため、TEM モードの制限視野 電子回折 (Selected area electron diffraction: SAED) に比べ、回折点がディスク状になる特徴 がある。



Fig. 2-8 NBED の模式図

#### 2.6 PED

2.5 で述べた NBED を厚めの試料に対して行う場合、試料内でブラッグ回折を起こした 波が再びブラッグ回折を起こす動力学的回折の影響が、回折図形中の回折強度に現れ、対 称性の良い回折図形が得られにくい。これを克服する手法として、歳差電子回折

(Precession electron diffraction: PED)<sup>[18]</sup>が知られている。PED は、NBED と同様に調整し た電子線を光軸に対して照射系偏向器を用いて歳差運動させながら、試料に照射し電子回 折図形を取得することで動力学的効果を軽減できるとされている(Fig. 2-9)。また、PED では、電子線の歳差運動によって円状に広がった回折波を結像系の偏向器で1点に振り戻 す必要がある(デスキャン)。



Fig. 2-9 PED の概略図<sup>[19]</sup>

2.7 4D-STEM

2.4.2 で述べた STEM モードと同様に、電子線を観察試料上に収束させ、その電子プロー ブを試料上で 2 次元走査させながら、各プローブ位置での 2 次元の回折図形を記録してい く 4D-STEM と呼ばれる手法が存在する (Fig. 2-10)。本手法は、試料上を 2 次元走査 (x,y) しながら、 2 次元の回折図形 I(u, v) を記録し、 4 次元データ I(x, y, u, v) を取得するため 「4D」と表現されている。

従来の STEM では回折図形を円盤もしくは環状検出器で積算した強度で取り扱うのに対 し、4D-STEM では回折図形の 2 次元強度分布をそのまま取り扱うことで、歪みや方位マッ ピングが可能となる。また、4D-STEM データの回折図形に対して透過スポットもしくは回 折スポットを選択し、その強度をマッピングすることで、仮想明視野像(Virtual bright field: VBF)や仮想暗視野像(Virtual dark field: VDF)を生成することも可能である。



Fig. 2-10 4D-STEM の模式図

# 2.8 4D-SPED

2.6 で述べた PED と 2.7 で述べた 4D-STEM を組み合わせた手法を、本論文では 4D-SPED (Scanning precession electron diffraction: SPED) と呼称する。4D-SPEDの概略図を Fig. 2-11 に示す。試料上に収束させた電子線をプリセッションさせながら試料上で 2 次元走査させ ることで、各点で動力学的効果が低減された回折図形を取得でき、より精度の高い歪みや 方位マッピングが可能であるとされる。



Fig. 2-11 4D-SPED の模式図

# 2.9 ASTAR 法

ASTAR法とは、NanoMegas社によって開発され、2006年に商品化された、透過電子顕微 鏡において、2 nmf程度に収束させた電子線プローブを用いることで、SEM / EBSD法のよ うな結晶方位マップや相マップを得る手法である。本手法における回折図形の収集は、試 料のわずかな湾曲や歪等の影響による各スポットの輝度変化を取り除き、安定した回折図 形を収集するという目的で SPED を採択しており、TopSpin と称される専用ソフトを使用し て行う。TopSpin で収集した回折図形は、NanoMegas社特許のテンプレートマッチング法に より指数付け、相同定、結晶方位を算出される。本計算に使用するテンプレートには、加 速電圧、取込範囲、結晶系データ等を入力し、試料の結晶構造に基づいた逆極点図上 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(テンプレート)を 約 1°の方位間隔で作成したものが使用される。このようなテンプレートマッチング法によ る指数付けを行うことによって、ナノスケールの結晶方位マップや相マップが得られる。

# 2.8 Multivariate Least Squares<sup>[21]</sup>

Multivariate Least Squares: MLS とは、線形回帰に用いられる手法の1つである。線形回帰 とは、観測データ x に対する回帰の結果を y とする時、重みベクトル w による観測データ との内積(x,w)によって y (線形モデル)を推定することである。MLS でも、線形回帰と同 様に、計算対称とする多成分データの羅列であるデータ行列を線形モデルと仮定し、各成 分データ (基底行列)の重みを収めた係数行列を求めるが、任意の数の基底行列を与える という特徴がある。MLS の計算原理 (正規方程式の導出)を下記に示す。 観測データxと重みベクトルwはそれぞれ

$$x = [1, x1, ..., xK]T, xk ∈ ℝ, ただしk = 1, ..., K, y ∈ ℝ$$
(2-29)

$$\boldsymbol{w} = [w_0, w_1, \dots, w_K]^T \tag{2-30}$$

とすると

$$y = \sum_{k=0}^{K} x_k w_k = \langle \boldsymbol{x}, \boldsymbol{w} \rangle \qquad (2-31)$$

で表されるが、観測データは一般的に雑音を含み、雑音 $\epsilon$ は平均 = 0,分散 =  $\sigma^2$ の正規分布  $\mathcal{N}(0,\sigma^2)$ に従うとすると、観測データは

$$y = \langle \boldsymbol{x}, \boldsymbol{w} \rangle + \varepsilon \tag{2-32}$$

と表される。

観測データ集合DがN組の観測データ

$$\{(x_n, y_n) \mid n = 1, \dots, N\}$$
(2-33)

からなるとする。この観測データ集合を用いて尤度最大にするwを求める最尤推定を行う。 y, w, Xを行列式で表し直すと下式のようになる。ただし、 $x_n$ の第k要素を $x_{nk}$ と表記する。

$$y \equiv \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix}, \boldsymbol{w} \equiv \begin{bmatrix} w_0 \\ w_1 \\ \vdots \\ w_K \end{bmatrix}, X \equiv \begin{bmatrix} \boldsymbol{x}_1^T \\ \vdots \\ \boldsymbol{x}_N^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 x_{11} & \cdots & x_{1K} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 x_{N1} & \cdots & x_{NK} \end{bmatrix}$$
(2-34)

この記法を用いると、尤度は

$$L(\boldsymbol{w}, \mathcal{D}) = p(\boldsymbol{y} \mid \boldsymbol{X}, \boldsymbol{w}, \sigma^2) = \prod_{n=1}^{N} \mathcal{N}((\boldsymbol{y}_n - \langle \boldsymbol{x}_n, \boldsymbol{w} \rangle); \boldsymbol{0}, \sigma^2)$$
(2-35)

となり、対数尤度にすると

$$\log L(\boldsymbol{w}, \mathcal{D}) = -\frac{N}{2}\log(2\pi\sigma^2) - \frac{1}{2\sigma^2}\sum_{n=1}^{N}(y_n - \langle \boldsymbol{x}_n, \boldsymbol{w} \rangle)^2$$
(2-36)

となるので、最尤推定は次式になる。

$$\widehat{\boldsymbol{w}} = \underset{\boldsymbol{w}}{\operatorname{argmax}} \log L(\boldsymbol{w}, \mathcal{D}) = \underset{\boldsymbol{w}}{\operatorname{argmin}} \sum_{n=1}^{N} (y_n - \langle \boldsymbol{x}_n, \boldsymbol{w} \rangle)^2 \qquad (2 - 37)$$

以上により尤度を最大にするŵはすなわち2乗誤差を最小化する重みベクトルŵであり以下 のように書ける。

$$\widehat{\boldsymbol{w}} = \underset{\boldsymbol{w}}{\operatorname{argmin}} (\boldsymbol{y} - \boldsymbol{X}\boldsymbol{w})^{T} (\boldsymbol{y} - \boldsymbol{X}\boldsymbol{w})$$
(2 - 38)

これは右辺の2次形式をwでの微分が0に等しいという方程式より

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{w}}(\boldsymbol{y} - \boldsymbol{X}\boldsymbol{w})^{T}(\boldsymbol{y} - \boldsymbol{X}\boldsymbol{w}) = 0 \qquad (2 - 39)$$

右辺の2次形式を展開すると、 $y^T y - w^T X^T y - y^T X w + w^T X^T X w$ であり

 $\frac{\partial}{\partial w} w^{T} a = \frac{\partial}{\partial w} a^{T} w = a \quad (a \text{tiz数}) \text{ を用いて、} w \text{ で各項を微分すると式(2.39)} = -2X^{T} (y - Xw) = 0$ であり、まとめると、

$$(X^T X)\boldsymbol{w} = X^T \boldsymbol{y} \tag{2-40}$$

これを解くと

$$\widehat{\boldsymbol{w}} = (X^T X)^{-1} X^T \boldsymbol{y} \tag{2-41}$$

2.9 折れ線回帰によるフィッティング

本研究では、複数直線によるフィッティングに、Muggeoによって開発された Pythonパッ ケージである piecewise\_regression<sup>[22]</sup>を使用している。本関数は、傾きが変化する break point が 1 つ以上含まれるデータに対して線形回帰モデルをフィッティングする関数であり、 Muggeoによって説明された下記に示す計算方法を使用している。

 $y = \alpha x + c + \beta (x - \psi) H(x - \psi) + \zeta \qquad (2 - 42)$ 

break point が 1 つであるため、2 つの領域にセグメンテーションする。式 (2-42)において、1 つ目のセグメントの傾きを $\alpha$ 、1 つ目のセグメントの切片をc、1 つ目のセグメントから 2 つ 目へのセグメントへの傾きの変化を $\beta$ 、break point の位置を $\psi$ で示しており、 $\psi$ を推定する ことを目的としている。また、*H*は Heaviside の step 関数であり、 $\zeta$ はノイズ項である。本関 係式は非線形であるため、直接線形回帰によって解くことはできない。そこで、break point の推定初期値 $\psi^{(0)}$ まわりのテイラー展開を行うことで線形回帰問題に帰着させることがで きる。  $y \approx \alpha x + c + \beta \left( x - \psi^{(0)} \right) H \left( x - \psi^{(0)} \right) - \beta \left( \psi - \psi^{(0)} \right) H \left( \psi - \psi^{(0)} \right) + \zeta$ (2-43)

これにより、2.8 章にも記述した通常の線形回帰となり、更新された break point の推定値  $\psi^{(1)}$ を求めることができる。このようにして break point の推定値が収束するまで繰り返し計 算を行う。データに break point が 2 つ以上含まれる場合、推定初期値 $\psi^{(0)}$ を中心に多変量テ イラー展開を使用して break point が 1 つの場合と同様に計算することで、2 つ以上の break point が求まる。

# 第三章 実験手法

3.1 データ取得

本研究では、粒界の 3 次元再構成を目的として、回折図形ベースの粒界抽出およびステレオ再構成を行うに当たり、各傾斜角度における 4D-SPED データを取得した。

3.1.1 試料準備

平均粒径 1 μm 程度の TWIP 鋼(Fe-22Mn-0.6C)のバルクナノメタルサンプルを使用した。 なお、本サンプルはクライオイオンスライサーを用いて薄膜化しており、同研究室の Jesada 氏の協力で作製いただいた。本サンプルの光学顕微鏡像を Fig. 3-1 に示す。



Fig. 3-1 バルクナノメタル(TWIP 鋼)の光学顕微鏡像

# 3.1.2 4D-SPED によるデータ取得

試料のわずかな湾曲や歪等の影響を抑えるために、動力学的効果の低減が可能とされる SPED (Fig. 3-2)を用いて、回折図形を取得した。データ取得条件を Table 3-1 に示す。 SPED データ取得は、TopSpin (NanoMegas 社)と称される専用ソフトを用いて行うため、 本ソフトが搭載されている ARM-200F (日本電子)を使用し、加速電圧条件は 200 kV とし た。double-tilt holderを使用して試料を α軸まわりに傾斜させたが、2章の式 (2-2)に示した 分母のsin θの値が小さくなりすぎることを考慮し、±10°ではなく±20°以上の傾斜角度 である±20°,30°にてデータ取得を行った。double tilt holder へのサンプルセットの様子を Fig. 3-3 に示す。また、本実験では TopSpin に precession 角度を 0.5°、 precession 回数を 4 回 と設定してデータ取得を行った。Precession (a) ON, (b) OFF での回折図形を Fig. 3-4 にそれ ぞれ示す。Precession OFF と比較して Precession ON の方が、明らかに各回折点の輝度変化 が低減された回折図形が得られていることが見てとれる。また、各傾斜データにおいて収 録した回折図形の透過スポットの強度変化をマッピングした仮想暗視野像を Fig. 3-5(a)-(d) に示す。Fig. 3-5 に示している通り、傾斜軸の方向は図の縦方向である。各傾斜角度間での データの位置合わせを試料の縁で行うために、試料上から真空領域にかけてデータ取得す る視野を決定した。こうして収集した回折図形等の情報は自動的に block ファイルと呼ばれ る形式のファイルに出力される。Python 等のプログラム言語を用い、block ファイルを hyperspy.api パッケージに実装されている load という関数を使用することで収集した回折図 形を画像出力することができる。しかし、画像出力のデータタイプは 8 bit しか対応してい



ない。



Equipment	ARM-200F (JEOL)
TEM holder	double-tilt holder (JEOL)
Image acquisition mode	TEM-SPED
Acceleration voltage [kV]	200
Sample	Fe-22Mn-0.6C TWIP steel
Tilt angle [°]	0, ±20, 30
Acquisition area [µm]	2.7×2.7
Step size [nm/pixel]	10
Precession angle [ $^{\circ}$ ]	0.5
Precession per frame	4
Frame size	288×288

Table 3-1 データ取得条件



Fig. 3-3 TEM Holder へのサンプルセットの様子



Fig. 3-4 ビームの precession (a)ON (b)OFF による回折図形の比較



Fig. 3-5 各傾斜データにおける仮想明視野像

3.2 ASTAR 法による結晶方位マッピング

SPED を用いて収集した一連の回折図形に対して、Index2(NanoMegas 社)と呼ばれるソ フトウェアに搭載されているテンプレートマッチング法を用いて、指数付けおよび結晶方 位を算出した。テンプレートマッチングに使用したテンプレートは、ソフトウェア DefGen2(NanoMegas 社)で、データ取得時の加速電圧や取り込み範囲等を指定し、結晶系 データの情報が格納されている cif ファイルを読み込ませることで、結晶構造に基づいて可 能性のある全ての結晶方位の回折図形(シミュレーション像)を 1°の方位間隔で作成し ている。こうしてテンプレートが出力された bnq ファイルと収集した回折図形が出力され ている block ファイルを Index2 に読み込ませ、各傾斜データにおいて結晶方位をマッピン グした結果を Fig. 3-6 (a)~(d)に逆極点図とともに示す。本マッピングデータにおいて、黒線 で出力されている箇所(真空領域を除く)は結晶粒界であるが、これは隣り合う結晶粒の 方位差が 5°(変更可)以上の箇所を粒界としている。



Fig. 3-6 各傾斜データにおける結晶方位マッピング結果

また、Index2内での指数付けの操作手順を Fig. 3-7 に示す。最初に、回折図形が収録してあ る block ファイルとテンプレートマッチングに使用するテンプレートが格納されている bnq ファイルをソフトウェアに読み込む。そして、テンプレートとの相互相関の計算が正確に 行えるよう、読み込んだ回折図形に対して透過スポットが中央に位置するようにセンタリ ングを行う (Fig. 3-7 (2))。次に、取得した回折図形とテンプレートとの間でカメラ長のキ ャリブレーションを行う (Fig. 3-7 (3))。まず 100 cm 程度の比較的広い範囲でキャリブレー ションした後、10 cm 程度の狭い範囲で詳細に計算した。そして、回折図形のランダムノイ ズの低減と回折スポットの強調を目的としてソフトウェア上のパラメータ(Softening loops, Spot enhance loops, Spot detection radius)を決定した(Fig. 3-7 (4))。Softening loops は、画像 の平滑化(ノイズ低減)を目的として[[1,1,1], [1,8,1], [1,1]]で構成されるフィルターを適 用する回数である。また、一般的に透過スポットに近い回折スポットほど高い輝度値をも つが、テンプレートマッチングにおいては純粋な回折スポットの輝度値を得る必要がある ため、Spot enhance loops を調節する。Spot enhance loops は、あるピクセルにおいて、半径 〇 pixel 内の平均画素値との差を計算し、負であれば画素値 0、そうでなければ差の値を収 めるという処理の反復回数である。また、その半径は Spot detection radius で調節した。た だしスポット間の距離の半分以下に抑える必要がある。これらのパラメータは、画面右下 に表示される Reliability(指数付け(index)の信頼値)が最も高くなるように設定し、第 2 に Index(回折図形とテンプレートのマッチング値)が高くなるように設定した。最後に、 テンプレートマッチングの方法に use full matching を選択した(Fig. 3-7 (5))。



# 4. Setting template matching parameters



Fig. 3-7 Index2 における指数付けの操作手順

3.3 粒界抽出

本研究で開発した粒界抽出アルゴリズムは、ASTAR 法による結晶方位マッピング結果を基 にしたものであり、そのマッピング結果において粒界が存在するとされた箇所すべてに粒 界が存在するものと仮定した。アルゴリズムの大まかな流れとしては、結晶粒のマスク画 像の作成→結晶粒の番号付け→粒界ピクセルの番号付け→隣り合う結晶粒の組み合わせの 決定→MLS→3 直線によるフィッティングの順である。また、これらの処理はステレオ再 構成を見据え、傾斜角度 0°および 20°の 2 データに対して行った。

3.3.1 各結晶粒のマスク画像の作成と結晶粒の番号付け

最初に粒界抽出の対象とする領域を決定した(Fig. 3-8)。結晶が湾曲していると予想され る試料の縁や、ASTAR 法による結晶方位マッピングの結果が複雑である箇所を除外し、比 較的方位マッピングが複雑でない領域を選択した。



Fig. 3-8 粒界抽出の選択領域

後に行う MLS において基底となる平均化した回折図形の取得や、隣り合う 2 結晶粒に対 して MLS による計算を行うときなどに必要となる各結晶粒のマスク画像を作成した(Fig. 3-9(a,b))。このマスク画像は、2つのみの画素値で塗りつぶされている2値化画像と呼ばれ るものであり、Fig. 3-9 の画像(8 bit)において白で塗りつぶされているピクセルは画素値 255 であり、黒で塗りつぶされているピクセルは画素値0である。また、マスク画像の作成 は OpenCV に実装されている関数 findContours を使用して行った。本関数の引数である mode に一番外側のみの輪郭だけでなく内側も含めた全ての輪郭を抽出する cv2.RETR\_LIST を指定し、method に cv2.CHAIN\_APPROX\_NONE を指定して輪郭を構成する全てのピクセ ルの座標を抽出した。そして、関数 drawContours を使用して輪郭の内部を塗りつぶした。 ただし、傾斜角度 20°中央辺りに見られる面積 1 pixel 程度の小さな島のような粒は後に 3.4 章に記載するが、積層欠陥であることが確認されているため除外している。

こうして作成したマスク画像を用いて、各粒の番号を決定し、その番号を画素値として 出力した画像を Fig. 3-10 (a, b)に示す。以降、本画像を「結晶粒のナンバリング画像」と呼称する。また、Fig. 3-10 に示す番号を結晶粒が持つ番号とし、「粒番号」と呼称する。



(b) Tilt angle =  $20^{\circ}$ 



Fig. 3-9 (a) 0°(b)20°における各粒のマスク画像



Fig. 3-10 (a) 0°(b) 20°における結晶粒の番号付け画像

# 3.3.2 粒界ピクセルの番号付け

本研究で開発した粒界抽出アルゴリズムでは、隣り合う結晶粒の間に存在する単一の粒 界ごとに抽出していく方法をとっている。理由としては、後に説明する MLS による粒と粒 界とのセグメンテーション精度を向上させること、単一粒界ごとにステレオ再構成するこ とが可能となることが挙げられる。 単一の粒界に分割し、それぞれの単一粒界と、粒番号の組み合わせとを対応づけた結果 を Fig. 3-11 に示す。この粒界ピクセルの番号付けは、全ての粒界ピクセルに対して 5×5 pixel のカーネルを当てはめ、カーネル内の 2 つの最頻値を得ることで粒番号の組み合わせ を取得した。



Fig. 3-11 粒界ピクセルの番号付け(数字は粒番号の組み合わせ)

# 3.3.3 MLS

本研究で開発した粒界抽出アルゴリズムでは、結晶粒内と粒界とのセグメンテーション に、MLS と呼ばれる任意の数の基底行列を指定する回帰分析を利用した。なお、本計算は 隣り合う 2 つの結晶粒に対して実行しており、単一の粒界を抽出することを目的としてい る。具体的な計算手順としては、最初に基底行列として各粒における回折図形を平均化し た画像を作成した(Fig. 3-12)。本平均化画像の作成は、各粒のマスク画像の白で塗りつぶ されている箇所(座標)における全ての回折図形を読み込み平均化して行った。



Fig. 3-12 平均化した回折図形

次に Fig. 3-13 に示す通り、隣り合う二つの粒のマスク画像と、その間に存在する粒界ピクセルを足し合わせた領域(座標)を MLS の計算領域として指定する。



Fig. 3-13 MLS の計算領域の選び方

その後の MLS の計算過程の概略図を Fig. 3-14 に示す。まず、上述した計算領域の全ての 回折図形 ( $l \times l$ 行列,n枚)を1次元配列化 ( $m (= l^2) \times 1$ 行列)し、行方向にスタックして2 次元のデータ行列 X ( $m \times n$ 行列)を作成した。次に、各粒で平均化した2枚の回折図形か ら作成した基底行列 H ( $m \times 2$ 行列)を準備し、Numpyに実装されている関数 linalg.lstsqの 引数に X および H を代入して、H×W ( $m \times n$ 行列,W:重みを収めた係数行列)と X との差 が最小化されるように W を更新し、最適な W を求めた。



Fig. 3-14 MLS の計算過程の概略図

## 3.3.4 折れ線回帰によるフィッティング

MLS の係数(重み)マップから結晶粒と粒界とをセグメンテーションする方法として、 3 直線によるフィッティングを採択した。折れ線回帰によるフィッティングの模式図を Fig. 3-15 に示す。3.3.3 に述べた MLS の計算によって、Fig. 3-15 (a)に示すような係数(結晶粒の 存在割合)の情報を持ったマップが得られたとすると、電子線入射方向に対して傾斜して いる粒界においては、その箇所でスロープ状に係数が変化する。このスロープ状に係数が 変化している部分を抽出するために、折れ線(3 直線)で係数変化をフィッティングし、 break point 1 (bp1) および break point 2 (bp2) を求めた。ただし、フィッティングは横方向 と縦方向の 2 方向で行っている。これは、視野中において粒界の存在している方向によっ て、フィッティング結果に個体差が生じてしまうためである。例えば、視野において比較 的縦方向に存在している粒界に対しては横方向にフィッティングを行った方が精度良く粒 界を抽出する事ができるが、視野において比較的横方向に存在している粒界においては縦 方向にフィッティングを行った方が精度良く粒界を抽出することができる。具体的なフィ ッティングの手順としては、まず ASTAR ソフトで出力された粒界に対して Fig. 3-16 に示す 通り、フィッティングの方向に連なる粒界ピクセルの中央のピクセルを指定する。そのピ クセルから±25 pixel 以内に存在する計 51 pixel をフィッティング範囲とした。ただし、 MLS の計算は隣り合う 2 粒に対して行っており、この計算領域からフィッティング範囲が はみ出す場合は、はみ出す直前の係数値で補完することによってフィッティングモデル(3) 直線)に合うように処理した。また、隣り合う 2 粒の片方の MLS 結果に対してフィッティ ングを行っているが、2粒の内、左側の粒の係数値が右側の粒に比べて常に高くなるように 設定し、計算の重複を回避した。実際のフィッティングの計算は、Python に実装されてい るパッケージ piecewise regressionの関数 Fit を使用し、例えば横方向のフィッティングの場 合、引数にフィッティング範囲の x 座標を格納した 1 次元配列、係数値を格納した 1 次元配

列、break pointの個数(今回は3直線なので2個)の順に入力して行った。



Fig. 3-15 3 直線によるフィッティングの模式図((a) MLS による係数マップの模式図(b) 係数変化を3 直線でフィッティングした場合の模式図)



Fig. 3-16 フィッティング範囲における中央(基準)のピクセル

# 3.43 重点におけるステレオ再構成

MLS および折れ線回帰によるフィッティングを用いて抽出した粒界の3重点に対してス テレオ法による3次元再構成を行った。ステレオ再構成を行った傾斜角度0°と20°にお ける3重点の視野を、Fig. 3-17にそれぞれ示す。3次元再構成の大まかな流れとしては、傾 斜データ間の位置合わせ、各単一粒界のエッジ検出、粒界のエッジピクセルに対する傾斜 データ間での対応付け、対応づけられたピクセルの3次元座標の算出の順である。



Fig. 3-17 各傾斜角度におけるステレオ再構成を行った領域

# 3.4.1 位置合わせ

ステレオ法によって 3 次元座標を算出するに当たり、傾斜角度間での位置合わせを行っ た。今回 SPED データを取得した視野には、位置合わせ用に試料の縁部分も含めて撮像し ており、MATLAB に搭載されている関数 imregtform を用いて位置合わせを試みた。しか し、縁のカーブが明らかにずれていることが確認された。2 傾斜データの角度間が 20° で あるため、縁の形状が変化してしまっていることが原因として挙げられる。そこで、試料 の縁のような広範囲のものではなく、ASTAR 法の粒界マッピング結果の3 重点のピクセル に対して位置合わせを行った (Fig. 3-18)。



Fig. 3-18 各傾斜角度間における位置合わせ結果

# 3.4.2 エッジ検出

今回抽出した対象である電子線入射方向に投影した粒界は、傾斜データ間で傾斜軸に法 線方向の幅が変化しているため、ステレオ再構成の肝となり対象物のピクセルの1対1対 応(後述する)がとれない。そのため、本研究では個々の粒界のエッジピクセルを対象に ピクセルの対応付けおよびステレオ法によって3次元座標を算出した。具体的には3.3.1章 の結晶粒のマスク画像の作成時にも用いた openCV に実装されている輪郭抽出の関数 findContoursを用いて行った。

#### 3.4.3 ピクセルの対応付け

ステレオ法によって 3 次元座標を算出する際、各傾斜データにおける同一箇所を正確に 対応づけることが、大切であり 3 次元再構成結果に顕著に影響を与える。つまり今回のデ ータにおいては、傾斜角度 0°における粒界のエッジのあるピクセルと傾斜角度 20°にお ける同一箇所のピクセルとを対応づける必要がある。

#### 3.4.3-1 傾斜軸方向の確認実験

対応付けは傾斜軸の法線方向に行う必要があり、電子線の入射方向に垂直な面内におけ る傾斜軸の方向を確認する実験を行った。具体的には、サンプルグリッド上にAuの微粒子 が無数にちりばめられている試料を透過電子顕微鏡(ARM-200F)にセットし、比較的低 倍率かつ高角度に傾斜して観察することで傾斜軸の方向の最適化を行った。それ以外の実 験条件は SPED データを取得した時と全く同じ状態に設定した。傾斜なし(傾斜角度 =  $0.6^{\circ}$ )と傾斜像(傾斜角度 =  $40^{\circ}$ )における仮想明視野像を取得した(Fig. 3-17)。この 各傾斜角度における仮想明視野像における 5 つの同一粒子を抽出し、図中に示す位置ベク トル  $r_2 - r_1$ を抽出した粒子のすべての組み合わせの数(10 通り)だけ求め平均化し、そ の法線方向が傾斜軸の方向であると決定した。この結果、TopSpin 上で scan rotation を 31<sup>°</sup>と設定した場合、Fig. 3-19 に示す通り仮想明視野像水平に対して 79.5<sup>°</sup> 傾いているこ とが分かった。

### 3.4.3-2 各単一粒界のエッジピクセルに対する対応付け

上記の確認実験により、ピクセルの対応付けは仮想明視野像水平に対して-10.5°傾けた 方向に対して行った。実際には、本対応付けは openCV に実装されている関数 line を用いて

- 46 -

粒界のエッジピクセルを抽出した画像(傾斜角度 20°)上に直線を絵画し、粒界のエッジ ピクセルと重なった箇所を対応付けた(Fig. 3-20)。ただし、複数のピクセルが重なった場 合、より所定の角度に近いピクセルを対応付けた。



Fig. 3-19 Au 微粒子を対象として傾斜軸方向の決定方法



Fig. 3-20 Au 微粒子を対象として傾斜軸方向の決定方法

#### 3.4.43 次元再構成

対応付けた粒界のエッジピクセルの内、傾斜角度 0°のピクセルの座標を  $(y_1, x_1)$ 、傾斜角度 20°のピクセルの座標を  $(y_2, x_2)$  と書き表すと、傾斜角度 0°におけるピクセルの座標  $(z_1, y_1, x_1)$ は式 (2-1)を用いて求められる。

# 第四章 実験結果と考察

#### 4.1 MLS 結果

SPED で得られた回折図形マッピングデータに対して、MLS を用いて隣り合う2つの結 晶粒の存在比率を指し示す係数マッピング結果を Fig. 4-1 に示す。Fig. 4-1 より、それぞれ の結晶粒にセグメンテーションが行えており、粒界の部分はグラデーションのコントラス トを有していることがわかる。Fig. 4-1 中に示す箇所の係数変化をプロットした結果を Fig. 4-2 (a)に示す。本結果から結晶粒1と結晶粒2の存在割合が粒界の中央部で入れ替わってい る結果が示されており、電子線入射方向に対して傾斜している存在している粒界を抽出し たといえる。Fig. 4-2 (a)中の緑の破線で示している結果は、後述する折れ線回帰によるフィ ッティングによって粒界の両端(bp1,bp2)を捉えられていることを示している。また、そ の粒界の両端付近における回折図形を確認した結果を 4-2 (b)に示す。粒界の中央部から粒 界の両端に向かうにつれ、反対方向にある結晶粒からの回折点の強度が小さくなってい き、粒界の両端を境に隣の結晶粒からの回折点が確認されなくなっている。本結果から、 MLS および折れ線回帰フィッティングによる粒界抽出は正確に行えていることが示され た。Fig. 4-3 に傾斜角度 0°、Fig. 4-4 に傾斜角度 20°のデータにおける MLS による全ての

結晶粒のセグメンテーション結果を示す。ただし各図中左上に示している番号は、Fig. 3-9 などで示した粒番号の組み合わせである。



Fig. 4-1 MLS による結晶粒のセグメンテーション結果





Fig. 4-2 (a) MLS による係数マッピング結果および折れ線回帰フィッティングによる粒界

検出結果と(b)その結果に対する回折図形の確認結果



Fig. 4-3 傾斜角度 0°のデータにおける MLS による

全ての結晶粒のセグメンテーション結果



Fig. 4-4 傾斜角度 20°のデータにおける MLS による

全ての結晶粒のセグメンテーション結果

4.2 粒界抽出結果

MLS によって粒界における結晶粒の存在比率をマッピングした結果に対して、折れ線回 帰によるフィッティングを行うことで粒界の両端を検出した結果を Fig. 4-5 に示す。図中白 で示されているピクセルは ASTAR 法による粒界マッピング結果である。傾斜角度間で抽出 した粒界の幅が変化しているものが見られ、これらを用いてステレオ再構成が可能である ことが示唆される。また、本研究では粒界抽出は隣り合う 2 粒の間に存在する単一粒界に 対して個別に行っており、個別の粒界ごとに抽出した結果を Fig. 4-6 に示す。単一粒界ごと に抽出することで、比較的小さな結晶粒に対しても粒界を抽出することが可能である。さ らにステレオ再構成における同一箇所の対応付けも容易になることが考えられる。



# GB of ASTARGB of MLS

Fig. 4-5 SPED データを取得した全体の視野における粒界抽出結果



(b) Tilt angle =  $20^{\circ}$ 



Fig. 4-6 傾斜角度(a) 0°と(b) 20°における単一粒界の抽出結果

# 4.3 ステレオ再構成結果

SPED データを取得した全体の視野の左上に存在している3重点におけるステレオ再構成 結果を Fig. 4-6 に、同箇所の仮想明視野像とともに示す。本結果より、粒界を3次元的に可 視化することに成功したといえる。ただし、図中左下に存在する粒界は傾斜軸に対してほ ぼ垂直方向に存在しているため、本研究で行ったステレオ再構成においては精度が低下し ているが、今回データを取得した傾斜軸の向きの垂直方向でも SPED データを取得すれば 解決できる問題である。



Fig. 4-7 3重点における3次元再構成結果

# 第五章 結論と展望

5.1 本研究の結論

ASTAR法による先遣情報を利用し、基底が設定可能な多変量最小二乗法を用いて多結晶体における結晶粒界において SPED で得られた回折図形マッピングデータを成分分離することで電子線の入射方向に投影した粒界を抽出した。さらに、抽出した粒界の3重点の領域を対象に、ステレオ観察による3次元再構成を行うアルゴリズムを開発した。

# 参考文献

[1] Mohamed Shaat, Adel Fathy and Ahmed Wagih, Mechanics of Materials, 143, 103321 (2020). https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2020.103321

[2] D. Matthew Feldmann, Terry G. Holesinger, Ron Feenstra, David C. Larbalestier, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 91, No. 6, 1869-1882 (2008). https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02273.x

[3] M. Verma, et al., Acta Materialia, 261, 119393 (2023). https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119393

[4] Huajing Song, et al., Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 48, 2730-2738 (2017). https://doi.org/10.1007/s11661-016-3711-4

[5] Shiro Ihara, et al., Nanoscale, 15, 10133-10140 (2023). https://doi.org/10.1039/d3nr00992k

[6] 西川幸宏、高橋雅興、ネットワークポリマー、Vol. 33, No. 4, 222 (2012).

https://doi.org/10.11364/networkpolymer.33.221

[7] Emad Oveisi, et al., Ultramicroscopy, Vol. 184, 116-124 (2018). https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.08.010

[8] Edgar F. Rauch, et al., Zeitschrift fur Kristallographie, Vol. 225, 103-109 (2018). https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1205

[9] Jonathan S. Barnard, et al., Ultramicroscopy, Vol. 174, 79-88(2018). https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1205

[10] Niels Cautaerts, et al., Ultramicroscopy, Vol. 174, 79-88(2018). https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2022.113517

[11] Yu-Xiong Wang, et al., IEEE TRANSACTIONS ON KNOWLEDGE AND DATA ENGINEERING, Vol. 25, No. 6, 1336-1353 (2013). https://doi.org/10.1109/TKDE.2012.51 [12] Alexander S. Eggeman, et al., Nature Communications, 6, article no.8267 (2015). https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2022.113517

[13] D. Ruppert, et al., The Annals of Statistics, Vol. 22, No. 3, 1346-1370 (1994). https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2022.113517

[14] 粉川 博之, J-GLOBAL, 52 巻, 1 号, 567 (2013).

https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2022.113517

[15] 浅野晃, 2020 年度秋学期 画像情報処理 第10回 第3部・CT スキャナー投影からの

画像の再構成/Radon変換と投影定理、第13回、1-5 (2020).

http://racco.mikeneko.jp/Kougi/01a/Tokuron/mA1-09po.pdf

[16] 木本浩司、三石和貴、三留正則、原徹、長井拓郎、「物質・材料研究のための透過電子

顕微鏡」、pp.1-8, 27-29 (2020).

[17] A. Béché, J.-L. Rouvière, et al., Applied Physics Letters, Vol. 95, Issue 12, 123114 (2009). https://doi.org/10.1063/1.3224886

[18] Vincent, R, et al., Ultramicroscopy, Vol. 53, Issue 3, 271-282 (1994). https://doi.org/10.1016/0304-3991(94)90039-6

[19] ASTAR TEM 用結晶方位解析装置 | 株式会社 TSL ソリューションズ

https://www.tsljapan.com/products/astar-tem

[20] Rauch E F, et al., Zeitschrift für Krist, 225, 103-109 (2010). https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1205

[21] 中川裕志、「情報工学 機械学習」、pp. 45-54 (2011).

https://piecewise-regression.readthedocs.io/en/latest/

[22] piecewise-regression — piecewise-regression 1 documentation <u>https://piecewise-regression.readthedocs.io/en/latest/</u>

[23] 木本浩司、日本結晶学会誌、61, pp. 16 (2019).

https://piecewise-regression.readthedocs.io/en/latest/

#### 謝辞

本研究遂行にあたり、九州大学先導物質化学研究所所属 村山光宏教授、斉藤光准教授、井原史朗助教 授には、ご指導とご鞭撻を賜りました。井原助教授には、2 年間早朝から夜分遅くまで、実験、研究に 関する相談や休憩時の雑談にまでご対応いただき、心から感謝申し上げます。中でも、研究の方向性が 定まらず研究内容が一転二転しており先が全く見通せない、また、就職活動への不安も増してくる時期 にも、私の状況に応じて適切にバックアップしてくださりとても心強く感じておりました。斉藤准教授 には、研究における基礎的な考え方から私の研究内容に対するアドバイス等までご指導いただき、心よ りお礼申し上げます。斉藤准教授のご指導を受け、常に成果を求めて試行錯誤を繰り返した経験は自信 となり、入学前には想像もつかないほど充実した 2 年間を過ごさせていただきました。村山教授には、 学会発表や要旨の添削を非常に丁寧にご指導いただき、また、帰国されている時には研究報告や面談を 中心に研究をサポートしていただき、心から感謝の意を表します。

皆様のご支援・ご協力のおかげで本研究を進めることができました。心から感謝申し上げます。

2024年2月

佐藤 俊介