イメージングプレートによる電子回折強度の 定量測定

進藤大輔* 工藤純一** 飯島澄男***
及川哲夫**** 根本義章**

*東北大学素材工学研究所

**東北大学大型計算センター

***日本電気株式会社

****日本電子株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 12 (1993), pp. 1385-1389

Quantitative Measurement of Electron Diffraction Intensity with the Imaging Plate

Daisuke Shindo*, Jun-ichi Kudoh**, Sumio Iijima***,
Tetsuo Oikawa**** and Yoshiaki Nemoto**

*Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Sendai

**Computer Center, Tohoku University, Sendai

***Fundamental Research Laboratory, NEC Corp., Miyukigaoka, Tsukuba

****JEOL Ltd., Akishima, Tokyo

By using a new quantitative recording material, the imaging plate, electron diffraction patterns were measured quantitatively. In order to evaluate quantitatively the intensity of weak scattering in electron diffraction patterns, a background fitting method was developed and applied to electron diffraction patterns of $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ and polyethylene. The background fitting method was successfully carried out with a quadratic function in both cases. It was found that the intensity distribution of diffuse scattering peaks of $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ had an asymmetrical shape with higher intensities at larger scattering angle, indicating the existence of static displacement of atoms. Also, in the electron diffraction pattern of polyethylene, decrease of 200 diffraction intensity due to the 200 keV and 100 keV electron irradiation was quantitatively evaluated.

(Received July 23, 1993)

Keywords: imaging plate, quantitative analysis, electron diffraction, diffuse scattering

I. 緒 言

最近、電子線の新しい記録媒体としてイメージングプレート(Imaging Plate)⁽¹⁾が開発された。このイメージングプレートは、入射電子線強度に対して広い動作範囲(ダイナミックレンジ)を持ち、また入射電子線強度と出力シグナルとの線形性が保たれるなど、これまで一般に用いられてきた電子顕微鏡用フィルム⁽²⁾の性能を越える優れた特性を有しており、電子顕微鏡による定量解析への応用が期待されている。著者らは、このイメージングプレートの記録媒体としての基礎特性の評価⁽²⁾を行い、また、その電子回折図形や高分解能電子顕微鏡法への応用を計り、定量解析を行うために解決しなければならない問題点について検討を行ってきた⁽³⁾⁽⁴⁾。これらの問題点の一つとして、電子回折図形上に現れる非弾性散乱に伴う強いバックグラウンドが挙げられる。とりわけ、短範囲規則配列に伴う散漫散

乱のように、注目する散乱が電子回折図形上に弱く広がって分布する場合には、この非弾性散乱によるバックグラウンドが、定量評価の大きな妨げとなり、それら散漫散乱とバックグラウンドとの分離を行うことが重要となる。本研究では、この電子回折図形上のバックグラウンドの除去を目的として、実験データのバックグラウンドフィッティングに基づく解析法の検討を行い、その化合物半導体の散漫散乱とポリエチレンの電子回折斑点の強度評価への応用を試みた。

以下、まず、II節では、イメージングプレートによって得たデータの解析システムについて説明する。III節では、本研究で実施したフィッティング法に基づく電子回折図形のバックグラウンド除去法について述べる。IV節では、この手法の化合物半導体の散漫散乱およびポリエチレンの電子回折強度評価への応用について述べ、V節で考察を行う。

II. データ解析システム

イメージングプレートによる電子回折図形の観察には JEM-2010 電子顕微鏡を用いた。イメージングプレート上のデータは、日本電子製の専用リーダ (PIXsysTEM)⁽⁵⁾ によりレーザービームによって励起される光に変換し、増幅した後、デジタル量 (2048 画素×1536 画素, 4096 階調) として光磁気ディスクに書き込みデータベース化した。画像データの解析に際しては、まず PIXsysTEM を用いて、オリジナルデータの強度分布の表示および計測を行い、256 階調で画像データのハードコピーによる出力を行った後、必要な画像データ部を切り出し、磁気テープを介して、日本電子 (株) から東北大学にデータを転送した。転送した画像データはスプール処理によって大型計算機 (ACOS2020) に入力し、log スケールから linear スケールに変換し、ACOS2020 およびワークステーション (Argoss5250) を用いて解析を行った。

III. 電子回折図形上のバックグラウンドとその除去

Fig. 1(a) には、イメージングプレートで測定した電子回折図形の例として、化合物半導体 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の回折図形の一部を示した。回折図形には、高強度の基本格子反射の他に、矩形部 D1 および D2 に見られるように特徴的な散漫散乱が観察されている。問題とする散漫散乱の周辺の回折強度分布を明らかにするために、Fig. 1(b) に、Fig. 1(a) の回折図形の一部を等高線を用いて示した。この強度分布より、対象とする散漫散乱は、透過ビームや基本格子反射の周辺に存在する大きなバックグラウンドの影響を強く受けているのがわかる。したがって、散漫散乱の強度およびその分布を正確に知るには、このバックグラウンドを取り除く必要がある。

電子回折図形上のバックグラウンドの主なものは、熱散漫散乱とプラズモン散乱に伴う非弾性散乱が考えられる。これらについては、それぞれ理論的取扱もなされ、また、計算による評価も試みられているが⁽⁶⁾⁽⁷⁾、実際の電子回折図形には、これらが重畳されており、また正確な試料厚さの評価も必要であり、理論的な計算に基づくバックグラウンド評価は必ずしも容易ではないと考えられる。そこで、本研究では、実験で得られたデータに基づいてバックグラウンドフィッティングを行い、弱い回折強度の定量評価を試みた。

解析の過程は以下の通りである。

- (1) 回折図形全体から、まず、対象とする弱い回折強度を含む領域の指定を行う (例えば Fig. 1(a) の矩形部 D1)。
- (2) Fig. 1 の回折図形の一部 (A-B) の強度分布 (Fig. 2) からピーク位置を検出する。このピーク検出には、放射線の分野で広く用いられているコンボリューション法に基づくピーク検出法を用いた⁽⁸⁾。
- (3) ピーク位置とピーク位置周辺のサンプリング点のうち数点 (Fig. 2 の空白領域) を除いたサンプリング点を用いて、最小二乗法によりバックグラウンド曲線を求める (Fig. 2)。この際、用いる関数は以下で示す二つの応用例のいずれの場合も、2 次関数を用いて精度良くフィッティングできることがわかつ

Fig. 1 (a) Electron diffraction pattern of $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$, observed with the imaging plate. (b) A part of the electron diffraction pattern (a) shown with a contour map.

Fig. 2 Intensity distribution on the line A-B of Fig. 1(a), showing the process of a background fitting method.

Fig. 3 (a) Intensity distribution of the original electron diffraction in D1 of Fig. 1(a). (b) Background obtained by the fitting method. (c) Signal diffuse scattering intensity.

た。

(4) このバックグラウンドをオリジナルデータから差し引き、シグナル強度分布を求める。

(5) この一次元(A-B上)の強度分布を走査しながら、シグナル強度分布を求める手続きを、Fig. 1(a)の矩形部D1内のA-Bと平行な線上について繰り返すことにより、2次元の強度分布を得る(Fig. 3)。

Fig. 3(a)は、散漫散乱のオリジナルデータ、(b)は、上記フィッティング法によって得られたバックグラウンドで、(c)は、オリジナルデータ(a)からバックグラウンド(b)を差し引いて得られた、シグナルとしての散漫散乱の2次元の強度分布である。

これらの操作は、ワークステーションのディスプレイ上で、バックグラウンドフィッティングが精度よく行われているかを確認しながら、半自動的に行えるようにした。

IV. 回折強度の評価

1. 化合物半導体 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の散漫散乱

Fig. 1に示した散漫散乱は、閃亜鉛鉱型構造を持つ化合物半導体 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 中の一つの副格子をPが占有し、もう一つの副格子をGaとInが規則的に占有するために生じていると理解されてきている⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。また、これらの強度分布は、MOVPE(有機金属気相成長)法における成長条件によって複雑に変化することが知られている。上記プロセスで得られた散漫散乱の強度を詳細に見るために、逆格子原点の周囲に存在する2つの散漫散乱の強度分布をFig. 4に示した。ここで、散漫散乱の強度分布を見やすくするために、Fig. 1の散漫散乱の矩形部内のA-Bに平行な線上での各強度の最大値を一次元的にトレースして表示してある。Fig. 4(a)(b)の横軸の原点は、それぞれ $-1/2$ $1/2$ $1/2$ 、 $1/2$ $-1/2$ $-1/2$ 逆格子点に対応し、矢印は、高散乱角側を示している。これらの散漫散乱の強度分布は、散漫散乱のピーク位置から離れるに従いシグナル強度が減少し、これに伴い量子ノイズによる小さなこぶを生じているが、ピークの裾野の部分で明らかに非対称性を示しており、低散乱角側に比べ高散乱角側で強度が高くなっている。GaとInの規則配列のみから期待される散漫散乱の強度は、高散乱角側での原子散乱因子の低下を反映し、低角度側で強度が高くなる

Fig. 4 (a) Ridge of the diffuse scattering peak projected along the horizontal line in D1 of Fig. 1(a). (b) Ridge of the diffuse scattering peak projected along the horizontal line in D2.

ことが期待されるが、実測は、これに反している。この高角度側での散乱強度の増大は、規則配列のみならず結晶内の原子変位を伴っていることを示している。これらの原子変位はGa-PとIn-Pのボンド長の差に起因していると考えられる。最近、筆者らは、 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の高分解能電子顕微鏡像の画像解析より構造モデルを導出し、その回折強度を計算によって求めてきており⁽¹²⁾、それらの強度とこの電子回折図形との定量的な比較検討を現在行っている。

2. ポリエチレンの電子線照射損傷の評価

イメージングプレートのダイナミックレンジの広さと入射電子線強度と出力シグナルとの線形性は、電子線照射に伴う電子回折強度の減衰を正確に測定する場合にも有効である。Fig. 5は、イメージングプレートで測定した約10 nmの厚さのポリエチレンの照射初期の電子回折図形である。Fig. 6には250 electrons/nm²、および480 electrons/nm²の200 keV電子線を照射した際の、200反射のバックグラウンドの除去過程が示されている。(a),(d)は、オリジナルの電子回折強度、(b),(e)は、フィッティング法によって求めたバックグラウンド、また、(c),(f)は、バックグラウンドを差し引いて得た200反射の回折強度である。480 electrons/nm²の電子線を照射した場合には、200反射強度の減衰は著しく、バックグラウンドが大きな影響を与えていることがわかる。Fig. 7には、200

Fig. 5 Electron diffraction pattern of polyethylene with thickness about 10 nm.

Fig. 6 Background subtraction process of the intensity of an electron diffraction spot 200 irradiated with 200 keV electrons of 250 electrons/nm² ((a)-(c)) and 480 electrons/nm² ((d)-(f)).

Fig. 7 Change of intensity distribution of the diffraction spot 200 of polyethylene irradiated with 200 keV electrons of 0.1 electrons/nm² (a), 250 electrons/nm² (b) and 480 electrons/nm² (c).

Fig. 8 Change of diffraction intensity of a 200 reflection irradiated with 200 keV (full circle) and 100 keV (open circles) electrons.

keV の電子線を 0.1 electrons/nm², 250 electrons/nm², および 480 electrons/nm² 照射した際の、200 反射の、バックグラウンドを差し引いた後の強度分布の変化を示してある。これらの強度分布を積分することにより、電子線照射に伴う回折強度変化を正確に測定することができる。Fig. 8 には、200 keV (黒丸), 100 keV 電子線 (白丸) の照射量に対する 200 反射の積分強度の変化が示してある。ここで、入射電子線強度は、電子回折図形の全強度として求め、また、200 反射の回折強度は、照射初期の強度で規格化して示してある。照射電子線量が同一の場合、一般的に、200 keV より 100 keV 電子線照射によって、回折斑点の強度がより大きく減衰することがわかる。また、200 keV 電子線照射においては約 730 electrons/nm² で 200 反射の強度が 1/20 に減衰し、100 keV 電子線照射においては約 480 electrons/nm² で 200 反射の強度が 1/10 に減衰しているのがわかる。

V. 考 察

汎用の電子顕微鏡フィルムを用いた場合には、ダイナミックレンジが狭く、透過ビームの周りの強いバックグラウンドと散漫散乱などの弱い散乱強度を同時に正確に測定することは困難であった。本研究では、イメージングプレートのダイナミックレンジの広さと入射電子線強度と出力信号との線形性を利用し、これら強い散乱と弱い散乱を同時に測定し、その実験データに基づきバックグラウンドのフィッティングによる弱い散乱強度およびその分布を正確に評価することができた。本研究で評価を行った化合物半導体に見られる散漫散乱のような弱い散乱の場合には、定量的構造解析を行う際に問題となる動力学的回折効果も比較的弱いことが知られており⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、今後、これら散乱強度の弱い散漫散乱や規則格子反射を用いた定量的構造解析が進展するものと期待される。最近、化合物半導体については、シンクロトロン放射光による X 線散乱の実験も行わ

れてきており⁽¹⁵⁾、短範囲規則配列の秩序パラメータなど、電子線によって得られたデータと X 線によるデータとの比較を行うことも、興味ある研究課題である。

ポリエチレンの電子線照射損傷の実験においては、入射電子線強度を正確に知る上で、透過ビームの強度も含め、全回折強度を測定する必要がある、この場合にもイメージングプレートダイナミックレンジの広さが有効であることがわかった。電子線照射に伴う回折強度の減衰は、先に X 線を用いて測定された例があるが⁽¹⁶⁾、電子線を用いた場合には、電子線を照射しながら、同一の領域でその回折強度を同時に測定でき有効である。

電子回折図形上のバックグラウンドを構成する熱散漫散乱については、試料を冷却することにより、その軽減を計ることが可能であるが、この場合、低温ステージが必要となる。また、ブラズモン散乱については、エネルギーフィルター⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾を用いて、弾性散乱電子のみによる回折図形を得ることにより、このバックグラウンドを除去することも可能である。しかし、この場合にも、電子エネルギー損失分光器を用いて、異なるエネルギーを持つ電子を選別し結像する特殊な装置が必要となる。したがって、当面汎用の電子顕微鏡を用いた電子回折強度の定量測定に際しては、上記の実験データに基づくバックグラウンドフィッティング法が有効かつ実用的であると考えられる。電子回折図形上のバックグラウンドにはこの他に、量子ノイズがあげられるが、通常の電子回折図形の測定では、十分な電子線量が得られるため、この量子ノイズによる影響は少なく、また簡単なスムージング処理によって、それらの効果を除去することができる。

VI. 結 論

本研究の結果は、以下のようにまとめることができる。

(1) 数十 nm 程度の厚さを持つ $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ および約 10 nm の厚さのポリエチレンの試料において、電子回折図形には、透過ビームの周囲に大きなバックグラウンドが生じており、弱い散乱強度の評価には、この非弾性散乱に起因するバックグラウンドの除去が必要であることがわかった。

(2) 測定データに基づいたバックグラウンドフィッティング法によるバックグラウンドの除去を行い、弱い散漫散乱強度の測定を精度良く行うことができた。 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ およびポリエチレンのいずれの回折図形の場合も、そのバックグラウンドは 2 次関数で良く近似できることがわかった。

(3) 上記プログラムを $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ の散漫散乱に応用することにより、複雑な散漫散乱の強度分布を正確にトレースすることができ、その強度分布の非対称性より、Ga-P と In-P のボンド長の差に起因していると考えられる原子変位の存在を明らかにした。

(4) 電子線照射損傷に伴うポリエチレン回折強度変化を正確に測定し、200 keV, 100 keV 電子線照射に伴う回折強度の減衰過程を定量的に明らかにした。

本研究を遂行するにあたり、東北大学素材工学研究所 早稲田嘉夫教授、金属材料研究所 平賀賢二教授にご教示、またご支援を頂いた。ここに記し謝意を表したい。

文 献

- (1) M. Mori, T. Oikawa, J. Miyahara and Y. Harada: J. Electron Microscopy, **39**(1990), 433.
- (2) T. Oikawa, D. Shindo, K. Hiraga and J. Critchell: *Electron Microscopy volume 1 EUREM 92*, Granada, Spain (1992), 147.
- (3) D. Shindo, K. Hiraga, T. Oikawa and N. Mori: J. Electron Microsc., **39**(1990), 449.
- (4) D. Shindo, K. Hiraga, T. Oku and T. Oikawa: Ultramicroscopy, **39**(1991), 50.
- (5) T. Oikawa, N. Mori, N. Takano, Y. Harada and M. Ohnishi: J. Electron Microsc., **39**(1990), 437.
- (6) P. A. Doyle: Acta Cryst., **A25**(1969), 569.
- (7) P. A. Doyle: Acta Cryst., **A27**(1971), 109.
- (8) E. Von Meerwall and M. D. Gawlik: Computer Phys. Comm., **5**(1973), 309.
- (9) O. Ueda, M. Takikawa, J. Komeno and J. Umebu: Jpn J. Appl. Phys., **26**(1987), L1824.
- (10) A. Gomyo, T. Suzuki and S. Iijima: Phys. Rev. Lett., **60**(1988), 2645.
- (11) S. Matsumura, K. Takano, N. Kuwano and K. Oki: J. Cryst. Growth, **115**(1991), 194.
- (12) D. Shindo, K. Hiraga, S. Iijima, J. Kudoh, Y. Nemoto and T. Oikawa: J. Electron Microsc., **42**(1993), 227.
- (13) J. M. Cowley and A. P. Pogany: Acta Cryst., **A24**(1968), 109.
- (14) D. Shindo and M. Hirabayashi: Acta Cryst., **A44**(1988), 954.
- (15) S. Yasuami, K. Koga, K. Ohshima, S. Sasaki and M. Ando: J. Appl. Cryst., **25**(1992), 514.
- (16) A. Kawaguchi: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **57**(1979), 206.
- (17) O. L. Krivanek, A. J. Gubbens and N. Dellby: Micros. Microanal. Microstrct., **2**(1991), 315.
- (18) H. Hashimoto, Y. Makita and N. Nagaoka: Proc. 50th Annu. EMSA Meeting, Boston, (1992), 1194.