

ナノ電子プローブによる界面の電子密度分布解析の実現

Analysis of Interfacial Electron Density Distribution using Nano-Electron Probes

(日本結晶学会推薦)

代表研究者	東北大学	森川 大輔	Tohoku University	Daisuke MORIKAWA
協同研究者	東北大学	津田 健治	Tohoku University	Kenji TSUDA
	東北大学	Tianyu Liu	Tohoku University	Tianyu LIU

This study aimed to establish an experimental methodology for analyzing local electron density distributions at crystalline interfaces using convergent-beam electron diffraction (CBED). The research focused on the 90-degree twin interface of CaTiO_3 . To ensure high-precision data, we optimized sample preparation using low-acceleration Ga-ion milling at 2 kV. In parallel, first-principles calculations using VASP revealed a critical dependency on grid resolution for accurate electron density reconstruction, highlighting the extreme computational costs for large-scale interface models.

To address the resulting parameter explosion in structure refinement, we developed a hybrid analysis software platform. This system integrates high-speed kernels written in C with a Python-based wrapper, enabling the application of global optimization routines, specifically Particle Swarm Optimization (PSO), Dual Annealing, and Bayesian Optimization. Furthermore, a deep-learning approach using Convolutional Neural Networks (CNNs) was developed to extract subtle intensity variations in CBED patterns. While CNN-based estimation showed success in simulations, bridging the gap with experimental data remains a future challenge.

研究目的

近年の微細加工技術の高まりは、IoTをはじめとするデバイス群の進化を通じて人々の生活を劇的に向上させている。これらの先進的なデバイスにおいて、その機能のコアとなっているのが「界面」である。ここでいう界面とは、基板上に成長させた薄膜との界面、積層膜の異種接合界面、多結晶粒の異なる方位間の界面、あるいは双晶などの結晶学的な界面など多岐にわたる。これらの界面における局所的な電子状態や電荷移動が、デバイスの巨視的な物性や性能を決定づけている。

現在、界面の局所的な構造解析においては、主に走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による原子分解能の断面観察や、第一原理計算に基づくシミュレーションが行われている。これらは極めて強力な手法であるが、STEM 観察は主として「原子位置 (原子核の座標)」の同定にとどまっており、実際に物性を支配する「電子密度分布」を直接可視化するまでには至

っていない。一方、第一原理計算は電子状態を予測可能であるものの、計算結果そのものを直接的に担保・検証する実験的手法が存在しないため、「実験的に観測された巨視的な物性を説明できる計算モデルが正しい」という間接的な解釈に依存しているのが現状である。

本研究は、この課題を解決するため、ナノ電子プローブを用いた収束電子回折 (CBED) 法を応用し、界面の局所的な電子密度分布を「実験的」に解析・決定する全く新しい手法を確立することを目的とした。もし本手法が確立されれば、第一原理計算の結果を実験的に保証する強力なツールとなり、物質科学およびデバイス工学に多大な波及効果をもたらす。

本研究では、強誘電性や特異な界面物性が期待されるペロブスカイト型構造を持つ CaTiO_3 の 90 度双晶界面などをテストケースとして設定し、以下の 4 項目の実現を目指した。

(1) 電子密度分布など微小なポテンシャル変化に鋭敏な CBED 法に耐えうる、極めて高品質・低ダメージな観察試料加工法の確立。

(2) 商用ソフトウェア VASP を用いた第一原理計算による界面モデルの構造最適化と、計算による電子密度分布・実験データの比較検討。

(3) 従来は標準的な単位胞のみに対応していた独自の回折図形解析プログラムを拡張し、界面を含む「超構造」に対応した解析ソフトウェアの開発。

(4) 解析に要する膨大なパラメータ処理を完遂するための、クラスターマシン等の計算リソース増強による高速化および実証。

研究経過

1. 試料作製法の最適化：低加速 Ga イオン照射の採用

CBED 法は結晶内のポテンシャル変化に極めて鋭敏であるため、試料表面の非晶質層や試料内部に生成される欠陥が解析の致命的なノイズとなる。当初計画したイオンミリングによる追加加工は、表面の非晶質層の除去には有効であることが既知であるが、試料内部までの入り込んだ欠陥を除去できるほどの追加加工条件ではリデポジション（再付着汚染）が頻発し、良好な結果が得られなかった。条件検討を重ねた結果、フォーカスイオンビーム（FIB）加工の最終工程において、2 kV の低加速ガリウム（Ga）イオン照射を施す手法が、ダメージと汚染を最小限に抑えるための最適解であることを突き止めた。

2. 第一原理計算（VASP）における精度検証と限界の提示

界面を模擬した超構造セルでの計算は、境界条件の制約と計算コストの爆発が課題となった。超構造に対する VASP を用いた計算結果は多く報告されているが、どれも詳細な計算条件が公開されておらず、再現が困難であった。そこでまずは単純な構造を持つ GaN バルクを用いた詳細な検証を行った。ここで GaN バルク結晶においては実験の CBED 図形を使った高精度の電子密度分布解析を実現させている。計算において実験と整合する電子密度分布を得るためには、再構成時のピクセル数（グリッド解像度）が決定的に重要であることを突き止めた。しかし十分な解像度を確保した場合、小セルでも膨大な計算時間を要し、現状の手法で巨大な界面モデルへ拡張す

ることの困難さを定量的に示した。特に繰り返し計算を求める場合は、この再構成に関するコストは無視できない。

3. 「超構造」に対応した解析ソフトウェアの開発とシミュレーションの実現

独自の回折図形解析プログラムの大幅な拡張を行った。超構造に対して各電子プローブ位置における CBED 図形の計算を実現させた。図 1 に双晶の結晶構造と各プローブ位置における実験の CBED 図形とシミュレーションの比較を示す。

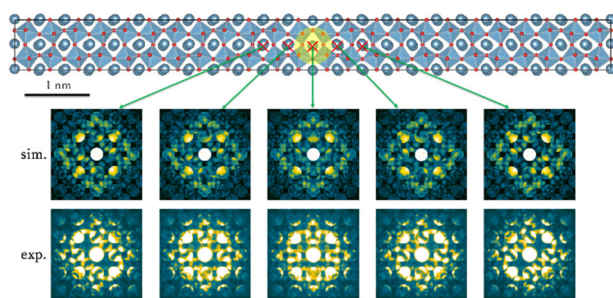


Fig. 1: Experimental and calculated CBED patterns across the CaTiO_3 twin interface. The middle panel shows the interface structural model. The upper and lower rows display a comparison between experimental (top) and simulated (bottom) patterns. The successful realization of the superstructure calculation enabled the reproduction of these complex intensity distributions, establishing the foundation for future parameter refinement.

超構造計算による逆空間での無駄な計算上の重なりを排除することで、数倍の高速化にも成功している。また、原子位置、結晶構造因子、プローブ位置といった重要なパラメータを精密化するための技術的な土台が完成した。ただし、超構造化に伴うパラメータ数の爆発により、現時点では実際の電子密度分布解析（精密化）の完遂には至っておらず、これが次項の課題となった。

4. 膨大なパラメータ処理のための大域最適化ルーチンの導入と研究戦略の転換

当初はクラスターマシン等の増設による「計算リソースの力技」での解決を計画していたが、パラメ

ータ数の膨大さゆえに従来の最小二乗法では局所解にトラップされ、精密化が収束しないという本質的な課題に直面した。

これに対し、戦略を「計算機の増強」から「アルゴリズムの高度化」へと転換した。具体的には、Python の高度なライブラリを活用し、Particle Swarm 最適化（粒子群最適化）、Dual Annealing、およびベイズ最適化の 3 種類の大域最適化ルーチンを試験導入した。計算負荷の高い回折強度演算エンジンを C 言語で記述し、その上位レイヤーを Python でラップするハイブリッド構成のソフトウェアを開発した。現在、広大なパラメータ空間において局所解を回避するための検証を進めている。特にそれぞれのアルゴリズムの特性を生かし、複数のアルゴリズムを段階的に使い分けながらパラメータ空間を探索する戦略が適していると考えている。

また、CBED 図形はわずかな原子変位、分極方向の変化などに敏感であり、かつ電子線が透過している領域における積層構造の変化にもその強度分布は鋭敏に変化する。この特性は他の手法と比較して比類するものがない利点である。一方で先の超構造における解析と同様に、精密化すべきパラメータ数は爆発的に増大するために、従来型の解析は現実的ではない。そこで従来型の構造最適化とは全くことなるアプローチとして、深層学習（CNN）を用いた特徴抽出を試みている。原子変位をランダムに変化させた数万におよぶシミュレーションの CBED 図形を教師データとして学習させることで、シミュレーションデータ上では構造歪みや分極方向の識別を 97% の精度で実現することができた。図 2 にモデル模式図を示す。一方でこの解析を実験データへ応用するためには、データのノイズや厚み変動、非弾性散乱の影響などの Sim-to-Real 問題を突破するための改良が不可欠である。現在、変分オートエンコーダの利用、Diffusion モデルを用いた確率的な構造解析の実現などを含めて、開発を継続している。

これらの知見に基づき、当初計画した CPU ノード増設の予算を、大域最適化・深層学習テスト用の解析環境整備、研究補助員の雇用、および成果発信へとリソースを転換した。これにより、ナノプローブ解析という共通基盤から派生した半導体界面の解析や、PMN リラクサーの分極ドメイン観察などの具体的成果を得るに至った。

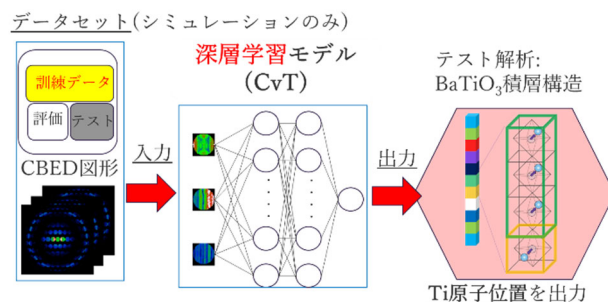


Fig. 2: Schematic illustration of the proposed deep learning framework. A large dataset of CBED patterns is divided into training, validation, and test sets. The input patterns are processed through a CNN-based feature extractor, which ultimately predicts the Ti atomic positions within the BaTiO₃ layered structure.

考察

本研究は、CaTiO₃ の 90 度双晶界面という具体的なモデルの解析を端緒としながら、ナノプローブによる局所構造解析を「計算機科学」および「データ駆動型アプローチ」の両面から高度化させる成果を挙げた。FIB による低加速 Ga イオン照射の最適化や、VASP における解像度の検証を通じ、微細な回折図形の変化を科学的に議論するための基礎的な土台を確立した。

ソフトウェア開発においては、C/Python ハイブリッド構成によって超構造計算を実現した。直面した「パラメータ爆発」という本質的な課題に対し、計算機の増強（力技）から、大域最適化ルーチン（Particle Swarm、Dual Annealing、ベイズ最適化）へのシフトを図ったことは極めて合理的な戦略であったと言える。また、CNN を用いた深層学習による特徴抽出の試行は、シミュレーションと実験データとの乖離（ドメインギャップ）という次なるフロンティアを明確にし、より汎用性の高い解析プラットフォーム構築への指針となった。

本研究で構築した解析プラットフォームがもたらす波及効果と将来展望は極めて大きい。現在、物質表面の解析には走査型プローブ顕微鏡などの優れたツールが存在するが、物質内部の「界面」をナノメートルスケールで解析できる手法は限られており、透過型電子顕微鏡（TEM）が有力な選択肢となる。しかし、現在主流となっている走査透過型電子顕微鏡（STEM）法が「原子位置の特定」に留まるのに対

し、本研究の CBED をベースとした手法は、ナノ領域の「電子密度分布」を直接的に決定し得る唯一の手法である。この「原子がどう変位しているか」ではなく「原子の結合状態がどうなっているのか」を可視化できる特長は、次世代材料・デバイス開発において決定的な意味を持つ。

- 半導体デバイスへの応用とビルトインポテンシャルの可視化：半導体分野において、積層構造の界面解析は性能向上に直結する。本手法を用いることで、界面における電子の偏りや、ビルトインポテンシャル（内蔵電位）の影響をナノスケールで直接可視化することが可能となる。
- 誘電体における不均一構造の解明：誘電体分野では、物質が均質な単ドメインにならず「不均一な構造」を形成すること自体が、優れた誘電特性や圧電特性を支配している。このような不均一構造をナノメートルスケールで 3 次元的に解き明かす手法は現状存在せず、本手法がその唯一の答えになり得る。
- 実材料における欠陥の影響評価：実際の材料やデバイスには必ず欠陥が導入される。TEM を用いて特定の欠陥の有無や位置を判別し、その欠陥の近傍において原子位置や電子密度分布がどのように変化するのかをピンポイントで調べることができるのも、本手法ならではの強力な利点である。

究極的な目標として、これらの構造が実際の動作環境下でどう振る舞うかを捉えることが挙げられる。将来的には、電場を印加した状態（オペランド状態）で半導体界面や誘電体デバイスがどのように変化するのかを本手法で追跡することにより、デバイス動作時の真の電子状態の解明へと繋がることが期待される。本研究で洗練された技術は、すでに PMN リラクサー等の解析において実効性を発揮しており、次世代の界面電子密度分布解析の完全な実現に向けた強固な基盤となったと結論づけられる。

研究の発表

口頭発表

1. D. Morikawa and K. Tsuda, “Exploring local crystal structures and electron distributions with 4D-STEM CBED”, The 19th Conference of Asian Crystallographic Association (AsCA) 2025, MS3-3&MS3-4, Taipei, Taiwan (2025.12)
2. T. Atsumi, D. Morikawa, K. Shibata, T. Mizoguchi, K. Tsuda, “Deep learning for three-dimensional stacking structure analysis of polar nanodomains”, The 19th Conference of Asian Crystallographic Association (AsCA) 2025, BP-095, Taipei, Taiwan (2025.12)
3. Y. Koike, D. Morikawa, D. Fu, M. Itoh, K. Tsuda, “Electric Field Response of polar nano domains in PMN Relaxors”, The 19th Conference of Asian Crystallographic Association (AsCA) 2025, BP-074, Taipei, Taiwan (2025.12)
4. D. Morikawa, T. Liu, K. Tsuda, “Crystal Structure and Charge Density Analysis at Twin Boundary using Multiple Convergent-beam Electron Diffraction Patterns”, 13th Asia Pacific Microcopy Congress (APMC13), PS03, Brisbane (2025.2)
5. 森川大輔, 古池佑紀, 符徳勝, 伊藤満, 津田健治, “PMN リラクサーにおける分極ナノドメインの電場応答その場観察”, 第 42 回強誘電体会議, 12am-10, 京都 (2025.6)

誌上発表

1. K. Hino, D. Morikawa, D. Fu, M. Itoh and K. Tsuda, “Direct imaging of temperature evolution of polar nanoregions and chemically ordered regions in PMN relaxor: Evidence for polar phase percolation” *Appl. Phys. Lett.* **128**, 142901 (2026).
2. D. Morikawa, M. Saito, H. Sasaki, K. Tsuda, “Observation of pn junction in GaAs using defocus CBED pattern”, *J. Phys. Mater.* **9**, 015006 (2026).