

金属結晶粒界構造の透過電子顕微鏡解析

Transmission Electron Microscopy of Grain Boundary Structures in Metals

石 田 洋 一*

Yoichi ISHIDA

透過型電子顕微鏡でおこなわれている種々の粒界構造解析を紹介し、それぞれどのような情報を得ているか分類した。最近注目されている高分解能解析は、粒界における原子配列という他の解析手法では望めなかった情報を与えるものとして画期的であるが、撮影、画像処理、理論計算との比較など多方面の努力が要請されている。

1. 透過電子顕微鏡の多能ぶり

透過型電子顕微鏡 (TEM) の特色は、これを用いた解析方法が多様なことである。現在多様だというだけでなく、最近になってあたらしい解析法がいろいろと提唱されつづけている。たとえば弱ビーム法による試料表面原子レッジ (段差) の観察¹⁾ など、しばしば驚きをもって学び、とり入れてゆくことが要求される。いまだに生長期にある手法といえよう。結晶粒界のようにその構造が多様で、次元的にも数多くの変数を必要とする格子欠陥にとって、このような解析手法の多様さは有り難いことであるが、反面、どの方法を選択し、あるいは組み合わせることが最も有効か、あたらしく開発された解析法の将来をにらんで、評価・整理する努力が常に要求される。本報告は、このような作業の一環として最近おこなった調査²⁾ をもとに、これら多様な解析法の一般的解説をするものである。

2. 透過電顕解析法の種類

少々大ざっぱな表現をもちいるなら、薄い試料があって、これに電子線をあてたときにおこるさまざまな現象のすべてが TEM 解析の対象である。したがって電子レンズで像を拡大しないで、入射ビームを細くすることに専念する走査型 TEM も、試料透過中に非弾性散乱によりエネルギーを失った電子を相手にする分析 TEM もこのなかに含まれるが、内容が多くなりすぎるし、いずれも粒界構造という幾何学的情報に直接関与してはいないので除外し、電子レンズを用い、弾性散乱した電子を主な対象とする通常の TEM に内容を絞る。一般に結晶性試料を透過してきた電子線を磁場レンズという凸レンズで屈曲させると、まず後方焦点面に一次のフーリエ成分である回折図形を生じ、ついでこれら成分が像面で重なりあって通常の電顕像を生ずる。TEM 解析法も、これにしたがって 2 種類にわけられる。それぞれについて、

手がかりとなる現象の名称と、それを利用して得ることのできる粒界構造に関する情報を第 1 表に列記した。以下、それぞれの解析法について原理と解析の現状を述べ将来性の評価をおこなう。

第 1 表 透過電子顕微鏡による粒界構造解析の種類

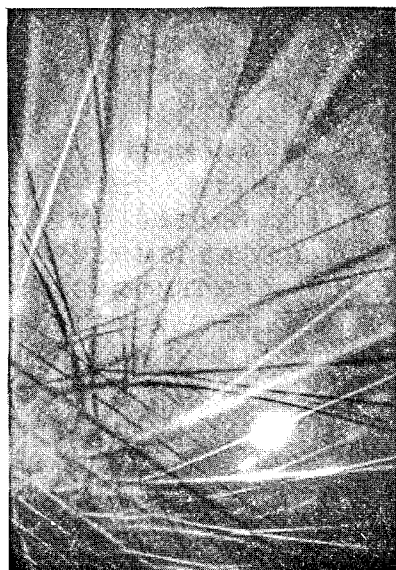
撮像方式	名 称	解 析 内 容
回 折 図 形	菊池パターン	結晶粒相互の方位関係
	回折斑点の分裂	粒界規則構造の周期
透 過 像	粒界転位像	バーガースベクトル 粒界転位の運動
	粒界干渉縞	界面の 3 次元形状 格子面の位置関係
	モワレ像	結晶格子の位置関係
	多波格子像	傾角粒界の原子配列

3. 菊池パターンによる解析

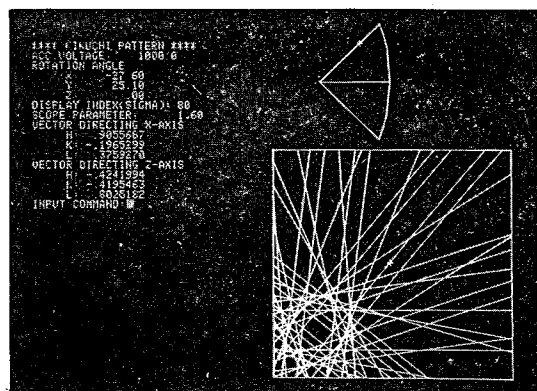
結晶粒界構造解析の第一歩は両側の結晶方位の測定をもってはじまる。粒界規則構造とか粒界転位とか言っても、これら構造が生じるのは、もとはといえば、両側にあるものが結晶で規則構造をもつ、という事情によって生ずるものだから、両側の結晶格子の方位や位置がきまれば粒界構造もほとんどきまってしまう。結晶方位の測定には、しかし回折パターンは使えない。薄膜試料では場所によるたわみがあり、厚さ方向に並んで原子の数が有限であるために回折逆格子点が厚さ方向へ伸び解析精度が十分ないからである。粒界転位列など規則構造の変化に対応する方位関係の変化は小さく 10^{-3} rad の解析精度がないと検出には不十分である。菊池パターンは十分これに応える精度があり粒界構造解析はすべてこれを用いている。写真 1(a) は菊池パターンの 1 例である。

菊池パターンは一旦非弾性散乱して球面波となった散乱波が回折面 g でブラッグ回折して $\pm(\pi/2 - \theta_g)$ なる頂角をもつ円錐面となって螢光板上に投影されたものである。 θ_g が小さいので、 *g の円錐面と *g の円錐面が一致

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部



(a)



(b)

写真1 菊池パターン透過電顕像(a)と計算像(b)

の直線として生じ次式で近似できる³⁾

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} = \pm |\mathbf{g}| Z_0 \cos(\pi/2 - \theta_0) \dots \dots \dots (1)$$

蛍光板上の菊池パターンの方位範囲はカメラ長 Z_0 にもよるが0.1 rad程度であり、この範囲で上式は0.4%程度しか厳密解とちがわない。³⁾ 全ての \mathbf{g} に対して一対の菊池線 \mathbf{r} を計算し菊池パターン計算像を作成しておくとう方位解析に便利である。

菊池パターン解析における目下の問題は解析の“その場”化である。粒界干渉縞による原子面位置関係の解析など後述する粒界構造解析は、電子線を試料に対し特定の方向から入射させて撮像する必要がある。どのような方向から入射させるかは粒界の種類によってちがっているから、あらかじめ方位関係を所定のものに調整した双結晶の粒界は別として、通常多結晶試料でたまたま出会った粒界を解析する際には、回折写真を至急解析して結晶

方位関係を求めなければならない。このためには、いったんフィルムに撮像して電顕からとり出し、現像・定着し、ステレオ解析するという方式では間に合わない。テレビカメラを内蔵させて撮影した走査像を電算機で処理して自動的に結晶方位が読みとれるようなソフトウェアの開発が望まれる。菊池線は一对の直線で近似できるから、コッセルパターンなどとくらべてグラフ表示は容易でマイコンでも十分処理できる。写真1(b)は本所の多次元画像処理センターで開発された菊池パターンの計算像である⁴⁾。実際の菊池パターンと中心をあわせれば方位関係が直ちに読みとれるようになっている。薄膜の菊池パターンは中央部のバックグラウンドがたかく、せまい範囲しかみえないせいもあってこの解析を手作業でやると時間がかかる。計算像のかわりにパターンそのものを貼り合わせて菊池マップを作成しておくのも有効であるが、散乱球面波の強度が均質でなく入射電子線の進行方向につよいため、電子線の入射方位によって菊池線の白黒のコントラストが変化するし、パターン自体も結晶の構造、格子定数、電子線の加速電圧などにより変化するの、あまり一般性のある図とはならない。

4. 回折斑点の分裂

では回折パターンは粒界構造解析にはお呼びでないかという決してそうではない。粒界規則構造自体に由来する回折斑点があり、これを調べることによって周期構造を決定することができる。後述するように粒界転位は、その間隔が10 nmを割るとバーガースベクトルが十分大きくても像が見えなくなるが、像が見えなくなってもそのような構造がなくなるわけではなく、転位列自身を格子とした回折斑点が生ずるのである⁵⁾。粒界が原子層の厚さの構造でしかないことを考えるとき、これは驚くべきことで、両側の結晶から回折してくる通常回折斑点とくらべたら、その強度がはるかに弱くてみえないだろうと長いあいだ思われていたのである。この点においては筆者もその不明を恥じる一人である。Sass, Balluffiらは、蒸着薄膜の粒界のように薄い試料では粒界構造による回折斑点も相対的にたかい強度となって見えるはずだとし実験をつづけてきた。彼等の実験は小角粒界では成功した⁶⁾。しかし、大角ねじり双結晶粒界では二重回折と重なってしまって明快な証明ではなかった。二重回折との重なりは粒界の規則構造が両側の結晶の周期構造によってひきおこされたものである以上、さけられない現象であって、両者を区別することは薄い試料では容易でない。彼等の初期の研究が疑いの目をもって見られたことはしかたのないことであった。Sassらは二重回折の起こらないように回折角度の大きいX線回折でこの解析をおこなってこれにこえた⁶⁾。二重回折は、しかし片方の結晶格子と粒界規則構造との間でも起こる。だから片方の結晶格子

の回折斑点の近傍を長時間露光して撮像すれば電子回折でもこのような斑点が見える。通常の薄膜試料でこれを見事に示したのは Forwood と Clarebrough である。⁷⁾ 写真2はこの1例⁸⁾である。第1図はこの原理を示したもので、転位列格子の回折斑点は粒界面に垂直な方向に伸びているから、Ewald 球面と交差する位置がシフトし、逆にこれから粒界面の方位を決めることもできる。写真でみられるように斑点列の強度は必ずしも均質でなく、これから粒界の周期構造が高次の周期の重畳した複雑なものであることがわかる。これら斑点列から得られ

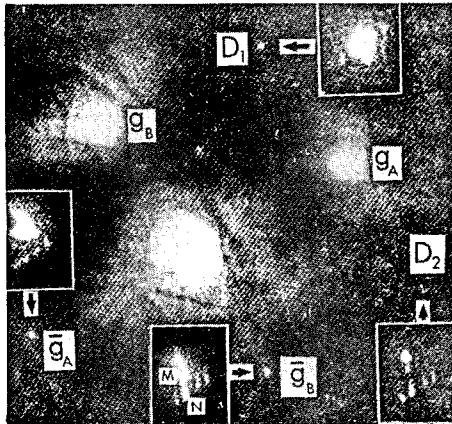
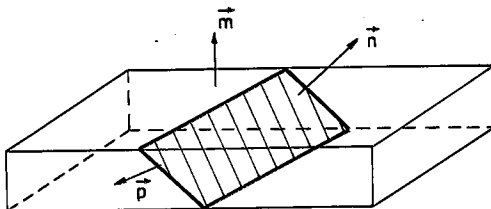
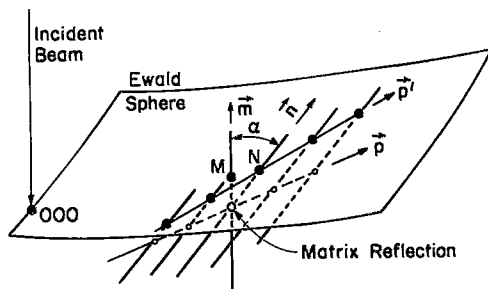


写真2 タングステン薄膜中の傾いた粒界の領域から得た回折パターン。通常の結晶回折パターンの近くに弱い列状の斑点が見える。⁸⁾



(a)



(b)

第1図 p 方向に周期規則構造をもつ粒界により生ずる回折斑点の説明。粒界面に垂直な方向に逆格子点が伸びている。⁸⁾

る情報を総合して粒界規則構造をきめることは今後の問題である。

5. 粒界転位の解析

筆者らが粒界転位を発見し解析をはじめてから、すでに10年余りの年月がたってしまったが、⁹⁾ 現在に至るも、粒界転位解析の主力はTEMである。粒界近傍の結晶格子に生じた局所的な歪み場をTEMほど敏感に検出する方法はほかにはないのである。TEMの側からみても、この手法による粒界転位の観察が最近まで粒界研究の主内容となっていた感がある。転位像が見えることは、それ自体粒界が均質無構造なものでないことを示す確かな証拠であり、これが当時の粒界理論に対して与えた歴史的影響は大きいものがあったといえよう。以後、粒界転位自身の運動、^{10)~13)} 粒界析出の核としての役割、格子転位の増殖源としての機能^{10), 14), 15)}あるいは転位像の変化を手がかりとして粒界における応力緩和や^{16)~19)} 原子拡散の程度を評価する研究が精力的にすすめられた。しかし粒界構造の側からみて最も基本的な問題であるバーガスベクトルの決定に関しては、進展はあまり順調であったとは言い難い。Balluffi のグループによる双結晶の解析²⁰⁾のように粒界の正体がわかっていて、どういうバーガスベクトルの粒界転位が存在するか、あらかじめ予想されている場合は別として、一般の多結晶試料を透過観察したとき、見える粒界転位のバーガスベクトルを同定することは容易でなかった。これは粒界転位のバーガスベクトルが一般に格子転位のそれとくらべて小さく、像のコントラストが弱いためである。とくに転位が並んでいる場合歪み場を消しあっていることが多いから、格子転位の解析に使われたような、強い2波回折条件でも像が消失する場合をタネにした解析などは使えない。回折ベクトルとバーガスベクトルとが直交していなくても、直交に近いというだけで像が消失するからである。したがってあくまで転位像が見える条件で解析をすすめなければいけない。これには、Head ら²¹⁾が開発した2波回折計算像と写真とを比較して判定する方式が有効であった。写真3はこのような解析の1例である。²²⁾ 方位関係から予想されるバーガスベクトル全てについて計算し、比較するという物量作戦的解析の結果である。

計算の詳細は省くが^{20) 21)} 2波回折条件のときには透過波の振幅 T と回折波の振幅 S とは互いに強めあう関係にあり次の微分方程式が成り立つ。²³⁾

$$\left. \begin{aligned} dT/dZ &= (\pi i/\xi_0) T \\ &\quad + (\pi i/\xi_g) S \exp(2\pi i s Z + 2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) \\ dS/dZ &= (\pi i/\xi_g) S \\ &\quad + (\pi i/\xi_0) T \exp(-2\pi i s Z - 2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

試料の上面で $T = 1$ 、 $S = 0$ とし、(2)式を用いて計算すると厚さ Z の試料下面における透過波の強度を求める

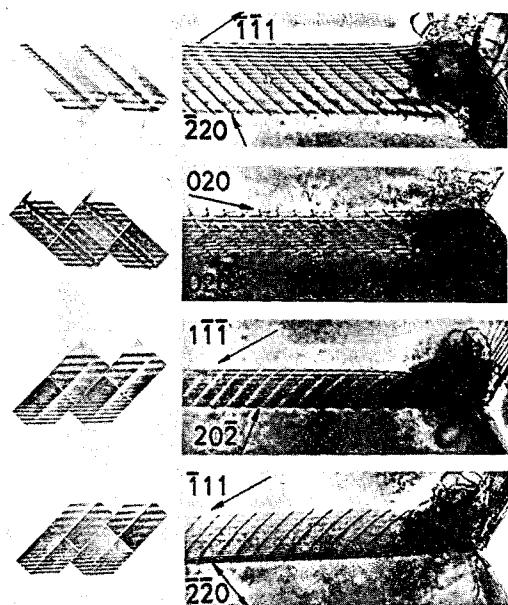


写真3 計算像との比較による粒界転位バーガースペクトルの判定²²⁾

ことができる。ただし、 δ_0 と δ_g は散乱によりそれぞれの波の振幅を減衰させるつよさ、 S はブラッグ角度からのずれ、 R は粒界転位による歪み場である。両側の結晶をつよい2波回折条件にもってゆくための電頭操作は、大角傾斜装置のおそびもあって簡単でなく、長時間解析するために生ずる試料表面の汚染との競争である。²²⁾ この解析は像計算に際して粒界面方位、薄膜面方位など数多くの定数を測定して用いなければならず、こちらの方も労力のいる解析であった。最近、丸川らは、²⁴⁾ この計算を省略して、粒界転位像の非対称性をもとに適合するバーガースペクトルの方位範囲をきめる方法を発表している。²⁴⁾ 範囲をきめるだけという制約はあるけれども簡便法として有力であろう。

6. 粒界干渉縞による解析

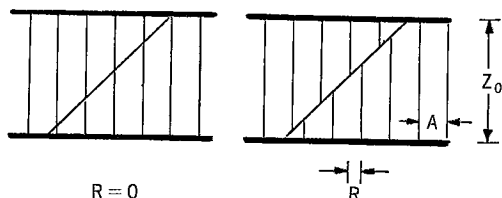
これまであまり注目されたことではないが、TEM がほかの解析手法に対して主張できる独自の点のひとつがここにある。薄いとはいえ3次元の実体を非破壊的に透過観察する手段は、ほかには存在しない。粒界4重点、ファセット、など粒界面にある微細な構造は弱ビーム条件にして微細な干渉縞をつくってやれば観察できる。²⁵⁾ 粒界面の方位を精密に決定するためには欠かせない解析である。稠密六方晶金属、セラミックスなど立方晶でない結晶の粒界は稠密面に平行になる傾向がつよいと指摘されているが、^{26), 27)} 統計的に厳密な解析はまだ懸案のままである。この粒界干渉縞は、たとえば2波条件のときには、(2)式の解が T と S について2セット生ずるこ

とを考えると理解できる。透過波は $k_0^{(1)}$ と $k_0^{(2)}$ 、回折波は $k_g^{(1)}$ と $k_g^{(2)}$ がそれぞれ干渉しあうを生ずる。2セットの波が生ずることはシュレーディンガーの方程式を2波の条件で解くと考えたとわかり易い。 $V(r)$ なる電場の中を電子が動くとポテンシャルの分だけ電子の運動エネルギーがちがい、その波長が異なる。だから最初試料に入射する前は平面波だった電子波 $V(r)$ の位相が結晶中の原子鎖付近とその中間付近とで異なるために試料の厚さとともに凹凸の目だった波となり、2波で近似すると原子鎖付近で強度のある波と中間付近で強度のある波とが重なったかたちになる。両者は波長がちがうから打ち消し合って暗くなったり、1波長ずれたところで強め合って明るくなったりする。これが結晶の片側だけが回折している場合の干渉縞の成因である。

粒界干渉縞のもうひとつの利用は格子面位置関係の測定である。規則粒界は多くの場合、特定の稠密原子面が1対、両側の結晶で平行な場合が多い。(第2図)このとき、その原子面が粒界で連続か、くいちがっているかで、積層欠陥と似た左右対称な干渉縞が生じたり、生じなかったりする。この場合は上の結晶粒も下の結晶粒も同じ回折面で回折しているので厚み干渉縞とは異なり中心対称な干渉縞となる。写真4はSmithらがステンレス鋼の双晶境界に見出した例²⁸⁾であるが高次の双晶境界 $\{1\bar{1}7\}/\{5\bar{5}1\}$ で $\{20\bar{2}\}$ 面がくいちがっているため積層欠陥と同様の干渉縞が生じている。この干渉縞が整合双晶面では存在せず、あたかも積層欠陥が途切れたかのようにみえるのがこの写真ですばらしいところで、ここでは $\{20\bar{2}\}$ 面が連続でこの面で回折する電子線にとってはあたかも単結晶であるかのように見えていることがわかる。(第2図)このとき粒界干渉縞(2波回折条件)の強度 I は(2)式を用いて、 R が粒界面上でのみゼロでないとして計算して次式で示される。²⁹⁾

$$I = \cos^2(\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) \cos^2(\Delta K_{01} Z_0) + \sin^2(\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) \cos^2\{\Delta K_{01}(Z_1 - Z_2)\} \cdots (3)$$

ここで \mathbf{g} は回折ベクトル、 \mathbf{R} はくいちがいの大きさ、 $\Delta K_{01} (= 2\pi |V_g| / \lambda E)$ は散乱係数、 $Z_0 (= Z_1 + Z_2)$ は試料の厚さである。計算像とつきあわせることによって \mathbf{R} を評価できる。解析精度はズレの大きさが小さいときに良好で、格子面間隔の2%程度のズレまで測定できる。³⁰⁾ これは後述する格子像解析の現在もつ解析精度より1ケタ以上よい。しかし、この解析法は特定の互いに平行な原子面のくいちがい成分しか測れないこと、と原子面の完全に平行なことが条件となることが問題である。これまで成功した解析が全て^{28), 30), 31)}双晶境界なのはこのため、写真3の粒界など、(b)はこれに近い条件で撮影されているが、写真は中央線に対して鏡面对称にない。これは粒界転位網の重畳によって $\{200\}$ 同志が完全に平行でないためと考えられ、くいちがい成分の測定には



第2図 同一の原子面が平行で一致した粒界(a)とくいちがった粒界(b). くいちがいの大きさと干渉縞の形状は(3)式で表示される.

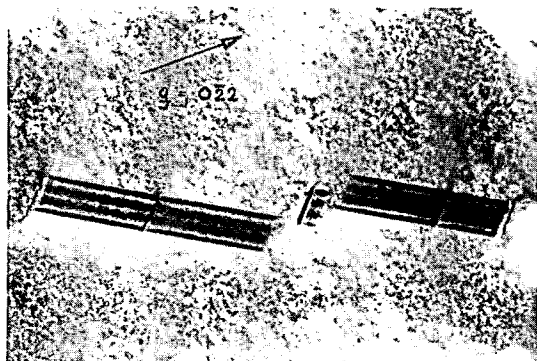


写真4 ステンレス双晶境界の $\{20\bar{2}\}$ 面回折像に見られた粒界干渉縞の途切れ. 整合双晶境界では $\{20\bar{2}\}$ 面が連続することがわかる.

使えないことがわかる. 双結晶を作成して方位関係が厳密に調整された条件で実験をおこなう必要がある. 通常多結晶試料で規則粒界構造の解析に使うことはむづかしい.

7. モワレ像の利用

粒界の両側の結晶格子点の位置関係³²⁾や方位関係³³⁾を拡大して観察・解析する方法のひとつとして, 標準となる結晶格子を重ねてモワレ像をつくる方法がある. 拡大率 M は標準結晶の格子との格子間隔の差 $|d_2 - d_1|$ が小さければ小さいほど大きい.

$$M = (d_1 + d_2) / 2 |d_1 - d_2| \quad \cdots \cdots (4)$$

通常の透過電顕の倍率で格子点位置関係を解析できる. 写真5はこの1例で, モリブデナイト(MoS_2)単結晶 $\{0001\}$ 面上に金を蒸着させたものである. 基盤のモリブデナイトと金の $\{111\}$ 面とが平行な島状結晶が無数に生じているが, なかには $\{\bar{1}\bar{1}2\}$ 非整合双晶境界(写真5のX-Y)をもつ島結晶も存在する. このような境界ではモリブデナイトの $\{11\bar{2}0\}$ と金の $\{2\bar{2}0\}$ とが干渉して生ずるモワレ像がくいちがっていることがある. 第3図は写真5に見られたモワレ像のくいちがいを図示したものであるが, これから $\{\bar{1}\bar{1}2\}$ 境界においては, これに直交する $\{2\bar{2}0\}$ 面は粒界で連続であるが,

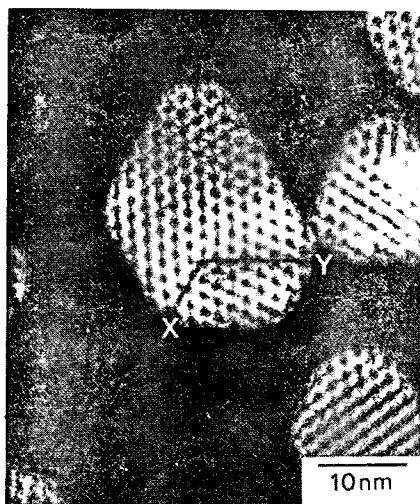
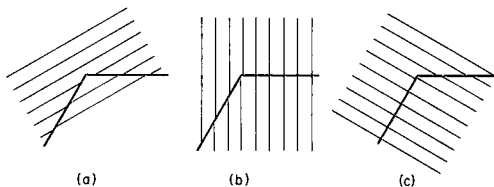


写真5 モリブデナイト上に蒸着した金属結晶の $\{2\bar{2}0\}$ 暗視野像. 折れ曲がった双晶境界で下地のモリブデナイトの $\{11\bar{2}0\}$ 面とのモワレがくいちがっている.³²⁾



第3図 写真5の非整合双晶境界 $\{\bar{1}\bar{1}2\}$ に見られたモワレ像のくいちがい状況³²⁾

$\{\bar{1}\bar{1}2\}$ 面に平行な原子面の間隔は, 境界で約0.056 nm 狭くなった関係にあることが結論された. この解析は前提として, 基盤モリブデナイトと金島結晶とのエピタクシー関係が $\{0001\}$ MoS_2 と $\{111\}$ Au 原子面との平行性に限られていて, 格子点相互の位置関係が自由になっていることを仮定している. この仮定が正しいことは, モワレ像のくいちがいを種々の $\{\bar{1}\bar{1}2\}$ 双晶境界について統計的に調べてみると一定の値を示すものが多いことから肯定できる. モワレ解析は系が特定のものに限られるきらいはあるが, 手法としてはあまりむづかしくないので魅力的である. ただし解析されるのは格子点の位置関係だけで粒界における実際の原子配列がみられるわけではない. これを観察できるのは次項の格子像による解析だけである.

8. 結晶格子像による解析

電子顕微鏡における昨今の最大のトピックスは, その分解能がようやく原子, 分子の像を観察できるところまで来たということであろう. 結晶粒界構造の解析にとっても, このことは画期的で, 粒界構造研究者の永年の夢にこたえるものと期待される. 粒界転位の観察や粒界

干渉縞・モワレ像などによる格子点位置関係の解析は、いずれも粒界原子配列が観察できないという事情のもとに次善の方法として重視されてきた面があり、今後は、これら従来の解析法は、粒界構造の成分因子を精度よく解析する相補的な位置を占めることになろう。格子像はしかし、本来2次元画像である。傾角粒界に対し粒界と平行に、かつ電子線が稠密な原子鎖と平行になるように入射させて、その原子鎖の位置を読みとろうというもので、2種類以上組み合わせることによって、はじめて粒界における原子配列をきめることができる。

格子像の結像原理は上述した粒界転位や粒界干渉縞のそれとはかなり異なっている。結晶の歪みや試料厚さの変化による透過波や回折波の強度の場所による変化ではない。みているのは透過波と回折波を重ね合わせたため、両者の位相のずれによって生じた干渉像である。位相差顕微鏡と原理は同じである。³⁴⁾ 試料が薄くて電子があたかもポテンシャル $V_0(r)$ なる空間を通過するだけだとすると、粒界干渉縞の項で述べたように最初試料に入射するまは平面波だった電子波は、 $V_0(r)$ が結晶中の原子鎖付近とその中間付近とで異なるため、試料の厚さとともに強度が原子鎖付近とその中間付近とで異なるいくつかの波に分裂する。この位相のずれは電子線の入射方向に投影した結晶のポテンシャル $\phi(x, y)$ と散乱係数 $\sigma(=\pi/\lambda_0 E)$ に比例して大きくなる。試料薄膜下面で生じているこのような透過波と回折波による位相差像を観察すると、両者の位相の差が π の偶数倍のときには明るい像の中の暗い点として、反対に π の奇数倍の位相差のときは暗い像の中の明るい点として位相のずれのとくに大きい原子鎖の位置が見えてくる。これが格子像の結像原理のあらましである。理想的な場合コントラスト $I(x_i, y_i)$ は結晶のポテンシャル $\phi(x_i, y_i)$ に比例する。³⁵⁾

$$I(x_i, y_i) = \psi \cdot \psi^* \sim 1 \pm 2\sigma\phi(-x, -y) \cdots (6)$$

ただし (x_i, y_i) は像面の座標、 $(-x, -y)$ は像が倒立していることを意味する。(6)式はしかし理想的レンズの場合である。実際の電子レンズは凸レンズしかできないという不完全なもので、球面収差の補正が利かないため回折波 g の種類によって透過波との位相のずれが違って完全な位相差顕微鏡として働かない。Scherzer によれば位相のずれ $r(g)$ は次式で示される。³⁶⁾

$$r(g) = \pi/2 - (\pi/2\lambda) (C_s \alpha^4 - 2\Delta f \cdot \alpha^2) \cdots (7)$$

ここで右辺の第1項は散乱波の位相が透過波のそれと、 $\pi/2$ だけちがっているための項で、これがあるために回折角 α の非常に小さい散乱波は、収差にはあまり影響されない反面、位相差像にもあまり寄与してくれない。寄与の大きい回折は $r(g)$ が π の整数倍になるときで、これは球面収差係数 C_s や焦点位置 Δf で変化する。(6)式は $r(g)$ が π の整数倍のときの解に相当する。適当にレンズの集束度を弱めた条件では、回折波の比較的ひろい範囲にわたって透過波と回折波と

の位相のずれを π に近くすることができる。これを Scherzer focus 条件と言い $\Delta f = (C_s \lambda)^{1/2}$ のときである。³⁵⁾ これは (7) 式で $r(g) = \pi$ なるように α の式をきめ、これが $\Delta f =$ 一定となる接線位置として求めたもので、当然 α の比較的ひろい範囲で $r(g)$ が π に近く干渉像が強い。焦点位置をこれより大幅にずらすと隣りの原子鎖からの回折波がこれに重なって干渉像を生ずる。この場合は格子欠陥の像としては問題で、大幅に集束度を弱めたり、 α の大きい高次の回折波を重ねるときには注意がいる。像理論にしたがえば、結像に用いる回折波の数をふやせばふやすだけ本物の結晶ポテンシャルの投影に近い像が得られるはずであるが、このように球面収差があるために高次の回折波を使うわけにはゆかない。もっとも加速電圧や対物レンズの電流変動によって生ずる色収差も重畳するので、高次の回折波による干渉像は絞りとらなくても平均されてコントラストにはあまりひびかないようである。

写真6は金の整合双晶境界の格子像の1例である。³⁷⁾ 面心立方整合双晶境界の原子配列は、かなりよくわかっているからこの像からみて明い点が $\{110\}$ 原子鎖の位置に対応していることが予想される。ただし画像処理して統計的に格子点の位置関係を調べてみると、明い点は整合双晶のそれより $\{111\}$ 面間隔にして、10~14% ひろがった関係にあり界面に平行な方向にも相互のずれがある。³⁸⁾ このような解析を整合双晶以外の粒界にもおこない電子線が $\{110\}$ 原子鎖に傾いて入射しているための効果かどの程度であるか実験的に確かめておく必要がある。

理論的な格子像のシミュレーションは現在、かなりのレベルに達している。比較的薄い試料について、よく使われている計算法は、位相格子薄層積み重ね近似(Multi-slice法)³⁹⁾ と電子回折動力学理論による近似(Wave-dynamical法)⁴⁰⁾ の2種類である。前者は第一の薄層(通常1原子面)を屈折して通りぬけた電子波がホイヘンスの原理に従って伝播し、第2の薄層でまた屈折するという過程をくりかえし計算する方法で、多波格子

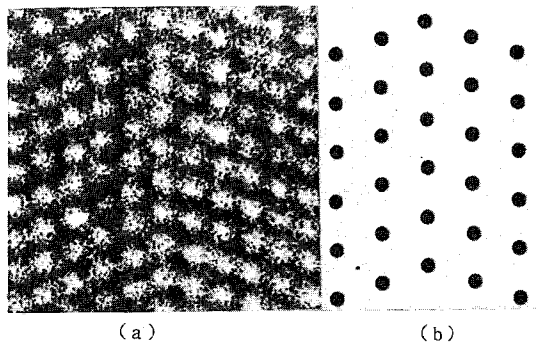
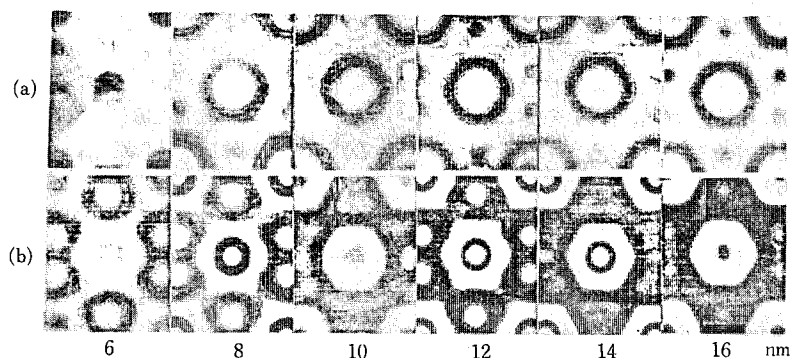
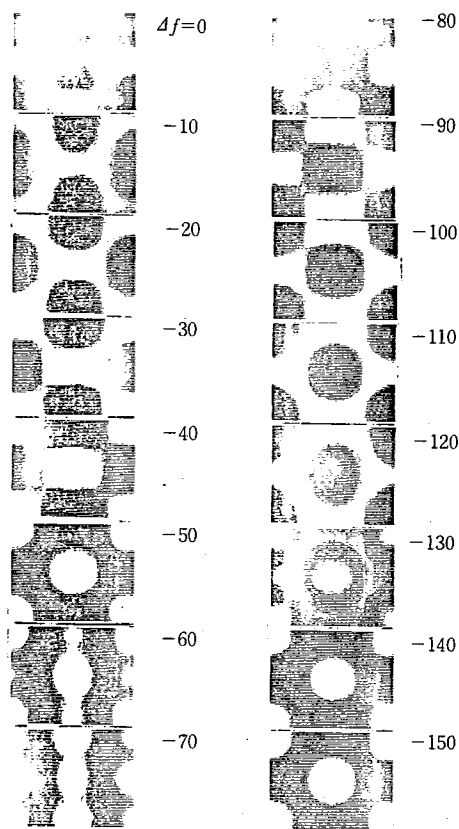


写真6 金の整合双晶境界の格子像³⁷⁾



第4図 金{110}面の多波格子計算像 (a) Multi-slice法 (b) Wave dynamical法

第5図 焦点位置の変化による格子像の変化,
1000 keV, $C_s = 9.0 \text{ mm}$, $t = 12 \text{ nm}$ 31波励起, 7波使用

像の計算には計算時間の関係で、これが一番よく使われている。一方、後者はシュレーディンガーの方程式を解いて、ポテンシャル $V_0(r)$ なる電場をもつ結晶中の回折波の振幅を計算し、結晶試料の下面をでてゆく波を求める。という計算である。いずれもつぎにそれぞれの波が収差 C_s なる対物レンズを通して位相差像となる。両者

ともほぼ同じ像を与えることが第4図(a)(b)に示されている。球面収差 C_s をゼロとする理想レンズの場合、試料が厚くなると電子がポテンシャルのひくい原子鎖近傍に集まって、この部分が明るくなることが示されている。写真6を撮影した TEM 1250 kV 電頭の場合、 C_s は 9.5 mm なので、この条件で焦点位置をかえて計算したのが第5図である。色収差の影響を考慮して回折波としては{200}まで、透過波も含めて7波のみ像に寄与としている。この図で Scherzer focus は $\Delta f = 90 \text{ nm}$ に相当するが、ここでは{200}の位相差は十分小さくなく、焦点位置をもうすこし集束の弱い側にしようやく十分となる。これは C_s がまだ大きすぎるからで、原子鎖位置が暗くみえる格子像の例が少なかったのはこのためと思われる。

格子像は電頭にとって極限に近い性格が要求されるため、良好な格子像を得ることはなかなかむずかしい、そこでただ撮影するだけでなく、これを種々の方法で解析することにも努力する必要がある。上述した(1)画像処理による格子点位置の精密決定、(2)計算格子像との比較による解析、のほかに(3)粒界原子配列を適当な相互作用ポテンシャルを仮定して計算してやり、これをもとに格子像を計算して比較する研究もすすめている⁴¹⁾。写真7と第6図はそれぞれ $\Sigma 11$ 対応粒界の多波格子像と Morse ポテンシャルを用い分子動力学法でシミュレートした $\Sigma 11$ 対応粒界原子配列である。両者は決して同じではない。この原因が格子像の撮影条件にあるのか、2体間力ポテンシャルによる配列計算に問題があるのか、今後の問題として興味深い。

9. 結晶粒界構造に関する種々の透過電頭解析法の妥当性と結果の信頼性.

この少々かたぐるしい題目は、この解説を書く契機となったシンポジウム²¹⁾のタイトルの後半部分を借用したもので、この調査の本来の目的を示し、むすびにかえようというわけである。粒界を含めて格子欠陥は結晶性材料の組織敏感な諸性質を規定する重要な因子であ

- 10) H. Gleiter, E. Hornbogen and G. Baro: *Acta Metall.* **16** 1053-1067 (1968)
- 11) R. C. Pond and D. A. Smith: *Phil. Mag.* **36** 353-366 (1977)
- 12) G. R. Kegg, C. A. P. Horton and T. M. Silcock: *Phil. Mag.* **27** 1041-1050 (1973)
- 13) J. G. Erlings and F. W. Schapink: *Scripta Metall.* **11** 427-429 (1977)
- 14) G. Buzzichelli and A. Mascanzoni: *Phil. Mag.* **24** 497-508 (1971)
- 15) T. Malis, D. J. Lloyd, and K. Tangri: *Phys. Stat. Sol. (a)* **11** 257-286 (1972)
- 16) Y. Ishida, T. Hasegawa and F. Nagata: *Trans. J.I. M.* **9** Suppl. 504-508 (1968)
- 17) P. H. Pumphrey and H. Gleiter: *Phil. Mag.* **30** 593-602 (1974)
- 18) R. A. Varin: *Phys. Stat. Sol. (a)* **52** 347-356 (1979)
- 19) V. Vitek, A. P. Sutton, D. A. Smith and R. C. Pond: *Phil. Mag. A* **39** 213-224 (1979)
- 20) R. W. Balluffi, Y. Komen and T. Schober: *Surface Science* **31** 68-103 (1972)
- 21) A. K. Head, P. Humble, L. M. Clarebrough, A. J. Morton and C. T. Forwood. "Computed Electron Micrographs and Defect Identification" North Holland, (1973)
- 22) M. Mori and Y. Ishida: *Scripta Metall.* **12** 11-15 (1978)
- 23) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: "Electron Microscopy of Thin Crystals" Butterworths. (1965)
- 24) K. Marukawa and Y. Matsubara: *Trans. J. I. M.* **20** 560-568 (1979)
- 25) A. R. Jones, P. R. Howell and B. Ralph: *Phys. Stat. Sol. (a)* **33** 107-117 (1976)
- 26) 渡辺忠雄, 上原彰夫, 辛島誠一: 日本金属学会昭和54年度秋期講演概要集205 (1979)
- 27) L. C. DeJonghe: *J. Materials Science.* **14** 33-48 (1979)
- 28) R. C. Pond and D. A. Smith: *Canadian Metall. Quarterly* **13** 39-42 (1974)
- 29) H. Hashimoto, A. Howie and M. J. Whelan: *Proc. Roy. Soc. A* **269** 80 (1962)
- 30) R. C. Pond and V. Vitek: *Proc. Roy. Soc. B.* **357** 453-470 (1977)
- 31) P. M. Pumphrey, T. F. Malis and H. Gleiter: *Phil. Mag.* **34** 227-233 (1976)
- 32) J. W. Matthews and W. M. Stobbs: *Phil. Mag.* **36** 373-383 (1977)
- 33) J. W. Matthews: *Acta Metall.* **24** 381-390 (1976)
- 34) F. Thon; in "Electron Microscopy in Materials Science" Ed. V. Valdre, Academic Press 570-625 (1971)
- 35) 橋本初次郎, 遠藤久満: *応用物理* **45** 104-124 (1976)
- 36) O. Scherzer: *J. Appl. Phys.* **20** 20 (1949)
- 37) 市野瀬英喜, 石田洋一, 森 実: *日本金属学会誌* **43** 1056-1063 (1979)
- 38) 田中真一, (私信)
- 39) D. Goodman and A. F. Moodie: *Acta. Cryst. A* **30** 280 (1974)
- 40) A. Howie and M. J. Whelan: *Proc. Roy. Soc. A* **267** 206 (1962)
- 41) 橋本 稔 (私信)