

高分解能超高压電子顕微鏡による金結晶粒界構造の観察

Observation of Grain Boundary Structures in Gold
Analyzed by High Resolution HVEM

石田 洋一*・市野瀬 英喜*

Yoichi ISHIDA and Hideki ICHINOSE

1. はじめに

結晶粒界を研究する者にとって粒界における原子配列の直接観察は永年の夢であった。粒界理論にみられる争点の多くはこれにより解消できるからである。原子の像を観察する手段としては電界イオン顕微鏡が知られているが、この方法で観察されるのは試料先端表面にある原子の15%程度、とくに表面に突き出したものだけが像となっており、これから結晶粒界における原子配列を調べることは容易でない¹⁾。そこで代りに、適当な相互作用ポテンシャルを仮定した電算機シミュレーション^{2)~4)}や、モデル観察^{5), 6)}がおこなわれてきたが、これらは実物ではないので、結果を確かめるためにも原子配列の直接観察が切望されていた。

電顕格子像はこの要請に応える手法として期待される。粒界における原子の幾何学的配置だけでなく、周囲の電子雲の形状に関する情報も得られると期待される⁷⁾。筆者の一人はすでに100KV電顕を用い、金蒸着膜中の結晶粒界を観察し、ある程度の知見を得ることに成功したが⁸⁾加速電圧が十分でないために{111}を含む3波の干渉縞が限度で格子点位置の解析には成功しなかった。幸いこのたび、本学工学部総合試験所に1.25MV超高压電子顕微鏡が設置され{333}まで重ねた格子像を撮影できるようになったので、これにより金結晶粒界の構造を解析してみたのがこの報告である。

電顕格子像による界面構造の研究はこれまで単位胞の大きい酸化物^{9), 10)}や金属間化合物¹¹⁾の、それも位相境界に関するものが主で単位胞の小さい金属結晶の粒界構造を調べたものはない。この原因の一つは通常の結晶粒界で両側の結晶が格子像を与える方位関係になりにくいことである。本実験では[110]傾角粒界を多く含む試料を作成し、これを[110]軸方向から観察するようにしてある。エネルギー的理由から[110]軸のような低指数軸を回転軸とする結晶粒界は純粋な傾角粒界になり易いことが知られている¹²⁾。[110]方向はまた、面心

立方晶において最稠密な{111}2個と2番目に稠密な{200}1個がこの軸に平行になり格子像が得やすい。

2. 試料と実験方法

金薄膜試料は岩塩の{110}面上に673 K真空中で金を蒸着して作成した。五角形あるいは正20面体の多重双晶粒子が初期に生長し、膜厚の増加にともなって分解し¹³⁾接触し、つながり合って(Fig.1)そこに種々の[110]傾角粒界を生じている。{110}のエピタクシーは存在

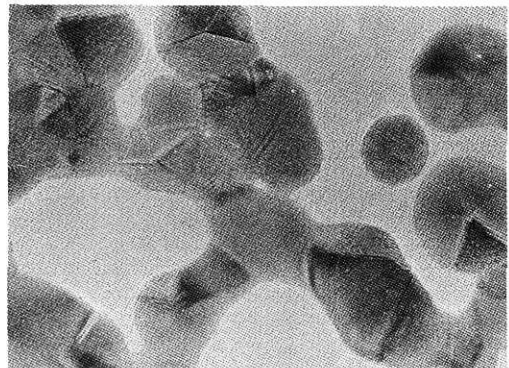


Figure 1. Aggregate of evaporated crystals. Multiply twinned particles form in the early stage, grow and connected to each other

するが五角形多重双晶粒子が[100]軸まわりにもつ7.4°の方位差が原因となって小傾角、双晶を含め種々の[110]傾角粒界が生じている。この試料を高分解能ポールピース($C_s = 4.5 \text{ nm}$)を用い加速電圧1000 KVで観察した。針状フィラメントを用い、対物絞りは70 $\mu\text{m}\phi$ 、[110]軸に中心をあわせ焦点位置を40 nmずつ連続的にずらして撮影した。写真倍率は $\times 350,000$ であった。

3. 結果と考察

Fig.2は金薄膜試料にみられた格子像の1例である。初期に生成した5角形粒子の構造が上部に残っていて、整合双晶境界5本が星状に一点Pで会している。下端の粒界Sは傾角18°の小傾角粒界で格子転位列で解釈でき

* 東京大学生産技術研究所 第4部

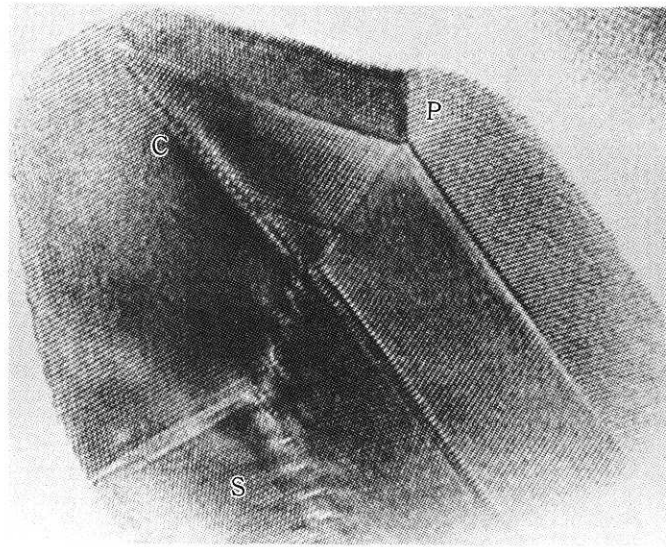


Figure 2. Lattice image of a gold particle. Grain boundary S and C are a small angle boundary and a $\Sigma 11$ coincidence boundary respectively. The others are twins.

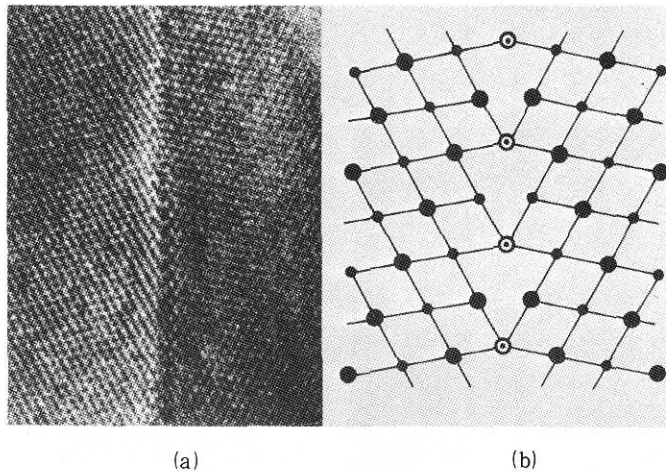


Figure 3. Lattice image (a) and lattice plot (b) of a $\Sigma 11$ coincidence boundary.

る。ReadとShockleyが基準とした傾角 15° をこえても構造としては転位列で考えてよい1例といえよう。

粒界Cはコインシデンス方位関係にある規則粒界である。 $\{111\}$ 格子面、1面おきの周期性がはっきり示されている。残念ながら電子線は完全には $[110]$ 軸に平行でないで、焦点位置をずらして写真をとると格子像が変化する。もうすこし照射条件のよい例がFig.3に示してある。これが完全な対応格子位置関係(b)を満足しているか、それとも水平方向に相互に移動した格子位置関係にあるかが現在問題とされている。格子位置関係を仮定して電顕像を計算し、これら写真と比較すればよいのであ

るが、この写真ではまだ格子像が十分でない。Fig.3中央部にみられる粒界構造の変化も同定できていない。照射条件によっては、しかしより明瞭な像が得られる。Fig.4は単なる一対の整合双晶境界の例であるが、格子点位置関係の解析は可能である。

電子線照射方向が $[110]$ 軸に完全に平行でなくても、また回転軸が $[110]$ に平行でない粒界でもその構造に関する一定の情報を得ることは可能である。Fig.5はこの1例で、粒界は曲線状であるが中央部では左方の結晶粒の $\{111\}$ 面の一つが粒界面とはほぼ平行になっている。粒界に沿ってみられる周期的歪み場は左側の結晶の

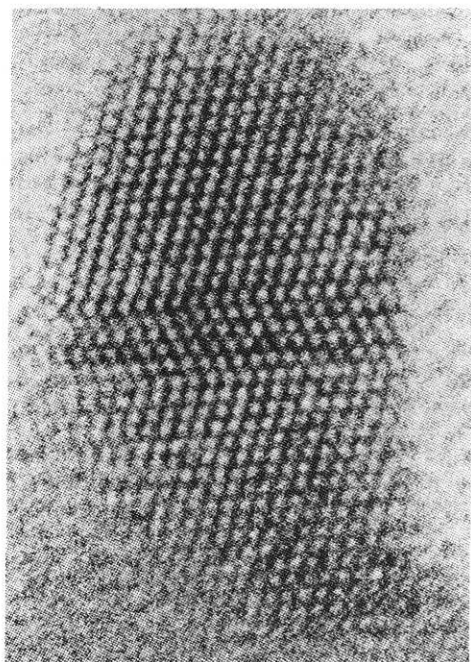


Figure 4. A pair of twin boundaries. The beam direction is almost parallel to the $[110]$ axis.

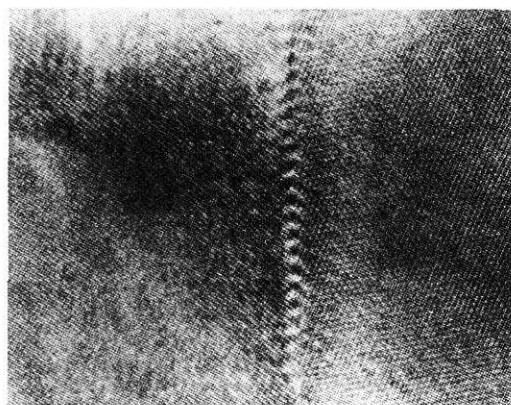


Figure 6. Regular strain images in a complex large angle boundary. The crystal A and B are oriented $[100]$ and $[110]$ parallel to the electron beam respectively.

このような周期的な歪み場は他のもっと複雑な粒界にも見出される。Fig.6 の場合は左側の結晶はもはや $[110]$ でなく $[200]$ が電子像に平行になっている。従って $[110]$ 傾角粒界ではない。このため重要なコインシデ

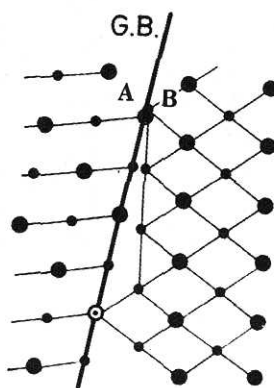
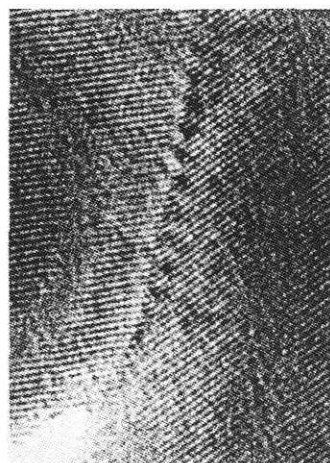


Figure 5.(a)(b) An asymmetrical $[110]$ tilt boundary (a) and near coincidence relationship (b) which accounts for the regular strain images.

もう一つの $\{111\}$ 面にして4面おきになっているが、これはちょうど図示した格子点AとBの近似的な一致関係に合致している。この粒界がこの近似的な一致関係にもとづいた一定の原子配列単位の高頻度なくりかえしとして把握できる構造になっていることが推論できる。このような構造は異相境界にはよくみられるものであるが、通常の結晶粒界では巨視的あるいは間接的な観察の報告しかない。

ンス関係や近似的対応関係はこの粒界では生じていないと思われる。これ以外のタイプの不完全な規則構造が金属の結晶粒界には比較的高頻度で生ずるように思われる。

4. 結 論

$[110]$ 傾角粒界をたくさん含む金蒸着膜の多波干渉縞を1250 KV 超高圧電子顕微鏡で観察し、粒界構造を解

析した。小傾角粒界，双晶境界，コイソデンス粒界，近似的コイソデンス粒界など各種の規則粒界構造が観察された。電算機で格子像をシミュレートして比較すれば粒界における原子配列を同定できると期待される。次報の課題である。

(1977年9月16日受理)

参 考 文 献

- 1) 例えば Y. Ishida and D. A. Smith : Scripta Met. **8**, 293 (1974)
- 2) M. Weins, H. Gleiter and B. Chalmers : J. Appl. Phys. **42**, 2639 (1971)
- 3) G. Hasson, J. Y. Boos, I. Herbeuval, M. Biscond and C. Goux : Surface Science **31**, 115 (1975)
- 4) D. A. Smith, V. Vitek and R. C. Pond : Acta Met. **25**, 475 (1972)
- 5) 例えば Y. Ishida : 「Grain Boundary and Properties」 Chapt. 3. Eds. G. A. Chadwick and D. A. Smith, Academic Press, London, (1976)
- 6) Y. Ishida, S. Okamoto and S. Hachisu : Acta Met (in press)
- 7) H. Hashimoto, H. Endoh, T. Tanji, A. Ono, and E. Watanabe. J Phys. Soc. Japan. **42**, 1073 (1977)
- 8) 石田洋一, 田中昭, 渡辺栄一 生産研究 **27**, 72 (1975)
- 9) S. Iijima and J.G. Allpress : Acta Cryst. A **30**, 29 (1974)
- 10) G. Thomas: J. Metals **29**, 35 (1977)
- 11) R. Sinclair and J. Dutkiewicz : Acta Met. **25**, 235 (1977)
- 12) Y. Ishida and T. Yamamoto Trans. Japan Inst. **18** 221 (1977)
- 13) S. Ino: J. Phys. Soc. Japan **26**, 1559 (1969)

