

## 電顕格子像による金蒸着膜粒界の観察

An Analysis of Grain Boundary in Evaporated Gold Film  
by Lattice Imaging Technique.

石田 洋一\*・田中 昭\*\*・渡辺 栄一\*\*

Yoichi ISHIDA, Akira TANAKA and Eiichi WATANABE.

## 1 はじめに

金属の結晶粒界で原子がどのように配列しているか、を知ることは粒界の諸現象を理解するうえで欠かすことができない。これに関し、最近幾何学的解析<sup>1)</sup>、泡模形による解析<sup>2)</sup>あるいは適当な相互作用ポテンシャルを仮定した計算による推定<sup>3)4)</sup>など理論的な研究が進捗したがその裏付けとなる実験は充分でない。たとえば電界イオン顕微鏡は個々の原子がみえるとはいえ粒界にそって生ずる選択的原子蒸発のために粒界原子配列をきめるまではいたっていない<sup>5)</sup>。一方透過電顕は粒界転位のような結晶格子面の歪みを検出するうえでは有効<sup>6)</sup>であったが、個々の原子をみることはできなかった。しかし、最近電顕の解像力が向上し原子や分子を解像することも夢ではなくなってきた。すでに結晶格子像を蛍光板上で直接観察して解析できるようになっている。そこでこの手法でどんな情報が粒界構造に関し得られるか検討してみたのがこの報告である。

## 2 解析方法

電顕格子像は透過電子線を二波以上重ねて得る干渉縞であるから一般には像の位置と原子面の位置は一致せず試料の厚さ、傾き、電子線の焦点位置、レンズの収差などにより像が変化することが知られているが、Bragg 回折条件にあわせるときや格子面に平行に入射させ表と裏で回折した波を合成した場合(軸上照射)には比較的簡単に格子像の強度は次式で示される。

(Fig. 1 参照)

(1) Bragg条件

$$I_s = A_0^2 + A_1^2 + 2 A_0 A_1 \cos\left(\frac{4\pi\theta}{\lambda} x - \varphi\right)$$

(2) 軸上照射条件 (三波)

$$I_s = A_0^2 + 2 A_1^2 + 4 A_0 A_1 \cos\left(\frac{4\pi\theta}{\lambda} x\right) \cos\left(\frac{4\pi\theta^2}{\lambda} z + \varphi\right) + 2 A_1^2 \cos\left(\frac{8\pi\theta}{\lambda} x\right)$$

ここで  $A_0$ ,  $A_1$  はそれぞれ Fig. 1 に示した透過波、回折波の振幅、 $\varphi$  は両者の位相のずれを示す。また  $x$  は格子像に垂直な方向に、 $z$  は光軸に平行な方向にとり、焦点

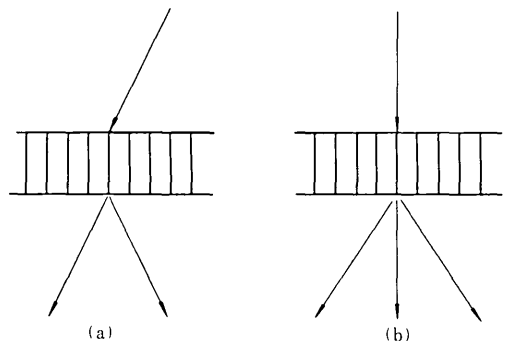


Fig. 1 電顕格子像につかわれる二種類の照射条件位置に相当する。式から明らかなように Bragg 条件では格子像の位置は格子面の位置より  $\pm d/4$  だけシフトしている。(d は格子間隔)。ただし、 $\varphi$  は  $\pi/2$  とした。試料厚みにより  $A_0$ ,  $A_1$  がかわるためシフトする方向が逆転する。これに対し、軸上照射条件では極大が格子面位置に生じ、これから (Fig. 2 に示すように) 粒界をへだてた結晶の格子点位置関係を解析できる。ただ  $A_0 \gg A_1$  となるため像のコントラストは Bragg 条件とくらべて一般に弱くまたその大きさも焦点位置 ( $z$ ) により複雑に変化する。コントラストをあげるためにはとり入れる波を三波以上にふやせばよいので、これには超高压電顕が有用である。またこの解析には高分解能試料傾斜装置の開発が必要である。完全な軸上照射条件からずれているとき、

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

\*\* 日本電子KK.

$2A_0(A_1 - A_2) \cos\left(\frac{4\pi\theta}{\lambda}x - \frac{4\pi\theta^2}{\lambda}z - \varphi\right)$ なる項が生じ、像をシフトさせ、かつ形状を非対称にしてしまうからである。づれの有無は像の形状から容易に判別できる。本実験は100KV電頭(JEM100C)なので用いた波は $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$ の三種類だけである。Bragg条件では、絞りをずらした物に直角に近い方向へ回折した波は絞りとられてしまい格子像を生じない。これに対し軸上照射では $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$ ならばどちらの方向を向いているも含まれ、いづれにいくつもの格子面の像の重なった写真を得て格子点位置関係を求めることができる。試料厚さや焦点位置により特定の面の像が弱いことがある。現在は試料傾斜ができないので、ひろく観察して、たまたま回折条件のよい部分を写真にとって調べたため一對の原子面にのみ対称位置の場合が多い。これではFig. 2に示すような格子点位置関係の解析はできないが、稠密原子面のひとつが粒界の両側で平行である場合、(Fig. 2に水平方向に細線で示した $\{111\}$ 面の場合など)には、これが粒界で(a)連続かそれとも(b)くいちがっているかという原子配列を知るうえで重要な手がかりが得られる。このような解析にはBragg条件からづれた回折でもかまわない。相対位置には像のシフトが関係しないからである。Pumphrey<sup>8)</sup>によれば結晶粒界では稠密原子面 $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$ が平行かつ連続になる傾向があるとされているが、高次の双晶境界でこれに反する結果も報告されており実験のつみ重ねが要望されている<sup>9)</sup>。一方、より巨視的な構造である粒界の微視的折れ曲りも粒界の性質を知るうえで重要な知見で、高分解能な観察はこの点でも有用である。

### 3 試料

試料は岩塩ヘキ開面 $\{110\}$ 上400℃で蒸着して作成

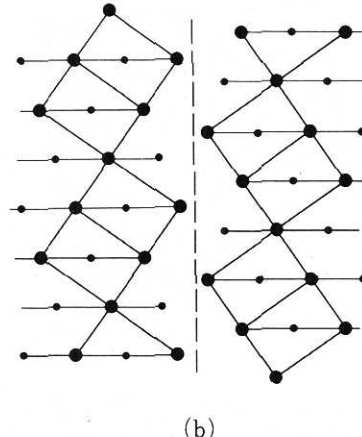
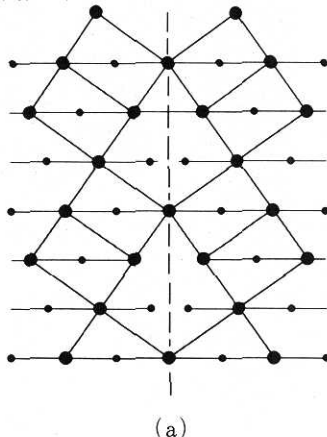


Fig. 2 非整合双晶境界に予想される格子点位置関係、 $\{111\}$ 面が(a)連続な場合と(b)くいちがった場合とが考えられる。

研究速報  
 した100 Å程度の厚さの薄膜でカーボン補強して観察した。蒸着の薄い部分では五角形または正二十面体の多重双晶粒子がみられるが試料として観察した部分ではこれらがくつきあって小傾角粒界や双晶境界の多い穴だらけの膜になっている。エピタキシーのために膜面はほぼ $\{110\}$ に平行。このため大傾角粒界には $[110]$ 軸を回転軸とするものが多い。したがって $[110]$ 軸方向から観察するとFig. 2に示したような格子点位置関係の解析が可能である。

### 4 観察結果と考察

Photo 1は、ほぼ軸上照射の条件で撮影された例である。左上から右下にかけて斜に整合双晶境界がある。書き入れた矩形は方位関係を表示したもので $\{110\}$

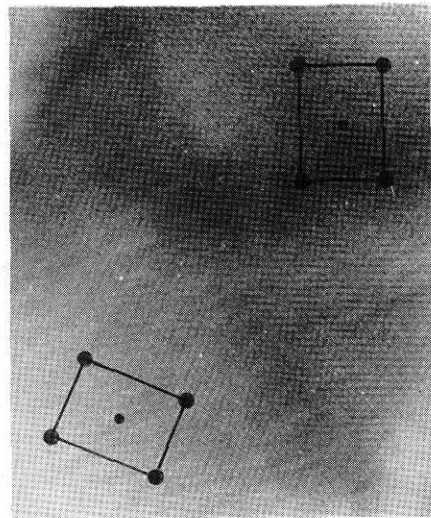


Photo 1. 整合双晶境界の格子像(軸上照射条件)

研究速報

面からみた原子配列を拡大して示してある。中央の小さい格子点は一原子面上又は下にあるものである。この程度の写真では、まだ格子点位置関係をきめることはできない。 $\{111\}$ 面のトレースが左上部をのぞきみえていないのが解析を困難にした主な原因である。試料の平均厚  $\{111\}$ 面の像のコントラストのわるい値になっているものと考えられる。

Bragg条件ではどうなるかを示したのがPhoto 2である。(a)で位置のわかる整合双晶面で $\{111\}$ 面の間隔が解析精度の範囲でかわらないことが(b)に示されている。面心立方晶ではこれは予想されていたことであるが体心立方晶などでは大きな差があるとされており興味がある。

Photo 3は小傾角粒界の1例である。刃状転位がタテに並んでいる。小傾角粒界の問題点のひとつは転位列模形がはたして何度まで正しいか。大傾角粒界との間にSmoluchowskyのモデル<sup>9)</sup>やChalmersのモデル<sup>10)</sup>にみられるような転位の配列が存在するかということである。Photo 3の例では傾角はみかけ上7°だが、転

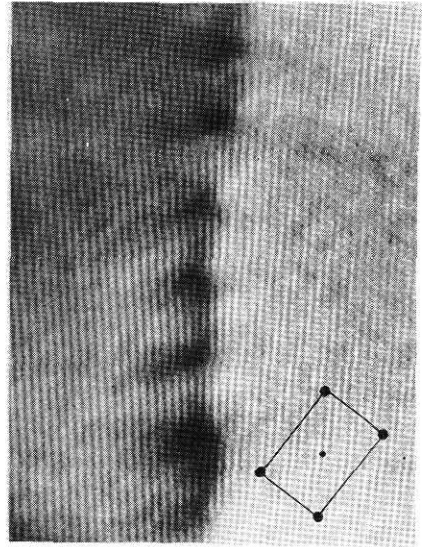
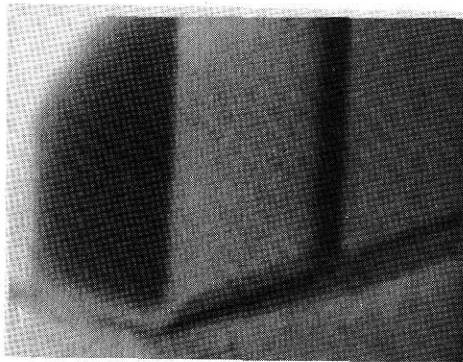


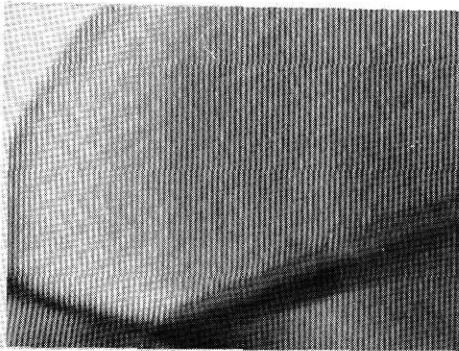
Photo 3. 小傾角粒界

位のバーガスベクトルは写真面に垂直でなく傾いており真の傾角は約12°である。このため左右の結晶は $\{110\}$ 面が完全には平行でなく格子像の濃淡がだいぶ異っている。傾角15°程度までは転位の等間隔配列構造でよいことがわかった。転位の不均等な<sup>10)</sup>あるいは三次元的な配列<sup>11)</sup>の例はみられていない。

Photo 4は傾角22°の粒界であるが、すでに転位模形で説明できる構造ではない。歪場は検出されず原子



(a)



(b)

Photo 2 整合双晶境界, (a) Bragg条件からずれているため境界の位置がわかる。(b) 完全なBragg条件に近い像  $\{111\}$  面間隔はかわらない。

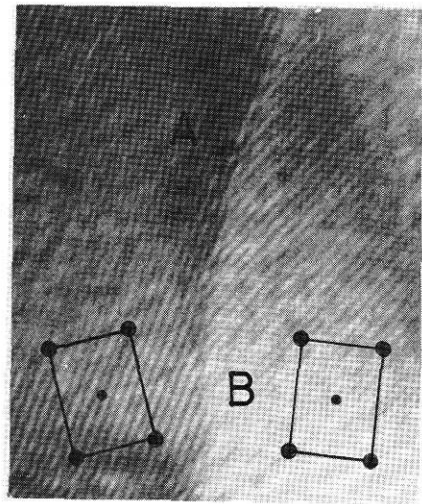


Photo 4 大傾角粒界

配列の乱れは数原子層以下であることが明らかである。中央部で折れ曲っており下方は対称傾角粒界, 上方は左側の結晶の  $\{111\}$  面に平行に近いといえる。同様な傾向は Photo 5 ではもっと著しい。傾角は  $26.5^\circ$  であるが, C 部分はそれぞれ一方の結晶の  $\{111\}$  面に平行に近い。粒界が微視的に折れ曲って一方の結晶の稠密原子面に平行になる傾向は泡模形でもみられており,<sup>2)</sup> 準規則粒界の1種として分類できる。

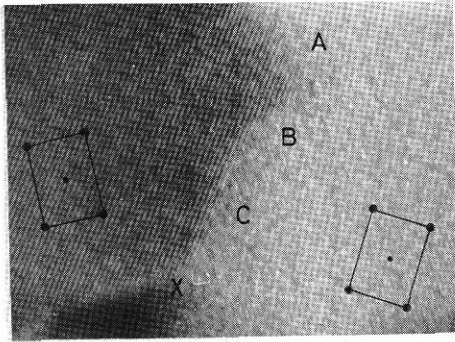


Photo 5 大傾角粒界の微現物折れ曲り、稠密原子面に平行になる傾向がみられる。

## 5. 結 論

以上、電顕格子像により膜面が  $\{110\}$  に平行な金蒸着膜中の粒界を観察し次の結果を得た。

- (1) 小傾角粒界としては傾角  $15^\circ$  附近までは刃状転位が1列に並んだ構造がみられた。傾角の大きい側に予想された転位の不均質な配列はみられなかった。
- (2) 大傾角粒界における原子配列の乱れの中は数原子層以下である。粒界面が微視的に折れ曲って対称傾角粒界となったり称密原子面に平行になったりする傾向がみられた。

上記観察はいずれも二波干渉像によるものである。軸上照射の条件で大傾角粒界につき格子点位置関係をきめる実験は成功しなかったが試料を1度程度傾斜できる高分解能ステージがあれば可能とおもわれる。

(1974年11月20日受理)

## 文 献

- 1) W. Bollmann; Crystal Defects and Crystalline Interfaces, Springer, New York, (1970)
- 2) Y. Ishida; J. Mater. Sci. 7 75 (1972)
- 3) M. Weins et al; J. Appl. Phys., 42 2639 (1971)
- 4) G. C. Hasson et al; Phys. Stat. Sol.(a) 2 551 (1970)
- 5) Y. Ishida and D. A. Smith; Scripta Met., 8 293 (1974)
- 6) Y. Ishida, T. Hasegawa and F. Nagata; J. Appl. Phys. 40 2182 (1969)
- 7) T. Komoda; J. Electron microscopy 13 3 (1964)
- 8) P. H. Pumphrey; Scripta Met. 6 107 (1972)
- 9) R. C. Pond and D. A. Smith; Canadian Metallurgical Quarterly, 13 39 (1974)
- 10) R. Smoluchowsky; Phys. Rev. 87 482 (1952)
- 11) B. Chalmers; Prog. Metal. Phys., 3 293 (1952)

