

## 二硫化モリブデンの異常電子回折像

星 本 健 一

二硫化モリブデンは、いわゆる lamellar solid に属し、その (001) 面は容易にへき開する。このへき開による単結晶薄膜試料面に、ほぼ垂直に電子線を入射させることによって得られる電子回折像は、その結晶構造よりして、正六角形の網目状の点の配列をなす。しかしながら極めて薄くへき開した2層あるいは数層の単結晶が互いに方位を異にして重なりあったり、結晶中に回転滑り (rotational slip) を生じている場合、または結晶がわん曲している場合等にはさまざまな異常回折像が得られる。しかし、これらの異常回折像はほとんどの場合数層の結晶による二重または多重電子回折および結晶のわん曲による逆格子の回転として説明することができた。

### 1. 緒 言

二硫化モリブデン結晶は六方晶系に属し、雲母、グラファイトのような積層状の形態を有する。その (001) 面は容易にへき開し、薄膜を得ることが簡単であるため、電子顕微鏡による直接観察の試料として興味を持たれ、多くの研究報告がある。また二硫化モリブデンは近來、固体潤滑剤として脚光を浴びている。

(001) 面においてへき開した二硫化モリブデンの薄膜試料に、膜面にはほぼ垂直に電子線を入射させることによって得られる電子回折像は正六角形の網目状の点の配列をなす。試料に回転滑り (rotational slip)、わん曲等があると、さまざまに変わった電子回折像が得られる。以下に実験によって得られた電子回折像について報告する。

### 2. 試料の作製

前記のように二硫化モリブデンは積層状の結晶構造を有してへき開しやすいため、薄膜試料の作製は容易である。この実験においては、(1) 板状の二硫化モリブデン結晶を、2枚のガラス板の間にパラフィンによって固定し、これを引きはがし、同様の操作を何回も繰返して行なう方法、(2) ガラス板の代わりにセロテープを用いて同様の操作を行なう方法の二つの方法を用いた。(1)の方法においては、最後に加熱した液中にガラス板を浸してパラフィンを溶かし、付着している薄膜試料を取り出した。また、(2)の方法ではセロテープをベンゼン中に入れて加熱し、接着剤を除いた。(2)の方法によれば、(1)の方法よりも大きな薄膜試料が得られるが、接着剤を完全に除去することがむずかしく、汚れが目立った。また、(2)の方法はセロテープが容易にわん曲するため試料に大きな応力が働くとと思われる。

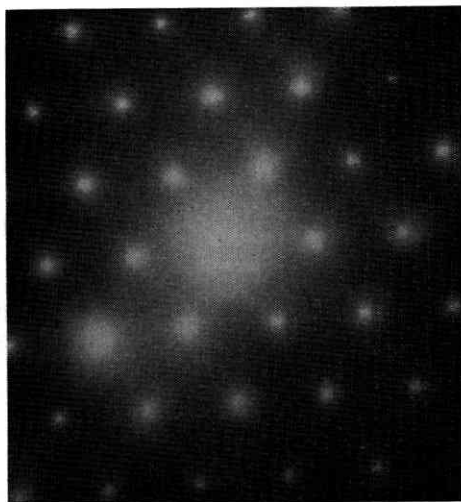
作製した試料は緑色ないし茶色の干渉色が見られる程度の厚さであって、容易に電子線を透過する。電子回折

像の撮影は電子顕微鏡による制限視野回折による。

### 3. 電子回折像とその解釈

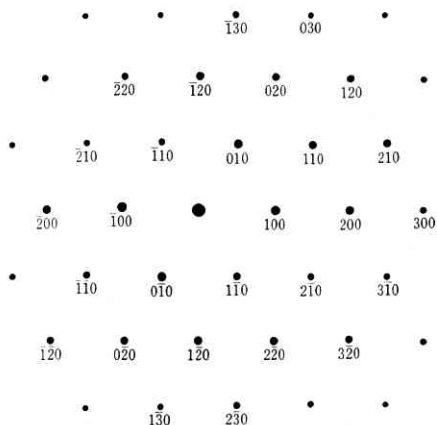
#### (1) 二重回折

前に述べたように、二硫化モリブデン単結晶の (001) 面に垂直に電子線を入射させた場合の電子回折像は第1図に示すように正六角形の網目状の点の配列を示す。第2図は電子回折像に表われた各逆格子点に対応する、結晶内の面の指数である。

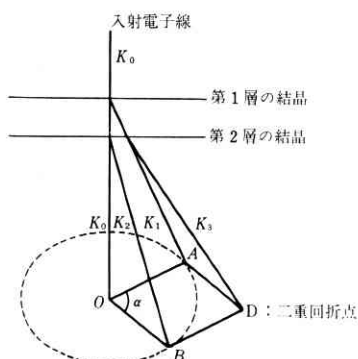


第1図 二硫化モリブデンの正常な電子回折像

今 (001) 面内で互いに方位を異にする2層の結晶に電子線が入射した場合を考える。第1層の結晶によって回折された電子線は第2層の結晶に入射し、ここでまた回折現象が生じる。すなわち第3図において、2層の結晶の方位が互いに角度 $\alpha$ 異なっていたとする。これらの結晶に対して電子線  $K_0$  が入射したとき、まず第1層の結晶内の面に対応する回折線  $K_1$  が生ずる。回折線  $K_1$  は第2層の結晶に入射して、そのある面に対応する回折線



第 2 図 第 1 図の各回折点の面指数



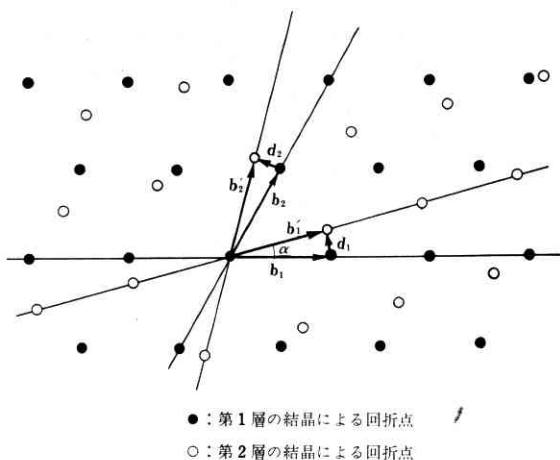
第 3 図 二重回折像の説明

$K_3$  を生ずる。入射電子線  $K_0$  に対する第 2 層の結晶内の同じ面に対応する回折線を  $K_2$  とすれば、図において

$$\vec{OB} = \vec{AD}$$

となる。

第 1 図に示した逆格子点の分布は、互いに  $60^\circ$  の角度をなす二つの単位ベクトル  $b_1$  と  $b_2$  との和の形で表わすことができる。またこれに対して角度  $\alpha$  だけ回転した



第 4 図 結晶の回転と二重回折像

結晶による逆格子点の分布は他の単位ベクトル  $b_1'$  と  $b_2'$  との和の形で表わされる。すなわち第 4 図において一つの結晶に対応するすべての回折点（逆格子点）は

$$B = mb_1 + nb_2 \quad (1)$$

なるベクトル  $B$  によって表わされる。またこれと方位が角度  $\alpha$  だけ異なる結晶による回折点は

$$B' = m'b_1' + n'b_2' \quad (2)$$

なるベクトル  $B'$  によって表わされる。ただし、ここで  $m, n, m', n'$  はそれぞれ任意の整数である。

2 層の結晶が重なり合って、二重回折を生じている場合には、前に述べた事実より二重回折点の位置は

$$D = B + B' \quad (3)$$

なるベクトル  $D$  によって表わされる。ゆえに (1), (2) 式より

$$D = mb_1 + nb_2 + m'b_1' + n'b_2'$$

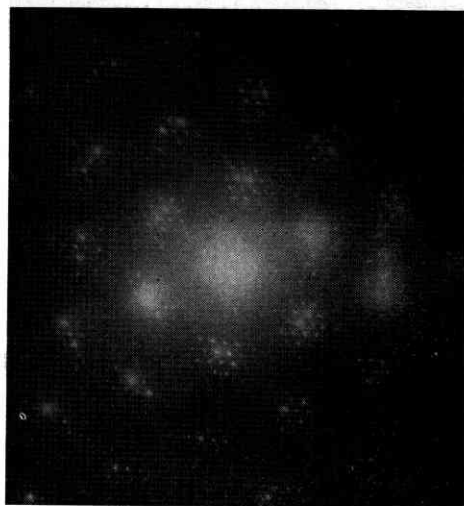
ここで

$$\left. \begin{aligned} b_1' - b_1 &= d_1 \\ b_2' - b_2 &= d_2 \end{aligned} \right\}$$

とおけば

$$D = (m+m')b_1 + (n+n')b_2 + m'd_1 + n'd_2 \quad (4)$$

(4) 式において右辺の二つの項は第 1 層の結晶による回折点を表わすから、 $D$  で表わされる二重回折点は第 1 層の結晶の各回折点のまわりに、基本ベクトル  $d_1$  および  $d_2$  の和として表わされる網目状の分布をなすこ



第 5 図 二重回折像  $\alpha \doteq 8^\circ$

となる。第 5 図は回転角約  $8^\circ$  の場合の二重回折を示している。なお、回転角（結晶方位の異なり）を  $\alpha$  とすれば

$$|d_1| = |d_2| = 2 \sin \frac{\alpha}{2} \quad (5)$$

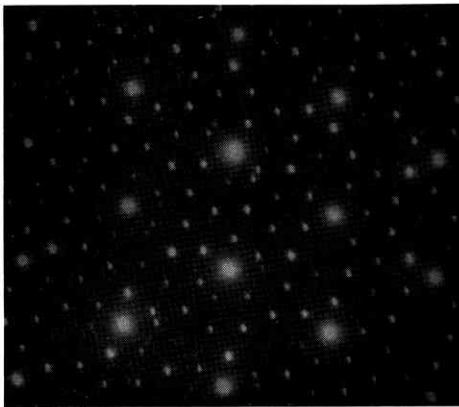
であり、また (2) 式と (4) 式において  $m'$  および  $n'$  は共通であるから、 $m'$  次の二重回折点は  $d_1$  および  $d_2$

を基本ベクトルとする網目においても  $m'$  次の点とし現われる。

回転角  $\alpha$  が大きくなると、 $\mathbf{d}_1$  および  $\mathbf{d}_2$  を基本ベクトルとする、網目は互いに重なり合って複雑な模様を示す。第6図ならびに第7図はその例であるが、注意して



第6図 二重回折像  $\alpha=21^\circ 20'$



第7図 二重回折像  $\alpha=28^\circ 10'$

見ればいずれの場合にも強度の大きい第1層の結晶による回折点のまわりに、小さな正六角形の網目が分布していることがわかる。これら二重回折点の間の距離を測定すれば2層の結晶の間の回転角が、かなり正確に算出できる。

回転角  $\alpha$  が

$$\tan \frac{\alpha}{2} = \frac{v\sqrt{3}}{u} \quad (6)$$

なる値を持つ場合を考える。ここで  $u, v$  は互いに素であるような任意の整数とする。この場合、簡単な幾何学的考察からわかるように、第1層の結晶による回折点と第2層の結晶による回折点の中に、互いに重なり合う点が存在する。第8図のように、第1層の結晶による回折像を基準とした直交座標系を考えれば、 $(u, v)$  は一致点の座標に相当する。

ところで、 $\mathbf{b}_1$  と  $\mathbf{b}_2$  および  $\mathbf{b}_1'$  と  $\mathbf{b}_2'$  は互いに  $60^\circ$  の角度をなしているから、座標変換の公式により

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1' = \frac{\mathbf{b}_1}{\sqrt{3}} \sqrt{3} \cos \alpha - \sin \alpha + \frac{2}{\sqrt{3}} \mathbf{b}_2 \sin \alpha \\ \mathbf{b}_2' = -\frac{2}{\sqrt{3}} \mathbf{b}_1 \sin \alpha + \frac{\mathbf{b}_2}{\sqrt{3}} (\sqrt{3} \cos \alpha + \sin \alpha) \end{cases} \quad (7)$$

と表わされる。

$$\begin{cases} \mathbf{d}_1 = \frac{1}{u^2 + 3v^2} \{ (u-v)\mathbf{b}_1 + 2v\mathbf{b}_2 \} \\ \mathbf{d}_2 = \frac{1}{u^2 + 3v^2} \{ -2v\mathbf{b}_1 + (u+v)\mathbf{b}_2 \} \end{cases} \quad (8)$$

と置くことにより、(1), (2), (3), (6) および (7) 式を用いて

$$\mathbf{D} = M\mathbf{d}_1 + N\mathbf{d}_2 \quad (9)$$

ただし

$$\begin{cases} M = (u+v)m + 2vu + (u-v)m' - 2v'n \\ N = -2vm + (n-v)n - 2vm' + (u-v)n' \end{cases}$$

と書くことができる。

(8) に定義された  $\mathbf{d}_1$  および  $\mathbf{d}_2$  はそれぞれ、 $\mathbf{b}_1$  と  $\mathbf{b}_1'$  および  $\mathbf{b}_2$  と  $\mathbf{b}_2'$  の二等分線の方向を持ち、またその絶対値は

$$|\mathbf{d}_1| = |\mathbf{d}_2| = \frac{1}{\sqrt{u^2 + 3v^2}}$$

である。

以上より、一致点が存在する場合の二重回折点は全体として、(9) 式で示されるような規則的配列をなす。

ところで

$$M - N = (u + 3v)(m + n') + (u - 3v)(m' - n)$$

であるから、 $u$  が3の倍数の場合、 $M - N$  は3の倍数の値しか取り得ない。すなわち、 $M$  と  $N$  とはその値の組合せに制限を受ける。この場合には

$$\tan \frac{\alpha}{2} = \frac{v}{u\sqrt{3}}, \dots, u' = \frac{u}{3}$$

と置くことにより、解決される。

一致点はやはり六角形の網目状の分布を示す。一致点の分布を示す基本ベクトルを  $\mathbf{H}_1$  および  $\mathbf{H}_2$  とすれば

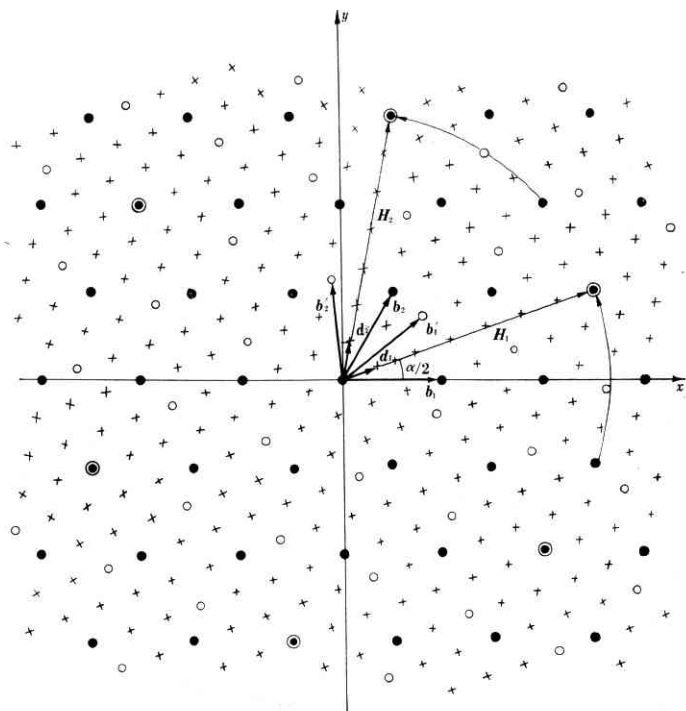
$$\mathbf{H}_1 = (u^2 + 3v^2)\mathbf{d}_1$$

$$\mathbf{H}_2 = (u^2 + 3v^2)\mathbf{d}_2$$

となる。それゆえ、 $\mathbf{d}_1$  および  $\mathbf{d}_2$  の  $\mathbf{b}_1$  および  $\mathbf{b}_2$  に対する関係と、 $\mathbf{b}_1$  および  $\mathbf{b}_2$  の  $\mathbf{H}_1$  および  $\mathbf{H}_2$  に対する関係とは相似であり、それゆえ得られた回折像の範囲外に一致点が存在する場合でも、 $\mathbf{d}$  と  $\mathbf{b}$  との関係より、ただちに一致点の存在位置、すなわち  $(u, v)$  を知ることができ、(6) を用いて回転角  $\alpha$  が容易に算出される。

第9図および第10図は一致点が存在する場合の二重回折の例である。

なお、第11図は一致点の存在する二重回折であるが、



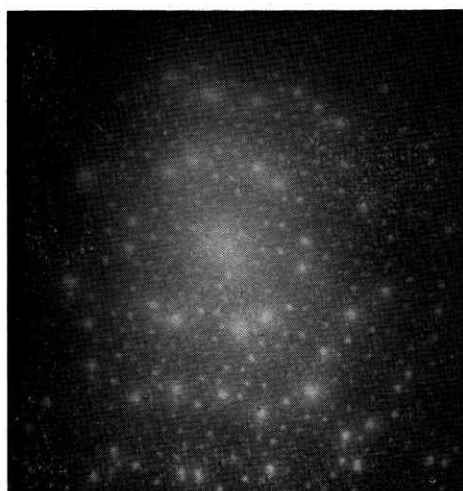
第 8 図 二重回折像の説明  $\tan \frac{\alpha}{2} = \frac{\sqrt{3}}{5}$  の場合

は、逆格子が回転することに等しい。上に述べたように、[001] 方向の逆格子点は非常に密な分布をなしているので、電子線が (001) 面に垂直に入射した場合でも、結晶に少しのわん曲があれば逆格子の回転によって容易に Ewald の球上に乗る逆格子点が出現する (第 12 図)。それゆえ得られる回折像は第 13 図のように、一点からある方向に向かって点が並んだ形となる。

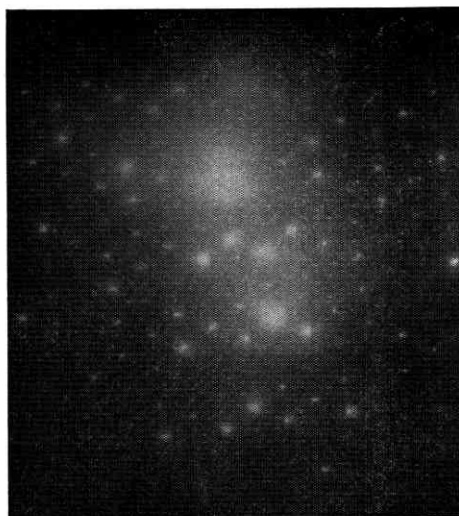
回転写真の理論によれば、これらの点は双曲線上に乗るはずであるが、この写真では電子線は [001] 方向から入射しているため、点の配列はほぼ直線的になっている。

#### 4. 結 び

二重回折その他、電子回折像の解釈については多くの論文があり特に二硫化モリブデンの二重回折については Gillet<sup>1)</sup> が詳しく取り扱っている。ただこの報告においては数式的に回折点の分布を導く



第 9 図 二重回折像  $\alpha = 17^\circ 53'$



第 10 図 二重回折像  $\alpha = 38^\circ 12' (\dots 21^\circ 48')$

ある方向の高次の回折が制限を受けた場合であって、非常におもしろい模様をなしているので、ここに掲げた。

#### (2) わん曲した結晶による回折像

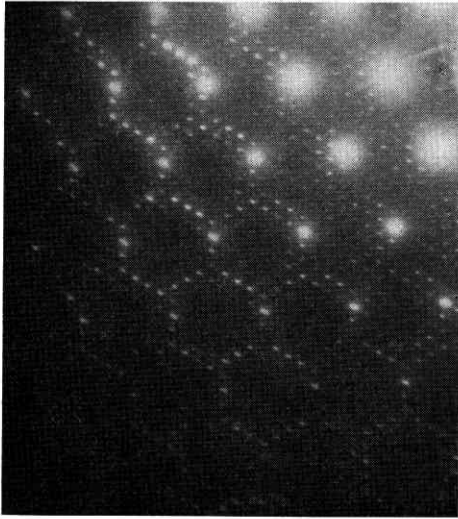
二硫化モリブデン結晶の原子配列は、(001) 面内においては非常に密であるが ( $M_0$  原子間の最近接距離は  $3.15 \text{ \AA}$ ), (001) 面間の距離はそれに比して非常に大きい ( $12.3 \text{ \AA}$ )。それゆえ、二硫化モリブデンの逆格子点の分布は反対に、(001) 面内では疎であるのに比して [001] 方向は密になっている。

電子回折において試料が試料がわん曲していること

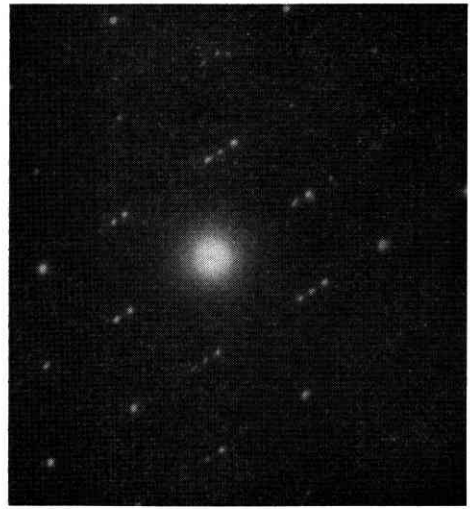
ことを試みた。

回折点の分布にそれほど意味があるわけではないが、顕微鏡像にモワレ模様が表われた場合、二重回折像が得られれば結晶方位の違いを比較的正確に算出できるのでモワレの間隔の決定、すなわち顕微鏡倍率の正確な決定に役立つものと思われる。

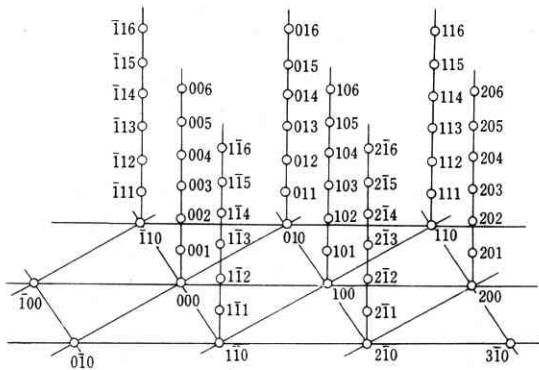
なお、Gillet は二重回折の現われる原因を結晶内の回転滑り<sup>2)</sup>として説明しているが、果たして回転滑りであるのか、または互いにへき開した 2 層の方位を異にした結晶が重なり合っているだけなのか、どちらと断定する



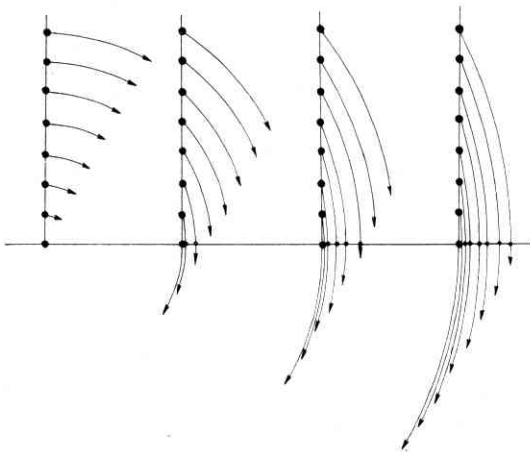
第11図 二重回折像  $\alpha=5^{\circ}26'$   
写真左下方への高次の回折像の現われない場合



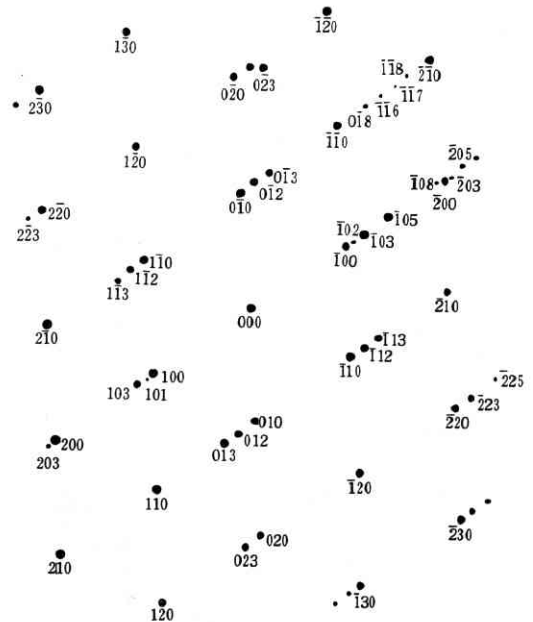
第13図 結晶にわん曲のある場合の回折像



a) 二硫化モリブデンの逆格子



b) 結晶のわん曲による逆格子の回転  
第12図



第14図 同前面指数

決め手は無い。

いろいろご指導をたまわった松永教授および電子回折写真撮影に協力された小島陽一氏に感謝する。

(1964年11月16日受理)

文献

- 1) M. Gillet: "Contribution a l'etude de l'orientation et de la structure de films minces." Editions de la Revue d'Optique, 1962.
- 2) H. Wilman: "The Slip, Twinning, Cohesion, Growth and Boundaries of Crystals". Proc. Phys. Soc, A64, (1951) 329.