

電子顕微鏡による界面の解析

田中孝治

①

電子顕微鏡による界面の解析

博士論文

田中孝治



第40回金属組織写真賞奨励賞授賞作品

「登録章をつけてない者は、いますぐ受付へ行って手続きして来い！」

化合物半導体CdTeの暗視野像。反応性ヨウ素イオンを用いて研磨することにより、損傷の少ない電顕試料を得ることに成功した（本文7章参照）。写真では、研磨によってできた穴が怒った人の顔のように見え面白い。

目 次

1. 序 章	1
1.1. "みる"ということの意義を考える	2
1.2. "シンメトリー"と界面構造	3
1.3. 本論文の目的	5
2. 対応粒界モデルの有用性とその限界	6
2.1. 対応粒界モデルの提出	7
2.2. 対応方位における粒界諸性質の異方性	13
(1)粒界拡散	13
(2)粒界偏析, 粒界析出	15
(3)粒界腐食	16
(4)粒界破壊	18
2.3. 対応粒界モデルの限界	20
2.4. まとめ	23
参考文献	24
3. 双結晶の対称性と界面構造	30
3.1. 双結晶の結晶学	31
3.1.1. 理想双結晶の作製	31
3.1.2. ダイクロマティックパターンと 双結晶の対称性分類	32
3.2. ダイクロマティックパターンの対称性	34
3.2.1. $t=0$ のダイクロマティックパターン	34
3.2.2. 黒格子の変位をともなった ダイクロマティックパターン対称の変形	38
3.2.3. 等価なダイクロマティックパターン	42
3.3. 双結晶の対称性	48
3.3.1. 双結晶の対称要素の方位	48
3.3.2. 双結晶の対称性分類	50
3.3.3. 等価な双結晶構造	52
3.4. まとめ	60
参考文献	61

4. 電子顕微鏡弱ビーム干渉縞法による	
オーステナイトステンレス鋼 $\Sigma = 3$ 非整合双晶境界の解析	6 3
4.1. 緒言	6 4
4.2. 試料および観察方法	6 5
4.2.1. 試料	6 5
4.2.2. 観察方法	6 5
4.3. 観察結果	6 8
4.3.1. 粒界面外の並進成分を持つ場合	6 8
4.3.2. 粒界面内の並進成分を持つ場合	7 2
4.3.3. 粒界転位が重畳している場合	7 4
4.3.4. $\{011\}$ 非整合双晶境界の場合	7 8
4.3.5. 観察結果のまとめ	8 1
4.3.6. 非整合双晶境界面の分布	8 3
4.4. 考察	8 6
4.4.1. $\{211\}$ 面またはそれに近い面の場合	8 6
4.4.2. $\{011\}$ 面の場合	9 2
4.4.3. 並進成分 R について	9 5
4.5. 結言	9 7
参考文献	9 7
5. 共通な $\{111\}$ 面の曲がり構造	9 9
5.1. 緒言	1 0 0
5.2. 実験	1 0 4
5.3. 結果	1 0 7
5.3.1. $g \cdot R \approx 0$ である場合	1 0 7
5.3.2. $\{111\}$ 面が粒界をわたってなだらかに 湾曲している場合	1 0 9
5.3.3. 粒界部で $g \cdot R \neq 0$ であるが $\{111\}$ 面が 湾曲して粒界から離れたところでは $\{111\}$ 面が連続している場合	1 1 1
5.4. 考察	1 1 5
5.5. 結言	1 1 8
参考文献	1 1 9

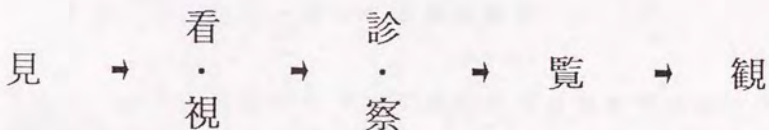
6. 非整合双晶境界の界面エネルギー	1 2 2
6.1. 緒 言	1 2 3
6.2. 計算原理	1 2 8
6.3. 結果および考察	1 3 1
6.4. まとめ	1 4 2
参考文献	1 4 3
7. 反応性イオンによる電顕用薄膜試料の作製	1 4 5
7.1. 緒 言	1 4 6
7.2. 実 験	1 4 7
7.3. 結 果	1 4 8
7.3.1. イオン種による効果	1 4 8
7.3.2. 冷却ステージ	1 5 9
7.3.3. レーザー照射	1 6 1
7.4. 考察およびまとめ	1 6 3
参考文献	1 6 5
8. 総括	1 6 9
8.1. オーステナイトステンレス鋼 $\Sigma = 3$ 非整合双晶境界の界面構造	1 7 0
8.2. 反応性イオンによる新研磨法	1 7 1
謝 辞	1 7 2

1 . 序 章

目直盲看盼盾相省眦眉眇眊冒眩真眞眈眈眠眼眷眺眸着睇
瞋睨眵睡睛督脾睦審舉睹瞎瞶瞑瞪臨瞬瞰瞳瞭瞿驗瞻矚嬰瞼

昵瞢曖瞽瞞

目・見という部首を持つ漢字をざっと並べただけでこれだけの数がある。その中でも、「みる」という意味の漢字がかなりの割合を占めている。そして各々の漢字が互いに表現を異にしていることからわかるように、その場合場合によって最適の「みる」があてはまる。



-2-

く、それを発展させていき、"見る"ことを基にして自分の考えを持つことにいたるというプロセスである。

"百聞は一見に如かず"という視覚による認識の優秀性を言い表した諺が意味するように、"見たい"という欲望は科学技術の発展を背景にして、そのままでは見えないものまでを何とかして可視化しようとする努力に変身している。そして可視化の結果として得られた知識が、科学技術の次の発展の基礎となっている。

つまり、我々が目指す「みる」という行為は、"見えないけれどもそこにあるものを見つける"ことから、"誰もがみているものを見て誰もが考えなかったことを考えつく"という高所にたどり着くべきものなのである。

1. 2. "シンメトリー"と界面構造

シンメトリー（対称）という言葉は、日常語では二つの意味に用いられている。一つの意味では、対称的とは何かよく釣合がとれ、よく調和のとれていることを意味し、シンメトリーとは、各々の部分が調和して、一つの全体に融合しているさまを表している。"美"はシンメトリーと結びついている。シンメトリーの考えは、何も空間的な物体に限っているわけではない。"調和"という同意語は、幾何学よりは、音響学や音楽で使われることが多い。"Eben mass"（均斉）というドイツ語は、ギリシャ語のシンメト

リーにあたる言葉に、ぴったりあった言葉である。というのは、ギリシャ語のように、このドイツ語も“中庸”という意味を持つからである。アリストテレスの《ニコマコス倫理学》によると、その中庸は、すべての徳のめざすところであり、またガレノスが《気質論》の中で、両極端から遠ざかっている心の状態として述べているものである。

秤のかたちは、現代で用いられているシンメトリーという言葉の、第二の意味と自然なつながりをつけてくれる。それは左右対称であって、高等動物、特に人間の身体構造において著しい。さて、この左右対称は、厳密に幾何学的であって、さきに漠然と述べた、シンメトリーの概念に比べると、比較にならないほど、正確な概念である。左右対称は、反射や回転についての幾何学的なシンメトリーの概念のうち、最初のものである。平面上の円、空間内の球は、完全な回転対称性を持つことから、ピタゴラス学派によって、最も完全な幾何学図形と見なされたし、アリストテレスは、天体が球形をなしているのは、他の形だと天体の完璧さを傷つけるからだと説明した。ある現代の詩人が聖なるがゆえに“汝、大いなるシンメトリーよ”と呼びかけたのは、そのような伝統にしたがったのである。

シンメトリーの意味を、狭く決めるか広く決めるかは自由であるが、各世紀を通じて、人々は、この概念によって、秩序と美と完璧さを理解し、また創造しようとしてきた。そして、我々もこのシンメトリーを通じて材料の界面構造を理解しようとしている。

1. 3. 本論文の目的

材料開発において、電子顕微鏡が果たしてきた役割は広く大きい。材料組織を観察することによって実に多くの情報を得ることができるからである。組織が見えるようになれば、さらに原子が見たくなる。原子が見えれば、さらにその中を見ようとか、原子が動いたり、反応したりする様子を見たいなどと、人間の願望は尽きることはない。このような目的に答えるべく、電子顕微鏡はそれ自身の性能向上だけでなく、観察技術も発展させてきた。

ここで述べる電子顕微鏡弱ビーム干渉縞法は、そう言った意味において最も先端的な手法の一つである。本研究は、この技法を主体としたオーステナイトステンレス鋼 SUS316 の $\Sigma = 3$ 非整合双晶境界の原子構造の解析と、この電子顕微鏡観察の基盤となる試料作製法の開発という二本の柱から成り立っている。

本論文では「みる」という行為を通して界面のシンメトリーを理解し、物質の特性を探り出すことを目的としている。このためにはシンメトリーの概念を大きくとり、“見る”ことから“観る”ことへ研究を進化させることが不可欠である。

2. 対応粒界モデルの有用性とその限界

2. 1. 対応粒界モデルの提出

すべての対応粒界モデルは対応格子の概念に基づいているので、主に、Dunn【1】、Ranganathan【2】、Bollman【3】、Frank【4】らによって築き上げられたこの概念の基本的な特徴を最初に考えてみるのが適当である。Fig. 2-1は対応格子の例である。まず最初に2つの結晶（○と+とで表わされた単純立方晶）をすべての格子点が一致するよう重ねる。次に、1つの結晶をもう1つの結晶に対して紙面に垂直な軸の回りに 36.9° 回転させる。⊕で表わされた原子は、回転の後、2つの格子が一致するような格子点を占めている。このような点是对应格子点と呼ばれ、もとの2つの格子よりも大きなセルを持った新しい3次元的な格子（対応格子）を作る。Fig. 2-1から、ある特定の角度の回転に対してだけ対応格子点が高密度で得られ、その他の回転では対応格子点は少ししか存在しないことがわかる。両側の結晶格子点を Λ_a 、 Λ_b で表現すると、対応格子点 Λ_c は $\Lambda_c \equiv \Lambda_a \cap \Lambda_b$ で定義できる。 Λ_c と Λ_a の密度比が3次元的に $1/n$ である時、 $\Sigma = n$ なる対応関係と称す。例えば、 $[hkl]$ 軸回りの 180° 回転の場合、 $\Sigma = 1/n * (h^2 + k^2 + l^2)$ となる。（ n は $(h^2 + k^2 + l^2)$ が偶数なら2奇数なら1）結晶系、回転軸、回転角が与えられれば、このような特別な方位関係は回転マトリックス R で表現され、項目 (r_{ij}) が互いに素な整数であり、行、列ともに直行関係にある組合せに限られ、 $R = (r_{ij}) / \Sigma (i, j = 1, 2, 3)$ となる。（f.c.cとb.c.c.に対する高密度の

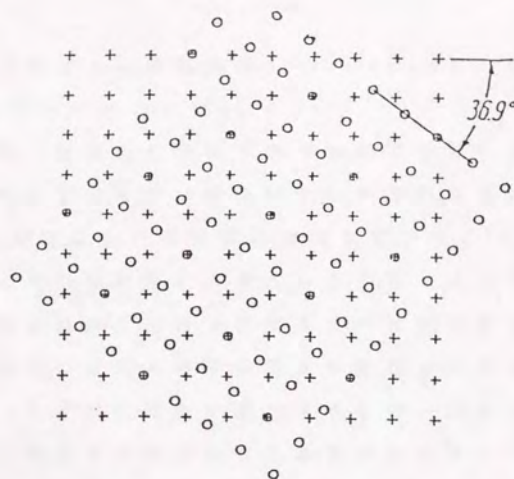


Fig. 2-1 紙面に垂直な軸の周りに，単純立方格子を 36.9° 回転させて重ねた対応格子． \oplus は対応格子点を， \circ ， $+$ はそれぞれの立方晶を示している．

Axis of rotation A	Reciprocal of density of common points Σ	Least angle of rotation ω	A	Σ	ω	A	Σ	ω	A	Σ	ω
100	5	36.9°	210	3	131.3°	310	5	180°	321	7	180°
100	12a	22.6°	210	5	180°	310	7	115.4°	321	9	122.7°
100	17a	28.1°	210	7	72.4°	310	11	141.9°	322	15	150.1°
			210	9	98.4°	310	13b	76.7°	322	13a	107.5°
110	3	70.5°	210	15	48.2°	310	19a	93°	322	17b	180°
110	9	38.9°	211	3	180°	311	3	146.4°	410	9	152.7°
110	11	50.5°	211	5	101.6°	311	5	154.2°	410	13b	107.5°
110	17b	86.6°	211	7	135.6°	311	9	67.1°	410	17a	180°
110	19a	26.5°	211	11	63°	311	11	180°			
			211	15	78.5°	311	15	20.7°			
						311	15	117.5°	411	9	180°
111	3	60°							411	11	129.6°
111	7	38.2°	221	5	143.1°	320	7	149°	411	17a	93.4°
111	13b	27.8°	221	9	90°	320	11	100.3°	411	19b	153.3°
111	19b	46.9°	221	9	180°						
			221	13b	112.6°	320	13a	180°	331	5	95.7°
			221	17b	61.9°	320	17b	121.9°	331	7	110.9°
						320	19b	71.6°	331	11	82.1°
									331	17b	63.8°
									331	19a	180°

Table 2-1 高密度対応格子を与える軸と回転角の例．

対応格子を与える回転角は、Brandon【5】、Ranganathan【2】の論文の中にある (Table 2-1)。

対応格子は純粹に幾何学的な表現であり、少なくとも1つの共通な格子点を持つ結晶格子の仮想的な重ね合わせであり、2つの結晶粒の間の粒界は考えていない (cf. fig. 2-1)。実際、二つの粒が互いに貫入し合うことはなく、両者はどこかで不連続的に接合されてそこが粒界になる。したがって、原理的には対応格子の概念は粒界とは関係づけられていない。ある方位関係における格子の一致度が、その粒界の構造と性質の説明に対して重要であるということが対応格子の基本的な公理であることを心に留めておくべきである。

KronbergとWilson【6】は再結晶させた銅の組織を観察して、[111]軸回りの 22° と 38° の関係にある特別の方位関係を持つ結晶粒が多数発生することを見つけ、ほぼ対応方位に対応する粒界が、他の非対応粒界とは異なる性質（例えば、高い移動度）を示すことを最初に示した。これらの観察は、対応格子の概念を発展させ、それを粒界へと応用するきっかけとなった。

対応粒界と非対応粒界が構造と性質において異なっているという考えは、f.c.c.とb.c.c.金属における高角度粒界の様々な性質は、隣合った結晶との方位関係に敏感であるということを示す多くの観察によって支持された。全ての場合において、対応方位関係に近いかまたはぴったり対応方位関係にあってはいる粒界は、他の粒界と異なっているこ

がわった。しかし、このような特別な性質が方位関係が理想的な値から数度ずれているときでさえ維持されているという実験結果は、対応格子の概念の一般的有用性の問題へと発展した【7】。

Arkharov【8】は、対応格子の基礎に基づいて、粒界の構造と性質を解釈しようと試みる最初のモデルを発展させた。

Brandonら【4,9】は、対応格子の概念と転位論に基づいて、高角粒界の構造に対する詳細なモデルを作った。このモデルの基本概念は、次の3つの場合を考えれば一番よくわかる。

最も簡単な場合は、2つの結晶が正確に対応方位関係にあり、粒界が最も対応格子の密度の高い所にある（Fig. 2-2(a), ABまたはCDの領域。）場合である。この仮定は、対応格子の密度が最も高い面にある粒界は幅が狭く、長周期的な歪が無視でき、それゆえ低エネルギーであると信じられていたことから作られた。このことは、粒界のエネルギーが2つの部分からなることを意味している。1つは粒の格子における長周期歪のためのものであり、もう1つは粒界芯における原子の配置のためである。対応格子密度の高い面にある粒界に対しては、少なくとも最初の部分（多分、次の部分も）は他の粒界よりも小さいだろう。

次に、粒界が対応格子の密度が最も高い面から傾いた場合である。この場合、高い対応格子密度を持つ面の面積が最大になるようなステップ構造をとる傾向がある（Fig. 2-2(a)）。

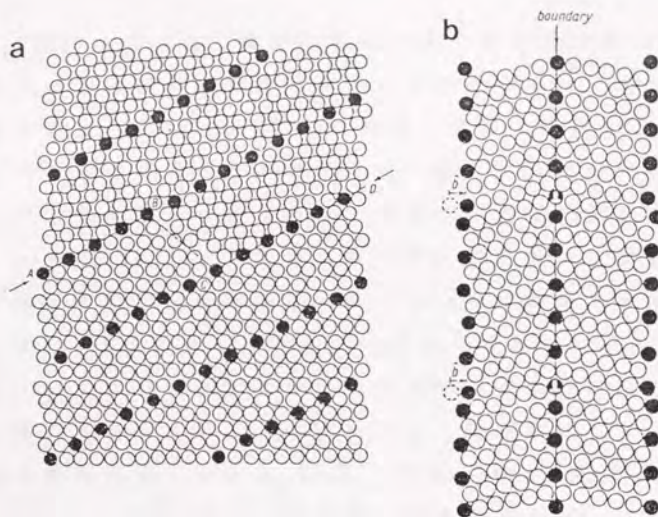


Fig. 2-2 (a) b. c. c. 双結晶 $\Sigma = 11$ の2次元モデル. 粒界AB, CDは対応格子点密度の高い面である. (b) 高密度対応方位からずれたときのBrandonによる粒界構造.



Fig. 2-3 f. c. c. の $[100] 28.1^\circ$ 対称傾角粒界の構造.

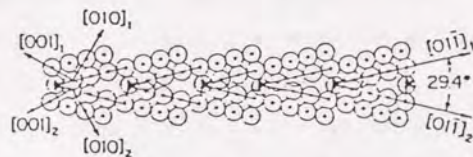


Fig. 2-4 29.4° の粒界の構造.

3番目の場合は、粒界が対応格子の稠密面にあるが、2つの粒の方位関係が理想的な対応方位から少しずれているときである。Read-Shockleyの転位モデルと同様にして、対応粒界からはずれた粒界は、それに対応する対応粒界に転位の網目が重なった場合として表現できる (Fig. 2-2(b))。

一般に、粒界の向きは対応粒界の稠密面からずれており、回転角も対応方位関係と一致しないのは明かである。ここでBrandonのモデルによると一般に、粒界はファセットになり、いくつかのファセット構造は理想的な対応粒界と転位の網目の重なりによって表現でき、粒界転位によって補い得る回転角は、 $d\omega = 15/\Sigma^{1/2}$ (Brandonの条件式) と予想される。方位関係が対応格子の要求するものより数度ずれている時でさえ対応粒界の特殊な性質が維持されるという実験的観察により、BishopとChalmers【10】は粒界が2つの結晶に共通な原子(共有原子)の列からなることを提案した。2つのf.c.c結晶の間の 28.1° [100]対称傾角粒界の共有原子の列はFig. 2-3で表わせる。格子一致よりも粒界一致の方が選ばれやすい。なぜなら対応格子の構造は方位関係の不連続な関数であり、それゆえどの方位においても構造が異なるので、幾何学的に正確な対応関係から少しでもずれると対応格子の密度は不連続に変化するからである。しかし、格子が歪むことを犠牲にすれば、粒界一致は保存することができる。これはFig. 2-4で表わされている。理想的な方位関係(28.1° 傾角)から 1.3° ずれているために、共有原子は列に乱れを生じている。粒界一致を保存するために

結晶の接合部において要求される歪は、理想的な方位関係からのズレが大きくなるにつれて大きくなる。

2. 2. 対応方位における粒界諸性質の特異性

粒界の諸性質、挙動に関する基礎的研究は、しばしば双結晶を用い、粒界の性質を規定する幾何学的パラメーター【11】である粒界方位差と粒界の向きを系統的に変化させて実験が行なわれてきており、2.1.1.で示したような対応方位において、粒界における諸現象が特異性を示すことがわかってきている。

(1) 粒界拡散

粒界拡散は広い温度範囲にわたって原子の移動を可能にすることから、粒界偏析、析出、移動、沁り、高温破壊など、多くの粒界現象に関与する。

Haynesら【12】は鉄の放射性同位元素(^{55}Fe)により、Fe-Si双晶境界における拡散の結晶方位依存性を調べ、明かな傾角依存性を見い出し、 $[110]$ 軸回り 50° ($\Sigma = 11$)付近で粒界拡散が小さくなることを示した。Harbeuvalら【13】は、Al $[110]$ 傾角粒界での傾角依存性を調べ、高角度範囲にある対応粒界 ($\Sigma 3$, $\Sigma 11$) で粒界拡散が起こり難く、また、粒界拡散に異方性が存在し、回転軸に平行な方向への拡散が垂直な方向に比べて速やかに起こることがわかった (Fig. 2-5)。粒界拡散についての基礎的研究は、実用材であるオ

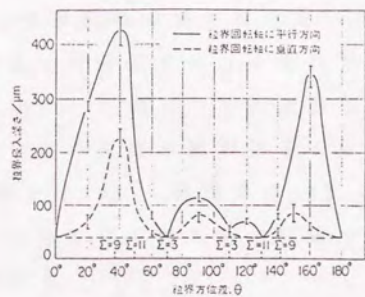


Fig. 2-5 Al<110>傾角粒界におけるZnの粒界拡散.

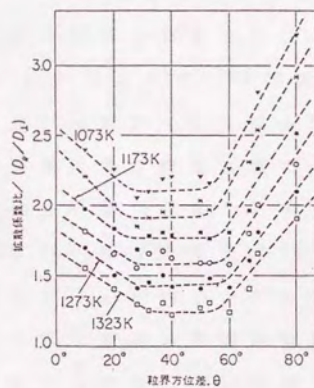


Fig. 2-6 オーステナイト鋼 (16%Cr-14%Ni) の<001>傾角粒界におけるFe⁵⁹の粒界自己拡散の異方性.

ーステナイト鋼についても行なわれており【14】，[100]傾角粒界に対して拡散速度の粒界方位差依存性，および，Fig. 2-6のような粒界拡散の異方性が見い出されている．粒界の回転軸に垂直な方向に比べて，平行な方向への拡散が数倍も速やかに起こっており，その度合が傾角に依存する角度範囲と依存しない角度範囲があることがわかる．また最近，石田・加藤ら【15】，齊藤ら【16】も，オートラジオグラフにより，小角粒界と低 Σ 値の粒界で弱い拡散を示すことを報告している．

(2) 粒界偏析，粒界析出

不純物または溶質原子の粒界偏析が粒界結合力を低下させ，粒界破壊を促進させて脆化を引き起こすことが知られている【17,18】．粒界偏析が粒界の性格・構造に依存するであろうと古くから指摘されており【19】，いくつかの定量的な実験【20,21】によって，粒界偏析度が粒界方位差に依存することが見い出されているにも関わらず，粒界の性格・構造の影響が最近まで無視されてきた．しかし最近のオージェ電子分光分析法(AES)を用いての基礎的研究からも粒界偏析度が，粒界方位差【22,23】，粒界面方位【24】に強く依存することが明らかにされており，粒界偏析に対する粒界の正確・構造の影響は無視できないものとなってきた．粒界によって偏析度が異なり，そのため偏析度の大きい粒界で，粒界偏析による結合力の低下が著しくなることは，このような粒界が多結晶材料の粒界破壊の原因になっていることを示している．粒界析出の形態，析出の

度合も粒界の性格・構造に強く依存することが知られている。Toneyら【25】のFe-Si合金双結晶を用いた実験により、粒界析出相の形態が粒界方位差に依存し、これの増加に伴って粒界に沿った優先的な成長が増すことが明らかにされている。粒界析出の様子が粒界面の方位に強く依存することは、これまで透過電子顕微鏡を用いて詳しく観察されており【26】、Al-Cu合金双結晶の[100]傾角粒界では、粒界の非対称性が増すにつれて θ ・粒界析出相の長さ幅ともに減少することが報告されている【27】。

粒界析出においては、しばしば粒界転位が析出の優先的な場所として重要な役割を果たしているようである【28, 29】。Al-Cu合金では、粒界析出物の密度が、低角度粒界および対応粒界で大きいことが報告されている【30】。

(3) 粒界腐食

粒界腐食については、これまで系統的な研究がなされている。Boos【31】は、純Alの[110]傾角粒界において、熱水中で腐食深さが小角粒界、双晶粒界、 $\Sigma 11$ 粒界では他の粒界に比べて小さいことを示した。QianとChou【32】は、Nb双結晶の[100]対称傾角粒界の、70% HNO_3 -30% HF 溶液による粒界腐食での腐食深さの粒界方位差依存性(Fig. 2-7)を示している。 $\Sigma 13$ 、 $\Sigma 17$ 対応方位、およびその近傍の方位関係を持つ粒界で、腐食が起こり難いことがわかる。特に $\Sigma 17$ 対応粒界の場合、高角度粒界でありながら低角度粒界よりも粒界腐食が起こり難いのは注目すべきことである。低エネルギー粒界が粒界腐食を起こし難いことは他の金属で

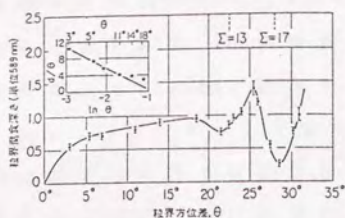


Fig. 2-7 Nb双結晶の $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界における70% HNO_3 -30% HF による粒界腐食深さの粒界方位差依存性.

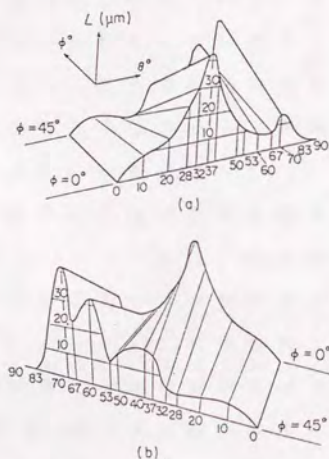


Fig. 2-8 ステンレス鋼双結晶における $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界の H_2SO_4 による粒界腐食の粒界方位差依存性.

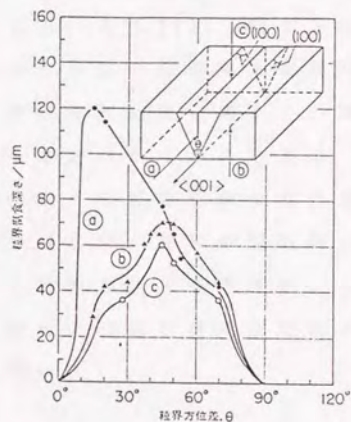


Fig. 2-9 Al双結晶における $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の加圧熱水による粒界腐食の粒界方位差依存性.

も確かめられており【33, 34, 35】，かなり普遍的なことであると思われる。粒界腐食は，粒界方位差だけでなく，粒界面の向きにも強く依存する。

Fig. 2-8はステンレス鋼の[100]傾角粒界に対して，粒界腐食深さの粒界方位差(θ)および粒界の向き(ϕ : 対称方向からのズレ角)依存性を示している【34】。同じ方位差の粒界でも，粒界の向きによって粒界の腐食深さが異なる。特に注目すべきことは，粒界の非対称度が増すと，腐食深さが減少する場合と増加する場合があることである。Al[100]対称傾角粒界でFig. 2-9のような粒界腐食の異方向性が見つけられた【36】。粒界腐食の方向が粒界の回転軸に平行か垂直かによって全く異なる粒界方位差依存性が見出され，粒界回転軸に平行な方向への腐食が低角度粒界で極めて起こり易いことが知られている。

(4) 粒界破壊

粒界破壊は材料の脆化を引き起こす直接的な原因である。Brosseら【37】は，Mo双結晶の[110]傾角粒界の常温での粒界破壊応力および破断歪の粒界方位差依存性を示した(Fig. 2-10)。[100]傾角粒界では低角度の粒界が，また[110]傾角粒界では低角度および対応粒界($50.5^\circ / \Sigma 11$, $109.5^\circ / \Sigma 3$)が大きな破断強度を示す。特に注目すべきことは，大きな破壊応力を示した対応粒界または低角度粒界が，他の粒界に比べて大きな破断歪を示したこと，つまり大きな延性を持っていることである。同様な粒界破壊応力および破断歪の粒界方位差依存性が，Znの[10 $\bar{1}$ 0]傾角，およびね

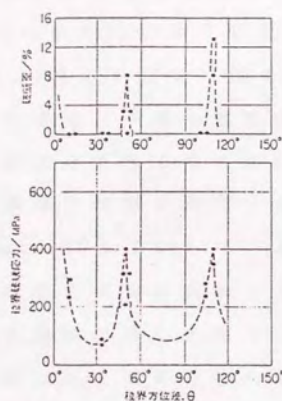


Fig. 2-10 Mo双結晶の $\langle 110 \rangle$ 傾角粒界の破壊応力と破断歪の粒界方位差依存性.

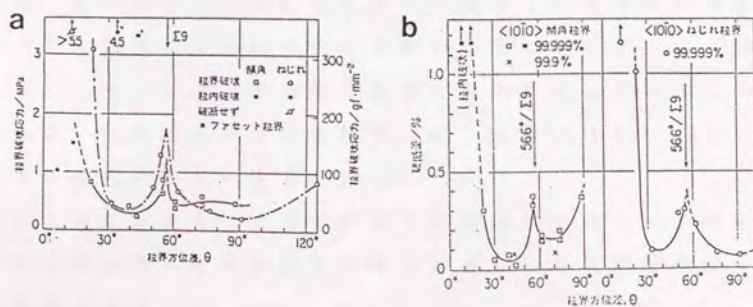


Fig. 2-11(a), (b) Zn $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 傾角粒界およびねじれ粒界の液体Gaによる破壊における粒界破壊応力の粒界方位差依存性.

じり粒界の液体Gaによる破壊において見いだされている【38】。Fig2-11に示されるように粒界破壊応力，破断歪が低角およびΣ9対応粒界で大きい値をとっている。また低角度あるいは対応粒界で，一定の速度のクラックを伝播させるのに必要な力が大きくなることがAl[110]傾角粒界のHg-3%Gaによる粒界破壊で観察されている【39】。

さらに最近Otsukiら【40】は，高純度AlのSn-20%Zn合金による液体金属脆性の研究において，粒界方位差や粒界面方位，不純物の影響について詳しく調べ，対応方位で破壊応力が高くなること，対応方位においても粒界面方位によって破壊応力は変化すること，不純物が多くなると破壊応力が低くなることがわかった。

高温粒界破壊においても破壊挙動が粒界の性格に強く依存し，低角度【41～44】または対応粒界【45】では高角度ランダム粒界より破壊が起こり難いことが明らかにされている。これは高温粒界破壊で重要な役割を果たしている粒界にりが，低角度または対応粒界で起こり難い【46～50】ことから説明されている【44,45】。

以上のことから，粒界での細かい構造は別として，対応方位関係にある粒界が粒界の性質に著しい特異性を示すことが明らかになった。

2. 3. 対応粒界モデルの限界

対応粒界モデルは、それ以前のアモルファス粒界モデル【51～54】、転位モデル【55～62】、縞モデル【63～67】に比べ、理論的美しさや、その存在を裏付ける実験結果から広く受け入れられてきた。しかし、対応粒界モデルも本質的に幾何学的な考察に基づいて粒界構造を導きだしている。粒界構造は幾何学的原理に支配されているわけではなく、むしろ2つの結晶が作っている粒界の自由エネルギーを最小にするという熱力学的な原則に支配されている。したがって、自由エネルギーの観点に立って粒界構造を議論する必要がある【68】。

実際、対応粒界モデルでは、Fig. 2-12(a)のように現実的に存在し得ない位置に原子サイトがあるという問題点を含んでおり、一方の原子を取り除いたり (Fig. 2-12(b))、並進によりそれらの原子間の反発力を取り去った構造 (Fig. 2-12(c))【69】や、そこからさらに原子を格子点から緩和させた構造 (Fig. 2-12(d))【69, 70, 71】の方が、対応格子配列よりも低エネルギーであるという結果がある。上で示された構造が実際の粒界構造に近いかは別として、このような場合には粒界面上にはもはや対応原子は存在せず、対応格子によって与えられた粒界構造は、粒界での原子配列を表していないと言うことができる。

この反省点の上に立ち、構造単位モデル【69, 70, 71】、無秩序稠密充填配列構造【72～83】などの修正モデルが提出された。また、一般大角粒界と対応粒界の間の規則度を持つ稠密面粒界も存在する【84】。これは、結晶粒の片方、

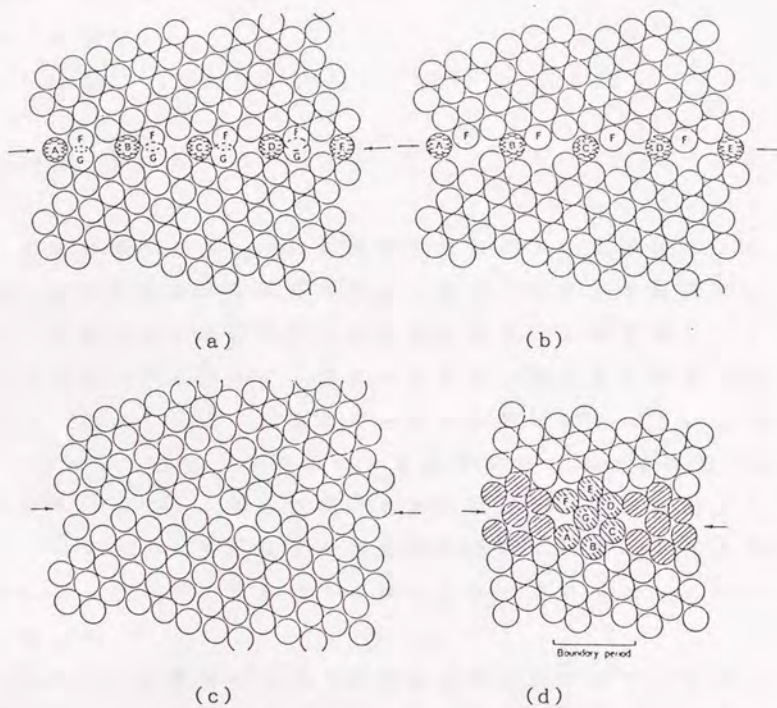


Fig. 2-12 $[111]38.21^\circ \Sigma=7$ 対応格子粒界の概略図.

(a) 対応粒界モデル構造. (b) 重なった原子を排除した構造.

(c) 粒界に沿って並進させた構造. (d) 分子動力学計算により緩和させた構造.

または両方の稠密格子面に粒界が平行になっているものであり、粒界偏折など、一般粒界と異なること【85】が知られている。

2. 4. まとめ

対応粒界モデルを中心に粒界構造モデルを簡単にまとめた。並進移動や格子緩和の存在、あるいは対応方位関係にある粒界における稠密面粒界の存在など、対応粒界モデルの万能性は否定された。現在のところ、幾何学的枠組みの中で、低エネルギー界面に対する一般的な基準はない【86】。しかし、対応方位関係にある粒界が特別な性質を持つことから、このような方位関係にある粒界の構造を把握することにより、粒界構造とその性質を結びつけるという大課題に対して、対応粒界はその指針となる役目をおっていると言える。

近年の材料開発により、単純な粒界だけでなく、半導体超格子、メタル・セラミックス接合界面などの異相界面、さらに、無機材料とポリマー、生体などの有機物との界面など、様々な形態の界面構造と性質を把握する必要性にかられている。様々な界面に対して新しいモデルの提出と検討が行われる必要がある。

参考文献

- (1) C.G. Dunn : Annual AIME Meeting, San Francisco,
Febr. 10, 1959
- (2) S.Ranganathan : Acta Cryst. 21(1966)197
- (3) W.Bollmann : Phil. Mag. 16(1967)363, 16(1967)383
- (4) F.C.Frank : Conf. Plastic Deformation of Cryst.
Solids, Mvllon Inst., Pittsburgh 1950(p.150)
- (5) D.G.Brandon, B.Ralph, S.Ranganathan, and M.S.Wald
: Acta Metall. 12(1964)813
- (6) M.L.Kronberg and F.H.Willson : Trans. AIME
185(1949)501
- (7) G.lbe, W.Dietz, A.C.Franker, and K.Lucke :
Z. Metallk 61(1970)498
- (8) V.I.Arkharev : Fiz. Metallov i Metallovedenie
12(1961)223
- (9) D.G.Brandon : Acta Met. 14(1966)1479
- (10) G.Bishop and B.Chalmers : Scripta Met.
2(1968)133
- (11) 渡辺 忠男 : 日本金属学会会報 19(1980)253
- (12) C.W.Haynes and R.Smolchowski : Acta Met.
2(1955)130
- (13) I.Herbeuval, M.Biscondi and C.Goux :
Mem. Sci. Rev. Met. 70(1973)39
- (14) W.Assassa, P.Guiraldenq, L. Beaunier and

- M. Froment : J. Phys. (Paris) 36(1975) C4-225
- (15) 石田, 井上, 佐々, 加藤 : 日本金属学会誌
40(1976)1238
- (16) 齊藤, 石田 : 日本金属学会誌 44(1980)215
- (17) J. P. Hirth : Phil. Trans. Roy. Soc. A295(1980)139
- (18) R. J. Asaro : Phil. Trans. Roy. Soc. A295(1980)151
- (19) J. H. Westbrook : Met. Rev. 9(1964)415
- (20) W. R. Thomas and B. Chalmers : Acta Met. 3(1955)17
- (21) H. Nakae and K. Tagashira : Trans. JIM 14(1973)15
- (22) T. Watanabe, T. Murakami and S. Karashima : Scripta
Met. 12(1978)361
- (23) T. Watanabe, S. Kitamura and S. Karashima : Acta
Met. 12(1980)455
- (24) S. Suzuki, K. Abiko and H. Kimura : Scripta. Met.
15(1981)1139
- (25) S. Toney and H. I. Arason : Trans. Met. Soc. AIME
221(1961)909
- (26) D. Vaughan : Acta Met. 16(1968)563
- (27) B. Forest and M. Biscondi : Metal Sci. 12(1978)202
- (28) E. Furubayashi : Trans ISIJ Suppl. 11(1971)1245
- (29) R. Gronsky and P. Furrer : Met. Trans.
12A(1981)121
- (30) J. Lecoze, M. Biscondi, J. Levy and C. Guox : Mem.
Sci. Rev. Met. 70(1973)397
- (31) J. Y. Boos and C. Guox : C. R. Acad. Sci. (C)

- 271(1971)978
- (32) X. R. Qian and Y. T. Chou : Phil. Mag. A45(1982)1075
- (33) O. P. Arora and M. Metzger : Trans. Met. Soc. AIME
236(1966)1205
- (34) M. Froment : J. Phys. (Paris) 36(1975) C4-371
- (35) U. Erb, H. Gleiter and G. Schwitzgebel : Acta Met.
30(1982)1377
- (36) J. Y. Boos and C. Goux : Localized Corrosion,
NACE-3(1974)556
- (37) J. B. Brosse, R. Fillit and M. Biscondi : Scripta
Met. 15(1981)619
- (38) T. Watanabe, S. Shima and S. Karashima : Proc. AIME
symposium on Liquid and Solid Metal
Embrittlement (1984)173
- (39) J. A. Kargol and D. L. Albright : Met. Trans.
8A(1977)27
- (40) A. Otsuki and M. Mizuno : Proc. Sympo. on Grain
Boundary Structure and Related Phenomena. Trans.
Japan Inst. Metals, Suppl. 27(1986)789
- (41) J. A. Kargol and D. L. Albright : Met. Trans.
8A(1977)27
- (42) R. C. Ku and T. L. Johnston : Phil. Mag. 8(1963)231
- (43) A. J. Mountvala and G. T. Murray : 13(1966)441
- (44) T. Watanabe and P. W. Davies : Phil. Mag.
37A(1978)649

- (45) T. Watanabe : Met. Trans. 14A(1983)351
- (46) M. Biscondi and C. Goux : Mem. Sci. Rev. Met.
65(1968)167
- (47) P. Lagarde and M. Biscondi : Mem. Sci. Rev. Met.
71(1974)121
- (48) T. Watanabe, M. Yamada, S. Shima and S. Karashima :
Phil. Mag. 40A(1979)667
- (49) B. Michaut, A. Silvent and G. Sainfort : Mem. Sci.
Rev. Met. 71(1974)525
- (50) H. Kokawa, T. Watanabe and S. Karashima : Phil.
Mag. 44A(1981)1239
- (51) M. Briliouin : Ann. Chem. Phys. 13(1898)77
- (52) G. Quicke : Proc. Roy. Soc. (a) 76(1905)431
- (53) W. Rosenhain and J. C. W. Humphrey : J. Iron Steel
Inst. 87(1913)219
- (54) W. Rosenhain and D. Ewen : J. Inst. Metals
10(1913)125
- (55) W. L. Bragg : Proc. Roy. Soc. 52(1940)54
- (56) J. M. Burgers : Proc. Roy. Soc. 52(1940)52
- (57) W. T. Read and W. Shockley : Phys. Rev. 78(1950)275
- (58) C. G. Dunn and F. Lionetti : Trans. A. I. M. E.
185(1949)125
- (59) J. C. M. Li : J. Appl. Phys. 32(1961)525
- (60) J. C. M. Li and B. Chalmers : Acta Met. 11(1963)243
- (61) A. Seeger and R. Horning : Hdb. Phys., Vol. VII /1.

- Springer-Verlag. 1955 (p. 654)
- (62) J. H. Van der Merwe : Proc. Phys. A63 (1948) 616
- (63) N. F. Mott : Proc. Roy. Soc. 60 (1948) 391
- (64) T. S. Ke : J. Appl. Phys. 20 (1949) 274
- (65) R. Smoluchowski : Phys. Rev. 83 (1951) 69
- (66) E. N. da C. Andrade and D. A. Avob : Proc. Roy. Soc.
291 (1966) 18
- (67) R. C. Gifkins : Mater. Sci. Eng. 2 (1967) 181
- (68) B. Chalmers and H. Gleiter : Phil. Mag.
23 (1971) 1541
- (69) M. Weins, B. Chalmers, H. Gleiter and M. Ashby :
Scripta Met. 3 (1969) 60
- (70) M. Weins, H. Gleiter and B. Chalmers : Scripta Met.
4 (1970) 235
- (71) M. Wein : Surface Science 31 (1972) 138
- (72) J. D. Bernal : Scient. Am. 124 (1960)
- (73) J. D. Bernal : Proc. Roy. Soc. (A) 280 (1964) 299
- (74) J. D. Bernal and S. V. King : Discuss. Faraday Soc.
43 (1967) 60
- (75) M. F. Ashby, F. Spaepen and Williams : Acta Metall.
26 (1978) 1647
- (76) G. C. Hasson, J. B. Guillot, M. Biscondi and C. Goux :
Surface Science 31 (1972) 115
- (77) D. A. Smith, V. Vitek and R. C. Pond : Acta Met.
25 (1977) 475

- (78) R. C. Pond : Proc. Roy. Soc. (A) 357(1977)471
- (79) R. C. Pond and V. Vitek : Proc. Roy. Soc. (B)
357(1977)453
- (80) R. C. Pond : J. Microscopy 116(1979)105
- (81) R. C. Pond, D. A. Smith and V. Vitek : Acta Met.
27(1979)235
- (82) V. Vitek : Phil. Mag. A41(1980)649
- (83) A. P. Sutton : Int. Metall. Rev. 29(1984)377
- (84) H. Ichinose and Y. Ishida : Proc. Int. Sump. on
"Behavior of Lattice Imperfection in Materials
In-Situ Experiments with HVEM" Osaka,
(1985)P. 333
- (85) 鈴木茂, 安彦兼次, 木村宏 : 日本金属学会
シンポジウム予稿 (1980)46
- (86) A. P. Sutton and R. W. Balluffi : Acta Met
35(1987)2117

3. 双結晶の対称性と 界面構造

3. 1. 双結晶の結晶学

3. 1. 1. 理想双結晶の作製

その方位と位置が固定されている“白い”格子であると
考えられた格子を考える。“黒”と考えられた第二の格子
は固有の格子定数を持つが白格子に対して任意の方位と位
置を持つことができる。黒と白の格子から作られたパター
ンはダイクロマティックパターン (dichromatic pattern)
と呼ばれており、その対称性は2つの構成格子の相対方位と
相対位置に依存している。理想双結晶を作製するためには
、次のことが必要である。(1) 適当なダイクロマティック
パターンを得る。(2) 粒界面の方位を特定する。(3)
粒界の片側の白格子のサイトともう片側の黒格子のサイトに
原子集団を位置づける。以下に概略を示す通り、この手
順には8つの幾何学的自由度がある。

1つの白格子点を任意に選ばれた原点として振舞わせる。
そして、原点を通る $[hkl]$ ベクトル(白格子の座標系を使っ
ている)を考える。ダイクロマティックパターンは $\{[hkl]
|\theta\}'$ 操作によって得られる。この操作は、もともと参照白
格子に一致した同色の格子を $[hkl]$ 軸回りに θ 回転し、次に
白から黒へ色反転(ブライム('))で表されている)をは
どこしたものである。白格子と黒格子の可能性あるすべて
の相対方位はこの方法で得られる。そして、幾何学的自由
度のうち3つは $[hkl]$ と θ の特定に関連している。例えば $\{[$

$hkl]0]$ 操作は原点サイト, つまり白黒両方の色に対して作用している. そしてそのようなサイトは中性的な色であるといわれる.

$[[hkl]0]$ 操作の後の白に対する黒格子の相対変位は, 黒格子の中性的原点位置からの変位であるベクトル t で特徴づけられている. したがって, ダイクロマティックパターンは白格子の格子パラメーター $[hkl]0$ と t を特定することによって特徴づけることができる. 幾何学的自由度のうち3つは t を特定することに関連している. (結晶格子の対称性に依存して, 代替的であるが幾何学的には等価な定式化 $[hkl]0$ が存在することに注意【1】.) 双結晶作製における最後の2つの幾何学的自由度は粒界面方位 $[pqr]$ の特定に関連している. 理想双結晶が上述のようにして作製されるとき, $[pqr]$ 法線を持った粒界面の位置は独立な自由度ではない. 粒界面の再配置の結果にしたがって粒界における原子配列が変化するにもかかわらず, t の適当な変化によって固定した粒界位置を持った同一の変化が得られる【2】.

3. 1. 2. ダイクロマティックパターンと双結晶の対称性の分類

ダイクロマティックパターンは, 0, 1, 2, 3次元において並進対称性を持つことができる. それぞれの次元は, 単独の点, 線, 面, 格子を含んでいる. 単独の点や格子は, 点群と空間群を含む通常のシステムでそれぞれ分類できる【3】.

1次元および2次元の並進対称性を持つパターンは、結晶学的ロッドの1次元空間群と層の2次元空間群にしたがって、それぞれ分類できる【4】。構成結晶格子が同一の格子定数と立方晶系対称性を持つときは、ダイクロマティックパターンにおける2次元並進対称は不可能であることに注意する。例えば、 $[hkl]$ が有理数であるとき、これに沿って1次元の場合は可能である。そして、 $[hkl]\theta$ が対応格子に相当するとき、3次元的な例が生じる。したがって、層空間群(layer space groups)のシステムにおいて対称類を持ったダイクロマティックパターンは、非立方晶系対称を持つときまたは構成格子が異なる格子定数やブラベー類である場合にみに起こる。次の本文において、特に断わりがない場合には、ダイクロマティックパターンの構成格子は必ず立方晶で同一の格子定数を持つものであるとする。双結晶は、0, 1, 2次元の並進対称が存在するような単独の面、つまり界面を含む3次元の物体である。そのような物体の分類に対する適当なシステムはそれぞれ、2面的ロゼット、2面的バンド、層の対称性分類である。2面的ロゼットは、単独の面と少なくとも1つの点を含む図である。2面的バンドと層において、単独の面はそれぞれ1つと2つの同一直線上にない並進軸を持っている。これらの図の"2面的"性質とは単独の面は極性的である必要はないという事実、つまり面の"前方"と"後方"を見ることが異なる必要はないことを意味している。ダイクロマティックパターンと双結晶のこのような対称性分類は、Table 3-1にまとめてある。

number of non-parallel translation axes	symmetry class	
	dichromatic patterns	bicrystals
0	point groups	two-sided rosettes
1	crystallographic rods	two-sided bands
2	layers	layers
3	space groups	

Table 3-1 ダイクロマティックパターンと双結晶の対称類.

3. 2. ダイクロマティックパターンの対称性

3. 2. 1. $t = 0$ のダイクロマティックパターン

ダイクロマティックパターンにおける点対称要素には次の2つの異なるタイプがある.

(a) 通常の対称要素

(b) 色反転対称要素

前者は、白格子と黒格子の同一対称要素がダイクロマティックパターンにおいて一致するとき、例えば、 $[hkl]$ が対称軸であるときや、白と黒の鏡映面または回反對称を持った点が一致するときに起きる。ここではそのような要素は国際記号（例えば、鏡映面は m 等。）を使って表す。通常の対称要素操作は必ず同一の色のサイトを関係づけている。通常の対称要素においてすべての点は、一般には同じ内部座標系を持たないが1より大きい同一の点対称を持っているよ

うな白と黒の格子の点の一致に相当する。

色反転対称要素の操作は異なる色のサイト、または中性サイトと中性サイトを必ず関係づけている。これらの対称要素は国際記号の上のプライム（'）で表される（例えば、色反転鏡映面は m' ）。色反転対称要素上ではすべての点は、同一の内部座表系を持った白と黒の格子の点の一致に相当している。色反転回反対称 i' を持っている点は、ダイクロマティックパターンには存在しない。なぜならもしそのような点が存在することは、構成結晶格子の基本並進ベクトルの方位と大きさが同じであることを意味しているからである。色反転回転軸 u' は偶数回だけであり、2つの通常の $u/2$ 回回転軸が一致し、 θ が $2\pi/u$ に等しいときだけ生じる。

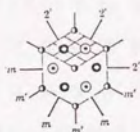
3.1.2.で示したように、同一直線上にない並進軸が存在する数でダイクロマティックパターンを範疇化することは有益である。例えば、並進対称性のないダイクロマティックパターンは $[hkl]$ が無理数であるときに作ることができる。そのような場合には、点対称だけがあてはめられる。ただし、それは1より大きい。例えば、結晶学的に等価な表現 $[hkl]\theta$ のうち何か1つが $\theta = \pi$ で、 $[hkl]$ が無理数であるとき、ダイクロマティックパターンの点対称が m' であるような色反転鏡映面が (hkl) 面上に得られる。

$[hkl]$ が有理数であるとき、ダイクロマティックパターンにおいて、つまり $[hkl]$ に沿って少なくとも1次元並進対称が存在しなければならない。例えば、 $[hkl]$ が $[001]$ ならば、1次元結晶学的ロッド空間群は $P4/mm'm'$ である。

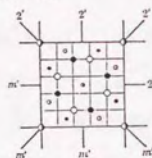
上で述べたように、方位の違う立方格子から作られたダイクロマティックパターンは2次元並進対称を示さない。これは、もし $[lmn]$ と $[rst]$ に平行な並進対称があるならば、 $[lmn] \times [rst]$ に平行な並進対称も存在しなければならないからである。しかし、例えば同じ格子定数 a を持っているが c_w と c_b の比 c_w/c_b (w と b はそれぞれ白と黒を表す。)が無理数であるような六方格子を共通の $[0001]$ 軸回りに θ 回転させるとき、2次元対称を持つダイクロマティックパターンが生じる。そこでは、2次元対称は原点を含むベーサルプレーン内で得られる。そして2次元層空間群は $p6/m$ である。次に、方位差のある立方格子から作られた、3次元並進対称を持つダイクロマティックパターンを考える。 $[hkl]$ が有理数で θ が特殊な値を持つとき、中性サイトの空間格子、つまり対応格子 (coincidence site lattice) が生まれる【5】。対応格子は構成格子のブラベー類と $[hkl]$ に依存したブラベー類を持つ。対応格子は対応格子と白格子の単位胞の体積比で定義された Σ によってしばしば特徴づけられる。

Fig. 3-1は対応格子に基づいた5つのダイクロマティックパターンである。そこでは $[hkl]$ は面心立方格子および体心立方格子である白格子の対称軸になっている。主な対称要素は図に示してあるが、中心の対応格子セルに生じる色反転映進面等は、簡単のため省略してある。このようなパターンのそれぞれに対して、3次元空間群を図に示してある。Fig. 3-1をよく見ると、色反転および通常の対称要素の性質と相互作用は色対称定理と一致していることがわかる【6】。

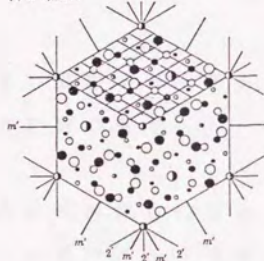
(a) $\Sigma=3, 1/6/m'm'm'$



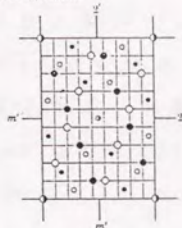
(b) $\Sigma=5, 1/4/m'm'm'$



(c) $\Sigma=7, R\bar{3}m'$



(d) $\Sigma=9, 1/m'm'm'$



(e) $\Sigma=11, Cmn'm'$

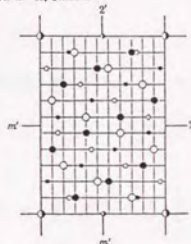


Fig. 3-1 立方晶系格子によるダイクロマティックパターンの[hkl]方向投影図。
 (a): $[111]60^\circ, \Sigma=3$, (b): $[001]36.9^\circ, \Sigma=5$, (c): $[111]38.21^\circ, \Sigma=7$,
 (d): $[011]38.9^\circ, \Sigma=9$, (e): $[011]50.47^\circ, \Sigma=11$. 丸の大きさは, $[001]$ と
 $[011]$ 方向は...ABABA...積層を, $[111]$ 方向は...ABCBCAB...積層を示している.

例えば, Fig. 3-1(a)の $6'$ のような色反転回転軸周辺の鏡映面は m と m' を互い違いに配列しなければならない(定理25).

$[hkl] = \langle 001 \rangle$ であるダイクロマティックパターンに対して同一線上にない並進軸の存在する数に関わらず, もし θ が $1/4n\pi$ でないならば, 点群は必ず $4/m'm'$ である. ここで, 点群が $8'/mmm'$ になるときは n は奇数である. 同様に, $[hkl] = \langle 001 \rangle$ に対しては, 点群が $4'/m'mm'$ になる $1/2n\pi$ 以外のすべての θ に対して点群は $mm'm'$ になる. そして $[hkl] = \langle 111 \rangle$ に対しては, $6'/m'mm'$ になる $\theta = 1/3n\pi$ でないなら, 点群は $3m'$ である. 色反転回転軸 u' を含むこれらの特殊な点群は通常の回転軸 $u/2$ が一致し, $\theta = n2\pi/u$ になるときに生じる.

3. 2. 2. 黒格子の変位をともなったダイクロマティックパターン対称の変形

黒格子が中性的原点位置から t だけ変位するとき, ダイクロマティックパターンは変化する. そのような移動は, 存在する並進軸の数を変えることはないが, ダイクロマティックパターンの空間対称と点対称が変わることがある. この節では, まず始めにダイクロマティックパターン対称がある変位に対して不変であることを示し, 次に, 一般的な変位に対する対称の変化の仕方を議論する.

対応格子に基づいた $t = 0$ のダイクロマティックパターンを考える. そのようなパターンには反並進ベクトル, つま

り黒サイトと白サイトをつなぐベクトルが存在する。もし黒格子が反並進ベクトル分だけ移動するとき、中性サイトの元の対応格子が再生される。しかし、一般には中性的原点は新しい位置に移る。(ダイクロマティックパターンの反並進は、反並進格子つまり単位胞の端、面または本体に中心をつける黒サイトを持った白ブラベール格子を定義していない【4】。Bollmann【7】はダイクロマティックパターンに関係したd.s.c.格子と呼ばれるモノクロマティック格子を定義した。このd.s.c.格子は、基本並進ベクトルがダイクロマティックパターンの3つの最も短い独立した反並進と等価である。Bollmannは、d.s.c.格子のベクトル \mathbf{d}^{sc} による黒格子の移動は元のパターンを再生するが、位置的には移動することを指摘した。Bollmannの元の意味とは異なるが、最初のd.s.c.は対称保存的な移動を都合よく表していることに注意する。したがって、同一のダイクロマティックパターンが $[\{hkl\}\theta]'$, t と $[\{hkl\}\theta]'$, $t + \mathbf{d}^{sc}$ によって得られる。

d.s.c.格子のパラメーターは、関連したダイクロマティックパターンの形に依存する。もしダイクロマティックパターンが不規則であれば、基本d.s.c.格子はほとんど0に近いような大きさしか持たない。1次元並進系を持ったパターンの場合は、基本d.s.c.ベクトルは並進軸に平行でこの軸に沿った基本並進ベクトルに等しい。対応格子に基づいたパターンに対しては、d.s.c.格子は対応格子のそれと関係したパラメーターを持つ。例えば単純立方格子の場合には、

それらは相互に関係づけられている【5】。例えばFig.3-1 (b)に示されたダイクロマティックパターンの場合には、d.s.c.格子と対応格子はともに体心正方晶である。上の議論にしたがうと、ダイクロマティックパターンの対称性は t とともに周期的に変化する。したがって、 t に関する対称性の変化を研究するとき、d.s.c.格子に関連したウィグナー・ザイツセル(W.-S.セル)の範囲内で起こる変位を考えることだけが必要である。そのような変位は還元変位と呼ばれ、 t' と表される。並進対称性を持たないダイクロマティックパターンの場合には、W.-S.セルは体積を持たない。つまり、中性的原点は変位の結果、非常に速くに移るにも関わらず、パターンは変位によって変化させられることはない。1次元並進対称を持ったパターンに対しては、W.-S.セルは $|a|$ の大きさを持った並進軸に平行な線であり、中性的原点に中心がある。ここで、 a はパターンの基本並進ベクトルである。対応格子に基づいたパターンの場合には、W.-S.セルは3次元で Σ が増加するにつれて減少する体積を持つ。 d^{30} による変位はダイクロマティックパターンにおけるすべての対称性を保存するが、他のベクトルによる変位はもともと存在している対称要素のうちいくつかは保存することができるが、残りは崩してしまう。変位は2つのグループに分類される。つまり、

(i) 通常の対称要素を保存する変位。通常の回転軸や鏡映面は、それぞれ回転軸や対称面に平行な変位によってのみ保存される。このような変位は、黒格子と白格子にお

いて同一の点対称を持った点が一致したままであることを保証する。さらに、対称要素の位置は不変である。

(i i) 色反転対称要素を保存する変位。 $u > 2$ である回転軸 u' はどのような変位 t' によっても破壊される。しかし $2'$ 軸と m' 面は、それぞれこのような軸と対称面に平行な変位によって保存される。したがって、例えば m' 面を含み、それゆえ、これに垂直な $2'$ 軸を持った $t' = 0$ のダイクロマティックパターンにおいて、 m' に垂直な変位 t' はこの鏡映面を保存するが $2'$ 軸を破壊する。色反転鏡映面の位置は $1/2 t'$ だけずれる。逆に、もし変位が m' に平行、したがって $2'$ に垂直ならば、前者は破壊され、後者は $1/2 t'$ だけずれて生き残る。色反転らせん軸と映進面は、特殊な大きさを持った変位によって $2'$ 回転軸と m' 面から作ることができ、これらの対称要素と平行である。

変位による対称要素の生き残りの実例として、 $\{[001] \theta\}'$ 、 $t' = 0$ 操作によって最初に作られたダイクロマティックパターン、つまり $[001]$ に平行な1次元並進対称を持ったパターンを考える。上述のように、このロッド空間群は $p4/m m' m'$ である。 $[001]$ は通常の鏡映面 (002) に垂直な通常の4回転軸である。そして、色反転鏡映面は、 $(100)_{w.b.}, (010)_{w.b.}, (1\bar{1}0)_{w.b.}, (110)_{w.b.}$ という4つの白と黒の鏡映面の間に対称に方位づけられた $[001]$ 帯にある。d.s.c. 格子に関連した $W.-S.$ セルは $-1/2 a$ から $+1/2 a$ に伸びた $[001]$ に平行な線であるので、パターンの対称はこの線に沿った変位によってのみ変化させられる。そのような変位は通常の4回転軸と

平行であり、したがってそれを保存する。しかし、通常の鏡映面とは垂直であって、したがってこれを破壊する。そして、色反転鏡映面とは平行であり、したがってこれらを破壊する。それゆえ、 $-1/2a < t' < +1/2a$ のどのような並進に対する空間群も $p4$ である。 $t = \pm a$ の並進に対しては、色反転映進面が作られ、その空間群は $p4/m'a'a'$ である。

3. 2. 3. 等価なダイクロマティックパターン

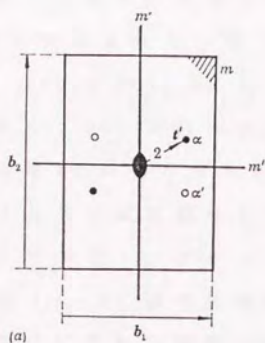
$t' = 0$ であるダイクロマティックパターンが、1より高い並進対称と点対称両方を持つときは必ず、黒格子の変位による最初のパターンから作られるダイクロマティックパターンのセットが存在する。そしてそれらは、最初のパターンの対称要素によって関係づけられている。このようなセットの因子は、等価なパターンと呼ばれ、これらの特徴づけている並進 t' も $t' = 0$ の対称要素によって関係づけられている。この性質を表現を図式化する方法は、まず与えられたダイクロマティックパターンに関連した d.s.c. 格子の W.-S. セルを構築し、これに $t' = 0$ のダイクロマティックパターンの点対称要素を重ねることである。Fig. 3-2 は、Fig. 3-1 に図示された対応格子に基づくダイクロマティックパターンに対するそのような構築の $[hkl]$ 投影図を示している。これらは2つの有益な性質を持っている。

(i) そのようなセルにおいて t' によって位置づけられ

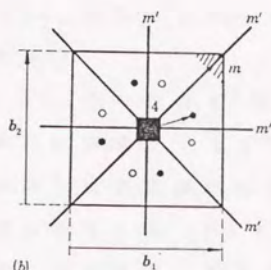
た位置での点対称の数値は、対応するダイクロマティックパターンのそれと同一である。

(i i) セット中の等価なダイクロマティックパターンの数は、セル中の t' と等価な点の数と一致している。

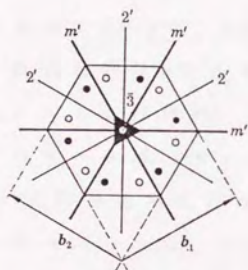
性質 (i) を考える (Fig. 3-2 を見る.)。ベクトル b_1 と b_2 は基本並進ベクトルであり、d.s.c. 格子の $[hkl]$ に垂直である。Fig. 3-2(b) に示された W.-S. セルを考える。F.c.c. 白格子の $\Sigma = 5$ (Fig. 3-1(b)) に対して、 $b_1 = a/10[310]$ 、 $b_2 = a/10[1\bar{3}0]$ である ($[hkl]\theta$ は $[001]36.9^\circ$)。Fig. 3-3 は、 $t' = 1/2(b_1 - b_2)$ 、 $1/2b_2$ 、 $-xb_1$ 、 $x(-b_1 + b_2)$ に対応したダイクロマティックパターンを示しており、それぞれ $4/mm'm'$ 、 $mm'm'$ 、 mm' 、 mm' の点対称を持つ。W.-S. セル Fig. 3-2(b) において t' によって位置づけられた点が、対応するダイクロマティックパターンと同一の点対称を持つことは明かである。(例えば、 $t' = 0$ のダイクロマティックパターンの点対称が、 $1/2(b_1 - b_2)$ のそれと等晶形の $4/mm'm'$ であること、つまり、対応する空間群がそれぞれ $14/mm'm'$ と $14/mc'm'$ であることに注意することは興味深い。) しかしある変位に対して、対称要素それ自身より点対称の数的表現の方が同一的である。ダイクロマティックパターンの対称要素は、 $m=2$ 、 u 回回転軸 $= u$ というような方法で数的に表現される。したがって例えば、点群 $3m$ の指定された数的表現 n は、 $n=6$ であり、 $4/mmm$ は $n=16$ である。後者の例は、生成した対称要素だけが n を数えるときに必要であることを示している。 n の代替的定義は、問



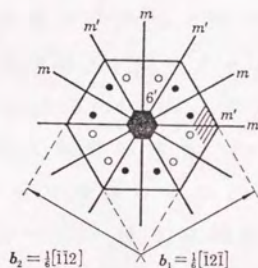
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3-2 Fig. 3-1の対応格子に基づいたダイクロマティックパターンに関連したd.s.c.格子のW.-S.セルの $[hkl]$ 投影図. (a): $[hkl] = \langle 011 \rangle$, (b): $[hkl] = \langle 001 \rangle$, (c): $[hkl] = \langle 111 \rangle$, (d): $[hkl] = \langle 111 \rangle$, $\Sigma = 3$. 示されたすべての変位は $[hkl]$ に垂直.

題になっている点群の，色によらない一般点の多様性である．等しい数点的対称の例は，Fig. 3-2(b)において変位 xz に対して得られる．W.-S.セルにおける点対称は m' であるが，Table 3-2(i)に示すように，対応するダイクロマティックパターンの対称は $2'$ である．

次に第2の性質を考える．W.-S.セル内の t' によって位置づけられた点に関連して，最初と等価で，($t' = 0$ の)ダイクロマティックパターンの点対称要素操作によって得られる $(r-1)$ 個の付加的な点が存在する． r は t' によって位置づけられた等価な点のランクである．例えば Fig. 3-2(a)において， t' によって特徴づけられるダイクロマティックパターンを α と指定する．この場合， t' は $[hkl]$ に垂直であるので $r=4$ で，4つの対応するダイクロマティックパターンの点対称は m である．このような4つのパターンは等価なパターンと呼ばれ，例えば Fig. 3-2(a)において α' で示されたパターンは， b_2 に垂直な色反転鏡映操作，つまり α' に対する特徴的な変位が t' によって得られるのと同じ方法で α から得られる．Fig. 3-2において，黒と白の丸は等価なセットのダイクロマティックパターン内の色反転関係を表している．例えば Fig. 3-(b)において，4つの白丸に対応するダイクロマティックパターンはすべて合同であり，色反転鏡映対称によって，黒丸で表された4つの合同なパターンと関係づけられている．

W.-S.セルにおける点の等価なセットのこの性質は，数的に表現できる． $[[hkl]0]]'$ 操作によって得られたダイク

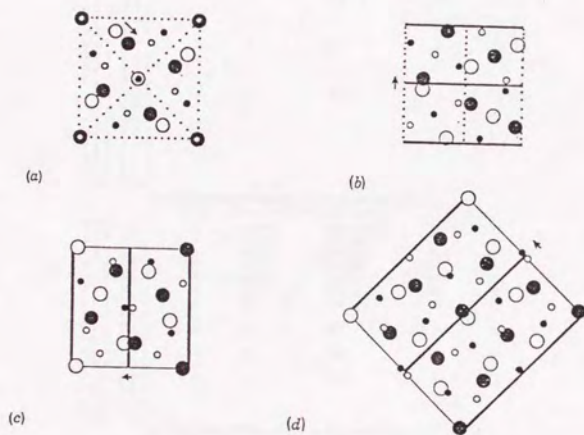


Fig. 3-3 $t' \neq 0$ である $\Sigma=5$ ダイクロマティックパターンの[001]投影図. t' はそれぞれの図で矢印で示されており, 次の形である. (a): $1/2(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$, (b): $1/2 \mathbf{b}_2$, (c): $-\mathbf{x} \mathbf{b}_1$, (d) $\mathbf{x}(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)$. ここで, $x < 1/2$ である. これらのパターンの空間群はTable 3-2(i)に示してある.

fractional coordinates of equivalent displacements t'	rank	point symmetry	space symmetry	space group number	
				inter- national tables	Shubnikov tables
(i) C.s.l.-based dichromatic pattern symmetry with $[hkl] = (001)$. (f.c.c. or b.c.c. crystal lattices)					
0 0 0	1	$4/\bar{m}m'm'$	$1\ 4/\bar{m}m'm'$	139	537
$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$	1	$4/\bar{m}m'm'$	$1\ 4/\bar{m}m'm'$	140	547
$1\ 0\ 0\ 0\ \frac{1}{2}\ 0$	2	$m\bar{m}'m'$	$1\ m\bar{m}'m'$	74	559
$0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 2$	2	$42'2''$	$1\ 42'2''$	97	154
$x\ 0\ 0\ 0\ x\ 0$	4	$m\bar{m}'$	$1\ m'\bar{m}2''$	44	231
$x\ 0\ 0\ 0\ x\ 0$	4	$m\bar{m}'$	$F\ m'\bar{m}2''$	42	221
$x\ 0\ 0\ x\ x\ 0$	8	$2''$	$C\ 2''$	5	15
$x\ 0\ 2\ 0\ x\ 2$					
$x\ 0\ 2\ 0\ x\ 2$					
$x\ x\ x\ x\ x\ x$	8	$2''$	$C\ 2''$	5	15
$x\ x\ x\ x\ x\ x$					
$x\ x\ x\ x\ x\ x$	8	m	$C\ m$	8	32
$x\ y\ 0\ x\ y\ 0$					
$x\ y\ 0\ x\ y\ 0$					
$x\ y\ 0\ x\ y\ 0$					
$x\ y\ 0\ x\ y\ 0$	10	1	$P\ 1$	1	1
$x\ y\ z\ x\ y\ z$					
$y\ z\ x\ y\ z\ x$					
$y\ z\ x\ y\ z\ x$					
$y\ z\ x\ y\ z\ x$					
$y\ z\ x\ y\ z\ x$					
$y\ z\ x\ y\ z\ x$					
(ii) C.s.l.-based dichromatic pattern symmetry with $[hkl] = (011)$. ($\sqrt{2} = 9$ type c.s.l., f.c.c. crystal lattices)					
0 0 0 —	1	$m'\bar{m}'m'$	$1\ m'\bar{m}'m'$	71	536
$\frac{1}{2}\ 0\ 0\ —$	1	$m'\bar{m}'m'$	$1\ m'\bar{m}'m'$	74	559
$0\ \frac{1}{2}\ 0\ —$	1	$m'\bar{m}'m'$	$1\ m'\bar{m}'m'$	74	559
$x\ 0\ 0\ x\ 0\ 0$	2	$m'\bar{m}'m'$	$1\ m'\bar{m}'m'$	44	231
$0\ y\ 0\ 0\ y\ 0$	2	$m'\bar{m}'m'$	$1\ m'\bar{m}'m'$	44	231
$0\ 0\ z\ 0\ 0\ 2$	2	$2'2'2''$	$1\ 2'2'2''$	23	51
$x\ 0\ x\ x\ 0\ x\ 0$	4	$2''$	$C\ 2''$	5	15
$0\ y\ x\ 0\ y\ x\ 0$	4	$2''$	$C\ 2''$	5	15
$0\ y\ x\ 0\ y\ x\ 0$	4	m	$C\ m$	8	32
$x\ y\ 0\ x\ y\ 0$	8	1	$P\ 1$	1	1
$x\ y\ z\ x\ y\ z$					
$x\ y\ z\ x\ y\ z$					
$x\ y\ z\ x\ y\ z$					
(iii) C.s.l.-based dichromatic pattern symmetry with $[hkl] = (111)$. ($\sqrt{2} = 7$ type, f.c.c. or b.c.c. crystal lattices)					
0 0 0	1	$3m'$	$R\ 3m'$	166	101
$0\ 0\ z$	2	$32'$	$R\ 32'$	153	47
$\frac{1}{2}\ 0\ 0$	2	$32'$	$R\ 32'$	153	47
$\frac{1}{2}\ 0\ 0$	3	$2'/m'$	$C\ 2'/m'$	12	62
$x\ 0\ 0$	6	m'	$C\ m'$	8	34
$x\ x\ x$	6	$2''$	$C\ 2''$	5	15
$x\ y\ z$	12	1	$P\ 1$	1	1

Table 3-2 相対変位 t' を持ったダイクロマティックパターンの対称性の変形。
d. s. c. 格子に関連した W. - S. セルの中心を原点に取り, x は b_1 に, y は b_2 に,
 z は $b_1 \times b_2$ に平行。

ロマティックパターンに対して、 r 個の等価なパターンのそれぞれのセットは、積 rn が t' に対して不変であるような数
 的対称 n を持つことになる。例えばFig. 3-2(a)に示した場
 合には、 $r=4$ で $n=2$ である。 $t'=0$ に対してパターンは $r=1$
 で $n=8$ であること、つまり点対称 $mm'm'$ を持つことに注意す
 る。最も一般的な変位、例えば対するパターンの点対称が
 1になるように $[hkl]$ に平行な成分を t' (Fig. 3-2(a)) に加
 えたものに対応するパターンは、 $r=8$ で $n=1$ になる。Tabl
 e 3-2(i)~(iii)は、 $[hkl]=\langle 100\rangle, \langle 110\rangle, \langle 111\rangle$ において、
 立方晶系に対して t' を持つダイクロマティックパターンの
 対称性の変化をまとめている。

3. 3. 双結晶の対称性

3. 3. 1. 双結晶の対称要素の方位

ダイクロマティックパターンから理想的双結晶を作るた
 めには、2つのことをする必要がある。まず始めに、界面(
 pqr)を選択する。つまり、その界面は白格子から黒格子を
 分離している幾何学的な分割面であると考ええる。次に、原
 子集団 (atomic group) または単位構造 (basis) をそれぞ
 れの格子サイトに位置づける。つまり、黒単位構造を界面
 の下の黒格子サイトのそれぞれと関連づけ、白単位構造を
 界面の上の白格子サイトのそれぞれと関連づける。単位構

造は単原子でもよいし、原子集団や分子でもよい。与えられた双結晶において、白と黒の単位構造は、単純金属における粒界の場合のように同一でもよいし、色反転対称要素が存在しない場合のように、異なっているでもよい。白と黒の単位構造が物理的に同一である双結晶において、色反転対称要素の概念を保持する根拠は、例えば、それが2つの結晶の相対的な変位の結果として生じる双結晶対称要素の保持や破壊を考えることを単純化するからである。双結晶における点対称要素の方位は、次のように界面の方位によって制限されている。

(i) 通常の回転軸と鏡映面は界面に垂直である。なぜならそれらは単位構造を同一色と結びつけるからである。

(ii) 色反転回転軸は2回軸だけが許される。これと色反転鏡映面は界面と平行な場合だけ存在できる。なぜならそれらは単位構造を異なる色と結びつけるからである。(色反転回反軸は、双結晶中に存在することはできない。なぜならそれには基本結晶並進が、界面の両側で同一であることが必要であるからである。)

双結晶における並進対称要素の存在と性質も、界面の方位に制限されている。1次元並進対称をもつダイクロマティックパターンから作られた双結晶の場合には、もし界面が並進軸に平行でないなら、双結晶に並進対称は存在しない。対応格子に基づいたダイクロマティックパターンから作ら

れた双結晶に対して、有理指数界面は、2つの同一直線上にない並進軸を持たなければならない。

複合対称要素は点対称要素に関して方位制限を持つ。例えば、色反転映進面は界面に平行にしか存在できない。

3. 3. 2. 双結晶の対称性の分類

双結晶の点群は、それが作られるダイクロマティックパターンの点群の部分群でなければならない。双結晶中に存在する対称要素は、界面の方位に依存する。このことは、 $t' = 0$ (Fig. 3-1(b)) のダイクロマティックパターンに基づいた $\Sigma = 5$ 対応格子から作られた双結晶の層空間群をまとめた table 3 に示されている。他の有理指数界面に平行な界面を持つ双結晶は、層空間群 $p1$ を持つ。つまり、2つの同一直線上にない並進軸を持つが、点対称要素は持たない。ダイクロマティックパターンの点対称は $4/mm'm'$ であるが、 $4/mm'm'$ のすべての部分群に属している点対称を持つ双結晶を作ることとはできないことは、Table 3-3 からわかる。(例えば、点対称 $4/m$ や $4mm'm'$ は得られない。) これは、界面の選択によって課せられた双結晶対称要素の制限の結果である。

Table 3-3 にあげた空間群は、選ばれた界面方位のそれぞれの全対称的 (holosymmetric) 双結晶に対応している。2つの結晶の相対的変位によってこれらの双結晶の対称性を下げることは、必ず可能である。これを見るために、界面

interface plane		layer space group of holosymmetric bicrystal
f.c.c. indexing	c.s.l. indexing	
(001)	(001) _c	$p42_1'2'$
(310), (130)	(100) _c , (010) _c	$p2'mm'$
(210), (120)	(110) _c , (110) _c	$p2'mm'$
(1m0)	(rs0) _c	$p1m1$
(l, 3l, 0), (3l, l, 0)	(0rs) _c , (r0s) _c	$p12'1$
(l, 2l, 0), (2l, l, 0)	(rr0) _c , (rr0) _c	$p12'1$

Table 3-3 $t' = 0$ の $\Sigma = 5$ ダイクロマティックパターンに基づいた全対称双結晶構造. 構成結晶は f. c. c. で, 対応格子単位セルの面は (310), (130), (001) と (100)_c, (010)_c, (001)_c である. ここで, 添え字のないものは白格子の指数で, 添え字 c のあるものは対応格子の指数である. $l \neq m, m \neq n$ であるがすべて整数である.

fractional coordinates of equivalent relative displacements	illustration figure	layer space group	rank
P'_1			
0	3 (a)	$p42_1'2'$	1
$\frac{1}{2}(b_1 + b_2)$	1 (b)	$p42_1'2'$	1
$\frac{1}{2}b_1, \frac{1}{2}b_2$	3 (b)	$p2_1'2_1'2'$	2
xb_1, xb_2	3 (c)	$p12'1$	4
$-xb_1, -xb_2$			
$x(b_1 + b_2), x(b_1 - b_2)$	3 (d)	$p12'1$	4
$-x(b_1 + b_2), -x(b_1 - b_2)$			
$xb_1 + yb_2, xb_1 - yb_2$		$p1$	8
$-xb_1 + yb_2, -xb_1 - yb_2$			
$yb_1 + xb_2, yb_1 - xb_2$			
$-yb_1 + xb_2, -yb_1 - xb_2$			

Table 3-4 $\Sigma = 5$ ダイクロマティックパターンに基づいた (001) ねじり双結晶に対する相対変位 p_i' を持った層空間群の変形.

が(310) (つまり, 対応格子の単位セルの(100)端面に平行)である $t' = 0$ の $\Sigma = 5$ 対応格子 (Fig. 3-1(b)) から作られた双結晶を考える. Table 3-3は, 全対称的双結晶の構造が, 点対称 $2'm'm'$ を持つことを示している. 実際, Fig. 3-4(a) ~ (f) に示すように, $2'm'm'$ と等晶形の対称性を持つ異なる相対変位の6つの構造がある. 相対変位の結果, 双結晶中に残っている対称要素は, ダイクロマティックパターンの対称要素に対するものと同じ規則に正確に従う (3.2.2.節). $2'm'm'$ の部分群の類, つまり, m , $2'$, 1 における点対称を持つ双結晶は, Fig. 3-4(g) ~ (i) に示すように, 界面と平行な適当な変位によって得られる.

上で議論した(310)双結晶は, 回転軸 $[hkl]$ が界面と平行な傾角双結晶の例であるが, 2節考えた Fig. 3-1 と 3-3 は界面が紙面と平行で, 白単位構造が紙面より上で, 黒単位構造が下にある双結晶の $[hkl]$ 投影図と見なすことができる. (中性サイトは白または黒単位構造にならないこと) に注意.) すべての場合において, $[hkl]$ は界面に垂直なので, これらはねじり粒界の例である. これらのねじり粒界構造の層空間群と相対変位は, table 4 で与えられており, この節のもっと後で議論する.

3. 3. 3. 等価な双結晶構造

ダイクロマティックパターンの場合に関しては, 全対称双結晶が1より高い並進対称性と点対称を持つときは必ず等

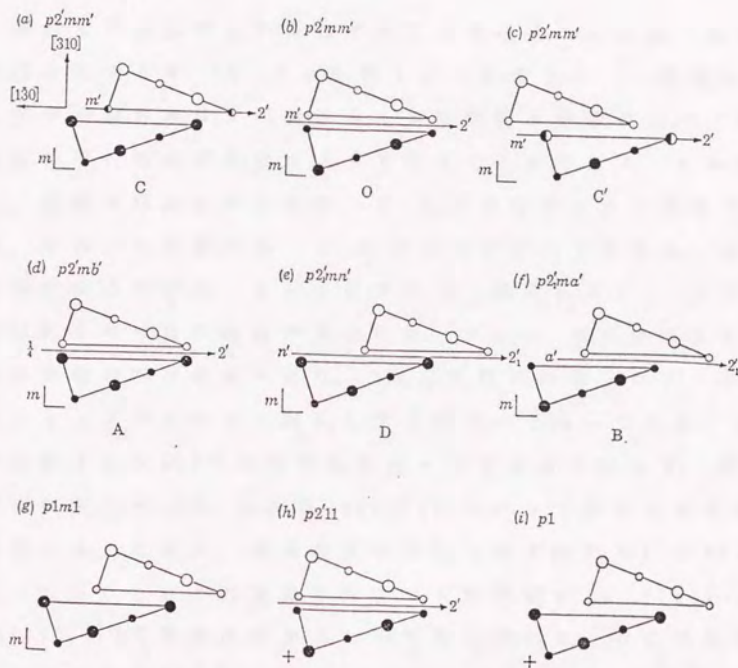


Fig. 3-4 f. c. c. 結晶(310) $\Sigma = 5$ 双結晶の対称要素. 投影方向は[001]で, 界面のすぐそばの1周期の原子構造がそれぞれの双結晶を表現するために示されている.

価な双結晶構造のセットが存在する。等価な双結晶は、縮退したエネルギーと全対称構造の点対称によって関係づけられた構造を持つ。

等価な双結晶構造が存在することを示すためには、相対変位に対する $W-S$ セルを作ることが役立つ。一度双結晶界面が選ばれれば、可能性のある理想結晶構造のすべてを界面に平行な相対変位によって作ることができる。それゆえ、面状で界面に平行な $W-S$ セルを使うことは便利である。そのような面内 $W-S$ セルの内で起こる変位は、還元面内変位と呼ばれ、 p_i と表される。界面において1次元並進対称を持った双結晶の場合には、 $W-S$ セルは界面にある並進軸に平行な線であり、1次元対称性を持ったダイクロマティックパターンに対して使ったものと同一である。同一直線上にない2つの並進軸を持った双結晶に対して、最も便利な面内 $W-S$ セルは Pond【2】によって詳しく表現されている。これは、傾角粒界に対して基本的でない d_{30} によって分けられた界面に平行なセルを構成する。Fig. 3-5は、 $(310)\Sigma = 5$ 双結晶に対するセルを示しており、そこでは隣接する結晶は Fig. 3-4 で表された f.c.c. である。この種の界面において、面内セルは単に白結晶の一番下の (620) 原子面における白格子ベクトルの $W-S$ セルである。どのような理想結晶も、このセルの中にある点によって表現できる。つまり、そのような点は、単純に黒結晶の一番上の原子層にあるサイトの $W-S$ セルへの投影図に相当している。参照構造を、セルの中心にある点 O によって表される構造で

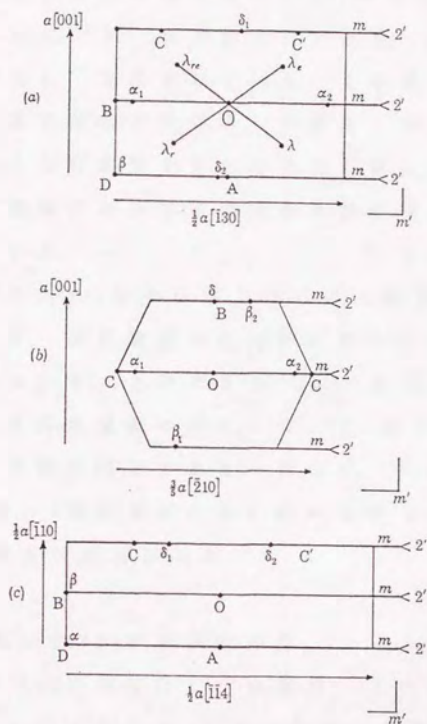


Fig. 3-5 Alの傾角粒界に対する面内W.-S.セル.
 (a): $(310) \Sigma = 5$, (b): $(120) \Sigma = 5$, (c): $(221) \Sigma = 9$.

あると定義する。(310)双結晶の場合には、参照構造は、Fig. 3-4(b)のOで表されており、この界面に対して全対称的である。高い対称性を持つ他の(310)構造は、Fig. 3-4と3-5(a)においてA, B, Dと表されており、典型的な対応格子構造はCとC'で表されている。この後者の構造において、対称要素を含んでいる唯一の面は、中性的単位構造も含んでいることに注意する。このことは、Fig. 3-4に示された幾何学的界面において単位構造を含まない他の構造と対照をなしている。

一度面内W.-S.セルが得られれば、等価なセットにおける構造の数は、参照構造の点対称要素をセルに重ねることによって見つけることができる。 p_i によって特徴づけられたものと等価な構造の数は、W.-S.セルにある点と等価な点の数と単純に同じである。例えば、Fig. 3-5のλで表された(310) $\Sigma = 5$ 構造を考える。次に示すようにλから得られる3つの等価な構造がある。

λ₀: 通常の(002)面の鏡映操作。

λ_r: ($[\bar{1}30]$ に平行な)2'の操作。この操作は一見してわかるように、λからλ₀を生じない。なぜなら2'は色反転対照操作であり、その構造は参照位置から(必ず下に)離れる黒結晶の変位によって特徴づけられる。

λ_{ro}: mと2'の組合せによってλから得られる。

これら4つと参照構造はFig. 3-6に模式的に示してある。も

し白と黒の単位構造が同じならば、 λ と λ_r のような色反転対は物理的に同一であり、 λ と λ_o のような鏡映対照によって関係づけられた対は鏡像体であることは明かである。

双結晶の点対称は、面内W.-S.セルにおいて、その表現点の位置から作り上げることができる。例えばもう一度Fig. 3-5(a)を考える。双結晶 λ は点対称を持たない。ことは明かである。なぜなら参照格子Oからの変位はこれらの最初の対称要素のをすべて破壊するようになっているからである。(つまり、変位は $2'$ と m' に平行な成分を持っているためにこれを破壊し、 m に平行であるためにこれを破壊する。) それに加え、等価な構造 r の数は、表現点のランクによって与えられている。そして、数的対称と構造のランクの積は不変である。したがって、4つの λ , λ_o , λ_r , λ_{ro} に対する積は、 1×4 である。点O, A, B, Dによって表現された構造は、すべて数的対称4を持ったランク1の位置である。(Fig. 3-4を見る。) $2'$ 軸(またはこれと平行なセルの端)上の点によって表現されたランク1の点を除いた構造は、ランク2と m 対称を持つ。線OA上にある点によって表現された点OとAを除いた構造は、 $2'$ 対称とランク2を持つ。対応格子構造CとC'(Fig. 3-4(a), (c)と3-5を見る。)に対しては特別にコメントする必要がある。Fig. 3-4によるとこれらの構造は $2'mm'$ 対称を持つが、それは上で概略を示した手順と一致しない。つまり、そのことは m 対称であることを示唆している。これは、Fig. 3-4(a)と(c)における単位構造の1つの層が中性的色であるために生じる。つまり、もしこの層

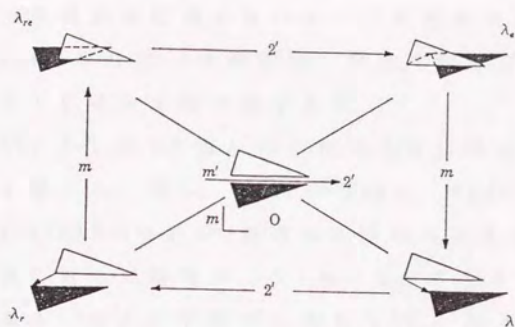


Fig. 3-6 (310) $\Sigma=5$ 双結晶に対する4つの等価な双結晶構造の略図的表現. 全対称参照格子Oと等価な構造を関係づける対称要素が書かれている.

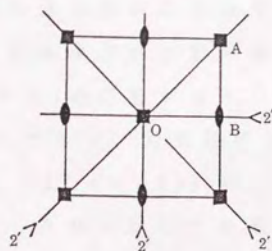


Fig. 3-7 (001) ねじり粒界構造に対する全対称双結晶の対称要素を重ねた面内W.-S.セル.

が白か黒であるならば、結果として生じる対称性は要求されたように m である。しかし、白単位構造と一致した黒単位構造を持つ実際の双結晶において、（色反転の添え字を落とした） $2mm$ 対称を持った構造は、特別な相対変位によって得られることに注意するべきである。

次に、Fig. 3-1, 3-3で描かれたねじり双結晶についていくつかの例を考える。特に、 $[hkl] = [001]$, $(pqr) = (001)$ である Fig. 3-1(b)と3の $\Sigma = 5$ 双結晶について考える。そのような双結晶に対して面内 $W-S$ セルは、Fig. 3-7に示したように基本 d^{30} によって区切られる【8】。最も簡便に選択される参照格子は、 $t' = 1/2(b_1 + b_2)$ を持つダイクロマティックパターンから作られたものである。そして、それは層空間群 $p4_2'2'$ (Fig. 3-3(a))を持つ。もしこの全対称構造の対称要素を $W-S$ セルに重ねるなら、与えられた構造と等価な構造を見つけることができる。面内セルの中心にある点によって表現された参照構造 O から離れたところにただ1つのランク1の位置がある。それはセルの角にある点 A (Fig. 3-7)であり、対応格子のダイクロマティックパターン（つまり、 $t' = 0$, Fig. 3-1(b)）から作られた構造を表現している。それに対して参照構造 p_i' に相対的な面内変位は $1/2(b_1 + b_2)$ であり、層空間群は $p4_2i'2'$ である。点 B はランク2の位置に相当しており、層空間群は $P2_1'2'2$ になる。線 OB , OA 上の点は層空間群 $P12'1$ を持つ構造に相当しており、ランクは4である。最も一般的な構造 $p_i' = x b_1 + y b_2$ (x, y は等しくない分数) に対して層空

間群は $p1$ で、8つの等価な構造がある。このような(001)ねじり構造は、Table 3-4にまとめてある。

積 $n_j r_j$ (n_j はランク r_j を持つ双結晶の数的点対称。)は、与えられた双結晶に対して不変であり、その双結晶の全対称形の数的点対称 n_h と等しいことは明かである。この保存則は、たとえその双結晶が自然界に存在しなくても全対称形が重要であることを示している。この保存則は、特別な場合として引用した対応格子傾角粒界構造C、C'の場合においてさえ成立していることに注意する。これらの構造は、数的対称 $n_j = 4$ であるが、CとC'は物理的に区別できないのでそのランクは1である。したがって、積 $n_j r_j$ は参照構造の数的対称性に等しいままである。

この中で表現された等価な双結晶構造は、参照構造から離れた下の結晶の対称的に関係した剛体並進によって得られる。そして局所的な格子緩和は考えていない。局所的な格子緩和は、与えられた構造の対称性を変えなかったり、下げたり上げたりする。しかし、どのような種類の緩和が起こっても、保存則はなお成立している。(もし対称性が下がるなら、それに相当してランクは上がる。)

3. 4. まとめ

現在のところ、粒界および界面の物性と構造を関係づける有効な一般理論はない。ノイマンの原理【9.10】は結晶

物理の基本的な公理であり、結晶の物性はその結晶構造の対称性に依存するなら界面物性も界面構造の対称性に依存するはずであるという考えに基づいて、双結晶の対称性分類法の簡単な例を示した。実際の界面原子配列の詳細は、格子緩和などの理由により一意的ではないせよ、対称性という大きな枠組みの中で界面構造を議論することは、原子配列の詳細を知る上で1つの重要な指標となるはずである。

この方法は様々な結晶系にも応用されており【11,12】、今後の発展が期待される。

参考文献

- (1) D. H. Warrington and P. Bufalini : Scripta Met.
5 (1972) 771
- (2) R. C. Pond V. Vitek : Proc. R. Soc. Lond.
A357 (1977) 453
- (3) International tables for X-ray crystallogrsphy.
1969, Birmingham, Kynoch Press.
- (4) A. V. Shubnikov and V. A. Koptsik : Symmetry in
science and art, 1974, New York, Plenum Press.
- (5) H. Grimmer, W. Bollmann and D. H. Warrington : Acta
Cryst. A30 (1974) 197
- (6) A. L. Loeb : Colour and symmetry, 1971, New York,
John Wiley.

- (7) W. Bollmann : Crystal defects and crystalline interface, 1970, Berlin, Springer-Verlag.
- (8) R. C. Pond, D. A. Smith and V. Vitek : Acta Met. 27(1977)475
- (9) 例えば, 小川智哉 : 結晶物理工学, 裳華房
- (10) 例えば, 寺内 暉, 中村輝太郎 訳 : 結晶としての固体, 東海大学出版会
- (11) R. C. Pond and W. Bollmann : Phil. Trans. R. Soc. Lond. A292(1979)449
- (12) R. C. Pond and D. S. Vlachavas : Proc. R. Soc. Lond A386(1983)95

4 . 電子顕微鏡弱ビーム干渉
縞法によるオーステナイト
ステンレス鋼 $\Sigma = 3$ 非整合
双晶境界の粒界構造解析

4. 1. 緒 言

周期規則構造を持つ結晶粒界である対応粒界において、粒界上に両側の結晶格子点が一致するサイトが存在するという考えがPIM観察等により提唱されて以来、格子点一致の有無は結晶粒界構造理論の争点の一つであった。例えば、Pondらは電子顕微鏡を用い、共通回折条件下においてアルミの非整合双晶境界に粒界縞 (α フリンジ) が見られることを示し、 $\Sigma = 3$ 双晶においてすら非整合双晶境界部で並進移動による格子緩和が存在すること、すなわち対応格子に示された構造からずれていることを指摘した【1】。さらに彼らは、像比較法【2,3】やシミュレーション【4】によりこれらの粒界での並進成分を求めることに成功した。一方、市野瀬らは高分解能像法【5】により、金の非整合双晶境界における原子配列と並進成分との関係を論じた。ところで、像比較法は像計算に用いるパラメーターが多く同法の判断の基準が明確でなく【6】、シミュレーションは経験的なポテンシャルを使って計算しているために結果の信頼性に問題がある。また高分解能像法は、局所的な原子配列を同時に知ることができ有力【7】であるが、像を観察できる方向に制限があり、結晶粒界において並進移動がある場合にこれを三次元的に測定することが難しい。

本章は、弱ビーム干渉縞法という新しい手法【8,9,10】を用いてこの問題に定量性の良い答えを得ようというものである。

4. 2. 試料および観察方法

4. 2. 1. 試料

SUS316オーステナイトステンレス鋼を冷間圧延して0.2mm程度の厚さにし、1223Kで7.2ks焼鈍の後、炉冷して多数の焼鈍双晶を得た。これを酢酸過塩素酸9:1混合溶液を用いて電解研磨を行い電顕用薄膜試料とした。試料は東大工学部総合試験所の超高圧電子顕微鏡により加速電圧1000kVで、LaB₆フィラメントを使用して観察した。

4. 2. 2. 観察方法

電子顕微鏡内で試料を傾けると、明視野像においてブラッグ条件を満たした結晶粒が黒く見える。Fig.4-1(a)はA粒を励起させたもの、(b)はB粒を励起させたものである。試料を適当に傾斜させ、2つの粒の同じタイプの回折波が同時に励起される共通回折条件にし、共通の回折波を用いて暗視野像を得ると、(c)のように干渉縞が粒界をわたって連続し、あたかも粒界がないかのように2つの粒が1つに見える。このとき試料はブラッグ反射位置にある。試料をこれよりブラッグ角の2~3倍程度傾けると弱ビーム状態に至り、(d)のように幅の狭い干渉縞を得ることができる。このとき干渉縞は歪場を良く反映しており、粒界において使われた回折波の方向に並進成分がないなら、Fig.4-2(a)のように

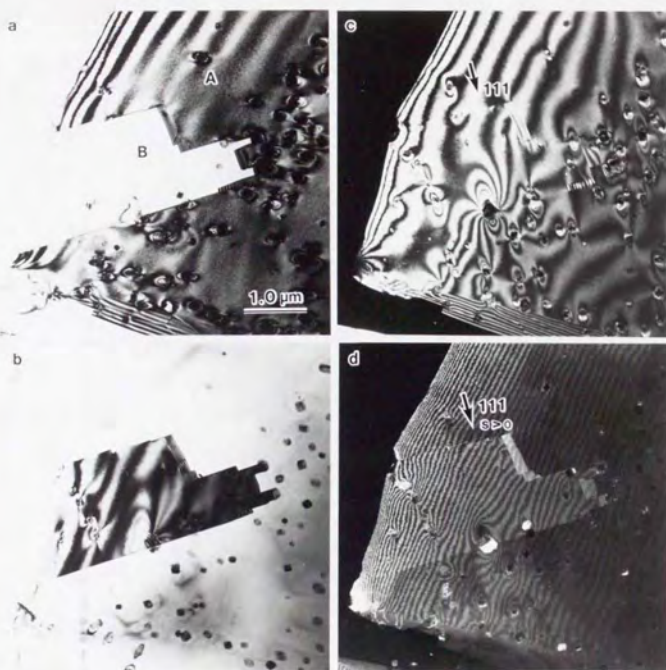


Fig. 4-1 SUS316オーステナイトステンレス鋼双晶境界の(a), (b)明視野像, (c)共通回折に基づく暗視野像と(d)弱ビーム暗視野像.

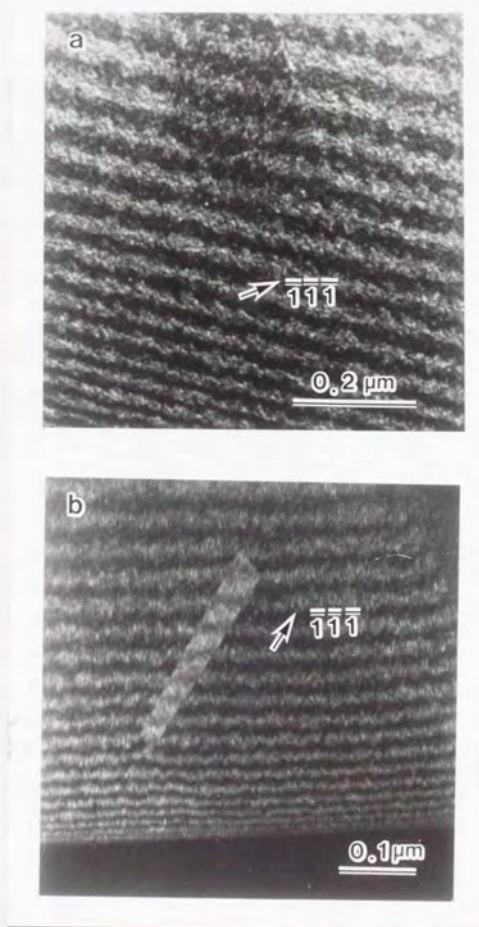


Fig. 4-2 弱ビーム暗視野像において(a)粒界で等厚干渉縞のずれが見られない場合と(b)1/2ずれている場合.

粒界のコントラストは現れず、干渉縞も連続する。しかし、回折波の方向に並進成分があるときには(b)のように α フリッジが等厚干渉縞と同様に試料の厚みに対応したコントラストを持ち、干渉縞が粒界においてズレを生じたように見える。回折波のベクトル \mathbf{g} 、並進成分 \mathbf{R} 、干渉縞のズレ Δn 、ブラッグ角からのズレを表す偏差パラメーター s (逆格子点がEwald球の内側にあるときは $s > 0$ 、外側にあるときには $s < 0$ 。)の間には、

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = \Delta n * \text{sgn}(s) \quad (1)$$

($s > 0$ のとき $\text{sgn}(s) = +1$, $s < 0$ のとき $\text{sgn}(s) = -1$)

の関係があることがわかっているので、同一平面上にない異なる3つの回折波を用いれば粒界での並進成分を決定することができる。例えば、Fig. 4-2(b)では Δn は $+1/2$ (試料の薄い方にずれるときは正、厚い方にずれるときは負に符号を定める。)であるので(111)面が $1/2$ 原子面ずれていることがわかる。干渉縞法についての詳しい議論は宮沢ら【8, 9, 10】によってなされているのでそれを参照されたい。

4. 3. 観察結果

4. 3. 1. 粒界面外の並進成分を持つ場合

Fig. 4-3は、 $(111)_n$ 整合双晶境 A (Mはマトリックスを表す。)と $(\bar{3}22)_n$ 非整合双晶境界 B の観察例である。(a)は左の粒を励起させた暗視野像で、記号が入っている方が試料上側である。(b),(c),(d)は共通反射に基づいて撮影した弱ビーム暗視野像である。(b)では双晶転位による干涉縞の途絶が重畳するために、粒界の左側では等厚干涉縞と粒界での α フリンジの厚さに対応するコントラストが一致しており等厚干涉縞が連続して見えるが、粒界の右側ではコントラストが逆転しており等厚干涉縞が $1/2$ ずれているように見える。(c),(d)では、粒界において弱い α フリンジの厚さ対応のコントラストが母相中の等厚干涉縞のコントラストと丁度逆転しており、等厚干涉縞が $1/2$ ずれて見えている。これらのことより $(3\bar{1}1)_n$, $(2\bar{2}0)_n$, $(\bar{1}31)_n$ 面がそれぞれの面間隔の $1/2$ だけ非整合双晶境界部でずれていることがわかる。以上のように解釈して Δn をまとめたのがTable 4-1である。式(1)にこれらの値を代入してRを求めると、 $R = a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ と定まる。これはDSC格子で定義されたバーガスベクトルの $1/2$ であり、 $a/6[2\bar{1}\bar{1}]$ タイプの双晶転位に伴う並進成分であると思われる。また、整合双晶境界と非整合双晶境界の面方位を数枚の写真を使ってトレース解析した結果、整合双晶面は $(111)_n$ 非整合双晶面は $(\bar{3}22)_n$ であった。この場合、双晶方位を $[0\bar{1}1]$ 軸回り 70.5° で定義して指数づけを行っているので、並進成分は回転軸に垂直な方向であり、粒界に垂直な成分を持つ。

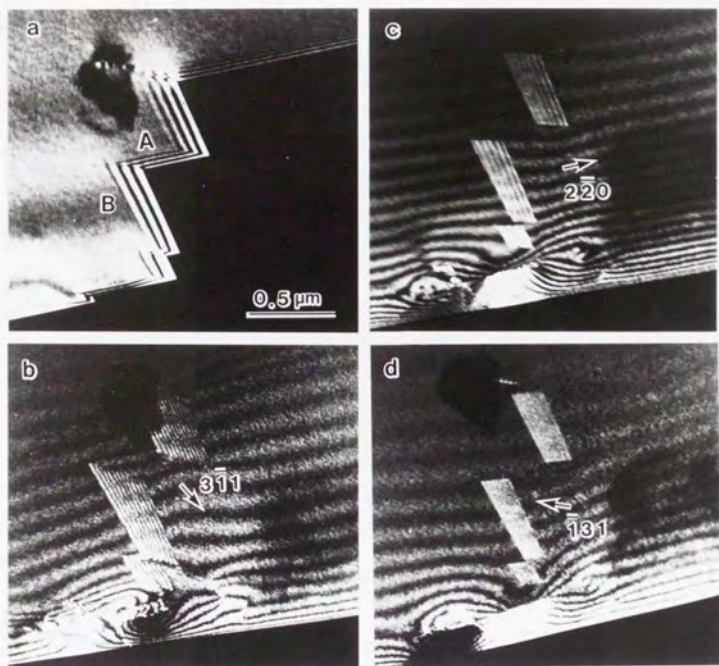


Fig. 4-3 双晶境界の(a)暗視野像と(b), (c), (d)共通回折に基づく弱ビーム暗視野像.

Photo.	g	$\text{sgn}(s)$	Δn
b	$3\bar{1}1$	+1	+1/2
c	$2\bar{2}0$	-1	-1/2
d	$\bar{1}31$	+1	-1/2

Table 4-1 Fig. 4-3の非整合双晶境界での等厚干渉縞のズレ.

4. 3. 2. 粒界面内の並進成分を持つ場合

Fig. 4-4は, $(111)_n$ 整合双晶境界Aと $(\bar{1}\bar{1}3)_n$ 非整合双晶境界Bのマトリックス側を励起させたブラッグ反射に基づく暗視野像(a)と共通反射に基づく弱ビーム暗視野像(b), (c), (d)の観察例である。(a)で記号をつけてある方が試料上側である。(b)では非整合双晶境界部で干渉縞が $+1/2$ ずれているのがわかる。また, (c)では干渉縞のズレは見られず粒界のコントラストが現れていない。(d)では干渉縞が1本分ずれている。これをまとめるとTable 4-2のようになり, 式(1)から $R = a/4[1\bar{1}0]$ と求められる。先に紹介した並進成分は回転粒界に垂直な成分を持っていたが, これは非整合双晶面内の並進成分である。

Photo.	g	$\text{sgn}(s)$	Δn
b	$\bar{2}02$	-1	$+1/2$
c	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	-1	0
d	$\bar{2}20$	-1	+1

Table 4-2 Fig.4-4の非整合双晶境界での干渉縞のズレ。

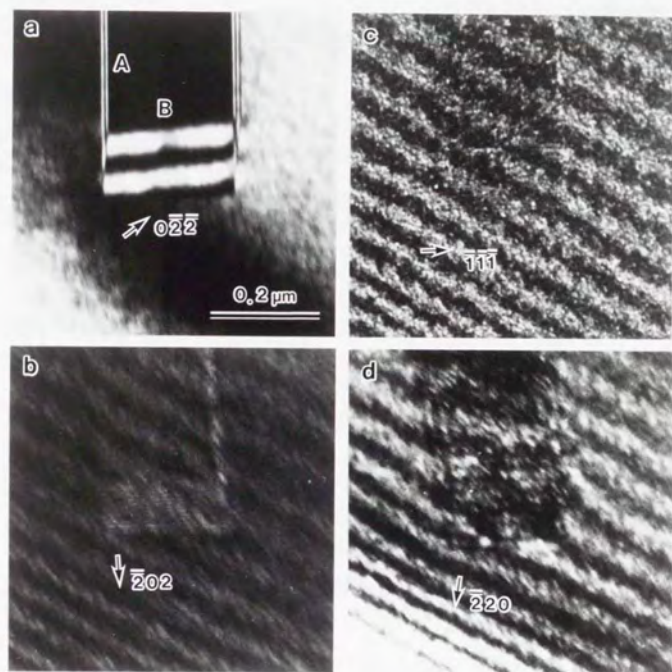


Fig. 4-4 $\Sigma = 3$ 整合双晶境界Aと非整合双晶境界Bの(a)暗視野像と(b), (c), (d)共通回折に基づく弱ビーム暗視野像.

4. 3. 3. 粒界転位が重畳している場合

Fig. 4-5は粒界転位が重畳している場合の例である。このとき粒界は粒界転位の両側で異なる面方位を取り、全体として粒界面は曲面であるように見える。Fig. 4-5では左下の一番大きいファセットがなめらかな曲面であるように見えている。Fig. 4-6は粒界転位が重畳している場合の観察例である。(a)は上の粒(マトリックス)を励起したブラッグ反射に基づく暗視野像、(b), (c), (d)は共通反射に基づく弱ビーム干渉縞暗視野像である。(a)に示すように α は非整合双晶境界 β は整合双晶境界で記号をつけた方が試料上側である。また(b)に示すように非整合双晶境界は粒界転位 d_1 によりAとB, d_2 によりCとDに分けられており4つの領域を持つ。Aの面方位は $(\bar{4}11)_n$ であり、Dは $(\bar{3}11)_n$ である。粒界転位が重畳している場合は(b)のように粒界における干渉縞が複雑になるため干渉縞のズレ Δn を求めるときに若干の注意を要するが、基本的には今までと同様にして求まる。 Δn の値をまとめるとTable 4-3のようになり、これらを式(1)に代入すると面A, B, C, Dにおけるそれぞれの並進成分は、

$$R_A = a/12[411]_n$$

$$R_B = a/12[2\bar{1}\bar{1}]_n$$

$$R_C = a/12[2\bar{1}\bar{1}]_n$$

$$R_D = a/12[411]_n$$

となる。また、AとBの並進成分の差が粒界転位 d_1 のパー

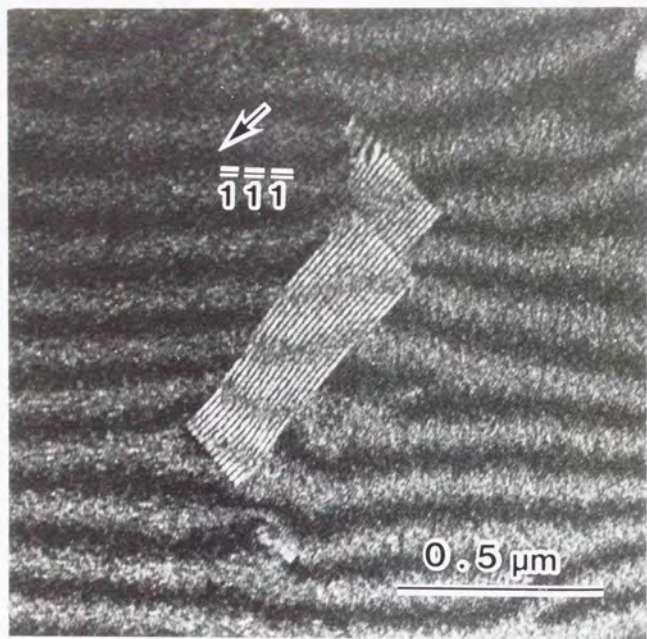


Fig. 4-5 $\Sigma=3$ 非整合双晶境界の弱ビーム暗視野像.
粒界転位が重畳しているために粒界が曲面に見える.

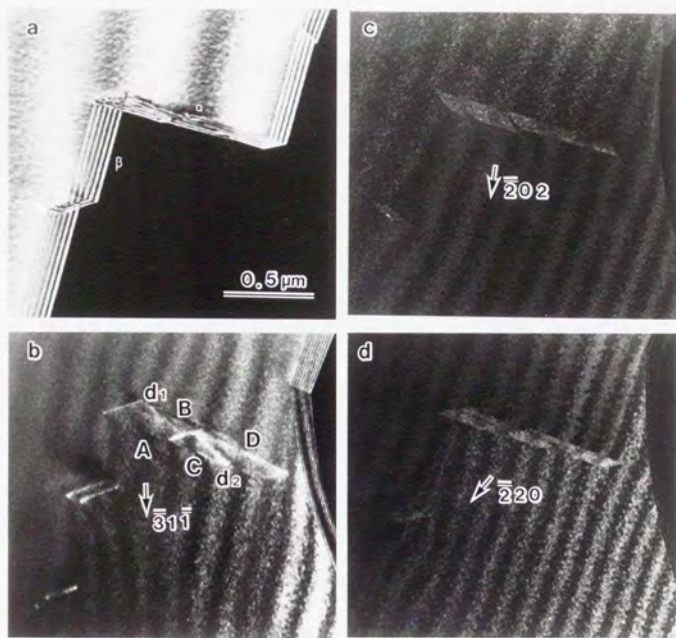


Fig. 4-6 $\Sigma = 3$ 双晶境界の (a) 暗視野像と (b), (c), (d) 共通回折に基づく弱ビーム暗視野像. 粒界転位が重畳しているために粒界面は複雑な形状を持つ.

ガースベクトルに、CとDの差が d_2 のバーガースベクトルになっている⁽³⁾と考えられ、これより、

$$d_1 = R_A - R_B = a/6[111]_H$$

$$d_2 = R_D - R_C = a/6[111]_H$$

と求められる。これらはDSC格子で定義される粒界転位のバーガースベクトルの1/2の大きさしか持たず、不完全粒界転位の例と解釈される。

Photo.	g	$\text{sgn}(s)$	Δn_A	Δn_B	Δn_C	Δn_D
b	$\bar{3}1\bar{1}$	-1	+1	+1/2	+1/2	+1
c	$\bar{2}02$	+1	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2
d	$\bar{2}20$	+1	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2

Table 4-3 Fig.4-6の非整合双晶境界での等厚干渉縞のズレ。

4. 3. 4. $\{011\}$ 非整合双晶境界の場合

Fig. 4-7は、 $(111)_H \parallel (\bar{1}\bar{1}1)_T$ 整合双晶境界 A (Mはマトリックス, Tはツウィンを表す.) と $(\bar{1}10)_H \parallel (\bar{1}0\bar{1})_T$ 非整合双晶境界 Bの外側の粒(マトリックス)を励起させたブラッグ反射に基づく暗視野像(a)と、共通反射に基づく弱ビーム干渉縞暗視野像(b), (c), (d)の観察例である。記号が入っている方が試料上側である。(b)では弱い α フリンジの厚さ対応のコントラストが、母相中の等厚干渉縞のコントラストと丁度逆転しており、粒界において干渉縞は試料の厚い方に $1/2$ ずれているように見える。したがって、干渉縞のズレ Δn は $-1/2$ であると解釈できる。これは $(111)_H$ 面が各々の面間隔の $1/2$ だけ非整合双晶境界部でずれていることを示している。(c), (d)においては粒界面がほとんど立っているために粒界における干渉縞のズレが見にくくなっているが、それぞれ $-1/2$ ずつずれているのがわかる。これにより $(3\bar{1}1)_H$ 面, $(31\bar{1})_H$ 面が非整合双晶境界部で $1/2$ 原子面ずれていることがわかる。 Δn の値はTable 4-4にまとめてある。これを先の式に代入して並進成分Rを求めると、 $R = a/6[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ となる。 $\{110\}$ 非整合双晶境界ではこの $a/6\langle 111 \rangle$ タイプの並進が多かった。

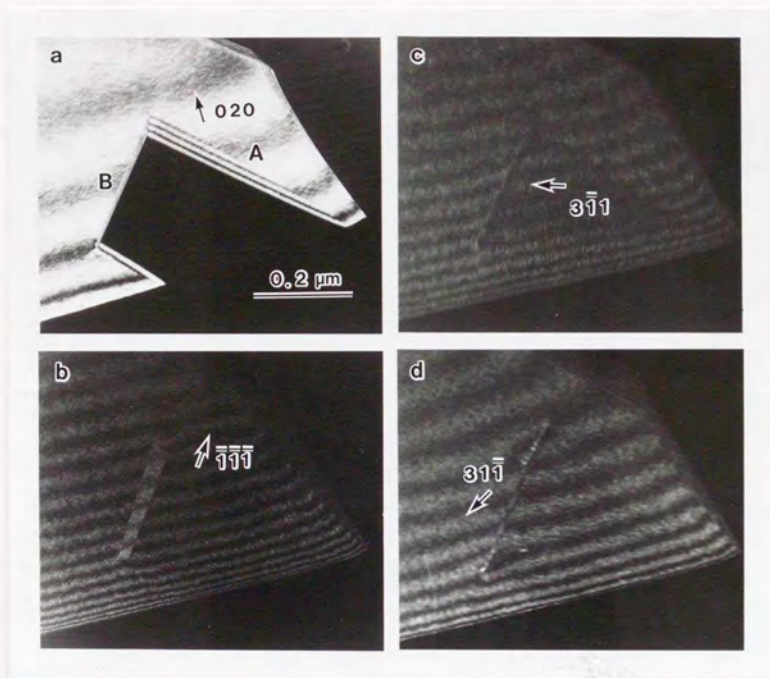


Fig. 4-7 $(111)_m \parallel (\bar{1}\bar{1}1)_r$ 双晶境界 A と $(\bar{1}10)_m \parallel (1\bar{1}0)_r$ 非整合双晶境界 B の (a) 暗視野像と (b), (c), (d) 共通回折に基づく弱ビーム暗視野像.

Photo.	g	$\text{sgn}(s)$	Δn
b	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	-1	-1/2
c	$3\bar{1}1$	+1	-1/2
d	$31\bar{1}$	+1	-1/2

Table 4-4 Fig. 4-7の非整合双晶境界での等厚干渉縞のズレ.

4. 3. 5. 観察結果のまとめ

双晶方位を $[0\bar{1}1]$ 軸回り 70.5° で定義し、整合双晶面を $(111)_H \parallel (\bar{1}11)_T$ とすると良く知られた $\{211\}$ 非整合双晶面は $(\bar{2}11)_H \parallel (\bar{2}\bar{1}\bar{1})_T$ となる。これに基づいて指数づけして実験結果を整理するとTable 4-5に示すようになる。この表から非整合双晶面は $(\bar{2}11)$, $(\bar{3}11)$, $(\bar{3}22)$ 等の $(\bar{2}11)$ 面またはそれに近い面 (Aグループ: No. 1~6, 9~12) と $(0\bar{1}1)$ 面 (Bグループ: No. 8, 9) の2つのグループに分けられることがすぐわかる。並進成分について考えてみるとAグループにおいては $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ の並進が多く、それ以外は $a/4[0\bar{1}1]$ と $a/12[411]$ があった。Bグループにおいては $a/6[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ の並進が多く、それ以外では $a/4[0\bar{1}1]$ が1つあった。並進成分はほとんどの場合共通な面の方向であるが、 $a/12[411]$ は相手の粒の指数で読み変えると $a/4[011]$ になり、共通な面の方向ではない。

並進成分についてまとめると、 $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ や $a/6[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ のような回転軸に垂直な方向の並進成分は数多く観察されたが、回転軸方向に平行な $a/4[0\bar{1}1]$ の並進は少なかった。これは、並進成分の大きさが $a/12[2\bar{1}\bar{1}] < a/6[111] < a/4[0\bar{1}1] = a/12[411]$ となっており、高さ方向の並進は距離が大きいために距離の小さい並進を起こしてエネルギー的に安定な位置に緩和する方がトクであるためと考えられる。

No	n	R
1	$(\bar{2}11)$	$a/12[2\bar{1}\bar{1}]$
2	$(\bar{2}11)$	$a/12[2\bar{1}\bar{1}]$
3	$(\bar{3}11)$	$a/12[2\bar{1}\bar{1}]$
4	$(\bar{3}11)$	$a/4[0\bar{1}1]$
5	$(\bar{3}22)$	$a/12[2\bar{1}\bar{1}]$
6	$(\bar{5}22)$	$a/12[2\bar{1}\bar{1}]$
7	$(0\bar{1}1)$	$a/6[\bar{1}1\bar{1}]$
8	$(0\bar{1}1)$	$a/4[0\bar{1}1]$

No	n	R	b
9	$(\bar{6}21)$	$a/6[111]$	\times
10	$(\bar{5}12)$	$a/12[211]$	\times
11	$(\bar{4}12)$	$a/12[411]$ $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$	$a/6[111]$
12	$(\bar{3}12)$	$a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ $a/12[411]$	$a/6[111]$

Table 4-5 解析結果のまとめ.

n : 面方位, R : 並進成分, b : 粒界転位のバーガースベクトル

4. 3. 6. 非整合双晶境界面の分布

Table 4-5において解析結果をすべて示し、非整合双晶面が $(\bar{2}11)$ 面またはそれに近い面(Aグループ)と $(0\bar{1}1)$ 面(Bグループ)の2つのグループに分けられることを示した。Aグループの面方位をステレオ投影図にプロットするとFig. 4-8のようになる。●は並進成分が $a/12[2\bar{1}1]$ の場合、○はそれ以外の並進成分を持つ場合、△は粒界転位が重畳している場合である。この図を見ると粒界転位がないときはほとんどの場合 $(0\bar{2}2)$ の晶帯大円に近いこと、粒界転位がある場合は転位の左右で面が異なり粒界面が曲面的な形状を持つが、それでも $(0\bar{2}2)$ の晶帯大円からそれほど離れていないことがわかる。このことから非整合双晶境界面は $(\bar{2}11)$ 面からずれるときでも、面方位が $(0\bar{1}1)$ に垂直な面をとろうとする傾向があると思われる。粒界面エネルギーは $\Sigma = 3\{111\} \parallel \{111\}$ や $\{112\} \parallel \{112\}$ 【12】以外にも $\{011\} \parallel \{011\}$ 【13】が低エネルギーであることがわかっており【14】、Fig. 4-9に示すような $(\bar{3}11)$ 面を持つ場合がかなりの頻度であることから、 $(\bar{2}11)$ 面から 10° ぐらいはずれた近傍($(\bar{3}11)$, $(\bar{3}22)$, $(\bar{5}22)$ 面等)にも界面エネルギーの低い面があると推測される。また、これらの面からずれたときに格子の不整合を補うために粒界転位が導入されると考えることができる。

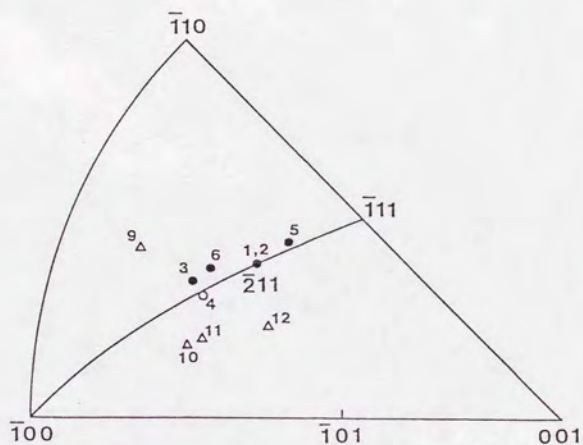


Fig.4-8 $(\bar{2}11)$ 面またはそれに近い面 (Bグループ) のステレオ投影図.

● : $a/12[2\bar{1}1]$ の並進成分を持つ場合, ○ : それ以外の並進成分を持つ場合,
 △ : 粒界転位を持つ場合. 番号はTable 5と同じ.

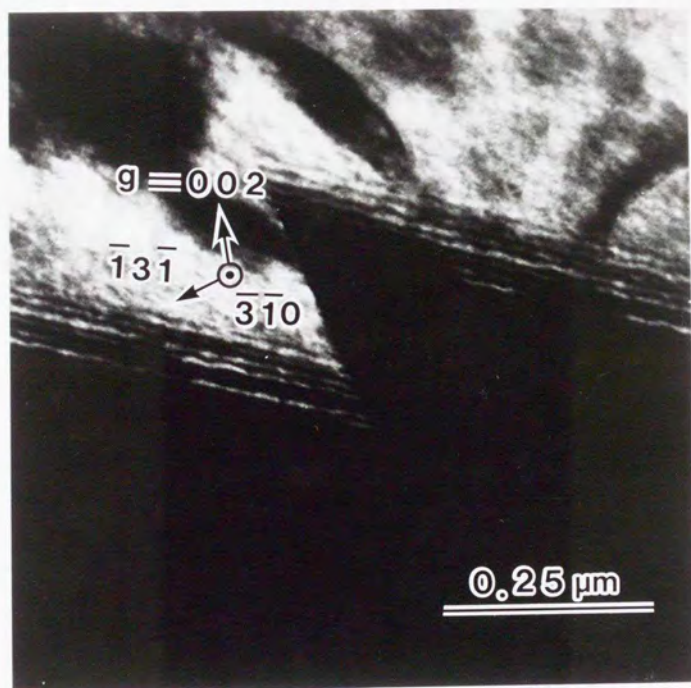


Fig. 4-9 $\Sigma = 3$ 双晶の暗視野像。非整合双晶面が $(\bar{1}3\bar{1})$ 面であることがわかる。

4. 4. 考 察

4. 4. 1. $\{211\}$ 面またはそれに近い面の場合

双晶方位を $[0\bar{1}1]$ 軸回り 70.5° で定義し、整合双晶面を $(111)_n$ とすると $\{211\}$ 非整合双晶面は $(\bar{2}11)_n$ となることがよく知られているが $(\bar{2}11)_n$ 面以外にも非整合面を持つことが指摘されている【3, 4, 11】. Fig. 4-10は (111) 面と $(\bar{2}11)$, $(\bar{3}11)$, $(\bar{3}22)$, $(\bar{5}22)$ 面との関係を示したものである. $(\bar{3}11)$, $(\bar{3}22)$, $(\bar{5}22)$ 面は $(\bar{2}11)$ 面に近い面であることがわかる. したがって、並進に関しては $(\bar{2}11)$ 面での考察が同様に成り立つと思われる.

Aグループは $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ の並進を持つものが多かった. このようになる理由は以下のように考えられる. Fig. 4-11は $[0\bar{1}1]$ 方向から投影した対応格子モデルに基づいた $(\bar{2}11)$ 非整合双晶境界のモデル図である. a, b, c はそれぞれ $a/6[111]$, $a/12[211]$, $a/12[411]$ である. Fig. 4-11から $(\bar{2}11)$ 面において最も近接している原子は点Aと点Bのような位置にある原子であることがわかる. この2点間の距離は $a/\sqrt{5} = 0.408a$ であり、面心立方格子の最近接原子間距離の $0.707a$ に比べて58%の大きさである. このためにこの二点の組の間に反発力を生じ、並進移動するものと考えられる.

Fig. 4-12は $[0\bar{1}1]$ 方向から投影した $(\bar{2}11)_\Sigma = 3$ 非整合双晶境界の対称要素を示したものである. 紙面上向きが $[0\bar{1}1]$. (Cは共通の指数を意味する.) で、粒界面は $(\bar{2}11)_n$ である.

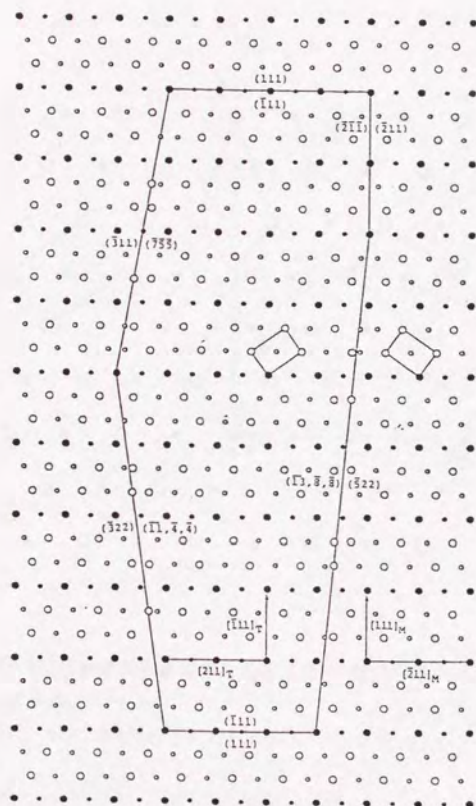
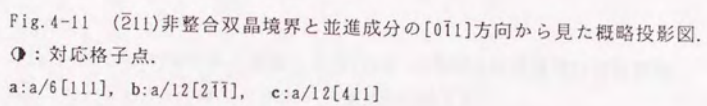


Fig. 4-10 マトリックスに囲まれた双晶粒における緩和していない原子サイトの $[011]$ 方向からの概略投影図. 大小の●は対応格子点を表している. (Ref. 2)



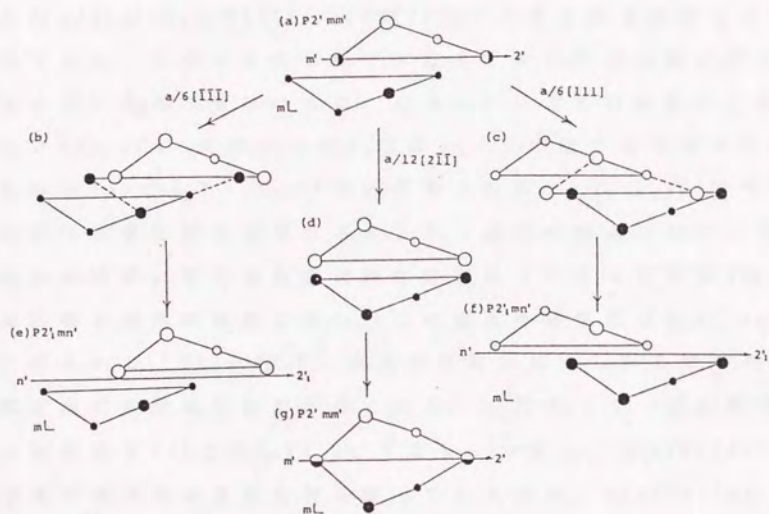


Fig. 4-12 $[0\bar{1}1]$ 方向から投影した $(\bar{2}11)\Sigma=3$ 非整合双晶境界の対称要素.

○: マトリックス, ●: ツウィン, ⊙: 対応格子点,
 ⊗: 共有点

(a)は対応格子プロットで、○はマトリックス(M)、●はツウィン(T)で◎は対応格子点(C)を示す。この構造は紙面に平行な面と粒界面に鏡面对称を持ち、矢印の方向に2回対称軸を持っており、層空間群(layer space group)は $P2'_{mm'}$ である('はカラー反転を示す)。(b),(c),(d)はそれぞれ $a/6[111]$, $a/6[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ だけ●を並進移動したものである。このままの状態では粒界において○と●が近づきすぎて共存できないので、どちらか一方を取り除いたものが(e),(f)、両者の中間の位置に一つの原子だけをおいたものが(g)である。(g)の◐は共有点を示す。(e),(f)は紙面に平行な鏡面对称は保存されるが、面内の並進を起こしたために粒界に平行な鏡面对称は失われ、矢印の方向の2回らせん軸と対角映進面を持つ。この構造の層空間群は $P2'_{mn'}$ と表される。(g)は粒界に垂直な並進を起こしたものであるため、粒界面での鏡面对称が保存される。したがって、層空間群は対応格子(a)と同じ $P2'_{mm'}$ である。つまり、 $\pm a/6[111]$ の並進は構造を変え対称性を崩してしまうが、 $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ の並進は対称性を崩さない。Aグループにおいて、 $\pm a/6[111]$ の並進がみられず、 $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ の並進が多かったことから、並進移動は元の対称性を保存するように行われる【15】と解釈できる。つまり、 $a/6[111]$ の並進を起こして(111)面が食い違うよりは、幾何学的に単純に粒界面に垂直な方向に膨張する $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ の並進を起こした方が物理的にラクであるためであると考えれば、Aグループにおいて $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ の並進が多かったことが理解される。また、並進成分の大き

さを比べても $a/12[2\bar{1}1] < a/6[111]$ であることから、粒界構造を変える $a/6[111]$ の並進より、距離が短く構造を変えない $a/12[2\bar{1}1]$ の並進の方が物理的にも単純であることからこのような並進を起こすと考えられる。ところで、これは市野瀬らによる金の薄膜格子像の観察での結論、すなわちほとんどの場合 $(\bar{2}11)$ 面において (111) 原子面が $[111]$ 方向に $1/2$ 原子面ずれている $a/6[111]$ の並進であったという報告と異なっている。面の取り方や並進の向きが金の場合と異なる理由は合金元素の影響であるとも考えられるが速断はできない。しかし、異なる面を持っていても $a/12[2\bar{1}1]$ の並進成分を持ち、面心立方格子にとって重要な (111) 面が保存されるという事実は、界面近傍における反発力という短距離範囲の力だけでなく長距離範囲の力が存在することを示唆しており、電子論的見地から興味深い。

次に、点 C のような位置にある原子列が紙面に垂直な方向に高さの違いを持っている場合、その差は $a/4[0\bar{1}1] = 0.354a$ になる。これは面心立方格子の最近接原子間距離の $1/2$ と小さいために、この原子列においてお互いに強く反発しあい不安定である。そのため $a/4[0\bar{1}1]$ の並進を起こして安定な原子配列になると考えられる。

粒界転位を持つものは、異なる面方位の非整合双晶境界がそれぞれが異なる方向に並進し、その差が粒界転位のバーガースベクトルになる。

4. 4. 2. $\{0\bar{1}1\}$ 面の場合

$[0\bar{1}1]$ 軸回り 70.5° の回転で $\Sigma = 3$ 双晶を定義した場合、 $(0\bar{1}1)$ 面はねじり粒界と考えられる。Fig. 4-13は $[0\bar{1}1]$ 方向から投影した双晶の対応格子プロットである。図から、 $(0\bar{1}1)$ 面付近において最も近接している原子は点Aと点Bおよび点Aと点Cである。これらの2点間の距離はともに $a/\sqrt{5} = 0.408a$ であり、面心立方格子の最近接格子点距離 $0.707a$ の58%と小さい。このためこれら2点の組に反発力を生じ界面エネルギーを下げるために並進移動を起こす。

Fig. 4-14は $[0\bar{1}1]$ 方向から投影した $(0\bar{1}1)\Sigma = 3$ 非整合双晶境界の対称要素を示したものである。○は上の粒(M)，●は下の粒(T)で⊙は対応格子点(C)を示している。(a)は対応格子プロットである。これは紙面に平行と垂直に2つの鏡映面を持ち、矢印に方向に2回対称軸を持っており、層空間群は $Cmm'm'$ である。これもAとB、AとCの距離が $a/\sqrt{5} = 0.408a$ と小さいために上と同様にして並進移動を起こすと考えられる。(b)、(c)はそれぞれ●を $a/6[111]$ 、 $a/12[2\bar{1}1]$ 並進させたものである。このままの状態では○と●が近すぎて共存できないので、近すぎる●を取り除き中間の位置に○を置くと(d)、(e)のようになる。(d)、(e)ともに面内の並進であるために紙面に平行な鏡面对称は失われるが、紙面に垂直な鏡面と2回対称軸を持つ。これらはともに層空間群は $C1m'1$ である。しかし、(d)では⊙や⊙のような高さの異なる格子点を持ってしまい不安定である。したがって、 $(0\bar{1}1)$ 面では(

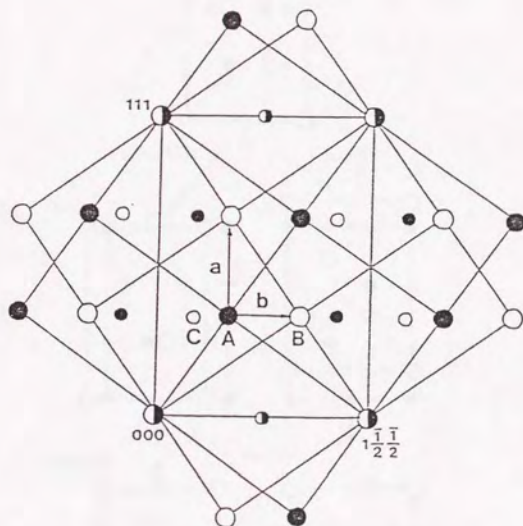


Fig.4-13 $[0\bar{1}1]$ 方向から投影した $(0\bar{1}1)$ 非整合双晶境界の対応格子プロット
(ダイクロマティックパターン)．○は上の粒，●は下の粒，◐は対応格子点
を示す．指数づけは上の粒に基づいている．
 $a: a/3[111]$ ， $b: a/6[2\bar{1}1]$

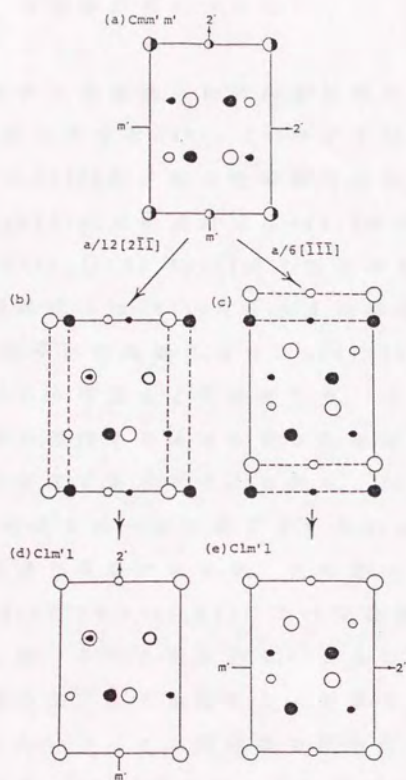


Fig.4-14 $[0\bar{1}1]$ 方向から投影した $(0\bar{1}1)\Sigma = 3$ 非整合双晶境界の対称要素.
○: マトリックス, ●: ツウィン, ⊙: 対応格子点

e) のような $a/6[111]$ の並進移動が多いものと思われる。

4. 4. 3. 並進成分 R について

今回観察された並進成分 R の共通な低指数の g に対する $g \cdot R$ の値をまとめると Table 4-6 のようになる。 $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ の並進成分は (111) 原子面と回転軸方向の $(0\bar{1}1)$ 原子面を連続に保ち、 $a/6[111]$ の並進成分は (111) 原子面を半原子面ずらす。他の $(0\bar{1}1)$, $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}01)$ 原子面は連続に保つ。また、 $a/4[0\bar{1}1]$ の並進成分は $(0\bar{1}1)$ 原子面を一原子面すっかりずらす。 (111) 原子面は連続に保つ。 $a/4[1\bar{1}0]$, $a/12[411]$ の並進成分についても同様のことが言える。以上のことから共通の低指数面を保存するような向きに並進移動した方がエネルギー的に安定であると考えられる。 $a/4[0\bar{1}1]$, $a/4[1\bar{1}0]$ の並進成分のように一原子面ずらすものは本質的に原子面を保存する並進と等価であるが、先に述べたようにこれらの並進は $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ や $a/6[111]$ に比べて距離が大きいためには多くは存在しないものと思われる。さらに、電子論的に考えてみても面心立方格子金属にとって最も重要な (111) 原子面を保存するということは長距離の秩序が重要であることを意味している。 $(0\bar{1}1)$ 面に関しては周りの原子からの束縛が強いために $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ の並進を起こすことができず、束縛の少ない $a/6[111]$ の方向に並進移動したものと思われる。

R	g	111	$0\bar{2}2$	$2\bar{2}0$	$\bar{2}02$
	$g \cdot R$				
$1/12[2\bar{1}\bar{1}]$		0	0	+1/2	-1/2
$1/6[111]$		+1/2	0	0	0
$1/4[0\bar{1}1]$		0	1	+1/2	+1/2
$1/4[1\bar{1}0]$		0	+1/2	1	-1/2
$1/12[411]$		+1/2	0	+1/2	-1/2

Table 4-6 低指数な共通の g と $g \cdot R$ の関係.

4. 5. 結 言

SUS316 オーステナイトステンレス鋼の非整合双晶境界を電子顕微鏡干渉縞法により解析した結果、非整合面の面方位と並進成分が求められ以下のことがわかった。

1) 粒界面は $(0\bar{1}1)$ 面と $(\bar{2}11)$ 面またはそれに近い面の2つのグループに分けられる。

2) $(\bar{2}11)$ 面に近い面は $(0\bar{1}1)$ 面に垂直な面を取ろうとする傾向がある。

3) $(\bar{2}11)$ 面またはそれに近い面は $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ の並進成分を持つことが多く、 (111) 面を保存しようとする傾向がある。

4) $(0\bar{1}1)$ 面は $\pm a/6[111]$ の並進成分を持つことが多い。

5) $[0\bar{1}1]$ 方向やその他の方向の並進成分は少ない。

6) 低指数面を保存するような方向に並進移動する。

7) 元の対称性を保存するような向きに並進移動を起こす。

参 考 文 献

(1) R.C.Pond and D.A.Smith : Can. Metall. Q.
13(1974), 39.

(2) R.C.Pond and V.Vitek : Proc. Roy. Soc. B
357(1977), 453.

(3) R.C.Pond : Proc. Roy. Soc. A 357(1977), 471.

(4) R.C.Pond and D.A.Smith : Acta Met. 27(1979), 235.

- (5) H. Ichinose, Y. Ishida N. Baba and K. Kanaya :
Phil. Mag. A 52(1985), 51.
- (6) M. Mori and Y. Ishida : Scripta Met. 11(1978), 12.
- (7) H. Ichinose and Y. Ishida : Phil. Mag. A
42(1981), 1253.
- (8) K. Miyazawa and Y. Ishida : Journal of Microscopy
142(1986), 163.
- (9) K. Miyazawa and Y. Ishida : Ultramicroscopy
22(1987), 231.
- (10) 宮沢, 程, 齊藤, 森, 石田 : 日本金属学会誌
48(1984), 455.
- (11) D. Vaughan : Phil. Mag. 22(1970)1003.
- (12) G. C. Hasson and C. Goux : Scripta Met.
5(1971), 889.
- (13) A. Otsuki and M. Mizuno : Proc. Sympo. on Grain
Boundary Structure and Related Phenomena Trans.
Japan Inst. Metals, Suppl. 27(1986), 89.
- (14) A. P. Sutton and R. W. Balluffi : Acta Met.
35(1986), 2177.
- (15) R. C. Pond and W. Bollmann : Phil. Trans.
Roy. Soc. A292(1979), 449.

5 . 共通な (111) 面の曲がり構造

5. 1. 緒 言

Pondら【1】がAlの $\Sigma = 3$ 非整合双晶境界における共通(111)面に並進成分を見いだして以来、この粒界構造には多くの議論がなされてきた。Pondら【2, 3, 4,】はAlについて、Crockerら【5】はCuについて、市野瀬ら【6】はAuについてそれぞれ答えを報告している。これらに共通することは、 $\Sigma = 3(211)$ 非整合双晶境界において面内の並進成分を持ち共通の(111)面をずらしてしまうことと、面に垂直な並進成分はほとんどないと結論していることである。これに対して4章の実験【7】では、 $(\bar{2}11)$ 面またはそれに近い面において $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ の並進成分を持ち共通の(111)面を保存するものが多かった。さらに森ら【8】は、TB法(tight-binding recursion method)による計算からオーステナイトステンレス鋼の $\Sigma = 3(112)$ 非整合双晶境界において面内だけの並進よりむしろ面内に $2/9\sqrt{3}d$ 、垂直方向に $0.18d$ (d は第一近接原子間距離)の並進成分を持つものが安定であることを結論した。この結果は(111)面がずれているという点で以前の研究と、面に垂直な成分を持つという点で本実験と一致している。

4章【7】で、共通回折条件下では $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = \Delta n * \text{sgn}(s)$ (\mathbf{g} : 回折波のベクトル, \mathbf{R} : 並進成分, Δn : 干渉縞のズレ, s : ブラッグ角からのズレを表す偏差パラメーター(逆格子点がEwald球の内側にあるときは $s > 0$ で、このとき $\text{sgn}(s) = +1$ 。外側にあるときには $s < 0$ で $\text{sgn}(s) =$

-1)) の式から粒界部での並進成分を厳密に決定できることを示した。その中で $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 0$ の場合には粒界で α フリンジが見えずに二つの粒が連続して見えると述べたが、宮沢は、A1の積層欠陥の α フリンジの計算像から $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$ の値が0に非常に近い場合において、等厚干渉縞のズレはほとんどわからなくても α フリンジは見えることを報告し、実際に、 $\mathbf{R} = [-0.027, 0.026, -0.027]$ という $(1\bar{1}1)$ 面の1%, つまり、0.003nm程度の微小変位の測定に成功しており【9】、この技法の有用性を支持する事象の一つとして注目されている。

これ以外にも、弱ビーム状態における点欠陥、積層欠陥、粒界のコントラストアシンメトリー（+ \mathbf{g} と - \mathbf{g} で像のコントラストが違う。）が報告されており【10~26】、逆格子の伸びや不純物効果などにより説明されているが、4章【7】Table 4-5のNo. 3, 4, 5, 6の例でFig. 5-1のように等厚干渉縞のズレが見られないのに、ブラッグ反射からのズレを表す偏差パラメータ s の符号により α フリンジが見えたり見えなかったりする現象が観察されたのは本質的にこれと同等ではない。これらはすべて $\mathbf{g} = \bar{1}\bar{1}\bar{1}$ の場合に観察されたものであり (111) 面に何らかの異常があることを示唆している。

弱ビーム干渉縞法は長距離構造に敏感であり、TB法等のシミュレーションは原子間隔レベルの短距離構造に敏感である。そこで本章では、粒界近傍でのより長範囲の構造を考慮にいたしたコラム近似【27】による計算像と弱ビーム電子顕微鏡鏡像とを比較することによって、 $\Sigma = 3$ 非整合双晶

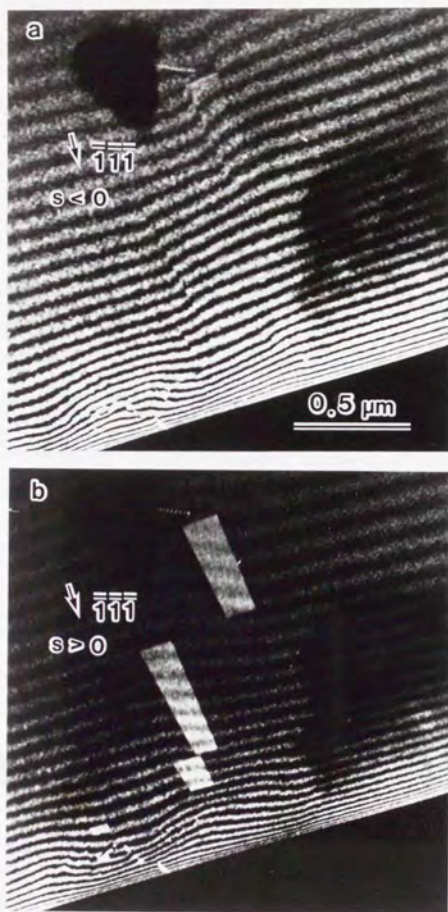


Fig. 5-1 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 回折波による弱ビーム暗視野像. (a)では等厚干渉縞のズレも α フリンジのコントラストも見られないが, (b)では等厚干渉縞のズレは見られないのに強い α フリンジのコントラストが見られる.

境界の比較的長距離の構造を検討した。

No.	g	n	R	$s > 0$	$s < 0$
3	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{3}11$	$a/12[2\bar{1}\bar{1}]$	\triangle	\times
4	111	$\bar{3}11$	$a/4[0\bar{1}1]$	\times	\bigcirc
5	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{3}22$	$a/12[2\bar{1}\bar{1}]$	\bigcirc	\times
6	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{5}22$	$a/12[2\bar{1}\bar{1}]$	\bigcirc	\times

Table 5-1 異常回折現象を示した観察例のまとめ。番号はTable 5と同じ。

\bigcirc : α フリンジのコントラストが強い。

\triangle : 弱い, \times : ない。

5. 2. 実 験

先に述べたブラッグ回折条件からのズレ s の符号による共通回折条件下での α フリンジ現・滅の例をまとめたものが Table 5-1 である。このような現象が見られる原因としてはまず第一に、 $s > 0$ のときには逆格子点がエバルト球の内側に入ってくるために多波の影響を受けてしまうことが考えられるが、 $s < 0$ のときにも同様に α フリンジが見えている。このことから多波の影響でこの現象を説明することはできない。これはつまり (111) 面の構造となんらかの関係があることを示唆している。そこで本研究では (111) 面の構造を Fig. 5-2 に示すように 3 通りの場合 (Case I, $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} \approx 0$ である場合, Case II, (111) 面が粒界をわたってなだらかに湾曲している場合, Case III, Case I, II の組合せで、粒界において $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} \neq 0$ であるが粒界から離れたところでは (111) 面が連続している。) を仮定して、それに基づいた二波近似によるシミュレーションを行い、電子顕微鏡弱ビーム干渉縞法における写真と比較した。計算に用いた結晶モデルは Fig. 5-3 に示す通りである。非整合双晶境界はくさび形試料に対して斜めに入り、共通の (111) 面は試料端に平行に入っている (Fig. 5-2 は Fig. 5-3 を真横から見たものに相当する。)。計算像は厚さ 100 nm から 150 nm の部分を示したものである。また、実験条件は東大工学部総合試験所設置の JEM-1250 超高圧電子顕微鏡に合わせてある。

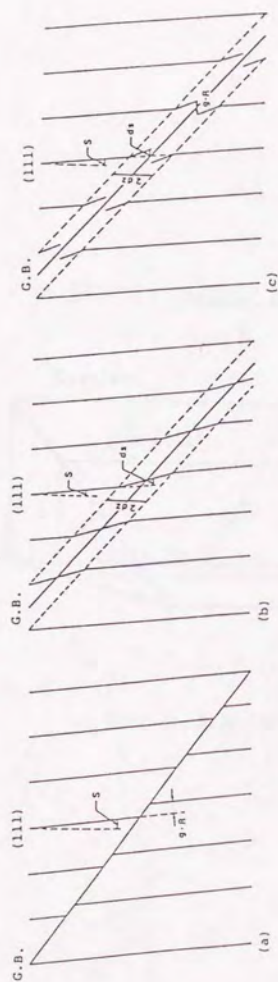


Fig. 5-2 (111)面の概略図. (a) : Case I. 非整合双晶境界部で微小な $[111]$ 方向の並進がある. (b) : Case II. 粒界をわたって (111) 面がなだらかに湾曲している. (c) : Case III. 非整合双晶境界部で $[111]$ 方向の変位を持つが, (111) 面がなだらかに湾曲することによって粒界からはなれたところでは (111) 面が連続している.

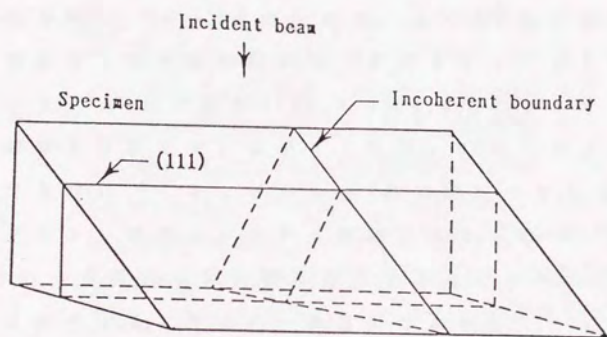


Fig. 5-3 計算に用いた結晶モデルの概略図.

5. 3. 結 果

5. 3. 1. $g \cdot R \approx 0$ である場合

Fig. 5-4は $g \cdot R$ の値が0に近い場合 (Case I.) の計算像である。写真の中央に粒界がある。上に向かって試料が薄くなっており、等厚干渉縞は横縞になって現れている。中央部の濃淡は α フリンジである。 $g \cdot R = 0.1$ では等厚干渉縞は粒界部で、 $s > 0$ では上側に、 $s < 0$ では下側にずれているのがはっきり読み取れる。また α フリンジも明瞭に現れている。 $g \cdot R$ の値が0.05, 0.02, 0.001と小さくなるにつれて等厚干渉縞のズレは小さくなり0.02以下ではほとんど確認できない。しかしながら $g \cdot R$ の値が小さくなるにつれて α フリンジのコントラストは弱くなるものの、 $g \cdot R = 0.01$ という非常に小さい値に対してさえ α フリンジを読み取ることができる。さらに一番重要な点として、 s の符号による α フリンジのコントラストの差は認められず、 $g \cdot R$ の値が非常に小さいという仮定では α フリンジの出・減を説明することはできない。

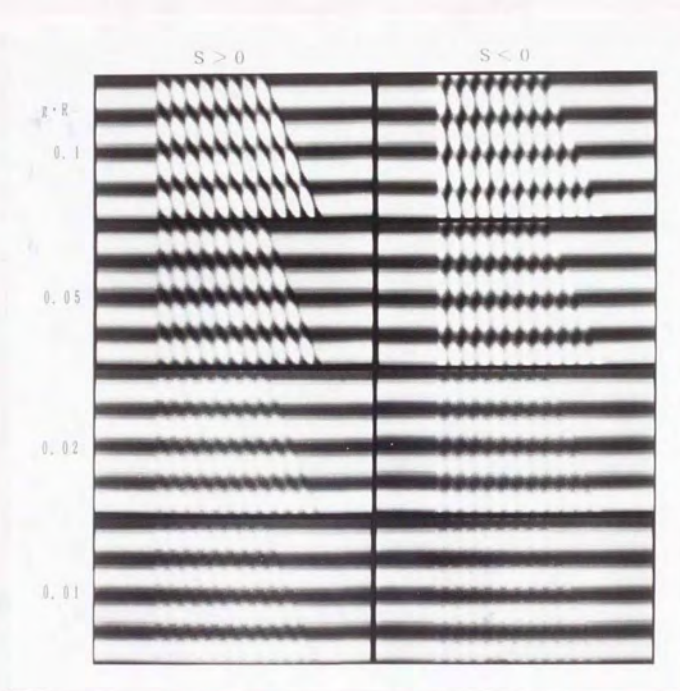


Fig.5-4 Case I. の計算像. 粒界は像の中心部にある.
 $|w(=s * \xi'_g)| = 3$, $\xi_g / \xi'_g = 0.1$, ξ'_g は吸収係数.

5. 3. 2. (111)面が粒界をわたってなだらかに湾曲している場合

Fig. 5-5は(111)面が粒界をわたってなだらかに湾曲して

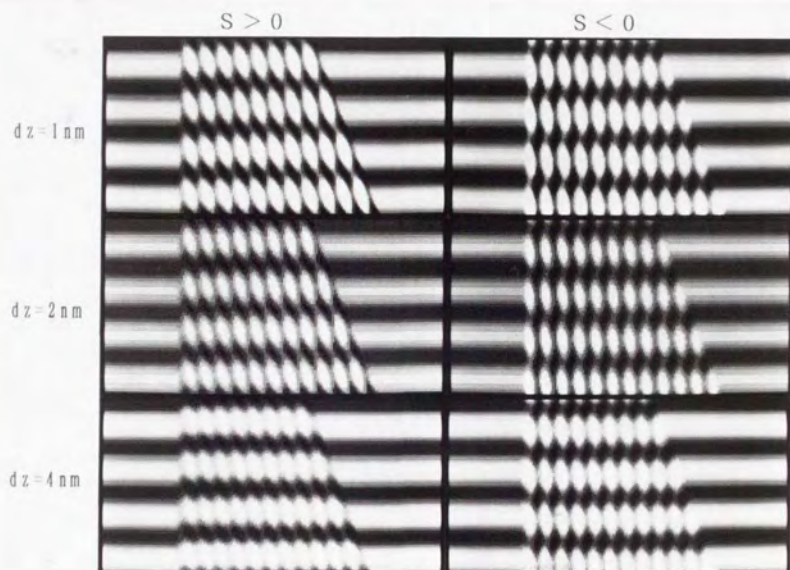


Fig. 5-5 Case II. の計算像. $|w (= s * \xi'_0)| = 3$,
 $\xi_0 / \xi'_0 = 0.1$, $2 * ds * dz = 0.1$.

いる場合 (Case II.) の計算像である。 ds は Fig. 5-2(b) に示すように局所的な (111) 面の傾きを表しており、 dz はその長さであるから $2 \cdot ds \cdot dz$ が $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$ に相当する (111) 面の変位を表す。 (111) 面の湾曲は 1 次関数で近似してある。 Fig. 5-5 は上から $dz = 1, 2, 4 \text{ nm}$ であり、 $2 \cdot ds \cdot dz = 0.1$ になっている。 $dz = 1 \text{ nm}$ では粒界部で等厚干渉縞が $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 0.1$ に相当する分だけずれており、局所的な面の傾きが大きいために α フリンジもはっきり見えている。また s の符号の違いによるコントラストの差も見受けられない。 $dz = 2, 4 \text{ nm}$ の場合には、局所的な面傾きがしだいに小さくなり α フリンジのコントラストは弱くなる。これらの例では $s > 0$ と $s < 0$ の場合を比較すると、 $s > 0$ の場合には $s < 0$ の場合に比べてやや α フリンジのコントラストが弱くなっていることがわかる。しかしながら等厚干渉縞のズレがはっきり認められ、この場合でも等厚干渉縞のズレがみられないのに s の符号により α フリンジが見えたり見えなかったりする現象はうまく説明することはできない。また (111) 面の湾曲を 2 次、3 次関数で近似した場合には粒界近傍での局所的な変位が大きくなり、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} \neq 0$ の場合と同じような振舞いを見せる。

5. 3. 3. 粒界部で $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} \neq 0$ であるが (111) 面が湾曲して粒界から離れたところでは (111) 面が連続している場合

Fig. 5-6, 5-7, 5-8 は Fig. 5-2(c) に示すように粒界部で $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} \neq 0$ であるが (111) 面が湾曲して粒界からはなれたところでは (111) 面が連続している場合 (Case III.) の計算像である。Fig. 5-6 は $dz = 1\text{nm}$ の場合で、上から $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = -0.1, -0.2, -0.3, -0.5$ にとってあり、左側が $s > 0$ 、右側が $s < 0$ である。この場合、粒界部での等厚干渉縞のズレは見られず、しかも α フリンジのコントラストは $s > 0$ で弱く、 $s < 0$ で強く現れている。しかしコントラストの差はそれほど大きくない。Fig. 5-7 は $dz = 2\text{nm}$ にとった例である。条件は左から $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = -0.1, -0.2, -0.3$ 、上から $w (= s \cdot \xi_0) = 3, 2, -2, -3$ である (ξ_0 : 消衰距離)。図から w の変化とともに α フリンジが見えたり見えなかったりする様子がよくわかる。特に、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = -0.2, -0.3$ の例では Fig. 5-1 に示したように、等厚干渉縞のズレは見られないのに s の符号により α フリンジが見なかったり強く現れたりする現象を非常に忠実に表現できている。Fig. 5-8 は $dz = 4\text{nm}$ にとった例である。 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$ の値は上から $-0.1, -0.2, -0.3$ で、左側が $s > 0$ 、右側が $s < 0$ である。この場合は等厚干渉縞のズレは見られないものの、 s の符号によらず α フリンジが現れており、上の現象をうまく表現できていない。以上のことより、 $dz = 2\text{nm}$ 、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = -0.2, -0.3$ の場合には α フリンジの出・減を適切に表現できることがわかった。

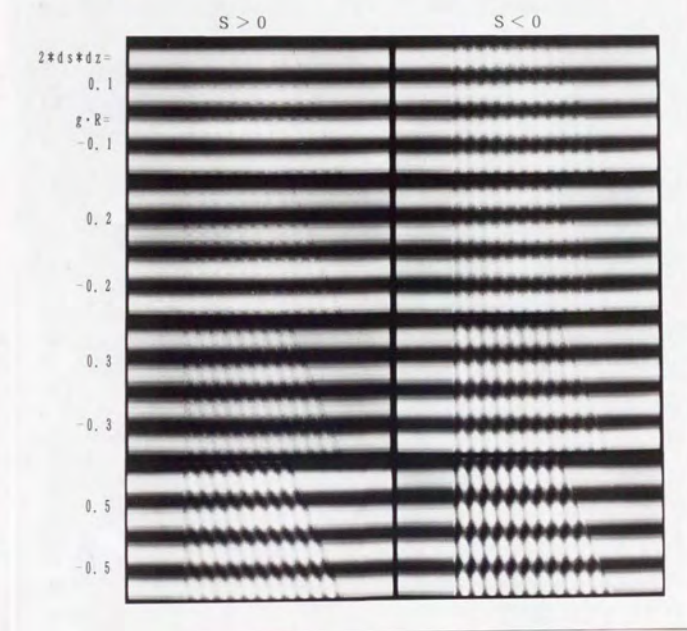


Fig. 5-6 Case III. の計算像. $|w (= s * \xi'_g)| = 3$,
 $\xi_g / \xi'_g = 0.1$, $dz = 1\text{nm}$.

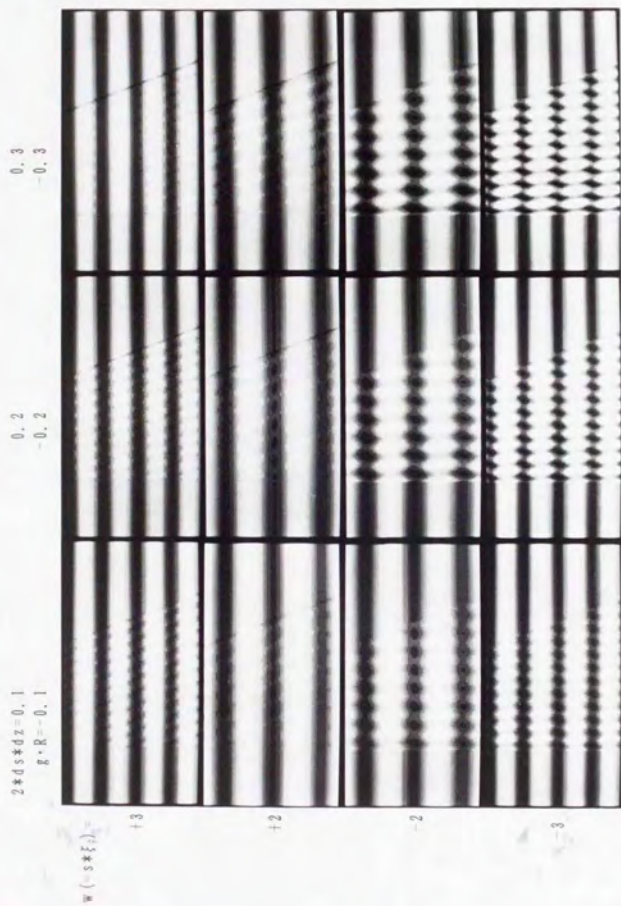


Fig. 5-7 Case III. の計算像. $|w (= s * \xi' \cdot \sigma)| = 3$, $\xi' / \xi' \cdot \sigma = 0.1$, $d z = 2 \text{ nm}$. w の変化に依存して α フリンジのコントラストも変化していることがわかる.

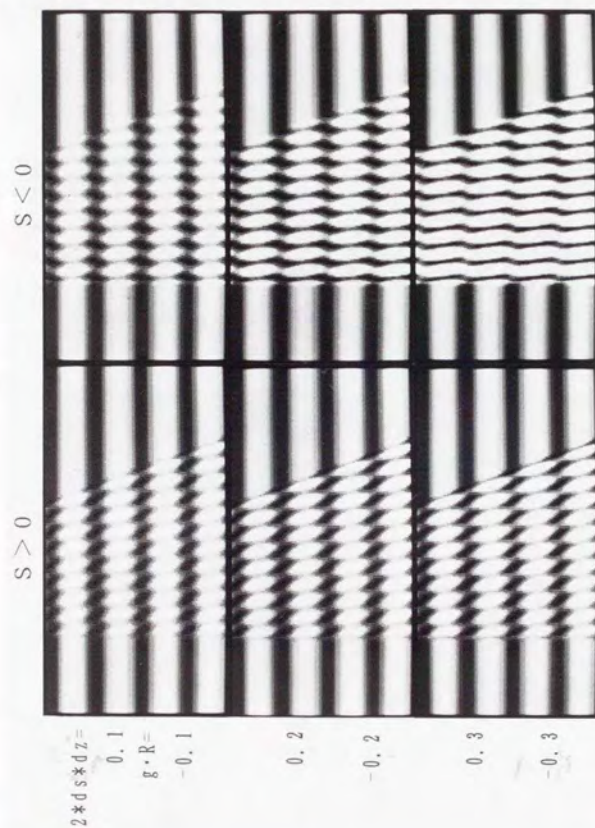


Fig. 5-8 Case III. の計算像. $|w(=s \cdot \xi^* \cdot a)| = 3$,
 $\xi_o/\xi^*_o = 0.1$, $dz = 4nm$.

5. 4. 考 察

シミュレーションの結果をすべてまとめると Table 5-2 のようになる。

Case I. の場合は $g \cdot R < 0.05$ という微小変位に対してさえ電子線の位相のズレを反映した α フリンジが現れており、上で述べた現象を説明することができなかった。さらにこのことから電子顕微鏡弱ビーム干渉縞法は格子定数のわずかな数%の変位でも検出することが可能であることが証明された。

Case II. では $dz = 1.2 \text{ nm}$ で $2 \cdot ds \cdot dz = 0.1, 0.2$ の場合には α フリンジの強度が s の符号により変化するが、 $g \cdot R$ に相当する $2 \cdot dz \cdot ds$ の変位のために等厚干渉縞のズレを生じ、この場合も先の現象をうまく表すことができなかった。その他の条件では、 s の符号によらず α フリンジが現れてしまった。このことから粒界をわたって (111) 面がなだらかに変位していてもトータルな面のズレを反映した像が得られることがわかった。つまりどのような形にしろ面がずれていれば等厚干渉縞はそれに相当した分だけズレを生じ、したがって、その並進成分を知ることが可能である。また、 $2 \cdot dz \cdot ds$ が大きい場合や、 $dz = 4 \text{ nm}$ 場合にすべて α フリンジが強く現れたことから、トータルな変位量が大きい場合や、その幅が広いときには試料中に異物質があると感じ、それを反映した像が得られることがわかる。

Case III. では、 $dz = 2 \text{ nm}$ 、 $2 \cdot ds \cdot dz = 0.2 \sim 0.4$ 、 $g \cdot R = -0$

		$dz=0 \text{ nm}$	1	2	4
I	$g \cdot R=0.2$	×			
	$g \cdot R=0.1$	×			
	$g \cdot R=0.05$	×			
	$g \cdot R=0.02$	×			
	$g \cdot R=0.01$	×			
II	$2ds \cdot dz=0.1$		×	×	×
	$2ds \cdot dz=0.2$		×	×	×
	$2ds \cdot dz=0.3$		×	×	×
	$2ds \cdot dz=0.5$		×	×	×
III	$2ds \cdot dz=0.1 \quad g \cdot R=-0.1$		△	△	×
	$2ds \cdot dz=0.2 \quad g \cdot R=-0.2$		△	○	×
	$2ds \cdot dz=0.3 \quad g \cdot R=-0.3$		×	○	×
	$2ds \cdot dz=0.4 \quad g \cdot R=-0.4$		×	○	×
	$2ds \cdot dz=0.5 \quad g \cdot R=-0.5$		×	△	×

Table 5-2 像計算の結果のまとめ.

○: 観察例と良く一致する. △: あまり一致しない.

×: 一致しない.

.2~0.4の場合に実験結果を非常によく反映した像が得られた。これはFig.5-2(c)に示すように、ブラッグ反射位置からの(111)面全体の傾き s と局所的な傾き ds の符号は同じ時には局所的に傾いた部分では $w (= s * \epsilon_0)$ が全体よりも大きくなっているために、そこで反射される電子線の強度は非常に弱く像全体を左右することができず α フリンジが見えないのに対し、 s と ds が異符号であるときには、局所的に傾いた部分の w の値が全体のそれよりも小さくなりそこで散乱された電子線の強度が強くなりそれを反映した α フリンジが生じるためである。また、 $2 * ds * dz$ でずれたぶんとそれと同じ大きさで異符号の $g \cdot R$ でとりもどし、長距離で見ると(111)面が連続しているので等厚干渉縞のズレはなくなる。その他の条件で s の符号によらず α フリンジが見られるのはCASE II.で述べた理由と同じである。

入り型積層欠陥のコントラストアシンメトリーは、入り型積層欠陥が2枚のぬけ型積層欠陥重ね合わせであるという幾何学的モデルにより、運動力学的に伸びた逆格子とEwald球の交わり方の s の符号による違いとして説明されたが【15】、ある回折波でコントラストアシンメトリーが起こり、ある回折波では起こらないことや入り型積層欠陥のコントラストアシンメトリーを説明するには不十分であるし、アシンメトリーを示すためには積層欠陥の法線方向と入射ビーム方向との差が、運動力学そのものが成り立たないほど大きな角度でなければならないなど、この理論は問題点が多い。

運動力学的アプローチを試みたものや【19, 21, 22】、欠陥近傍に集まった不純物の効果により入り型積層欠陥のアシメトリーを

説明したもの【25, 26】もあるが、これらの理論による強度差はFig. 5-1を説明しているほど大きくないし、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 0$ になる場合は何も説明されていない。したがって、ここで取り上げたようにある面の曲がり構造を考えた方が物理的に素直である。

5. 5. 結 言

電子顕微鏡弱ビーム干渉縞法による観察における(111)回折波の異常現象を、(111)面の構造をさまざまに仮定した二波近似によるシミュレーションから、 $dz = 2\text{nm}$, $2 \cdot ds \cdot dz = 0.2 \sim 0.4$, $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = -0.2 \sim -0.4$ という条件での計算像が実験結果をうまく説明できることがわかった。ここで得られた結果は、大ざっぱな近似であるために細かい数値を決定できない曖昧さは残るものの、粒界近傍での[111]方向のズレがあるという点でPond【2, 3, 4】、Crocker【5】、森ら【6】の結果とよく一致しており、長距離では(111)面を保存しているという点では弱ビーム干渉縞法での観察結果と一致している。本実験で結論づけられた非整合双晶境界の構造は、粒界近傍での原子配列は(111)面が湾曲した構造となるが、長距離には面心立方金属にとって重要な(111)面を保存

しているという新しいモデルを支持した。

参考文献

- (1) R. C. Pond and D. A. Smith : Can. Metall. Q.
13(1974), 39.
- (2) R. C. Pond and V. Vitek : Proc. Roy. Soc. B
357(1977), 453.
- (3) R. C. Pond : Proc. Roy. Soc. A 357(1977), 471.
- (4) R. C. Pond and D. A. Smith : Acta Met. 27(1979), 235.
- (5) A. G. Crocker and B. A. Faridi : Acta Met.
28(1980), 549.
- (6) H. Ichinose, Y. Ishida, N. Baba and K. Kanaya :
Phil. Mag. A 52(1985), 51.
- (7) 田中, 森, 石田 : 日本金属学会誌 54(1990)1041
- (8) M. Mori, K. Masuda-Jindo, K. Tanaka and Y. Ishida
: Proc., International Congress on Intergranular
and Interphase Boundaries in Materials, Paris,
Les Editions de Physique, (1989), C1-275.
- (9) K. Miyazawa and Y. Ishida : Ultramicroscopy
22(1987), 231.
- (11) L. J. Chen and G. Thomas : Phys. Stat. Sol. (a)
25(1974)193
- (12) C. A. Ferreira Lima and A. Howie : Phil. Mag.

- 34(1976)1057
- (13) P. H. Pumphrey, T. F. Malis and H. Gleiter :
Phil. Mag. 34(1976)227
- (14) C. B. Carter and H. Foll : Scripta Met.
12(1978)113 5
- (15) H. Foll, C. B. Carter and M. Wilkens :
Phys. Stat. Sol. (a) 58(1980)393
- (16) I. G. Salisbury : Phys. Stat. Sol. (a) 66(1981)K63
- (17) K. Z. Botros, R. Perez and S. S. Sheinin :
Phys. Stat. Sol. (a) 68(1981)351
- (18) M. Wilkens, H. Foll and C. B. Carter :
Phys. Stat. Sol. (a) 73(1982)K15
- (19) P. G. Self, M. P. Shaw and W. M. Stobbs :
Phys. Stat. Sol. (a) 73(1982)37
- (20) I. G. Salisbury : Phys. Stat. Sol. (a) 74(1982)353
- (21) D. J. H. Cockayne, P. Pirouz, Z. Liu, G. R. Anstis
and P. Karntaler : Phys. Stat. Sol. (a)
82(1984)425
- (22) A. R. Wilson and D. J. H. Cockayne : Phil. Mag.
51(1985)341
- (23) D. J. H. Cockayne, Z. Liu and G. R. Anstis :
Proc. X I th Int. Cong. on Electron Microscopy,
Kyoto, 1986, p.1195
- (24) A. Howie and J. L. Hutchison : J. Microscopy
142(1986)131

- (25) G.R. Anstis : Proc. X II th Int. Cong. for
Electron Microscopy. Seattle, 1990, Vol.1, p.586
- (26) G.R. Anstis and A.L. Thompson : Computer
Simulation of Electron Microscope Diffraction
and Images. The Minerals, Metals & Materials
Society. 1989, p.221
- (27) P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson,
D.W. Pashley and D.W. Whelan : Electron
Microscopy of Thin Crystals. Butterworths.
London, 1965

6. 非整合双晶境界の界面 エネルギー

6. 1. 緒 言

近年、金属および合金の粒界、双晶境界、積層欠陥の構造について非常に多くの理論的研究がなされている【1~3】。特に、剛体並進がf.c.c.金属中の(112)非整合双晶境界における格子緩和に対しておもに寄与していることがわかった【4】。例えばPondら【5】はAlについて、Crockerら【6】はCuについて{211}非整合双晶境界についてFig. 6-1のようなモデルを提出した。しかし、これらの研究は経験的2体間ポテンシャルを使って全エネルギーを計算しており、長周期の電子的相互作用を考慮に入れていない。それに対して、最近Wolfら【7】はEAM (Embedded Atom Method) 【8】を用いてCu様々な面の $\Sigma = 3$ 粒界の界面エネルギーと構造について報告している。そこでは、Table 6-1に示すような粒界に対して界面エネルギーはFig. 6-2のようになり、構造はFig. 6-3のようになっている。Fig. 6-2から、界面エネルギーは $(\bar{2}11)$ 面から約 8° 離れたところにカスプを持つこと、Fig. 6-3から、共通の(111)面がなだらかに湾曲していることがわかる。(例えば、Fig. 6-3の14の例では(111)面が1.5原子面ずれている。)このような結果は、4,5章での結果と並進成分の大きさは異なるが、非整合双晶境界では $(\bar{2}11)$ 面近傍の面を持つものが多かったことと、共通な(111)面がなだらかに湾曲しているという点が一致している。Fig. 6-3のような曲がり構造は長距離の原子間相互作用を考慮に入れた結果であり、実際の原子配列を予測する上で、多重原子相互

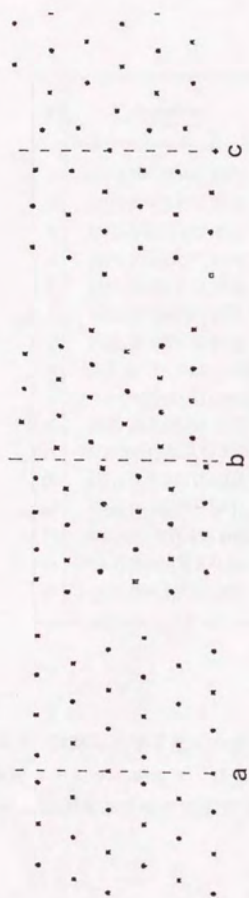


Fig. 6-1 提出された原子配列. (a)Coincidence, (b)Pond et al.,
(c)Crocker et al.

#	orientation	Φ [deg]	$\gamma_s(\Phi) \left[\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} \right]$	$\gamma_s \left[\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} \right]$
1	(111) [01 $\bar{1}$] ($\bar{1}$ 11) [01 $\bar{1}$]	0.00	≈ 9	1182 1182
2	(477) [01 $\bar{1}$] (855) [01 $\bar{1}$]	13.3	186	1328 1328
3	(122) [01 $\bar{1}$] (744) [01 $\bar{1}$]	15.8	215	1348 1348
4	(255) [01 $\bar{1}$] (211) [01 $\bar{1}$]	19.5	258	1371 1373
5	(144) [01 $\bar{1}$] (522) [01 $\bar{1}$]	25.2	318	1402 1398
6	(177) [01 $\bar{1}$] (311) [01 $\bar{1}$]	29.5	358	1413 1412
7	(011) [01 $\bar{1}$] (411) [01 $\bar{1}$]	35.26	410	1416 1406
8	($\bar{1}$ 88) [01 $\bar{1}$] ($\bar{1}$ 1.2.2) [01 $\bar{1}$]	40.32	454	1412 1386
9	($\bar{2}$ 77) [01 $\bar{1}$] ($\bar{1}$ 0.1.1) [01 $\bar{1}$]	46.69	494	1397 1355
10	($\bar{1}$ 22) [01 $\bar{1}$] ($\bar{1}$ 00) [01 $\bar{1}$]	54.74	558	1348 1288
11	($\bar{5}$ 77) [01 $\bar{1}$] ($\bar{1}$ 1.1.1) [01 $\bar{1}$]	62.06	598	1283 1347
12	($\bar{1}$ 11) [01 $\bar{1}$] (3 $\bar{1}$ 1) [01 $\bar{1}$]	70.53	606	1182 1394
13	($\bar{5}$ 44) [01 $\bar{1}$] (7 $\bar{2}$ 2) [01 $\bar{1}$]	76.74	563	1259 1406
14	(322) [01 $\bar{1}$] ($\bar{1}$ 1.4.4) [01 $\bar{1}$]	81.95	491	1258 1344
15	($\bar{1}$ 1.7.7) [01 $\bar{1}$] ($\bar{1}$ 3.5.5) [01 $\bar{1}$]	83.28	519	1315 1393
16	($\bar{2}$ 11) [01 $\bar{1}$] (2 $\bar{1}$ 1) [01 $\bar{1}$]	90.00	627	1370 1370

Table 6-1 計算した原子配列の表. Φ は面の傾き, γ_s は粒界エネルギー, γ_s は表面エネルギーを表す. 表面エネルギーの左列は2番目のコラムの左の粒に対応し, 右列は右の粒に対応する.

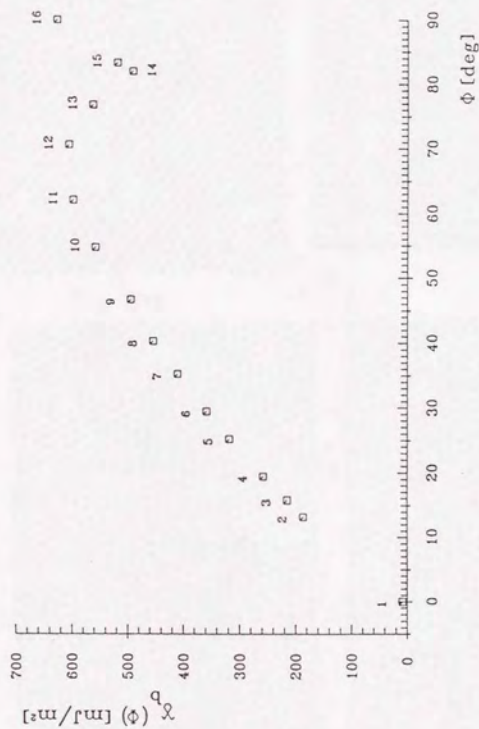
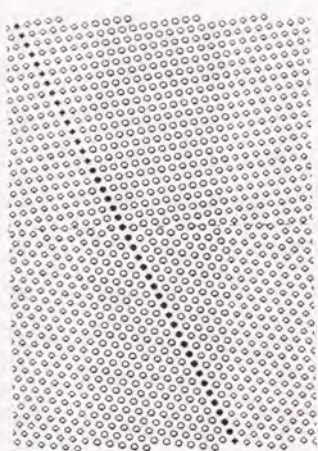
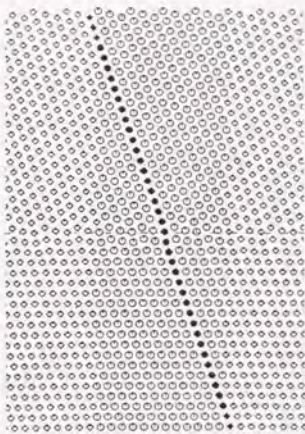


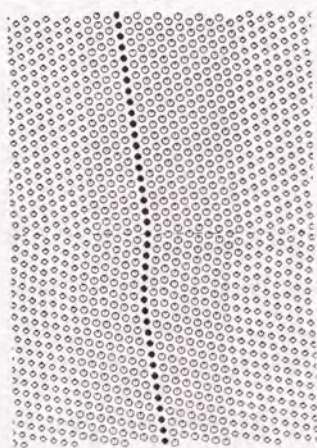
Fig. 6-2 Cu Σ =3粒界の界面エネルギー。それぞれの番号はTable 6-1と同じ。



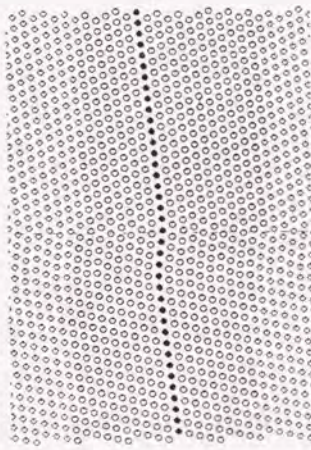
11



12



14



15

Fig. 6-3 $\text{Cu}\Sigma=3$ の緩和構造の $[011]$ 投影図. 計算されたセルの左右の4角形は, 周期的繰返し位置にある原子を表す.

関係や非常に大きな原子団（ ~ 2100 原子）の配列を十分考慮に入れて非整合双晶境界構造を研究することは非常に興味深い。

この章では、4.5章の結果をより詳細に検討するために、微視的な電子理論を使ってf.c.c.遷移金属のであるオーステナイトステンレス鋼の非整合双晶境界における原子配列研究することを目的とする。実際のオーステナイトステンレス鋼は多成分系であるが、ここでは単純化のため γ -Fe(f.c.c.)結晶の非整合双晶境界について計算を行った。この単純化のために理論計算と実験結果の厳密な比較を行うことはできないが、実際の多成分合金の双晶境界物性の一般的理解に役立つと思う。

6. 2. 計算原理

遷移金属や合金の凝集性は、タイトバインディング(TB)電子理論の範囲において準定量的に理解できること【9,10】はよく知られている。凝集エネルギー、表面張力、弾性定数の特徴的な放物線的依存性は、dバンドの充満性に関連しており、単純なTB理論によって再生される。遷移金属系のトータルエネルギー計算に対してTB電子理論を使うことの正当性は、第一原理密度関数理論に基づいて与えられている【11】。

非整合双晶境界近傍の原子配列を計算するために、TB線

り返し法【12,13】と直接的全エネルギー最小手順を使った。また、その系の全エネルギーはバンド構造エネルギー E_{band} と反発エネルギー E_{rep} によって与えられる【9,10,13】と考えた。系のバンド構造エネルギー E_{band} は、繰り返し法を使うことによって得られたそれぞれの原子サイトについての電子グリーン関数 G_{ii} から計算できる【12】。隣接原子サイト i と j の間の反発ポテンシャルエネルギーは、ボルン・マイヤー (Born-Mayer) ポテンシャル $C_0 \exp(-pR_{ij})$ を使った。係数 C_0 と p は平衡状態を満足し、弾性定数を再生するように決める。

下のように、バンド構造エネルギーの標準的形式を使った。

$$\Delta E_{band} = \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_F) [\rho_i(E) - \rho_a(E)] dE$$

($\rho_i(E)$: i サイトの局所状態密度 (LDOS), $\rho_a(E)$: 完全結晶の LDOS, E_F : フェルミエネルギー.)

i 原子サイトの LDOS は、次のように連分数展開したグリーン関数から計算できる。

$$\rho_i(E) = (1/\pi) \lim_{s \rightarrow 0} \text{Im } G_{ii}(E - is)$$

ここで、

$$G_{ii} = 1/[E - a_0 - b_1^2/(E - a_1 - \dots - b_n^2/(E - a_n - b_{n+1}^2/(E - \dots))]$$

ここでは, Haydockら【12】の通常のスカラー繰返し法を用いている. 繰返し係数は, ~ 2100 原子を含む原子団に対して15レベルまで計算した. 十分な数の繰返し係数を考慮に入れると, スカラー繰返し法は(正しい対称性を持った)マトリックス形式繰返し法【14】と同じ結果を与えることは知られている.

dバンド $dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\delta$ の2中心積分は, Harrisonの普遍的TB法を使うことによって決定できる【15】.

$$(dd\sigma, dd\pi, dd\delta) = (-16.2, 8.75, -1.62) \text{ eV}^3 r_d^2 / (md^5)$$

ここで d は最近接原子間距離, r_d は遷移金属原子の d 電子軌道の半径で, 鉄原子に対して 0.80 \AA にとってある. 2中心積分の空間依存性の指数は, カノニカル ASA-LMTO 理論に合わせて5にとってある【16】.

計算は, 一般によく知られた $(\bar{2}11)$ 非整合双晶面について行った. また, 界面構造モデルは5章と同様に, (A): $[2\bar{1}\bar{1}]$ 方向の並進成分だけを持つもの. (B): $[111]$ 方向の並進成分を持つもの. (C): (A), (B) の組合せで, 界面近傍では $[111]$ 方向の並進成分を持つが, 共通な (111) 面がなだらかに湾曲することによって並進分を取り戻し, 界面から離れた

ところでは(111)面が連続している. という3つの場合を考えた.

6. 3. 結果および考察

ここで行われた γ -Fe結晶の計算は, Table 6-2に示されたdバンドパラメーターを使っている. dバンドパラメーター $dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\delta$ はf.c.c.鉄に対して, 格子定数 $a_0 = 3.61 \text{ \AA}$ を使うことによって上述の式から決められる. この格子定数は, b.c.c.相(2.866 \AA)の格子定数から剛体球モデルを使って見積った. 高温(908~1403 $^{\circ}\text{C}$)での γ -Feの格子定数とASWバンド構造計算法【17】による格子定数の計算値3.44 \AA もTable 6-2にのせてある. 高温での格子定数の実験値と絶対零度での格子定数の計算値の間であるという理由から, 格子定数3.61 \AA を選択した. γ -Feの有効dバンド幅は次のように見積られている.

$$W_d = [(12/5)Z(dd\sigma^2 + 2dd\pi^2 + 2dd\delta^2)]^{1/2} = 4.0 \text{ eV}$$

ここではFig. 6-4に示すようにf.c.c.結晶($\bar{2}11$)面について3通りの場合を考えた. (A), (B), (C)の説明については前節で述べた通りである. (B), (C)の[111]方向の並進は $(2/9)\sqrt{3}d$ にとってある. (dは完全結晶の第一近接原子間距離)

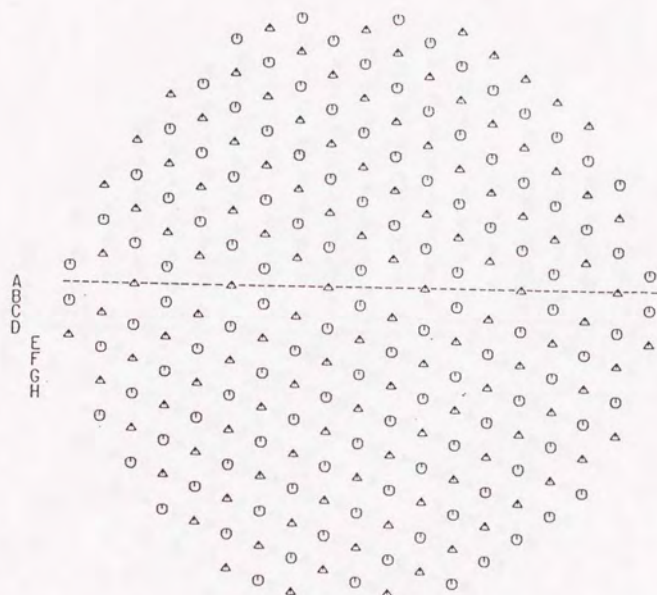
dd σ	dd π	dd δ	Q	a_0 (\AA)		
				(a)	(b)	(c)
-0.583	0.319	-0.058	5.0	3.611	3.656	3.44

Table 6-2 dバンドパラメーターとf. c. c. 鉄の格子定数 a_0 . (eV単位)

(a) b. c. c. 鉄の格子定数から剛体球モデルを使って計算したもの.

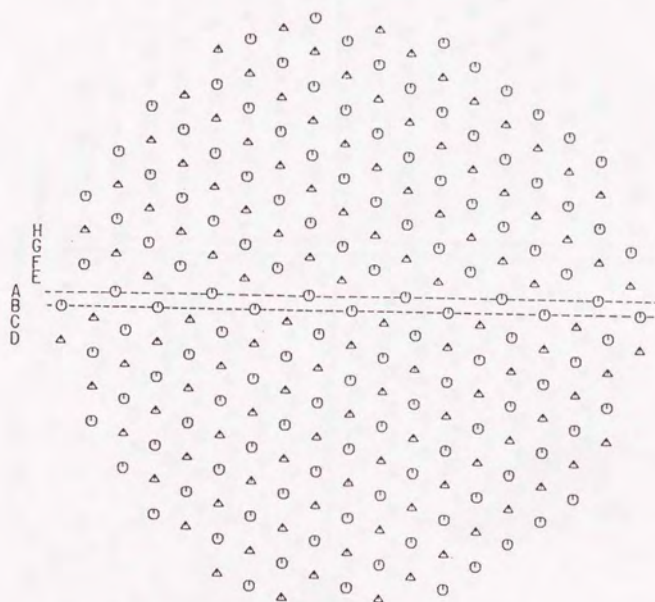
(b) γ -Feの実験的格子定数.

(c) ASWバンド構造計算による結果.



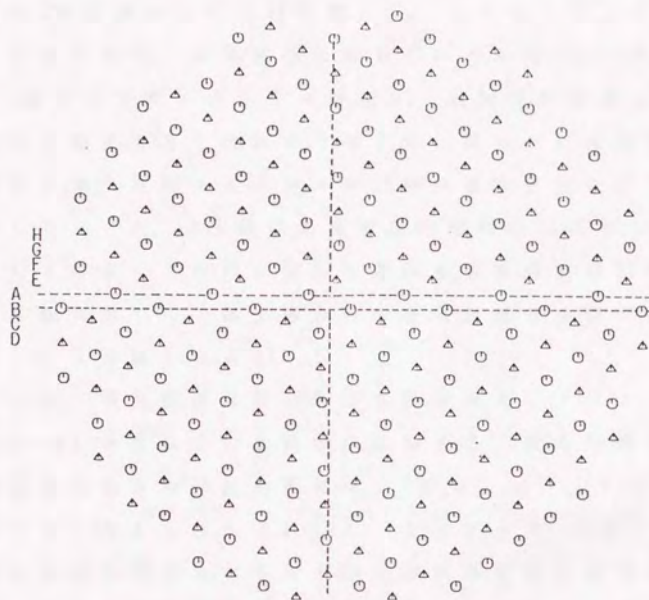
type A

Fig. 6-4 緩和後のタイプ (A), (B), (c) の原子配列.
(A) : $[2\bar{1}1]$ 方向の並進成分だけを持つもの.



type B

(B) : $[111]$ 方向の並進成分を持つもの。



type C
(Bending)

(C) : (A), (B)の組合せで、界面近傍では $[111]$ 方向の並進成分を持つが、共通な (111) 面がなだらかに湾曲することによって並進分を取り戻し、界面から離れたところでは (111) 面が連続している。

体積増加変位 \vec{e} と界面に平行な剛体並進 \vec{p} を許して界面の3原子層について格子緩和計算を行った (タイプ(C)では界面の1原子層の $|\vec{p}|$ は固定)。しかし $|\vec{p}|$ の値はほとんど変化せず、緩和構造に対してほとんど $(2/9)\sqrt{3}d$ である。1原子当りのエネルギー増加は、幾何学的界面のまわりの24原子層まで足し合わせて考えた。限られた範囲での緩和計算では、界面エネルギーの正確な値の見積には不十分かもしれないが、3種類の双晶構造の相対的安定性の予言には十分である。この点に関して遷移金属の表面緩和や再構成の計算において、最上層からの寄与が最も重要であること【18】を指摘しておく。

ここで、双晶構造計算において高次のモーメント (~ 30 moments) を含むことを簡単に議論する。稠密充填 f. c. c. 遷移金属の凝集的弾性的性質は、2次モーメントTB法の範囲内でうまく考えられる【9,10】。したがって、2次モーメント法は双晶境界における原子の全体的幾何学を決定することや、原子変位の物理的起源を理解することに役立つ。しかし、最低次である2次モーメント法が、特徴的な原子配列を持つ非整合双晶境界の計算に対する正確な結果を与えるかどうかは確かではない。そこで、双晶境界の詳細な原子配列をシミュレートするために、高次のモーメント、 ~ 15 繰返し係数 (~ 30 moments) を考慮に入れた。これは、高次のモーメントが結晶における長距離の電子的相互作用に関係しているという事実のためである。

タイプ(A), (B), (C)のエネルギー増加 ΔE_{tot} , 体積増加変位 $|\vec{e}|$, 歪んだ(強く圧縮されるか引き伸ばされた)ボンド長さはTable 6-3に示してある. Table 6-3からわかるように, タイプ(A), (B), (C)の全体積増加変位はそれぞれ(第一近接原子間距離 d の単位において) 0.34, 0.18, 0.166であり, 界面1原子当りのエネルギー増加は, 0.2560, 0.08776, 0.06239 eVである. このことから, タイプ(C)の $(\bar{2}11)$ 非整合双晶境界構造が γ -Fe結晶において最も安定であることがわかる. またこのとき, タイプ(A)の体積増加変位の大きさは実験結果 ($\sqrt{3}a_0/12 \approx 0.287d$) と良い一致を示しており, タイプ(C)の曲がり構造の幅は12原子層であって, 格子定数 3.61 \AA から計算した曲がり構造の幅の値は 17.690 \AA となり, 本章で結論した 20 \AA と非常によい一致を示している. 体積増加変位の値が $0.166d$ と小さくしたのは, 並進成分を $(2/9)\sqrt{3}d$ に固定したことに原因があり, 並進成分の大きさを返れば変化する可能性がある. 曲がり構造の幅が9原子層の場合にはエネルギー増加は 0.187 eV で, 11原子層の場合には 0.130 eV であったことから, 曲がり構造の幅がエネルギー低下のための重要な要因であることがわかる.

γ -Fe結晶中の双晶境界構造(A), (B), (C)の相対的安定性の物理的起源を理解するために, Table 6-3において, 3種類の非整合双晶境界の歪んだボンド長さとその密度を比べる. Table 6-3から, タイプ(A)双晶境界構造のボンド長さはタイプ(B), (C)の双晶境界構造よりも強く歪んでいること

	type A	type B	type C
ΔE_{rep}	-3.08099	-1.73038	-0.85850
ΔE_{band}	3.33770	1.81814	0.92089
ΔE_{tot}	0.2560	0.08776	0.06239
$ e $	0.34	0.18	0.166
Bond Length (C)	0.91735 (x1)	0.94745 (x2)	0.93523 (x1)
			0.94017 (x2)
(S)	1.10689 (x2)	1.15264 (x1)	1.13497 (x1)
	1.15037 (x4)	1.17918 (x1)	1.15036 (x1)

Table 6-3 1原子層1原子当りの全エネルギーの変化 (eV単位) .

長さの単位は第一近接原子間距離. c, s はそれぞれ圧縮と引き伸ばしを, かつこの中はその数を表す.

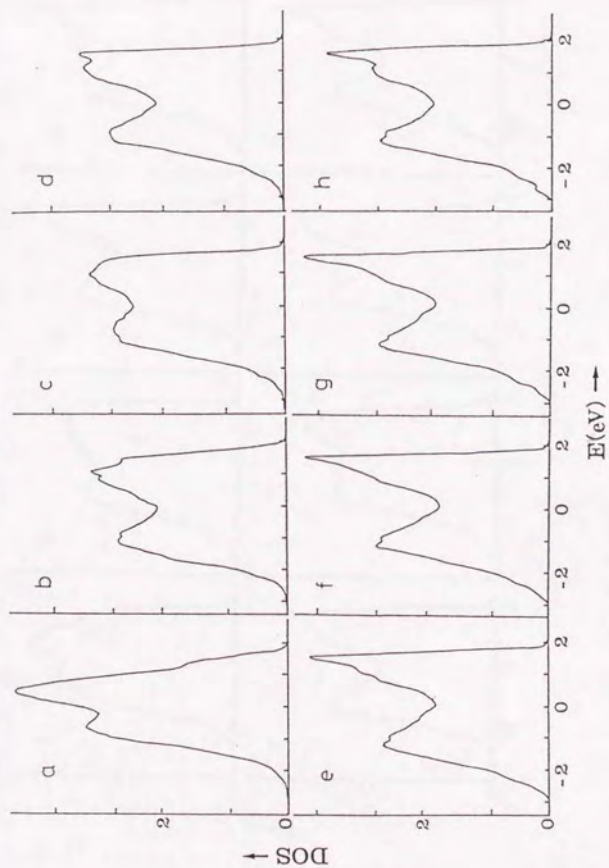


Fig. 6-5 非整合双晶境界近傍の局所dバンドDOS. (a)~(g)はFig. 6-4(a)のA~Gの原子サイトに対して計算されたもの、(h)は完全結晶に対して計算したもの.

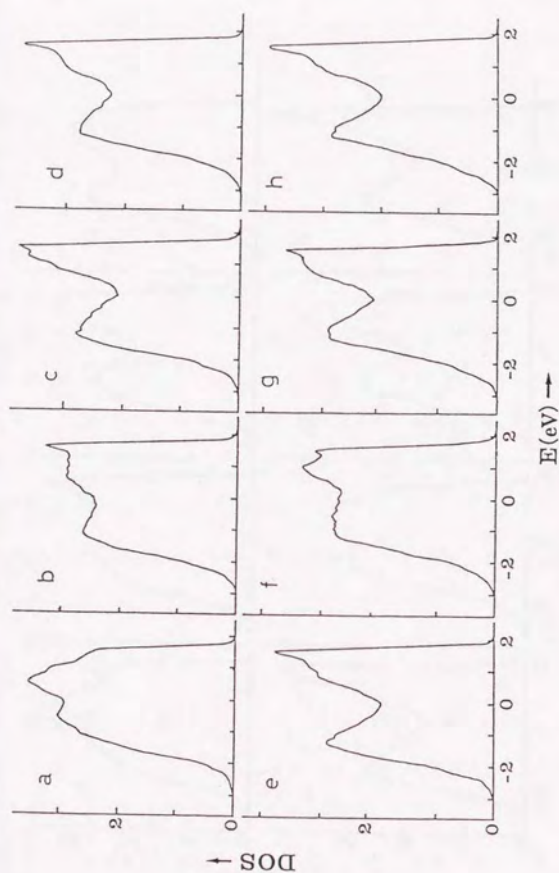


Fig. 6-6 非整合双晶境界近傍の局所dバンドDOS. (a)~(h)はFig. 6-4 (b)のA~Hの原子サイトに対して計算されたもの.

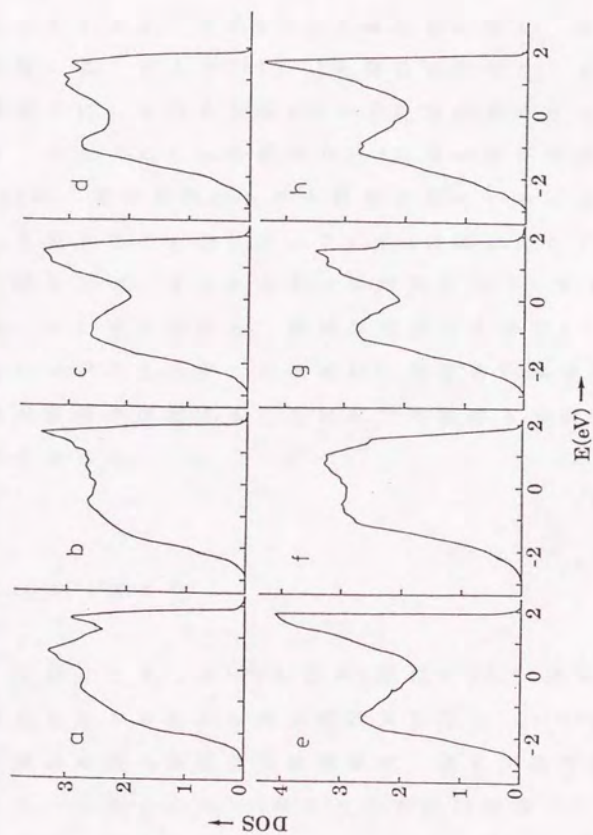


Fig. 6-7 非整合双晶境界近傍の局所dバンドDOS. (a)~(h)はFig. 6-4(c)のA~Hの原子サイトに対して計算されたもの.

がわかる。強く歪んだボンドの存在は、dバンドLDOS曲線において見ることができる。Fig. 6-5, 6-6, 6-7に、タイプ(A), (B), (C)のLDOS曲線をそれぞれ示す。一般に界面近傍の原子サイトでは、有効dバンド幅は狭くなり、非結合状態の数が増える。タイプ(B), (C)の構造に比べて、タイプ(A)双晶構造では、そのようなdバンドの歪が最も著しいことがわかる。また、これらの図から5, 6番目の原子層にある原子のLDOSは、完全結晶のものと非常に似ていることがわかる。

反発力そのものはタイプA, B, Cの順に小さくなっているに関わらず、全エネルギーは逆にタイプC, B, Aの順に小さくなっていることから、幾何学的界面近傍のdバンドの歪によるバンドエネルギーの増加が、非整合双晶境界構造の相対的安定性を決定することにおいて重要な役割を果たしていると言える。

6. 4. まとめ

結論として、 γ -Fe結晶の3種類の $(\bar{2}11)$ 非整合双晶境界に対して全エネルギー最小化計算を行い、 γ -Feにおいて曲がり構造を持つ非整合双晶境界が、最も安定であることを示した。このことは、5章までの実験的結論と一致している。さらに、歪んだボンドとdバンドの変化を研究することが双晶境界の安定性の理解に重要であり、そのために多重原子の相互作用を包含することが、安定な双晶境界構造を予言

することによって本質的であることを示した。

参考文献

- (1) R. C. Pond and W. Bollmann : Phil. Trans. Roy. Soc.
A292(1979)449
- (2) A. P. Sutton and V. Vitek : Phil. Trans. Roy. Soc.
A309(1983)1, 37, 55
- (3) A. P. Sutton and R. W. Balluffi : Acta Met.
35(1987)2177
- (4) R. C. Pond and V. Vitek : Proc. Roy. Soc. Lond.
B357(1977)453
- (5) R. C. Pond D. A. Smith and V. Vitek : Acta Met.
27(1979)235
- (6) A. G. Crocker and B. A. Faridi : Acta Met.
28(1980)549
- (7) U. Wolf, P. Gumbsch, H. Ichinose and
H. F. Fischmeister : Proc., International Congress
on Intergranular and Interphase Boundary in
Materials, Paris, Les Editions de Physique,
(1989), C1-275
- (8) M. S. Daw and M. I. Baskes : Phys. Rev.
B29(1984)6443
- (9) J. Friedel : The Physics of Metals, Ed. J. M. Ziman,

- Cambridge University Press, (1969), p. 340
- (10) F. Ducastelle : J. de Physique 31(1970)1055
- (11) J. Harris : Phys. Rev. B31(1985)1770
- (12) R. Haydock, V. Heine and M. J. Kelly : J. Phys.
C5(1972)2845; ibid., C8(1975)2591
- (13) J. M. Wills and W. A. Harrison : Phys. Rev.
B28(1984)4346
- D. G. Pettifor and R. Podloucky : J. Phys.
C19(1986)1389
- (14) J. Inoue and Y. Ohta : J. Phys. C20(1987)1947
- (15) W. A. Harrison : Electronic Structure and the
Properties of Solids, Freeman, San Francisco
(1980)
- (16) O. K. Andeson : Phys. Rev. B12(1975)3060
- (17) K. Masuda-Jindo and K. Terakura : Phys. Rev.
B39(1989)7509
- (18) I. Terakura, K. Terakura and N. Hamada : Surf. Sci.
111(1981)479
- K. Masuda-Jindo, N. Hamada and K. Terakura :
J. Phys. C17(1984)L271

7. 反応性イオンによる電顕 用薄膜試料の作製

7. 1. 結 言

電子顕微鏡観察技術がこの数年で大きな進歩を遂げ、電顕観察は材料開発のための欠かせない研究手段になっており、それにともない周辺技術の発展が急務となっている。

近年、材料の多様化にともなって電子顕微鏡用試料作製が難しくなってきた。例えば、電解研磨法【1】、化学研磨法【2,3】、へき開法【4】は広く使われてきた手法であるが、適応できる範囲に制限がある。金属に対しては万能であった電解研磨法も、半導体やセラミックスに対しては用いられないし、平面観察では成功した化学研磨法【5,6】やへき開法も断面観察には不適切だからである【7】。約10年前にアルゴンイオンを用いたイオン研磨法が開発されてから、電子顕微鏡観察が行える材料は飛躍的に増え、イオン研磨法は非常に広い範囲で用いられるようになった。しかしイオン研磨法にも大きな欠点がある。表面損傷層の問題【8,9】は避けられないものであり、化合物半導体超格子や異種材料接合体では研磨速度の違いが大きな障害となっている【10】。また、4章で示した電子顕微鏡弱ビーム干渉縞法や高分解能電顕観察を適応するためには、試料は薄くてかつ平滑に研磨されていることが絶対条件であるが、これらを満足するためにはまだまだ取り組むべき問題が多く、今や電子顕微鏡用試料作製法は電子顕微鏡観察における最も切実な課題となっている。

そこで本研究では、電子顕微鏡観察をより適切に材料開

発の手段として利用できるようにするために、より良い試料作製法を開発することを目的とした。

7. 2. 実験

CdTe等のような化合物半導体を電顕観察する場合、イオン研磨により薄膜化するが、加速された Ar^+ イオンによる試料の損傷（転位の発生、表面層のアモルファス化および表面の凹凸）、成分によるエッチング速度の差のために生じる研磨むらが著しく、通常の Ar^+ イオンによる研磨では電顕による組織観察は不可能である【11～22】。それに対する解決策としてイオン種を代えること、環境を変えることが考えられる。そこで今回は I^+ イオン、 Xe^+ イオン、 N^+ イオン、 Cl^+ イオン、冷却ステージ、レーザービームを使いダメージの少ない質の高い試料を作製することを試みた。

イオン研磨装置にかける前処理として、CdTe基板をへき開して適当な大きさに切断し、機械研磨により $50\mu\text{m}$ 程度の厚さにした後、単孔メッシュにのせた。（研磨布は軟質または中硬質のもの、研磨剤は $0.1\mu\text{m}$ のアルミナ懸濁液を用いた。また、メッシュはイオン研磨されにくいモリブデンメッシュを用いた。）研磨装置は、従来のアルゴン導入管に分岐点を作り各種ガスボンベと接続し、イオン種としてヨウ素、アルゴン、キセノン、窒素、塩素をバルブの開閉により自由に選べるようにした。ヨウ素は常温で固体である

が蒸気圧が高くイオン研磨に必要な量は加熱しなくても供給できるので、茶褐色のピン入れるだけで特に問題はない。また、ガス交換は導入管内を十分に真空に引いてから行った。ガス流量はニードルバルブで調節し、電流値を設定できる。入射角を大きくとると成分によるエッチング速度の違いが大きくなるので、研磨は入射角 15° 、電流値2.0mA、加速電圧を2.0~6.0eVで変化させ、常温、低温、レーザー照射の3種類の条件でそれぞれのイオンによる研磨状態を比較した。試料は(001), (101), (111)の3つの方向を持つものを用いた。

7. 3 結 果

7. 3. 1. イオン種による効果

Fig. 7-1(a)~(d)は Ar^+ イオンで研磨したものである。加速電圧は(a)から順に6, 4, 3, 2keVである。(a)では転位ループのようなコントラストが見られる。Fig. 7-2は、(001)試料を Ar^+ イオン、6keVで研磨したものである。この写真からこの欠陥は $\langle 220 \rangle$ 方向に伸びていることがわかる。またFig. 7-3(b), (c)に示す弱ビーム電顕像では積層欠陥にともなう α フリンジが見られ、これらの欠陥は積層欠陥をともなった転位ループであることがわかる。Fig. 7-1(a)~(d)から、全体として加速電圧が高いものよりも加速電圧が低いものの

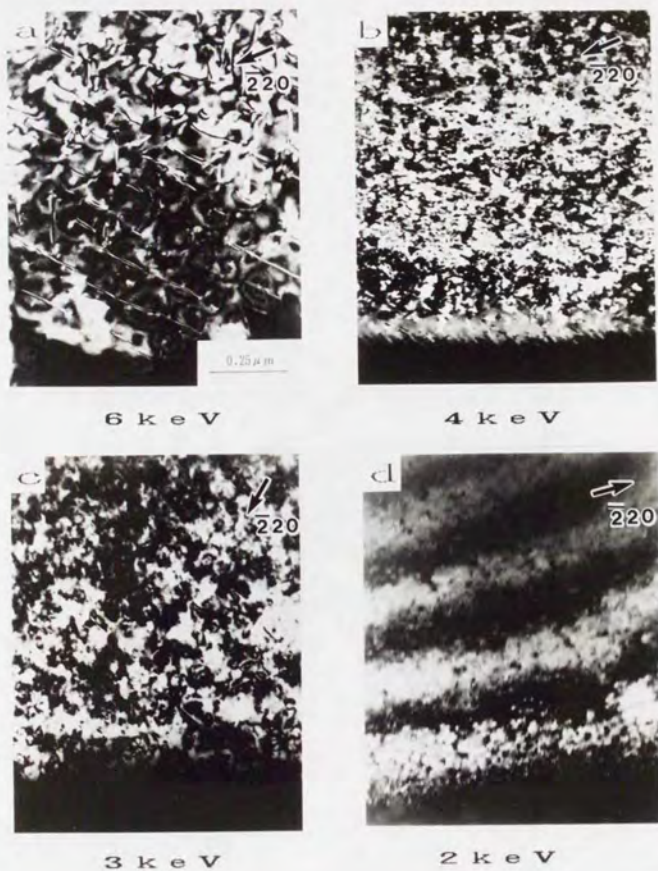
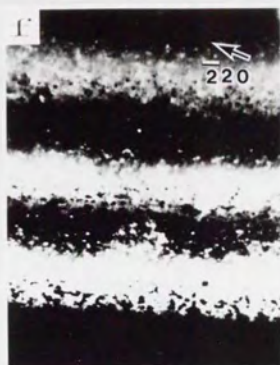


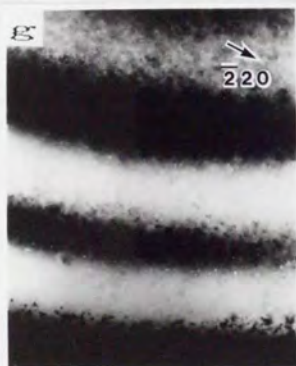
Fig. 7-1 CdTe(111)研磨試料の暗視野像.
(a)~(d)Ar⁺イオン, (e)~(h)I⁺イオン.



6 keV



4 keV



3 keV



2 keV



Fig. 7-2 CdTe(001)・Ar⁺イオン・6keV研磨試料の暗視野像.

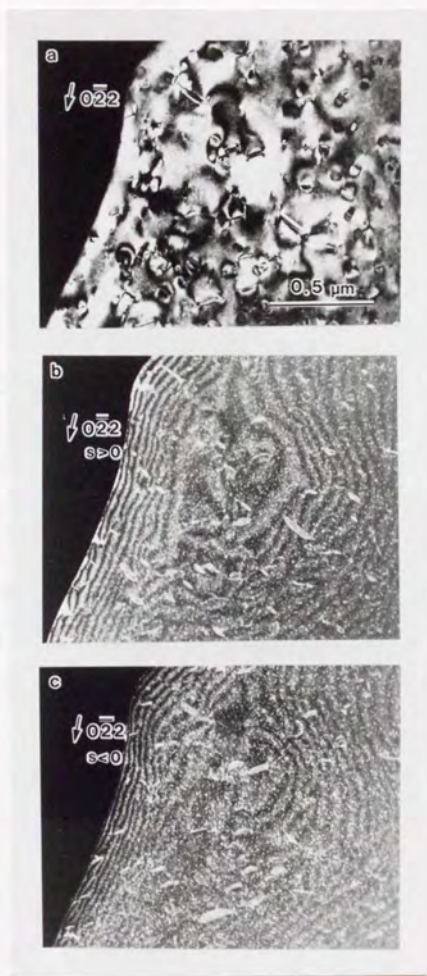


Fig. 7-3 CdTe(111)・Ar⁺イオン・6keV研磨試料の暗視野像(a)と弱ビーム暗視野像(b), (c).

方が欠陥の少ない研磨がなされているが、加速電圧を2keVまで下げてもかなりの損傷を受けている。このことから、 Ar^+ イオンで研磨したものはイオン研磨による損傷が試料全面に広がり組織観察が不可能であることがわかる。Fig.7-1(e)~(h)は I^+ イオンで研磨したものである。加速電圧6keVで研磨したものでもFig.7-1(a)に見られるような転位ループの発生は認められず、 Ar^+ イオンに比べてはるかにきれいに研磨されていることがわかる。写真に見られる白黒の横縞は等厚干渉縞であり試料の厚さに関連したコントラストである。例えば、(f)において白縞中の黒いコントラストと黒縞中の白いコントラストはその部分で厚さが変わっていることを意味しており、表面の凹凸や試料内部のボイドの存在を示唆している。このコントラストは(e),(f),(g),(h)と加速電圧が下がるにしたがって薄く小さくなっており、 I^+ イオン研磨においては加速電圧が十分に低ければ(2~3keV)、損傷が少なく非常に平滑に研磨されることがわかった。例えば、Fig.7-4は I^+ イオン、2keVで研磨したものの暗視野像(a)と弱ビーム暗視野像(b)である。(b)では幅の狭い均一な等厚干渉縞が得られており、この程度の干渉縞が得られれば弱ビーム干渉縞法による解析も可能になる。Fig.7-5は Xe^+ で研磨したものである。 Ar^+ に比べ試料内部への損傷はかなり軽減されているが、表面の凹凸は I^+ イオン程良くないことがわかる。Fig.7-6は N^+ イオンで研磨したものである。加速電圧6keVでは損傷を受けるが、3keVではかなり損傷が軽減されている。写真から Ar^+ 、 Xe^+ イオンよりもはる

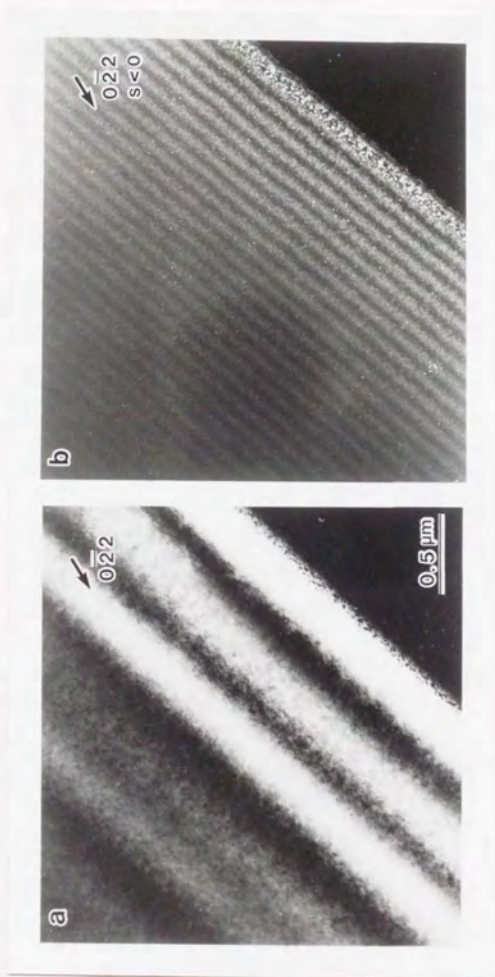


Fig. 7-4 CdTe(111)·I⁺イオン・2keV研磨試料の暗視野像(a)と
弱ビーム暗視野像(b).

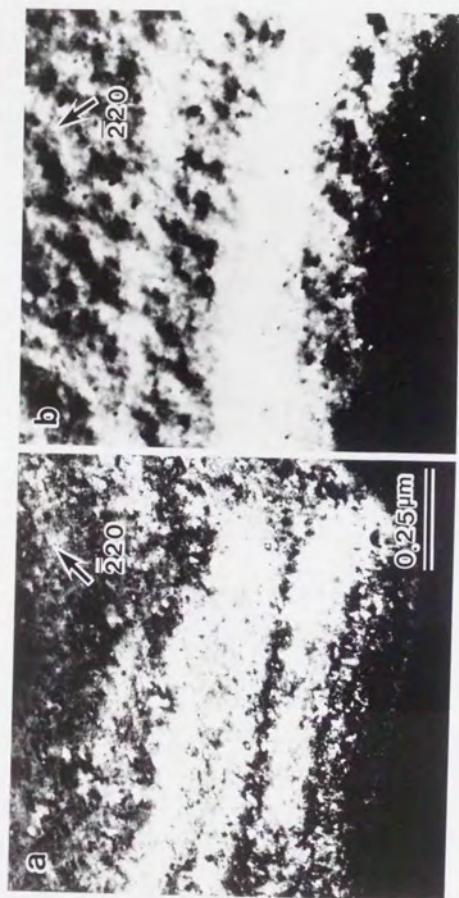


Fig. 7-5 CdTe(111)·Xe⁺ イオン研磨試料の暗視野像。
(a) 6 keV, (b) 3 keV.

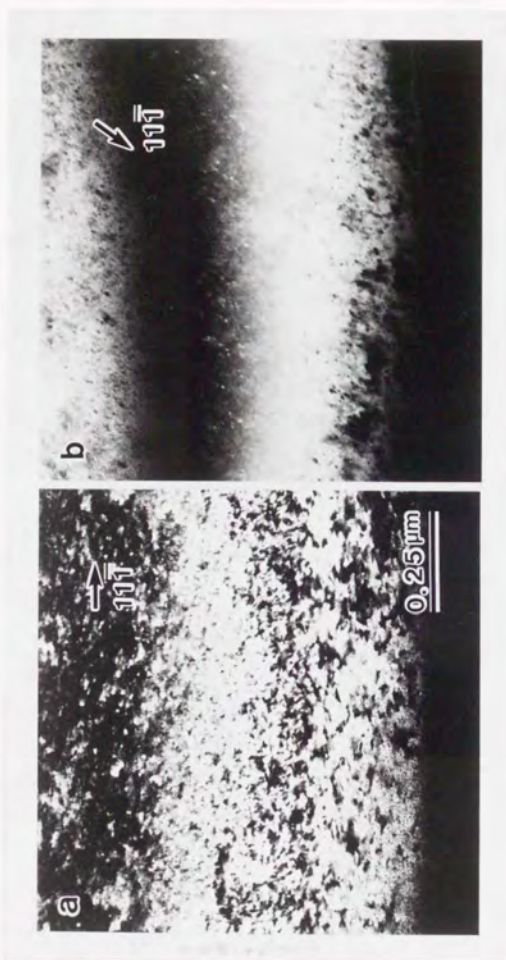


Fig. 7-6 CdTe(101)·N⁺イオン研磨試料の暗視野像.
(a) 6keV, (b) 3keV.

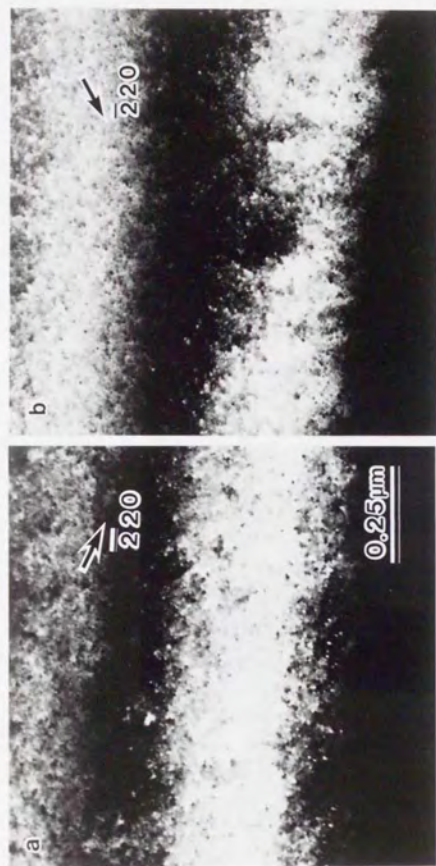


Fig. 7-7 CdTe(111)·Cl⁻イオン研磨試料の暗視野像.
(a) 5 keV, (b) 4 keV.

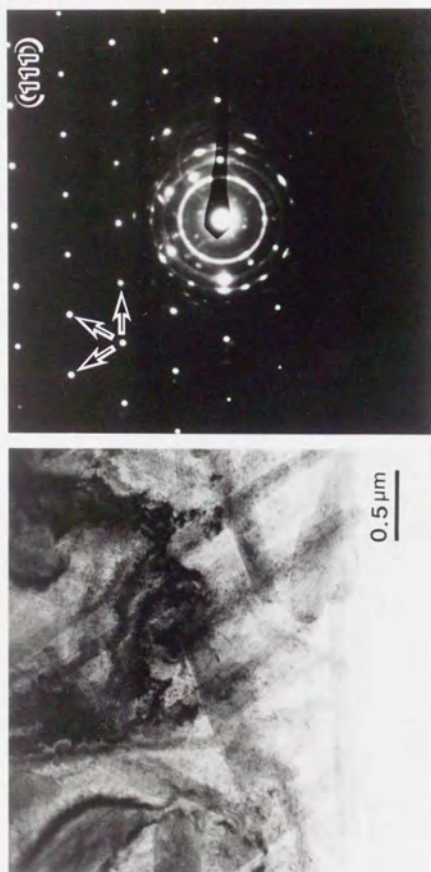


Fig. 7-8 CdTe(111)·Cl⁻イオン研磨試料の明視野像と
ディフракションパターン.

かにきれいに研磨されており、 1^+ イオン研磨と同程度の仕上がりであることがわかる。Fig. 7-7, 7-8は Cl^+ イオンで研磨したものである。Fig. 7-7(a)は加速電圧6 keVという高い加速電圧でありながら研磨状態は比較的良好である。しかし、(b)で加速電圧を4 keVまで下げても損傷はそれほど軽減していない。さらにFig. 7-8に示すように加速電圧3 keVまで下げると、損傷そのものは軽減されるが、試料端に3方向を向いた針状の付着物が見られる。これらはディフラクションパターン中に矢印で示したように $\langle 220 \rangle$ 方向と平行である。またディフラクションパターンは単結晶パターンと多結晶リングパターンの重なりであることから、この針状付着物は微粒子の集合体であることがわかる。

Fig. 7-6は(101)の試料で、それ以外は(111)であるが、各種イオンにおいて試料方向による研磨状態の差は顕著ではなかった。

7. 3. 2. 冷却ステージ

イオン研磨により転位ループが形成されるのは、研磨時のイオン打ち込みによる試料温度の上昇のために原子の易動度が上がることが原因であると考えられるので、冷却ステージを用いて試料を冷却しながら研磨を行うことによってループの発生を抑制することをねらった。冷却ステージは液体窒素を循環することによって冷却されており、冷却温度は、液体窒素の流量をコントロールすることにより設定

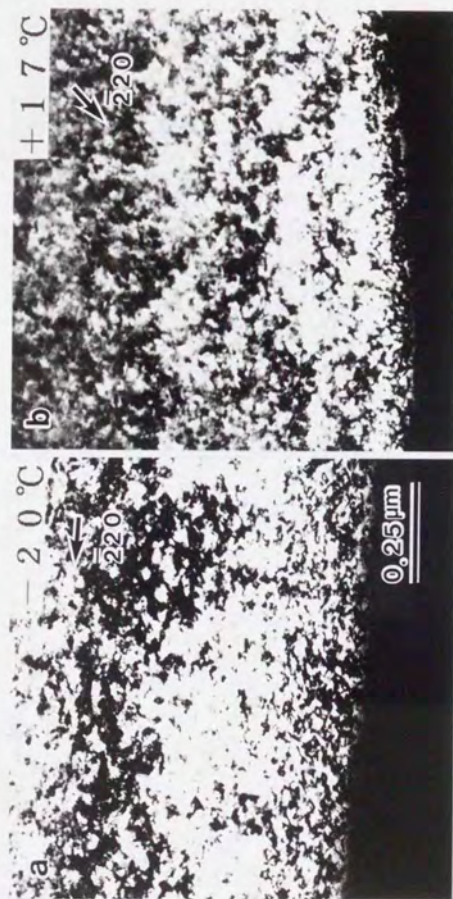


Fig. 7-9 CdTe(111)·I*イオン・6keV・冷却ステージ研磨試料の暗視野像。
(a) -20°C , (b) $+17^{\circ}\text{C}$.

することができる。Fig. 7-9はステージ温度(a) -20°C , (b) $+17^{\circ}\text{C}$, 加速電圧 6keV で, 1°イオン により研磨したものである。冷却温度による差は大きくなく, また同じ加速電圧であるFig. 7-1(e)と比較しても特に顕著な効果は見受けられない。このことから, この場合には冷却の効果はそれほどではないと考えられる。

7. 3. 3. レーザー照射

化合物半導体のバンドギャップはせいぜい $1\sim 2\text{keV}$ 程度であり, He-Neレーザーを照射することによって簡単に電子を励起させ 1°イオン との反応を促進しアモルファス層のない試料作製が可能であることが期待される。レーザーは研磨モジュール上部ののぞき窓から試料に垂直に照射した。またのぞき窓には石英ガラスを用いた。Fig. 7-10はレーザー照射 (5mW), 加速電圧(a) 6keV , (b) 3keV で 1°イオン 研磨したものである。(a)では, 1°イオン 研磨で通常見られなかった転位ループが観察された。レーザーの出力が 1mW のときは転位ループは見られなかったことから, 組織の乱れはレーザーの出力が大きすぎたことが原因であると考えられる。また, (b)でもFig. 7-1(g)と比較して顕著な差は見受けられず, レーザー照射の場合期待した効果を得ることはできなかった。

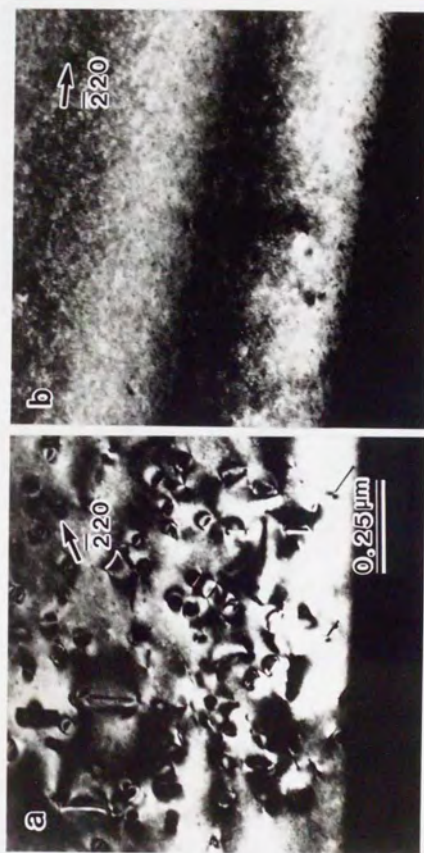


Fig. 7-10 CdTe(111)·I⁺I oxygen laser-irradiated material's TEM image.
(a) 6 keV, (b) 3 keV.

7. 4. 考察およびまとめ

Fig. 7-11は加速電圧と研磨速度の関係を示したものである。研磨速度はイオン種、環境の違いからいろいろな特徴を持つが、加速電圧が高い Cl^+ イオンでは極端に研磨速度が速いこと、 Ar^+ イオンは比較的研磨速度が高く、 I^+ イオンは研磨速度がいちばん低いこと、冷却ステージやレーザー照射の場合には研磨速度が下がることがわかる。一般に研磨速度が高いとそれだけ試料に与える損傷も大きいと考えられるが、例えば Ar^+ イオン・ 2keV (Fig. 7-1(a)) と Cl^+ イオン・ 6keV (Fig. 7-7(a)) のものを比較しても、研磨速度が圧倒的に高い後者の方がはるかに研磨状態が良い。このことから考えると、研磨速度が低い方が必ずしも良い結果をもたらすとは言えない。 Ar^+ イオンに比べ I^+ イオン研磨が非常に効果的であった理由としては、その質量と反応性が考えられる。 Ar^+ イオンと Xe^+ イオンでの結果を見ると、確かに質量が大きいことに多少の効果を認めることができる。しかし、同程度の質量を持つ I^+ イオンと Xe^+ イオンの結果、また Ar^+ イオンと N^+ イオン・ Cl^+ イオンの結果を比較すると、質量数よりもむしろ反応性の方が効果が大きいとわかる。

塩素ガスは、加速電圧が高い場合には同電圧・同電流の他のガスに比べて非常に輝度の高い強いビームが観察され、真空度・ビームの安定性も良好で、研磨速度も高かった。しかし、加速電圧を下げるにしたがって真空度・ビームの安定性が悪くなり、研磨速度も相当に下がる。これは、加

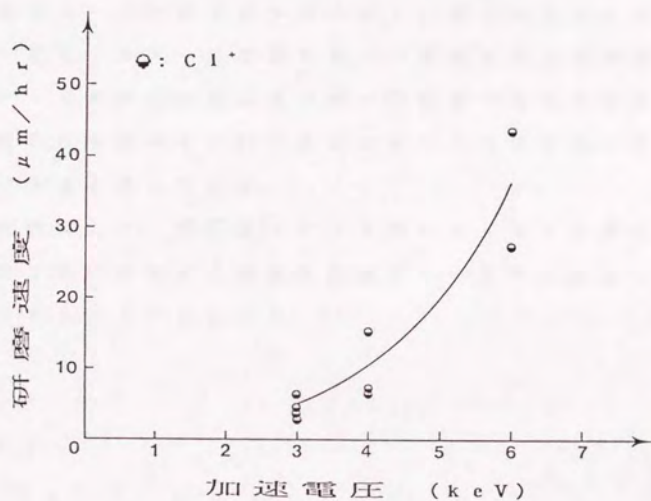
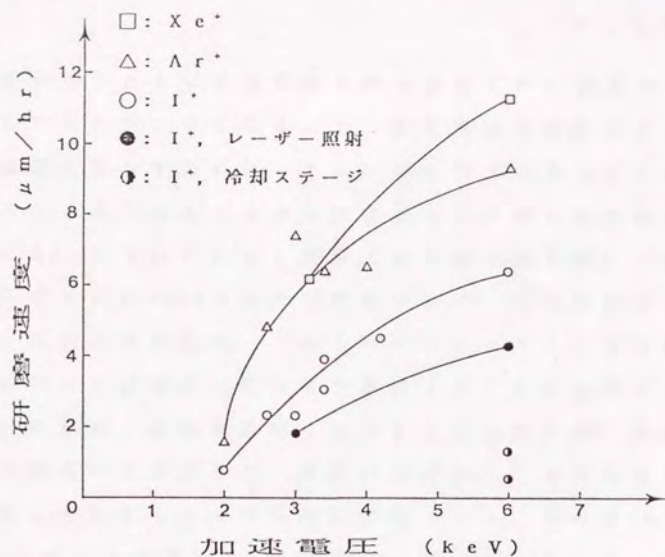


Fig. 7-11 加速電圧と研磨速度の関係.

速電圧が低いときには塩素ガスが十分にイオン化されず、ビームが安定性が悪くなること。また電流値を稼ぐためにガス流量を増やすために、イオン化されずにそのままイオンガンから出た塩素ガスが真空装置内に付着し真空度が下がること。さらにこのとき試料近傍の真空度が低いために、一度研磨されたCdTeが十分に排除されず、再び試料に再付着するためと思われる。これらのことからガスの特徴にあった適切な加速電圧・電流値を選択することが重要であることがわかる。冷却の効果ははっきりとしないが、反応性という観点から考えると、過度の冷却はむしろ逆効果であると考えられる。レーザー照射に関しては、今回用いたHe-Neレーザーは波長633nmの赤色レーザーであり、この程度の波長のレーザーはそのエネルギーが電子の励起に作用した後、熱エネルギーに変換する。今回異良好な結果が得られなかったのはこの熱エネルギーの影響であると考えられる。反応性を高めるという意味においては紫外光の利用が有効であると考えられる。

本実験により、反応性イオンを用いたイオン研磨法が、化合物半導体に対する損傷を軽減させ、試料作製法として有効であることがわかった。

参考文献

- (1) R. P. Riesz and C. G. Bjorling : Rev. Sci. Instr.

- 32(1961)889
- (2) B.A. Irving : Brit. J. Appl. Phys. 12(1961)92
- (3) G.R. Booker and R. Stickler : Brit. J. Appl. Phys.
13(1962)446
- (4) H. Kakibayashi and F. Nagata : Japan J. Appl. Phys.
24(1985)L905
- (5) J. Fletcher, J.M. Titchmarsh and G.R. Booker :
Electron Microscopy and Analysis 1979, Inst.
Phys. Conf. Ser. 52, Ed. T. Mulvey, Institute of
Physics, Bristol, 1980, p.153
- (6) S.N.G. Chu and T.T. Sheng : J. Electrochem. Soc.
Solid State Sci. Technol. 131(1984)1663
- (7) See, for example : Microscopy of Semiconducting
Materials, 1985, Inst. Phys. Conf. Ser. 76, Eds.
A.G. Cullis and D.B. Holt, Institute of Physics,
Bristol, 1985
- (8) J.C. Barry, J.L. Hutchison and R.L. Segall :
J. Mat. Sci. 18(1983)1421
- (9) A.G. Cullis, T.E. Seidel and R.L. Meek :
J. Appl. Phys 49(1978)5188
- (10) R. Alani, J.S. Jones and P.R. Swan :
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 119(1990)85
- (11) A.G. Cullis, N.G. Chew and J.L. Hutchison :
Ultramicroscopy 17(1985)203
- (12) N.G. Chew and A.G. Cullis :

Ultramicroscopy 23(1987)175

- (13) A.G. Cullis and N.G. Chew :

Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 115(1988)3

- (14) A.G. Cullis and R.F.C. Farrow : Thin Solid Films
58(1979)197

- (15) N.G. Chew and A.G. Cullis : Appl. Phys. Letters
44(1984)142

- (16) R. Sinclair, F.A. Ponce, T. Yamashita, D.J. Smith,
R.A. Camps, L.A. Freeman, S.J. Erasmus, W.C. Nixon,
K.C.A. Smith and C.J.D. Catto :
Nature 198(1982)127

- (17) F.A. Ponce, W. Stutius and J.G. Werthen :
Thin Solid Films 104(1983)122

- (18) R. Sinclair, F.A. Ponce, T. Yamashita and D.J. Smith
: Microscopy of Semiconducting Materials, 1983,
Inst. Phys. Conf. Ser. 67, Eds. A.G. Cullis,
S.M. Davidson and G.R. Booker, Institute of
Physics, Bristol, 1983, p.103

- (19) D.J. Smith, F.A. Ponce, T. Yamashita and R. Sinclair
: Proc. 7th High Voltage Electron Microscopy
Conf., Berkeley, CA, 1983, p.31

- (20) M. Mizera and M. Lundberg : Proc. 8th European
Congr. on Electron Microscopy, Budapest, 1984,
p.945

- (21) B. Cockayne, P.J. Wright, G.W. Blackmore,

J.O.Williams and T.L.Ng : J. Mater. Sci.

19(1984)3726

(22) J.O.Williams, T.L.Ng, A.C.Wright, B.Cockayne

and P.J.Wright : J. Crystal Growth 68(1986)230

8 . 総 括

8. 1. オーステナイトステンレス鋼 $\Sigma = 3$ 非整合双晶
境界の界面構造

本論文 4~6 章では、オーステナイトステンレス鋼 $\Sigma = 3$ 非整合双晶境界の界面構造を解析し、以下のことを明らかにした。

(1) 高分解能電子顕微鏡法では精度良く測定できない界面における並進成分 R を、弱ビーム干渉縞法により精度良く測定した。その結果、各種非整合双晶境界において R 値の型は複数存在し、いくつかの異なった種類の構造緩和を生じているが、 $(\bar{2}11)$ 面またはそれに近い面では共通な (111) 面を保存する $a/12[2\bar{1}\bar{1}]$ の並進成分を持つものが多いことを明らかにした。

(2) (111) 回折波を用いた弱ビーム暗視野像に見られる異常回折現象から、共通な (111) 面の曲がり構造を提唱し、2 波近似に基づく像計算を行った。その結果、界面近傍では $[111]$ 方向の並進成分を持つが、共通な (111) 面が湾曲することによって界面から離れたところでは共通な (111) 面が連続しているという構造に基づいた計算像が電顕像とよく一致し、異常回折現象を矛盾なく説明できることを示した。

(3) タイトバインディング法による界面エネルギー計算から、この曲がり構造を持つ界面構造が最も低エネルギーである

ことを示した。この結果は従来の2体間ポテンシャルを使ったシミュレーションでは得られなかったものであり、界面の原子配列には2体間の反発力だけではなく、長距離の電子相互作用も大きく影響していることを明らかにした。

以上のように、実験的に並進成分の枠組みを決め、それを基に理論的に界面構造の詳細を決定し、非整合双晶境界の曲がり構造を解明した。

8. 2. 反応性イオンによる新研磨法

本論文7章では、電顕観察をより多くの材料に対して適切に行うために、質の高い試料を作製する方法を検討した。その中で、化合物半導体CdTeを Ar^+ 、 Xe^+ 、 N^+ 、 I^+ 、 Cl^+ イオンを用いてイオン研磨を行い、研磨状態を比較した。その結果、従来行われてきた Ar^+ イオンや Xe^+ イオンのような不活性ガスによるイオン研磨より、 N^+ 、 I^+ 、 Cl^+ イオンのような反応性イオンを使った研磨が有効であることを示し、イオンガスと試料の反応が試料損傷を軽減させるために重要な役割を果たしていることを明らかにした。

本研究は東京大学生産技術研究所石田・森研究室で行われたものである。本研究を遂行するにあたり、関係する多くの皆様に多大な協力と暖かい御指導を受けましたことを心から感謝致します。

大学院に在籍したこの5年間、石田洋一教授からは自由に物事を考える発想の豊かさを、森実助教授からは緻密に物事を考える論理的思考を、市野瀬英喜助手からは理論を実戦に移す応用力を、斎藤秀雄技官からは一つのことをやり通すねばり強さと謙虚さを、秘書の斎藤加余子女史からはいつも明るく物事を考えることを学びとろうと心掛けました。その努力がどこまで実を結んだかはわかりませんが、この姿勢は一生忘れないつもりです。長い間、陰に陽に御導き頂き、本当に有難うございました。

本研究の多くは、超高圧電子顕微鏡を用いて行われました。御協力して頂いた東大工学部総合試験所の西沢久雄氏、網川英男氏に深く感謝致します。

イオン研磨に関しては、新日鐵第一技術研究所の谷野満氏（現東北大学教授）、佐賀誠氏、藤井智氏ならびに同電顕グループの方々に多くの協力を仰ぎました。ここに改めて感謝の意を表します。

第40回金属組織写真賞奨励賞を授賞する栄誉によくすることができましたのは、先述した新日鐵第一技研電顕グループの皆様、ならびに岡宮誠一氏、福田武士氏をはじめ

とした東大生研映像技術室の方々の御協力のおかげであります。ここに厚くお礼申し上げます。

東大工学部金属材料学科の宮沢薫一講師，同精密機械学科の高橋裕助手には多くの助言を頂きました。深く感謝致します。

最後に，この5年間を通じて接してきた先輩，同輩，後輩の皆様には，いろいろと手助けして頂きました。本当に有難うございました。

