

討17

転位を含む結晶の電子顕微鏡像解釈の基礎

京都工芸繊維大学

橋本初次郎

I. 緒言 1960年頃より2~3年の間に格子欠陥を含んだ結晶中を通過する電子の振舞を議論する電子回折動力学理論はケンブリッジや日本の研究者により急速に発展させられ、^{1)~7)} 現在電子顕微鏡を用いて格子欠陥を研究している人々に広く利用され成果をあげている。然し最近特に話題になっている超高压電顕(500 kV~3 MeV)でうつした写真にはこの理論をそのまま用いたのでは充分に理解されないことも起っている。⁸⁾ これは主としてこの理論の根柢になっている二波近似が不充分であるためである。そのためこのような超高压電顕像解釈にも用いるよう一部かき改める必要があり一部そのような試みもあるが、⁹⁾ 超高压になった場合特に顕著にあらわれる相対論の効果¹⁰⁾とか多波の励起、ブロッホ波のチャンネルング¹¹⁾等のことを考慮しつつ補正を考えて利用するならば、二波近似理論はかなり満足な結果を与えてくれると思われる。

現在は100 kV電顕が最も多く利用されており、又これで撮影した像の解釈に最もよく二波近似理論が適用できるのでこれを紹介し、転位のバーガスベクトルを決定する等の方法についての基礎的なことをのべる。

II. 歪を含んだ結晶の回折理論 転位のまわりの原子は完全結晶の場合の位置よりずれている。そのため結晶格子面は傾き且つ格子面間隔もかわっている。ブラッグ条件は格子面が傾いても又面間隔がかわってもかわるのでこの両方の影響がきいて完全結晶の場合とは異なる反射線をたすのでコントラストがつく。転位のまわりの歪に応じてブラッグ条件から外れることになるが、その外れ量が歪とどのような関係にあるかが明らかになれば、その外れ量に対する電子線強度を求めて転位のまわりの強度分布を求めることができる。

電子回折の動力学理論は完全無限結晶について成立つので転位のまわりの領域のように歪んだ部分をもつ結晶に適用するには近似を用いねばならない。この近似にはコラム(柱)近似^{1),2)}、ブロック近似^{3),4)}等がある。

コラム近似は電子エネルギーの流れの方向に小さな柱を考え、これが図1の如くdzの薄片から成り立ち、各薄片は隣の薄片に対してRベクトルだけ歪みのためにずれている。この薄片を通る電子波は

$$\alpha = 2\pi gR \quad (1)$$

の位相のズレを生じる。この近似では格子面間隔の変化はない。これは格子面のわん曲を考慮していることになる。各薄片を通る波は微分方程式でかかれるがそれらの試料の全体の厚みに渡っての積分が求められる結果となる。実際の積分計算には電子計算機が用いられる。

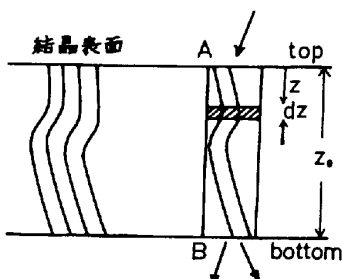


図1

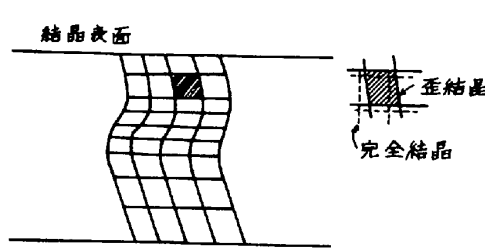


図2

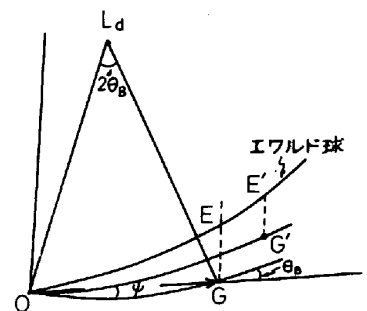


図3

ブロック近似は図2に示したように歪んだ領域を完全な平行四辺形のブロックの集りであるとするが完全結晶の時の格子常数を a_0, b_0, c_0 とし歪を作った変位 R の x, y, z 成分を u, v, w とすると歪んだブロック部内の格子常数は

$$a_j = a_0 \left(1 + \frac{\partial u}{\partial x}\right), \quad b_j = b_0 \left(1 + \frac{\partial v}{\partial y}\right), \quad c_j = c_0 \left(1 + \frac{\partial w}{\partial z}\right) \quad (2)$$

等となるとしてこの中では結晶は完全であると見做す。この時は各ブロック中のブロッホ波を境界でつなぎ(境界条件)強度を求める。

転位のまわりの歪のうちブラッグ条件にきくのは格子面の傾きと面間隔の変化であるが、これがどのようにブラッグ反射強度にきくかは、歪による逆格子点の移動がどの位エワルド球から外れるかで決まる。この外れ量を *resonance error* t として t が格子面の傾きと面間隔の変化でどのような形になるかをしらべてみる。図3において完全な結晶の逆格子点が G にあり $\vec{OG} = g$, 歪んだ領域に対応する逆格子点が G' にあるとする。 G と G' のエワルド球からの外れを $\overline{EG}, \overline{E'G'}$ とするとこれがブラッグ条件からの外れをあらわし

$$\overline{EG} = 2t, \quad \overline{E'G'} = 2t' \quad (3)$$

とすると

$$2t' = 2t - \psi g + \Delta g \cdot \theta_B \quad (4)$$

となる⁵⁾ ψ は歪による格子面の回転角で $\psi = \partial u_g / \partial z$ とかける。 u_g は R の g 方向の成分である。

$$\Delta g \cdot \theta_B = \theta_B \left(\frac{1}{d_j} - \frac{1}{d_0}\right) = \frac{\theta_B}{d_0} \left(\frac{d_0}{d_j} - 1\right) = \frac{\theta_B}{d_0} \frac{\frac{\partial u_g}{\partial z}}{1 + \frac{\partial u_g}{\partial z}} = -\theta_B \cdot g \frac{\partial u_g}{\partial z} \quad (5)$$

とおけるから(4)より

$$2t' = 2t_B + 2t_c + 2t_d = 2t - g \frac{\partial u_g}{\partial z} - \theta_B \cdot g \frac{\partial u_g}{\partial z} \quad (6)$$

$2t_B$ は歪のない結晶全体の部分による *back ground*, $2t_c$ は格子の *curvature*, $2t_d$ は *distortion* によるブラッグ条件からの外れになる。 $2t_c$ は(1)式に対応し, $2t_d$ は(2)式に対応する。この式で結晶内の歪をブラッグ条件からの外れ量としてかきかえることができる。もし電子線の通路に沿って作ったコラムの中で t が一定であればこの中は完全結晶とみてよいので、吸収を考慮した完全結晶の透過電顕像の強度の式

$$I_0 = (1/4d^2) e^{-\epsilon_0 z} (d_2^2 e^{-\Delta \epsilon z} + d_1 e^{-\Delta \epsilon z} + 2g^2 \cos 4\pi dz) \quad (7)$$

$$\text{ただし } d = \sqrt{t^2 + g^2}, \quad 2g = U_g \lambda = 1/\epsilon_g, \quad d_1 = d + t, \quad d_2 = t - d$$

U_g : 結晶内部電位, λ : 電子波長, $\epsilon_0, \Delta \epsilon$: 平均および異常吸収係数

に入れて強度を求めればよいが、コラムの中でも dz の薄片の位置に応じて t が異なるときは

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT'}{dz} &= -\frac{\pi}{\epsilon_0'} T' + \pi \left(\frac{t}{\epsilon_g} - \frac{1}{\epsilon_g'}\right) S' \\ \frac{dS'}{dz} &= \pi \left(\frac{t}{\epsilon_g} - \frac{1}{\epsilon_g'}\right) T' - \left(\frac{\pi}{\epsilon_0'} + 4\pi i t\right) S' \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

ただし T', S' : 透過波回折波の振幅, $\epsilon_0' = 1/\lambda U_0'$, $\epsilon_g' = 1/\lambda U_g'$, U_0, U_g' : U_0, U_g の虚数部に入れねばならぬので電子計算機を用いて強度を求める(電算機にかける標準プログラムがある)ことになる。

III. 表面に平行なスクリー転位 図4に示すように結晶表面に平行なスクリー転位 AB が表面より g の深さの所にある。この軸より x だけ離れた所にコラムを考へ表面より z の深さの所に薄片 dz をとる。そこで原子の変位 R_b は

$$R_b = b/2\pi \cdot \tan^{-1} \left\{ (z-y)/x \right\} \quad (9)$$

で与えられる。この変位に対応するブラッグ条件の外れをあらわす *resonance error* は(6)式よ

ウ

$$2t' = 2t_B - \frac{\pi}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \tan^{-1} \left(\frac{z-y}{x} \right) \right\} - \theta_B \frac{\pi}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \tan^{-1} \left(\frac{z-y}{x} \right) \right\} \quad (10)$$

となる。但し $\pi = \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ で整数である。

今 \mathbf{g} と \mathbf{b} が直交していると \mathbf{b} はブラッグ反射面内におり格子歪が反射にきいてこないが (10) 式からも $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = \pi = 0$ となりコントラストがつかないことがわかる。

\mathbf{g} と \mathbf{b} が直交していないときは (10) 式の第2第3項がきいてくるのでコントラストがつく。第3項には θ_B がかゝりこれが $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 程度であるから無視してもよい。 $2t_B = 0$ の時 π の符号をかえるのと t の符号をかえるのとは同じになるから π の+-の差は考えなくてよい。

このときの像のコントラストがどのようになるかをみるため転位からかなり離れた所として x の大きな値を考えると (9) 式は

$$R_b = (b/2\pi) (z-y/x) \quad (11)$$

となるから

$$2t' = 2t_B - \frac{\pi}{2\pi x} \quad (12)$$

これは z に無関係になるから x の距離にあるコラムの中では resonance error は一定である。すなわちこの中は完全結晶とみてよいので (7) 式に入れて強度を求めることができる。膜厚が例之は電子消衰距離 (extinction distance) $\xi_g = 1/2g$ の10倍のときを例にとってみると図5の如くになる。実際の結晶で厚さが $10\xi_g$ もあるとコラムに沿っても t の変化があるので、(10) 式と(8)式を用いて計算をするのがより正確なプロファイルが得られる。この方式で行った計算による強度は次の章の例で示す。しかし図5よりわかる如く Bragg条件に結晶があるとその中の転位は黒線又は白黒の対のコントラストとなってあらわれることが知られる。

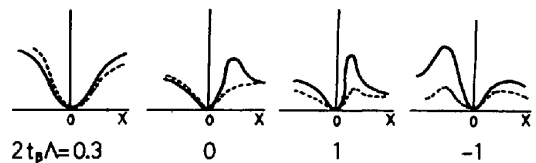


図5

IV. 表面に対し傾いているスクリュウ転位

このときの変位は転位線が表面に対し ψ だけ傾いていると

$$R = (b/2\pi) \tan^{-1} \left\{ (z-y) \cos \psi / x \right\} \quad (13)$$

となる。(9) 式と比較すると、 $x/\cos \psi$ の距離の原子の変位が面に平行な転位から x の距離の変位に等しくなっていることがわかるので、像が $\cos \psi$ だけせまくなることが知られる。

転位が大きく傾いてその存在する範囲が深さの方向に ξ_g より広い範囲に渡っているときは電子波の喰りの影響をうけてジグザグの形をとり点列の構造をもつ。図6に計算による強度分布図、図7には電顕写真を示す。Aで示した転位はジグザグ構造をもちBで示したものは点列になっている。

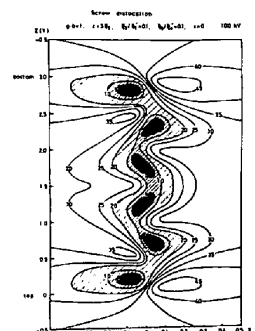
V. 表面に平行なエッチ転位 図8に示したような配置にあるエッチ転位のまわりの歪は

$$R_1 = (b/2\pi) \left[\psi + \frac{\sin 2\phi}{4(1-\nu)} \right] \quad (14 \cdot a)$$

$$R_2 = (-b/2\pi) \left[\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \ln |y| + \frac{\cos 2\phi}{4(1-\nu)} \right] \quad (14 \cdot b)$$

で $\nu = 1/3$ とすると、 R_1 がコントラストに利いて

図6



$$2t_c = \frac{-\pi}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \left[\phi + \frac{3}{8} \sin 2\phi \right] \approx \frac{\pi}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \tan^{-1} \frac{2(z-g)}{x} \quad (15)$$

$2t_d = -\theta_B \cdot g \cdot \frac{\partial u_g}{\partial r}$ は小さいので省略できる。

(15)式を(10)式と比較するとわかる如くエッチ転位の像はスクリュウ転位の像の場合の約2倍の中になる。

図9に示した如くバーガスベクトル b が結晶面に垂直であるときは(14・b)の R_2 による歪すなわち格子面のわん曲が像にコントラストを与える。図10は Z_n の中に含まれている転位ループの像で、バーガスベクトルは紙面に垂直である。



図7

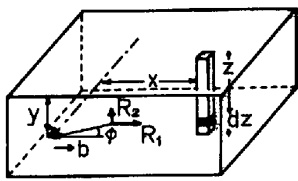


図8

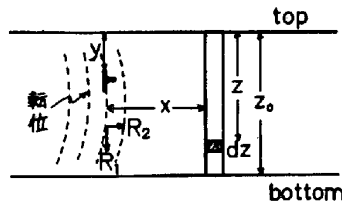


図9



図10

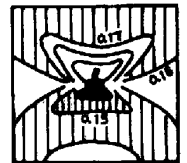


図11

VI. 表面に垂直なエッチ転位とスクリュウ転位

この時は $2t_c = \frac{\partial u_g}{\partial z} = 0$ であるから

$$2t_d = -\theta_B \cdot g \cdot \frac{\partial u_g}{\partial r} \quad (16)$$

がコントラストを与えることになる。 u_g として(14)式を用いるが θ_B が ϕ になっているため t_d は小さい。従ってコントラストも小さい。図11は100の反射が起きたときの像のコントラストを示したものである。

表面に垂直なスクリュウ転位の時は $g \cdot b = 0$ となり像がでない筈であるが、転位のまわりの歪が表面近くで緩和されるため格子面が転位のまわりでねじれて傾く。(Eshelby twist) このため $2t_c$, $2t_d$ が利いてコントラストがつく⁵⁾。図12は白金膜中のスクリュウ転位の像である。

VII. 超高圧電顕による転位の像 電子加速電圧が上がると電顕の分解能が上がり電子の透過度が向上し、動力学的効果が減少し、相対論的效果が顕著となり、回折波が沢山励起されるようになり、像のコントラストが向上されるようになる。

図13は転位の像のプロファイルが相対論効果と吸収がきいてくると100kVと1000kVでどのようにかわるかを示したもので、Alの2μ厚さの中の転位の像が1000kVでは100kVに比べて巾がせまくなりコントラストが非常によくになっていることがわかる。

回折波が沢山励起されてくると転位の像にコントラストをつける電子波の数が増すので $g \cdot b = 0$ を満足する g の反射を一つだけ励起させる方位に試料をおくことがむづかしくなる。

g の反射による回折点の暗視野像を作って $g \cdot b = 0$ の条件をさがす方法をとればかなり事情は改善されるが、多重反射や非弾性散乱波が再び弾性散乱して回折点を作っているので $g \cdot b = 0$ の条件でバーガスベクトルの決定を行うとき少し注意を要すると思われる。

文 献

1) P.B.Hirsch, A. Howie and M. J. Whelan : Phil. Trans. Roy. Soc. A252 499 (1960)



図12

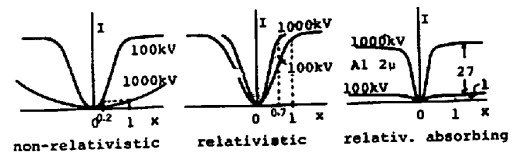


図13

- 2) A. Howie and M. J. Whelan : Proc. Roy. Soc. A263 217 (1961), A267 206 (1962).
- 3) H. Hashimoto and M. Mannami : Acta Cryst. 13 363 (1960)
- 4) M. Mannami : J. Phys. Soc. Japan 17 1160, 1423 (1962)
- 5) W. J. Tunstall, P. B. Hirsch and J. Steeds : Phil. Mag. 9 99 (1964)
- 6) S. Takagi : Acta Cryst. 15 1311 (1962)
- 7) N. Kato : Acta Cryst. 16 276, 282 (1963)
- 8) D. Watanabe and R. Uyeda : Acta Cryst. A24 249, 580 (1968), A25 138 (1968)
F. Nagata and A. Fukuhara : Japanese J. appl. Phys.
- 9) Z. E. Basinski and A. Howie : Phil. Mag.
- 10) H. Hashimoto : Preprint of U. S. Steel High Voltage Meeting 5 (1969)
- 11) C. J. Humphreys and J. S. Lally : J. appl. Phys. 41 232 (1970)