電顕格子像による無機化合物の格子欠陥の研究

堀 内 繁 雄*

1. 緒 言

近年、製作技術の向上により、透過型電子顕微鏡の分解能は著しく改良された。現在市販の 100 kV 電顕では 2.0 Å (傾斜装置付で 3.4 Å) 幅の格子縞の観察が保証されている。この値は原子あるいはイオンの直径にほぼ等しいから、次の 2 つの研究が必然的に着手された。1 つは孤立した個々の原子を観察しようとするもので、Th, U, Pt, Au などの重金属原子が対象にされた⁽¹⁾⁽²⁾。

他の 1 つは本稿のテーマである結晶格子像の観察である。格子像は電子線の入射方向と結晶方位との関係に著しく依存するので、試料傾斜装置付で電顕を使用する。次章で述べる諸条件が満たされるとき、格子像は結晶ポテンシャルの投影図に略等しいコントラストを呈する。そのような格子像は最初に複酸化物について Allpress⁽³⁾によって、次いで、より良い分解能をもって、銅フタロシアニンについて植田⁽⁴⁾によって、また、複酸化物について飯島⁽⁵⁾によって撮影された。

無機化合物[†]には構成原子種、化学結合の様式、結晶構造および成長過程などに依存して種々の格子欠陥が存在する。ダイヤモンド、AlN などにおけるように共有性結合が支配的である場合には、積層不整あるいは双晶境界などの面欠陥がしばしば観察される⁽⁶⁾。SiC の各種多型に含まれる積層欠陥はその代表的な例である⁽⁷⁾。

一方、イオン性結合が支配的な化合物—酸化物、弗化物など—では面欠陥のみならず点欠陥も安定に存在できる。例えば Fe_{1-x}O ⁽⁸⁾ のような遷移金属 monoxide では空孔の凝集によって生じる欠陥クラスターが規則的に配列して長周期構造を形成する。このような特徴をもつ原因としては、イオン結晶では化学結合の方向依存性が小さいこと、および、イオンは稠密に充填されていることが挙げられる。イオン結晶でも ReO_3 型のように隙間の比較的大きい構造のものでは、3 章で述べるような面欠陥(結晶学的せん断面)が形成される。

多くのイオン結晶は低温では化学量論的組成をもつが、高温ではある幅の非化学量論的組成範囲にわたって安定である。この組成範囲内で基本的な結晶構造は不変である。全陽イオン数と全陰イオン数との比が一定でないために、空孔、格子間原子などの格子欠陥が導入されるとき、化合物は特に不定比化合物(non-stoichiometric compound)と呼ばれる⁽⁹⁾。

無機化合物の格子欠陥は従来 X 線散漫散乱像を解析することにより調べられた。X 線回折に必要な大きさの単結晶を得るのが困難な場合には、電気的あるいは磁気的性質などの物理測定に基づいて間接的に推定することもなされた。しかしながら、これらから得られるのは“平均的な欠陥構造”である。一方、現実の結晶には、天然産あるいは人工を問わず、その成長条件あるいは熱履歴等に依存して平均構造からの局部的なずれ、いいかえれば、非周期的な欠陥が存在する。このような欠陥を含めて、結晶構造の局部的な変調を調べるために、電顕観察は多くの化合物に適用され、大きな成果を収めた⁽¹⁰⁾。これらの場合、欠陥は回折コントラスト(2 章参照)によって結像されたために、大きい歪場を持つ転位あるいは大きな間隔をもって並ぶ積層欠陥などは検知しえなかった。空孔などの点欠陥は分解視されなかった。

最近の高分解能電顕による格子像上には、適当な配列をしている場合には点欠陥といえども明瞭なコントラストをもって結像される。したがって、この方法によれば“現実結晶における欠陥構造を原子の大きさのオーダーで分解視する”ことができる。高分解能電顕による格子像観察の目的の 1 つはまさにここにある。実際、これまでに種々の無機化合物が格子像観察の対象となり、micro twin⁽⁵⁾⁽¹¹⁾, intergrowth⁽⁵⁾⁽¹¹⁾, 空孔⁽¹²⁾⁽¹³⁾, クラスター⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾あるいは非周期的な積層欠陥⁽¹¹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾等が明らかにされた(4 章参照)。その結果化合物の不定比性あるいは安定状態等がさらに良く理解されるようになった。なお、これらの欠陥は X 線回折あるいは回折コントラスト法による電顕観察では解明されえなかったものである。

* 科学技術庁無機材質研究所主任研究官
Lattice Defects of Inorganic Compounds Observed in
Electron Microscope Lattice Images; Shigeo Horiuchi
(National Institute for Researches in Inorganic Materials,
Ibaraki)
1975 年 3 月 3 日受理

† 本稿における無機化合物とは、合金および金属間化合物を含まないものとする。

電頭格子像の応用研究は未だ歴史が浅く、充分な実験データが蓄積されたとはいえないが、無機化合物の欠陥構造に関して得られた成果のうちの数例を以下に紹介する。順序として最初に格子像の結像原理と観察方法について述べる。

2. 格子像の結像原理および観察方法

(1) 電子顕微鏡の分解能

対物絞りによる回折収差 δ_d は、Abbe の理論により

$$\delta_d = 0.61 \lambda / \alpha \quad (1)$$

で与えられる⁽¹⁶⁾。 λ は電子線の波長、 α は絞りの大きさに対応する照射角である。電頭のレンズは凸単レンズであり、球面収差によるボケ δ_s は

$$\delta_s = C_s \alpha^3 \quad (2)$$

で与えられる。 C_s は球面収差係数であり、現在の 100 kV 電頭では 3~1 mm (傾斜装置付で 5~2 mm) 位である。 δ_d と δ_s との和は α のある値 α_{opt} で最小値 d_{rp} をとるから、この値をもって電頭の理論分解能 (theoretical resolving power) を定義する⁽¹⁶⁾。式 (1) と式 (2) の和から

$$\begin{aligned} \alpha_{opt} &= A_1 \lambda^{1/4} C_s^{-1/4} \\ d_{rp} &= A_2 \lambda^{3/4} C_s^{-1/4} \end{aligned} \quad (3)$$

A_1 および A_2 は和をとる際の重みのつけ方に依存し⁽¹⁷⁾、 $A_1 \sim 1$ 、 $A_2 = 0.5 \sim 1$ である。100 kV 電頭 ($\lambda = 0.037 \text{ \AA}$) に対して $C_s = 2.0 \text{ mm}$ の場合、 $A_1 = A_2 = 1$ とすると、 $\alpha_{opt} \sim 3.2 \times 10^{-3} \text{ rad}$ および $d_{rp} \sim 5.6 \text{ \AA}$ となる。

ここで電子レンズによる結像機構を述べる。結像光路は幾何光学的には光学レンズにおけるそれと全く同じである (図 1 (a))。入射電子線の 1 部は物体で散乱され (散乱角 α)、さらにレンズで曲げられてスクリーン上に結像する。物体が結晶性である場合にはレンズの後焦面上に回折図形が形成される。絞りはこの面上に置かれている。いま、透過波のみが絞りを通過する場合、Bragg の反射条件を満足する方位を有する結晶領域は暗いコントラストを、あるいは、その回折波のみが絞りを通過する場合には明るいコントラストを呈する (回折コントラスト)。転位、析出物、積層欠陥等は このコントラストにより分解視される。

つぎに、透過波と 1 つの回折波が同時に絞りを通過する場合、2 つの波は干渉してスクリーン上に縞模様 (格子縞) を形成する⁽¹⁸⁾。結晶の方位および厚みが一定であるならば、縞の間隔は回折波を生ぜしめた格子面の間隔 (d) に等しい。撮影された格子縞の最小間隔が電頭の実際の分解能である⁽¹⁹⁾。この場合、しかしながら、球面収差と defocus による透過波と回折波との間の位相のずれは一義的に決っていないから、格子縞のコントラストと結晶内のポテンシャル、すなわち、原子位置とを 1 対

図 1 (a) 電子レンズによる結像光路図。(b) 電頭格子像における位相コントラストの形成機構。

1 に対応させることはできない⁽²⁰⁾。このため、格子縞観察の技術が格子欠陥等の研究に応用された例は多くなく^{(21)~(23)}、専ら電頭の分解能の検査のために用いられた。

(2) 格子像の結像原理

格子像は多数の回折波の干渉によって形成される。いま、薄い結晶を考える。結晶内のポテンシャル分布の電子線の入射方向への投影を $\varphi(x, y)$ (図 1 における矢印) とする。入射電子線の振幅を 1 とすれば、結晶を通過直後の電子線の振幅および位相は次の透過函数 $q(x, y)$ で与えられる⁽²⁴⁾。

$$q(x, y) = \exp\{iB\varphi(x, y)\} \quad (4)$$

ここで、 $B = \pi/\lambda E$ 、 E は加速電圧である。

後焦面上に形成される回折像の振幅および位相 Q は

$$Q = \mathcal{F}(q) \cdot \exp(iX') \quad (5)$$

ここで、 $\mathcal{F}$ はフーリエ変換演算を表わす。 X' は試料位置が正焦点位置からずれている (defocus) こと、およびレンズに球面収差があることのために生じる位相差であり、収差函数と呼ばれる次式で表わされる⁽²⁵⁾。

$$X' = (2\pi/\lambda) (\Delta f \alpha^2/2) - (2\pi/\lambda) (C_s \alpha^4/4) \quad (6)$$

ここで、 Δf は defocus 量である。

いま、結晶が極めて薄く、したがって、 $\varphi \ll 1$ であるならば (thin phase object approximation⁽²⁶⁾)、

$$q \sim 1 + iB\varphi \quad (7)$$

非散乱波を δ で表わすと、 $\alpha = 0$ に対して $\exp(iX') = 1$ であるから

$$Q \sim \delta + \mathcal{F}(iB\varphi) \exp(iX') = \delta + \mathcal{F}(B\varphi) \exp(iX') \quad (8)$$

ここで, $\chi = \pi/2 + \chi'$ である. Bragg 条件, $d = \lambda/2 \sin \theta = \lambda/\alpha$, より

$$\chi = \pi/2 + \pi \Delta f \lambda / d^2 - \pi C_s \lambda^3 / 2 d^4 \quad (9)$$

式(9)の意味は, 面間隔 d の結晶面より散乱角 α の方向に散乱された回折波は透過波に対して χ だけ位相がさらにずれているということである.

スクリーン上での振幅および位相 ϕ は, 倍率 1 のとき

$$\phi = \mathcal{F}(CQ) \quad (10)$$

ここで, C は絞りの効果を示し, 絞りを通過する波に対しては 1, 絞りで遮ぎられる波に対しては 0 の値をもつ.

ここで無限大の絞りをを用いる場合を考える. 式(6)および式(9)に関連して述べたように, χ の値は Δf および C_s に依存するのであるが, 仮に,

(i) α の全領域に対して $\exp(i\chi) = \pm 1$, すなわち, $\cos \chi = \pm 1$ が成り立つならば, 像の強度 I は

$$I = \phi \cdot \phi^* = |1 \pm B\phi|^2 \sim 1 \pm 2B\phi \quad (11)$$

すなわち, 結晶ポテンシャルが像に再現される.

(ii) α の全領域に対して, $\exp(i\chi) = i$, すなわち, $\cos \chi = 0$ ならば,

$$I = |1 + iB\phi|^2 = 1 + (B\phi)^2 \quad (12)$$

これは, レンズの存在を考慮せずに, 単にフーリエ変換を 2 度行ったことに対応する.

(ii) に比較して (i) の場合に強くかつ物体を再現するコントラストが得られる. (i) の場合の像形成機構は光学顕微鏡における位相コントラストのそれと原理的に全く同じである. 光の位相差顕微鏡の場合には軸上光の位相が位相板により $-\pi/2$ (or $\pi/2$) だけずらされる—dark (or bright) phase contrast⁽²⁷⁾.

電頭格子像における位相コントラストの形成機構を図 1 (b) に模型的に示す. 非散乱波に比べ散乱波の位相は元来 $\pi/2$ だけ進んでいるが, レンズの存在のためにさらに $\pi/2$ 進む. これは $\cos \chi = -1$ の場合に対応する. 物体を通過直後の電子線の振幅および位相を $1 + iB\phi$ とすれば (式(7)), スクリーンにおけるそれは $1 - 2B\phi$ となる. 実線および点線は位相関係を表示し, 前者は正の振幅, 後者は負の振幅に対応する. 複雑さを避けるために, 図には 1 つの散乱波のみが書かれているが, 実際には多数の散乱波が絞りを通過する. それらは位相がそろっているために, 干渉し合って, 物体を再現する強いコントラストを生ぜしめる.

位相因子 $\exp(i\chi)$ の値は実際には一定でなく, $\cos \chi$ (transfer function と呼ばれる) の値は α (あるいはそれに対応する d) に対して ± 1 の間を変動する. 変動の仕方は C_s および Δf に依存し, それらのある値に対してのみ, d の比較的広い範囲で -1 に近い値に留る. たとえ

ば, $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ ($E = 100 \text{ kV}$) に対して, 図 2⁽²⁸⁾ に示すように, $C_s = 2.0 \text{ mm}$, $\Delta f = 990 \text{ \AA}$ の場合, $d = 10 \sim 3.9 \text{ \AA}$ の範囲で $\cos \chi \leq -0.85$ である. したがって, $3.9 \text{ \AA}$ 以上の面間隔をもつ格子面からの回折波を通過せざるを絞りを使用するならば, 上の (i) に近い条件となり, 物体を近似的に再現する像が得られるようになる. この意味で, $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ および $C_s = 2.0 \text{ mm}$ に対する $\Delta f = 990 \text{ \AA}$ を optimum defocus と呼ぶ⁽⁴⁾⁽²⁵⁾. 下記 (4) の諸条件が満足された格子像では, 結晶の高ポテンシャル部分が暗いコントラストを示す. そのような, 結晶ポテンシャルを良く再現している格子像を structure image と呼ぶことがある.

図 2 $\cos \chi$ と d との関係を示す. 100 kV (実線) および 1000 kV (点線).

optimum defocus condition 下で用いる絞りの大きさに対応する散乱角 $\alpha_{\max}$ および d の値 ($d_{\min}$) は次式で与えられる⁽²⁹⁾.

$$\alpha_{\max} = (2 \Delta f / C_s)^{1/2} \quad (13)$$

$$d_{\min} = 0.65 \lambda^{3/4} C_s^{1/4} \quad (13)'$$

$d_{\min}$ は分解限 (resolution limit) と呼ばれ, 前記の分解能 d_{rp} とは異なるものである. $d_{\min}$ に対して, 球面収差によるボケは defocus によってある程度補なわれる.

結像に寄与する回折波が多ければ多いほど像における物体の再現性は良好である⁽³⁰⁾. したがって, $\alpha_{\max}$ よりも低散乱角側に多くの回折波が励起されることが望ましい. $\alpha_{\max}$ よりも高散乱角側あるいは $d = 10 \text{ \AA}$ よりも低散乱角側に強い回折波が励起される場合には像の再現性は良くない.

このように, 格子像の解釈は一義的にはできないことがある. したがって, 正確を期すために optical transform⁽³¹⁾ あるいは computer simulation^{(32)~(34)} を行なう. 前者は主として生体関係で用いられている. 無機化合物は単位胞が生体のそれに比べて小さく, 原子座標も比較的単純であるから, 後者の方が便利でよく用いられる. 次にその原理を述べる.

(3) 格子像の computer simulation⁽³⁵⁾

電頭格子像は, λ , C_s および Δf の値に基づいて次のように計算により求めることができる.

まず、電子線が結晶の $h0l$ 晶帯軸方向に入射する場合、式(8)において

$$\mathcal{F}(B\varphi) \propto F_{h0l} \quad (14)$$

と近似的におくことができる。 F_{h0l} は結晶構造因子であり、

$$F_{h0l} = \sum_j f_j \exp\{-2\pi i(hx_j + lz_j)\} \quad (15)$$

f_j は座標 (x_j, y_j, z_j) にある原子の散乱因子を表わす。像の強度 I は

$$I \sim 1 + 2BR \quad (16)$$

$$R \propto R_{\text{real}}[\mathcal{F}\{CF_{h0l} \exp(i\chi)\}] \quad (17)$$

simulation 像は $(R_{\text{max}} - R)/(R_{\text{max}} - R_{\text{min}})$ をプロットすることにより求めることができる。

この計算は式(14)から明らかなように運動学的である。4章に示す格子像はいずれも結晶端部の薄い領域から得られたものであり、そのコントラストは運動学的な計算結果とかなり良く一致する。一方、厚い結晶からの像コントラストは動力学的取扱いによらねばならない。ニオブ系複酸化物について Allpress ら⁽³³⁾ および O'Keefe⁽³⁴⁾ は multi-slice 法に基づく動力学的計算を行なっている。

(4) 良い格子像を得るための必要条件

良い格子像とは、鮮鋭なコントラストを呈し、直観的に正しく解釈できるものを意味する。

(i) 試料結晶に対する条件

(a) 単位胞が大きいくこと。その理由は、 α_{max} よりも低散乱角側に多くの回折波が励起されることである。単位胞の大きさが $10 \text{ \AA}$ 以下のとき、 100 kV 電顕では良い格子像は得られない⁽³⁶⁾。ただし、その単位胞が小さくても、長周期構造が形成される場合には、実質的に単位胞が大きくなることに相当し、良い結果が得られることがある⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

(b) 結晶のポテンシャルの投影図において、山と山との間隔が大きく、かつ、個々の山がきりたっていること。このためには、ある晶帯軸に沿って重原子が串差し状に並び、かつ、1つの串と隣りの串との間隔が大きければよい。

(c) 強い電子線の照射に対して安定であること。高倍率(20万倍以上)で長時間同一視野を検鏡するから。

(d) 結晶の大きさが 10μ 以上であること。ただし、始めから結晶が薄片状であるときはこの限りでない。

(ii) 電子顕微鏡に対する条件

(a) 球面収差が小さいこと。

(b) 加速電圧が安定していること。

(c) ポイントフィラメントを使用すること。

(d) 試料室の真空度が高いこと。

(e) 傾斜装置付であること。

(f) 高倍率で観察できること。

(5) 格子像の観察方法

無機化合物の格子像は通常次の順序で観察する。

(i) 無機化合物は乳鉢中で軽く粉碎すると数〜数十 μ の大きさの破片となる。この破片は、大抵の場合、 100 kV 電子線が充分よく透過しうるような、鋭いくさび状の端を持つ。粉碎の際力が強すぎると、結晶本来の欠陥構造が失われるから、必要最小限の力で行なわなければならない。

(ii) 結晶片を四塩化炭素などの結晶と反応しない溶媒中で、超音波を与えて分散し、数 μ の穴のあいたカーボン蒸着膜(マイクログリットという)上にすくい上げ、ろ紙で液切りをすることにより固定する。

(iii) 検鏡にあたって、まず、広範囲にわたって薄く、きれいに劈開された結晶片を探す。視野が決ったら制限視野回折像に切り換える。始めから所期の回折像が得られるのは稀であり、それに近いラウエ帯が観察される場合に傾斜装置を駆動させて、回折点の強度が中心ビームの周りで対称的になるようにする。

(iv) 回折像をみながら、中心対称の位置に対物絞りをセットする。電子線は光軸上に沿って入射させる。

(v) 再び像にして、stigmeter を操作して非点収差を補正する。このためには観察中試料表面に付着したカーボン膜の粒状組織が等方的で、かつ、鮮鋭になるようにするという方法が一般に行なわれている。

(vi) 像のピントを合わせる。回折コントラスト像の場合に比較して、ピントの位置により格子像は著しく変化するから、予期した defocus 点の近傍で2, 3枚撮影する。

なお、電子線照射による試料の変質、損傷をできるだけ防止するために、上記の諸操作は必要最小限の明るさで行なう。

3. 無機化合物の欠陥構造

本章では、これまでに格子像の観察の対象になった無機化合物結晶のうちのいくつかにおける、X線回折等により決められた平均的な欠陥構造について概観する。実際の観察結果については次章で述べる。

(1) NiAs 型を基本構造とする化合物

遷移金属の硫化物は NiAs 型の結晶構造をもつものが多い(Fe_{1-x}S , V_{1-x}S など)。物理的性質は一般に金属的であり、価電子の分布の観点からはイオン結晶と共有性結晶の中間に位置するものであるが、原子の幾何学的配列はイオン結晶の見地から説明することができる。

図3(a)は NiAs 型構造の単位胞を示す。陽イオン(小丸)は3方柱を構成し、陰イオン(大丸)はその中心の六

図3 (a) NiAs 型構造の単位胞のモデル。(b) Fe_7S_8 結晶の $4C$ 型長周期規則構造のモデル。

配位位置を占める。陰イオンは陽イオンに較べ実際にはかなり大きい。例えば、 Fe_{1-x}S において、 Fe^{+2} のイオン半径は $0.75 \text{ \AA}$ 、 S^{2-} のそれは $1.9 \text{ \AA}$ 。3 次元的な広がりを考えれば明らかに、陰イオンは六方稠密充填をしており、陽イオンはその八面体隙間に存在する。

NiAs 型結晶における不定比性は陽イオンあるいは陰イオンの過剰あるいは欠損の結果として生じる。例えば、図 3 (a) において陽イオンのうちのどれかが欠損するか、あるいは、×印の場所に陰イオンが侵入する場合には陽イオン不足の方向へ不定比となる⁽⁹⁾。1 例として、 Fe_{1-x}S 結晶では $x=0\sim 0.13$ にわたって Fe イオンの欠損が生じる (400°C において)⁽³⁷⁾。空孔は高温では不規則に分布し、このために生じるエントロピーの増加は、空孔の発生による歪エネルギーの増加を償っている。しかし、温度の低下とともに各イオン間の結合エネルギーの寄与が大きくなり、空孔は規則的に分布するようになる。組成ならびに温度に依存して種々の型の長周期構造が生じる⁽³⁸⁾。

図 3 (b) はそのような長周期構造の 1 つである。これは最初 Fe_7S_8 結晶に対して提案された⁽³⁹⁾。Fe イオン (黒丸) の層は一層おきに規則配列した空孔 (白丸) を含む。図中、Fe イオンが完全に占めている層 (偶数番目の層) および S イオンは省略されている。規則配列した空孔の層は NiAs 型単位胞の 4 倍の大きさの周期 (...ABCD...) をもち、 $4C$ 型長周期と呼ばれる。この長周期構造の単位胞の大きさは $a=2\sqrt{3}A$ 、 $b=2A$ 、 $c=4C$ および $\beta=90.26^\circ$ ⁽⁴⁰⁾ である。ここで、 A および C は NiAs 基本格子の格子常数を表す。その後、同型の長周期構造が Fe_7Se_8 ⁽⁴¹⁾、 V_7S_8 ⁽⁴²⁾、 V_7Se_8 ⁽⁴⁴⁾ および Cr_7S_8 ⁽⁹⁾ に対しても報告された。

(2) ReO_3 型を基本構造とする化合物

これに属する酸化物はイオン結晶であるが、その物理的性質は非金属的なものから金属的なものまで広範囲に

わたるという特徴をもつ。図 4 (a) に ReO_3 型構造の単位胞のモデルを示す。 Re^{+6} (小丸) は立方体の隅を、 O^{2-} (大丸) は各稜の中点を占める。陽イオンの周りに 6 個の陰イオンが配位して構成する八面体は隅を共有して 3 次元的に広がっている。図 4 (b) はこの八面体群を 1 つの隅共有方向に沿ってみた場合の投影図である。

いま、陰イオンの欠損が生じる場合を考えると、この結晶構造では空孔は最初に 2 次元的に凝集する⁽⁴⁵⁾。例えば、空孔は図 4 (b) の白丸の面 (紙面に垂直) に板状に並ぶとする。

つぎに、結晶の上部に対して下部が相対的にずれながらつぶれて、図 4 (c) のような八面体の配列になると、結晶はより安定化する。この場合、(b) と (c) では陰陽両イオン数は変わらない。(c) にて矢印で示す面内では八面体は稜を共有する。この面が前述の結晶学的せん断面 (crystallographic shear plane, 以下において便宜上 CSP と略す) と呼ばれる欠陥面である。くり返しになるが、この CSP の形成は図 4 (b) の空孔分だけ陰イオン不足側への組成変動をもたらす⁽⁴⁶⁾。

CSP は ReO_3 型を基本構造とする多くの酸化物においてしばしば形成される。例えば、図 4 (d) は V_2O_5 (斜方晶系) の結晶モデル⁽⁴⁷⁾であり、矢印で示す bc 面に沿って CSP が形成されている。なお、 c 軸は紙面に垂直である。図 4 (e) は V_6O_{13} (単斜晶系) の結晶モデル⁽⁴⁸⁾である。これは V_2O_5 を少し還元すると得られる。CSP は ab 面に平行なものも形成され、構造はさらに複雑になるが、 a および b の大きさは V_2O_5 のそれ (a および c に対応する) と略同じである。

同一レベルで隅共有する八面体群をブロックと呼ぶ。 V_6O_{13} 結晶では 2×3 個の八面体が 1 ブロックを形成する。このブロックを 2×3 ブロックと呼ぶ。各ブロックは隣りのブロックと ab 面および ac 面内で稜共有している。各ブロック内には b 軸に平行なトンネル (図中 A) が、ブロック間には小さなトンネル (B) が存在する。ブロック構造を有する結晶は一般に比較的大きな単位胞を持つ。

同一レベルで隅共有する八面体群をブロックと呼ぶ。 V_6O_{13} 結晶では 2×3 個の八面体が 1 ブロックを形成する。このブロックを 2×3 ブロックと呼ぶ。各ブロックは隣りのブロックと ab 面および ac 面内で稜共有している。各ブロック内には b 軸に平行なトンネル (図中 A) が、ブロック間には小さなトンネル (B) が存在する。ブロック構造を有する結晶は一般に比較的大きな単位胞を持つ。

V-O 系では上の 2 つの他にも類似の相が存在する。それらは一般的に $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=3$ および 6)、および $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=3$ から 8) として表わされる⁽⁴⁹⁾。これらの相は同族系列 (homologous series) あるいは Magnéli 相と呼ばれる。Magnéli 相を有する系としては $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 、 $(\text{W}, \text{Me})_n\text{O}_{3n-1}$ ($\text{Me}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$) 等が挙げられるが、それらについての詳細は別の文献⁽⁹⁾⁽⁵⁰⁾に譲ることにして、ここではもう 1 つの例として Nb-O 系をとり上げる。

Nb-O 系の高温相の平衡関係は Schäfer ら⁽⁵¹⁾および木村⁽⁵²⁾によって詳細に調べられ, Nb_2O_5 から NbO_2 の

間に 5 つの相が存在することが確認された. 図 5 はそれらのうちの 1 つ, $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ (単斜晶系⁽⁵³⁾)の単位胞を示

図 4 (a) ReO_3 型構造の単位胞のモデル. (b) ReO_6 八面体群の 1 つの隅共有方向への投影図. a は格子常数, 白丸は空孔を表わす. (c) 結晶学的せん断面の形成. (d) V_6O_{13} 結晶の単位胞のモデル ($a=11.51 \text{ \AA}$, $b=4.37 \text{ \AA}$, $c=3.56 \text{ \AA}$). (e) V_6O_{13} 結晶の単位胞のモデル ($a=11.9 \text{ \AA}$, $b=3.68 \text{ \AA}$, $c=10.2 \text{ \AA}$, $\beta=100.9^\circ$).

写真 1 (a) V_6O_{13} 結晶の格子像 (100 kV). (b) (a) の結晶部からの制限視野回折像.

図 5 $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ 結晶の単位胞のモデル ($a=21.2 \text{ \AA}$, $b=3.82 \text{ \AA}$, $c=15.6 \text{ \AA}$, $\beta=124.5^\circ$).

写真 2 $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ 結晶の格子像 (100 kV).

す。3×4および3×3の2種のブロックが共存する。3×3ブロック間の黒点は酸素イオンが構成する四面体の中心に位置するNbイオンを示す。

同族系列の各相は非常に狭いながらも組成範囲をもつ。この不定比性は、いわゆる Wadsley intergrowth defect⁽⁵⁴⁾ によるか、あるいは、空孔ないし欠陥クラスター⁽⁵⁵⁾によってまかなわれると考えられている。

4. 実験結果

(1) V_6O_{13} ⁽⁵⁶⁾

この結晶は3.(2)で述べたようにブロック構造をもち、格子常数 a および c が大きく、同時に、2.(4)(i)における他の諸条件を略満足するから、格子像の観察に適した結晶である。写真1は化学輸送法で作成した V_6O_{13} 結晶⁽⁵⁷⁾の100kV電顕格子像(a)と、対応する回折図形(b)を示す。電子線は結晶の b 軸に平行に入射した。回折図形には結像に使用した絞りの位置および大きさが書きこんである。

格子像において、写真の倍率を考慮しつつ、結晶モデル(図4(e))との対応を考えると、白点はトンネルAを表わすことが分る。単位胞は写真上黒枠で示すようにとることができる。 a 軸に平行に交互に並んだ黒い線と灰色の線は本結晶のポテンシャル分布を良く再現している。

(2) $Nb_{22}O_{54}$ ⁽¹¹⁾⁽⁵⁸⁾

写真2は1400°Cで作製した $Nb_{22}O_{54}$ 結晶⁽⁵²⁾の格子像⁽⁵⁸⁾である。電子線の入射方向は結晶の b 軸に平行である。この場合も像は直観的に解釈することができる。すなわち、 V_6O_{13} におけると同様に、白点はトンネルA(図5参照)に、黒い太線は稜共有部に対応する。3×4および3×3ブロックの配列も明らかである。四面体位置は均一な黒いコントラストを呈している。図中矢印の部分では、3×3ブロックが3×4ブロックで置換されている。これが Wadsley intergrowth defect である。この部分でNbイオンとOイオン数の比は22/54からOイオン過剰側へずれている。

(3) V_7S_8 ⁽¹³⁾

約1200°Cで合成した V_7S_8 結晶⁽⁵⁹⁾の格子像は複雑であるが、局所的に、写真3⁽¹³⁾のような比較的単純な像が観察された。これは4C型長周期をもつ Fe_7S_8 結晶からの格子像⁽¹²⁾とよく似ている。写真における白点は b 軸方向(入射電子線の方向)に連なるVイオン空孔を示すと考えられる。黒い地は完全に占められたVイオン層およびSイオンに対応し、それぞれは分解視されない。4C型長周期構造の単位胞(図3(b)参照)は写真中黒枠で示すとおりである。矢印で示した層間に c 軸方向へ

の積層の不整がある。この積層欠陥により、積層順序は…ABCD…から…ABDA…あるいは…ABCA…などに変わる。また、位置Fでは a 軸方向に伸びる白線が存在する。この成因は、図6に模型的に示すように、層がこの位置で積層欠陥により挟まれていることにある。図中、小円は空孔列の投影を示す。

写真3 4C型長周期構造をもつ V_7S_8 結晶の格子像(100kV)。

図6 写真3における白線(位置F)の成因を示す模型図。小円は空孔の投影を示す。

このように、本結晶では多量の積層欠陥が存在するが、このことと一致して、図折像上には c 軸方向への強い streak が観察された。

5. 将来の展望

(1) 超高電圧電顕の利用⁽¹⁵⁾⁽²⁸⁾⁽⁶⁰⁾

写真1および2における格子像は結晶ポテンシャル分布をかなり良く再現している。しかし、結晶モデルにおける小さいトンネルBが分解視されないこと、および、 $Nb_{22}O_{54}$ の四面体位置が一様なコントラストを与えることなどにより、物体が完全に再現されているとはいえない。

2.(2)における式(13)から明らかなように、電顕の分解限 d_{min} を上げるためには、 C_s を小さくするか、あるい

は、 λ を小さくしなければならない。100 kV 電頭に対して現在得られている $C_s \sim 2$ mm という値は同じ型式のレンズを使う限り、技術的には略限界にきているといわれており、大幅な改良は望めそうもない。

一方、 λ を小さくするためには電子線の加速電圧を上げればよい。例えば、1000 kV 電子線の波長は 100 kV のその略 $1/4$ である。ただし、電圧上昇に伴って C_s の値が大きくなりすぎては意味がない。現在商用の 1000 kV 電頭では $C_s = 13$ mm である。この値を基にして、種々の Δf について $\cos \chi$ の値を計算した、optimum defocus ($\Delta f = 1250$ Å) の場合の $\cos \chi - d$ の関係曲線を図 2 に点線で併記した。図より明らかなように $d_{\min} \sim 2$ Å であり、100 kV の場合に比べ約半分の大きさである。

実際に 2 Å に対応する絞りをを用いて $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ 結晶の 1000 kV 電頭格子像を撮影した(写真 4⁽²⁸⁾)。像コントラストは結晶モデル(図 5)と非常に良く一致する。特に、写真中円で囲んだ部分で明瞭であるように、四面体位置の中央の Nb イオン、あるいは、小さいトンネル B が分解視される。Nb イオンはもちろんであるが、O イオンもある程度結像されている。

写真 4 $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ 結晶の 1000 kV 電頭格子像。 $\Delta f = 1200$ Å。

Nb_2O_5 結晶について 100 kV および 1000 kV 電頭格子像を computer simulation で求めた⁽³⁵⁾。結果を図 7 に示す。この結晶は 3×4 および 3×5 ブロックより成ることを除いて $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ と同じ結晶構造をもつ⁽⁵³⁾。100 kV シミュレーション像(a)は Nb イオンの配列を近似的に表わすのに対し、1000 kV シミュレーション像(b)では個々の Nb イオンが略正当な位置に結像されている。

図 7 H 型(高温型) Nb_2O_5 結晶 ($a = 21.2$ Å, $b = 3.8$ Å, $c = 19.4$ Å, $\beta = 120^\circ$) のコンピュータシミュレーション像。枠は単位胞を示す。(a) 100 kV, (b) 1000 kV。

(2) 動的観察⁽⁵⁶⁾

高分解能を維持する必要上、加熱装置などを電頭に組み込むことは現在の所不可能である。しかし、電子線の照射量を制御することによって試料の温度をある程度変えることができる。100 kV 電頭において、コンデンサー絞りを全開にし、ビームを最高に集束した場合、酸化ニオブのような絶縁体結晶では 1500°C 位まで加熱することができる⁽⁶¹⁾。

電子線照射により試料の温度が上昇し、相変態などが生じるならば、その際の組織変化を連続的に観察することができる。例えば、 V_6O_{13} 結晶(図 4 (e), 写真 1)を強い電子線で加熱すると VO_2 へと変態する⁽⁵⁶⁾。この際の反応式として次の 2 つが考えられる。

観察中結晶表面にカーボン膜が付着して始めて反応が始まることから、下の式により反応が進行すると考えられる。熱力学データ⁽⁶²⁾も下の反応を支持する。

写真 5 は変態のごく初期に観察された格子像である。写真中黒枠内を VO_6 八面体によりモデル的に書いてみると図 8 のようである。図において中央に空隙が生じている。これはおそらく CO_2 ガスによって占められている。空隙の側面部には積層不整が生じている。このよう

な積層不整が周期的に並ぶと VO_2 相が形成される。また、空隙の周辺四隅(そのうちの1つを円で囲んである)には kink が生じている、kink が α 軸に沿って上下方向へ伝播することによって、 VO_2 への変態は進行する。引き続いての照射中にそのような過程が観察された。

写真5 V_6O_{13} 結晶の VO_2 相への変態の初期における組織変化、100 kV 電顕格子像。

図8 写真5の中央部(枠内)における VO_6 八面体の配列を示す模型図。

上記のような電子線加熱による固体反応あるいは相変態は他の結晶においても観察された⁽⁶³⁾。従来これらの現象は、熱測定あるいはX線回折法等でも調べられたが、反応に際しての原子の移動の素過程を直接捕えることはできなかった。格子像法によれば、温度および雰囲気との点での制約はあるが、ある程度可能である。焼結反応、結晶成長過程なども格子像による動的観察の対象になるかもしれない。

6. 結 言

以上において、電顕格子像による無機化合物の欠陥構造の研究の一端を紹介した。本稿の表題に関連する、これまでに得られた成果のすべてを与えられた紙面に収容することは不可能であるので、筆者の近辺において行なわれた研究に絞って述べた。

本稿には含まれなかったが、格子像の応用研究として気付くものを列記すれば次のとおりである。

- (1) Nb-W-O 系などの複酸化物の構造⁽³⁾⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁵⁾および Silicate に関する研究⁽⁶⁶⁾。
- (2) 金の蒸着粒子に関する研究⁽⁴³⁾。
- (3) Si などの非晶質薄膜に関する研究⁽⁶⁷⁾。
- (4) 石綿の構造に関する研究⁽²¹⁾。
- (5) Al 合金における GP ゾーンの研究⁽²²⁾。
- (6) 結晶粒界に関する研究⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁸⁾。

電顕格子像による研究は始まってから日も浅く、これから本格的に行なわれるといっても過言ではないであろう。無機化合物の欠陥構造に関する分野のみならず、他の種々の分野においても未開拓のテーマが多く残されているように思われる。例えば、無機化合物のうち、NaCl 型⁽¹⁴⁾、スピネル型⁽²³⁾、螢石型あるいはペロブスカイト型構造の結晶は不定比性と関連して、内在する欠陥のX線あるいは電子線回折による研究がかなり進んでいるにもかかわらず、格子像によるアプローチは未だ殆どなされていない。他方、金属方面では、金属間化合物の構造および欠陥、あるいは、合金のマルテンサイト変態時の格子欠陥の分布の解析などに適用できるのではないかと考えられる。

終りに、電顕格子像に関する解説論文として Allpress らによるもの⁽⁶⁹⁾があることを付記する。

無機材質研究所 山口成人博士、松井良夫氏、村松国孝氏および加藤克夫博士、ならびに、日立中研 永田文男博士、日本電子 内田祐二博士より賜りました御指導と御協力に感謝致します。また、本稿に対して、有益な御助言を戴きました 東京大学 石田洋一助教授および無機材質研究所 大坂敏明博士に謝意を表します。

文 献

- (1) 橋本初次郎：日本物理学会誌，**27**(1972)，840；**28**(1973)，385；応用物理，**42**(1973)，330。
- (2) 上田良二：日本物理学会誌，**28**(1973)，378。
- (3) J.G.Allpress, J.V.Sanders and A.D.Wadsley: Acta Cryst., B **25**(1969), 1156; J.G.Allpress: J. Solid St.Chem., **1**(1969), 66。
- (4) N. Uyeda, T. Kobayashi, E. Suito, Y. Harada and M. Watanabe: J. Appl. Phys., **43**(1972), 5181; 植田 夏, 水渡英二：日本結晶学会誌，**13**(1971)，212。

- (5) S. Iijima : J. Appl. Phys., **49**(1971), 5891 ; Acta Cryst., **A 29**(1973), 18.
- (6) 例えば, Y. Kamiya and A. R. Lang : J. Appl. Phys., **36**(1965), 579 ; C. Phaal and G. Zuidema : Phil. Mag., **14**(1966), 79 ; P. Delavignette, H. B. Kirkpatrick and S. Amerinckx : J. Appl. Phys., **32**(1961), 1098 ; S. Horiuchi, T. Ishii and K. Asakura : J. Crystal Growth, **21**(1974), 17.
- (7) 例えば, 猪股吉三, 三友 護, 井上善三郎, 田中広吉 : 窯業協会誌, **76**(1968), 355 ; S. Matsumoto, H. Suzuki and R. Uyeda : Japan J. Appl. Phys., **11**(1972), 607.
- (8) F. Koch and J. B. Cohen : Acta Cryst., **B 25**(1969), 275.
- (9) 中平光興 : 結晶化学, 講談社, (1973), 69 ; 森本信男 : 化学, **29**(1973), 392.
- (10) 例えば, J. Mat. Sci., 1973 年 8 月号(電顕による鉱物の研究特集号).
- (11) S. Iijima, S. Kimura and M. Goto : Acta Cryst., **A 29**(1973), 632 ; **A 30**(1974), 251.
- (12) N. Morimoto, H. Nakazawa and E. Watanabe : Proc. Japan Acad., **50**(1974), 756.
- (13) 堀内繁雄, 永田文男, 松井良夫 : 日本電子顕微鏡学会講演予稿集, (1975).
- (14) S. Iijima : *Abstract of Papers at the Internat. Cryst. Conf.*, Melbourne, (1974), IIJ-1, 217.
- (15) S. Horiuchi, K. Muramatsu and Y. Uchida : J. Appl. Phys., **45**(1974), 3199.
- (16) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan : *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, London, (1965).
- (17) R. Rebsch : Ann. Phys. Lpz., **31**(1938), 551 ; W. Glaser : Z. Phys., **81**(1933), 647.
- (18) J. W. Menter : Proc. Roy. Soc., **A 236**(1956), 119.
- (19) 荻田 孜 : 金属学会会報, **5**(1966), 239.
- (20) D. J. H. Cockayne, J. R. Parsons and C. W. Hoelke : Phil. Mag., **24**(1971), 139.
- (21) K. Yada : Acta Cryst., **A 27**(1971), 659 ; K. Yada and K. Ishii : J. Crystal Growth, **24/25**(1974), 627.
- (22) Y. Ando, K. Mihama, T. Takahashi and Y. Kojima : J. Crystal Growth, **24/25**(1974), 581.
- (23) S. Horiuchi, H. Wada and T. Moori : J. Crystal Growth, **24/25**(1974), 624 ; S. Horiuchi and C. Oshima : J. Crystal Growth, **23**(1974), 239.
- (24) R. D. Heidenreich : *Fundamentals of Transmission Electron Microscopy*, Interscience Pub., (1964), 127.
- (25) O. Scherzer : J. Appl. Phys., **20**(1949), 20.
- (26) J. M. Cowley and S. Iijima : Z. Naturforsch., **27**(1972), 445.
- (27) 吉原邦夫 : 物理光学, 共立出版, (1966), 131.
- (28) S. Horiuchi and Y. Matsui : Phil. Mag., **30**(1974), 777.
- (29) C. B. Eisenhandler and B. M. Siegel : J. Appl. Phys., **37**(1966), 1613.
- (30) M. Born and E. Wolf : *Principles of Optics*, 3rd ed., Pergamon Press, (1965), 421.
- (31) 植田 夏 : 化学, **27**(1972), 724.
- (32) N. Uyeda and K. Ishizuka : J. Electron Microscopy, **23**(1974), 79.
- (33) J. G. Allpress, E. A. Hewat, A. F. Moodie and J. V. Sanders : Acta Cryst., **A 28**(1972), 528.
- (34) M. A. O'Keefe : Acta Cryst., **A 29**(1973), 389.
- (35) 堀内繁雄, 松井良夫, 加藤克夫 : 応用物理学関係連合講演会予稿集, (1975).
- (36) 堀内繁雄, 松井良夫, 村松国孝 : 日本結晶学会講演要旨集, (1974), 39.
- (37) J. C. Ward : Rev. Pure and Appl. Chem., **20**(1970), 175.
- (38) 例えば, H. Nakazawa and N. Morimoto : Mat. Res. Bul., **6**(1971), 345 ; S. Horiuchi and H. Wada : Acta Cryst., **B 27**(1971), 504.
- (39) E. F. Bertaut : Acta Cryst., **6**(1953), 557.
- (40) M. Tokonami, K. Nishiguchi and N. Morimoto : Am. Mineralog., **57**(1972), 1066.
- (41) A. Okazaki : J. Phys. Soc. Japan, **16**(1961), 1162.
- (42) A. B. de Vries and F. Jellinek : to be published.
- (43) T. Komoda : Japan J. Appl. Phys., **7**(1968), 27.
- (44) F. M. A. Carpay : J. Inorg. Nucl. Chem., **28**(1966), 2827.
- (45) A. D. Wadsley : *Non-stoichiometric Compound*, ed. by L. Mandelcorn, Academic Press, New York, (1964).
- (46) 寺尾宣三 : 金属学会会報, **8**(1969), 509.
- (47) H. G. Bachmann, F. R. Ahmed and W. H. Barnes : Z. Krist., **115**(1961), 110.
- (48) F. Aebi : Helv. Chem. Acta, **31**(1948), 8.
- (49) K. Kosuge : J. Phys. Chem. Solids, **28**(1967), 1613.
- (50) N. N. Greenwood 著, 佐藤経郎, 田巻 繁訳 : イオン結晶, 培風館, (1973), 156.
- (51) H. Schäfer, D. Bergner and R. Gruehn : Z. anorg. allg. Chem., **365**(1969), 31.
- (52) S. Kimura : J. Solid St. Chem., **6**(1973), 389.
- (53) B. M. Gatehouse and A. D. Wadsley : Acta Cryst., **17**(1965), 1545.
- (54) J. G. Allpress : J. Solid St. Chem., **2**(1970), 78.
- (55) K. M. Nimmo and J. S. Anderson : J. Chem. Soc. Dalton, pp. (1972), 2328.
- (56) S. Horiuchi, M. Saeki, Y. Matsui and F. Nagata : Acta Cryst., in press.
- (57) M. Saeki, N. Kimizuka, N. Ishii, I. Kawada, M. Nakano, A. Ichinose and M. Nakahira : J. Crystal Growth, **18**(1973), 101.
- (58) 永田文男 : 未発表.
- (59) 小野田みつ子, 中平光興 : 日本化学会春期講演予稿集, (1975).
- (60) K. Kobayashi and N. Uyeda : *Proc. of 8th Internat. Cong. on Electron Microscopy*, Canberra, (1974).
- (61) J. G. Allpress : *Proc. of 5th Material Research Symp. on Solid St. Chem.*, NBS special pub., (1972), 87.
- (62) H. Endo, M. Wakihara and M. Taniguchi : Chem. Let., **7**(1974), 905.
- (63) 例えば, J. M. Browne, J. L. Hutchison and J. S. Anderson : *Proc. of 7th Internat. Symp. on the Reactivity of Solids*, Bristol, (1972), 116 (Nb₁₂O₂₉ の酸化) ; S. Horiuchi, H. Wada and T. Noguchi : Naturwissenschaften, **57**(1970), 670 ; S. Horiuchi : Z. anorg. allg. Chem., **386**(1971), 208 ; **404**(1974), 295 (Fe₃Stet → Fe₃S₄ → Fe₃Shex の相変化).
- (64) S. Iijima and J. G. Allpress : Acta Cryst., **A 30**(1974), 22, 29.
- (65) J. G. Allpress, S. Iijima and R. S. Stephenson : J. Solid St. Chem., **7**(1973), 89.
- (66) P. R. Buseck and S. Iijima : Am. Mineralog., **59**(1974), 79.
- (67) A. Howie, O. L. Krivanek and M. L. Rudee : Phil. Mag., **27**(1973), 235.
- (68) 石田洋一 : 金属学会秋期講演会予稿集, (1974・10月).
- (69) J. G. Allpress and J. V. Sanders : J. Appl. Cryst., **6**(1973), 165.