体心立方晶鉄の 収束電子回折にまつわる話

友 清 芳 二*

1. はじめに

透過電子顕微鏡で平行な電子ビームを結晶に照射すると電子回折パターンにはスポットが現れるが、円錐状に収束したビームを照射するとスポットはディスクになる。収束ビームの照射方向を結晶の特定の晶帯軸に合わせると、パターンの中心にあるディスク(透過波ディスク)にはブロードな同心円状の明暗の縞と多数の暗線が現れる(図1)。一方、回折パターンの中心から離れた位置にはHOLZ(Higher Order Laue Zone)リングと呼ばれる環状の明るいコントラストが現れる。このリングを良く見ると多数の回折ディスクが環状に連なっていて、ディスク内部に現われる明線が連なってリングを形成していることがわかる。リングに沿ってHOLZの回折波ディスクも現れるはずであるが、強度が弱いので輪郭は必ずしも明瞭ではない。回折波ディスク内の各々の明るい線は高次ラウエゾーンに属する回折によるものであり、透過波

ディスクに現われる暗線と平行で対をなしている。これら明暗の回折線は菊池線の成因と類似しており、HOLZ線と呼ばれている。HOLZ線の現れる位置は格子定数の変化とともに敏感に変化する。HOLZリングを形成する多数のHOLZ線の対の一方が透過波ディスク内に暗線となって現われるので、透過波ディスクの暗線を観察すれば局所領域の格子定数を精度よく決めることができる。照射領域を変えながら格子定数変化を求めれば歪みを知ることができ、試料の弾性定数が既知であれば応力に変換できる。これがCBEDによる格子歪みあるいは残留応力測定法⁽¹⁾である。

この方法は以前より提案されていたが⁽²⁾⁽³⁾かならずしも普及していない。最近の分析型電子顕微鏡では強励磁対物レンズ(Condenser Objective lens)を備えているので照射ビーム直径をnmオーダーまで絞り、収束角 2α が数mrad以上の収束ナノビームを得ることができる。さらに、試料室の真空度も良いのでCBEDパターンを得るのは容易である。観測したCBED-HOLZパターンから格子定数を求めるには、パ

図1 ZnO(Wurtzite型構造)の電子回折図形, 入射方位:[331], 加速電圧:200 kV.
(a) 平行ビーム, (b) 収束ビーム, (c) 図(b)の中心にある透過波ディスクを拡大したもの.
(a), (b)は同じカメラ長で撮影。

* 九州大学特任教授; 超高压電子顕微鏡室(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

Convergent Beam Electron Diffraction of bcc Iron; Yoshitsugu Tomokiyo (Research Laboratory for High Voltage Electron Microscopy, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: transmission electron microscopy, higher order Laue zone, local lattice strain, local residual stress

2008年8月28日受理

ソコンでシミュレートしたパターンとの比較が不可欠であり、これに手間がかかるのが敬遠される理由のひとつも知れない。しかし、これをできるだけ自動化し迅速に処理する試み⁽⁴⁾がなされていて、ソフトも市販されている。特に最近の半導体デバイスのダウンサイジングとともに、半導体結晶中の残留応力が重要な問題になり、CBED法による局所応力解析の需要は高い。

CBED法による格子歪み解析は面心立方(fcc)金属、ダイヤモンド構造のシリコン、ジंकブレンド(Zinc blende)型構造あるいはウルツァイト(Wurtzite)型構造の化合物半導体などへ応用されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかし、体心立方(bcc)金属への応用例は少なく、特にbcc鉄への応用例は見かけない。どうも、bcc鉄へのCBED法適用は不可能であると信じられているようである。本報告では、CBED法の原理に立ち返って、bcc鉄のCBED-HOLZパターンの観察がなぜ困難なのか、どうすればそれを克服できるかを示し、どのような条件であればCBED法適用が可能であることを示したい。

2. HOLZ線の現れ方⁽⁷⁾⁽⁸⁾

前述したように、明暗の平行なHOLZ線が現われる理由は菊池線対が現われるのと似ている。菊池線の場合は結晶中で四方八方に非弾性散乱した電子(エネルギーを失っている)がある格子面でBragg回折(脚注: X線結晶学では「反射」という言葉が使われるが、ここではすべて「回折」を使用する)した結果であるのに対して、CBED-HOLZ線はいろいろな方向(収束角 2α 以内の)から入射した電子(エネルギーを失っていない)がBragg回折した結果生じるものである。菊池線とHOLZ線の位置はずれるはずであるが、非弾性散乱によるエネルギーロスはずかかなので、実際には、ずれは識別できず、ディスク内に見えるHOLZ線の延長線上に菊池線が見える。

(1) HOLZ線とリングの半径

図2に零次ラウエゾーン(ZOLZ)とHOLZの逆格子面およびEwaldの反射球の断面模式図を示す。今、電子線の入射方向を $[uvw]$ とし、1組の明暗のHOLZ線対が (hkl) 面によるBragg回折の結果であるとする、

$$hu + kv + lw = N \quad (1)$$

において、 $N=0$ の反射が第零次ラウエゾーン(Zero Order Laue Zone: ZOLZ)の回折に、 $N=1, 2, 3, \dots$ がそれぞれ第1次、第2次、第3次、…ラウエゾーンに対応し、1次以上を高次ラウエゾーン(Higher Order Laue Zone: HOLZ)と呼んでいる。

HOLZリングの半径を Q 、逆格子面間隔を H 、反射球の半径を K ($K=1/\lambda$, λ は電子線の波長)とすると、幾何学的関係より

$$H \times (2K - H) = Q^2 \quad (2)$$

が得られ、これより Q が求められる。

$$Q = \{H(2K - H)\}^{1/2} \quad (3)$$

図2 Ewaldの反射球と零次および高次ラウエゾーンの関係。
 g 回折がBragg条件から負にずれている場合のHOLZ線の現れる位置。

入射方向が $[uvw]$ なので、 (uvw) 逆格子面の間隔 H は、格子定数 a の立方晶に対して次のように与えられる。

$$H = p/a(u^2 + v^2 + w^2)^{1/2} \quad (4)$$

ただし、fccでは、 $u+v+w$ が奇数のとき $p=1$ 、偶数のとき $p=2$ 、bccでは u, v, w がすべて奇数か偶数のとき $p=2$ 、それ以外のときは $p=1$ である。

(2) HOLZ線の現れる位置

HOLZ線対も菊池線対と同じように指数付けすることができる。 (hkl) 面に対応する逆格子ベクトルを g とすると、HOLZ線対の間隔は $|g|$ であり、Bragg角 2θ に対応する。ここで、 $1/g=d$, d は (hkl) 面の間隔である。HOLZ線は g 逆格子ベクトルに垂直であり、菊池線と同じようにBragg条件

$$2d \sin\theta = \lambda \quad (5)$$

を正確に満足する位置に現われる。つまり g 回折がBragg条件を正確に満たしている時、暗線は透過波ディスクの中心を、明線は回折波ディスクの中心を通る。 g 回折がBragg条件から s だけずれている時、明、暗のHOLZ線はそれぞれ透過波ディスク、回折波ディスク中心から x だけずれた位置にシフト(平行移動)する。ここで、 s は g に対応する逆格子点 G からEwaldの反射球面へ向かうベクトルであり、逆格子点 G が反射球の外にある時を負: $s < 0$ とする。 s と x の関係は図2に示す幾何学的関係から、次のように導かれる。

$$x = (2KH - g^2)/2Q$$

$$x = K\varepsilon = K(2\theta - 2\phi)$$

$$\begin{aligned}\tan(2\phi) &= Q/(K-H) \\ s &= K - AG = -(g^2 - 2KH)/2K = K - (K^2 - 2KH + g^2)^{1/2} \\ x &= Ks/Q\end{aligned}\quad (6)$$

式(3)~(6)から明らかなように、 Q は H と K を通して、 s は g および H と K を通してそれぞれ格子定数と波長に依存する。したがって HOLZ 線の現れる位置 x は格子定数だけでなく加速電圧にも依存することがわかる。

図3に、fcc 結晶、 $a=0.365$ nm, 加速電圧 100 kV, 入射方位[114]のときの作図した透過波および回折波ディスクと HOLZ リングの一部を示す。前述したように HOLZ リングは Ewald 球と交わる高次ラウエゾーンの回折ディスク内部に現われる明るい HOLZ 線が連なったものであることがわかる。

カメラ定数 $L\lambda$ で撮影したフィルム上では HOLZ 線は X だけシフトする。ただし、

$$X = x \cdot L\lambda \quad (7)$$

であり、 x は長さの逆数、 X は長さの単位を持つ。

試料の格子定数(格子面間隔)、入射方位、加速電圧、カメラ定数が与えられれば、以上の関係を利用して HOLZ パターンを作図することができる。図4に銅(fcc)、加速電圧 100 kV, 入射方位[114]の透過波ディスクに現われる HOLZ 線

図3 HOLZ線の作図の様子。
入射方位：[114]，加速電圧：200 kV，fcc 結晶， $a=0.365$ nm

図4 CBED-HOLZ パターンの作図結果と観察例。(純銅，200 kV，100 kV，室温)

の作図例と観察例を示す。これまでの取扱は、運動学的回折を前提にしているが、実際には動力学的回折効果が無視できなくなる場合⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾もある。

3. HOLZ 線を観察するには

一般に、高次(または高指数)回折になるほど回折強度は弱くなる。その理由の1つは高次ほど Bragg 角 2θ が大きくなり、原子散乱因子(あるいは結晶構造因子)の値が急激に低下するからである。もう1つの理由は原子の熱振動による減衰である。この効果は

$$\exp\{-B(\sin\theta/\lambda)^2\} = \exp(-Bg^2/4) \quad (8)$$

で与えられる。ここで B は B 因子(温度因子)であり、立方晶の場合は

$$B = 8\pi\langle u^2 \rangle / 3 \quad (9)$$

と表される。原子の平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle$ は、Debye 温度以上では温度に比例して増加する。これより、 g の大きな回折ほど、そして高温ほど減衰効果が大きいことがわかる。もともと強度の弱い HOLZ 線を選びしかも、晶帯軸入射で同時に多数の HOLZ 回折を起こさせるので個々の HOLZ 線の強度は必然的に弱くなる(入射電子強度が一定であれば、HOLZ に限らず、一般に励起される回折波の数が多いほど各々の回折波の強度は低下する)。このような理由により、収束電子を晶帯軸に沿って入射させればいつでも明瞭な HOLZ 線が観察できるわけではない。

では、どのような条件なら HOLZ 線を観察できるであろうか、fcc 結晶で、格子定数が $a=0.365$ nm 程度の銅あるいは銅合金を例にとって調べてみる。加速電圧 200 kV, 室温で純銅を観察してみると、入射方位が[100], [110], [111]では HOLZ リングも透過波ディスク中の HOLZ 暗線も見えない。少し高指数の[114]入射にするとようやく図5に示すような HOLZ 線が見えるようになる。この辺の事情を理解するために描いたのが図6である。図6には同じカメラ定数で作図した ZOLZ と HOLZ スポット(逆格子点)および 100, 200 kV での HOLZ リングが図示してある。厳密には、スポットの代わりに入射ビームの収束角 2α に応じたデ

図5 純銅の[114]入射 CBED-HOLZ パターンの観察結果。加速電圧 200 kV。(a) 室温，(b) 液体窒素ステージで約 100 K に冷却。

図6 HOLZ リングの大きさや零次および高次ラウエゾーンに属する逆格子点の分布に及ぼす入射方位と加速電圧の関係。すべて同じカメラ定数 $L\lambda$ の値で描かれている。純銅(fcc)の場合。

ィスクを描くべきであるが、図が複雑になるのでスポットのままにしてある。図から明らかなように、HOLZ リングの半径が大きく、励起される回折スポットの数が多いと各々の回折強度が低下し、リングも HOLZ 暗線も見え辛いことが推定できる。逆に、リングの直径が小さく、しかも励起される回折スポットの数が少ない入射条件だと強度があまり低下せず HOLZ 線は見えやすいことが予想される。図6から HOLZ 線の観察にはある程度高指数の入射方位でないといけないことがわかる。リングを小さくするために加速電圧を下げて式(2)の K の値を大きくするのも有効である。実際に歪みを評価する場合は2か所の HOLZ 線の交点間の距離の変化や、HOLZ 線で作られる多角形の形状変化などに注目するので、透過波ディスク内に現われる HOLZ 線の数はある程度必要である。図6に示した[114]入射のように、零次の逆格子点の数が少なく(面内の逆格子点密度が低い)、しかも中心の周りにバランス良く分布する方位が理想的である。HOLZ 線の幾何学的配置を観察するには回折ディスクは大きい方がよい。ディスクの直径は収束角 2α に比例し、 2α の値を大きくしていくと隣接の ZOLZ のディスクが重なるようになる。したがって最隣接ディスクがちょうど接する時の 2α が実用上の最大値である。[100]入射のように逆格子点密度が高いと逆格子点同士が接近しているので直径をあまり大きくとれない。このように、HOLZ 線観察のための条件を満たす入射方位は非常に限られたものになる。高指数方位入射は動力学的効果を低減する上でも有効であるが、あまり高指数になると励起される回折強度自体が低下して観察困難になる。

4. bcc 鉄ではなぜ HOLZ 線が見えないのか

今までの議論は運動学的回折理論の幾何学的考察に基づいており、bcc 鉄の CBED-HOLZ パターンが観察できない理由はどこにもみつからない。もちろん bcc 鉄に磁性があるために非磁性試料に比べて電顕観察自体が容易でないことはあるが、HOLZ 線が見えない理由にはならない。前述したように歪み評価に CBED 法が適用されている例は、半導体

表1 代表的な金属、半導体の結晶構造と格子定数。

Cu	Al	Fe	Si	Ge	GaAs	InSb	ZnO
fcc	fcc	bcc	d	d	z	z	w
0.3615	0.4049	0.2866	0.5428	0.5658	0.5648	0.6474	$a=0.3249$ $c=0.5205$

* d : diamond 構造, z : zinc blende 構造, w : wurtzite 構造

結晶(共有結合結晶)が多い。表1は代表的な金属、半導体結晶の格子定数(軸長)を示したものである。bcc 鉄は格子定数の値が半導体結晶に比べて非常に小さいことがわかる。

ここでもう一度 HOLZ リングの半径 Q に注目してみる。式(3)において $2K \gg H$ なので

$$Q \approx (2KH)^{1/2} \quad (10)$$

が得られる。 $K=1/\lambda$ 、および式(4)を使うと立方晶に対しては次式が導かれる。

$$Q = [2p / \{a\lambda(u^2 + v^2 + w^2)^{1/2}\}]^{1/2} \quad (11)$$

この式より、格子定数 a が小さいとリング半径 Q が大きくなり、HOLZ 線の強度が低下して見え辛くなることがわかる。HOLZ 線が見えるようにするためには Q が小さくなる高指数の $[uvw]$ 入射方位が望ましい。また、2.(1)で述べたように、 p は指数 u, v, w の組み合わせによって1または2となるので、 Q を小さくするには $p=1$ となる方位を選ぶ方がよい。

もともと金属は変形しやすいのでイオン結晶や共有結合結晶のようなシャープな菊池線は現れにくい。CBED-HOLZ パターンの観察においても事情は同じである。さらに、HOLZ 線の強度には (uvw) 逆格子面内の逆格子点の密度も関係するので、金属の中でも逆格子点密度の低い bcc 結晶では fcc 結晶よりも観察し辛い。

5. bcc 鉄の HOLZ 線を観察するには

前節で述べたように、HOLZ 線の強度に最も強く効く因子は HOLZ リングの半径 Q の値と励起される HOLZ 回折の

数(リングと交わる HOLZ ディスクの数)である。観察しやすい条件として、① HOLZ リング半径 Q が小さいこと、② 励起される HOLZ 回折の数が少ないことがあげられるが、励起される回折数がただ少なければよいというものではなく、③ HOLZ リングが形成される程度の回折数は必要である。表 2 にいくつかの晶帯軸 $[uvw]$ 、加速電圧 200 kV での Cu と Fe の HOLZ リングの半径 Q の値を示す。fcc 銅の場合、 $[114]$ 以上であれば HOLZ 線が見えた。このときの HOLZ 半径 Q の値 32.3 nm^{-1} からすると、 $[114]$ 入射で bcc 鉄の HOLZ 線が見える可能性はあるが、実際には励起される HOLZ 回折の数が少な過ぎるので HOLZ リングが形成され

表 2 いくつかの晶帯軸入射における fcc Cu と bcc Fe の HOLZ 半径 Q の値 (nm^{-1})。加速電圧 200 kV。 p の値は式(4)中の p に対応。

$[uvw]$	$[111]$	$[114]$	$[124]$	$[116]$	$[415]$
fcc Cu	$p=1$ 35.75	$p=2$ 32.30	$p=1$ 21.98	$p=2$ 26.80	$p=2$ 26.13
bcc Fe	$p=2$ 56.75	$p=1$ 25.65	$p=1$ 24.68	$p=1$ 21.28	$p=1$ 20.75

ない。上記①～③の条件を考慮すると、bcc 鉄に対しては $[124]$ 以上の、 $[116]$ 、 $[415]$ 、 $[516]$ 入射がよさそうである。図 7 に加速電圧 200 kV で bcc 鉄の $[116]$ 、 $[516]$ 入射のときに期待される HOLZ パターンをパソコンで描いた結果を示す。実際に加速電圧 200 kV において bcc 鉄の $[415]$ 入射に近い条件で観察された HOLZ パターンの例を図 8 に示す。

過去に bcc 鉄の CBED を観察したいという相談を何回となく受け、そのつど以下のような助言をしてきたが、うまくいったという報告をほとんど聞かない。(a) $[100]$ や $[110]$ といった対称性の良い低指数でなく、高指数の晶帯軸入射方位を選ぶ、(b) 高分解能像を観察するような薄い試料でなく、菊池線が見えるような少し厚い試料を見る、(c) 最初は最小入射ビーム径でなくまず 10 nm 程度で試してみる。(a) に関しては、低指数の晶帯軸から系統的に試料を傾斜しながら、蛍光板上に明瞭な HOLZ リングが現れる晶帯軸を探すのがよい。ただし、圧延、再結晶した薄板の試料では優先方位があるため、上記のような CBED 観察に適した方位が得にくい。例えば、板面が (100) の時 $[511]$ 晶帯軸を出すには 16 度、 $[541]$ 、 $[651]$ 軸を出すには約 40 度傾斜しなければならない。板面が (111) の時は 56 度以上の傾斜が必要である。(b) に関しては、励起する HOLZ の回折の消衰距離(結晶構造因子

図 7 観察に適した bcc 鉄の HOLZ パターン(200 kV でのシミュレーション結果)。(a) $[116]$, 200 kV; (b) $[516]$, 200 kV

図 8 Fe の CBED-HOLZ パターンの観察例: 200 kV, 室温, $[415]$ に近い入射方位。零次ラウエゾーンの回折線も現れている。