

## Ni<sub>4</sub>Mo短範囲規則合金のHRTEM像シミュレーション

見立, 壽継

九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

波多, 聰

九州大学大学院総合理工学研究科融合想像理工学部門

桑野, 範之

九州大学大学院総合理工学研究科先端科学技術共同研究センター

進藤, 大輔

東北大学素材工学研究所

他

<https://doi.org/10.15017/16611>

---

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 22 (4), pp.347-352, 2001-03. 九州大学大学院総合理工学府

バージョン：

権利関係：



# Ni<sub>4</sub>Mo 短範囲規則合金の HRTEM 像 シミュレーション

見立 壽 継\* ・波 多 聰\*\* ・桑 野 範 之\*\*\*  
進 藤 大 輔\*\*\*\* ・松 村 晶\*\*\*\*\* ・沖 憲 典\*\*

(平成12年12月7日 受理)

## HRTEM image simulation of short range ordered Ni<sub>4</sub>Mo

Toshitsugu MITATE\*, Satoshi HATA\*\*, Noriyuki KUWANO\*\*\*,  
Daisuke SHINDO\*\*\*\*, Syo MATSUMURA\*\*\*\*\* and Kensuke OKI\*\*

High resolution transmission electron microscope (HRTEM) images of short range order (SRO) in Ni<sub>4</sub>Mo were investigated by means of multi-slice image simulation with various observation conditions. An energy-filtered field emission TEM (EF-FETEM) and a conventional TEM (CTEM) with accelerating voltage of 200kV were assumed in the simulation. In case of the EF-FETEM, the dot-contrast related to the fundamental *fcc* lattice and the SRO structure is imaged clearly over wide ranges of specimen thickness *t* and defocus distance  $\Delta f$ . The obtained images of SRO sensitively depend on the values of *t* and  $\Delta f$ , which can be interpreted in terms of the whole or partial projected potential of atom columns. For the CTEM, on the other hand, the ranges of *t* and  $\Delta f$  in which the *fcc* lattice is imaged are limited due to less contribution of higher order reflections to the image. It is difficult to analyze the SRO structures in atomic level from the HRTEM images when the image contrast of the *fcc* matrix is weak.

### 1. 緒 論

優れた特性をもつ材料の研究・開発において、材料内部の微細組織の制御は必要不可欠である。今日、電子顕微鏡は材料の微細組織の解析には欠くことのできない装置として広く利用されている。なかでも、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM; High Resolution Transmission Electron Microscope) 法は材料の原子配列を直接観察することができ、材料の特性に大きな影響を与える欠陥等の解析に非常に有効である。さらに、近年、電界放出型電子銃 (FEG; Field Emission Gun) およびエネルギーフィルターといった新しい装置が透過電子顕微鏡用に開発された。電界放出型電子銃は、従来の熱電子放出型の LaB<sub>6</sub> フィラメントに比べ電子流密度が高く、かつ放出電子のエネルギー幅も小さい。このため HRTEM 像における情報伝達限界が大きく改善されている。エネルギーフィルターでは、エネルギー選択スリットを用いて弾性散乱 (ゼロロス) 電子のみを結像に取り込むことができるため、像コントラストを低下させるバックグラウンドノイズを低減化できる。これら2つの装置を搭載した電子顕微鏡 (EF-

FETEM; Energy-Filtered Field Emission Transmission Electron Microscope) を用いることで、より定量的な像解釈が可能となった。筆者ら<sup>1)2)</sup>は、EF-FETEM による HRTEM 法およびモンテカルロ・シミュレーションを用いて Ni<sub>4</sub>Mo 規則合金の微細組織の研究を行ってきた。Ni<sub>4</sub>Mo 合金は *fcc* を基本とし、規則化の初期段階において合金内部に極めて微細な規則領域を形成することが知られている。このような状態は、短範囲規則 (SRO; Short Range Order) 状態と呼ばれている。Ni<sub>4</sub>Mo 合金の SRO 状態は、安定な長範囲規則 (LRO; Long Range Order) 構造である D1<sub>a</sub> および準安定な Pt<sub>2</sub>Mo と D0<sub>22</sub> 構造の微少な構造単位 (クラスター) が合金中に分散した状態であることを、筆者らは明らかにしている。このように複数種のマイクロ・クラスターが共存した合金試料を HRTEM 法により解析する場合、次の点に留意する必要がある。

①電子線の入射方向に個々の SRO 領域が重なるため、HRTEM 像のコントラストは試料内部の局所構造に直接対応しないことがある。

②試料内部での電子の動力学的回折効果 (多重散乱) およびレンズの効果。

①に対して筆者ら<sup>3)</sup>は、Ni<sub>4</sub>Mo 合金の SRO 状態をモンテカルロ・シミュレーションにより再現し、次のような解析手法を提案した。HRTEM 観察を想定し、シミュレーションで得た原子配列モデルの [001] 方向に

\*量子プロセス理工学専攻博士後期課程

\*\*融合創造理工学部門

\*\*\*先端科学技術共同研究センター

\*\*\*\*東北大学素材工学研究所

\*\*\*\*\*工学研究院

沿った原子の連なり（原子コラム）を Mo の存在割合（濃度）で表示する．例えば，高 Mo 組成の原子コラムは明るいドット，低 Mo 組成の原子コラムは暗いドットで表示する．SRO の存在のために各原子コラムの組成は少しずつ異なっており，fcc マトリクス中には明るいドットや暗いドットが混在してくる．この中から高輝度のドット，すなわち高 Mo 組成の原子コラムのみを選びだすと，合金中に存在する SRO クラスターの構造を反映した特徴的なドットの配列パターンが現れることがわかった．このことは，実際の [001] HRTEM 像においても，高輝度のドットのみを選びだしてドットの配列状態を解析すれば，試料内部の SRO 構造に関する情報が得られることを示唆している．しかしながら，HRTEM 像は②で述べた効果のため，必ずしも試料全体の投影像とは対応しない．すなわち，原子位置に対応しない場所にドットが現れるケースや，ドットの明るさと原子コラムの組成に相関関係が見られないケースがある．そのため，どのような試料膜厚およびフォーカス値で試料全体の投影像に近い像コントラストが得られるかを把握することは，正しい SRO 構造解析を行う上で重要である．本研究では，EF-FETEM を想定した Ni<sub>4</sub>Mo 合金の HRTEM 像のマルチスライス・シミュレーション<sup>3)</sup>を行い，種々のフォーカス値および試料膜厚での像コントラストと SRO 原子配列モデルとの対応関係を調べ，EF-FETEM による HRTEM 像観察でどのような情報が得られるのかを検討した．さらに，熱電子放出型の LaB<sub>6</sub> フィラメントを搭載し，エネルギーフィルターを装備していない汎用型の透過電子顕微鏡（CTEM；Conventional TEM）の場合と比較することで，EF-FETEM の有効性を検討した．

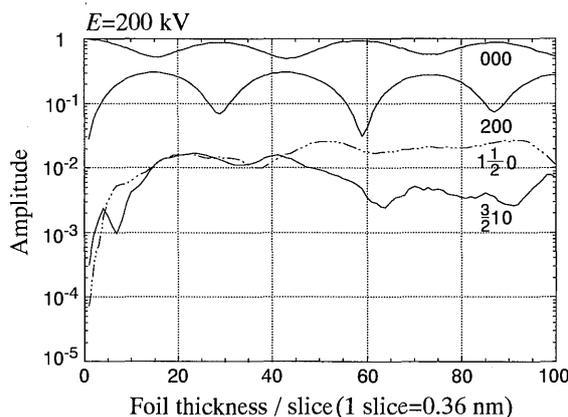
## 2. 計算方法

SRO 構造モデルには，モンテカルロ・シミュレーション<sup>1)2)</sup>より求めた Ni<sub>4</sub>Mo 合金の原子配列を使用した．fcc 単位胞の格子定数  $a$  ( $= b = c$ ) は 0.36 nm とし，モデル系の大きさは，電子線の入射方位である [001] 方向 ( $z$  軸) に  $100a$ ，それと垂直な [100] ( $x$

軸) および [010] 方向 ( $y$  軸) に対してそれぞれ  $10a$  とした．像計算に用いたパラメーターを **Table 1** に示す．EF-FETEM としてはオメガ型エネルギーフィルターを搭載した JEM-2010FEF を想定した．加速電圧は 200 kV，考慮した散乱波の数は  $260 \times 260$ ，1 スライスの厚みは fcc 単位胞 1 個分 (0.36 nm) である．対物レンズ絞りの半径は  $0.6 \text{ nm}^{-1}$  とし， $200_{\text{fcc}}$  基本格子反射までを取り込んだ．EF-FETEM での  $\Delta = 0$  という値は，エネルギーフィルターでゼロロス電子のみを選択した理想的な場合を想定している．CTEM は電子流密度の低い LaB<sub>6</sub> フィラメントを使用しているため，HRTEM 像観察において十分な輝度を得るためには，ビームをある程度収束させる必要がある．一方，EF-FETEM では，電子流密度の高い電界放出型電子銃により，それ程ビームを収束しなくても十分な輝度が得られる．これらのことを考慮し，ビームの収束角を EF-FETEM では 0.3 mrad，CTEM では 0.6 mrad と差をつけた．

## 3. 結 果

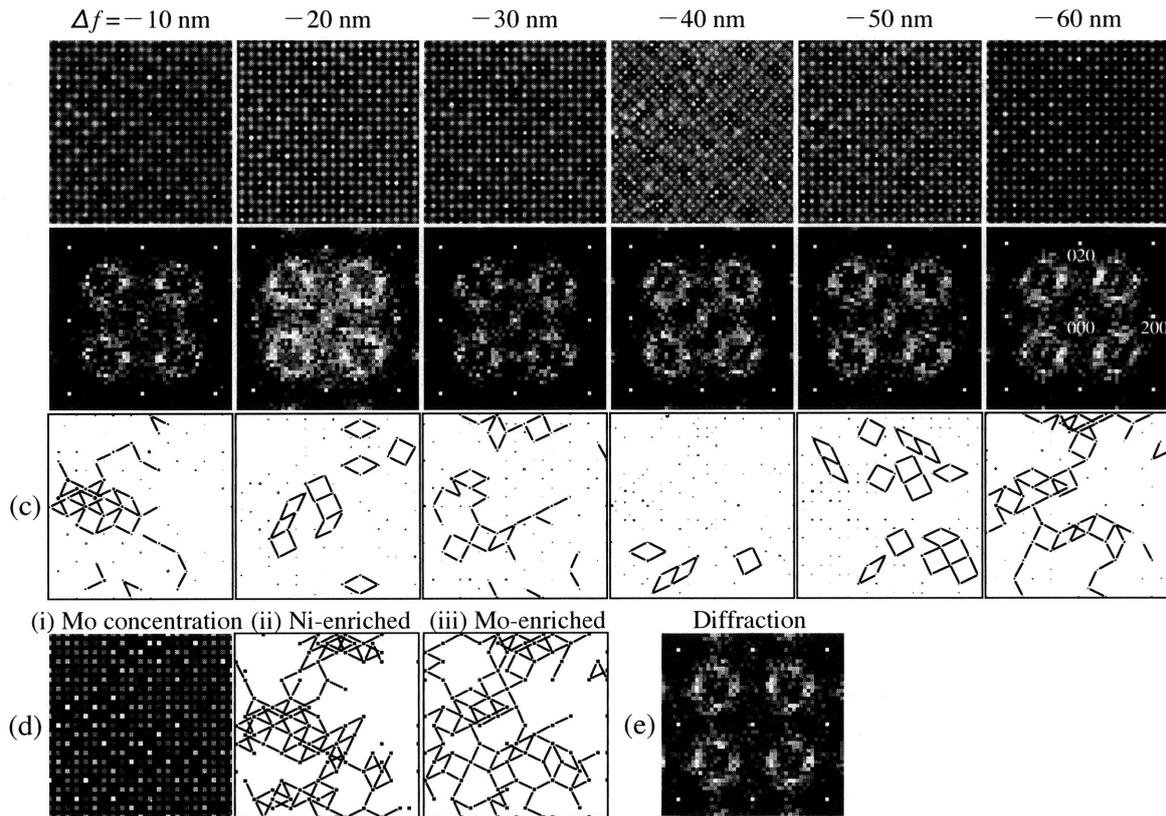
**Fig. 1** は，膜厚（スライス）変化に伴う透過波，SRO 散漫散乱および 200 基本格子反射の振幅変化を口



**Fig. 1** Calculated amplitudes of the transmitted beam, the 11/20 and 3/210 SRO diffuse scattering and the 200 fundamental reflection under the [001] zone axis incidence, as a function of the foil thickness (number of slices).

**Table 1** Parameters for multi-slice image simulation

Microscope	Energy-Filtered Field Emission TEM	Conventional TEM
Accelerating voltage	200 kV	200 kV
Number of beams	$260 \times 260$	$260 \times 260$
Radius of object aperture	$0.6 \text{ nm}^{-1}$	$0.6 \text{ nm}^{-1}$
Spherical aberration coefficient ( $C_s$ )	1.0 mm	1.0 mm
Defocus due to chromatic aberration ( $\Delta$ )	0 nm (for zero-loss imaging)	6.0 nm
Beam convergent semi-angle ( $\alpha$ )	0.3 mrad	0.6 mrad

200 kV-EF-FETEM,  $t = 15.48$  nm (43 slices)

**Fig. 2** Calculated [001] HRTEM images of SRO in  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  with 15.48 nm (43 slice) in foil thickness assuming an EF-FETEM (a), their Fourier power spectra (b) and processed images (c). Dots in (c) represent the locations of brighter dots in (a). Mo concentration in atomic columns (d-i), Ni-enriched columns (d-ii) and Mo-enriched columns (d-iii). Simulated diffraction pattern for 15.48 nm in foil thickness (e).

グ・スケールで表示したものである。透過波と  $200_{fcc}$  基本格子反射の振幅は約 10.14 nm (29スライス) の周期で増減を示しているが、SRO 散漫散乱 (11/20, 3/210) の振幅には明瞭な周期性は見られない。回折波の振幅が大きいことは、HRTEM 像に対するその波の寄与が大きいことを意味する。すなわち、 $200_{fcc}$  基本格子反射の振幅が大きいほど、HRTEM 像中の fcc マトリクスのコントラストは明瞭になる。以下では、 $200_{fcc}$  基本格子反射の振幅が最大となる膜厚  $t = 15.48$  nm (43スライス) について詳細な像解釈を行った。

### 3.1. EF-FETEM を想定した計算

**Fig. 2(a)** は EF-FETEM を想定した膜厚  $t = 15.48$  nm (43スライス) での HRTEM 像の計算結果を示している。フォーカス値  $\Delta f$  を  $-10$  nm から  $-60$  nm までステップ幅  $-10$  nm で変化させた。ここで、 $-$  の符号はアンダーフォーカスであることを示している。 $\Delta f$  の変化に伴い像コントラストは大きく変わるが、fcc マトリクスのドットコントラストは明瞭に観察される。像のフーリエスペクトル (b) は  $\Delta f$  が変化してもほとんど変わらず、いずれも 11/20 と 3/210 に明瞭

な SRO 散漫散乱強度の極大、 $200_{fcc}$  に fcc 基本格子反射が現れている。このようなフーリエスペクトルの強度分布は、電子回折図形のシミュレーション (e) の強度分布と良く一致している。(c) は高輝度のドットのみを選びだして黒点で表示したものである。これより、高輝度のドット位置は  $\Delta f$  と共に変化していることが分かる。このような現象は実際の HRTEM 観察でも確認されている<sup>9)</sup>。(d-i) は計算に用いた SRO 構造モデルの投影ポテンシャルをグレースケール (256階調) で表示したもので、高 Mo 組成の原子コラムほど明るく表示した。(d-ii) および (d-iii) での黒いドットは、それぞれ高 Mo 組成 (27 at% Mo 以上) および低 Mo 組成 (12 at% Mo 以下) の原子コラムを示している。さらに、SRO に関連する配列パターンを示しているドット間を、線分  $\langle a, a/2 \rangle$  ( $a$  は fcc の格子定数) で結んである。原子コラムの位置にドットが存在する  $\Delta f = -10, -30, -60$  nm (Scherzer focus<sup>9)</sup>) について、(c) と (d-ii) もしくは (d-iii) のどちらか一方 (同じ位置に現れるドット数が多いもの) を比較し、一致するドットの対を線で結んだ (c)。

$\Delta f = -10$  nm では像中の高輝度のドットは低 Mo 組成の原子コラムの図 (d-ii) と一致する部分が多く、 $\Delta f = -60$  nm では高 Mo 組成の (d-iii) と一致する部分が多い。 $\Delta f = -30$  nm においても高 Mo 組成の (d-iii) と一致する部分があるが、 $\Delta f = -60$  nm に比べると少ない。これより、 $\Delta f = -10$  nm および  $-60$  nm での像コントラストは、試料全体の投影ポテンシャルに近いと言える。同様の解析を種々の  $t$  および  $\Delta f$  の条件で行った結果、Fig. 3 に示すような条件が見い出された。図中の●および□は、HRTEM 像中の高輝度なドットが、それぞれ高 Mo 組成および低 Mo 組成の原子コラムとして解釈できる条件を示している。このように EF-FETEM を想定した像計算では、ジャストフォーカス ( $\Delta f = 0$ ) から約 120 nm の範囲で  $-10$  nm 程度のステップ幅によりスルーフォーカス像観

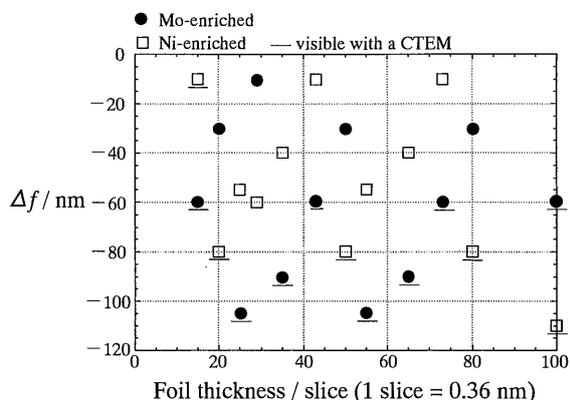


Fig. 3 Defocus distances where Ni-enriched (□) or Mo-enriched (●) columns are imaged as brighter dots in the simulated HRTEM images.

察を行うことで、ほとんど全ての膜厚で投影ポテンシャルに近い 2 種類の像コントラストが現れる。しかも、それらの  $\Delta f$  の間隔は約 50 nm とほぼ一定である。このような 2 種類の像コントラストが得られることは、田中ら<sup>6)</sup>が述べているように、透過波、散漫散乱および 200 基本格子反射間の位相の関係によって定性的には説明できる。次に、 $\Delta f = -30$  nm で得られる像コントラストを解釈する。このことを調べるために Fig. 4 に示すような解析を行った。まず、SRO 原子配列モデルの全体 (1-43 スライス) (a) を上部領域 (1-21 スライス) (b) および下部領域 (22-43 スライス) (c) の 2 つの領域に分ける。それぞれの領域の投影ポテンシャルから低 Mo 組成 (i)、高 Mo 組成 (ii) の原子コラムのみを表示し、 $\langle a, a/2 \rangle$  で表される点線でドット間を結ぶ。次に、投影ポテンシャルとの間に相関が認められた  $\Delta f = -10$  nm (iii)、 $-30$  nm (iv)、 $-60$  nm (v)、 $-185$  nm (vi) での HRTEM 像から高輝度のドットを抽出して表示する。構造モデルの各領域 (a, b, c) の投影ポテンシャル (i, ii) に像コントラスト (iii, iv, v, vi) を重ね、一致するドットの対を点線で結ぶ。この解析により、像コントラストと投影ポテンシャルの対応度を調べた。すなわち、(iii~vi) の図において点線の数が多いほど投影ポテンシャルとよく一致していることを意味する。試料全体の投影ポテンシャル (a) と良い一致を示す  $\Delta f = -10$  nm (iii) および  $-60$  nm (v) での像コントラストにおいては、それぞれ上部領域 (b) および下部領域 (c) と一致する箇所が多い。しかしながら、(a) と部分的な対応関係が認められた  $\Delta f =$

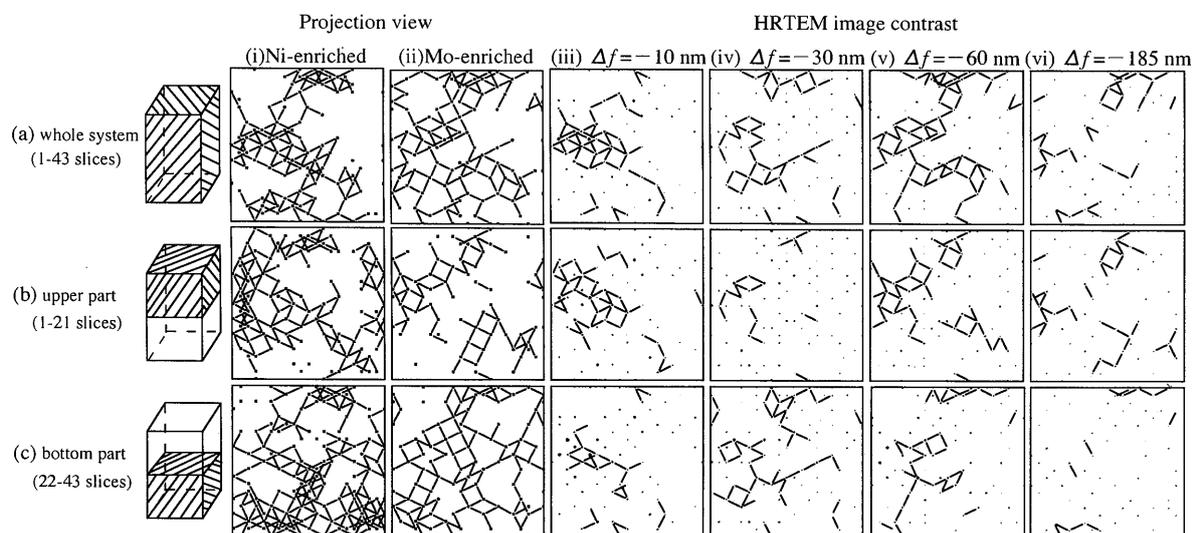
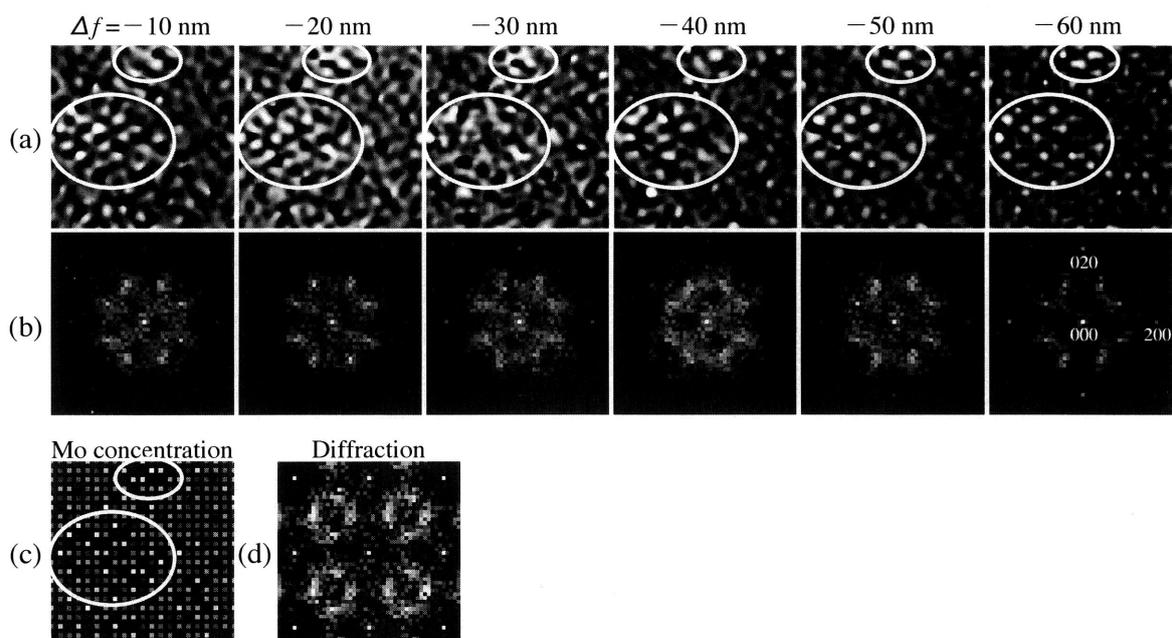


Fig. 4 Projected potential of the whole system (1-43 slices) (a), upper part (1-21 slices) (b) and bottom part (22-43 slices) (c). Black dots in (i) and (ii) denote Ni-enriched and Mo-enriched columns, respectively. Processed HRTEM images at  $\Delta f = -10$  (iii),  $-30$  (iv),  $-60$  (v) and  $-185$  nm (vi). Black dots in (iii)~(iv) denote the brighter dots in the original images.

200 kV-CTEM,  $t = 15.48$  nm (43 slices)

**Fig. 5** Calculated [001] HRTEM images of SRO in  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  with 15.48 nm (43 slice) in foil thickness assuming a CTEM (a), their Fourier power spectra (b), Mo concentration in atomic columns (c), and simulated diffraction pattern for 15.48 nm in foil thickness (d).

**Table 2** Coincidence in the SRO contrast between the simulated HRTEM images and projection views of the SRO structure, in use of EF-FETEM being assumed.

	Image at $\Delta f = -10$ nm	Image at $\Delta f = -30$ nm	Image at $\Delta f = -60$ nm	Image at $\Delta f = -185$ nm
Projection view of whole system (1-43 slices).	◎	○	◎	○
Projection view of upper part (1-21 slices).	○	×	○	○
Projection view of bottom part (22-43 slices).	○	○	○	×

$-30$  nm (iv) では、上部領域 (b) と一致する箇所は少なく下部領域 (c) と一致する線が多い。  $\Delta f = -185$  nm (vi) では、  $\Delta f = -30$  nm (iv) と逆の傾向がある。以上の結果を **Table 2** にまとめた。本結果は、フォーカス値を変化させることで異なる深さの領域における SRO 構造が強調される傾向があることを示唆している。透過電子顕微鏡像は、試料を透過した電子線による 2 次元的な像であり、深さ方向の 3 次元的な情報は得ることは難しい。しかしながら、本結果は、EF-FETEM によるスルーフォーカス像観察によって異なる深さ領域の情報が強調され、SRO のようにナノスケールの原子クラスターから成る不均質な 3 次元微細構造の解析が可能となることを示唆している。

### 3.2. 汎用型電子顕微鏡を想定した計算

**Fig. 5** は CTEM を想定して得られた膜厚  $t = 15.48$  nm (43 スライス) での計算結果である。像 (a) は EF-FETEM に比べて高次の反射の寄与が小さいため、

fcc マトリクスのコントラストは不明瞭である。像のフーリエスペクトル (b) は  $\Delta f$  が変化してもそれ程変わらない。いずれも  $11/20$  に SRO 散漫散乱強度極大が現れているが、  $3/210$  や  $200$  の強度は EF-FETEM と比べた場合非常に弱いものとなっている。このようなフーリエスペクトルの強度分布は、電子回折図形のシミュレーション (c) の強度分布とはあまり一致しない。(a) と (c) を比較すると、  $\Delta f = -40$ ,  $-50$ ,  $-60$  nm での像では、高 Mo 組成の原子コラム位置が明るく、逆に、  $\Delta f = -10$ ,  $-20$  nm では、低 Mo 組成の原子コラム位置が明るくなっていることがわかる。  $\Delta f = -30$  nm ではコントラストの明暗と高 Mo 組成との一致が悪い。したがって、  $\Delta f = -30$  nm は、高 Mo 組成の原子コラム位置の明暗が入れ代わる中間のフォーカス値である。このように CTEM で観察される像は、fcc マトリクスが明瞭に分解された EF-FETEM での像とは異なり、  $\Delta f = -10$  nm 程度のス

テップ幅でフォーカス値を変化させてもコントラストの変化は緩やかである。そのため、得られる像コントラストは試料全体の投影ポテンシャルから大きくはくずれない。しかしながら、CTEM でもごく限られた条件では fcc 基本格子反射の寄与が大きくなり、ここでは fcc マトリクスのコントラストが比較的明瞭となるため、原子コラムレベルでの SRO 構造の解析が部分的ではあるが行える。Fig. 3 で●や□印に付いたアンダーライン (—) は、CTEM においても fcc マトリクスのコントラストが強く、EF-FETEM の場合と同様に各ドットと原子コラム組成の対応を調べることができることを示している。EF-FETEM では高次の反射の寄与が大きいため、明瞭な fcc マトリクスの像を得ることができ、スルーフォーカス像観察により異なる深さ領域の情報が強調される傾向を確認できたが、CTEM では高次の反射の寄与が小さいため、そのような情報を得ることは難しい。

#### 4. 結 論

本研究では、Ni<sub>4</sub>Mo 合金の SRO 構造モデルを用いて HRTEM 像シミュレーションを行い、像コントラストにおよぼす観察条件の影響を調べた。さらに、EF-FETEM と CTEM での像解釈の差異を調べ、EF-FETEM を用いた SRO 解析の有効性を検討した。得られた結論は以下の通りである。

(1) EF-FETEM は高次の反射の寄与が大きいため、CTEM に比べ明瞭な fcc マトリクスの像が得られる。そのため、像コントラストと投影ポテンシャルとの対応関係を原子コラムレベルで解析できる。

(2) CTEM は高次の反射の寄与が小さいため明瞭な fcc マトリクスの像を得ることはできず、 $\Delta f$  に対する HRTEM 像の変化も緩やかである。そのため像コントラストは試料全体の投影ポテンシャルから大き

くずれない。しかしながら、像コントラストと投影ポテンシャルとの対応関係を原子コラムレベルで解析できるのは fcc 基本格子反射の寄与が大きい条件での像に限られる。

(3) EF-FETEM では、 $\Delta f$  を -10 nm ステップ程度の間隔で変化させ、ジャストフォーカス条件から -120nm 程度のスルーフォーカス像観察を行うことで、ほとんどの膜厚で、試料全体の投影像に近い 2 種類の像コントラストを得ることができる。これら 2 種類の像コントラストが得られる  $\Delta f$  の間隔は約 50 nm とほぼ一定である。

(4) EF-FETEM では  $\Delta f$  の変化に伴い、異なる深さ領域の SRO 構造が強調される傾向が認められた。このことは EF-FETEM を用いてスルーフォーカス像観察を行うことで、試料の深さ方向の情報が得られる可能性があることを示唆している。

#### 謝 辞

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金一般研究(B)(2)(#10450243) によった。ここに深く感謝の意を表す。

#### 参 考 文 献

- 1) S. Hata, S. Matsumura, N. Kuwano and K. Oki: Acta Mater., **46** (1998), 881.
- 2) S. Hata, S. Matsumura, N. Kuwano, K. Oki and D. Shindo: Acta Mater., **46** (1998), 4955.
- 3) J.M. Cowley and A.F. Moodie: Acta Cryst., **10** (1957), 609.
- 4) S. Hata, D. Shindo, T. Mitate, N. Kuwano, S. Matsumura and K. Oki: Micron, **31** (2000), 533.
- 5) O. Scherzer: J. Appl. phys., **20** (1949), 20.
- 6) N. Tanaka and J. Hu: J. Electron Microscopy, **47** (1998), 217.