部分的に規則化した Ni_4Mo 合金の HAADF-STEM 観察

田 中 信 夫¹ 波 多 聡² 沖 憲 典² 桑 野 範 之³

¹名古屋大学大学院工学研究科

²九州大学大学院総合理工学研究院

³九州大学先端科学技術共同研究センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 5 (2001), pp. 414-418
Special Issue on Materials Characterization by Analytical Electron Microscopy
© 2001 The Japan Institute of Metals

HAADF-STEM Observation of Partially Ordered Ni_4Mo Alloys

Nobuo Tanaka¹, Satoshi Hata², Kensuke Oki² and Noriyuki Kuwano³

¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

²Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyushu University, Kasuga 816-8580

³Center for Cooperative Research in Advanced Science & Technology, Kyushu University, Kasuga 816-8580

Partially ordered Ni_4Mo alloys were observed for the first time at an atomic resolution with high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM). The Mo atomic columns in the D1_a ordered structure were clearly visualized as bright square dots in the HAADF-STEM image. It was found that the ordered regions were observed with a high contrast in the defocus condition a little overfocused from the Scherzer defocus ($\Delta f = \sqrt{C_s \cdot \lambda}$) which is the condition for the smallest electron probe in STEM. The phenomenon was interpreted successfully by using the approximate imaging theory for HAADF-STEM proposed by Jesson *et al.* Using the present experimental and simulation results, an approximate imaging theory for visualizing short range ordered state in binary alloys, such as the Ni_4Mo alloys, is proposed.

(Received December 7, 2000; Accepted March 16, 2001)

Keywords: high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM), Ni_4Mo alloy, Scherzer defocus, electron channeling, D1_a structure

1. 序

先端材料の中でもナノメータースケールの構造単位をもつ材料の原子レベルの構造評価技術の新しい開発が望まれている。Pennycook らの報告¹⁾以来、HAADF-STEM のこの方面への有効性は広く認識されるようになってきた。彼らは、Si/Ge や GaAs/AlAs 半導体界面の他に、 SrTiO_3 や MgO の大傾角粒界の構造を原子番号反映コントラスト(Z-コントラスト)を使って原子レベルで観察することに成功した²⁾。これに続いて著者らの一人は、この新しい観察方法を V-Si や Ti-Si の非晶質半導体に適用し、非晶質 Si 中に存在する 1 nm 程度の遷移金属クラスターの存在を通常の高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)法によるよりも明瞭に観察することに成功した^{3,4)}。本研究では、この観察方法を高温から急冷した後、再び穏やかに熱処理した Ni_4Mo 合金試料に適用した結果⁵⁾を、HRTEM のデータ⁶⁾と合わせて、報告する。

2. 実 験 方 法

$\text{Ni-19.5 at\%Mo}$ 合金はアーク溶解法で作製され、均一化

のために 1373 K で 86.4 ks 間熱処理された後、3 mm の円板に成型された。この円板試料は再び同じ条件で熱処理された後、塩氷水中で急冷された。次に部分的に規則化した試料を得るために、843 K で 86.4 ks 間熱処理された⁶⁾。この熱処理によって、少しの不規則領域はあるが、試料の大部分の領域は3つの方向(バリエーション)をもつ数 nm 以下の D1_a 構造のクラスターによって埋めつくされることがわかっている⁶⁾。ただこのドメインは小さく長範囲規則度の測定はできていない。その後、試料はメチルアルコールと硫酸の混合液中の電解研磨で電子顕微鏡用試料に薄片化された。HAADF-STEM 像は 200 kV の加速電圧の電子顕微鏡に、電子ビーム走査装置(ASID-20)とカメラ室上部に高角度散乱電子の検出器をつけた装置(JEM-2010F-STEM)で得た。得られた走査像信号はマッキントッシュコンピュータ上のソフトウェア(Digital Micrograph)で画像化された。

顕微鏡の対物レンズ(STEM ではビームの収束レンズ)の球面収差係数(C_s)は 1 mm、色収差係数(C_c)は 1.4 mm であった。このレンズ条件では、Scherzer defocus のときの理論的最小プローブは 0.2 nm 程度になる。実際の観察では Fig. 2 に示すように 0.18 nm の格子面までも暗視野像として結像されている。入射するビームの開き角の半角は 9 mrad。ま

た暗視野像用の検出器の角度は 40~110 mrad であった．HAADF-STEM 像のシミュレーションは自己開発のマルチスライスプログラムで行った⁷⁾．

3. 結果と討論

Fig. 1 は、今回の Ni₄Mo 試料の[001]入射の HRTEM 像とそれに対応する電子回折図形である．顕微鏡像には D1_a 構造をもつ規則化した 3 つの領域のうち、Mo の原子コラムが入射電子線と平行な、5-8 nm の大きさの領域が四角い黒点配列として映し出されている(小矢印)⁸⁾．電子回折図形からは D1_a 構造の規則化はかなり進んでいるように見える．TEM 像ではこの規則化が部分的であるように見えるのは、前述のように規則化した領域がいろいろな方向を向いているためであり(バリエーションの存在)、不規則相中に D1_a 構造のドメインが孤立して存在しているわけではない．

Fig. 2(a) に示す同じ試料の HAADF-STEM 像では、この D1_a 構造は四角い輝点配列として映し出されている．HAADF-STEM 像では原子番号を反映した像が得られるので、この輝点は D1_a 構造単位の中の Mo 原子コラムに対応する(Fig. 2(b)参照)．また像では、この合金が完全に不規則であるときの単位格子である fcc 格子の 0.18 nm 間隔の(200)原子面間隔が矢印に示すように分解されている．HAADF-STEM 像は HRTEM 像のように干渉縞に代表される位相コントラストを含まないので、この格子像は原子面に対応し、またこの STEM のプローブが 0.18 nm 程度に絞られていることを示している．この STEM 像でも、Fig. 1 の TEM 像と同様、D1_a 構造をもつ領域が点在するように見える理由は、前述のバリエーションの効果と、HAADF-STEM で原子コラム像を観察するためには 2-5 mrad の精度で晶帯軸入射にしなければならないためである．この晶帯軸入射の

条件は干渉縞のコントラストを使う TEM よりはるかに厳しいので、少しでも試料の局所が傾いていると Mo 原子コラムの像コントラストは全く現れない．したがって HAADF-STEM 像から、このような試料の局所の規則度を判定するには慎重な検討が必要である．

次に興味深いことは、この D1_a 構造が高いコントラストで結像されるのは、プローブが最も細く絞られる一前述の 0.18 nm の格子縞が最も明瞭に観察できる—シェルツァーデフォーカス条件より少しオーバーフォーカス側であることが見出されたことである．これは HAADF-STEM 像の強度 $I(x, y)$ がプローブの形の関数と試料を電子線の入射方向に投影した関数のコンボリューション演算で表されるという、式(1)~(3)で示される Jesson らの近似理論で次のように説明される⁹⁾．

$$I(x, y) = O(x, y) \otimes p(x, y) \quad (1)$$

$$O(x, y) \propto \int V(x, y, z) dz \quad (2)$$

$$p(x, y) = \hat{F}[CTF(u, v)] \quad (3)$$

Fig. 1 HRTEM image and the electron diffraction pattern of partially ordered Ni₄Mo alloys.

Fig. 2 HAADF-STEM image of partially ordered Ni₄Mo alloys taken at a little overfocused condition from the Scherzer defocus (a) and projection of D1_a structure (b).

ここで $O(x, y)$ は試料関数と呼ばれ、試料の静電ポテンシャルを電子線の入射方向に投影したものに比例する。またプローブ関数 $p(x, y)$ は STEM の収束レンズ系の最終段レンズ (= 対物レンズ) の複素伝達関数 (CTF) の 2 次元フーリエ変換で与えられる。この CTF には電子線のエネルギー幅や加速電圧およびレンズの励磁電流のゆらぎによる減衰関数も含まれており、TEM の結像理論でおなじみのものである。

Fig. 3 は試料に入射するプローブの形をデフォーカス量を変えてシミュレーションプログラムで計算したものである。レンズのパラメータは実験条件と同じ $C_s = 1 \text{ mm}$ である。矢印で示すように、プローブは $\Delta f = 0 \text{ nm}$ からアンダーフォーカス側の $\Delta f = 30 \text{ nm}$ で徐々に細くなり、 $\Delta f = 60 \text{ nm}$ では太くかつ副極大をもつようになる。詳細な計算によると STEM プローブの場合もシェルツァーディフォーカス近傍 ($\Delta f_s = \sqrt{C_s \cdot \lambda} = 50 \text{ nm}$) で最も細いプローブが得られること

Fig. 3 Variation of STEM probe profile with amount of defoci (DF > 0: underfocus $C_s = 1 \text{ mm}$, $E = 200 \text{ kV}$).

がわかっている¹⁰⁾。したがって、この Ni_4Mo 合金が $[001]$ 入射の細いプローブで走査されるときには、不規則相の単位格子である fcc 格子の (200) 原子面 ($d_{200} = 0.18 \text{ nm}$) が結像され、それよりオーバーフォーカス側の少し太いプローブのときは、この (200) 原子面は結像されず、間隔 0.403 nm ($= a_{\text{tet}} / \sqrt{2}$; $a_{\text{tet}} \approx \sqrt{5/2} a_{\text{cub}}$; $a_{\text{cub}} = 0.36 \text{ nm}$) をもつ Mo 原子コラムの配列が強調されることになる。これが Fig. 2 で部分的に規則化した Ni_4Mo 合金中の D1_a 構造はシェルツァーディフォーカス条件より少しオーバーフォーカス条件で観察された理由である。

一方、Fig. 4 は最もプローブが細くなるシェルツァー条件で撮影した HAADF-STEM 像 (a) と各原子コラムの像強度を測定したラインプロファイル (c) を示す。Fig. 4 (b) の D1_a 構造の $[001]$ 投影図における A と B の位置が Mo 原子のみで構成されているコラム (大丸印) で、その間に 4 つの Ni 原子のコラムがある (小丸印)。Fig. 2 (a) の Mo 原子コラムと Ni 原子コラムには明らかにコントラストの差があり、真ん中の 2 つの Ni 原子コラムと Mo 原子コラムの強度比は概略 $(Z(\text{Mo})/Z(\text{Ni}))^2 = (42/28)^2$ になっていることが測定された。このことは、この条件でも、 Z^2 コントラストがほぼ実現していることを示している。Fig. 4 (c) では Mo 原子コラムの隣りの Ni 原子コラムの強度が少し高いことが認められる。これはプローブ径が原子コラムの間隔 (0.18 nm) と同程度かそれより少し大きいので (理論プローブ径: 0.23 nm)、この Ni 原子コラムの真上にプローブがあるときに、隣りの Mo 原子コラムへも電子が流れこみ、このコラムの下からも散乱波が出ていると考えられる。したがって、Mo 原子コラムから少し離れた Ni 原子コラムを比較の対象にした。

Jesson らの HAADF-STEM の近似的な結像理論によると、式 (1) ~ (3) で説明したように、HAADF-STEM 像は試料結晶のポテンシャルを電子線の入射方向に投影してつくった 2 次元の試料関数をプローブ関数で畳んだものである⁹⁾。本実験の場合、シェルツァーディフォーカス条件では

Fig. 4 HAADF-STEM image taken at the Scherzer defocus (a), projection of D1_a structure of Ni_4Mo alloys (b), and the intensity profile along a line AB in Fig. 4 (a), (c).

プローブ関数が十分絞られ 0.18 nm の (200) 原子面間隔程度になり、上記の投影ポテンシャルがほぼそのまま像になり、かつ像強度は原子コラムを構成する原子の原子番号の概略 2 乗で整理できることを示している。

すでに試料作製の項でも述べたように、本研究で観察している試料は D1_a 構造への規則化がかなり進んでいる試料である。また「バリエーションの効果」と「HAADF-STEM 像での原子コラム像の結像条件の厳しさ」のために、 D1_a 構造の輝点を示していない領域は原子コラム像の結像の条件を単に満たしていないところにすぎない。このことは電子線の入射方向に沿って分布する局所構造についても言えることである。本試料の膜厚が $15\text{--}20 \text{ nm}$ 程度であることを考えると、条件が合う D1_a クラスターが像に寄与しない別の方向の D1 の構造のクラスターに上下をはさまれている状況も十分起こりうる。したがって粗い近似モデルであるが、この上下の層を平均の散乱(回折)を与える不規則相におきかえ、試料の真ん中になる D1_a クラスターの厚さや深さが STEM 像にどのような影響を与えるのかを次に検討してみた。

Fig. 5 は、このような不規則相を表現するために、 $(4f_{\text{Ni}} + f_{\text{Mo}})/5$ の原子散乱因子をもった仮の原子を考え、この fcc 構造¹¹⁾で薄い Ni_4Mo の D1_a 構造の層を上下にはさんだモデルの HAADF-STEM 像のマルチスライスシミュレーション結果である。実験と同様、プローブが最も絞られるシェルツァー条件よりオーバーフォーカス側で $a_{\text{tet}} = 0.57 \text{ nm}$ をもつ D1_a 構造の Mo 原子コラムが高いコントラストで結像されることがわかる。またシェルツァー条件の像で Mo と Ni コラムの像強度差が少ないのは D1_a 層の厚さが薄いためと考えられる。

以上の HAADF-STEM 像の実験やシミュレーションの結果から、短範囲秩序(SRO)や部分的に規則化した領域をも

つ二元合金の HAADF-STEM の結像理論の一つの定式化をすることができる⁵⁾。規則度が小さい SRO 状態は 2 種類の原子を組成比で平均した原子散乱因子をもつ“灰色原子”がつくる周期的ポテンシャルと、そこからの点欠陥状のポテンシャルのズレ(Mo 原子の場合 +, Ni 原子の場合 -)で表すことができる¹¹⁾。前者が 200 などのブラッグ反射を、後者は散漫散乱を作る。HAADF-STEM の結像を考えるとこのモデルを使い、かつある深さで生じた散漫散乱が下の“ズレポテンシャル”で再び散乱される(散漫散乱の多重散乱)ことを無視すると^{12,13)}, SRO をもつ二元合金中での入射電子プローブの散乱現象は、Fig. 6 に示すように①ズレポテンシャルより上の平均ポテンシャルをもつ結晶での動力学的回折、② z_i の深さでの散漫散乱の発生、③その散漫散乱がその下の平均ポテンシャルにより動力学的回折される、という 3 つの過程で近似的に記述できる¹²⁾。

このような散乱、回折過程は TEM と HAADF-STEM で共通であるが、HAADF-STEM の場合、高角度に散乱された電子を非干渉的に集めて像の一点の強度とするので、③の動力学的回折効果を近似的に無視できる可能性がある。この近似は完全結晶からの熱散漫散乱(TDS)を考慮した HAADF-STEM 像の結像理論にも使われる摂動近似と同じものである^{2,9)}。結局、HAADF-STEM 像の強度は、マルチスライス法の書き方に従うと、式(4)~(6)のように表される⁵⁾。

$$I(x_0, y_0) = \sum_{z_i} \iint_{\text{Detector}} |Q(u, v, z_i) \otimes \Psi(u, v, z_i)|^2 du dv \quad (4)$$

$$\Psi(u, v, z_i) = \hat{F}[\psi(x, y, z_i)] \quad (5)$$

$$Q(u, v, z_i) = \hat{F}[\exp i\Delta\phi(x, y, z_i) - 1] \quad (6)$$

ここで Q はズレポテンシャル $\Delta\phi$ により作られた位相格子の 2 次元フーリエ変換である。 Ψ はプローブを (x_0, y_0) の点

Fig. 5 Full-dynamical multislice simulations of HAADF-STEM images of Ni_4Mo units sandwiched with two disordered fcc structures above and below. (a) 3.6 nm total thickness, (b) 10.8 nm total thickness. Amount of defoci in the lower part.

Fig. 6 Illustration of dynamical diffraction effect in binary alloys with short-range order (SRO) and the imaging by HRTEM and HAADF-STEM.

に入射したときの場所 (x, y, z_i) のにおける波動関数 ψ のフーリエ変換である。ベータ法の書き方では、 $\psi(x, y, z_i)$ はプロポ関数で、式(4)の右辺の括弧の中の Q は“ズレポテンシャル”をもつ点欠陥の散乱断面積の平方根に対応するものである^{2,9)}。完全な不規則状態を仮定すれば平均のポテンシャルは2つの元素の組成比から予め計算できるので、式(4)~(6)はズレポテンシャルの分布(=短範囲秩序状態)の2次元の投影情報をHAADF-STEM像から観察できる可能性を示している。3次元的な情報を得るには当然電子線の入射方向を変えての観察をしなければならない。このときの動力的回折効果を見積もるためには、電子プローブが種々の角度で結晶に入射したときの“平均結晶”内でのプローブの強度—電子チャネリングの強度—のデータを得ることが一つの手がかりを与える。

4. ま と め

本研究では、最近注目を集めているHAADF-STEMで、

部分的に規則化したNi₄Mo二元合金をはじめて観察した。そして合金中のD1_a規則構造をもつ局所領域が高いコントラストで結像される条件を報告し、その現象がJessonらの近似理論を使うと、デフォーカス量によるプローブの半値幅の変化で説明できることを示した。さらに規則度が小さい場合の短範囲秩序状態のHAADF-STEM結像理論を定式化し、このような不規則合金試料のHAADF-STEM観察の今後の可能性を議論した。

本研究を行うにあたって初期には米国オークリッジ国立研究所のPennycook博士、後には日本電子の川崎博士にSTEM観察の手助けをいただきました。またSTEM像シミュレーションについては日立中央研究所の中村氏、名古屋大学大学院生の鈴木氏にお世話になりましたのでお礼申し上げます。本研究の一部は以下の科学研究費等の援助を受けております。(#11123213, #11875010, JSPS-RFTF96R13101)

文 献

- 1) S. J. Pennycook: Phys. Rev. Lett. **64**(1990) 938-941.
- 2) S. J. Pennycook, D. E. Jesson, A. J. McGibbon and P. D. Nellist: J. Electron Microsc. **45**(1996), 36-43.
- 3) N. Tanaka, S. J. Pennycook, T. Fujiwara, T. Fukunaga and U. Mizutani: Proc. 55th Microscopy Society of America (1997), 719-720.
- 4) N. Tanaka, J. J. Hu and N. Baba: Ultramicrosc. **78**(1999) 103-110.
- 5) N. Tanaka, N. Suzuki, M. Kawasaki, S. Hata, N. Kuwano and K. Oki: J. Physique, IV (France) **10**(2000) 85-90.
- 6) S. Hata, S. Matsumura, N. Kuwano and K. Oki: Acta Mater. **46**(1998) 881-892.
- 7) K. Nakamura, H. Kakibayashi, K. Kanehori and N. Tanaka: J. Electron Microsc. **46**(1997) 33-43.
- 8) このような観察の例として, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx and D. de Fontaine: Acta Cryst. **B41**(1985) 281-292.
- 9) D. E. Jesson and S. J. Pennycook: Proc. Roy. Soc. London **441A**(1993) 261-281.
- 10) C. Mory, C. Colliex and J. M. Cowley: Ultramicrosc. **21**(1987), 171.
- 11) J. M. Cowley: "Diffraction Physics", (North-Holland, 1981) p. 142.
- 12) N. Tanaka and J. M. Cowley: Acta Cryst. **A43**(1987) 337-346.
- 13) J. C. Spence: Acta Cryst. **A34**(1978) 112-116.