

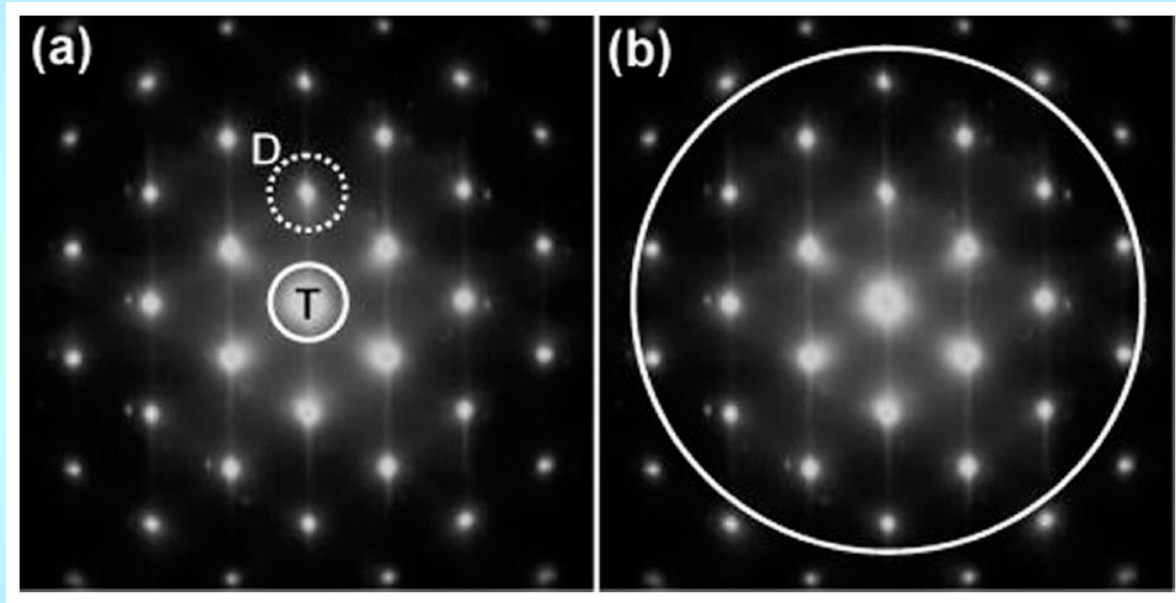
Vysokorozlišovací elektronová mikroskopie (HREM).

- Ideální zobrazení.
- Rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu.
- Přenosová funkce mikroskopu.
- Matematická formulace reálného zobrazení.
- Tenký/tlustý fázový objekt, simulace obrazu v HREM.
- Příklady aplikací.

Úvod:

Velikost objektivové clony:

(C)TEM

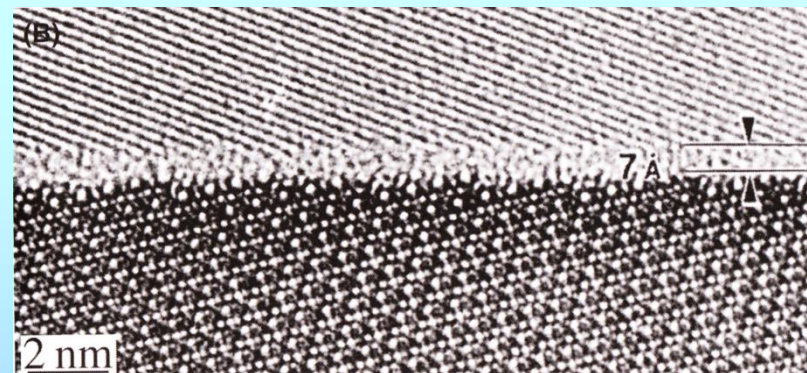
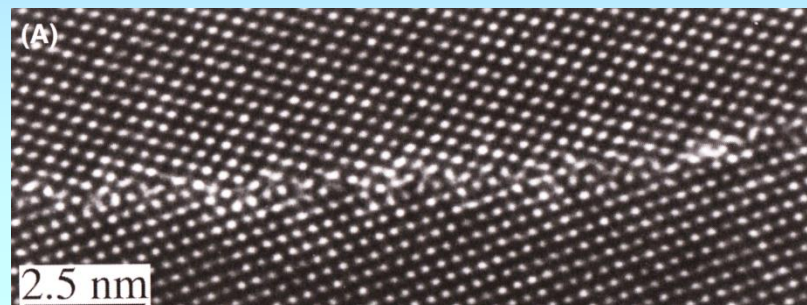
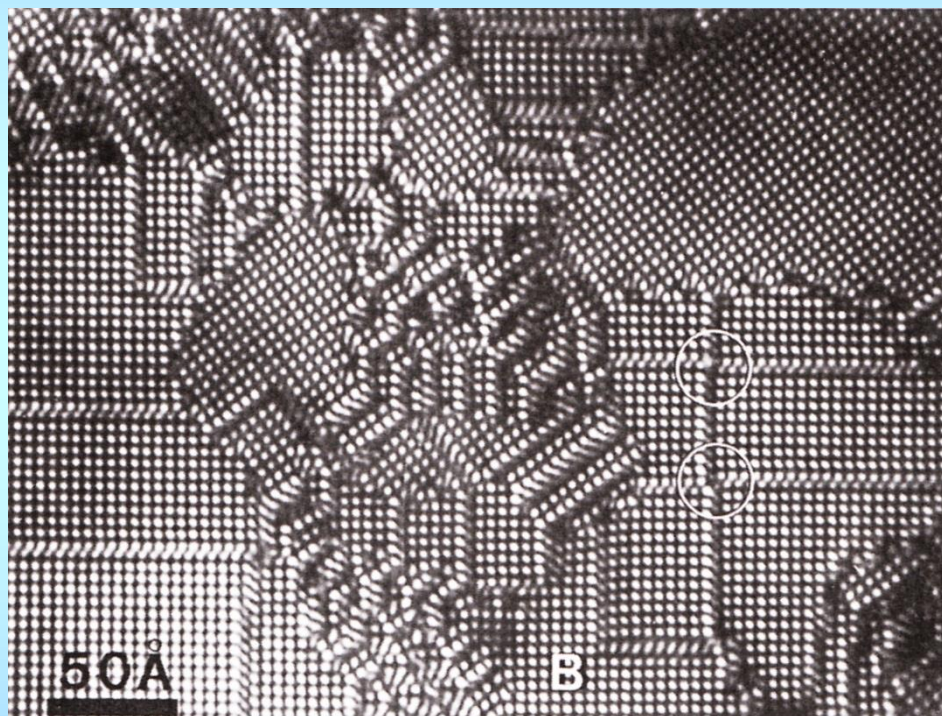


HRTEM

⇓
difrakční kontrast

⇓
interference mnoha el. svazků

Snímky HRTEM:



Předpokládejme , že Schrödingerova rovnice $[\Delta + k^2] \psi(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \psi(\vec{r})$

má řešení ve tvaru modulované rovinné vlny: $\psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \varphi(\vec{r})$.

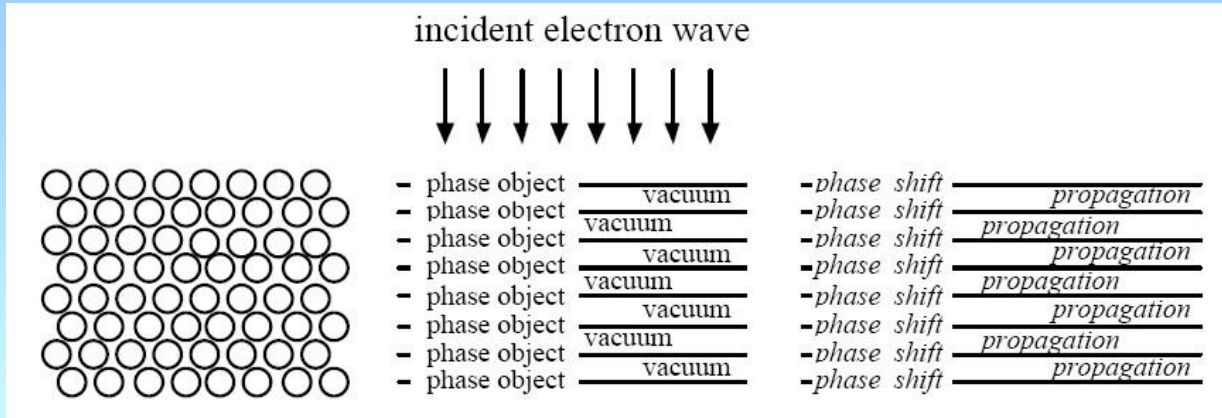
Ve vztahu pro modulaci $\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2ik_x \frac{\partial}{\partial x} + 2ik_y \frac{\partial}{\partial y} + 2ik_z \frac{\partial}{\partial z} - \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \right] \cdot \varphi(\vec{r}) = 0$

platí $\left| \frac{\partial^2 \varphi(\vec{r})}{\partial z^2} \right| \ll \left| 2ik_z \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial z} \right|$

a dostaneme $\frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial z} = \frac{i}{2k_z} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + 2ik_x \frac{\partial}{\partial x} + 2ik_y \frac{\partial}{\partial y} - \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r})$.

Zde první část $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + 2ik_x \frac{\partial}{\partial x} + 2ik_y \frac{\partial}{\partial y}$ popisuje šíření elektronové vlny,

ve zbylém členu se kumuluje vliv potenciálu ve vzorku. Toto rozdělení je podstatou tzv. „multislice“ metody:



V přiblížení $k=k_z$, $k_x=k_y=0$ a pro $V=0$ je řešením v každém bodu (x,y,z) spodní

roviny součet (interference) bodových zdrojů $\varphi(x, y, z) = \frac{k}{4\pi z} \exp\left(\frac{ik}{2z} (x^2 + y^2)\right)$

z horní roviny, tj. $\varphi(x, y, z) = \frac{k}{4\pi z} \iint \varphi(X, Y, 0) \exp\left[\frac{ik}{2z} ((x-X)^2 + (y-Y)^2)\right] dXdY$

neboli $\varphi(x, y, z) = \varphi(X, Y, 0) * \left\{ \frac{k}{4\pi z} \exp\left[\frac{ik}{2z} (x^2 + y^2)\right] \right\}$, kde $\{ \}$ je Fresnelův propagátor.

Druhá část rovnice (opět s $k_z \cong k$) má řešení

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0 \exp \left[-\frac{i}{\hbar v} \int_0^z V(x, y, z) dz \right] = \varphi_0 \exp(i\chi)$$

popisující vliv krystalového potenciálu na fázový posuv dopadající vlny.

V přiblížení tenkého fázového objektu je $\int_0^z V(x, y, z) dz \xrightarrow{\text{tenký vzorek}} V_p(x, y)$

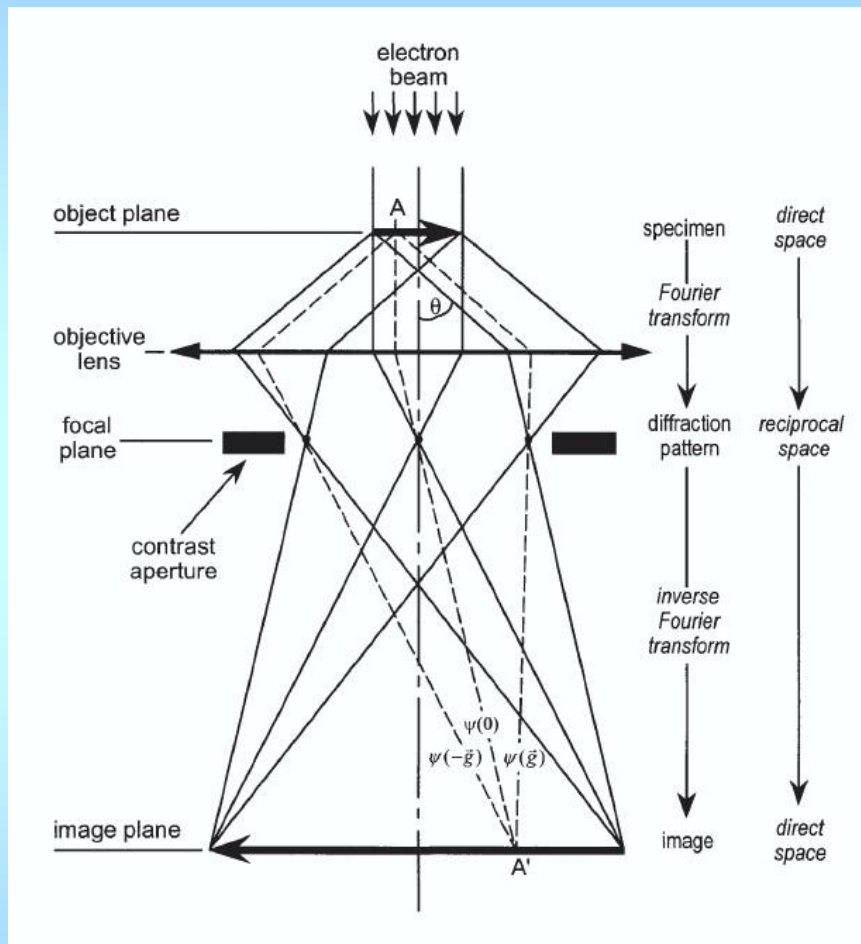
a dále $\exp\left(-\frac{iV_p}{\hbar v}\right) \xrightarrow{V_p \ll 1} 1 - \frac{iV_p}{\hbar v}$

V přiblížení vzorku jako multivrstvy je tedy celkové řešení popisující vlnovou funkci vystupující z n-té vrstvy

$$\psi(x, y)_n \approx \frac{\exp(ik' \varepsilon)}{\varepsilon} [\psi_{in}(X, Y)_{n-1} \exp(i\sigma V_p(X, Y)_n)] * \exp\left[\frac{ik'}{2\varepsilon}(X^2 + Y^2)\right]$$

ε je tloušťka jedné vrstvy (čím menší, tím přesnější je výpočet), horní odhad pro přijatelnou aproximaci je $\varepsilon \leq k d^2 \approx 0.25 \text{ nm}$.

Zatím máme vlnovou funkci na výstupu ze vzorku, co dál?



Ideální mikroskop je analogový počítač realizující 2 Fourierovy transformace.

Náš zobrazovací systém S přiřadí objektu $E(\vec{r})$ jeho obraz

$$I(\vec{r}') = S(E(\vec{r})). \text{ Je-li systém lineární, tj. } E(\vec{r}) = \sum c_i e_i(\vec{r}),$$

platí $I(\vec{r}') = S(E(\vec{r})) = \sum c_i S(e_i(\vec{r})).$

Označíme-li obraz bodového zdroje $\delta(\vec{r})$ jako $h(\vec{r})$,

je systém určen vztahem $I(\vec{r}') = \int_{-\infty}^{\infty} E(\vec{r}_1) h(\vec{r}' - \vec{r}_1) = E(\vec{r}) * h(\vec{r}').$

Funkce $h(\vec{r})$ se nazývá **impulsová odezva**.

Aplikujeme-li FT, změní se konvoluce v prosté násobení:

$$\tilde{I}(\vec{q}) = \tilde{E}(\vec{q}) \cdot \tilde{h}(\vec{q})$$

$$\tilde{h}(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} h(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} = T(\vec{q}) \text{ je } \underline{\text{přenosová funkce objektivu}},$$

která závisí také na fokusaci objektivu Δz (defocus):

$$T(q, \Delta z) = \exp(i\chi(\vec{q}, \Delta z)) = \cos \chi(\vec{q}, \Delta z) + i \sin \chi(\vec{q}, \Delta z)$$

reálná část ... přenos amplitudy

imaginární část ... přenos fázového kontrastu (**CTF, contrast transfer function, přenosová funkce kontrastu**)

Pozn.: prostorová frekvence \mathbf{q} se často vyjadřuje pomocí $\theta = \lambda |\vec{q}|$

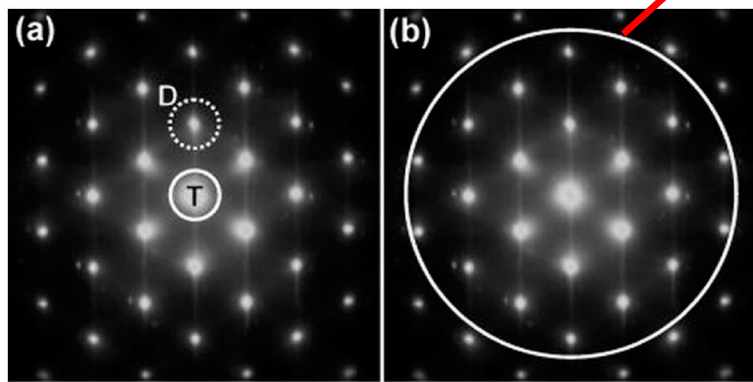
Ideální mikroskop: $\psi(\vec{r}') = \mathbf{F}^{-1} \{ \tilde{\psi}(\vec{q}) \} = \mathbf{F}^{-1} \{ \mathbf{F} \{ \psi(\vec{r}) \} \}$

Reálný mikroskop: $\psi(\vec{r}') = \mathbf{F}^{-1} \{ D(\vec{q}) \cdot T(\vec{q}, \Delta z) \cdot \mathbf{F} \{ \psi(\vec{r}) \} \}$

aperturní funkce

koherentní člen

nekoherentní člen



CTEM

HREM

$$\exp \left\{ \frac{2\pi}{\lambda i} \left(C_s \frac{\theta^4}{4} + \Delta z \frac{\theta^2}{2} \right) \right\} \exp \left\{ -\frac{\pi^2}{\lambda^2} (\Delta f)^2 \theta^4 \right\}$$

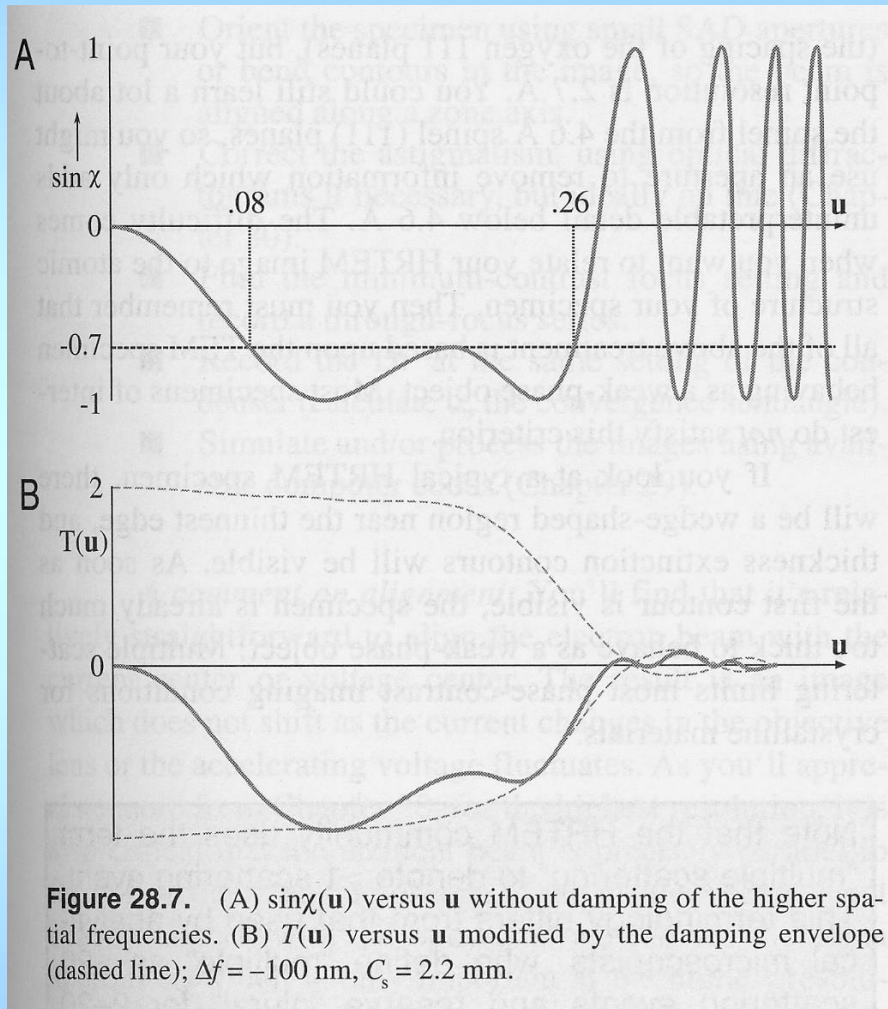
$$\theta = \lambda |\vec{q}|$$

$$\Delta f = C_c \left[\left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 + \left(\frac{2\Delta I}{I} \right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2 \right]^{1/2}$$

nestability V, I, E jako efektivní rozptyl ohniskové délky

$\text{Im}(T(\vec{q}, \Delta z))$ je tzv. funkce přenosu fázového kontrastu (contrast transfer function, CTF) a určuje kvalitu zobrazení.

Jak vypadá průběh CTF a o čem vypovídá:



koherentní člen $\sin \chi$

optimální **Scherzerův defokus**

$$\Delta z = -1.2 \sqrt{C_s \lambda}$$

+ vliv tlumení, celková funkce T

vliv C_s na CTF

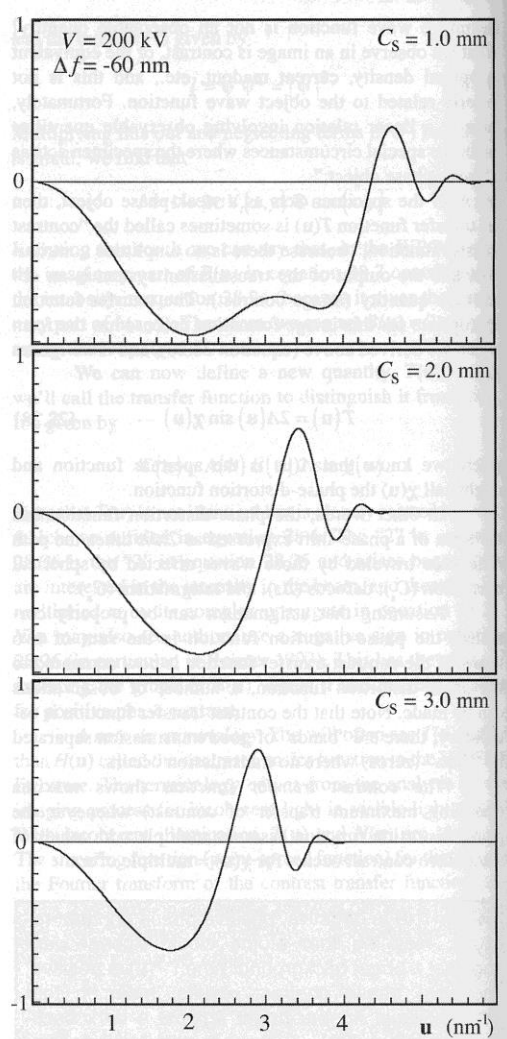


Figure 28.5. A series of $\sin \chi$ curves calculated for different values of C_s . Remember $2 \sin \chi = T(u)$.

vliv Δz na CTF

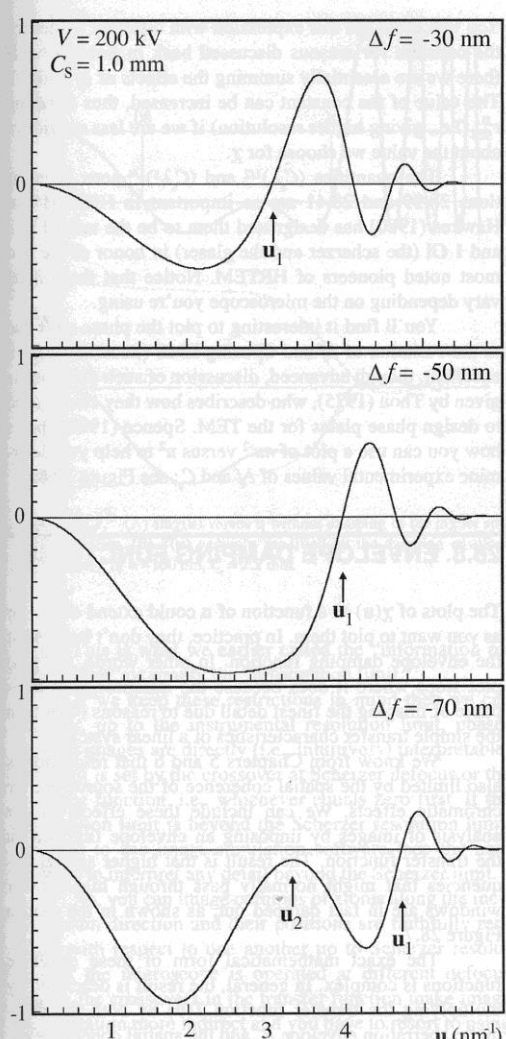
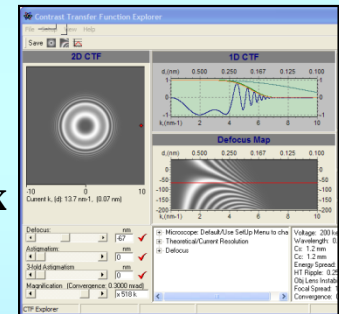


Figure 28.6. A series of $\sin \chi$ curves calculated for different values of Δz .

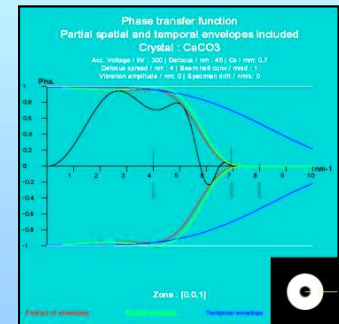
Průsečík u_1 určuje rozlišení. Pro Δz_{Sch} dostaneme

$$\delta \approx \lambda^{3/4} C_s^{1/4}$$

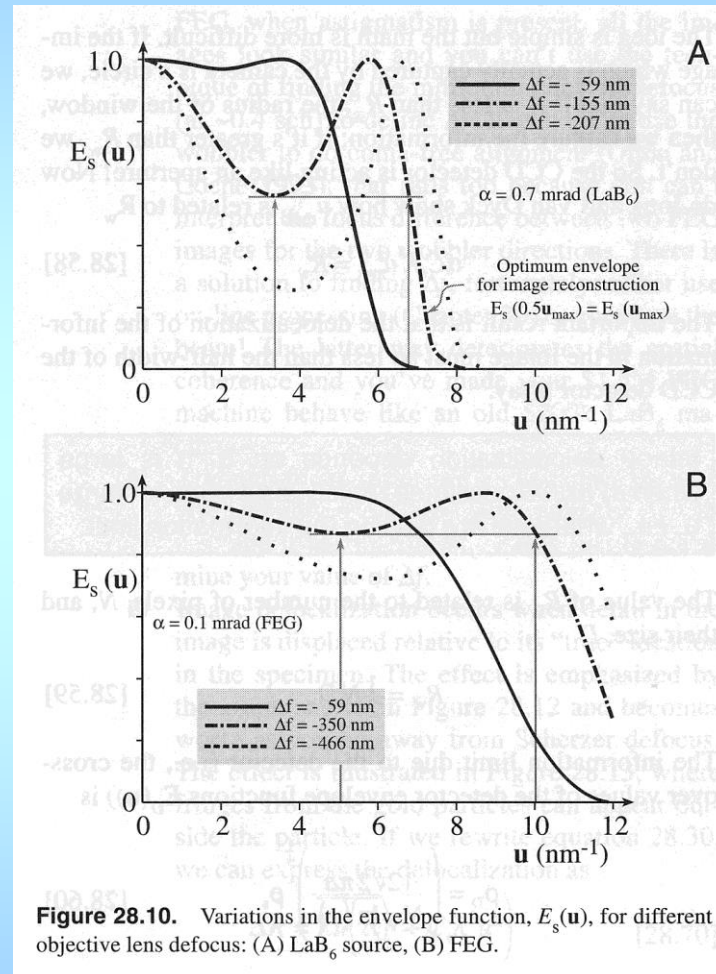
demo:
CTFEx



demo:
JEMS



Citlivost obálky tlumení na změny Δz pro dva typy katod:



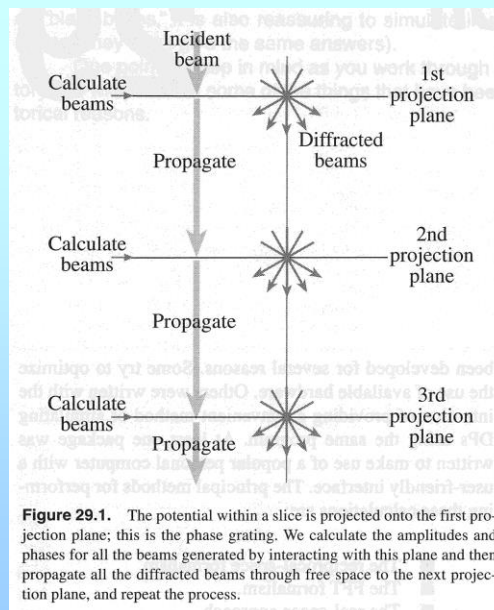
LaB_6

FEG

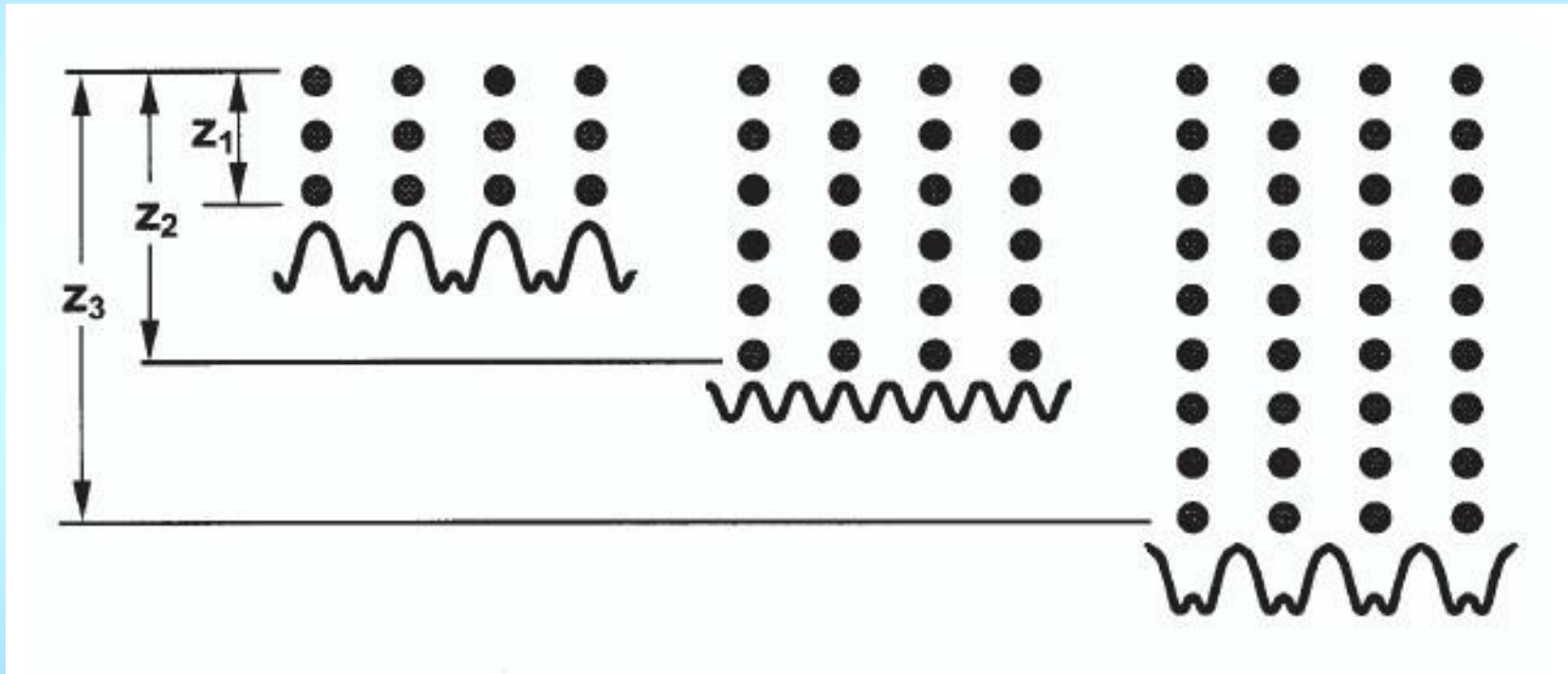
V případě tenkého fázového objektu je intenzita v obraze snadno interpretovatelná (místa silnějšího potenciálu se zobrazí s vyšší intenzitou).

Reálné vzorky ale obecně odpovídají „tlustým fázovým objektům“, kde ani interakce vzorku s dopadajícím svazkem, ani další přenos signálu nejsou lineární. Pak je bezpodmínečně nutné pro interpretaci experimentálně získaného obrazu použít počítačovou simulaci obrazu.

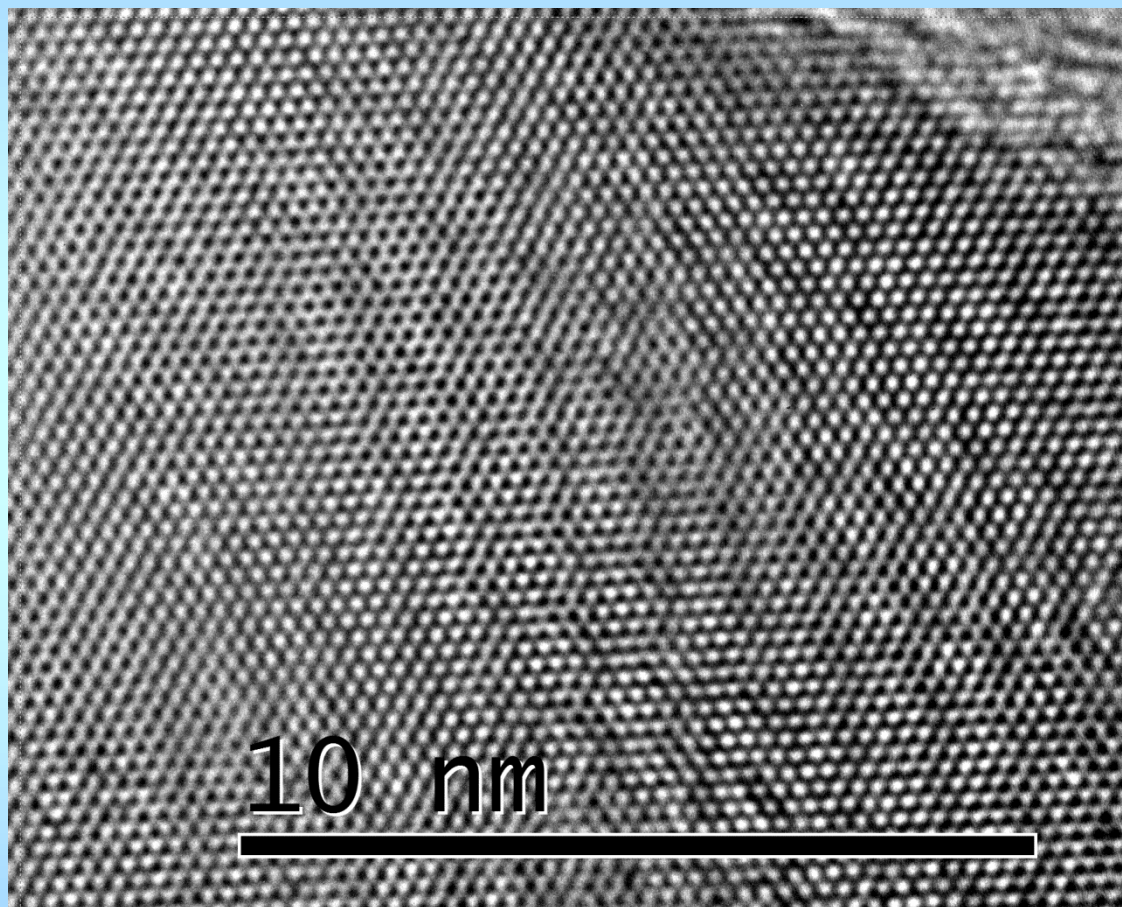
Existující programy většinou používají metodu multislice, v některých případech (pro modelování neporušených krystalů a CBED obrazců) se používají Blochovy vlny.



Změny rozložení amplitudy na spodní straně vzorku – vliv tloušťky

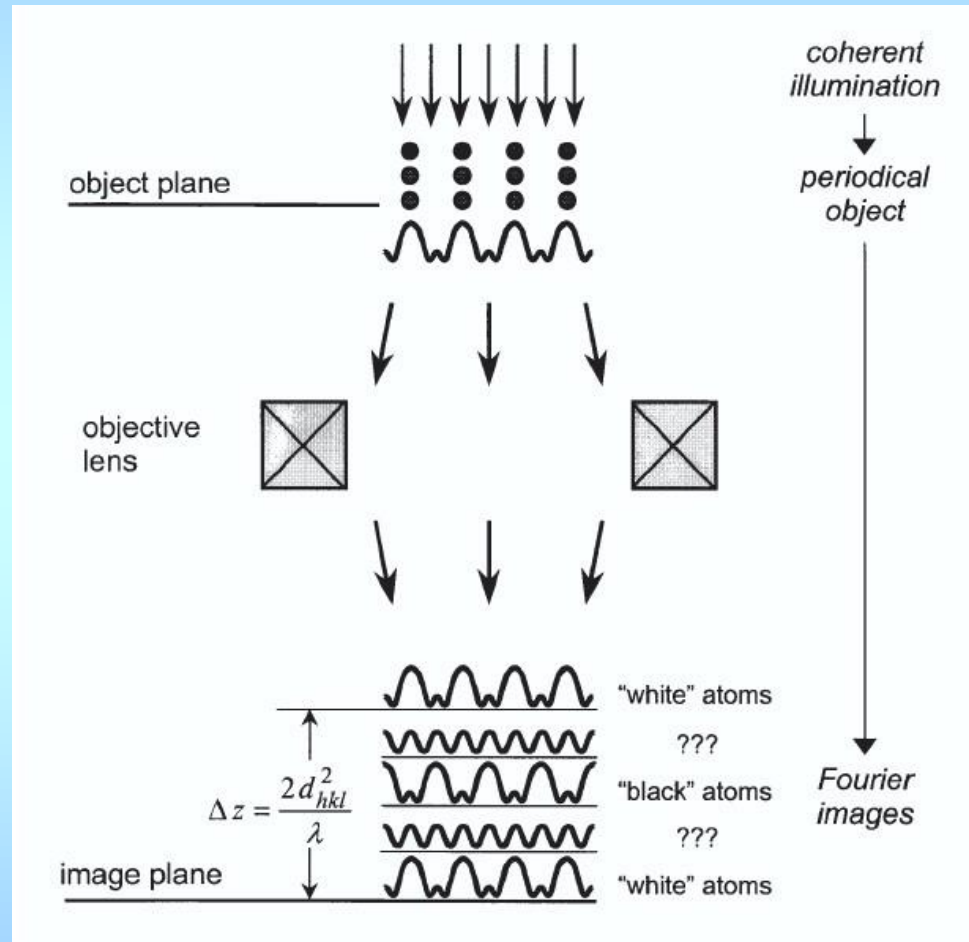


Změny rozložení amplitudy na spodní straně vzorku – vliv tloušťky

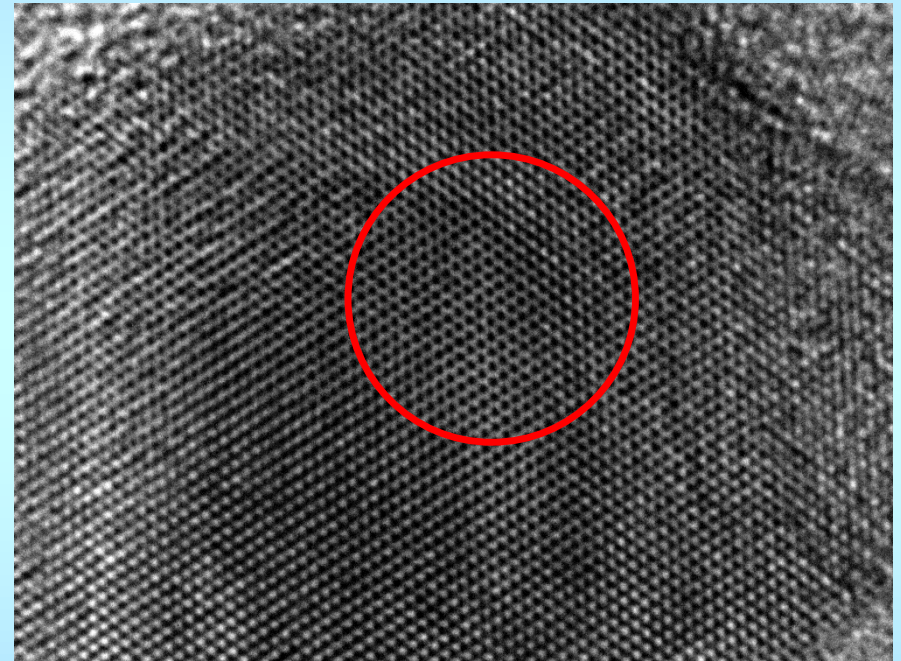
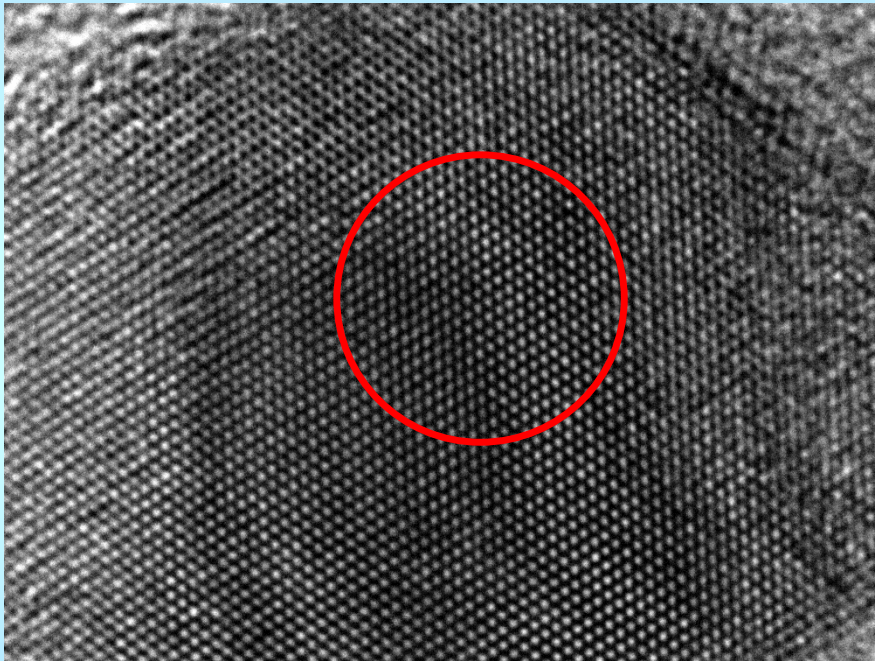


BN vrstvy

Změny rozložení intenzity v obraze – vliv zaostření objektivu



Změny rozložení intenzity v obraze – vliv zaostření objektivu



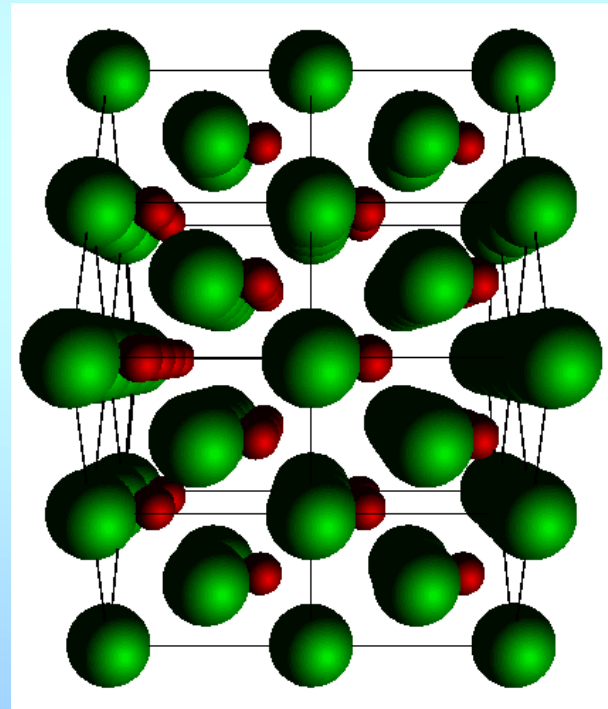
nanočástice AgCu

Seriózní HREM se tedy neobejde bez spolehlivého software pro simulaci obrazu a bez znalosti řady parametrů zobrazení. Příkladem je komplexní software JEMS.

(<http://cime.epfl.ch/page31418.html>)

Simulace obrazu v HREM
- příklad:

GaAs, [110], $a = 0.565$ nm,
Ga > As, struktura diamantu



Crystal name: *GaAs - Gallium Arsenide* - **Crystal system:** *Cubic*.

- [u,v,w] indices of the zone axis:
- Tilted case: give (h,k,l) indices of the center of the Laue circle:
- Minimum number of beams for the Bloch waves calculation [up to 512]:
- Maximum Laue zone to include in the calculation:
- Add a legend to the map, Add random noise to simulate dithering.

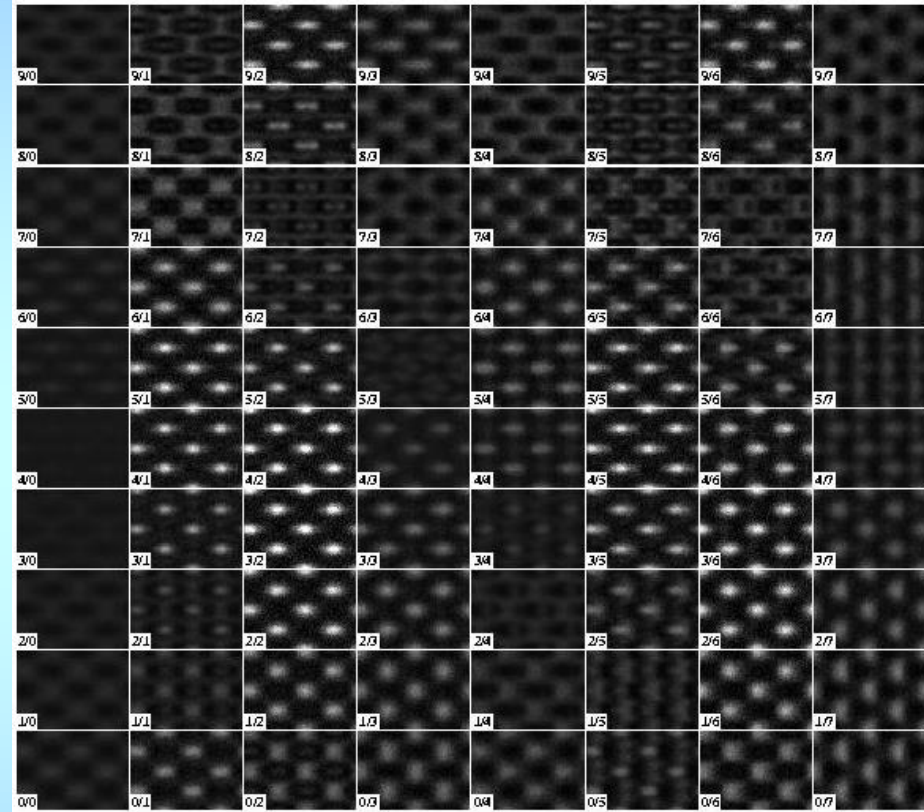
• **Microscope characteristics:**

- Select values for acceleration voltage (kV), C_s (mm), the spread of focus (nm), and the beam semi-convergence (mrad).
- or select values for a microscope in the following list:
 - Hitachi HF 2000 FEG (200 kV, $C_s=1.15$ mm, $df=5.1$ nm, $sc=0.25$ mrad)
 - Philips EM 430 (300 kV, $C_s=1.15$ mm, $df=11.2$ nm, $sc=1$ mrad)
 - JEOL 4000 EX (400 kV, $C_s=1.06$ mm, $df=9$ nm, $sc=0.72$ mrad)

• **Imaging parameters:**

- **Defocus** (+ for underfocus): starting from nm, with steps of nm.
- **Thickness:** ranging from nm to nm, with thickness step(s).
- objective aperture diameter (nm^{-1}): (keep empty for no aperture).

DISPLAY



*0 to */7 -> thickness from 1.00 [nm] by step of 5.00 [nm]
 0/* to 9/* -> defocus from 50.0 [nm] by step of 6.0 [nm]

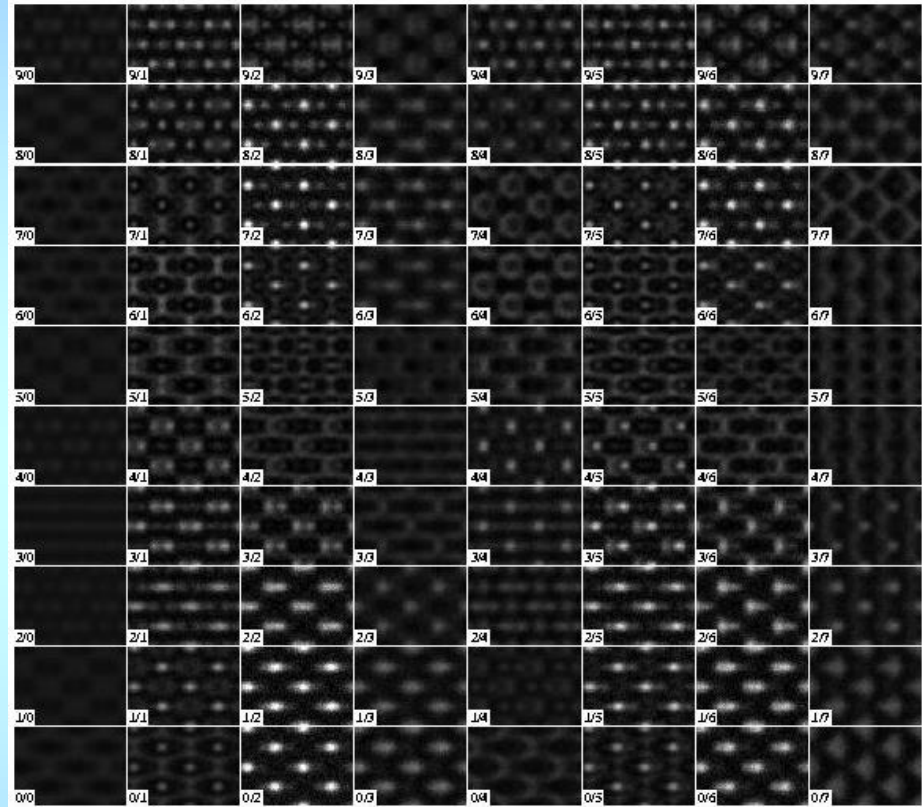
Crystal name: *.GaAs - Gallium Arsenide - Crystal system: Cubic.*

- [u,v,w] indices of the zone axis:
- Tilted case: give (h,k,l) indices of the center of the Laue circle:
- Minimum number of beams for the Bloch waves calculation [up to 512]:
- Maximum Laue zone to include in the calculation:
- Add a legend to the map, Add random noise to simulate dithering.

- **Microscope characteristics:**
 - Select values for acceleration voltage (kV), Cs (mm), the spread of focus (nm), and the beam semi-convergence (mrad).
 - or select values for a microscope in the following list:
 - Hitachi HF 2000 FEG (200 kV, Cs=1.15 mm, df=5.1 nm, sc=0.25 mrad)
 - Philips EM 430 (300 kV, Cs=1.15 mm, df=11.2 nm, sc=1 mrad)
 - JEOL 4000 EX (400 kV, Cs=1.06 mm, df=9 nm, sc=0.72 mrad)

- **Imaging parameters:**
 - **Defocus** (+ for underfocus): starting from nm, with steps of nm.
 - **Thickness:** ranging from nm to nm, with thickness step(s).
 - objective aperture diameter (nm⁻¹): (keep empty for no aperture).

DISPLAY



/ to */* -> thickness from 1.00 [nm] by step of 5.00 [nm]
 0/* to 9/* -> defocus from 50.0 [nm] by step of 6.0 [nm]

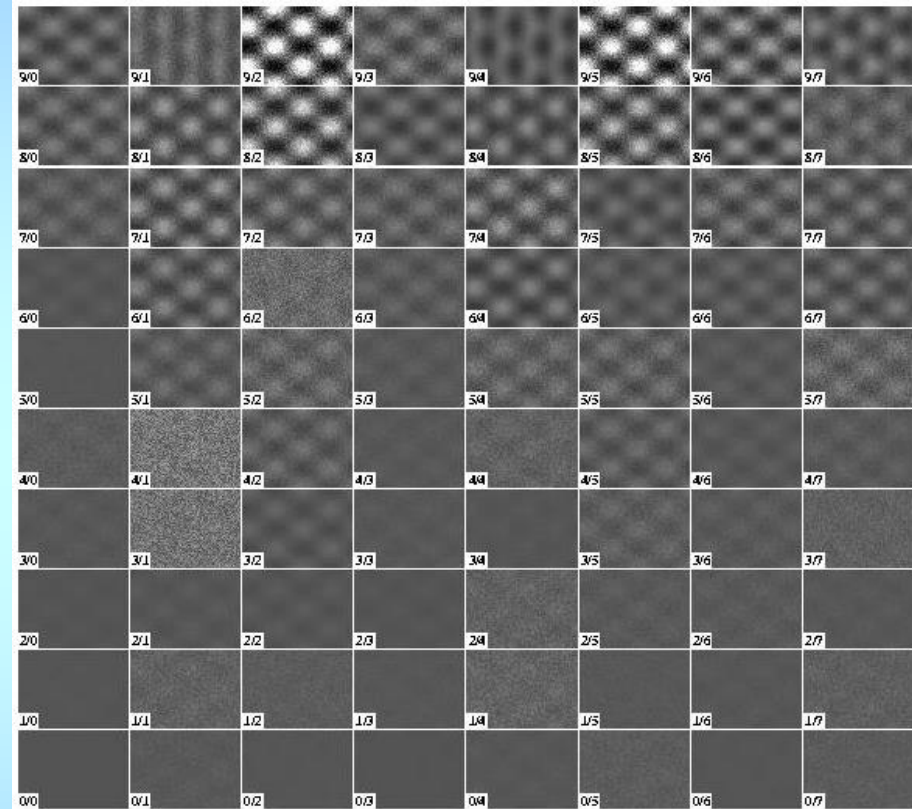
Crystal name: .GaAs - Gallium Arsenide - **Crystal system:** Cubic.

- [u,v,w] indices of the zone axis:
- Tilted case: give (h,k,l) indices of the center of the Laue circle:
- Minimum number of beams for the Bloch waves calculation [up to 512]:
- Maximum Laue zone to include in the calculation:
- Add a legend to the map, Add random noise to simulate dithering.

- **Microscope characteristics:**
 - Select values for acceleration voltage (kV), Cs (mm), the spread of focus (nm), and the beam semi-convergence (mrad).
 - or select values for a microscope in the following list:
 - Hitachi HF 2000 FEG (200 kV, Cs=1.15 mm, df=5.1 nm, sc=0.25 mrad)
 - Philips EM 430 (300 kV, Cs=1.15 mm, df=11.2 nm, sc=1 mrad)
 - JEOL 4000 EX (400 kV, Cs=1.06 mm, df=9 nm, sc=0.72 mrad)

- **Imaging parameters:**
 - **Defocus** (+ for underfocus): starting from nm, with steps of nm.
 - **Thickness:** ranging from nm to nm, with thickness step(s).
 - objective aperture diameter (nm⁻¹): (keep empty for no aperture).

DISPLAY



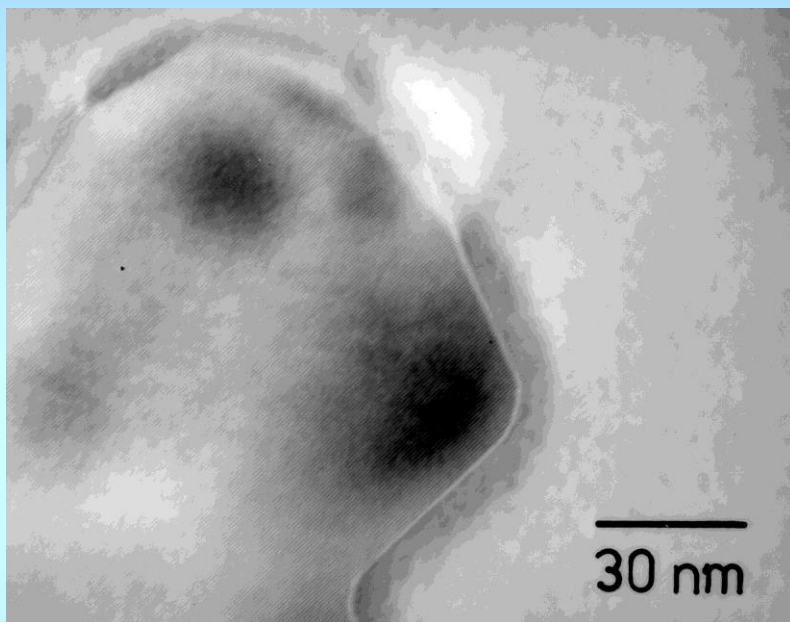
*0 to *7 -> thickness from 1.00 [nm] by step of 5.00 [nm]

0/* to 9/* -> defocus from 50.0 [nm] by step of 6.0 [nm]

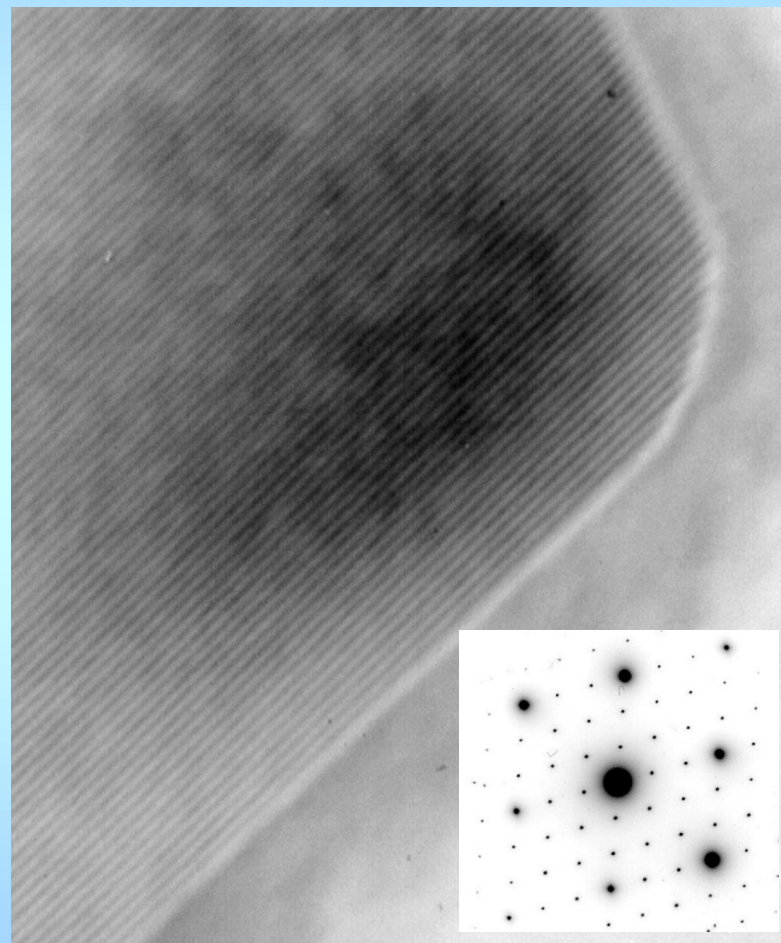
Aplikace HREM:

- zviditelnění atomové struktury krystalických materiálů
- zviditelnění a studium detailů struktury mřížkových defektů (dislokací, hranic zrn, vrstevných chyb, dvojčat, ...)
- studium precipitačních procesů včetně počátečních stadií, nanokrystalické částice
- studium fázových rozhraní, orientačních vztahů matrice a koherentních precipitátů
- studium tenkých vrstev krystalických i amorfních (kvalita rozhraní)
- dedukce mechanismů deformace a transformačních procesů
- ...

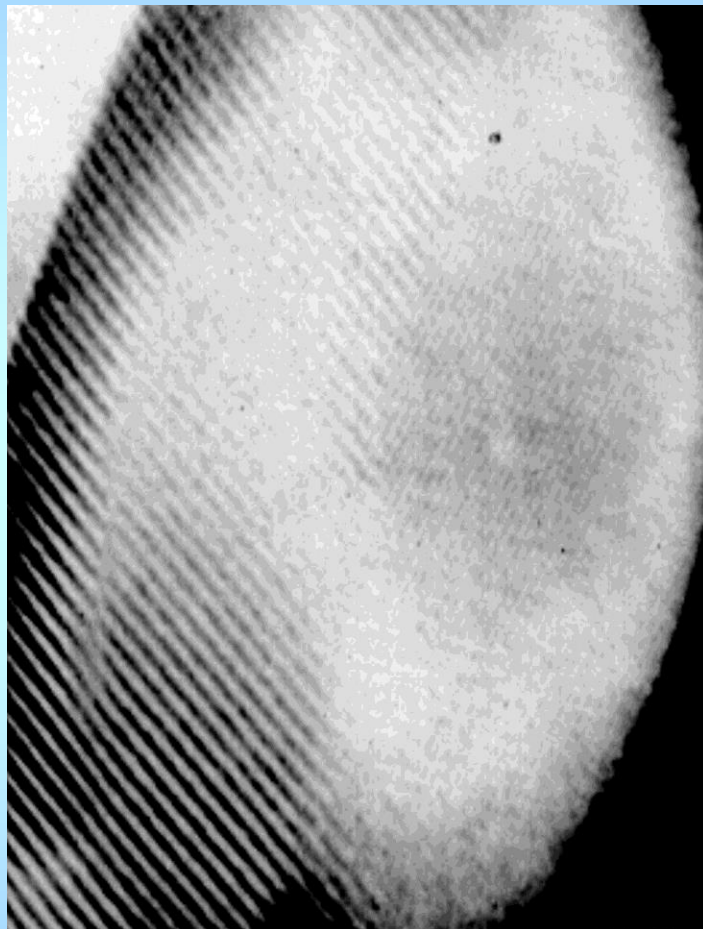
Philips CM12 STEM, rozlišení 3.4 Å



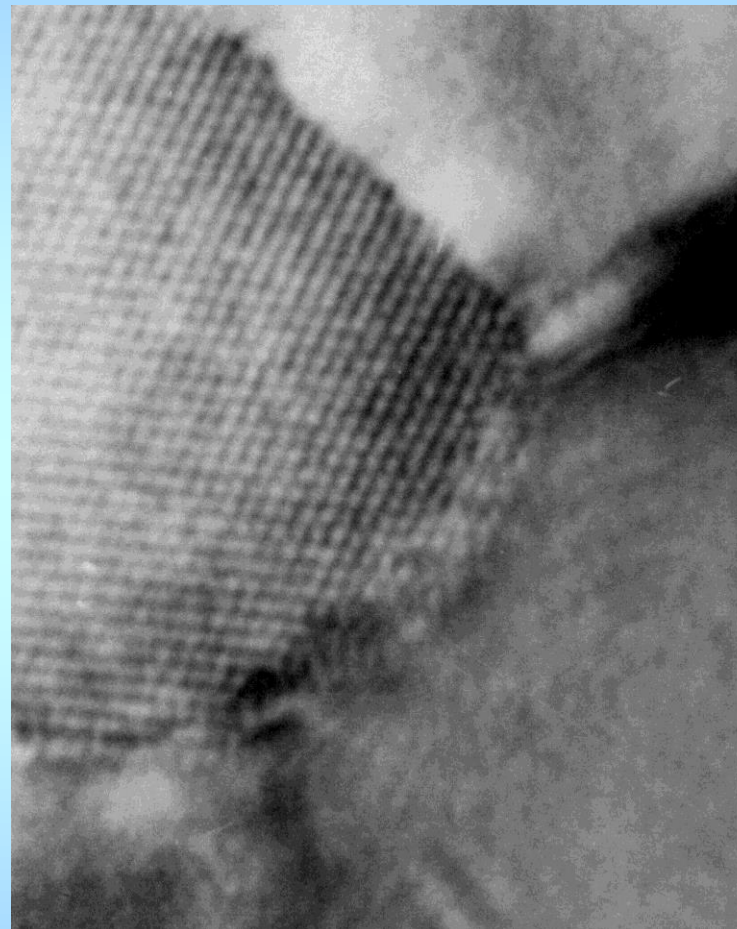
precipitát Cr_{23}C_6 (fcc, $a \approx 10\text{\AA}$)
ve slitině Ni-Al-Cr

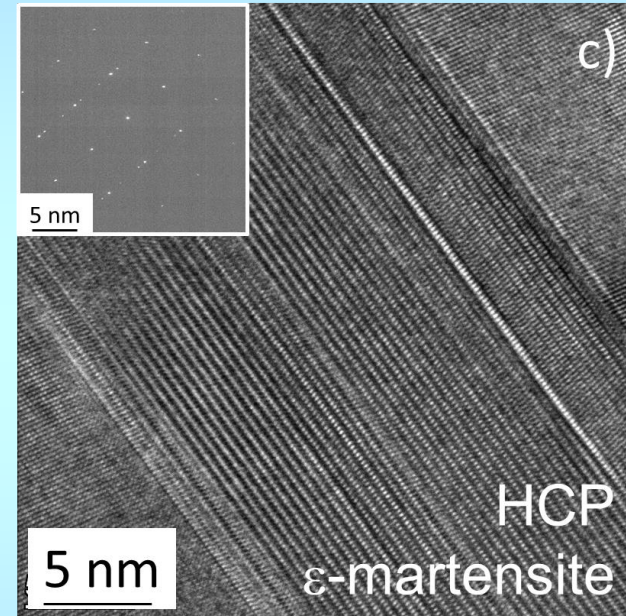
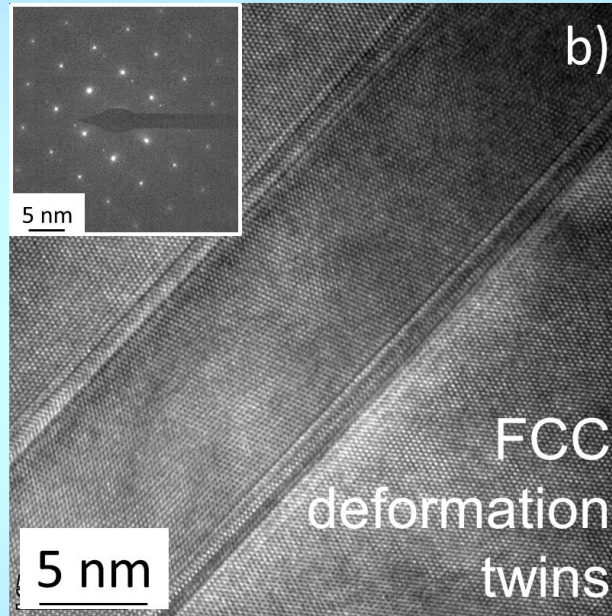
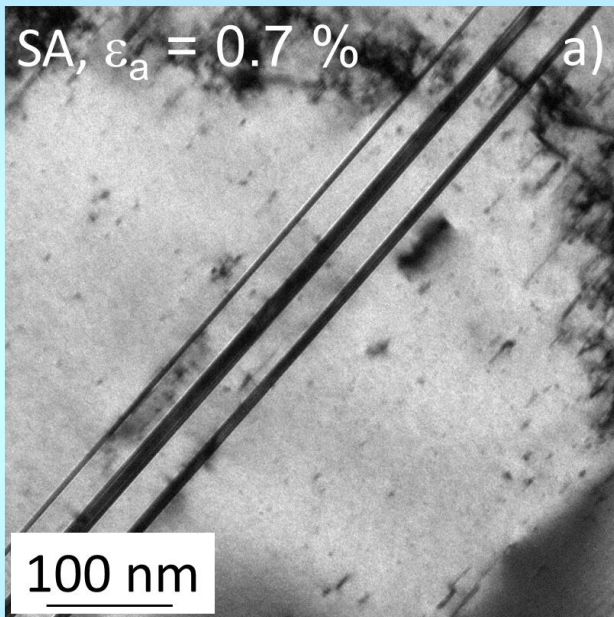


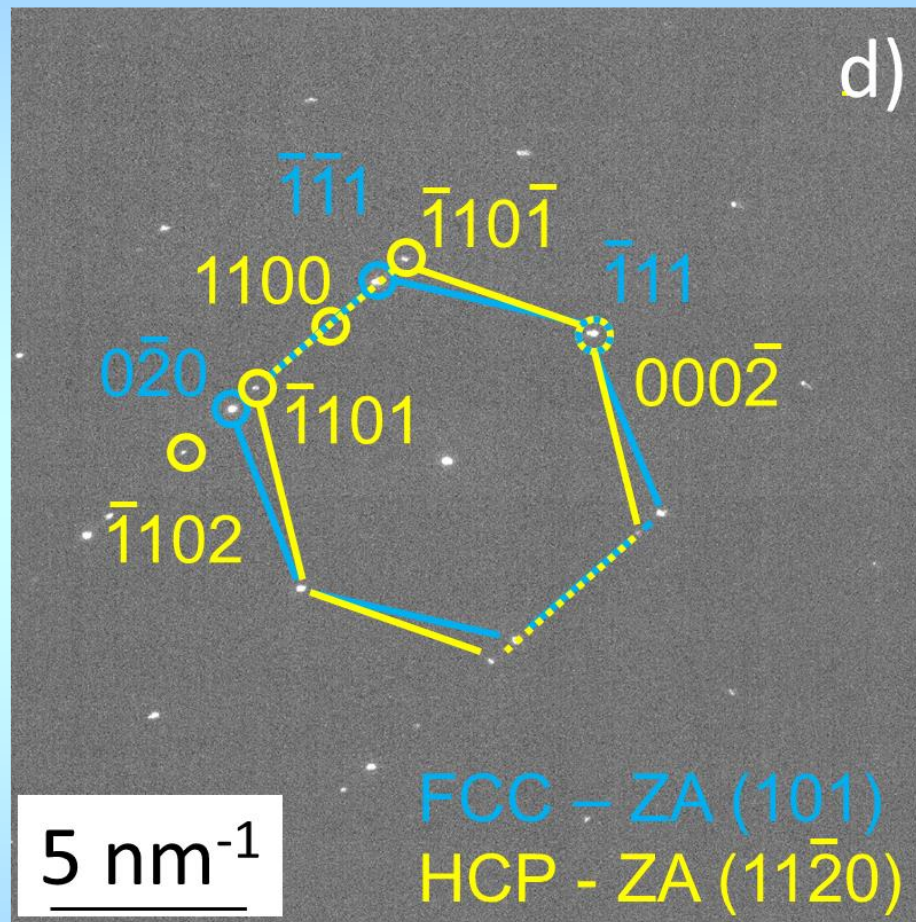
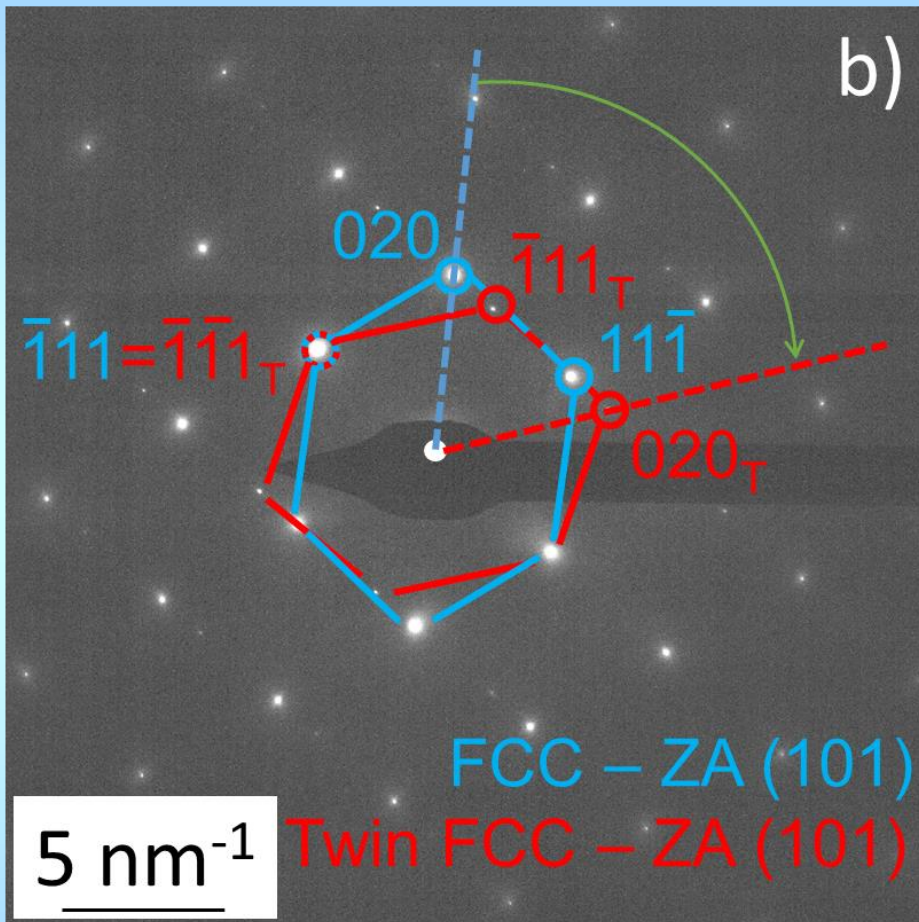
Philips CM12 STEM, rozlišení 3.4 Å, Cr_{23}C_6



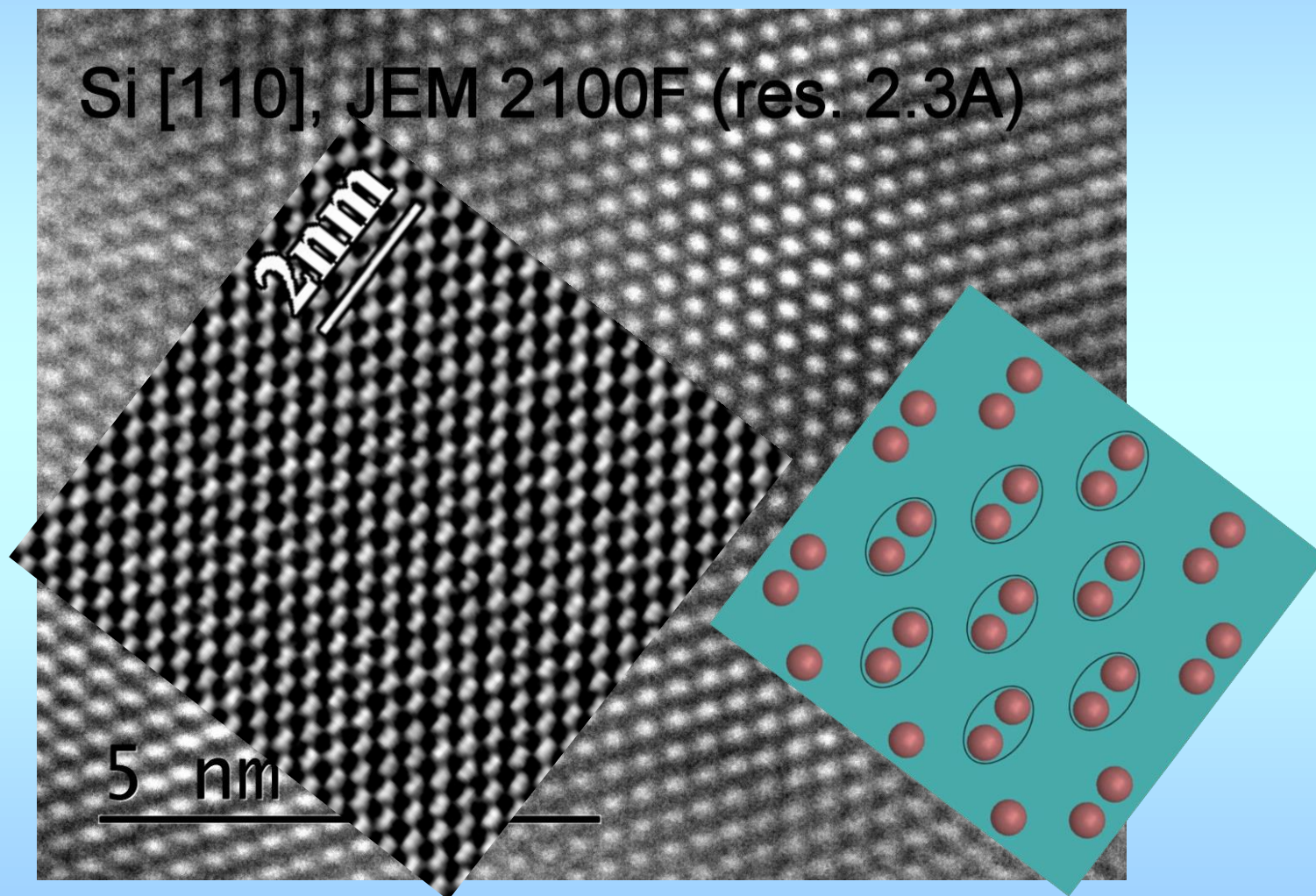
Moiré + lattice fringes





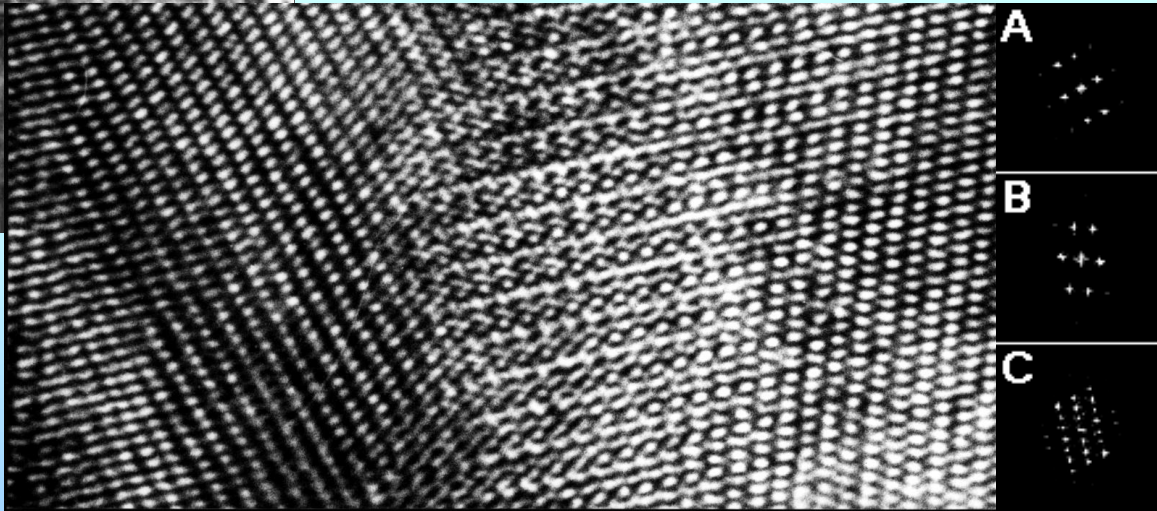
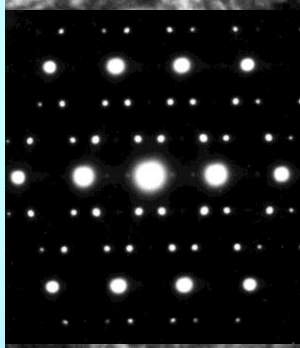
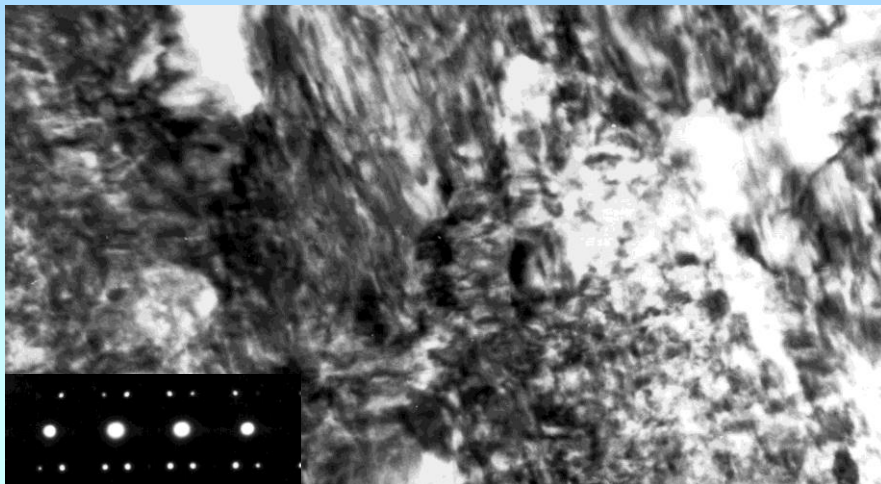


Další příklady snímků z mikroskopů s různým rozlišením:

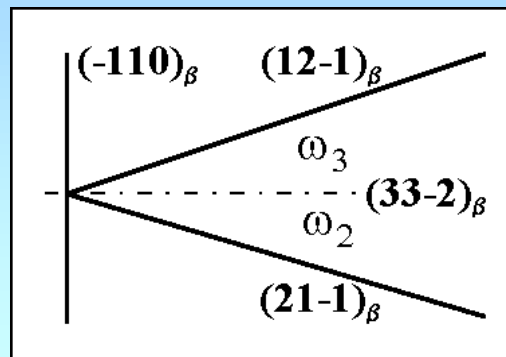
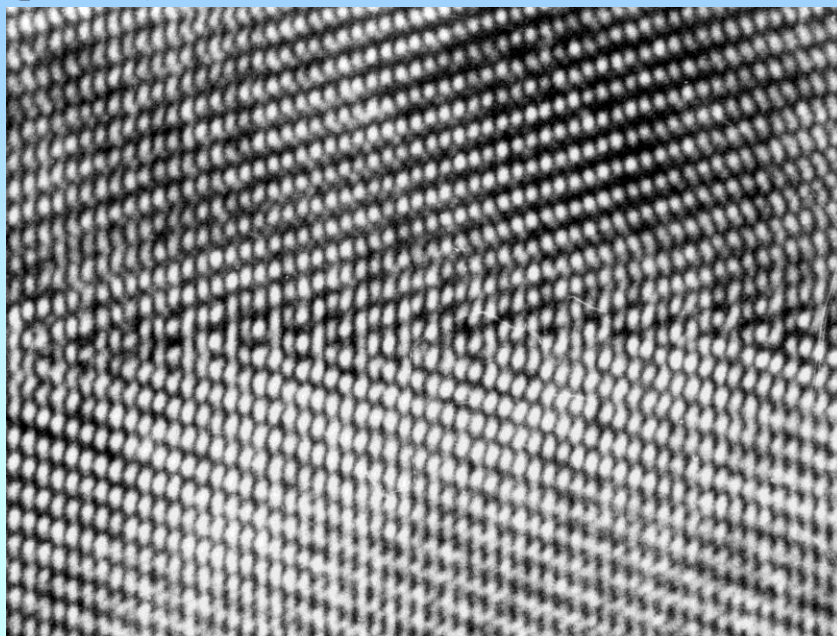


JEOL 2010 FEG STEM, rozlišení 1.4 Å

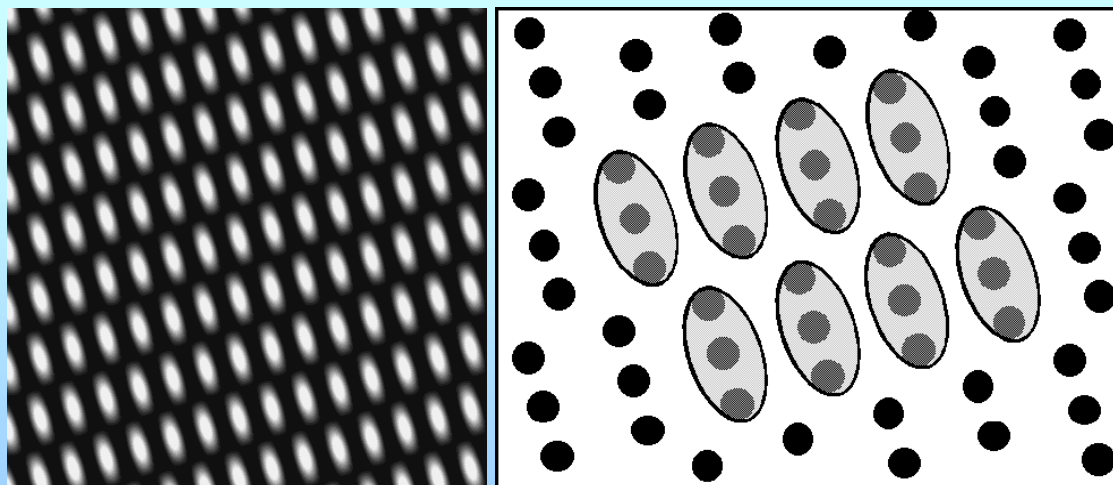
$\beta \rightarrow \omega$ transformace v Ti-V-C



(pokrač.)

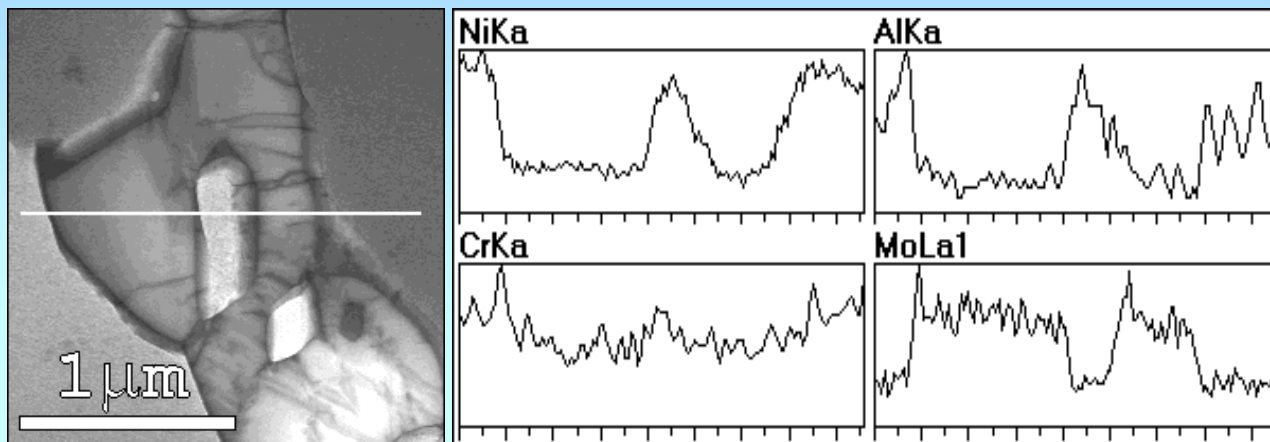


simulace obr.

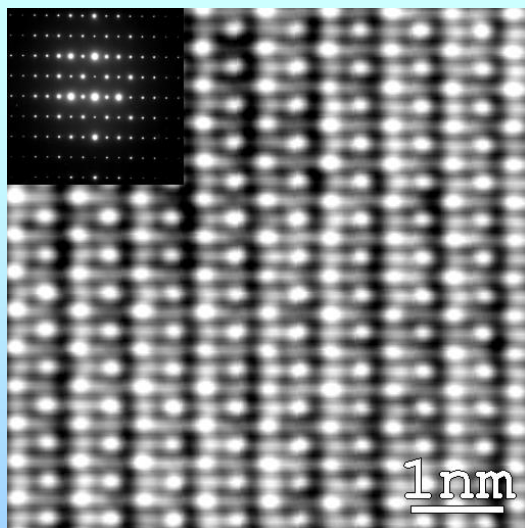


JEOL 2010 FEG STEM, rozlišení 1.4 Å

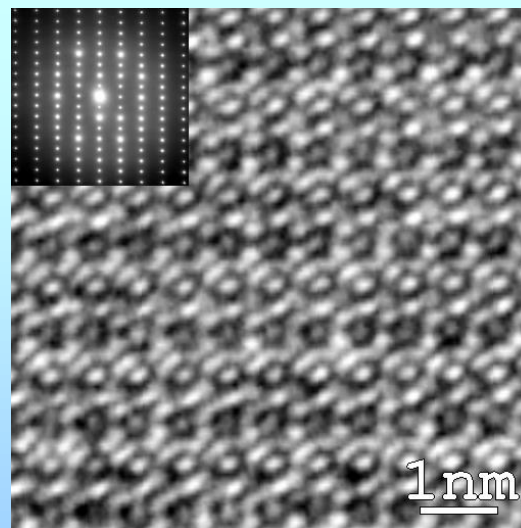
P fáze (oP56, $a=1.7\text{nm}$, $b=0.47\text{nm}$, $c=0.91\text{nm}$) v Ni slitinách



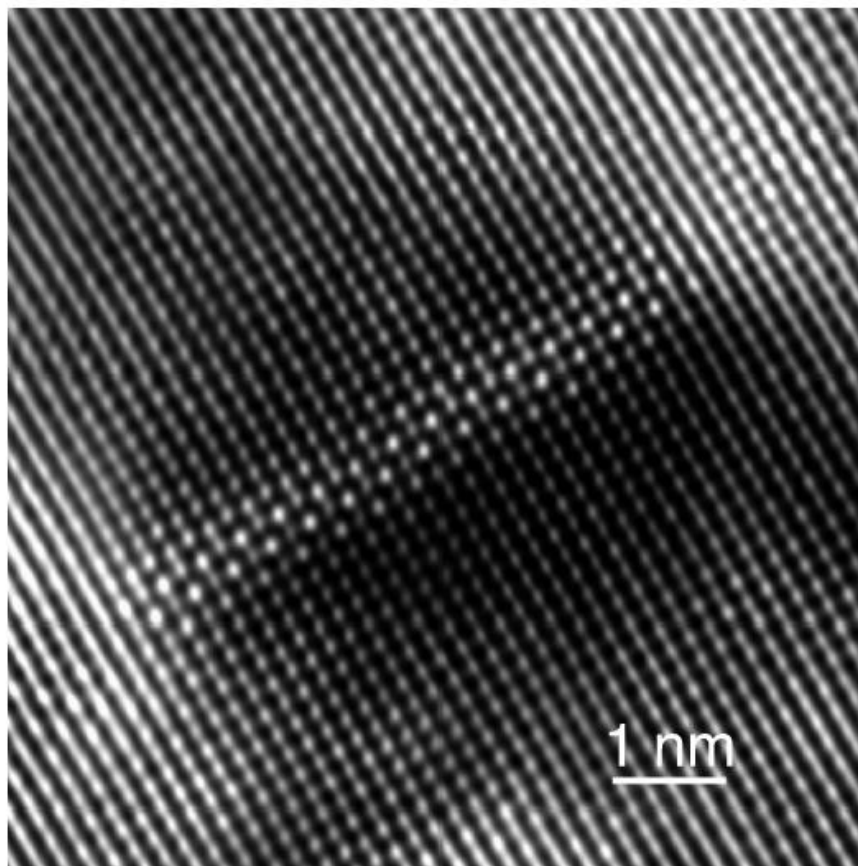
[001]



[110]

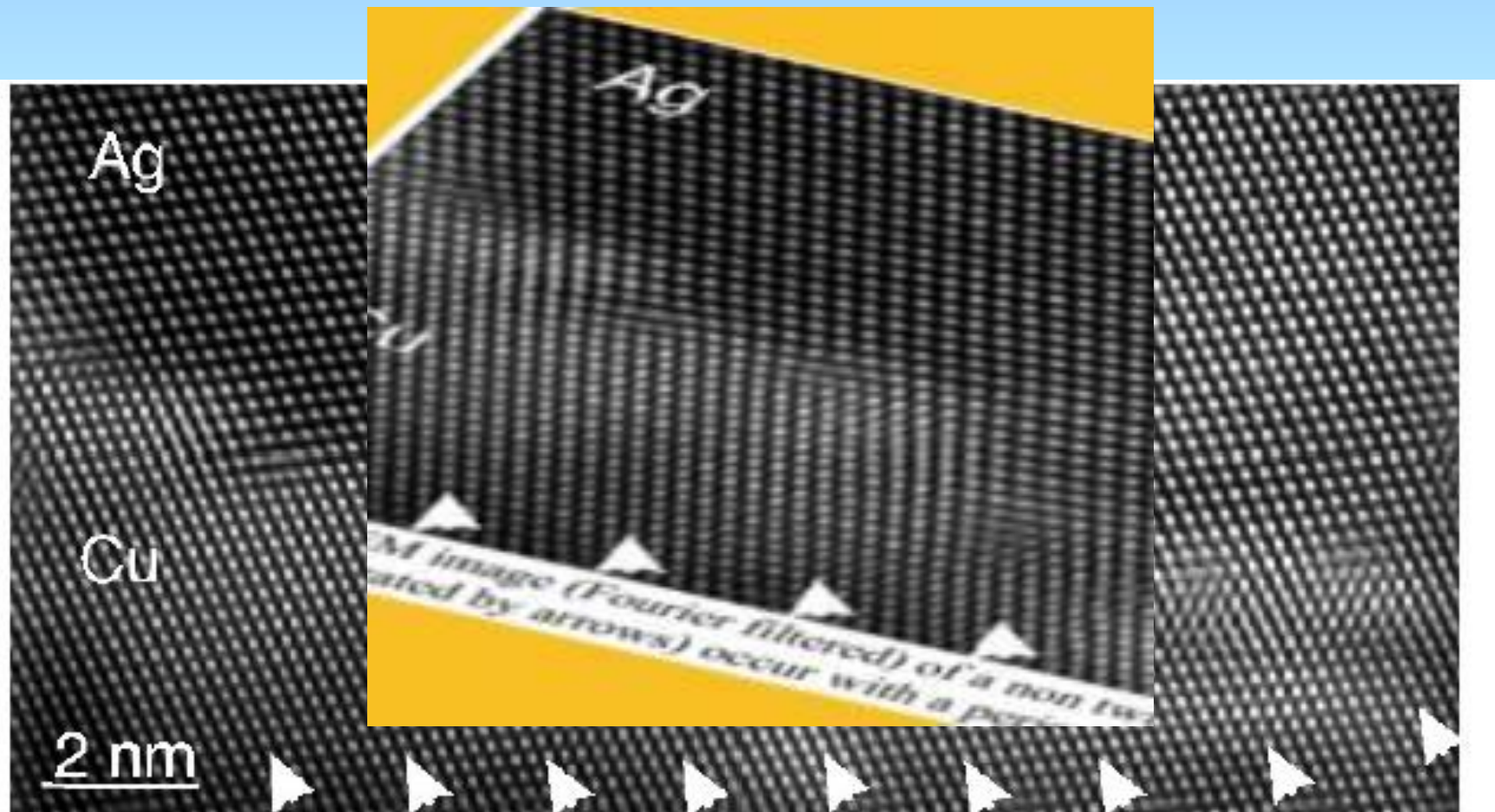


Velmi tenký precipitát (3-4 atomové vrstvy) v Al matrici:



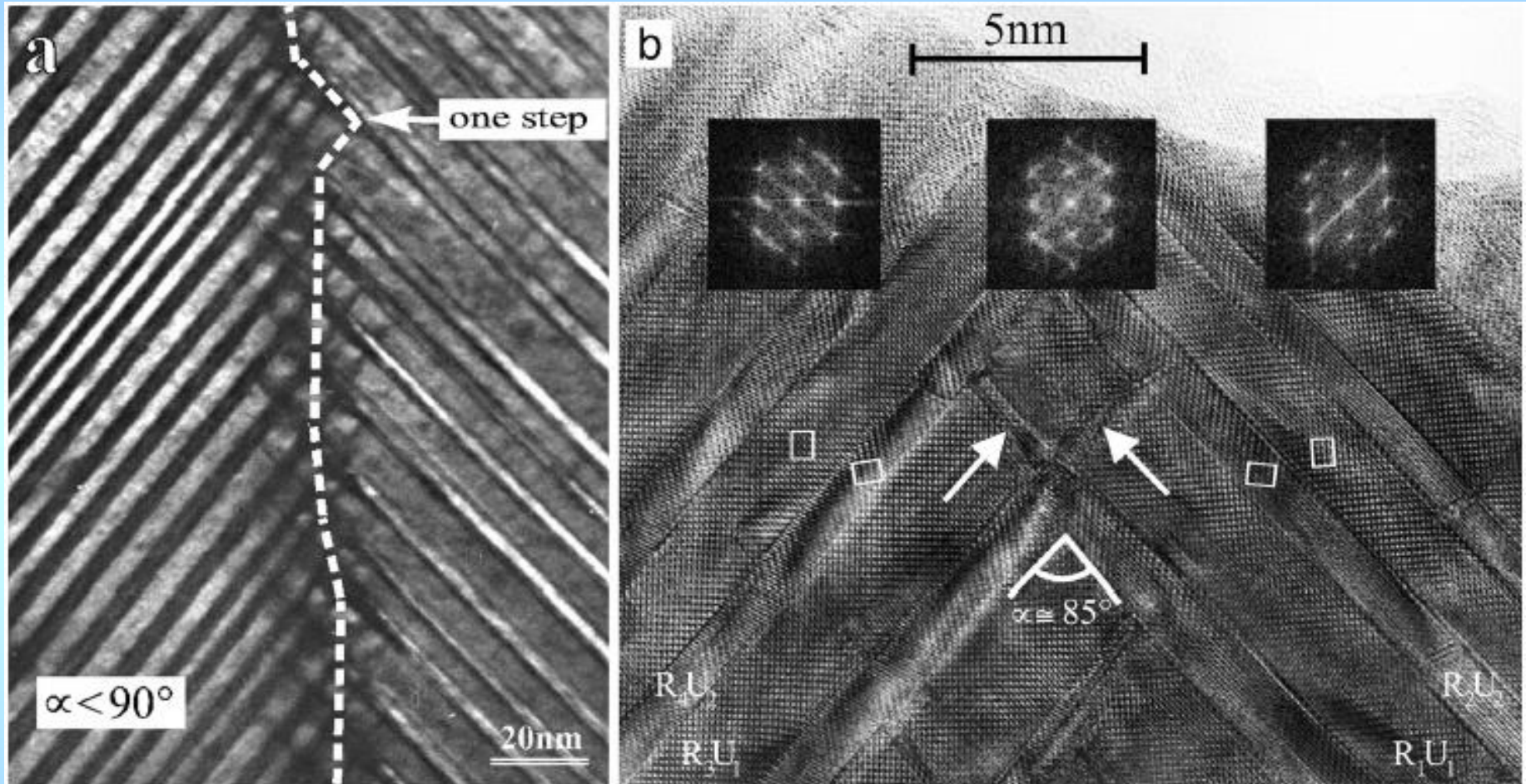
HRTEM image (Fourier filtered) of a MgSi precipitate formed during 8 days of RT ageing in an Al matrix; it consists of 3-4 monolayers of MgSi.

Pole hranových 'misfitových' dislokací na rozhraní fází:



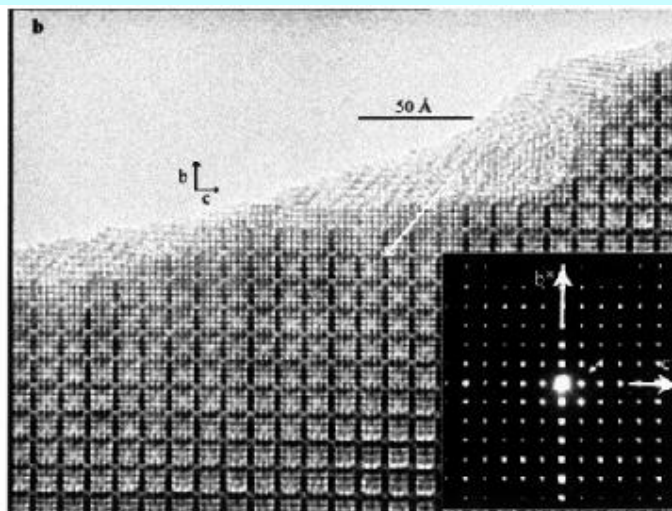
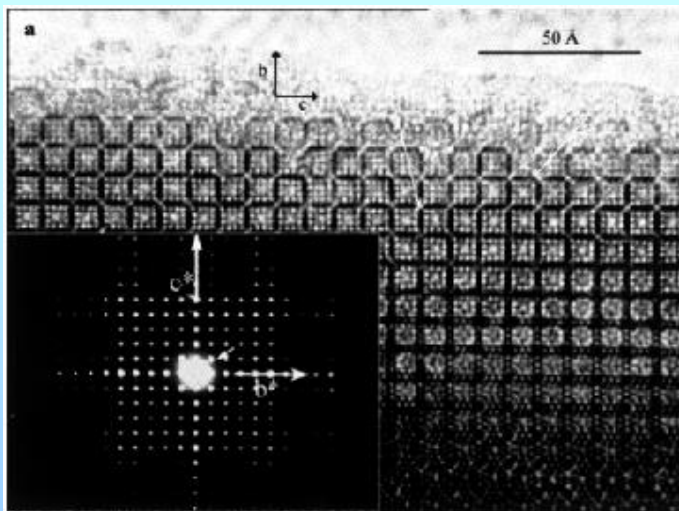
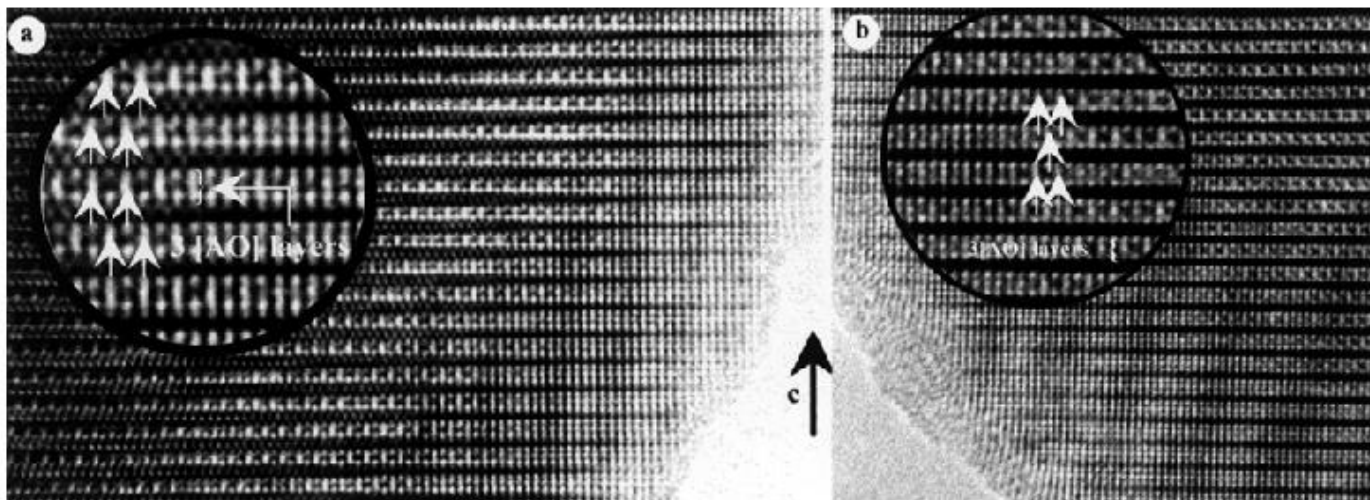
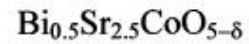
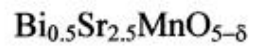
HRTEM image (Fourier filtered) of a non twinned interface; periodically arranged misfit dislocations (indicated by arrows) occur with a periodicity of about 9 atomic spacings; BD = [110].

Mikrodvojčata na rozhraní martensitických zrn ve slitině Ni-Al:

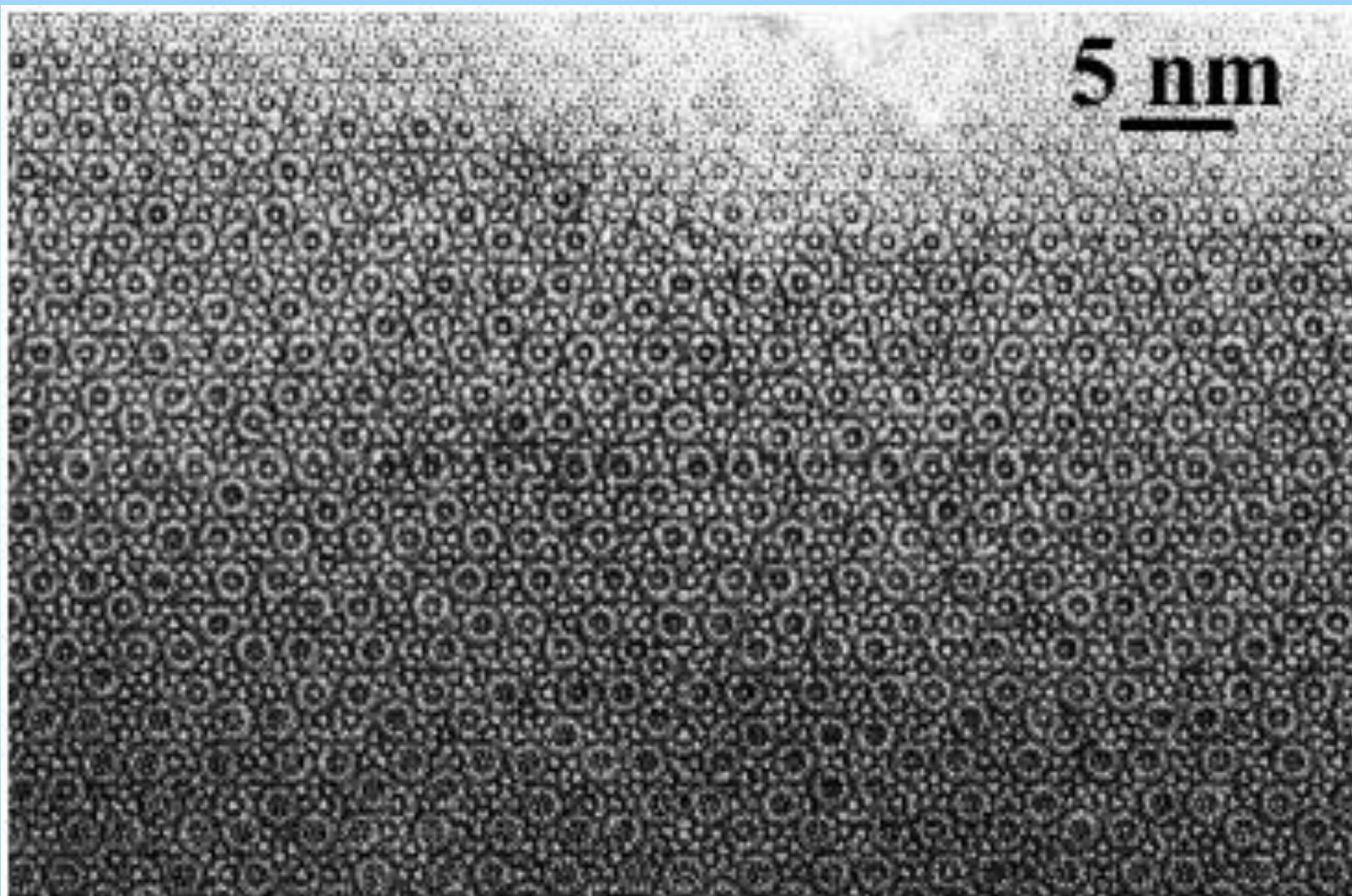


(a) low magnification and (b) HRTEM of a cross type martensite-martensite interface in $Ni_{65}Al_{35}$ revealing a 5 nm wide interface parallel with a former $\{100\}_{B2}$ plane. At the interface both microtwin systems penetrate one another yielding an average reorientation at the central region.

Perovskity, supravodiče



... a uspořádání atomů



Fokusovaný svazek průměru $\leq 2\text{\AA}$ a široký detektor (HAADF) \Rightarrow atomové rozlišení v módu STEM

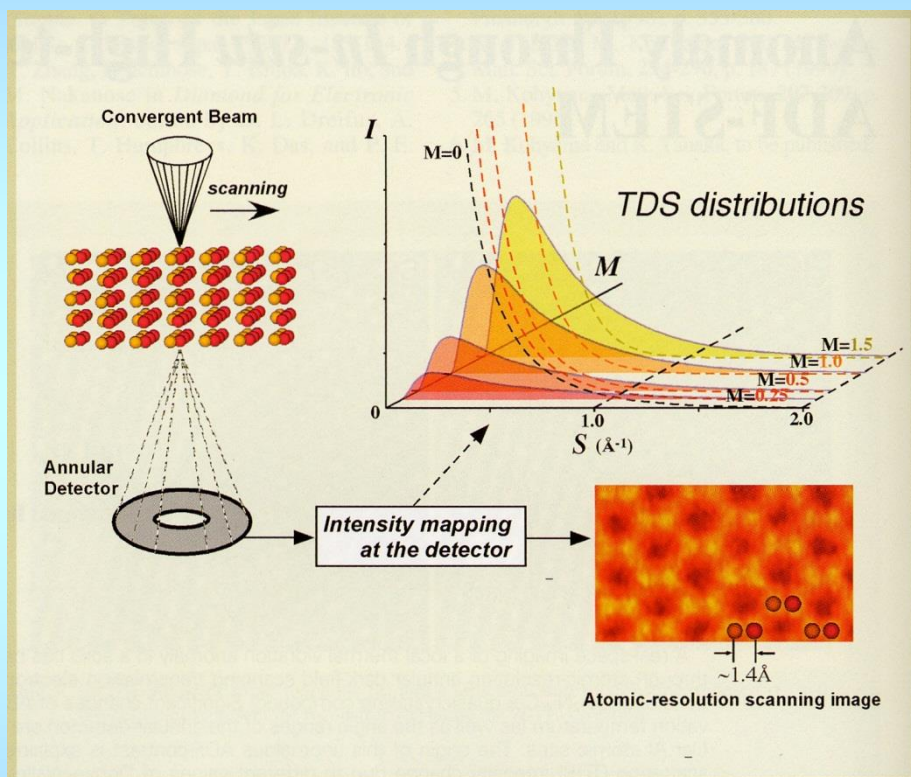


Fig. 1. Schematic drawing of atomic-resolution annular dark-field (ADF) imaging in a scanning transmission electron microscope (STEM). A practical resolution of ADF-STEM by JEOL-2010F (TEM/STEM compatible) can be $\sim 1.4\text{\AA}$, as demonstrated by the dumb-bell image of a GaAs structure. Intensity of electrons scattered at high angles is dominated by thermal diffuse scattering (TDS), which is described by an absorptive form factor, $f_{HA}(M, s)$. TDS distributions (an integrand in Eq. (2)) of an Al atom for several M values, calculated using the atomic form factor by Weickenmeier & Kohl [8], are shown at the upper-right hand side.

Příklad parametrů:

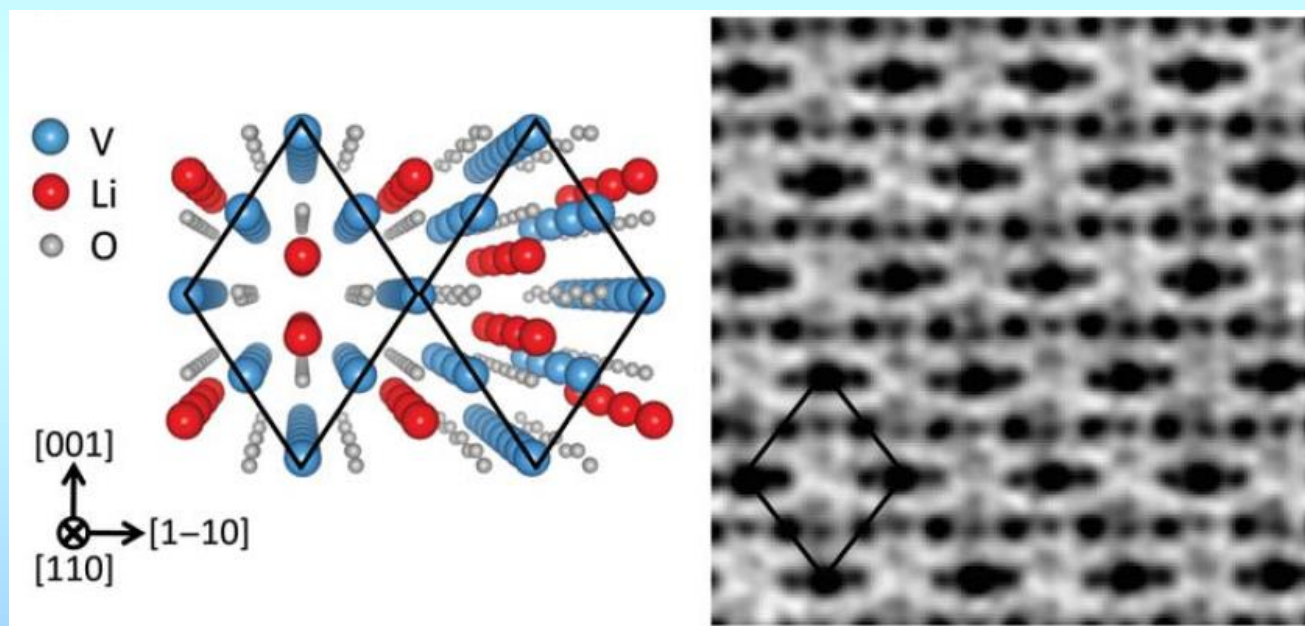
FEG, 200kV, $C_s=0.5\text{mm}$,
 HAADF:

vnitřní úhel 60-125 mrad,
 vnější úhel 160-220 mrad

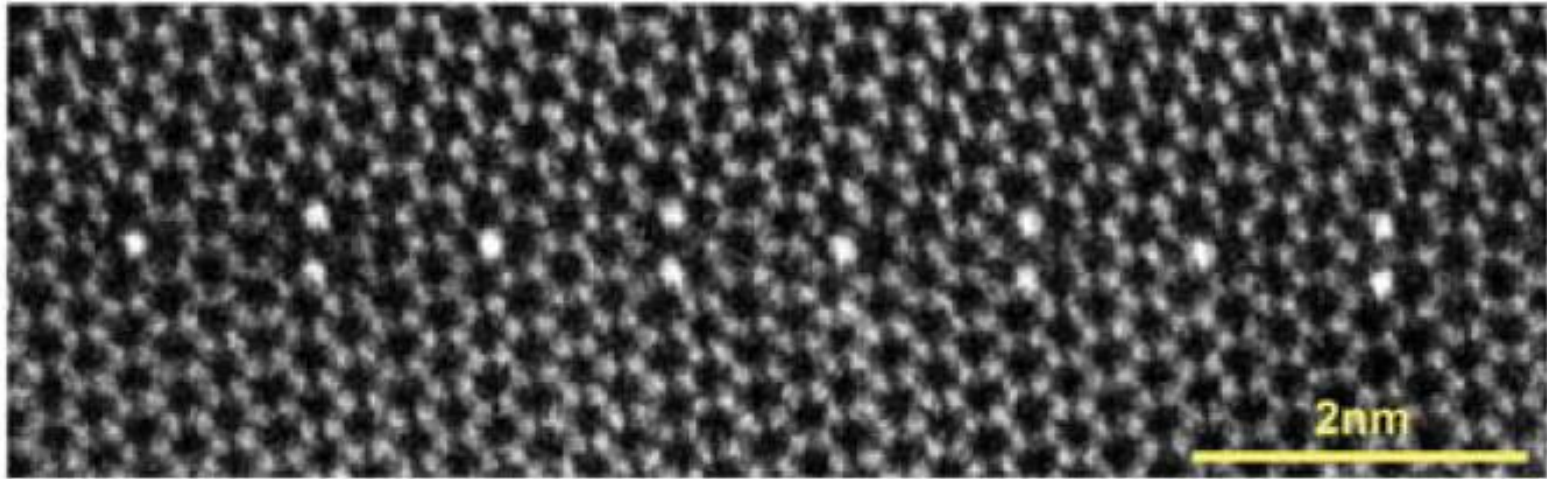
Pak v signálu převládá termální difúzní rozptyl řízený atomovým číslem (metoda se také označuje jako **high resolution incoherent Z-contrast imaging**).

Interpretace obrazu je jednodušší než v HREM.

Špičkové HRTEM přístroje (C_s -korigované, s E-filtry) zvládnou zobrazení sloupců lehkých intersticiálních atomů, detekci individuálních těžkých atomů a umožňují vysoké rozlišení také v analytickém smyslu.

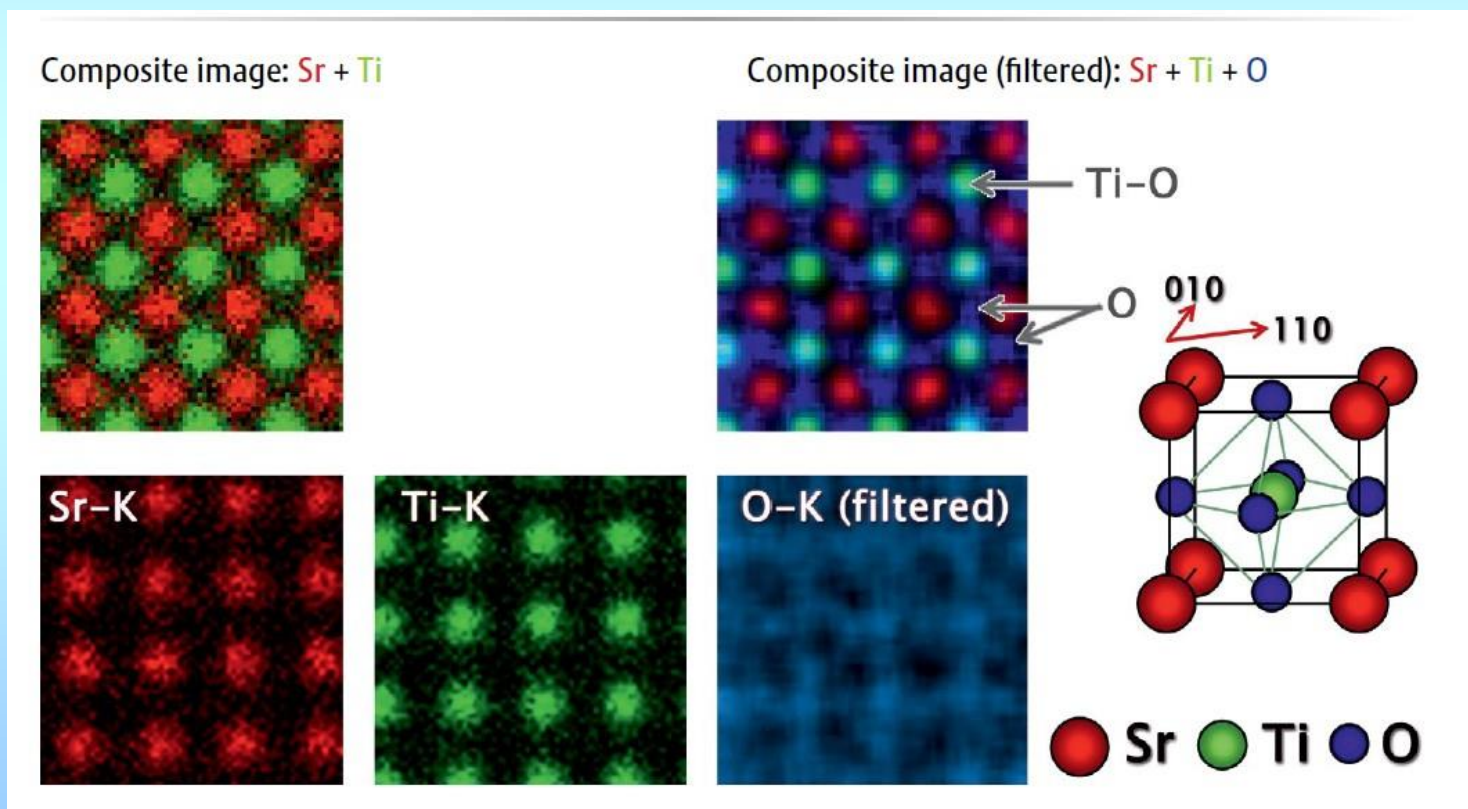


Špičkové HRTEM přístroje (C_s -korigované, s E-filtry) zvládnou zobrazení sloupců lehkých intersticiálních atomů, detekci individuálních těžkých atomů a umožňují vysoké rozlišení také v analytickém smyslu.



The HAADF-STEM image of a Pr-doped ZnO [0001]

Špičkové HRTEM přístroje (C_s -korigované, s E-filtry) zvládnou zobrazení sloupců lehkých intersticiálních atomů, detekci individuálních těžkých atomů a umožňují vysoké rozlišení také v analytickém smyslu.



HREM: Shrnutí a poznámky

HREM je pokročilá experimentální metoda, i dnes relativně vysoce náročná na přístrojové vybavení.

HREM je účinným a žádaným *doplňkem* běžně používaných metod studia mikrostruktury.

HREM nachází použití při studiu moderních materiálů (optoelektronika, supravodiče, nanotechnologie apod.) a rostoucí měrou se uplatňuje přímo ve vývoji nových materiálů a technologií.

Objevují se aplikace HREM doprovázené vysokým rozlišením i ve smyslu analytickém (EDS).