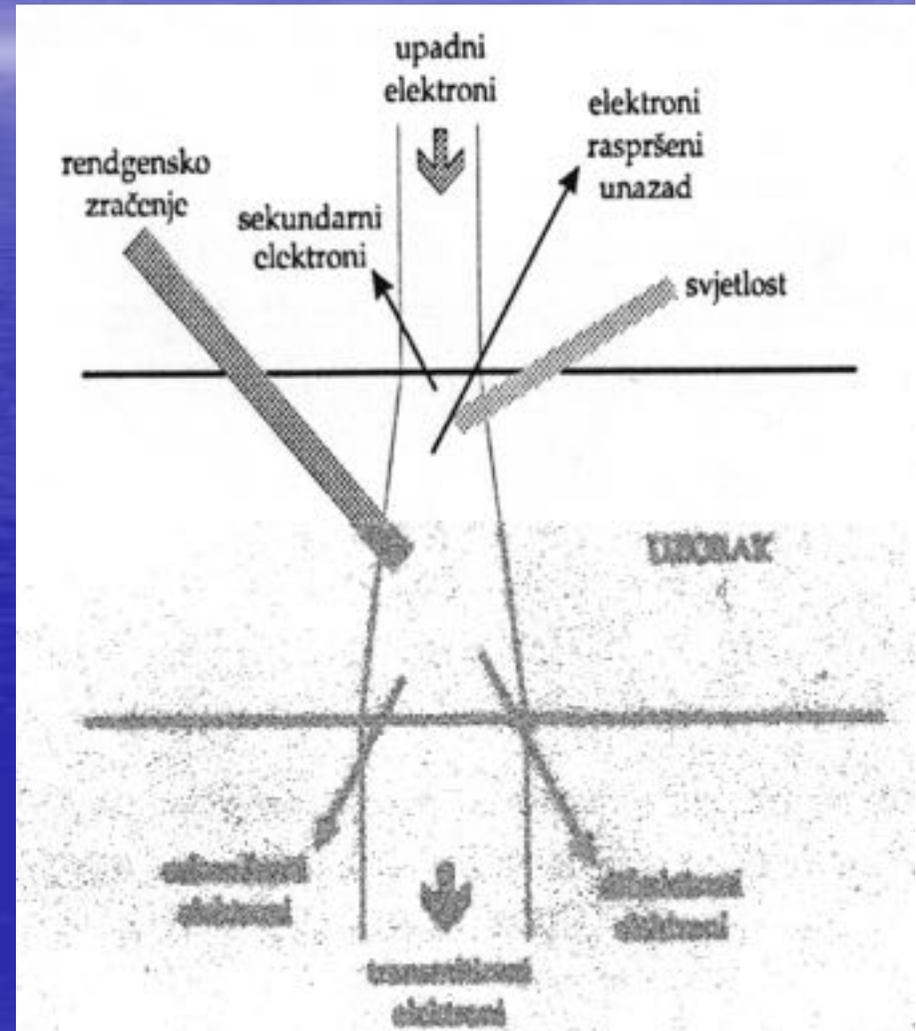


# 1. UVOD

## 1.1. Interakcija elektrona s materijom

- U posljednjih deset godina
- konstrukcija EM se jako poboljšala
- tako da je dostignuta rezolucija
- 0.1 nm.
- Moderni EM rade pri
- naponima ubrzanja od 200 kV,
- 300 kV, 400 kV i čak 1250 kV
- (atomic resolution microscope).
- U TEM-u se koristi serija
- elektromagnetskih leća kako bi se
- fokusirao snop elektrona
- generiran pri visokom potencijalu
- iz užarene W katode ili LaB6
- Ovisno o modu slike razmatramo
- čestična ili valna
- svojstva emitiranih elektrona.



# SADRŽAJ:

- 1. OPĆENITO RAZMATRANJE
- 2. KARAKTERIZACIJA ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM- RAZNE METODE
- 3. KOJA SU MOGUĆA ISPITIVANJA ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM ?
- 4. ELEKTRONSKI MIKROSKOP: Opis uređaja , Funkcioniranje pojedinih dijelova  
( Elektronski top, leće, aberacije leća, nosač uzoraka, itd...)
- 5. OSLIKAVANJE ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM-  
Vrste kontrasta:
  - a) DIFRAKCIJSKI KONTRAST (ogibni kontrast)
  - b) FAZNI KONTRAST - HRTEM
  - c) Z- KONTRAST
- 6. STVARANJE SLIKE U TEM MIKROSKOPU - TEORIJA
- FUNKCIJA PRIJENOSA KONTRASTA (CTF)
- APROKSIMACIJA SLABE FAZE (WPOA) - *KINEMATIČKA I DINAMIČKA TEORIJA DIFRAKCIJE*
- RAZLUČIVANJE

- **7. INTERPRETACIJA HRTEM SLIKA I SIMULACIJA HRTEM SLIKA**
- **8. RASTERSKI ELEKTRONSKI MIKROSKOP**
- **PRINCIP RADA**
- **9. EDS-ENERGY DISPERSIVE X- RAY ANALYSIS**
- **10. OPAŽANJE RAZNIH VRSTA DEFEKATA**
- **( u difrakcijskom, faznom i Z- kontrastu)**
- **11. PRIMJENA PROCESIRANJA HRTEM SLIKE ( NA MEHANICKI LEGIRANE MATERIJALE )**
- **OPĆENITO**
- **EKSPERIMENTALNI POSTUPAK**
- **ANALIZA PROCESIRANJA SLIKE VISOKOG RAZLUČIVANJA**
- **RAZNI PRIMJERI, NANOKRISTALINIČNI MATERIJALI**

# The Electron Microscopy

- |      |                  |  |
|------|------------------|--|
| 1834 | W. Hamilton      | analogy between light in optics and trajectories of particles  |
| 1897 | J.J. Thomson     | free electron and e dynamics in electric. and magnetic. fields |
| 1924 | L. de Broglie    | electrons == waves   |
| 1926 | H. Busch         | electrons can be focused (lenses)                              |
| 1927 | Davisson, Germer | electron diffraction   |
| 1928 | Knoll & Ruska    | first electron microscope (M=12 000)                           |

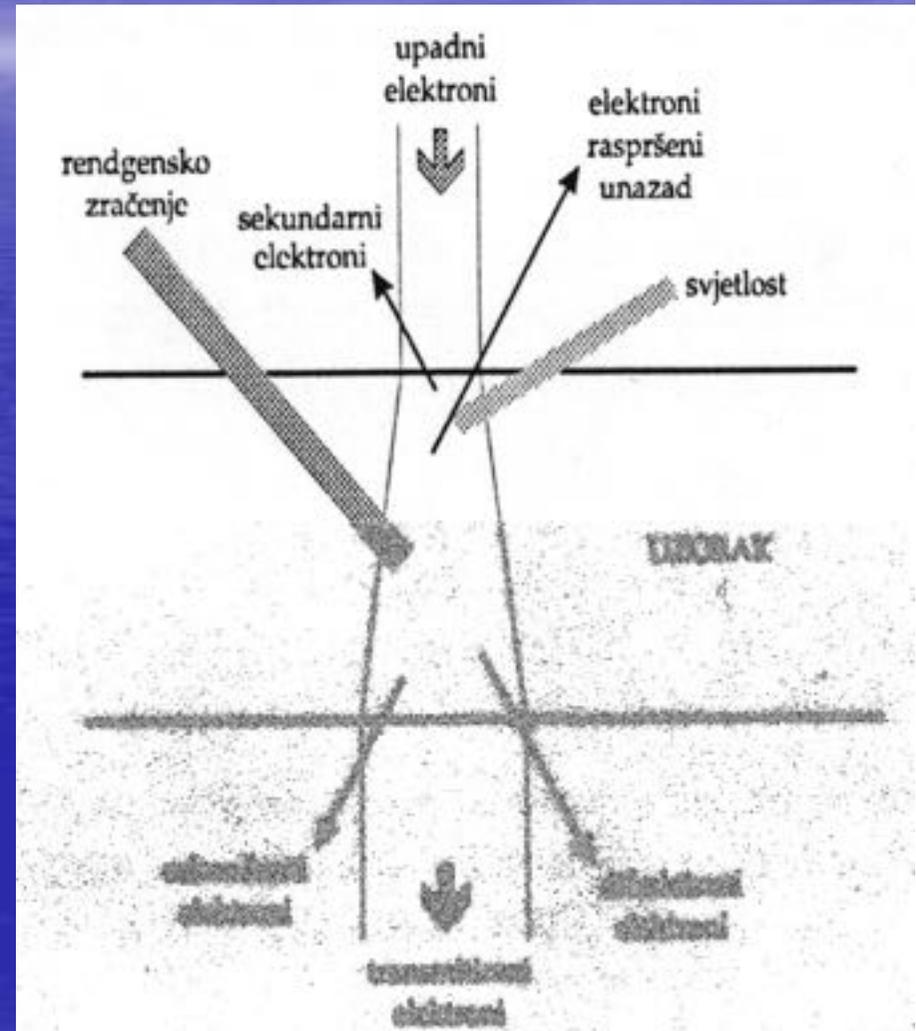
1938	Ruska	image of the bacteriophage
1939	Siemens	first commercial electron microscope
1936	Scherzer	resolution limit theoretically 0.3nm (due to Cs) experimental resolution 2nm
1946	Hillier, Ramberg	astigmatism corrector on RCA instrument
1948	Gabor	electron holography
1953	Hirsch, Bollmann	first images of dislocations
1958	Menter	0.7nm lattices in molybdenum trioxide

HREM1/ESMAT92

# 1. UVOD

## 1.1. Interakcija elektrona s materijom

- U posljednjih deset godina
- konstrukcija EM se jako poboljšala
- tako da je dostignuta rezolucija
- 0.1 nm.
- Moderni EM rade pri
- naponima ubrzanja od 200 kV,
- 300 kV, 400 kV i čak 1250 kV
- (atomic resolution microscope).
- U TEM-u se koristi serija
- elektromagnetskih leća kako bi se
- fokusirao snop elektrona
- generiran pri visokom potencijalu
- iz užarene W katode ili LaB6
- Ovisno o modu slike razmatramo
- čestična ili valna
- svojstva emitiranih elektrona.



• **Moć razlučivanja** elektronskih mikroskopa se godinama poboljšala tako da su najnoviji instrumenti opremljeni topom emisijom polja ( FEG) rade

blizu ili ispod barijere od 1 angstrom (0.1 nm).

U mnogim kristalnim materijalima moguće je razlučiti atomske stupce, tako da je TEM postao neizostavno oruđe u karakterizaciji defekata naprednih nanostrukturnih materijala.

- Valna duljina upadnog elektrona:  $\lambda = \frac{h}{p}$
- Elektroni su ubrzani elektrostatskim potencijalom U na željenu brzinu:  $v = \sqrt{\frac{2eU}{m_0}}$
- Valna duljina elektrona je dana sad ovisi o primjenjenom naponu U

– SEMa (Skenirajući elektronski mikroskop) :  
 ubrzavajući potencijal (10 000V) → elektronu daje približnu brzinu od 20% brzine svjetlosti

– TEM (Transmisijski elektronski mikroskop) :  
 radi na 200kV → elektron se ubrzava na ~70% brzine svjetlosti

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eU}{2m_0c^2}}} \longrightarrow \lambda = \sqrt{\frac{1.5}{U}} (nm)$$

Relativistički efekt

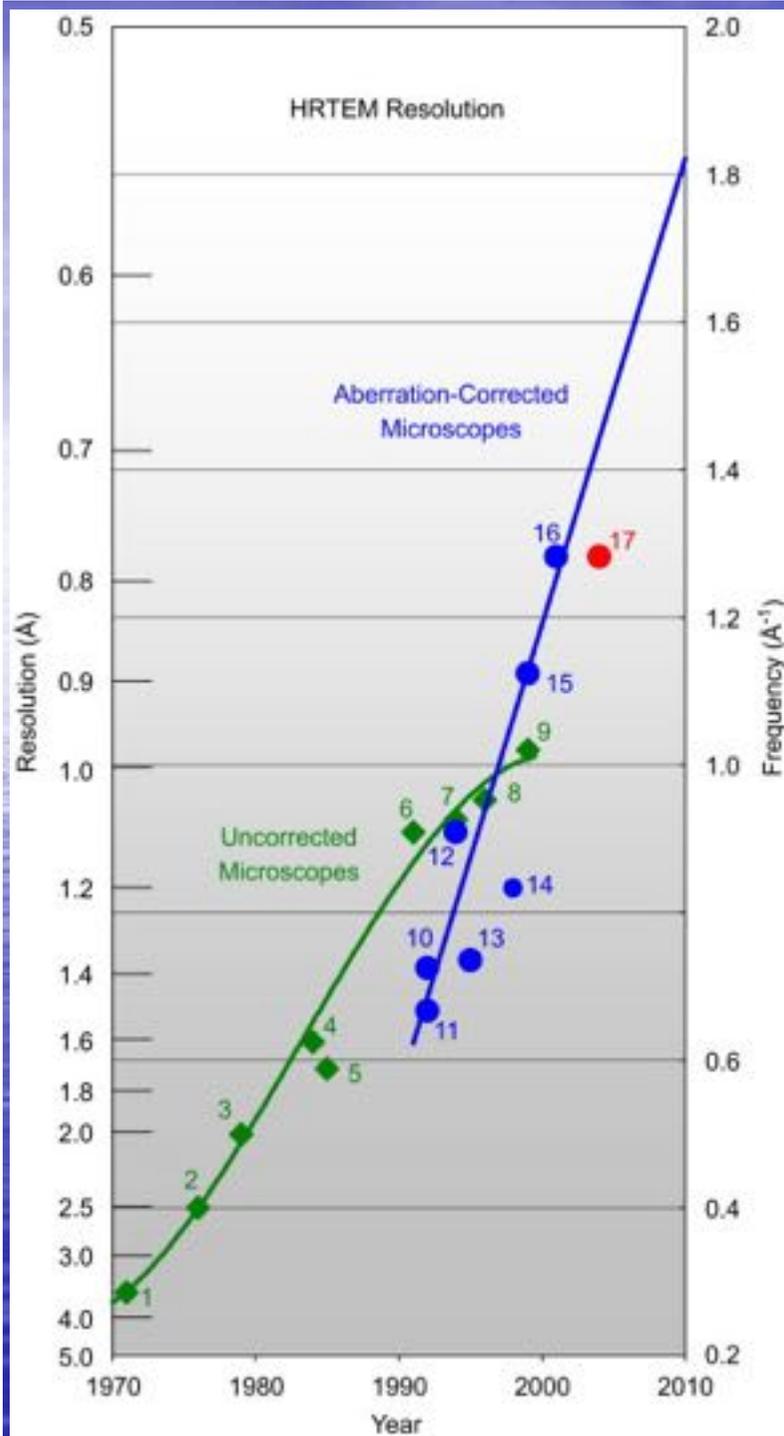


Fig. 1. Progress in resolution improvement for high-resolution electron microscopy from 1970 to the present. The resolution scale extends from 5 to 0.5 Å (left) and is linear in spatial frequency from 0.2 to 2 Å<sup>-1</sup> (right). Curves are fitted only to forefront resolution; data points 5, 14 and 17 are included for reference only and not used for curve fitting.

Razlučivanje HRTEMa se kroz godine poboljšavalo  
-od 0.38 nm iz 1970.

do 0.078 nm u 2004.

ekstrapolacija prema 0.055 nm

- postizanje rezolucije od 0.05nm očekivano do 2010. god.

Table 1.

Resolution improvement in the uncorrected HRTEM

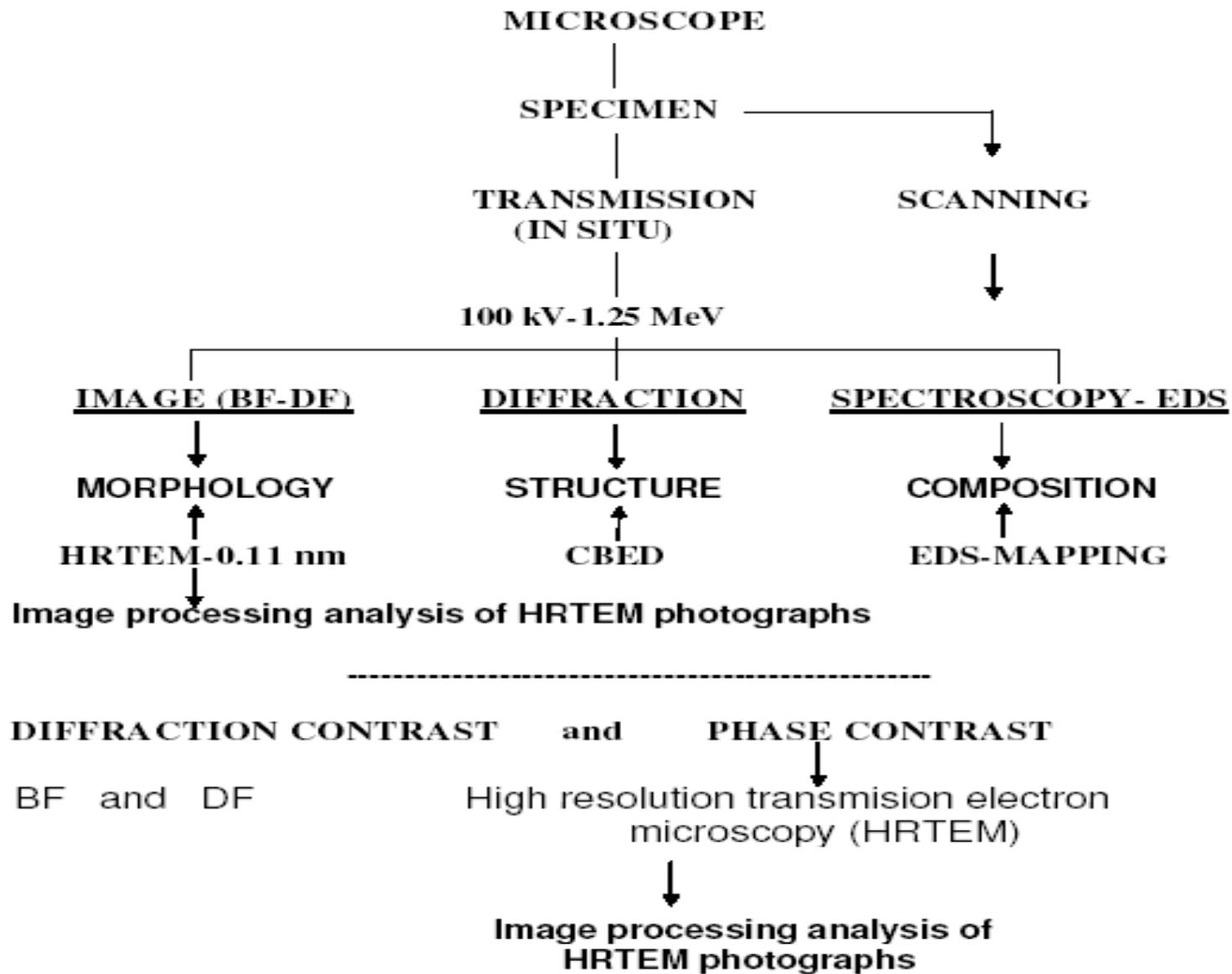
Point	Year	Resolution (Å)	Frequency (Å <sup>-1</sup> )	Notes	Reference
1	1971	3.50	0.29	ASU JEOL 100B	[21]
2	1976	2.50	0.40	Horiuchi 1 MeV	[22]
3	1979	2.00	0.50	Cambridge 500 keV	[23]
4	1984	1.60	0.63	JEOL ARM-1000	[1]
5	1985	1.70	0.59	4000 EX 400 keV	[23]
6	1991	1.10	0.91	Hitachi H-1500	[24]
7	1994	1.08	0.93	Ichinose 1250 keV	[25]
8	1996	1.05	0.95	Stuttgart 1.25 MeV	[26]
9	1999	0.98	1.02	Ichinose 1.25 MeV	[27]

Table 2.

## Resolution improvement in the aberration-corrected HRTEM

Point	Year	Resolution (Å)	Frequency (Å <sup>-1</sup> )	Notes	Reference
10	1992	1.38	0.72	ARM-1000—focal series	[2]
11	1992	1.50	0.67	200 keV—focal series	[32]
12	1994	1.10	0.91	300 keV—focal series	[33]
13	1995	1.36	0.74	300 keV—Holography	[31]
14	1998	1.20	0.83	200 keV—hardware correction	[13]
15	1999	0.89	1.12	300 keV—focal series	[4] and [5]
16	2001	0.78	1.28	300 keV—focal series	[8]
17	2004	0.78	1.28	STEM—hardware correction	[34]

# CHARACTERIZATION BY ELECTRON MICROSCOPY

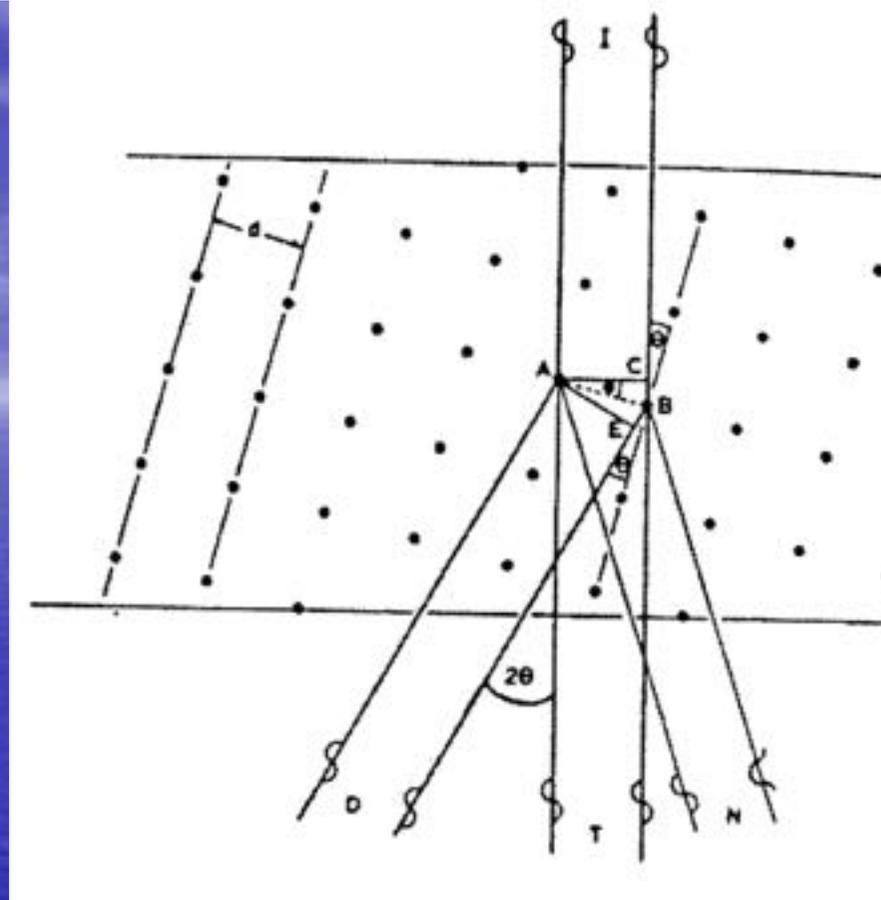


## •OPĆA RAZMATRANJA O ELEKTRONSKOM MIKROSKOPU I VISOKOM RAZLUČIVANJU

- **Vrste kontrasta u elektronskom mikroskopu:**
- *Difrakcijski ( amplitudni ) ili ogibni kontrast-*
- *Difraktirani elektroni koji napuštaju izlaznu površinu uzorka su zaustavljeni obj, dijafragmom i ne doprinose slici. Samo neki dif. snopovi stvaraju sliku.*
- *Kontrast slike- proizveden promjenom apsorpcijskog koeficijenta od jednog do drugog dijela uzorka.*
- *Difrakcijski kontrast je dominantan mehanizam za oslikavanje detalja **većih od 1.5 nm** u kristalnim uzorcima.*
- *istraživanje kristalnih defekata*
- ***Fazni kontrast-** za stvaranje slike u mikroskopiji visokog razlučivanja ; detalji **manji od 1nm**; amorfni materijali.*

# 1.) Braggova difrakcija

- Upadna zraka elektrona - val
- zraka koherentna - svi individualni elektronski valovi u fazi → svi raspršeni valovi će se pojačavati



$$2d \sin \theta = n\lambda$$

međumrežni razmak

nje

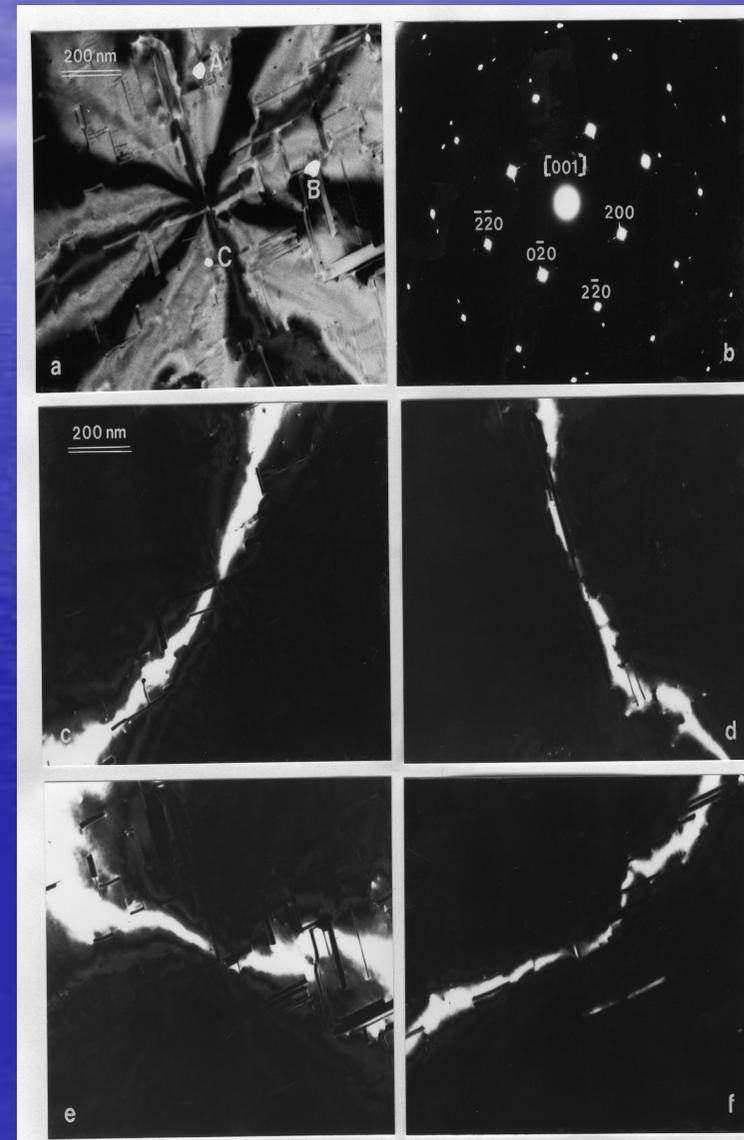
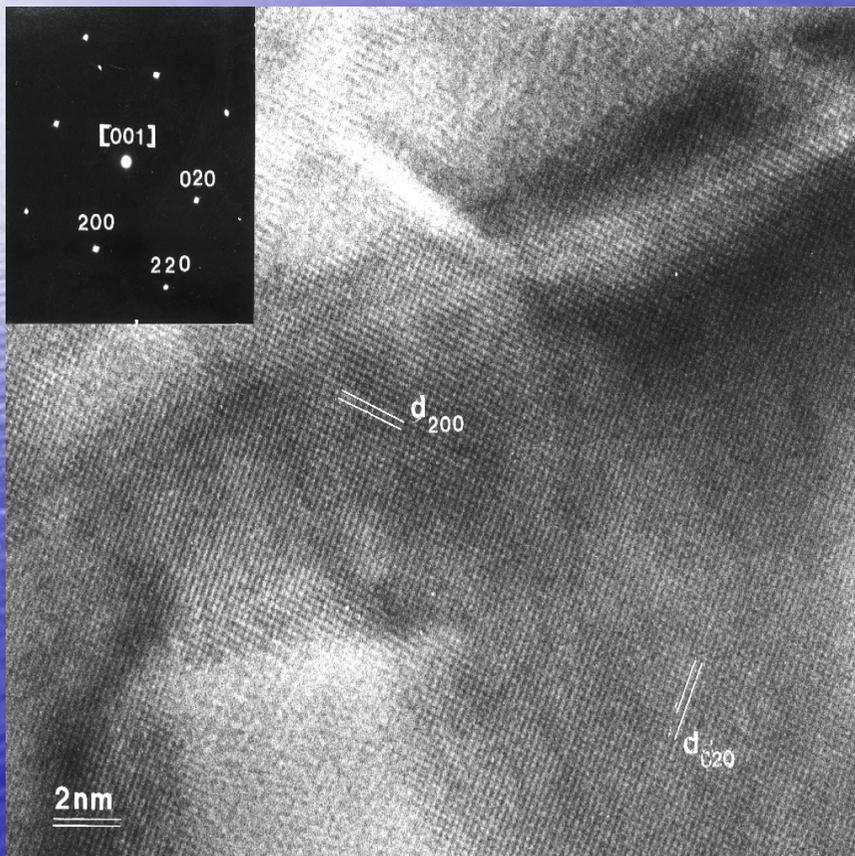
kut pod kojim su raspršeni elektroni

valna duljina elektrona

red difrakcije

# Uzorak: Folija zlata-

a) BF b) dif c)- f) DF(tamna polja), HRTEM  $d_{200} = 0.203 \text{ nm}$

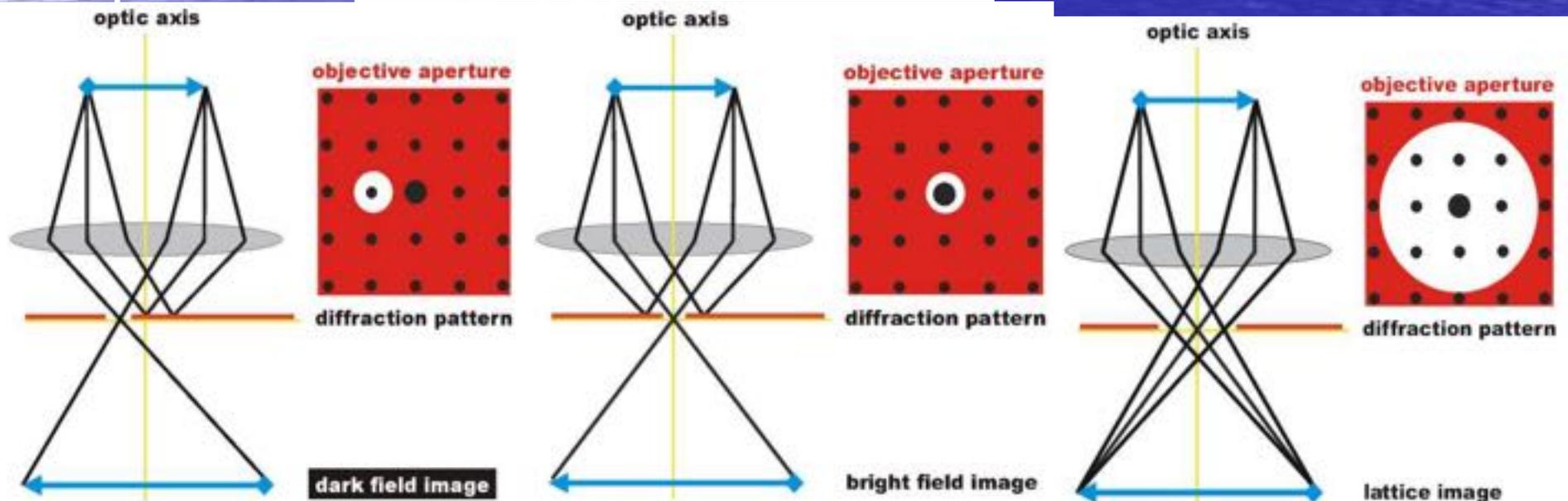


## Objektivska leća

- Uzorak se nalazi unutar polova objektivske leće.
- Leća je fokusirana na uzorak i daje prvu sliku uzorka a na stražnjoj fokalnoj ravni sliku elektronske difrakcije

## Objektivska apertura

- Omogućava odabir elektrona koji će doprinosti slici.
- Propuštaju se samo transmitirani elektroni direktnog snopa dobiva se slika svijetlog polja
- Odvajanjem direktnog snopa a propuštanjem jednog ili više difraktiranih snopova dobiva slika tamnog polja u tom refleksu.



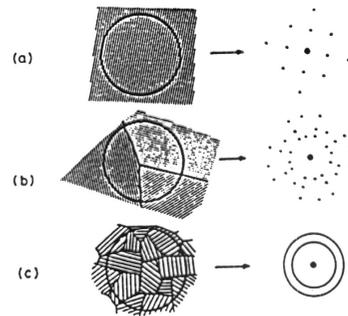


Figure 3.5 Types of diffraction pattern which arise from different specimen microstructures. (a) A single perfect crystal. (b) A small number of grains - notice that even with three grains the spots begin to form circles. (c) A large number of randomly oriented grains - the spots have now merged into rings.

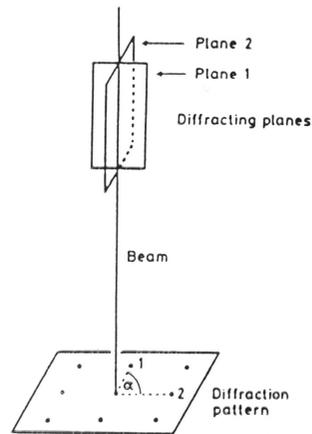


Figure 3.6 Schematic diagram of a diffraction pattern from a single crystal.

Electron diffraction

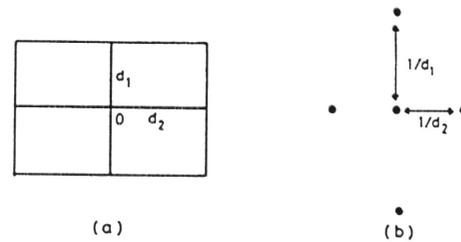
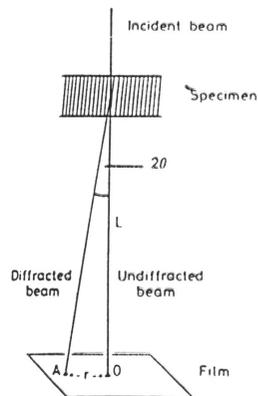


Figure 3.7 A two-dimensional representation of (a) a real lattice, and (b) the corresponding reciprocal lattice.



c diagram showing the geometry of diffraction pattern formation.

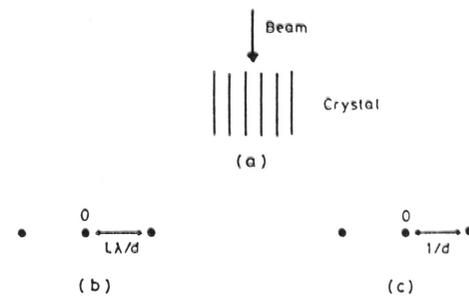


Figure 3.8 The relationship between electron diffraction and the reciprocal lattice. (a) The crystal (b) The diffraction pattern. (c) The reciprocal lattice.

# Difrakcijske slike i njihova analiza

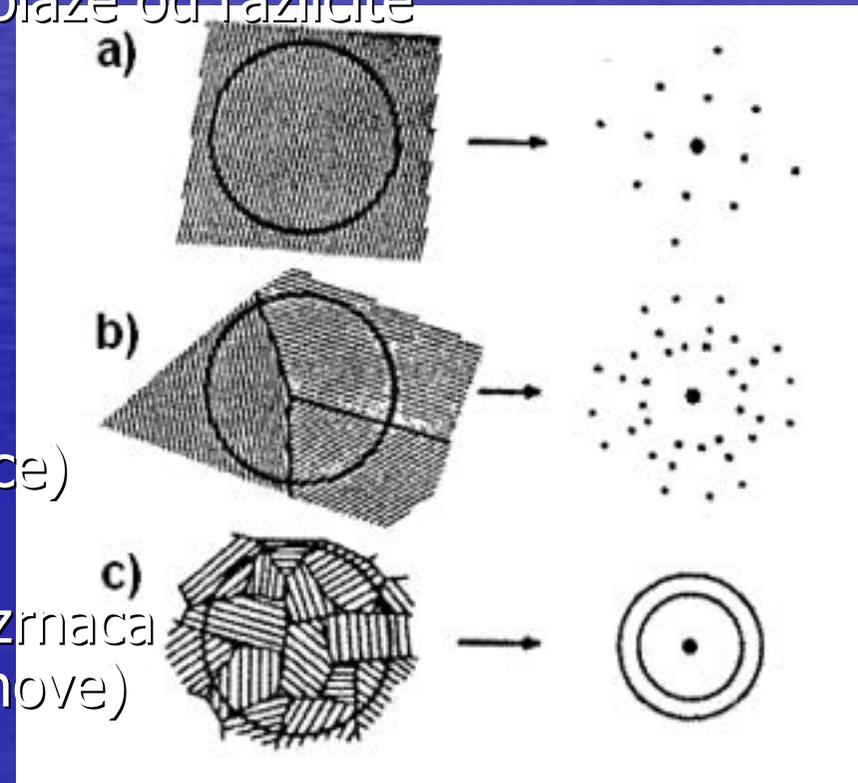
- Spotovi - na prstenovima konst.  $r$  jer imamo difrakciju samo na određenim ravninama  
→ broj mogućih  $d$  razmaka je ograničen

- Tipovi difrakcijskih slika koji dolaze od različite
- mikrostrukture uzorka

a) monokristal

b) manji broj zrnaca  
(„spotovi“ već tvore kružnice)

c) puno nasumično orijentiranih zrnaca  
(„spotovi“ se spojili u prstenove)



# EDS-"ENERGETSKI RASPRŠENA ANALIZA KARAKTERISTIČNIH RENDGENSKIH ZRAKA"; NASTAJANJE Fe K i L serije rendgenskih zraka

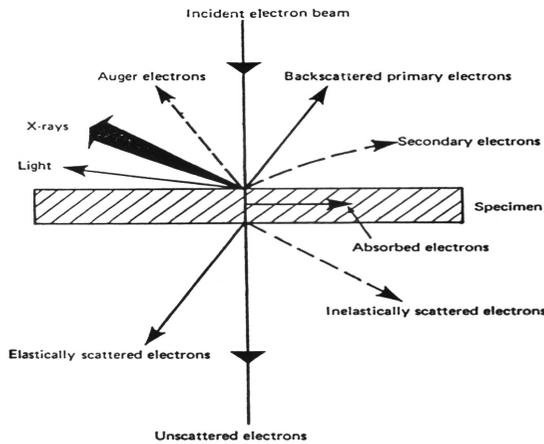


Fig. 1.1. The various effects of electron-specimen interaction. Light is emitted as visible fluorescence; elastically scattered electrons suffer no energy loss; inelastically scattered electrons lose some energy, and secondary electrons are of much lower energy than the primary electron beam.

sl 3  
Fig 4.1

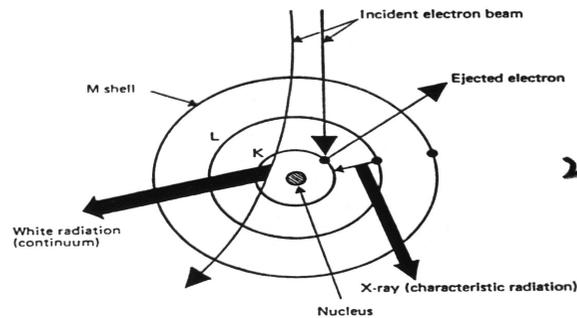


Fig. 2.1. The production of X-rays in a simplified model of the atom. Incident electrons must have sufficient energy to remove an orbital electron from its shell, leaving a space. Electrons falling into the space emit their excess energy as X-ray photons. White radiation is produced when the incident electron is decelerated in the field of the nucleus.

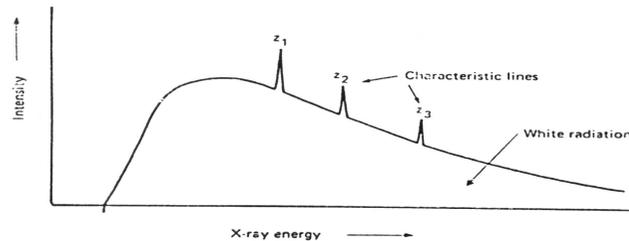


Fig. 2.5. The spectrum of characteristic lines from three elements superimposed upon a background of white radiation.

Moseley law:  

$$\nu = 0.248(Z-1)^2 \cdot 10^{16}$$

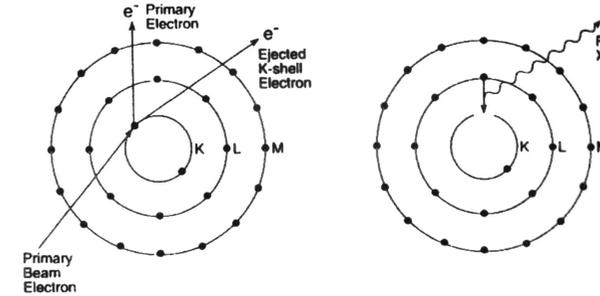


Figure 4-3. Production of characteristic x-radiation from an Fe atom. Transfer of energy of the primary beam electron ( $E_0$ ) to a K-shell electron of Fe causes the K-shell electron to be ejected, leaving the Fe atom ionized. Replacement of the K-shell electron by an L-shell electron can give rise to a photon of x-radiation of energy  $E_L - E_K$ , labeled  $Fe K\alpha$  (after Potts, 1987).

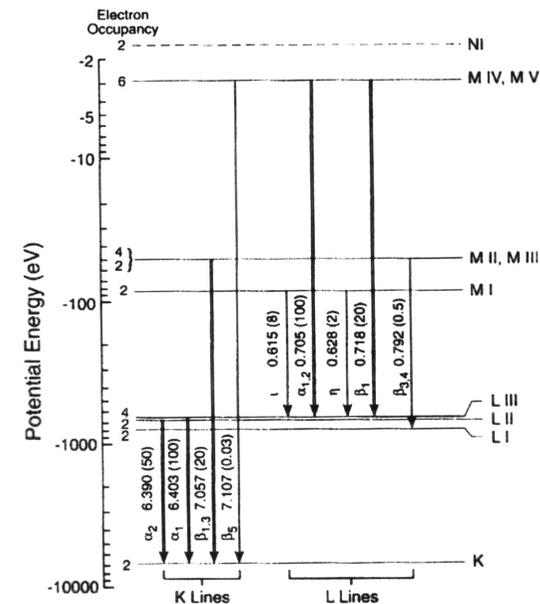
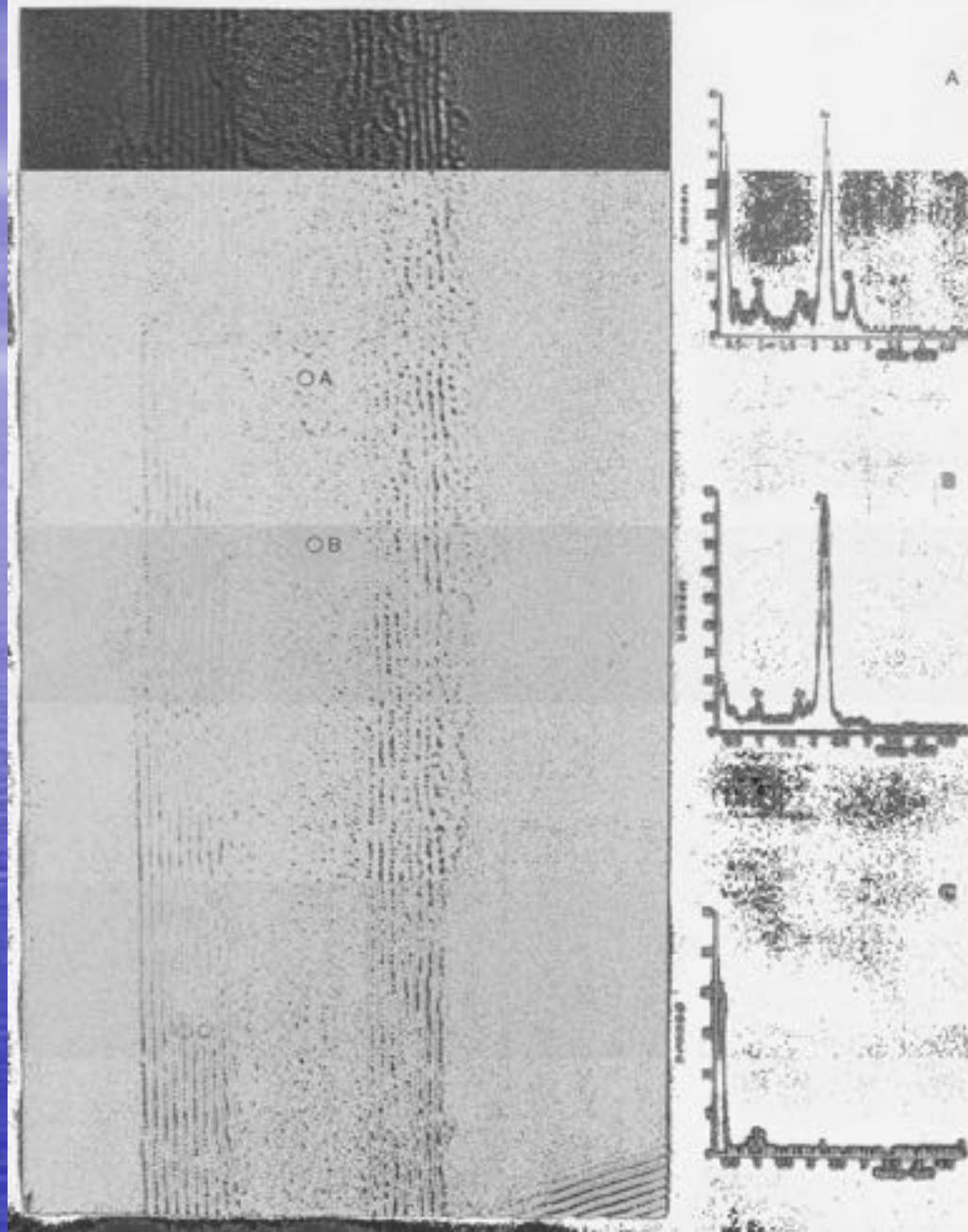
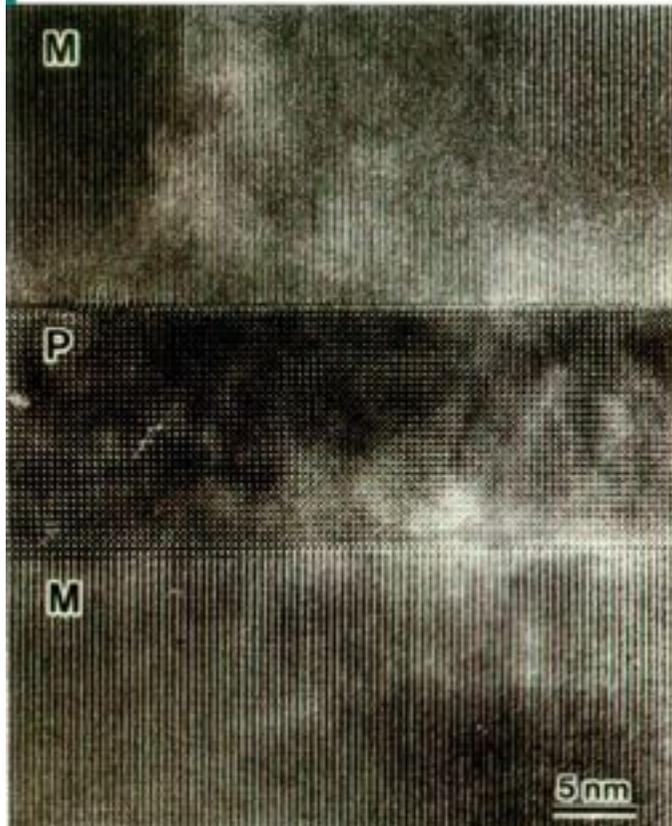


Figure 4-4. Characteristic emission lines of Fe. Relative intensities of lines are represented by the thickness of the arrows that represent electron transitions (after Potts, 1987).

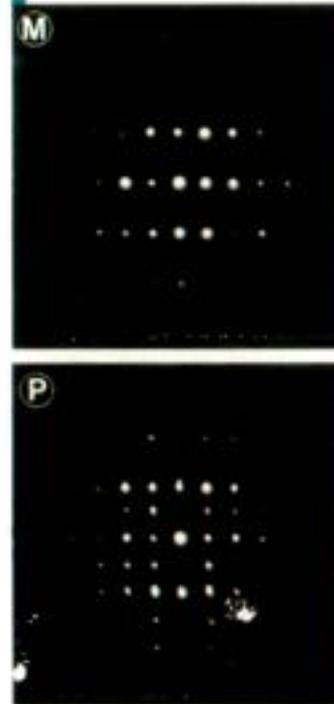


# Mogućnosti analitičkog mikroskopa visokog razlučivanja- HRTEM

## Ultrahigh Resolution Image



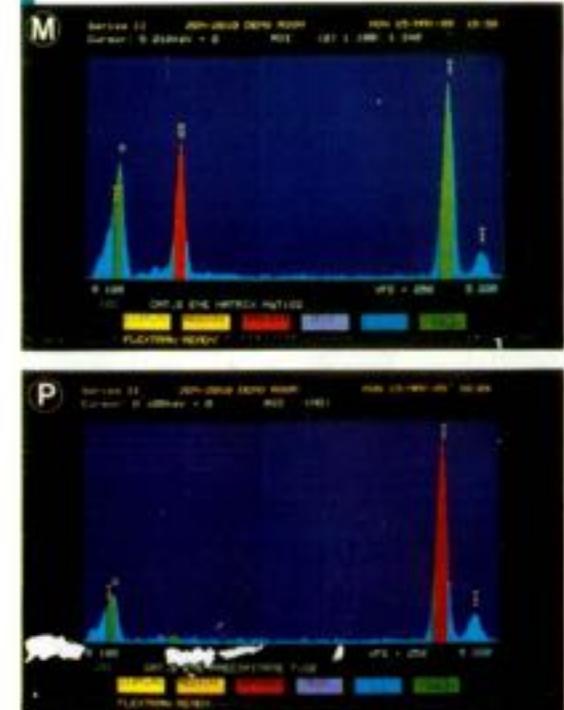
## Micro Beam Diffraction



**$\text{TiO}_2$  in  $\text{MgTiO}_3$  (Cat's eye gem)**  
An ultra high resolution image (left) shows a 10 nm  $\text{TiO}_2$  precipitate (P) in a  $\text{MgTiO}_3$  matrix (M) of a cat's eye gem. Shown above are micro beam diffraction patterns of the matrix and precipitate, obtained with a 1 nm probe diameter.

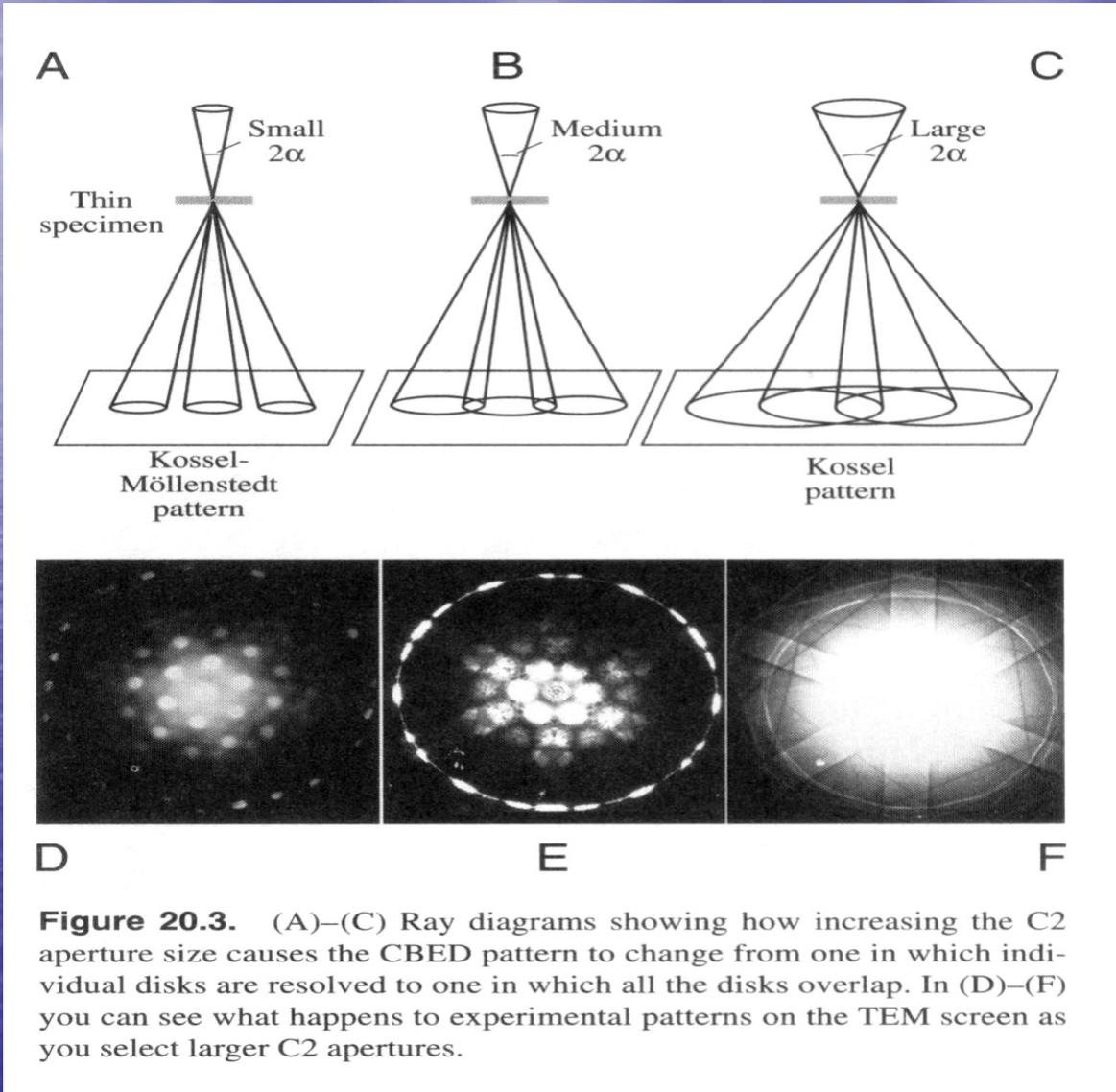
## EDS

●Energy Dispersive X-ray Spectrometer



A matrix (M) and a precipitate (P) of the cat's eye gem were analyzed by EDS. Ti and O were detected in both the precipitate and the matrix but Mg was only found in the matrix.

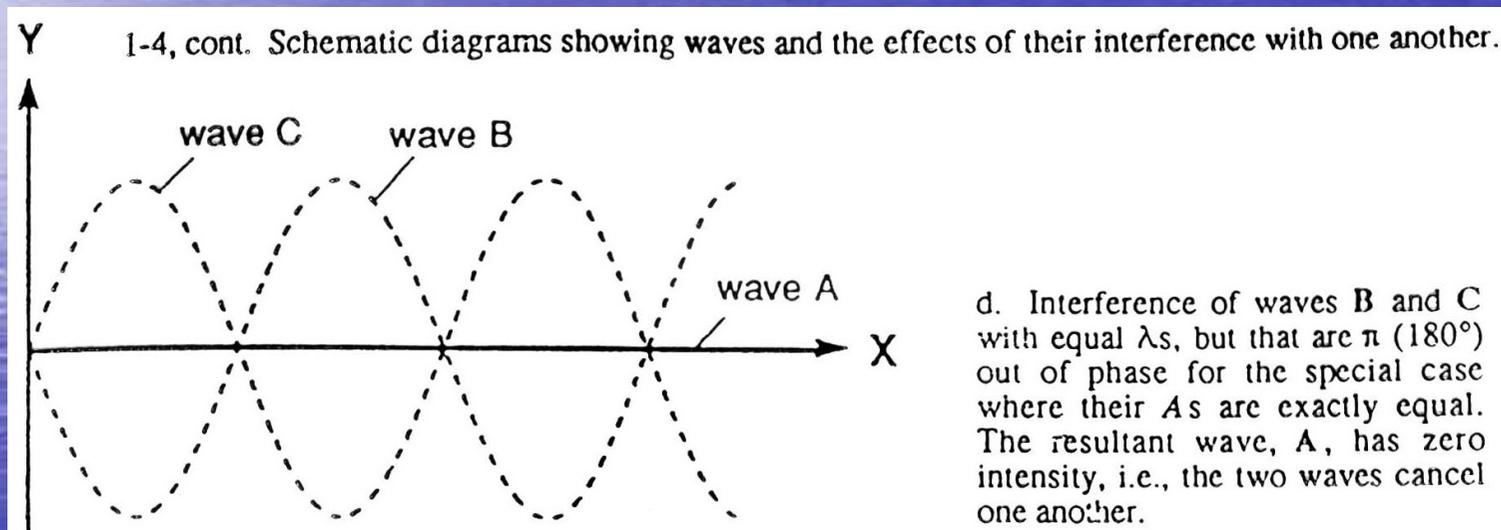
# EI. DIF KONVERGENTNOG SNOPA (CBDE)- A-B .....

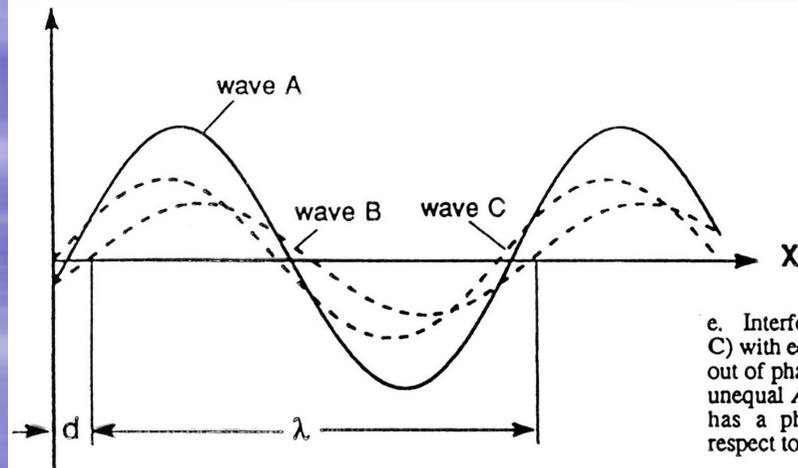


## Jednostavan pristup za objašnjenje *faznog kontrasta*;

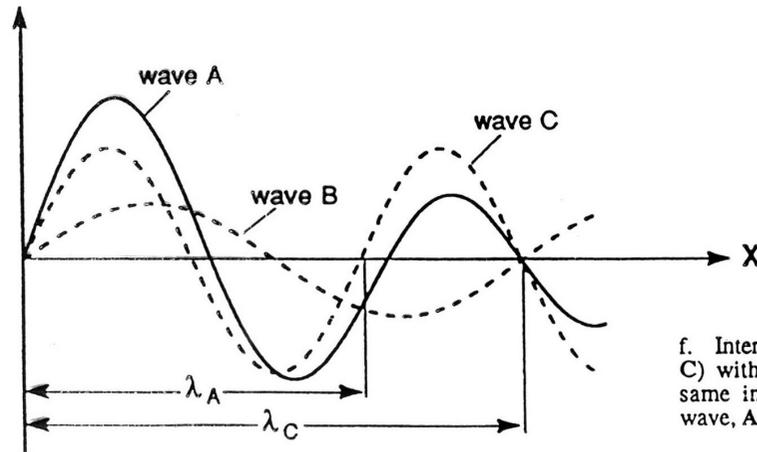
Sl. d) Interferencija valova B i C istih v.d.  $\lambda$  u fazi  $180^\circ$ , iste amplitude A;

Sl. e) Interferencija dva vala (B i C) jednakih v.d.  $\lambda$ , ali malo izvan faze za  $d$ , istih amplitude A. Rezultantni val A ima fazu koja je pomaknuta malo prema valovima B i C.

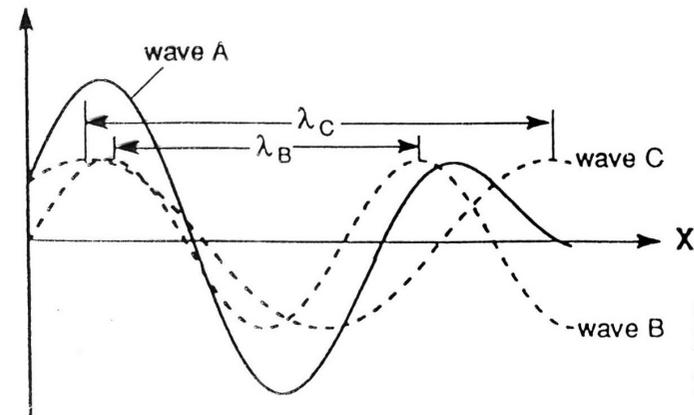




e. Interference of two waves (B and C) with equal  $\lambda$ s, but that are slightly out of phase (by amount  $d$ ) and have unequal  $A$ s. The resultant wave, A, has a phase that is shifted with respect to both B and C.

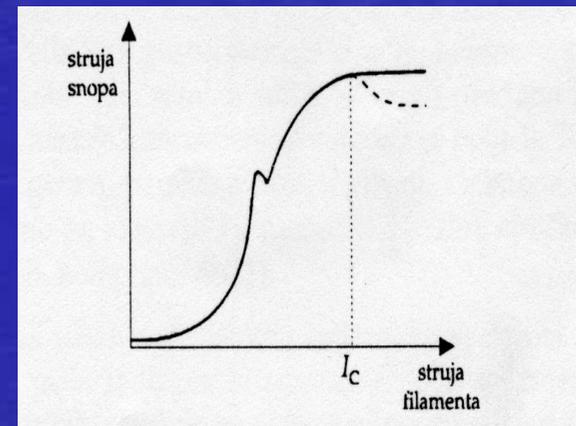
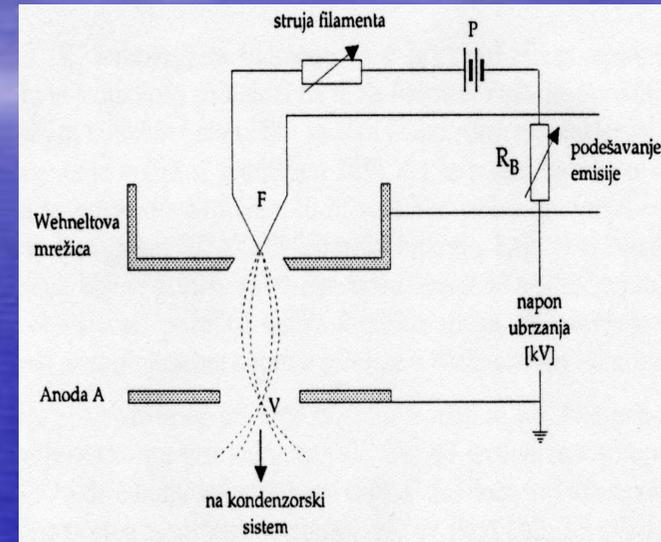
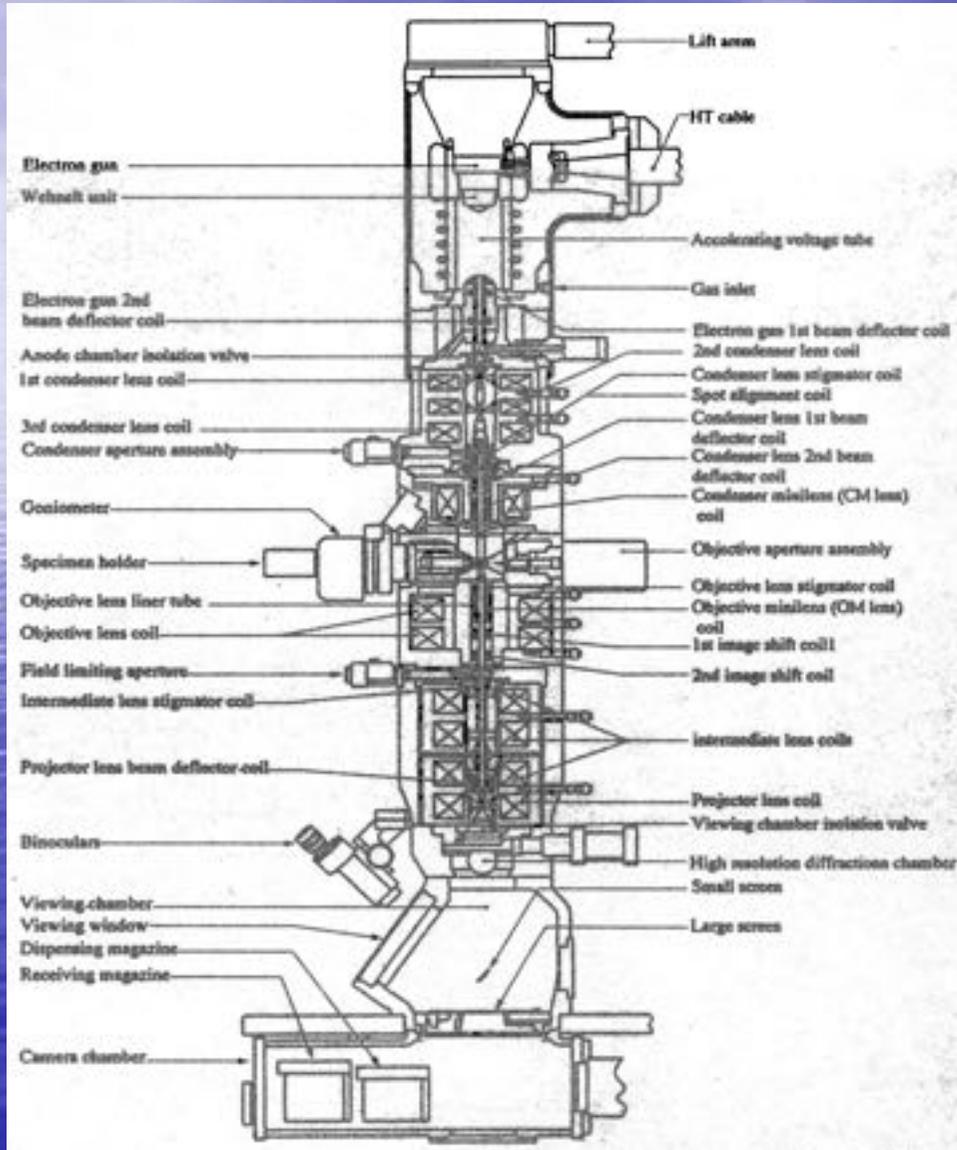


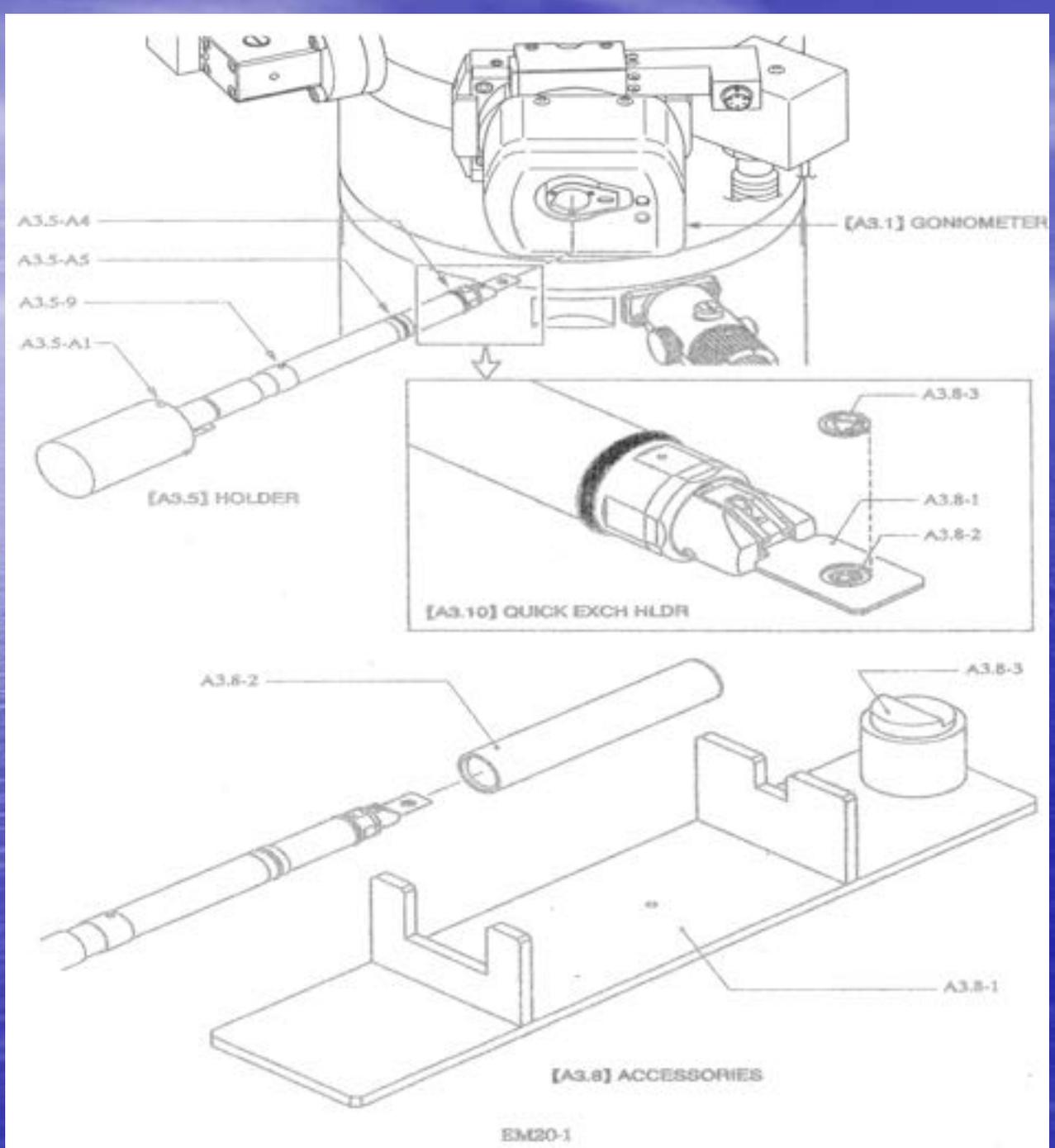
f. Interference of two waves (B and C) with different  $\lambda$ s, but with the same initial phase. The resultant wave, A, has varying amplitude.



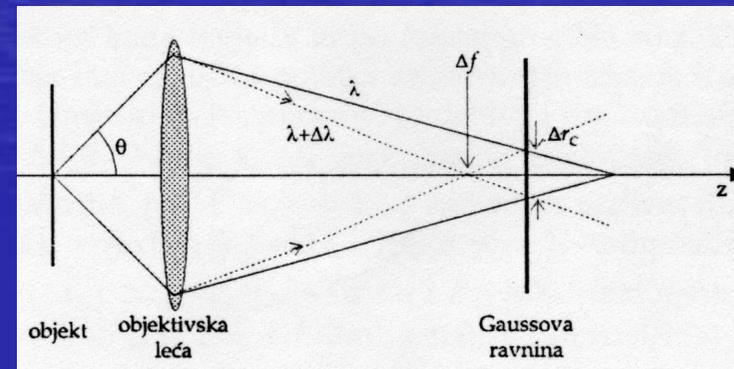
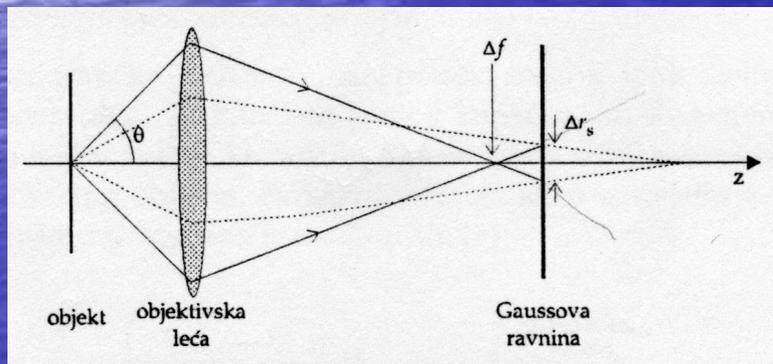
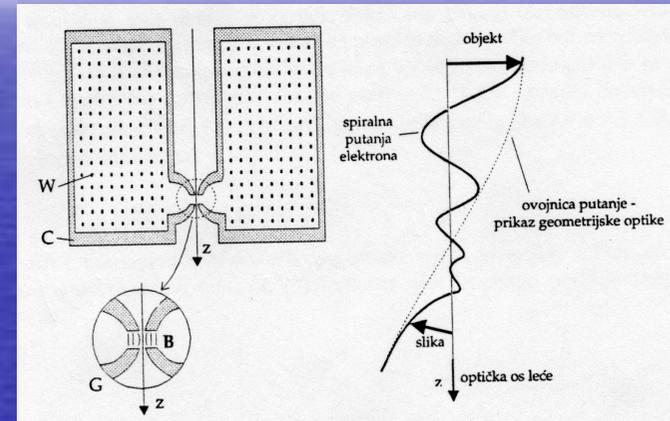
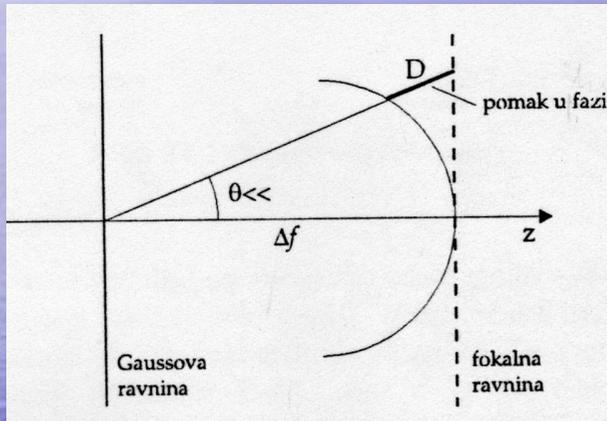
g. Interference of two waves (B and C) with different  $\lambda$ s,  $A$ s, and phases. The resultant wave, A, has a shifted phase and varying amplitude.

# ELEKTRONSKI MIKROSKOP – opis uređaja





LEĆE , ABERACIJE LEĆA ( Sl.9- utjecaj fokusa; Sl. 10- Sferne aberacije ;  
 Sl. 11- kromatske aberacije  $\Delta r_c = C_c \Delta E / E,$



## UTJECAJ FOKUSA $f$

U geometrijskoj optici, u Fresnelovoj aproksimaciji, sfere valnih fronti aproksimiraju se ravninama. To je, u slučaju visokoenergetskih elektrona, kakvi se koriste u elektronskoj mikroskopiji, dobra aproksimacija. Valne duljine takvih elektrona su male, a mali su i kutevi raspršenja. Kad ne bi bilo aberacije, optički fokus bio bi dan Gaussovom ravninom. Zbog pojave aberacije, fokus se pomiče duž optičke osi za određeni  $\Delta f$  (slika 9.). U fokalnoj ravnini se sfera valne fronte aproksimira ravninom i to dovodi do optičke razlike puteva  $D = \Delta f (1 - \cos\theta)$ . Za visoko energetske elektrone,  $\theta$  je vrlo mali, pa se aproksimira  $D = \Delta f \theta^2/2$ . Odgovarajući pomak u fazi je

$$\Delta\gamma = -\frac{2\pi}{\lambda} D = -\frac{2\pi}{\lambda} \Delta f \frac{\theta^2}{2} \quad (3.2.1)$$

Prema tome, defokus  $\Delta f$  dovodi do pomaka u fazi  $\Delta\gamma$ , koji je u Fresnelovoj aproksimaciji manji od  $\pi/4$ . [ 9 ] Defokus  $\Delta f < 0$  opisuje podfokusirajuće uvjete.

- *Aberacije* elektromagnetskih leća nije moguće ukloniti, pa ih je, zbog njihova velika utjecaja na sliku potrebno smanjiti.
- Elektronski snop nikada nije savršeno koherentan, pa dolazi do divergencije snopa i do kromatskih aberacija.

- ***Sferne aberacije***

Sferne aberacije su vrsta monokromatskih aberacija, do kojih dolazi zbog razlike u optičkim putevima različitih zraka koje od objekta dolaze do slike. To rezultira pojavom kruga umjesto točke u ravnini slike (slika 10.). Radijus tog kruga ovisan je o kutu koji, s optičkom osi, zatvara upadna zraka:

$$\Delta r_s = C_s \theta^3,$$

gdje je  $C_s$  konstanta sferne aberacije, tipično 1-2 mm za objektivsku leću

[6]. Ta konstanta, dakle uvodi pomak u fazi :

$$\Delta \gamma = -\frac{2\pi}{\lambda} C_s \frac{\theta^4}{4}$$

- sferna simetrija i izoplanatičnost su sačuvani ;
- efekt se minimizira korištenjem zraka blizu optičke osi ( korištenje elektronskih leća s vrlo malim aperturama).

## *Kromatske aberacije*

Kromatske aberacije rezultat su ovisnosti valne duljine, odnosno energija elektrona upadnog snopa, koja nastaje zbog nestabilnosti elektronskog izvora i interakcija elektronskog snopa i uzorka. Ove aberacije odražavaju utjecaj fluktuacija defokusa.

Dakle, ako je upadni elektronski snop samo djelomično vremenski koherentan, elektroni različitih valnih duljina fokusiraju se u različite točke duž optičke osi. Umjesto točke, kao najbolje rješenje dobiva se krug najmanje difuzije radijusa

$$\Delta r_c = C_c \Delta E / E,$$

gdje je  $C_c$  konstanta kromatske aberacije (slika 11) [6] .

- Varijacije u energiji elektrona snopa rezultat su električkih nestabilnosti visokog napona ubrzanja ( $\Delta U$ ),
- napona filameta elektronskog topa ( $\Delta V$ ) i struje leće objektiva ( $\Delta I$ ). Zato se za standardnu devijaciju defokusa  $\Delta f$ , preko koeficijenta kromatske aberacije leće  $C_s$  dobiva [9]:

$$\delta f = C_c \sqrt{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2}$$

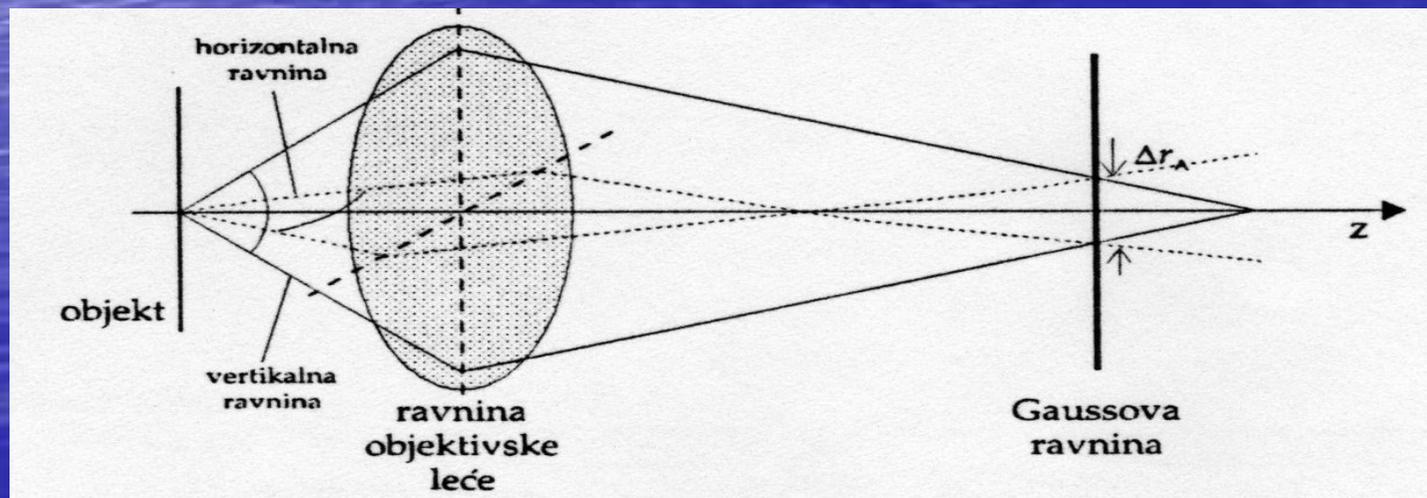
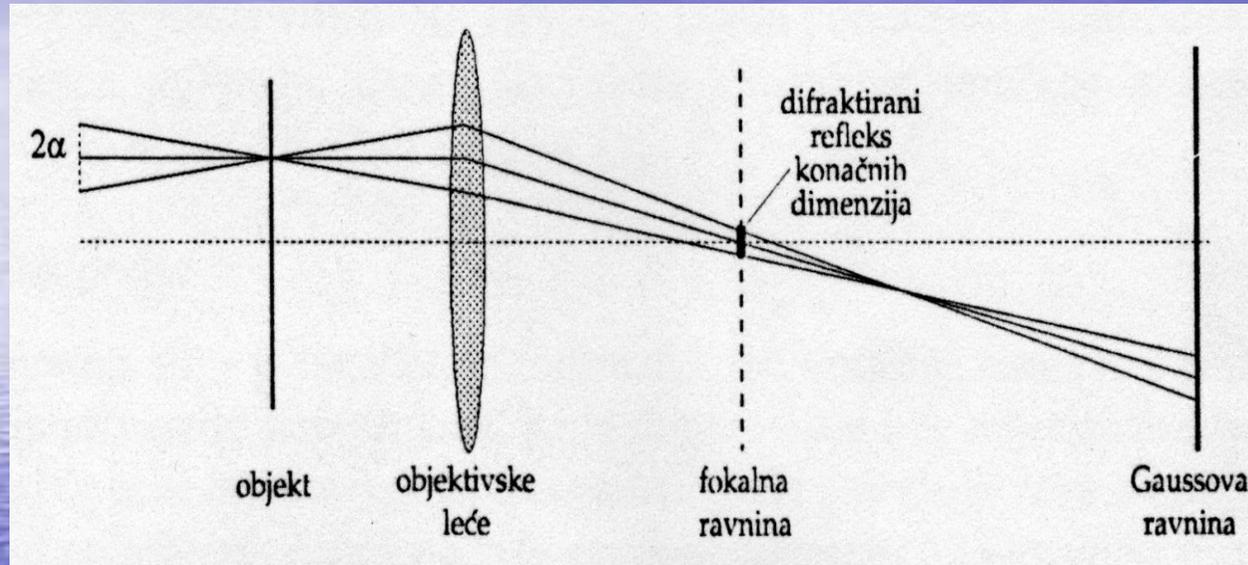
- *Astigmatične aberacije.*
- Defokusi  $x$  i  $y$  smjera su različiti ( $\Delta z_x \neq \Delta z_y$ ), a za pomake u fazi vrijedi:  $\gamma(k_x) \neq \gamma(k_y)$ ,  $\gamma(k_x) = \gamma(-k_x)$ .
- Astigmatizam se definira kao  $a_z = (\Delta z_1 - \Delta z_2)/2$ , gdje su  $\Delta z_1$  i  $\Delta z_2$  žarišne daljine koje odgovaraju dvjema osima eliptične distribucije transfer funkcije. Astigmatizam kondenzorskih leća reducira koherentnost snopa astigmatizam objektivne leće smanjuje razlučivanje.
- Distorzija

• *Divergencija snopa  $\alpha$*  (Sl. 12) ;

*Astigmatične aberacije* (Sl-13)

Umjesto točke, dobiva krug minimalne difuzije, radijusa  $\Delta r_A = \Delta f_A \theta$ ,

gdje je  $\Delta f_A$  maksimalno odstupanje žarišne daljine zbog astigmatizma.



## *LITERATURA*

- [6] A. J. W. Edington, **Monographs in Practical Electron microscopy in Materials Science**; Univ. Cambridge, England, 1975. Vol 2 i 3, 1-75.
- [7] L. Reimer, **Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis**, Springer- Verlag, Berlin, 1984.
- [8] Y. C. H. Spence, **Experimental High- Resolution Electron Microscopy**, Claredon Press, Oxford, 1981.
- [9] J. Thibault, **High Resolution Electron Microscopy**, ESMAT, Oleron-France, 1992.
- [10] J.M. Cowley, **Electron Diffraction Techniques**, Oxford University Press, Oxford 1993.
- [11] L. Kihlborg, **Phase Contrast and High- Resolution Electron Microscopy**, Depart. Inorg. Chemistry, Stockholm University, 1995.
- [12] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nickolson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, **Electron Microscopy of Thin Crystals**, Butterworths, London 1965.

- **TERMINOLOGIJA RASPRŠENJA**

- **RASPRŠENJE I DIFRAKCIJA ( ogib)**
- **Elastično raspršenje može se grupirati na 2 načina :**
- **Elastično ( bez gubitka energije)**
- **nenelastično (s malo mjerivim iznosom energije  $\Delta E$ .)**
- **Raspršenje : Koherentno i nekoherentno- uključuje valnu prirodu raspršenja.**
- **Između ovih klasifikacija postoji veza .**

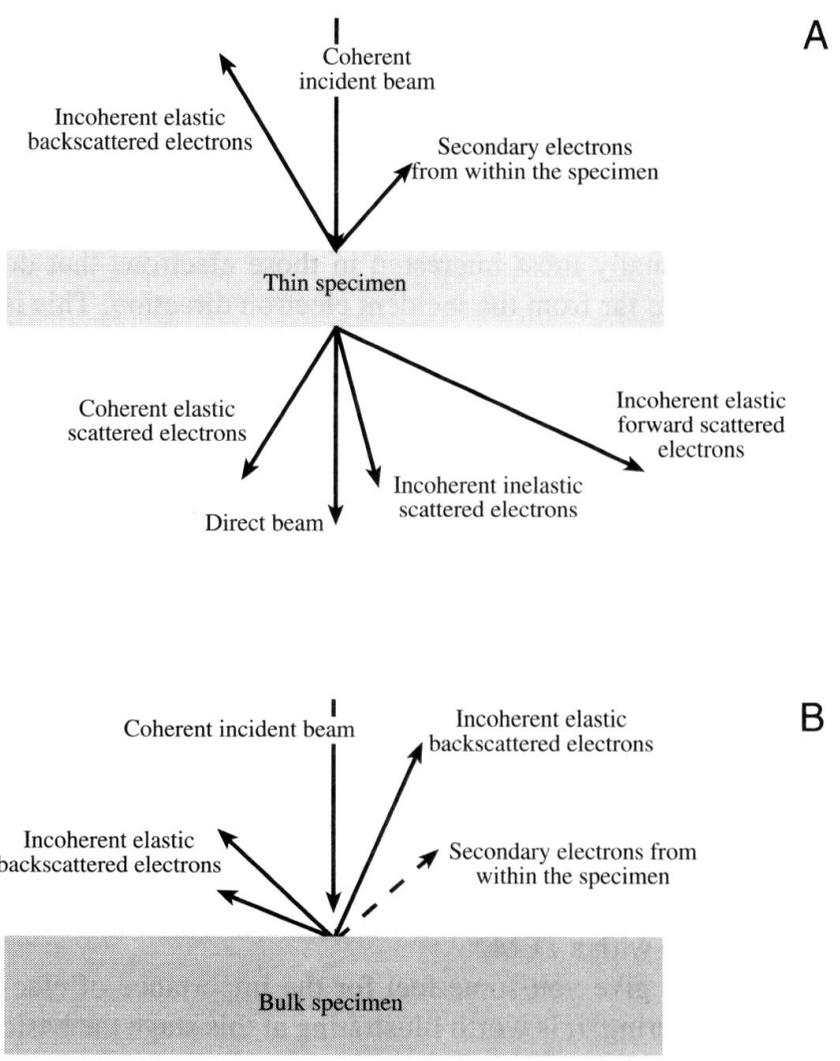
- **ELASTIČNO RASPRŠENI ELEKTRONI su obično KOHERENTNI**

- **NEELASTIČNO RASPRŠENI ELEKTRONI SU OBIČNO NEKOHERENTNI**

- **UPADNI ELEKTRONSKI VAL JE KOHERENTAN, FIKSNE VALNE DULJINE  $\lambda$  , ODREĐENE NAPONOM UBRZANJA**

- **KOHERENTNO RASPRŠENI ELEKTRONI SU ONI KOJI OSTAJU U FAZI SA VALOVIMA KOJI DOLAZE I PROLAZE UZORKOM**

- **NEKOHERENTNI- NEMAJU NIKAKVE FAZNE OVISNOSTI NAKON INTERAKCIJE s uzorkom.**



**Figure 2.2.** Different kinds of electron scattering from (A) a thin specimen and (B) a bulk specimen: a thin specimen permits electrons to be scattered in both the forward and back directions while a bulk specimen only backscatters the incident beam electrons.

- **RASPRŠENJE PREMA NAPRIJED – ZA KUT  $\theta$  MANJI OD  $90^\circ$**
- **RASPRŠENJE NAZAD – «BACK SCATTERING» KUT  $\theta$  VEĆI OD  $90^\circ$**
- **Različiti tipovi raspršenja elektrona u tankom i debelom (bulk) uzorku prikazani su na slici 2.2**

# MOGUĆNOSTI elektronskog mikroskopa

- HRTEM opažanja su od posebno velikog interesa u fizici čvrstog stanja, kemiji ČS, fizici materijala, zbog važnosti ispitivanja odnosa mikrostrukture i svojstava čvrstog tijela posebno utjecaj defekata strukture na makroskopska svojstva i ponašanje čvrstog tijela.
- HRTEM se koristi također u mineralogiji, "live science" i slijedeća lista o tome govori:
  - strukturna analiza kristalnih i amorfni materijala
  - karakterizacija realne strukture, posebno strukturnih defekata
  - analiza međupovršina odnosno interfacea
  - ispitivanja strukture dislokacija

- ispitivanja strukture dislokacija
- fazna analiza (informacije o lokalnom kemijskom sastavu)
  - otkrivanje superrešetki
- analiza faznih prijelaza i transformacija
  - otkrivanje prijelaza red-nered
- strukturalna ispitivanja nestehiometrijskih spojeva
- ispitivanje dinamičkih procesa (opažanje rasta kristala, grijanje, deformacija)
  - oslikavanje atoma i atomskih klastera
  - otkrivanje točkastih defekata i nakupina

# ELECTRON-CRYSTAL INTERACTION

## SCHRÖDINGER EQUATION

propagation of the electrons with an energy  $E$  in the electrostatic potential  $v(r)$  of the crystal!

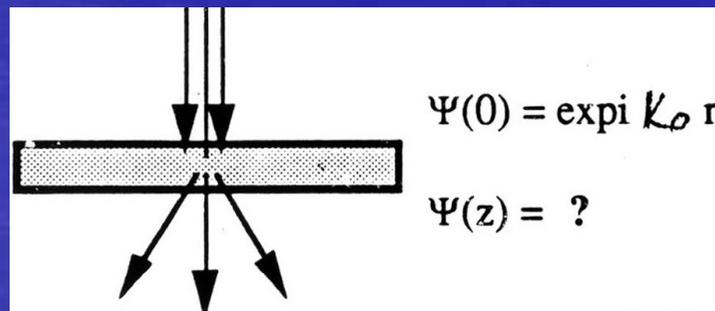
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(r) - ev(r)\Psi(r) = E\Psi(r)$$

in vacuum the solution is

$$\Psi(r) = \exp ik_0 r$$

the energy of the incident electrons is:

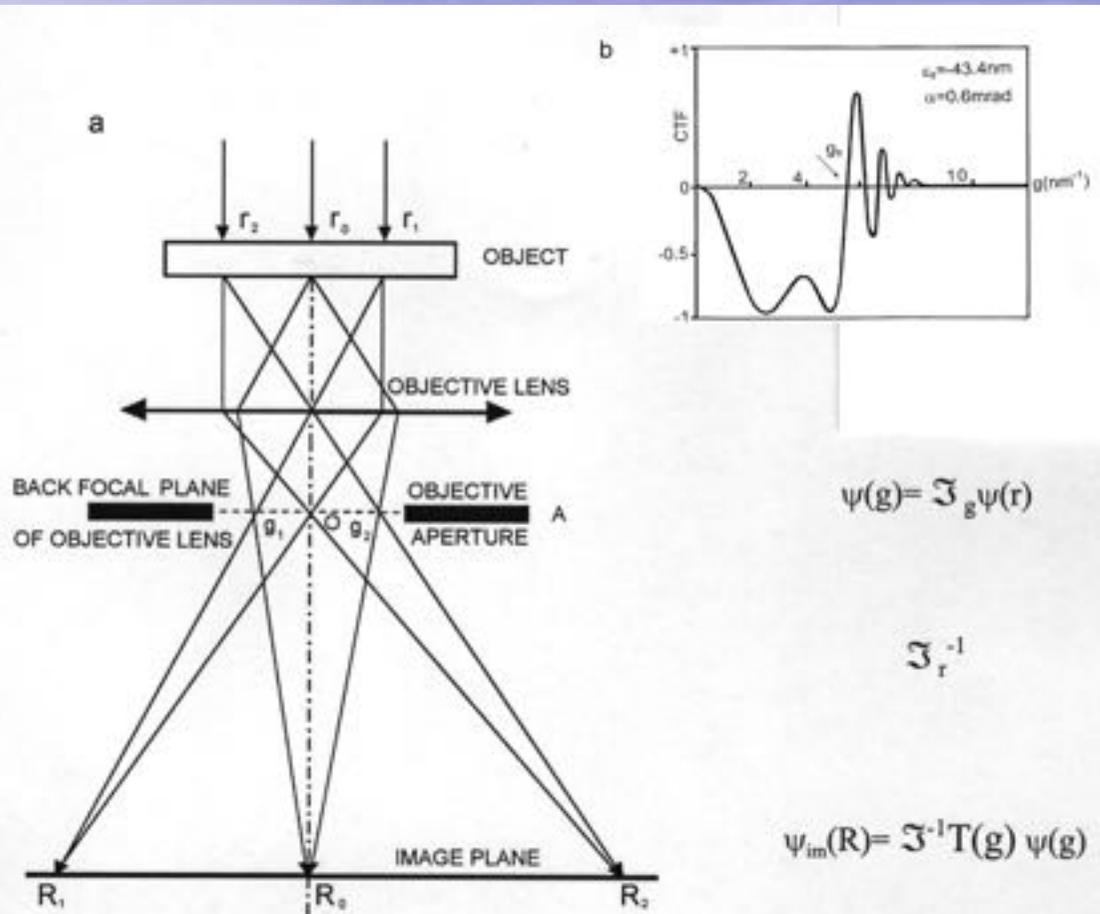
$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$$



# Stvaranje slike visokog razlučivanja

- U procesu stvaranja slike, kada elektronski snop prolazi mikroskopom, razlikujemo slijedeće fenomene ( Vidite sliku )
  - - Fenomen difrakcije u ravnini objekta
  - -Stvaranje slike u zadnjoj žarišnoj ravnini leće objektiva
  - -Interferencija difraktiranih snopova u ravnini slike leće objektiva
- Rješenje Schrodinger-ove jednačbe u vakuumu za elektrone u elektronskom mikroskopu je :
  - $\psi_0(\mathbf{r}) = \exp i \mathbf{k}_0 \mathbf{r}$
  - **Općenito rješenje Schrodinger-ove jednačbe (energije elektrona  $E \gg e\phi(\mathbf{r})$ ) u Bornovoj aproksimaciji periodičnog potencijala  $\phi(\mathbf{r})$  je :**
    - $\psi(\mathbf{r}) = \sum_l A_l \exp [ i \phi_l + i (\mathbf{k}_0 + \mathbf{g}_l) \mathbf{r} ]$
    - $A_l$  su amplitude,  $\phi_l$  su faze transmitiranih i difraktiranih elektronskih snopova,
    - $\mathbf{g}_l$  je vektor recipročne rešetke  $l$ -tog snopa, gdje  $l \neq 0$  je red difraktiranog snopa, a  $l=0$  je transmitirani snop.

- (a) **Stvaranje slike u EM:**  $R_0$  - direktan snop;  
 $O$  - objektivna apertura  $A$  smjestena u (a);  
 (b) Funkcija prijenosa kontrasta (CTF) JEOL JEM 2010 200 kV elektronskog mikroskopa:



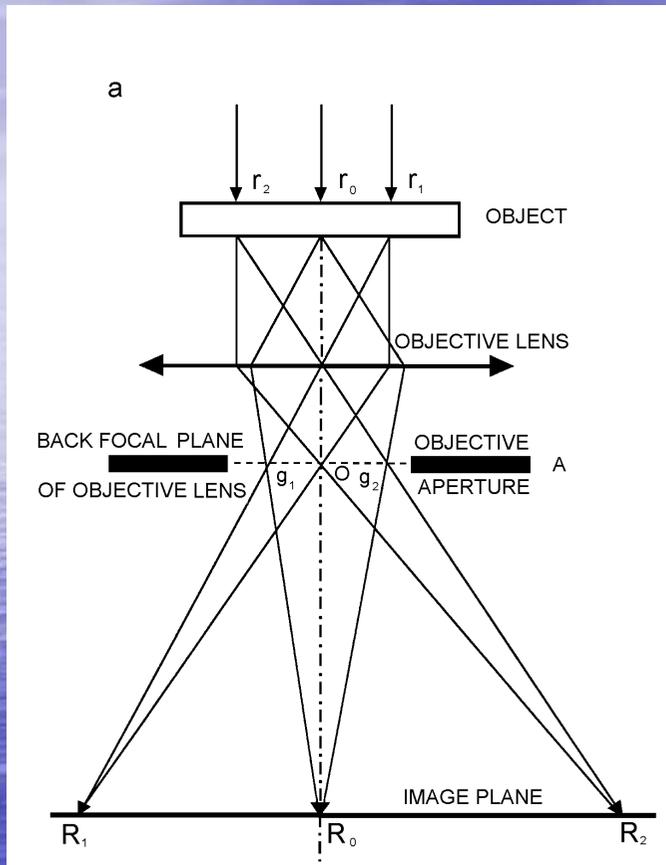
- Scherzer podfokus
- $\epsilon = -43.4 \text{ nm}$ ,
- $\alpha = 0.6 \text{ mrad}$ ,
- $g_s = 5 \text{ nm}^{-1}$ .
- Prva nultočka  $g_s$  funkcije prijenosa kontrasta (CTF) definira točkasto razlučivanje elektronskog mikroskopa (point-to-point)  $d_s$  ( $d_s = 1/g_s = 0.197 \text{ nm}$ )

- valna funkcija  $\psi_{im}(R)$  u ravnini slike
- $$\psi_{im}(R) = \mathfrak{T}^{-1} T(\mathbf{g}) \psi(\mathbf{g})$$
- $T(\mathbf{g})$  je CTF tankog faznog objekta.
- $T(\mathbf{g})$  .... uključuje anvelopu...  $D(\alpha, \Delta, \mathbf{g})$  i fazni pomak  $\chi(\mathbf{g})$  u odnosu na centralni snop:

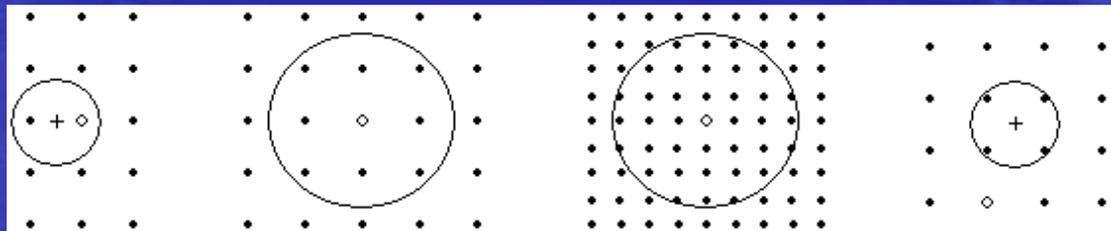
$$\chi(\mathbf{g}) = \varepsilon \pi \lambda \mathbf{g}^2 + \pi C s \lambda^3 \mathbf{g}^4 / 2$$

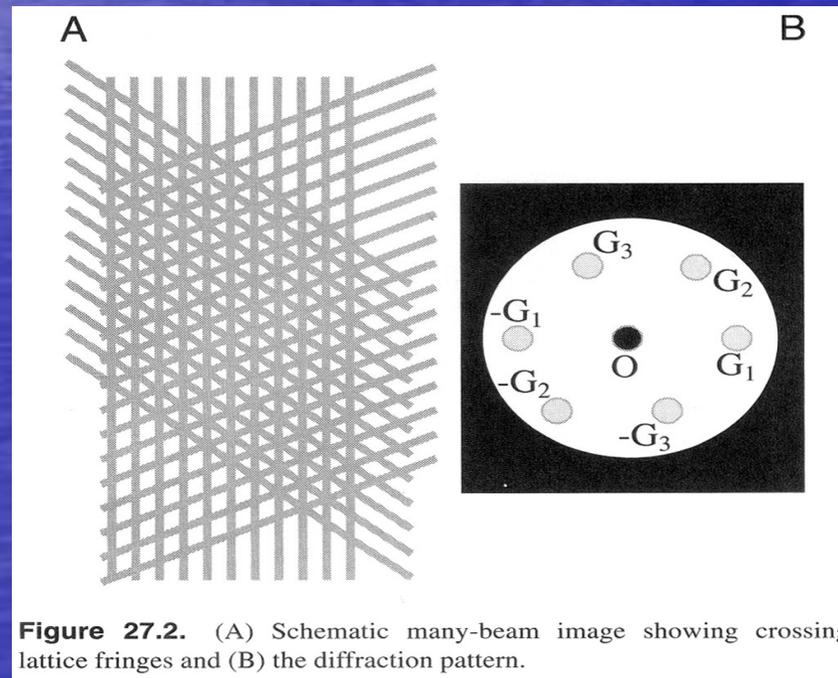
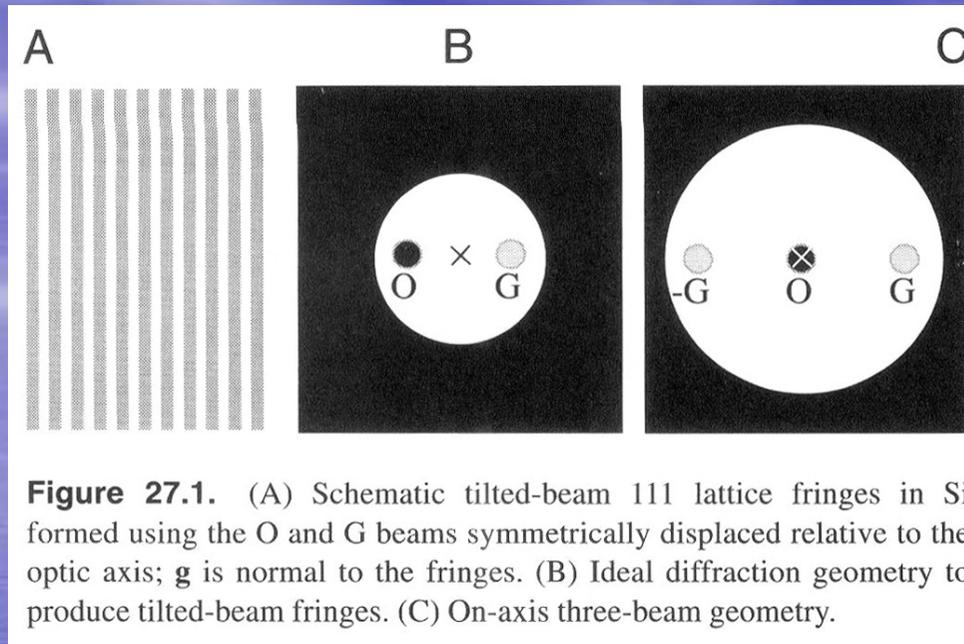
- $$T(\mathbf{g}) = D(\alpha, \Delta, \mathbf{g}) \exp(i \chi(\mathbf{g}))$$
  - $\alpha$  je kut konvergencije upadnog snopa,
  - $\Delta$  je poluširina raspršenja defokusa  $\varepsilon$  zbog kromatskih aberacija.
  - U aproksim. tankog faznog objekta (WPOA)  $T(\mathbf{g})$  je:
  - $T(\mathbf{g}) = \exp(i \chi(\mathbf{g}))$ , tada treba biti  $\sin \chi(\mathbf{g}) = 1$  i  $\cos \chi(\mathbf{g}) = 0$ ,
  - $\chi(\mathbf{g}) = n\pi / 2$  za sve vektore  $\mathbf{g}$ .
  - Pod tim uvjetom raspodjela intenziteta će biti slika projiciranog potencijala, a dvostruko raspršeni elektroni su eliminirani i ne doprinose stvaranju slike.
  - defokus  $\varepsilon$  koji djelomočno kompenzira sferne aberacije, dovodeći  $\sin \chi(\mathbf{g})$  na vrijednost -1,
  - $$d s = 0.67 \lambda^{3/4} C s^{1/4}$$
- za  $V=200$  kV,  $\lambda=0.002508$  nm.

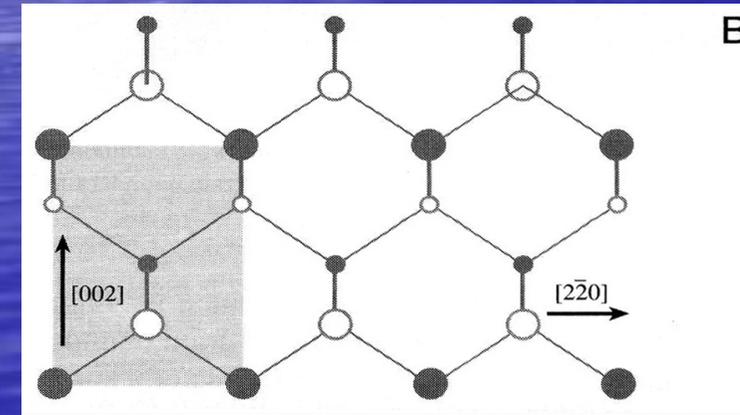
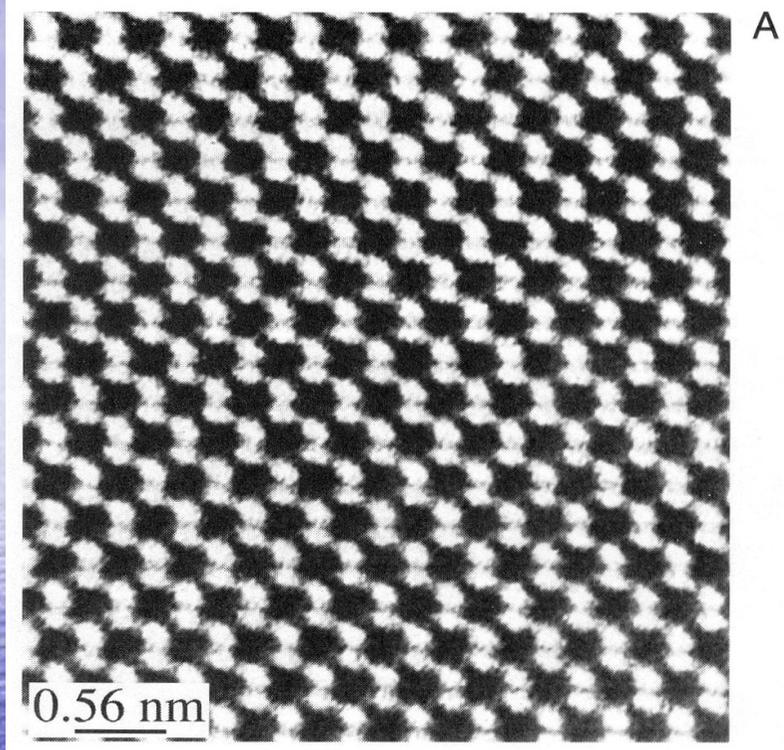
# Stvaranje slike u elektronskom mikroskopu



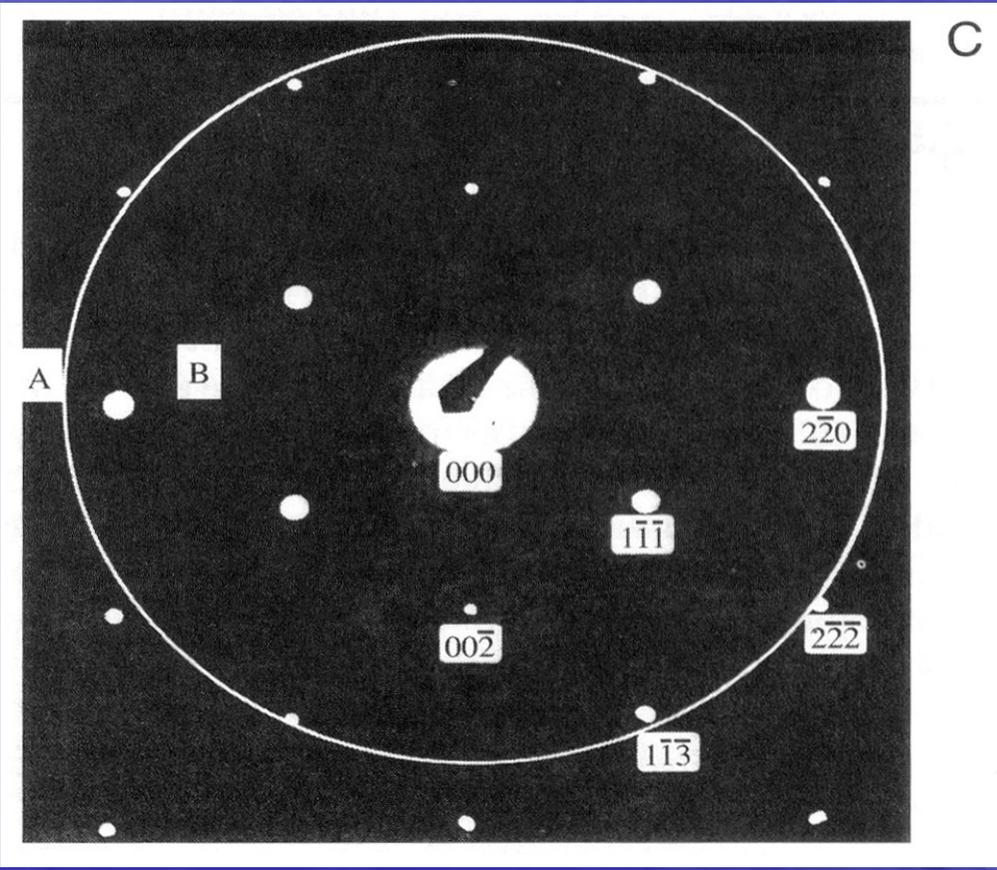
- $\psi(r)$
- $\psi(g) = \mathfrak{T} \psi(r)$
- $\mathfrak{T}^{-1}$
- $\psi_{im}(R) = \mathfrak{T}^{-1} T(g) \psi(g)$



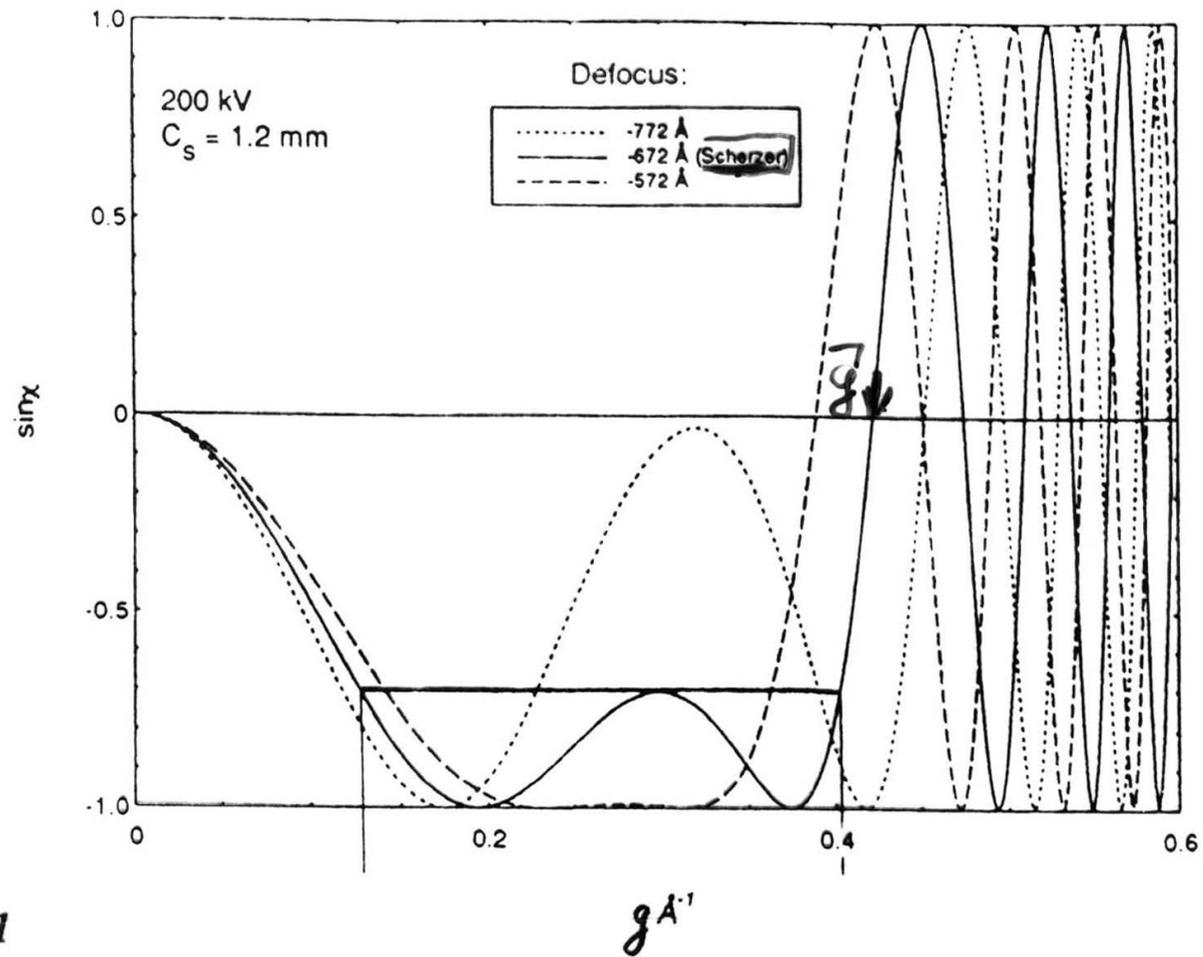




**Figure 27.3.** (A) On-axis image of a perfect Si crystal; (B) the projected structure; (C) the diffraction pattern showing the 13 spots used to form the image inside the aperture (ring). The Si dumbbells do not correspond to the closely spaced pairs of spots in the image.



### Contrast transfer function



## Contrast Transfer Function (CTF)

In the WPOA CTF should be  $\sin \chi(\mathbf{g})=1$  and  $\cos \chi(\mathbf{g})=0$

Under this condition the intensity distribution will be an image of projected potential,

The function  $\sin \chi(\mathbf{g})$  which describes how the electron beam that leave the object are modified by the microscope, Its variation with  $\mathbf{g}$ , depends on the values of the parameters :

$\lambda$  ,  $C_s$  ( constant of spherical aberration ) and  $\varepsilon$  ( the defocussing value).

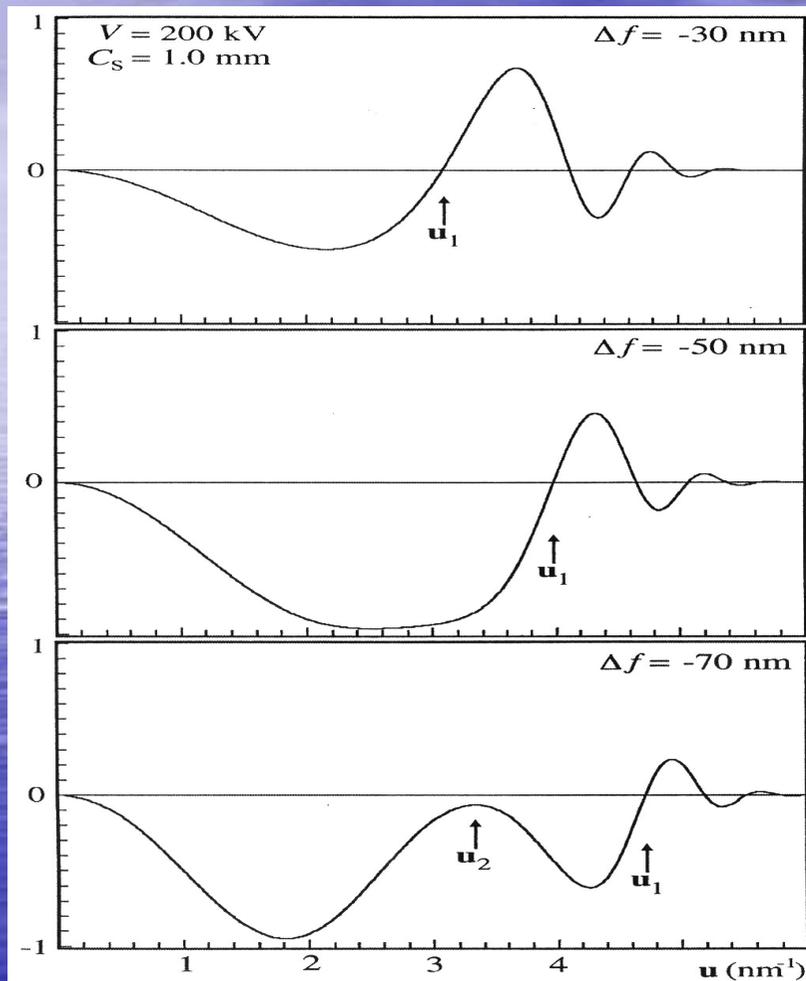
It is possible to find a defocus  $\varepsilon$  that partly compensates for the spherical aberration, bringing  $\sin \chi(\mathbf{g})$  to value -1, over an extended interval of  $\mathbf{g}$ . This **underfocus, i.e. negative value of  $\varepsilon$**  , is the **Scherzer focusing condition** the best possible approximation to the ideal case and the optimum setting for structure imaging with the correct contrast.

**CTF =  $\sin \chi(\mathbf{g})$  for Scherzer focusing condition and the others for a more positive and a more negative value  $\varepsilon$**

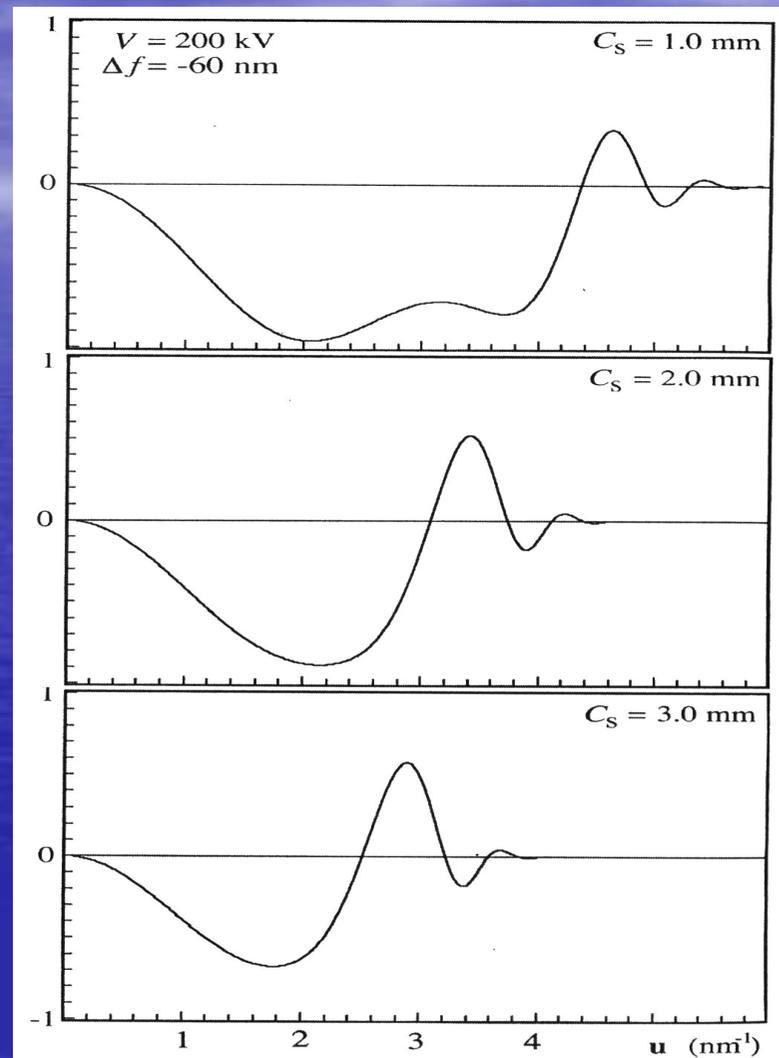
**CTF determines resolution and interval of d- values (interplanar spacing) to be transferred and imaged in the image plane , by particular microscope adjustment .**

Fig

# CTF- Funkcija prijenosa kontrasta

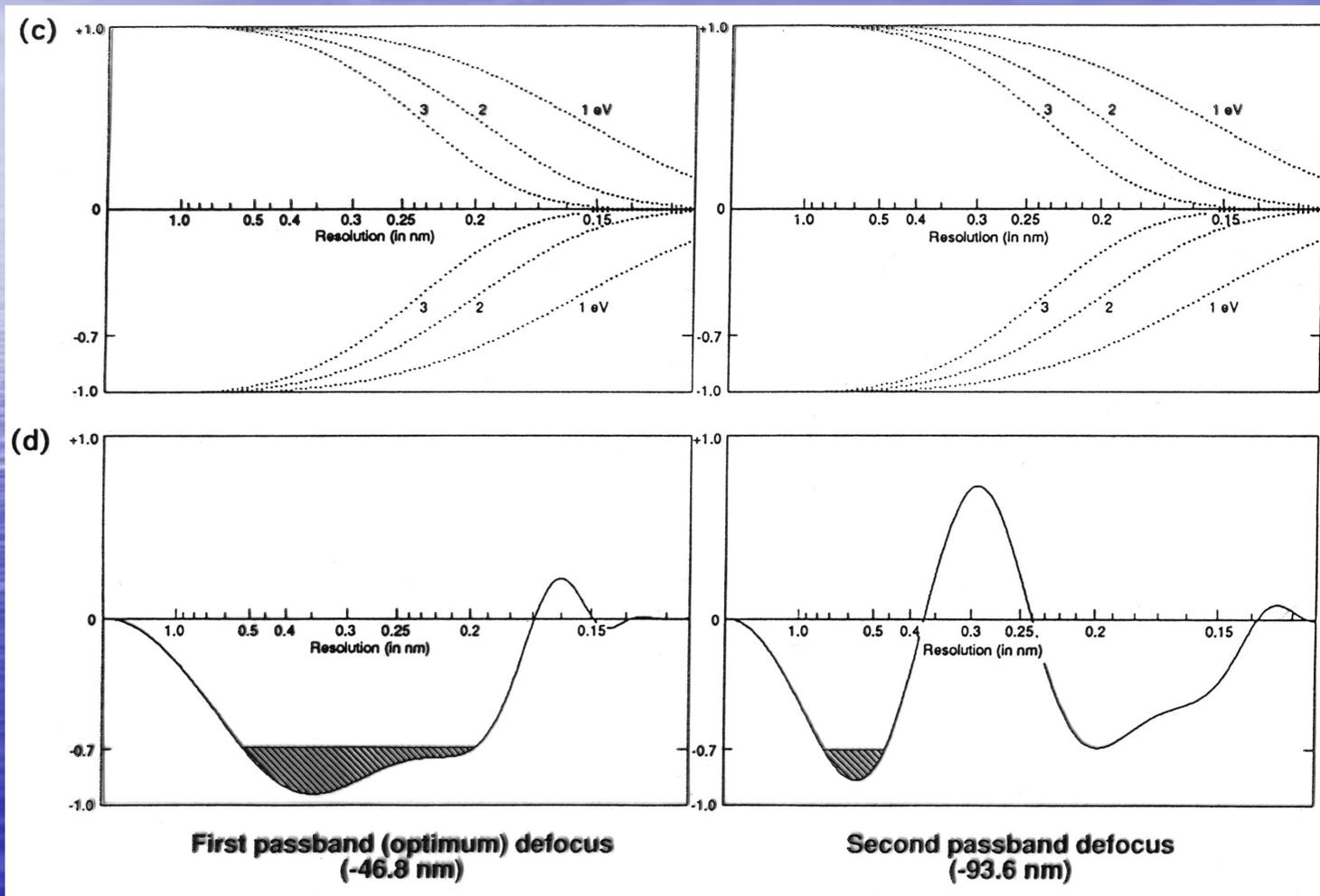


**Figure 28.6.** A series of  $\sin \chi$  curves calculated for different values of  $\Delta f$ .



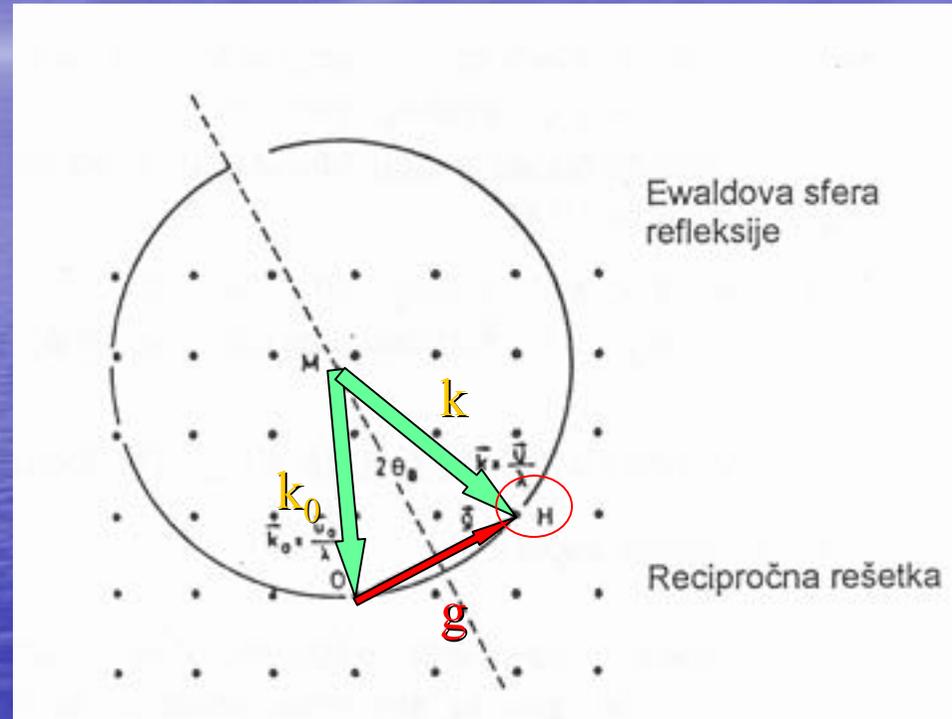
**Figure 28.5.** A series of  $\sin \chi$  curves calculated for different values of  $C_s$ . Remember  $2 \sin \chi = T(u)$ .

CTF i nekoherentna krivulja prigušenja  $D(\alpha, \Delta, g)$  zbog konvergenције el. snopa, kromatske aberacije



# Ewaldova sfera

=> Ewaldova sfera refleksije => geometrijska interpretacija Braggovog zakona



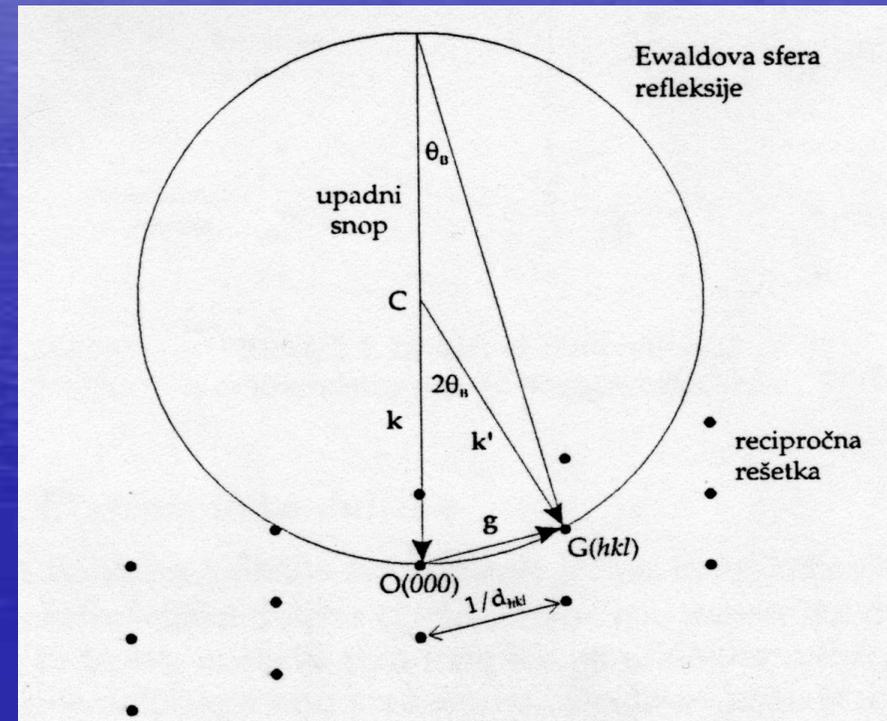
=> Smjer  $k$  je smjer raspršenog vala Ewaldova sfera  
 je  $1/\lambda$  čiji je krajnja točka na površini  
 $g = k - k_0 \Rightarrow |g| = 1/d_{hkl} \Rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda$  koja je  
 uzeta kao centar sfere radijusa  $1/\lambda$

# KINEMATICKA TEORIJA DIFRAKCIJE

vodi do Braggova uvjeta i do pristupa kako jedinična ćelija i vanjski oblik kristala utječe na

Difraktirane amplitude. Braggov zakon geometrijski se interpretira pomoću **Ewaldove sfere refleksije** polumjera  $|k|=1/\lambda$ . (slika ) Kristal na kojem dolazi do difrakcije, opisuje se recipročnom rešetkom. Elektronski snop ima smjer  $k$ , paralelnim upadnom smjeru elektrona, a završava u ishodištu recipročne rešetke  $O$ . Centar sfere  $C$  postavljen je tako da je  $CO=|k|$ .

- Difrakcija će se desiti kada Ewaldova sfera siječe neki čvor recipročne rešetke (npr.  $G$ ). Kut između  $k$  i  $k'$  je  $2\theta$ . Iz relacije
- $k' - k = g = ha_1 + ka_2 + la_3$
- gdje je  $g$  vektor recipročne rešetke kristala uzorka.
- $k = k' = 1/\lambda$
- a  $\lambda$  je valna duljina upadnih elektrona.
- lako je izračunati uobičajeni oblik Braggovog zakona
- $|g|=1/d_{hkl}$        $2d(hkl) \sin 2\theta = n\lambda$
- Kut između  $k$  i  $k'$  je  $2\theta$ .
- gdje je  $d_{hkl}$  razmak mrežnih ravnina kristala, obrnuto proporcionalan iznosu vektora recipročne rešetke  $g$ ,  $|g|=1/d_{hkl}$ .
- U prvoj aproksimaciji, za male kuteve difrakcije, dio Ewaldove sfere se može opisati ravninom, pa se difrakcijska slika može promatrati kao presjek kroz recipročnu rešetku.



- elektroni prolaze bez interakcije s uzorkom  
- udaraju u točku O
- elektroni otklonjeni za kut  $\theta$   
- udaraju film u točki A

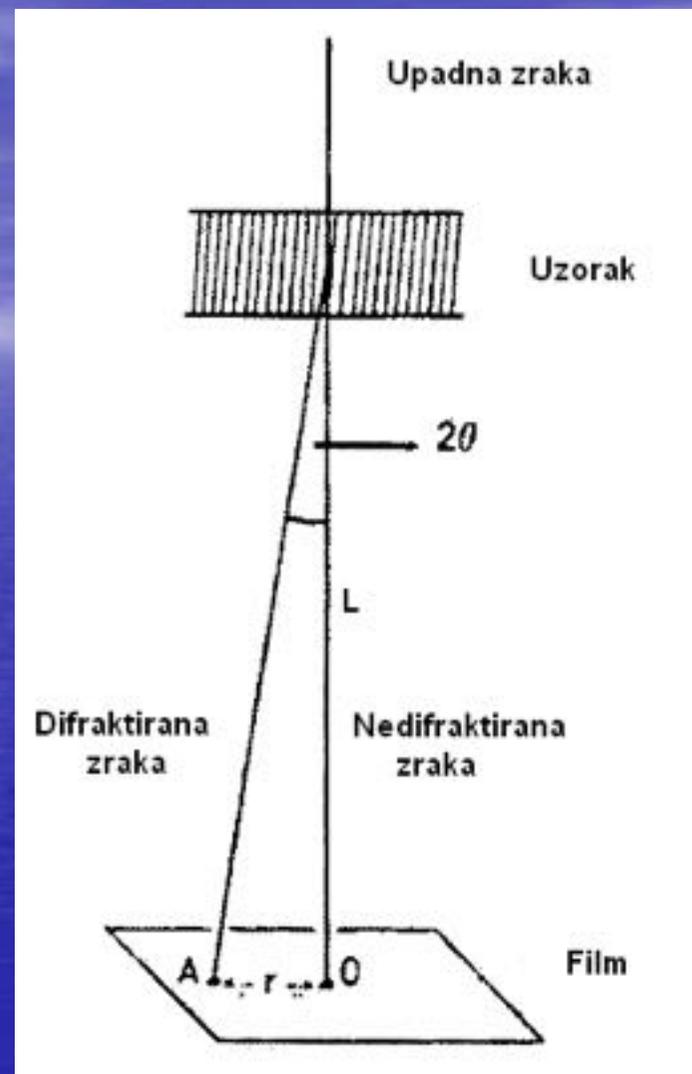
$$\frac{r}{L} = 2\theta$$

- Za male kutove difrakcije

$$rd = L\lambda$$

- Usporedimo s relacijom Bragove difrakcije

- L - duljina kamere  
-  $\lambda$  - valna duljina elektrona



$\lambda L$

konstanta kamere

$$\varphi(r) \approx \frac{-1}{2\sigma N_z} \sum_n I_m(u) \exp[-2\pi i(\vec{u} \cdot \vec{r})]$$

$$\varphi(r) = -\frac{I_{im}(r)}{2\sigma N_z}$$

$$\varphi(r) \approx -I_{im}(r)$$

Znači: crno u HREM pozitivu (mali intenzitet) odgovara atomima (visoki potencijal). To je strukturna slika.

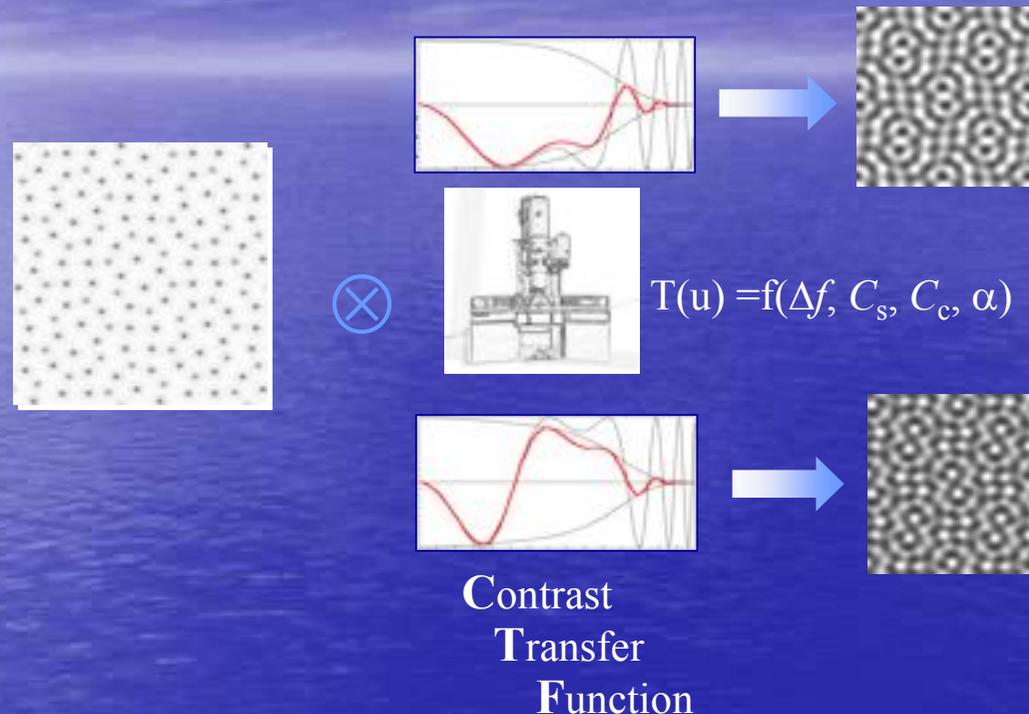
**Zaključak: HREM slika u aproksimacijitankog faznog objekta pri Scherzer-ovom defokusu predstavlja projicirani potencijal kristala.**

**HREM slike se mogu koristiti za određivanje strukture nepoznatih kristala!**

**HRTEM slike**

**-ako imamo sliku u realnom prostoru, odnosno “vidimo” kristalni**

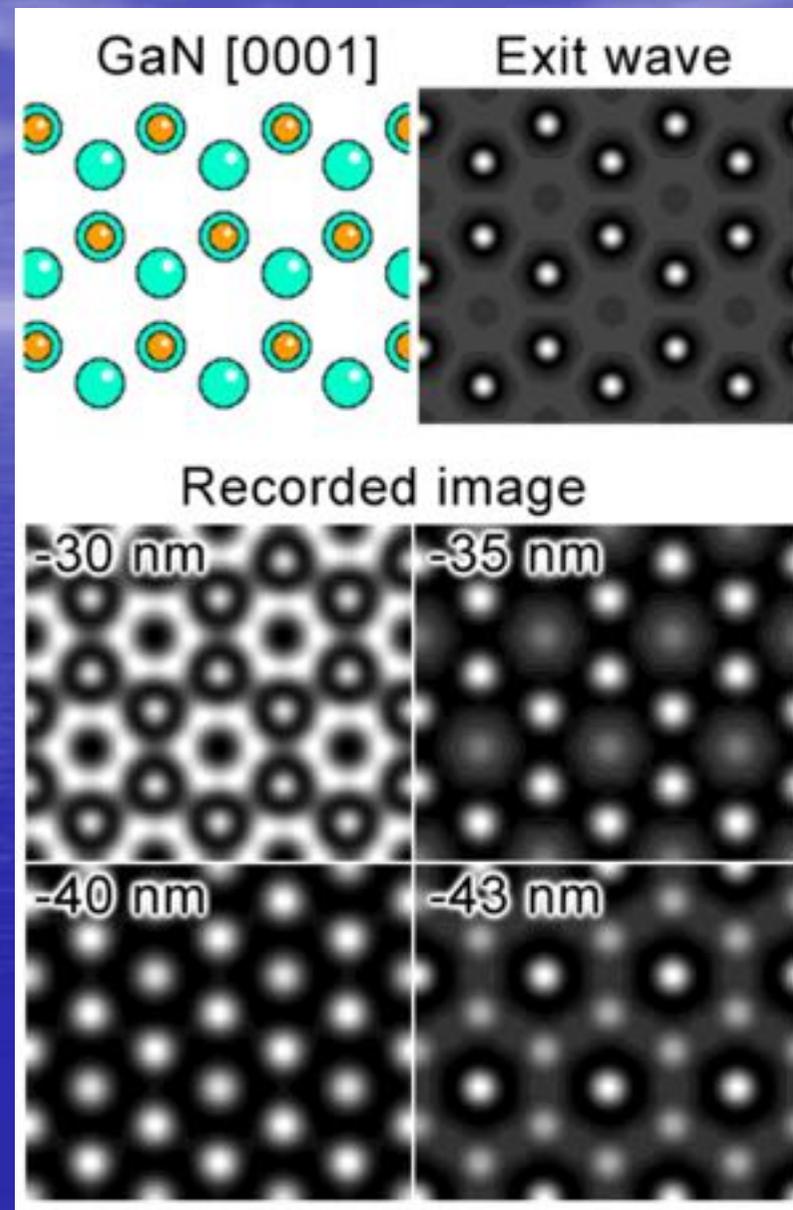
**potencijal...  
U čemu je onda problem?**



**HRTEM slike su KONVOLUCIJA kristalog potencijala i eksperimentalnih uvjeta, pogrešaka, odnosno ograničenja koje uvodi sam elektronski mikroskop.**

**Eksperimentalni uvjeti sadržani su u funkciji prijenosa kontrasta**

- Interpretacija slike faznog kontrasta - nije jednostavan zadatak
- Objašnjenje kontrasta na HR slici: određivanja koje osobine dolaze od kojih atoma u materijalu
- kompjuterske simulacije: određuju koji tip kontrasta proizvode različite strukture na slici faznog kontrasta
- određena količina informacija o uzorku mora biti poznata prije nego možemo pravilno interpretirati sliku
  - npr. pretpostavka koju kristalnu strukturu materijal ima.



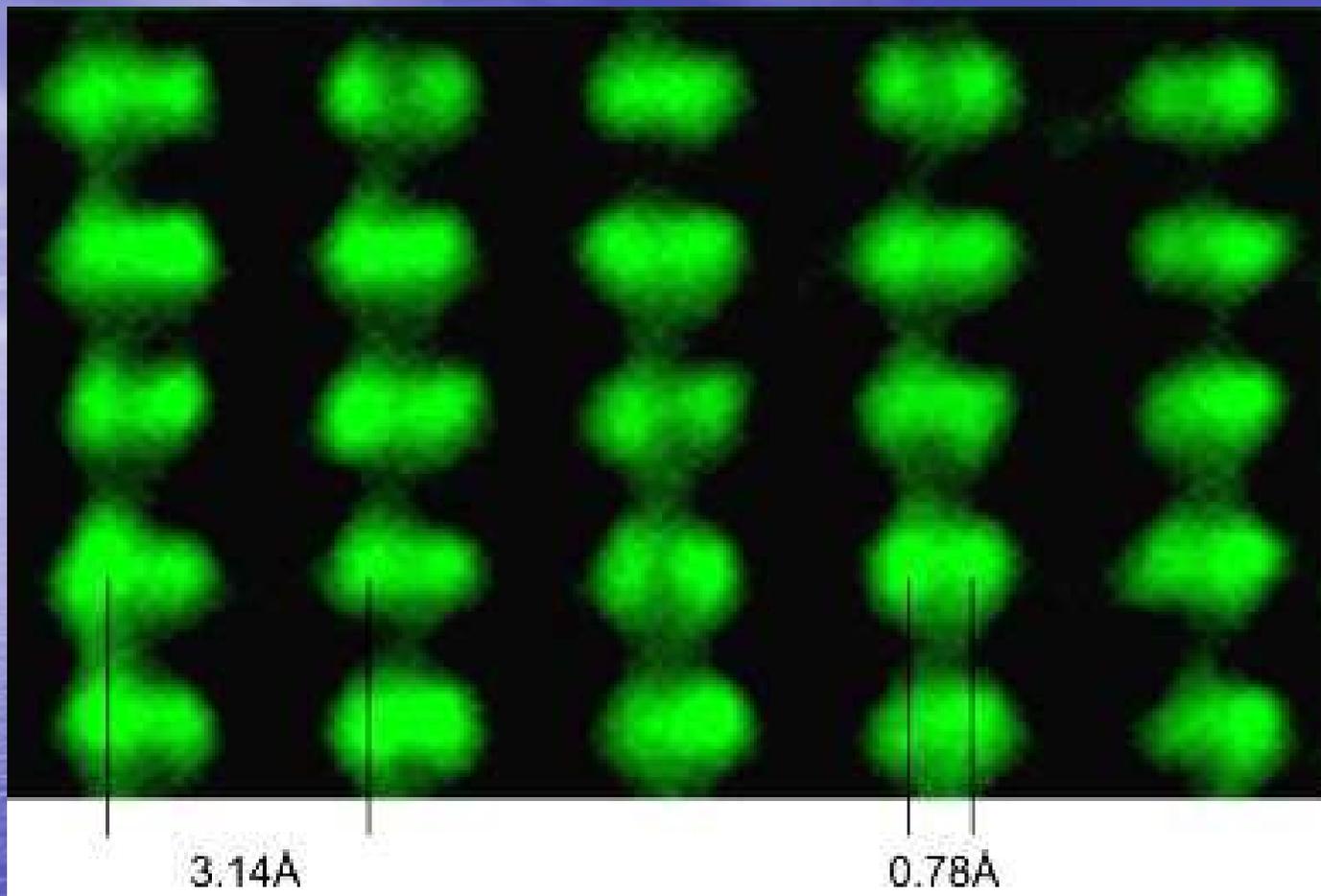
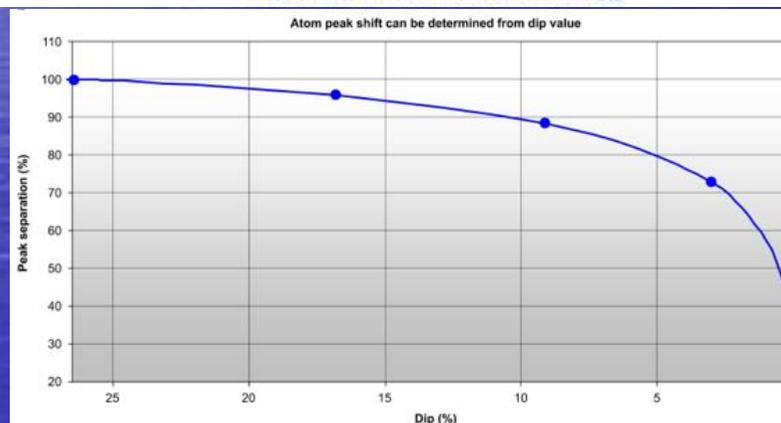
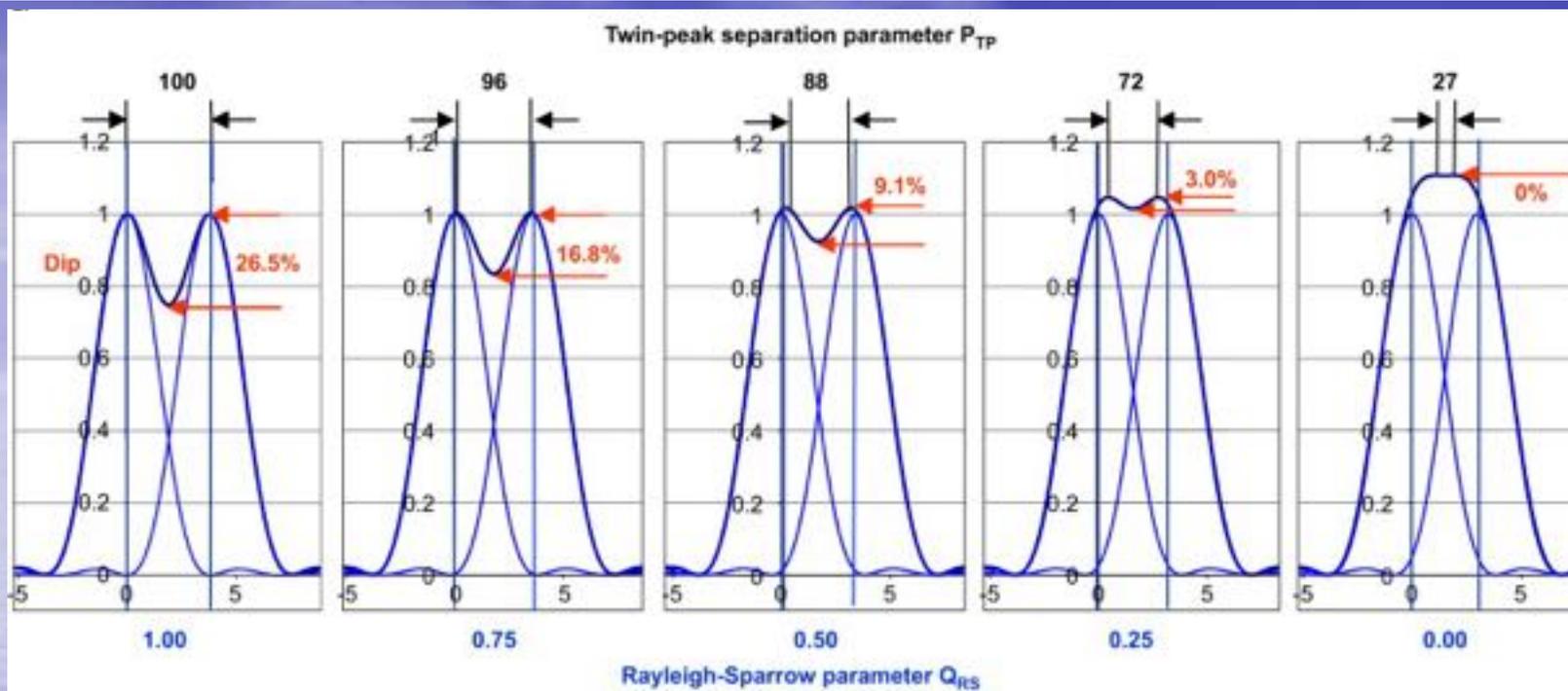
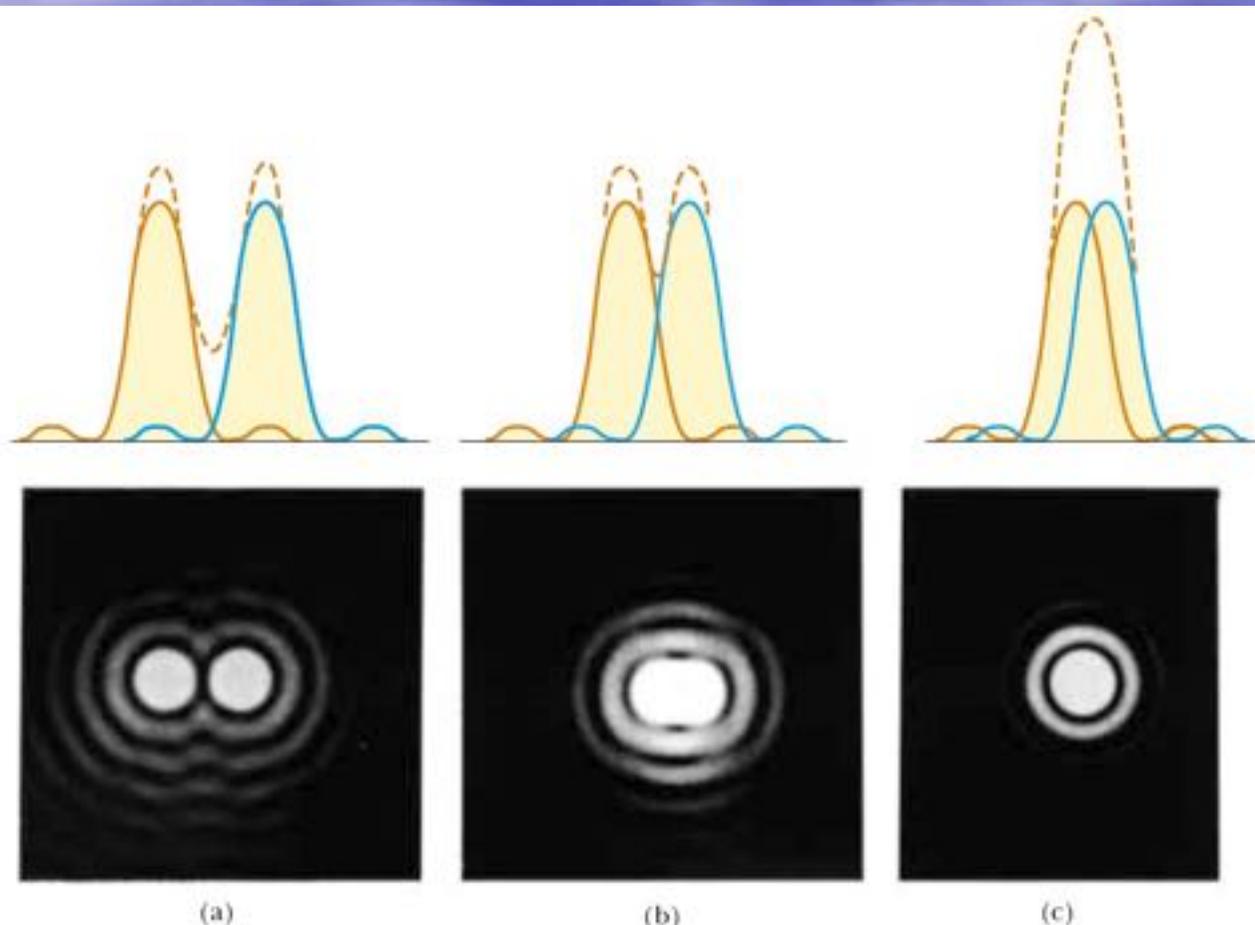


Fig. 5. OÅM slika tankog uzorka Si oslikana u [1 1 2] orientaciji i rekonstruirana pod uvjetima SL.3. Dvojni atomi (dumbbells) su odvojeni  $5.432 \text{ \AA}$  podijeljenim sa  $(3)^{1/2}$ , tako da je Si-Si razmak između dvojnih atoma je jedna četvrtina toga, dakle  $0.784 \text{ \AA}$ . Zbog bolje vidljivosti slika je obojena bojom koja odgovara maksimalnoj osjetljivosti ljudskog oka.

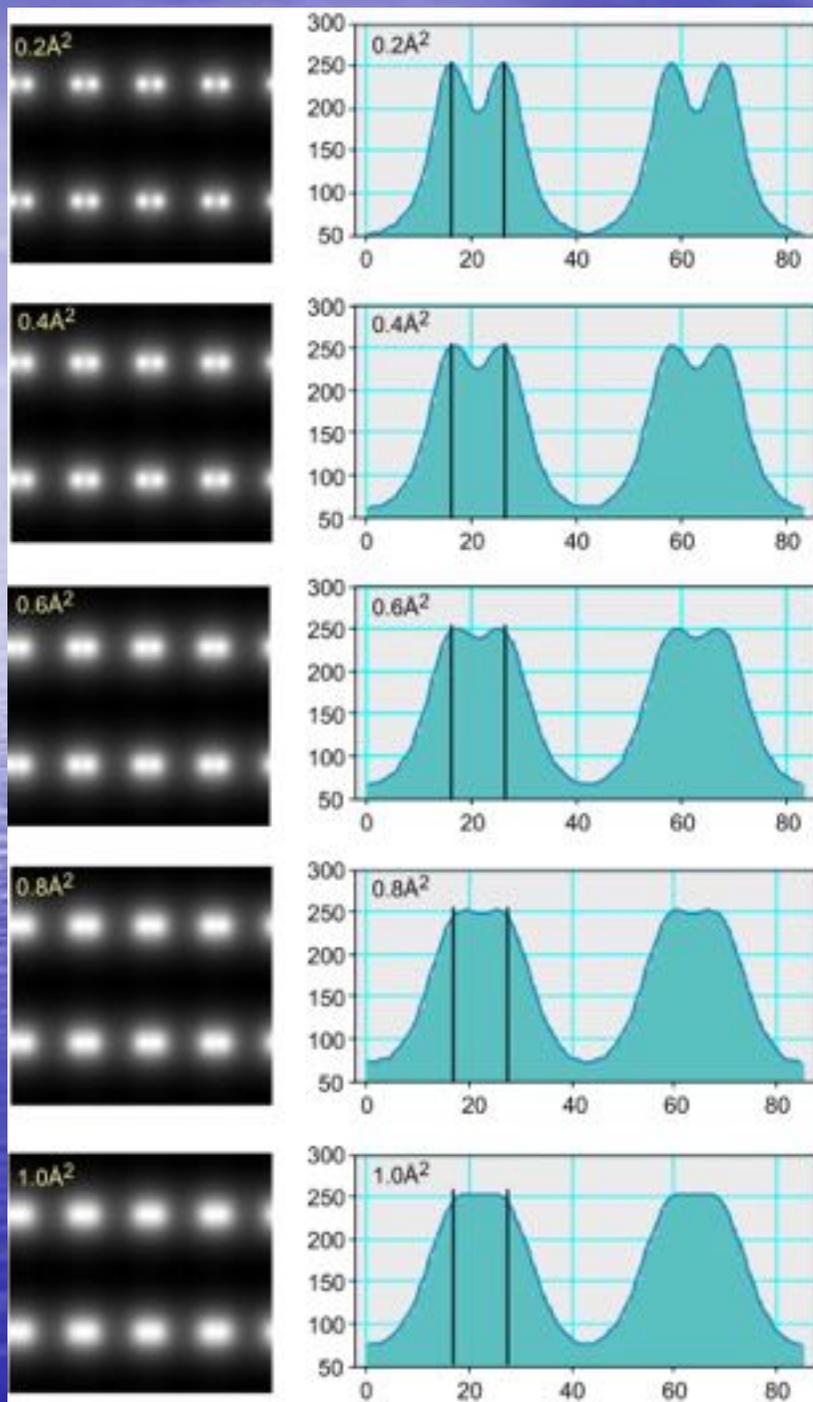


Sl. 6. Razmak vrhova u slici ovisi o kvaliteti rezolucije  $Q_{RS}$ . (a) Suma kvadrata Bessel funkcija pokazuje kvalitetu razlučivanja o razmaku vrhova u slici. Kako kvaliteta razlučivanja  $Q_{RS}$  pada od Rayleigh-jeve rezolucije ( $Q_{RS}=1$ ) do Sparrow rezolucije ( $Q_{RS}=0$ ), razmak vrhova u ukupnoj krivulji pada od 100% za razmak individualnih vrhova za 100% razmaka individualnih vrhova je 27%. Kroz isto područje debljina udubine pada od 26.5% za Rayleighjevo razlučivanje na nulu za Sparrow razlučivanje. (b) Razmak vrhova kao funkcija dubine udubine. 5 točaka odgovaraju 5 sumiranih vrhova (profila) iz Sl. (a)

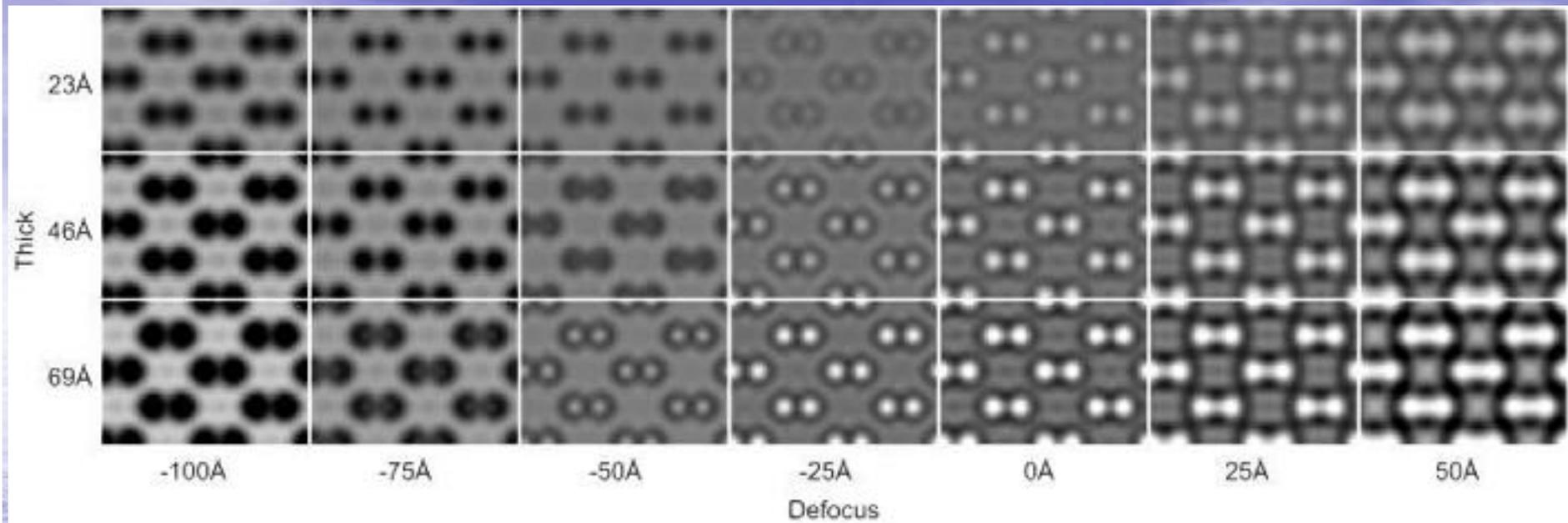
# Difrakcijski uzorci točkastih izvora ; Rayleigh-jev kriterij razlučivanja u srednjoj slici!



Individual diffraction patterns of two point sources (solid curves) and the resultant patterns (dashed curves) for various angular separations of the sources. In each case, the dashed curve is the sum of the two solid curves. (a) The sources are far apart, and the patterns are well resolved. (b) The sources are closer together such that the angular separation just satisfies Rayleigh's criterion, and the patterns are just resolved. (c) The sources are so close together that the patterns are not resolved.



Sl. 7. oblik projiciranog potencijala “Dumbela” dvaju atoma pokazuju razlučivanje koje ovisi koja ovisi o veličini atoma a ona ovisi o temperaturi. Potencijal je izračunat za Si [11 6] orijentaciju s razmakom atoma  $0.31\text{\AA}$  i Debye- Waller- ove faktore od  $0.2$  do  $1\text{\AA}$  kako temperaturni faktor raste, profil potencijala pokazuje zamućenje i sumirani profili intenziteta se približavaju. Vertikalne crte markiraju projicirane atomske položaje.

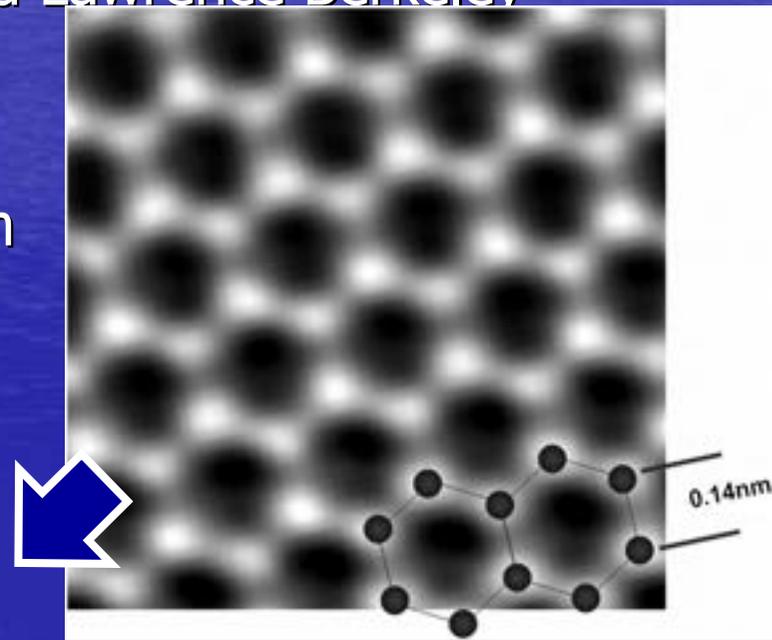


Sl.10. Područje simuliranih slika silicija u  $[1\ 1\ 0]$  orijentaciji, izračunata za sfernu aberaciju  $C_s = 0.02\text{ mm}$ . Debljina kristala od  $23$  do  $69\text{ \AA}$  koracima od  $3(2)^{1/2} |a|$ . Defokus od  $-100$  do  $50\text{ \AA}$ , a maksimalni kontrast je na minimalnoj vrijednosti defokusa od  $-28\text{ \AA}$ . Tanki kristal, prvi red  $23\text{ \AA}$  pokazuje tamne položaje atoma na strani podfokusa (lijeva strana) na strani nadfokusa atomi su bijele točke. Na minimalnom kontrastu defokusa udio doprinosa drugog reda raste kako raste debljina.

# 6.) Najsnažniji transmisijski elektronski mikroskop na svijetu –

## TEAM 0.5

- TEAM 0.5 (Transmission electron aberration-corrected microscope)
  - postavljen u „Department of Energy's National Center for Electron microscopy“ (NCEM) u Lawrence Berkeley nacionalnom laboratoriju
- HRTEM – razlučivost do 0.08 nm
- granica razlučivanja se spustila do 0.05 nm (UHRTEM)



**Grafen gledan preko TEAMa**

- osnovna poboljšanja:

- potpuna kompenzacija sferne aberacije
- monokromatizacija elektronskog snopa od standardnih 0.7 eV do 0.2 eV
- ugrađivanje posebnog energijskog filtra koji drastično poboljšava analitičke sposobnosti mikroskopa
- stabilizacija struje i napona

