

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Física

Thaís Milagres de Oliveira

**RECONSTRUÇÃO POR SÉRIE FOCAL DO TELURETO DE BISMUTO
UTILIZANDO MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE
ALTA RESOLUÇÃO**

Belo Horizonte
2015

Thaís Milagres de Oliveira

**RECONSTRUÇÃO POR SÉRIE FOCAL DO TELURETO DE BISMUTO
UTILIZANDO MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA
RESOLUÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Karla Balzuweit

Co-orientador: Edmar Avellar Soares

Belo Horizonte

2015

Thaís Milagres de Oliveira

**RECONSTRUÇÃO POR SÉRIE FOCAL DO TELURETO DE BISMUTO
UTILIZANDO MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA
RESOLUÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Karla Balzuweit (Orientador) – Departamento de Física UFMG

Edmar Avellar Soares (Co-orientador) – Departamento de Física UFMG

Luciano Andrey Montoro – Departamento de Química UFMG

Rogério Magalhães Paniago – Departamento de Física UFMG

Belo Horizonte, 14 de dezembro de 2015

*Ao Solon,
pelo carinho e incentivo*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por essa oportunidade única, que proporcionou meu crescimento como pesquisadora e como pessoa.

Agradeço ao meu marido Solon, por seu carinho, compreensão, incentivo e apoio em todos os momentos. Obrigada por fazer parte dessa jornada.

Agradeço aos meus pais, meu irmão, meus avós e todos os meus familiares pelo apoio, incentivo, presença e ensinamentos, que foram fundamentais para minha caminhada.

Agradeço à minha orientadora Karla, por seu incentivo, sua dedicação e seu exemplo de pessoa e pesquisadora. Você é uma grande inspiração para mim. Muito obrigada por compartilhar todos os seus ensinamentos.

Agradeço ao meu co-orientador Edmar por fazer parte desse projeto, sempre com boa disposição e cheio de ideias.

Agradeço à equipe de microscopistas do Centro de Microscopia da UFMG pelo auxílio em todos os momentos.

Agradeço ao Helmut Gnaeggi da Diatome, ao Érico e à Roberta, parte da equipe de preparação de amostras do Centro de Microscopia da UFMG, pelo auxílio, dedicação e disposição no preparo das amostras de telureto de bismuto.

Agradeço à Shirley e toda a equipe da Biblioteca de Pós-Graduação em Física por estar presente auxiliando com livros e artigos, sempre com disposição e boa vontade.

Agradeço à Secretaria de Pós-Graduação em Física por todo auxílio oferecido durante meu mestrado.

Agradeço aos professores do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais por terem contribuído para o meu aprendizado e desenvolvimento.

Agradeço à Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise pela oportunidade de participar do congresso Microscopy and Microanalysis 2015. Foi um evento de extrema importância para minha formação como pesquisadora.

Agradeço a todos meus amigos pelo carinho, presença e amizade.

Agradeço às instituições de fomento CNPq, FAPEMIG, CAPES e FINEP pelo apoio financeiro.

RESUMO

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução permite a determinação da estrutura cristalina de materiais. Hoje em dia existem pelo menos duas abordagens: a difração de elétrons similar à difração de raios-X e a determinação da estrutura através reconstrução por série focal de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Adicionalmente, a microscopia eletrônica de transmissão e varredura de alta resolução (STEM), aliada a espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) em microscópios de ultra alta resolução com corretores de aberração esférica e monocromador tem mostrado bons resultados em diversos casos. Contudo, a interpretação e quantificação de imagens de alta resolução é complexa, devido à forte interação do feixe de elétrons com a matéria. Além disto, a função de onda emitida pela amostra é modificada pelos componentes do microscópio. As imagens de microscopia de alta resolução são uma convolução da função de onda do feixe incidente difratada pela amostra com a função de onda do microscópio, de forma que cada contraste observado na imagem representa um efeito de interferência. Para realizar esse estudo foram utilizados dois materiais, o Silício, que é bem conhecido na literatura e o Telureto de Bismuto, um material termoelétrico e com propriedades de isolante topológico. O objetivo principal é estudar e aplicar a técnica de reconstrução por série focal no telureto de bismuto para num futuro próximo determinar estrutura atômica em ligas de telureto de bismuto intercaladas com estanho, selênio e outros elementos.

ABSTRACT

High-resolution transmission electron microscopy is turning into a very powerful technique in crystal structure determination. Nowadays there are at least two different approaches: electron diffraction, similar to X-ray diffraction and structure determination by through focal series reconstruction of high-resolution transmission electron microscopy images. Additionally, scanning transmission electron microscopy (STEM), with electron energy loss spectroscopy (EELS) in high-resolution transmission electron microscopes with aberration correctors and monochromator have shown good results in many cases. However, high-resolution images interpretation and quantification is complex, due to strong radiation-matter interaction. Besides, the sample's exit wave is modified by the microscope, so the contrast observed in the image represents an interference effect and cannot be interpreted directly. To perform this research two materials were used, Silicon, which is well known in the literature and Bismuth Telluride, a thermoelectric material and topological insulator. The main aim of this research is establish the focal series reconstruction procedure for bismuth telluride and in the near future try to determine the atomic positions of intercalated bismuth telluride with tin, selenium and other elements.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Parâmetros das fontes de elétrons.....	17
TABELA 1.2 – Coeficientes de aberração.....	30
TABELA 4.1 – Parâmetros de reconstrução da Série 1_Si.....	74
TABELA 4.2 – Parâmetros de reconstrução da Série 1_Bi ₂ Te ₃	90
TABELA 4.3 – Parâmetros de reconstrução da Série 2_Bi ₂ Te ₃	97

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Sistema de iluminação.....	18
FIGURA 2.2 – Sistema de formação de imagem.....	19
FIGURA 2.3 – Modos de operação.....	19
FIGURA 2.4 – Imagem de alta resolução do Silício.....	21
FIGURA 2.5 – Série de imagens de alta resolução do Telureto de Bismuto.....	21
FIGURA 2.6 – Gráfico da função transferência de contraste.....	31
FIGURA 2.7 – Gráfico da função transferência de contraste FEG.....	33
FIGURA 2.8 – Gráfico da função transferência de contraste termiônico.....	33
FIGURA 4.1 – Simulação da estrutura Silício.....	48
FIGURA 4.2 – Simulação da estrutura de Telureto de Bismuto.....	49
FIGURA 4.3 – Montagem Tripod.....	51
FIGURA 4.4 – Amostra Silício.....	51
FIGURA 4.5 – Montagem ultramicrotomia.....	53
FIGURA 4.6 – Amostras Telureto de Bismuto.....	54
FIGURA 4.7 – Efeitos da preparação de amostras.....	54
FIGURA 4.8 – Efeitos da preparação de amostras.....	55
FIGURA 4.9 – Efeitos de alinhamento.....	60
FIGURA 4.10 – Padrão de difração Silício.....	62
FIGURA 4.11 – Imagem de alta resolução Silício.....	62
FIGURA 4.12 – Padrão de difração Telureto de Bismuto.....	63
FIGURA 4.13 – Imagem de alta resolução Telureto de Bismuto - série 1.....	64
FIGURA 4.14 – Imagem de alta resolução Telureto de Bismuto.- série 2.....	64
FIGURA 4.15 – Transformada de Fourier.....	66
FIGURA 4.16 – Imagem de alta resolução Silício.....	66

FIGURA 4.17 – Imagem de alta resolução Telureto de Bismuto.....	67
FIGURA 4.18 – Imagem de alta resolução Telureto de Bismuto.....	67
FIGURA 4.19 – Interface REW – registro do tipo de imagem.....	68
FIGURA 4.20 – Interface REW – parâmetros do microscópio.....	69
FIGURA 4.21 – Interface REW – registro das imagens.....	69
FIGURA 4.22 – Interface REW – reconstrução por série focal.....	70
FIGURA 4.23 – Interface REW – visualização da função de onda.....	70
FIGURA 4.24 – Gráfico de energia	72
FIGURA 4.25 – Imagem simulada Silício.....	73
FIGURA 4.26 – Resultado Silício sem filtros para onda inicial aproximada.....	76
FIGURA 4.27 – Resultado Silício sem filtros para onda inicial plana.....	77
FIGURA 4.28 – Resultado Silício sem filtros para onda inicial do método da parábola.....	78
FIGURA 4.29 – Resultado Silício com filtros para aberração esférica incorreta.....	79
FIGURA 4.30 – Resultado Silício com filtros para taxa de amostragem incorreta.....	80
FIGURA 4.31 – Resultado Silício com filtros para onda inicial aproximada.....	81
FIGURA 4.32 – Resultado Silício com filtros para onda inicial aproximada.....	82
FIGURA 4.33 – Resultado Silício com filtros para onda inicial plana.....	83
FIGURA 4.34 – Resultado Silício com filtros para onda inicial plana.....	84
FIGURA 4.35 – Resultado Silício com filtros para onda inicial do método da parábola.....	85
FIGURA 4.36 – Resultado Silício com filtros para onda inicial do método da parábola.....	86
FIGURA 4.37 – Resultado final Silício.....	88
FIGURA 4.38 – Imagem simulada Telureto de Bismuto.....	89
FIGURA 4.39 – Resultado Telureto de Bismuto Série 1 sem filtros para onda inicial aproximada	91
FIGURA 4.40 – Resultado Telureto de Bismuto Série 1 sem filtros para onda inicial plana...	92

FIGURA 4.41 – Resultado Telureto de Bismuto Série 1 sem filtros para onda inicial do método da parábola.....	93
FIGURA 4.42 – Resultado Telureto de Bismuto Série 1 com filtros para onda inicial aproximada	94
FIGURA 4.43 – Resultado Telureto de Bismuto Série 1 com filtros para onda inicial plana...	95
FIGURA 4.44 – Resultado Telureto de Bismuto Série 1 com filtros para onda inicial do método da parábola.....	96
FIGURA 4.45 – Resultado Telureto de Bismuto Série 2 sem filtros para onda inicial aproximada.....	98
FIGURA 4.46 – Resultado Telureto de Bismuto Série 2 sem filtros para onda inicial plana...	99
FIGURA 4.47 – Resultado Telureto de Bismuto Série 2 sem filtros para onda inicial do método da parábola.....	100
FIGURA 4.48 – Resultado Telureto de Bismuto Série 2 com filtros para onda inicial aproximada.....	101
FIGURA 4.49 – Resultado Telureto de Bismuto Série 2 com filtros para onda inicial plana.	102
FIGURA 4.50 – Resultado Telureto de Bismuto Série 2 com filtros para onda inicial do método da parábola.....	103
FIGURA 4.51 – Resultado final Telureto de Bismuto.....	105

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO: CONCEITOS BÁSICOS.....	16
2.1 Sistema de iluminação.....	16
2.2 Sistema de formação de imagem.....	18
2.3 Lentes eletromagnéticas e suas aberrações.....	22
2.4 Interação radiação-matéria.....	23
2.5 Teoria da difração de elétrons.....	24
2.5.1 Aproximação cinemática.....	25
2.5.2 Aproximação dinâmica.....	26
2.6 Detectores.....	28
2.7 Função transferência de contraste.....	29
3 RECONSTRUÇÃO POR SÉRIE FOCAL.....	34
3.1 Método <i>Maximum-likelihood</i>	35
3.2 Método de parábola.....	40
3.3 Método do filtro linear.....	44
4 PROCEDIMENTOS E RESULTADOS.....	47
4.1 Materiais utilizados.....	47
4.2 Preparação de amostras.....	50
4.2.1 Silício.....	50
4.2.1 Telureto de Bismuto.....	52
4.3 Alinhamento do microscópio eletrônico de transmissão e calibração das câmeras CCD.....	55
4.3.1 Alinhamento do microscópio eletrônico de transmissão.....	56
4.3.2 Calibração das câmeras CCD.....	60
4.4 Série de imagens de alta resolução.....	61
4.4.1 Série de imagens de alta resolução do Silício.....	61
4.4.2 Série de imagens de alta resolução do Telureto de Bismuto.....	62
4.4.3 Filtros de imagem pré reconstrução por série focal.....	63
4.5 Reconstrução da função de onda emitida pela amostra e simulações.....	68

4.5.1 Reconstrução por série focal do Silício.....	73
4.5.2 Reconstrução por série focal do Telureto de Bismuto.....	88
5 CONCLUSÃO.....	106
APÊNDICE.....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução é uma ferramenta essencial hoje em dia no estudo da ciência dos materiais, permitindo a obtenção de imagens contendo informações morfológicas, químicas e a respeito da estrutura atômica e de defeitos cristalinos presentes nas amostras. Essa área tem se desenvolvido muito nas últimas décadas, em decorrência, principalmente da utilização de um novo tipo de fonte de elétrons (fonte de emissão de campo), de corretores de aberrações e de detectores de imagem digitais, de forma que a resolução de imagens de alta resolução tem alcançando, cada vez mais, um limite menor: 0.05nm nos microscópios eletrônicos de transmissão mais sofisticados.

Uma técnica muito utilizada em microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução é a aquisição de imagens com contraste de fase, que representam a interferência entre os feixes de elétrons difratados pela amostra, de forma a revelar a posição de seus átomos. Contudo, a análise quantitativa dessas imagens é comprometida, uma vez que a imagem obtida nos detectores contém apenas informações a respeito da intensidade dos elétrons incidentes; a informação a respeito da amplitude e da fase da função de onda emitida pela amostra é perdida. Outros fatores que comprometem a análise quantitativa de imagens de alta resolução são a presença de aberrações residuais presentes no microscópio, como a aberração esférica e o astigmatismo, responsáveis por modificar a função de onda emitida pela amostra.

Com o objetivo de realizar análises quantitativas de imagens de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão, técnicas computacionais, como a reconstrução por série focal, são utilizadas. A reconstrução por série focal consiste na obtenção de uma série de imagens de alta resolução (em média 20 imagens), de forma que o único parâmetro do microscópio a variar seja o foco da lente objetiva. Desta forma, diferentes frequências espaciais a respeito da função de onda emitida pela amostra estão presentes na série de imagens, e assim, modelos computacionais são capazes de combinar essas informações e determinar a função de onda incidente no detector de elétrons. Como a imagem formada por microscopia eletrônica é modificada pelos componentes do microscópio, é possível, através da reconstrução por série focal, determinar a função que gera essa modificação e, conseqüentemente, a função de onda emitida pela amostra por completo.

No presente estudo foram analisadas amostras de silício e de telureto de bismuto (Bi_2Te_3) com o objetivo de entender a técnica de reconstrução por série focal e tentar determinar as posições atômicas do telureto de bismuto para estudos futuros de intercalação com outros

elementos químicos. Amostras de silício foram utilizadas com o objetivo de calibrar o microscópio e de determinar os parâmetros para a realização da reconstrução por série focal e as melhores condições para a aquisição de imagens para a obtenção de resultados relevantes. A seguir, amostras de telureto de bismuto foram utilizadas com o objetivo de identificar a posição atômica de átomos de telúrio e bismuto na rede cristalina. É bem conhecido na literatura que o telureto de bismuto, em determinadas direções cristalográficas, apresenta estrutura atômica baseada em quintuplas camadas de telúrio e bismuto separadas por um gap de van der Waals, como ocorre entre as camadas de carbono no grafite. O telureto de bismuto é um material termoelétrico e, recentemente descobriu-se que apresenta propriedades de isolante topológico, o material é isolante em seu volume e condutor em sua superfície, de forma que inúmeras aplicações na indústria de materiais eletrônicos e semicondutores são possíveis. Existem estudos em desenvolvimento com o objetivo de intercalar outros elementos, como o estanho, na região do gap de van der Waals, de forma que a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, juntamente com a reconstrução por série focal, será utilizada para verificar os resultados desses experimentos. Futuramente, espera-se poder relacionar a posição dos átomos intercalados na estrutura cristalina com mudanças nas propriedades físicas do material.

CAPÍTULO 2: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO: CONCEITOS BÁSICOS

Em um microscópio eletrônico de transmissão a amostra é iluminada por um feixe de elétrons com densidade de corrente uniforme a fim de obter informações sobre morfologia, estrutura atômica e composição química. Os elétrons são emitidos por uma fonte de elétrons e focados na amostra com o auxílio de lentes eletromagnéticas. Os elétrons interagem com a amostra através de processos elásticos e inelásticos, sendo necessário que a amostra seja bem fina, de angstroms a dezenas de nanômetros, para que a informação possa chegar aos detectores. A informação gerada pela amostra é modificada pelos componentes do microscópio, alterando a resolução das imagens. A microscopia eletrônica de alta resolução é capaz de produzir imagens com resolução atômica, permitindo o estudo de estrutura atômica, defeitos, interfaces e superfícies da amostra.

2.1 Sistema de iluminação

Os elétrons são produzidos nas fontes de elétrons, acelerados em direção ao anodo e focados na amostra com o auxílio das lentes objetivas. As fontes de elétrons mais utilizadas são a fonte termiônica e a fonte de emissão de campo. Na fonte termiônica, o filamento (metal de alto ponto de fusão, como o tungstênio ou material com baixo valor de função trabalho, como o hexaboreto de lantânio (LaB_6)), é aquecido de forma que a energia dos elétrons seja maior do que a função trabalho do material do filamento, e estes sejam emitidos do material. Na fonte de emissão de campo, um campo elétrico é aplicado na região do filamento de forma que a energia da barreira de potencial do material seja menor e os elétrons presentes no nível de Fermi possam ser emitidos do material pelo efeito de tunelamento quântico.

Características importantes do feixe de elétrons, como o brilho e a coerência do feixe, estão fortemente interligadas com a fonte de elétrons. O brilho está relacionado com a densidade de corrente que atinge uma determinada área em um dado ângulo sólido, onde quanto maior seu valor absoluto, mais informações podem ser obtidas da amostra. A coerência temporal do feixe está intimamente ligada à dispersão de energia dos elétrons emitidos, e determina o quão monocromático o feixe é. Do ponto de vista ondulatório, tem-se que a coerência ocorre quando as ondas representando os elétrons estejam em fase. Como a densidade de corrente de um feixe de elétrons produzido por uma fonte de emissão de campo é maior quando comparada com a fonte termiônica, espera-se que o brilho e a coerência sejam maiores também, permitindo maior

resolução nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Na tabela 1.1 encontra-se alguns parâmetros das fontes termiônica e de emissão de campo [1].

Parâmetros	Tungstênio	LaB₆	Emissão de campo W (fria)	Emissão de campo tipo Schottky – ZrO/W (quente)
Função trabalho [eV]	4.5	2.7	4.5	2.7
Temperatura [K]	2700	1700	300	1800
Densidade de corrente [A cm ⁻²]	1-3	25-100	10 ⁵ -10 ⁶	10 ⁴
Brilho [A cm ⁻² sr ⁻¹]	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁸ -10 ⁹
Dispersão de energia [eV]	1-3	0.5-2	0.2-0.3	0.3-1.0

Tabela 1.1 – Valores de referência para diferentes tipos de fonte de elétrons [1].

Após ser emitido pelo anodo, o feixe de elétrons entra na região das lentes condensadoras, em geral composta por duas lentes eletromagnéticas e uma abertura. A função da primeira lente condensadora é de formar uma imagem com menor magnificação do filamento que compõe a fonte de elétrons. A segunda lente condensadora tem como objetivo controlar a convergência do feixe de elétrons (feixe convergente e feixe paralelo) que incide sobre a amostra. A abertura tem como função permitir que apenas os elétrons próximos ao eixo ótico incidam sobre a amostra, a fim de diminuir efeitos de aberração gerados pelas lentes eletromagnéticas. A Figura 2.1 apresenta um esquema do sistema de iluminação com diagrama de raios para o feixe de elétrons.

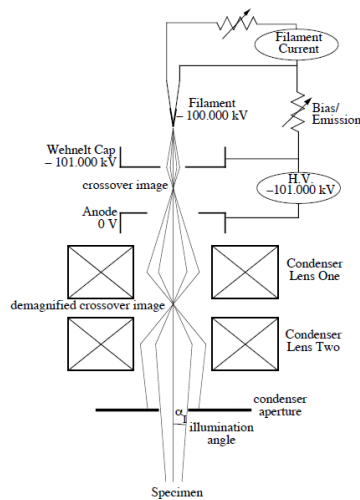


Figura 2.1 – Esquema do sistema de iluminação do microscópio eletrônico de transmissão [2].

2.2 Sistema de imagem

O sistema de imagem, composto por um conjunto de lentes eletromagnéticas (lente objetiva, lente de difração, lente intermediária e lentes projetoras) e aberturas, é responsável por promover a formação da imagem magnificada relativa a uma região da amostra exposta ao feixe de elétrons. Hoje em dia, a maioria das lentes objetivas é formada por duas peças, de forma que a amostra é inserida em seu interior, e assim a ação de focar a imagem ocorre em ambas as partes da lente. As lentes de difração e as lentes intermediárias são utilizadas para controlar o comprimento de câmara da difração de elétrons, e as lentes projetoras têm como objetivo gerar maiores magnificações das imagens de microscopia eletrônica de transmissão. As aberturas são utilizadas com o objetivo de limitar o ângulo de coleção do feixe de elétrons, permitindo que somente uma determinada região do feixe de elétrons produza a imagem, com diferentes informações a respeito da amostra. A Figura 2.2 ilustra o posicionamento das lentes assim como os pontos em que a imagem é formada e magnificada. O modo imagem e modo difração podem ser alternados no microscópio eletrônico de transmissão através da alteração da corrente no interior das lentes, modificando assim, a intensidade dos campos magnéticos. Na Figura 2.3 é possível observar como a alteração da corrente no interior das lentes produz uma mudança no caminho ótico dos feixes de elétrons, produzindo ora imagens ora padrões de difração.

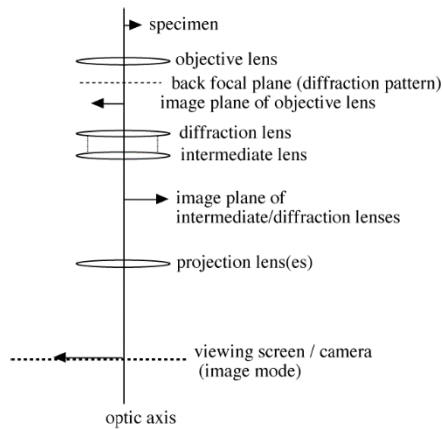


Figura 2.2 – Esquema do sistema de imagem do microscópio eletrônico de transmissão [2].

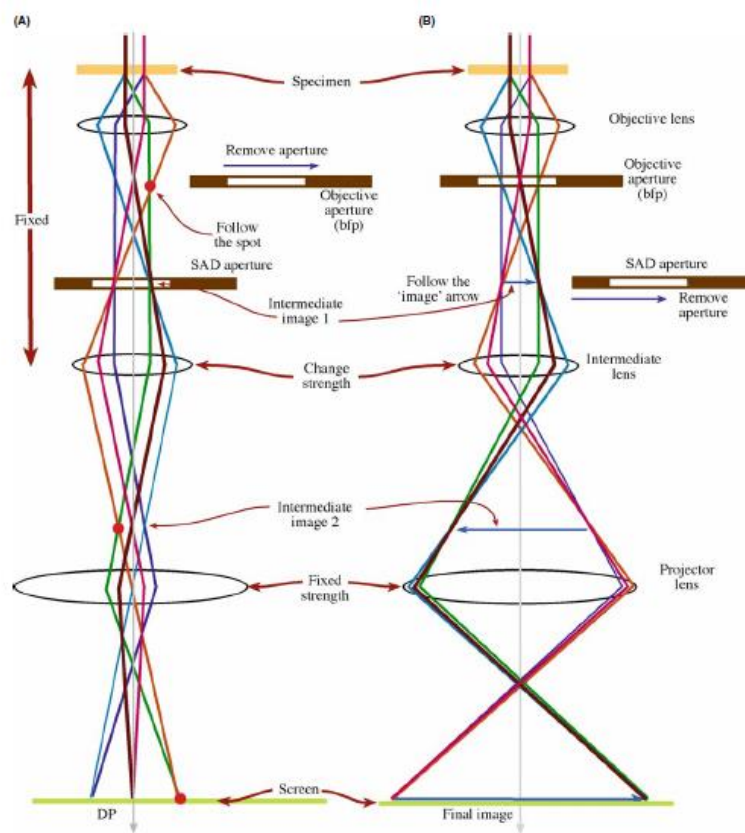


Figura 2.3 – Modos de operação de um microscópio eletrônico de transmissão. Esquemas dos processos de formação de: (a) padrões de difração (b) imagens [3].

As imagens formadas por microscopia eletrônica de transmissão apresentam determinado contraste relativo à variação da espessura, à composição química da amostra e a sua organização estrutural. Os tipos de contraste mais estudados no processo de formação de imagens são o contraste de massa-espessura, o contraste de difração e o contraste de fase. No contraste de massa-espessura, o contraste da imagem varia de acordo com a espessura da amostra e com a massa atômica dos elementos que compõe a amostra. Desta forma, regiões da amostra com átomos de massa maior irão espalhar elétrons com grandes ângulos, quando comparado com regiões com átomos de massa menor. Como consequência, regiões da amostra mais espessa ou com massa atômica alta irão apresentar maior contraste. Esse tipo de contraste surge do espalhamento elástico e incoerente (espalhamento de Rutherford) do feixe de elétrons pela amostra. O contraste de difração é definido pela rede cristalina da amostra e sua orientação ao longo do eixo ótico do microscópio e ocorre quando o feixe de elétrons é espalhado em determinado ângulos (ângulo de Bragg), em um processo elástico e coerente. Existem dois métodos de formação de imagem relacionado a esse tipo de contraste, o método de campo claro, que consiste em utilizar uma abertura no plano focal posterior da lente objetiva permitindo que apenas o feixe transmitido forme a imagem, e o método de campo escuro, em que a abertura permite apenas a passagem de um feixe difratado em determinada direção.

O contraste de fase é responsável pelas imagens de franjas de interferência obtidas em microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. A imagem com contraste de fase é obtida quando vários feixes de elétrons são difratados pela amostra em diferentes direções, de forma que a interferência entre esses feixes gere o padrão de franjas em uma imagem. Essas franjas de interferência contêm informações sobre posições atômicas na rede cristalina e são extremamente sensíveis a vários parâmetros externos, como a orientação da amostra em relação a um eixo de zona, o alinhamento do microscópio ao longo do eixo ótico, a espessura da amostra, a presença de astigmatismo e aberrações, e ao *drift* na imagem, gerado por alguma instabilidade do equipamento ou por vibração térmica ou mecânica. Na figura 2.4 encontra-se uma imagem de alta resolução e seu padrão de difração, de uma amostra de silício, indicando quais feixes difratados, isto é, quais planos cristalográficos contribuíram para a formação da imagem.

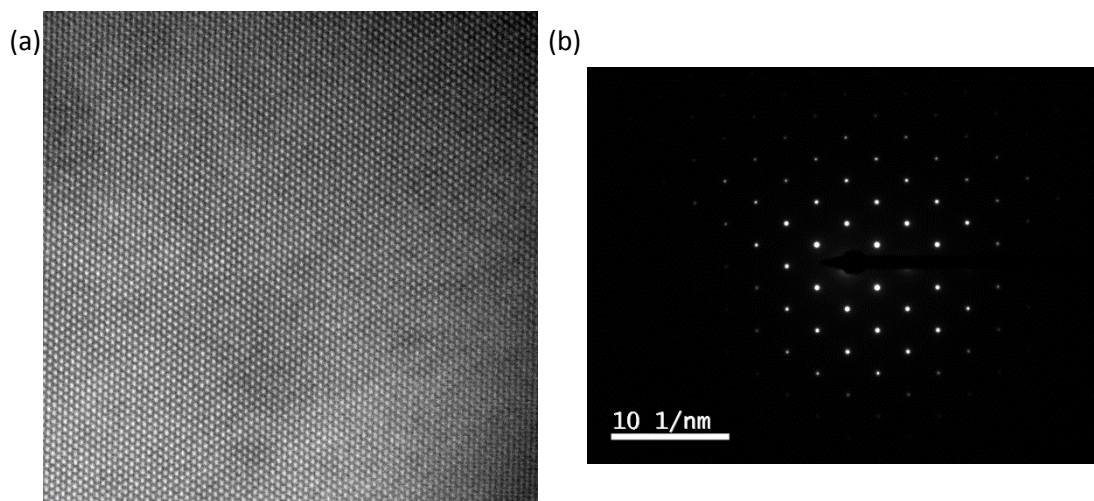


Figura 2.4 – Amostra de silício orientada segundo a direção [110] (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão alta resolução. (b) Padrão de difração indicando quais planos cristalográficos contribuíram para formação da imagem.

O contraste nas imagens de alta resolução varia à medida que o foco da lente objetiva varia, já que as condições de interferência construtiva/destrutiva mudam ao se alterar o foco, como pode ser visualizado na Figura 2.5.

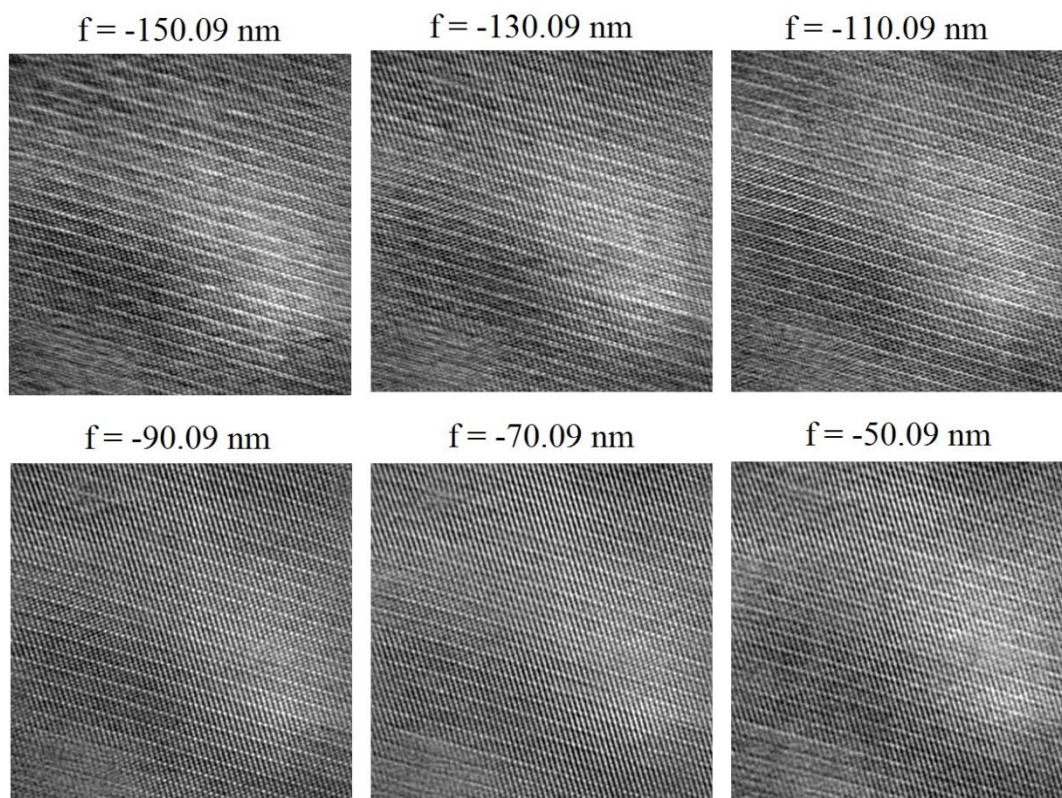


Figura 2.5 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão alta resolução do Telureto de Bismuto para diferentes valores de foco da lente objetiva. Magnificação de 490 kx.

A teoria de Abbe é utilizada no processo de formação de imagens no microscópio eletrônico de transmissão. Utiliza-se a teoria de Fourier no processo de formação de imagem, como descrito nas referências [4-6]. A radiação espalhada pela amostra dá origem ao padrão de difração, formado no plano focal posterior da lente objetiva e a imagem se forma no plano Imagem ou Gaussiano como mostrado na Figura 2.3, onde modificando a intensidade das lentes projetoras/intermediárias/difração é possível projetar ora o padrão de difração, ora a imagem.

2.3 Lentes eletromagnéticas e suas aberrações

As lentes utilizadas no interior do microscópio eletrônico de transmissão são compostas por bobinas eletromagnéticas, de forma que uma corrente é gerada em seu interior, criando um campo magnético axial que irá defletir o feixe de elétrons. O principal objetivo das lentes eletromagnéticas é garantir que o feixe de elétrons esteja o mais paralelo possível ao eixo ótico. Para o caso de lentes eletromagnéticas ideais, a imagem é formada em seu plano focal posterior (plano gaussiano) e função de onda emitida pela amostra não sofre nenhuma modificação em sua fase. No caso de lentes reais, determinadas assimetrias no campo magnético geradas pela lente podem gerar modificações e/ou perda de informações no processo de formação de imagem. A função aberração $W(\omega)$ que descreve as assimetrias geradas pelo campo magnético, é dada por, onde ω está relacionado com as coordenadas de posição do padrão de difração (u, v) através de $\omega = u + iv$, de acordo com [7],

$$W(\omega) = \left\{ A_0 \omega^* + \frac{1}{2} A_1 \omega^{*2} + \frac{1}{2} C_1 \omega^* \omega + \frac{1}{3} A_2 \omega^{*3} + \frac{1}{3} B_2 \omega^{*2} \omega + \frac{1}{4} C_3 \omega^{*2} \omega^2 \right\} \quad (1)$$

na qual o coeficiente A_0 representa o deslocamento da imagem, o coeficiente A_1 representa o astigmatismo de segunda ordem, o coeficiente A_2 representa o astigmatismo de terceira ordem, o coeficiente B_2 representa o coma axial, o coeficiente C_1 representa o *defocus* da imagem e o coeficiente C_3 representa a aberração esférica. A equação acima é uma aproximação e apresenta apenas os primeiros termos de assimetrias geradas pelas lentes eletromagnéticas, onde as aberrações de ordem mais alta nem sempre precisam ser consideradas. O astigmatismo surge em decorrência das lentes eletromagnéticas não possuírem simetria cilíndrica perfeita, de forma que o campo magnético formado não é homogêneo. A aberração esférica está relacionada com a variação do foco da lente ao longo do eixo ótico, de forma que os feixes de elétrons provenientes de regiões mais distantes do eixo ótico formarão o foco em uma altura diferente quando comparado com o feixe proveniente da região central da lente. O coma axial é um efeito

resultante da situação em que o feixe de elétrons atravessa a lente eletromagnética com determinado ângulo em relação ao eixo ótico e apresenta variações na convergência do feixe ao longo do plano focal posterior.

Outro efeito de aberração importante que ocorre em um microscópio eletrônico de transmissão é a aberração cromática, que está relacionada, com a propriedade da fonte de elétrons em produzir um feixe não monocromático (veja ΔE na tabela 2) e instável. Assim como as lentes convencionais de vidro apresentam diferentes valores de índices de refração para determinados comprimentos de onda, as lentes eletromagnéticas também apresentaram variação da altura em que se forma o foco de acordo com a energia dos elétrons (ΔE), com a instabilidade do feixe devido à alta tensão (ΔV) e com as flutuações de corrente (ΔI) no interior da lente. A relação entre a aberração cromática e a dispersão do foco (*defocus spread*) é descrita pela seguinte equação, de acordo com a referência [8],

$$\Delta = C_c \left[4 \left(\frac{\Delta I}{I} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

2.4 Interação radiação-matéria

Os elétrons viajando pela coluna do microscópio interagem com a amostra, fornecendo informações sobre composição química e estrutura atômica. A interação do elétron com a amostra pode se dar num processo de espalhamento elástico, em que o elétron incidente não sofre perda de energia considerável quando transmitido pela amostra, e inelástico, em que o elétron perde parte da sua energia ao ser transmitido pela amostra. Do ponto de vista ondulatório, a função de onda representando o elétron é solução da equação de Schrödinger, de forma que o espalhamento dos elétrons pela amostra pode ser coerente, em que a fase relativa das ondas se preserva, ou incoerente, na qual a fase da onda incidente na amostra será diferente da onda emitida.

No espalhamento coerente tem-se que a onda total espalhada é obtida ao somar a amplitude de todas as ondas espalhadas pela amostra [2,9,10],

$$\Psi_{coe} = \sum_{r_j} \psi_{r_j} \quad (3)$$

de forma que a onda total espalhada depende apenas da interferência construtiva e destrutiva. A intensidade gerada pela onda total espalhada, portanto, é dada por

$$I_{coe} = \Psi_{coe}^* \Psi_{coe} = \left| \sum_{r_j} \psi_{r_j} \right|^2. \quad (4)$$

O mesmo procedimento para o caso onde ocorre o espalhamento incoerente não pode ser adotado, já que a condição entre as fases relativas não é mantida. Para esse caso, o cálculo da intensidade da onda total espalhada é dado pela soma da intensidade de cada onda espalhada pela amostra

$$I_{inc} = \sum_{r_j} I_{r_j} = \sum_{r_j} |\psi_{r_j}|^2. \quad (5)$$

O espalhamento elástico ocorre quando o elétron incidente interage com o núcleo atômico ou a nuvem eletrônica de uma região da amostra, através da força de Coulomb, fornecendo informações estruturais da amostra. Um dos mais importantes sinais na microscopia eletrônica de transmissão, que provém de espalhamento elástico, é a difração de elétrons, responsável pelo contraste nas imagens de campo claro, imagens de campo escuro e imagens de alta resolução em um microscópio eletrônico de transmissão.

O espalhamento inelástico dos elétrons fornece informações sobre a composição química da amostra, onde a perda de energia dos elétrons incidentes decorre da excitação dos estados de energia dos átomos da amostra, da vibração da rede cristalina e até mesmo do aquecimento ou dano de radiação causado na amostra.

Adicionalmente, acontece o espalhamento múltiplo, quando um elétron espalhado na amostra é repetidamente espalhado ao longo de toda espessura da amostra e repetidos espalhamentos elásticos, inelásticos ou uma combinação de ambos pode ocorrer.

2.5 Teoria da difração de elétrons

Os átomos em uma amostra cristalina estão dispostos em um padrão que se repete ao longo do espaço, com uma estrutura geométrica definida. Quando o feixe de elétrons atravessa uma amostra cristalina, os elétrons interagem com os diferentes planos atômicos da amostra gerando um padrão de interferência ou um padrão de difração.

A presente discussão tem como objetivo descrever sucintamente o processo de interação do feixe de elétrons com a amostra através da aproximação cinemática e da aproximação dinâmica.

2.5.1 Aproximação cinemática

A aproximação cinemática é utilizada para descrever a teoria de difração de elétrons quando o elétron interage apenas com um átomo presente na rede cristalina, sendo um modelo bem limitado, mas que oferece alguns resultados muito importantes.

A frente de onda do elétron incidente pode ser considerada como uma onda plana, pois sua fonte está distante. As frentes de onda emitidas pela rede cristalina, de acordo com o princípio de Huygens, são ondas esféricas com origem no átomo espalhador. Para obter poder interpretar as imagens ou padrões de difração é necessário encontrar as soluções para a equação de Schrödinger, que descreve a interação do elétron com a amostra, em que a função de onda do elétron é descrita por $\psi(\mathbf{r}')$ e o potencial periódico da rede é descrito por $V(\mathbf{r}')$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}') + V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') = E\psi(\mathbf{r}'). \quad (6)$$

De acordo com a aproximação cinemática o elétron interage elasticamente apenas com um átomo, permitindo que a solução para a equação de Schrödinger possa ser descrita pela seguinte função de onda $\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \psi_1(\mathbf{r})$, onde ψ_0 é a onda transmitida pela amostra, sem sofrer nenhum desvio, e ψ_1 representa a onda que sofreu um espalhamento elástico. Utilizando o teorema de Green, pode-se mostrar que o resultado para a equação de Schrödinger é [2]

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{|\mathbf{r}|} \int V(\mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}'} d^3r' \quad (7)$$

onde \mathbf{k} e \mathbf{k}_0 representa o vetor de onda para a onda espalhada e onda transmitida respectivamente e $V(\mathbf{r}')$ é o potencial periódico. A parte integral da equação 7 representa a transformada de Fourier do potencial periódico da amostra cristalina e é definida como fator de forma atômica, como descrito na equação abaixo, onde $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$

$$f_e(\mathbf{q}) \equiv -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3r. \quad (8)$$

O fator de estrutura $F(\mathbf{q})$ define como ocorre o espalhamento dos elétrons pelos átomos presentes na célula unitária da rede cristalina e é dado por

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j f_{e,j} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (9)$$

sendo possível determinar as condições em que ocorre a difração.

2.5.2 Aproximação dinâmica

Para obter informações sobre estrutura atômica real da amostra é necessário calcular a trajetória do feixe de elétrons através do cristal. A aproximação cinemática é muito limitada, não permitindo o estudo da interação do elétron com mais de um átomo presente na rede cristalina, tornando a aproximação dinâmica mais adequada. Existem diversos modelos dinâmicos que fornecem importantes resultados para a difração múltipla de elétrons, porém apenas o modelo *multislice* será estudado, por ser o mais utilizado na microscopia eletrônica de alta resolução e na simulação de imagens.

No modelo *multislice* a amostra cristalina é dividida em várias fatias de mesma espessura Δz , da ordem de uma camada de átomos, na direção perpendicular do feixe de elétrons, de forma que o feixe incida na direção de um eixo de zona de baixo índice. Para Δz pequeno, o efeito de retroespalhamento do elétron pode ser desconsiderado, e assim o espalhamento por cada fatia se baseia na aproximação de objeto de fase e o processo de transmissão pelo modelo *multislice* é dividido em dois processos importantes: a modulação de fase da função de onda pelo potencial atômico projetado por cada fatia e a propagação no vácuo, por uma distância Δz , até a próxima fatia, por meio da teoria de difração de Fresnel. O efeito do potencial obtido pela aproximação de objeto de fase se resume em multiplicar a função de onda por uma função de *phase-grating*, dada por [4, 11]

$$Q_{nc}(\mathbf{b}, \Delta z) = e^{i\sigma V(\mathbf{b})}. \quad (10)$$

O princípio de Huygens será utilizado para determinar como ocorre a propagação da função de onda entre as fatias. De acordo com esse princípio cada ponto da função de onda atua

como fonte de uma onda secundária esférica, com a amplitude proporcional a amplitude da onda incidente. A expressão que descreve o princípio de Huygens é dada por [3], em coordenadas cilíndricas

$$\Phi(\mathbf{b}, z_{n_{c+1}}) = -\frac{i}{\lambda} \int \Phi(\mathbf{b}', z_{n_c}) \frac{e^{2\pi i k \rho'}}{\rho'} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\rho' \cdot \mathbf{z}}{\rho' z} \right) d\mathbf{b}' \quad (11)$$

onde $\rho' = \mathbf{b}' - \mathbf{b} + \Delta \mathbf{z}$ é a posição relativa do ponto de observação em relação a fonte da onda esférica. Através do uso da aproximação de espalhamento de pequeno ângulo chega-se ao seguinte resultado para a função de onda após a propagação entre as fatias

$$\Phi(\mathbf{b}, z_{n_{c+1}}) = e^{2\pi i k \Delta z} \int \Phi(\mathbf{b}', z_{n_c}) \frac{e^{\left(\frac{\pi i k |\mathbf{b}' - \mathbf{b}|^2}{\Delta z} \right)}}{i \lambda \Delta z} d\mathbf{b}' \quad (12)$$

onde é possível simplificar esse resultado ao definir a função propagador de Fresnel como

$$P(\mathbf{b}, \Delta z) = \frac{e^{\left(\frac{\pi i k |\mathbf{b}' - \mathbf{b}|^2}{\Delta z} \right)}}{i \lambda \Delta z} \quad (13)$$

de forma que o resultado acima pode ser reescrito em termos da convolução da função de onda secundária e a função propagador. A função de onda final dada pelo modelo *multi-slice* é

$$\Phi(\mathbf{b}, z_{n_{c+1}}) = [\Phi(\mathbf{b}, z_{n_c}) Q_{n_c}(\mathbf{b}, \Delta z)] \otimes P(\mathbf{b}, \Delta z). \quad (14)$$

Esse resultado pode ser aplicado no cálculo do espalhamento de elétrons em amostras cristalinas contendo defeitos e deslocamentos, uma vez que nenhuma suposição sobre o arranjo dos átomos foi feita. Outra vantagem de utilizar o modelo *multislice* é que a função Q_{n_c} pode ser diferente para cada fatia, de forma que esse modelo pode ser utilizado no cálculo de amostras com camadas de diferentes materiais.

2.6 Detectores

Os detectores são responsáveis por capturar a imagem magnificada da amostra gerada pelo microscópio eletrônico de transmissão e as características de um bom detector são: sensibilidade a um único elétron, relação linear entre a intensidade incidente e o sinal gerado pelo detector, alta resolução espacial, baixo nível de ruído, alta velocidade de leitura, reprodutibilidade. Existem vários tipos de detectores de elétrons para os microscópios, porém os mais utilizados atualmente são os detectores CCD (*Charge Coupled Device*) uma vez que as imagens são geradas em formato digital, conveniente para os estudos de reconstrução por série focal e simulações e apresentam uma relação quase linear entre a intensidade incidente e o sinal gerado.

A qualidade do detector é determinada pelo parâmetro DQE (eficiência quântica detectada – *detective quantum efficiency*) definida como o quadrado do sinal ruído de saída pelo quadrado do sinal ruído de entrada (o sinal ruído é definido como a média da intensidade dividido pelo desvio padrão da intensidade) e varia de 0 a 1, de forma que quanto mais próximo de 1 maior é quantidade de ruído adicionado a imagem. A definição da DQE assume que cada elétron irá formar o sinal em um único pixel do detector, porém em situações reais, um elétron pode gerar sinal nos pixels vizinhos. Esse efeito é descrito matematicamente pela função de espalhamento de ponto (*point spread function*) $T(i, j)$. Portanto a intensidade da imagem gerada pelo detector I_d é dada pela convolução da intensidade incidente $I(i, j)$ com a função de espalhamento de ponto $T(i, j)$, de acordo com as referências [1,10,12,13],

$$I_d(i, j) = I(i, j) \otimes T(i, j) \quad (15)$$

no espaço das frequências (μ, ν) , esse resultado pode ser reescrito como

$$\mathcal{F}[I_d(i, j)] \equiv I_d(\mu, \nu) = I(\mu, \nu)T(\mu, \nu) \quad (16)$$

onde $T(\mu, \nu)$ é a função transferência de modulação e é definida como a transformada de Fourier da função espalhamento de ponto. Se o objetivo é obter informações quantitativas a respeito do contraste na imagem, o conhecimento da função transferência de modulação é importante, uma vez que ela indica como o detector modifica a imagem formada pelo microscópio eletrônico de transmissão.

2.7 Função Transferência de Contraste

Um dos objetivos da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução é relacionar as imagens obtidas com a função de onda emitida pela amostra, a fim de obter informações quantitativas da estrutura atômica da amostra. Porém, essa análise é complexa e indireta, uma vez que os vários componentes do microscópio eletrônico de transmissão modificam a função de onda do elétron emitido pela amostra, como as lentes objetivas e o detector.

Para um microscópio com lentes perfeitas e considerando a teoria de formação de imagens lineares, tem-se que a intensidade da imagem formada no plano imagem da lente objetiva é dada por $I(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$, onde $\psi(\mathbf{r})$ é a função de onda do elétron emitido pela amostra, de forma a existir uma correspondência linear entre a função de onda emitida pela amostra e a imagem formada, isto é, cada elétron emitido pela amostra irá formar a um ponto da imagem. Porém, para lentes reais, o elétron emitido pela amostra irá formar a imagem na vizinhança do ponto central, misturando as funções de onda. É possível escrever a função de onda no plano imagem da lente objetiva como a convolução da função de onda emitida pela amostra $\psi(\mathbf{r})$ com a função de espalhamento de ponto para a lente objetiva $T(\mathbf{r})$, de acordo com as referências [1-4, 8-10, 12, 14],

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \otimes T(\mathbf{r}). \quad (17)$$

É fácil perceber que para a condição de lente ideal a função de espalhamento de ponto $T(\mathbf{r})$ é a função Delta de Dirac $\delta(\mathbf{r})$ de forma que $\psi_i = \psi$ no ponto em que a imagem é formada pelo elétron. No espaço recíproco, tem-se que a função de onda no plano imagem será dada pela transformada de Fourier da equação 16

$$\psi_i(\mathbf{q}) = \mathcal{F}[\psi(\mathbf{r}) \otimes T(\mathbf{r})] = \psi(\mathbf{q})T(\mathbf{q}) \quad (18)$$

onde $T(\mathbf{q})$ é a função transferência do microscópio, definida como

$$T(\mathbf{q}) = e^{i\chi(\mathbf{q})} = \cos[\chi(\mathbf{q})] + i\text{sen}[\chi(\mathbf{q})] \quad (19)$$

onde \mathbf{q} é a frequência espacial da função de onda. A parte real descreve a transferência da amplitude do contraste, enquanto a parte imaginária descreve a transferência da fase do contraste $\chi(\mathbf{q})$ é definida como:

$$\chi(\mathbf{q}) = 2\pi \left\{ A_0 q \cos(\phi - \alpha_0) + \frac{1}{2} A_1 q^2 \lambda \cos[2(\phi - \alpha_1)] + \frac{1}{2} C_1 q^2 \lambda + \frac{1}{3} A_2 q^3 \lambda^2 \cos[3(\phi - \alpha_2)] + \frac{1}{3} B_2 q^2 \lambda \cos(\phi - \beta_2) + \frac{1}{4} C_3 q^4 \lambda^3 \right\} \quad (20)$$

A_0	Deslocamento da imagem
A_1	Astigmatismo de segunda ordem
A_2	Astigmatismo de terceira ordem
B_2	Coma axial
C_1	Foco da lente objetiva
C_3	Aberração esférica

Tabela 1.2 – Coeficientes de aberrações presentes no microscópio eletrônico de transmissão.

Como consequência da equação 18, em que é definida a função de onda $\psi_1(\mathbf{q})$ que contribui na formação da imagem, tem-se que a função de onda emitida pela amostra é modificada pela lente objetiva, devido às suas assimetrias e aberrações. As aberrações que mais contribuem para a modificação da informação emitida pela amostra são a aberração esférica, o *defocus*, o coma axial e o astigmatismo de segunda e terceira ordem. Um dos métodos que permitem diminuir a modificação da informação pelos parâmetros do microscópio, e assim aumentar a resolução da imagem obtida, consistem no ajuste do *defocus* C_1 da lente objetiva para um determinado valor, conhecido como foco de Scherzer, de forma a diminuir o efeito da aberração esférica na formação de imagem, dado por

$$f_{scherzer} = -1.2(C_s \lambda)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

Para o caso em que o microscópio possui iluminação parcialmente coerente, outros efeitos devido a coerência temporal e espacial devem ser considerados na função transferência de contraste. A função transferência de contraste de fase, para a condição hipotética de

iluminação completamente coerente, é uma função oscilatória variando de -1 a 1, como pode ser observado na Figura 2.6. Os efeitos de coerência temporal surgem em decorrência de instabilidades da tensão de aceleração do microscópio e da fonte de emissão de elétrons, fazendo com que os elétrons possuam uma variação em sua energia, além das instabilidades na corrente das lentes eletromagnéticas, de forma que seu foco varie no tempo. Com a influência da aberração cromática, tem-se que elétrons com diferentes valores de energia formarão seu foco em diferentes planos ao longo do eixo ótico, o que caracteriza o *defocus spread*, equação 2. A função envelope de coerência temporal E_c que descreve esses efeitos e modifica a função transferência de contraste é dada por, de acordo com as referências [9, 14]

$$E_c(q) = e^{-\frac{\pi^2 \lambda^2 \Delta^2 q^4}{2}}. \quad (22)$$

Os efeitos de coerência espacial surgem em decorrência do fato que a iluminação do microscópio nunca é perfeitamente paralela, de forma que o feixe de elétrons apresente uma determinada convergência. Como consequência, a função transferência de contraste será modificada quando o feixe de elétrons estiver inclinado com relação ao eixo ótico. A função envelope de coerência espacial E_α que descreve esses efeitos é dada pela equação 23, onde α é o semiângulo de convergência:

$$E_\alpha(q) = e^{-[\pi\alpha q(c_3\lambda^2 q^2 + c_1 q)]^2}. \quad (23)$$

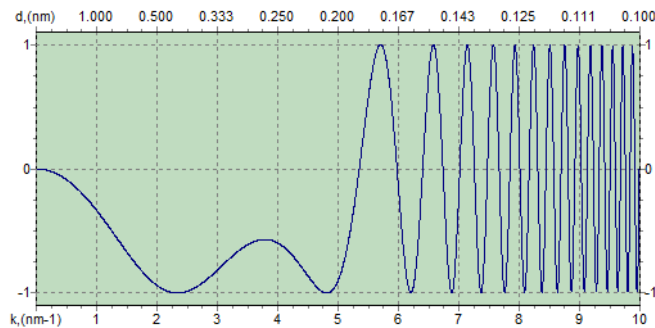


Figura 2.6 – Gráfico para a função transferência em condição hipotética de iluminação totalmente coerente na condição do foco de Scherzer obtido no software CTFexplorer [15].

Resumindo, a função transferência total que modifica a função de onda do elétron no plano imagem é dada pela multiplicação da função transferência contraste devido à lente objetiva, com a função abertura, que determina os feixes difratados que contribuem na formação

de imagem, com a função envelope da aberração cromática e com a função envelope da convergência do feixe:

$$T_{total}(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q})T(\mathbf{q})E_c(q)E_\alpha(q). \quad (24)$$

Outros fatores que podem modificar a função transferência de contraste de total são o *drift* presente na amostra (gerado por instabilidade dos micromotores do porta-amostra ou variações de temperatura ou instabilidade na alta tensão ou corrente do feixe), a vibração da amostra e a função envelope do detector, relacionada com a função transferência de modulação. Quanto maior a modificação da função transferência de contraste pelos componentes do microscópio maior será o ruído produzido na imagem, diminuindo a sua resolução. É importante manter o microscópio bem alinhado para a obtenção de imagens de alta resolução, uma vez que o desalinhamento da inclinação do feixe, do astigmatismo e do coma, por exemplo, modifica a função transferência de contraste, acarretando em uma diminuição da resolução da imagem produzida.

A função transferência de contraste de fase apresenta comportamento ondulatório, uma vez que varia com o seno da mudança de fase gerada pela lente objetiva, de forma que para determinadas frequências tal função possa ser positiva ou negativa. A função transferência de contraste negativa resulta em um contraste de fase positivo, onde os átomos serão representados por pontos escuros em um fundo claro, e o contrário é válido para a função transferência de contraste positivo, de forma que imagens de alta resolução variem de acordo com o foco da lente objetiva.

Como a função de transferência de contraste total possui dependência com a coerência tem-se que microscópios equipados com uma fonte de emissão de campo irão apresentar uma menor modulação do que os equipados com uma fonte termiônica, como pode ser visualizado nas Figuras 2.7 e 2.8, e assim apresentar maior resolução nas imagens de franjas de interferência gerado por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, como discutido na referência [16].

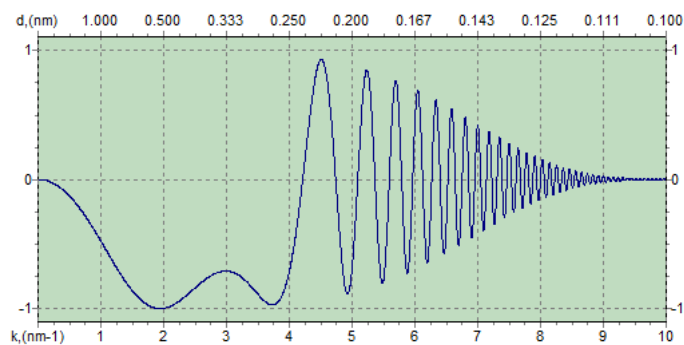


Figura 2.7 – Gráfico para a função transferência para um microscópio com fonte de emissão de campo na condição do foco de Scherzer obtido no software CTFexplorer.

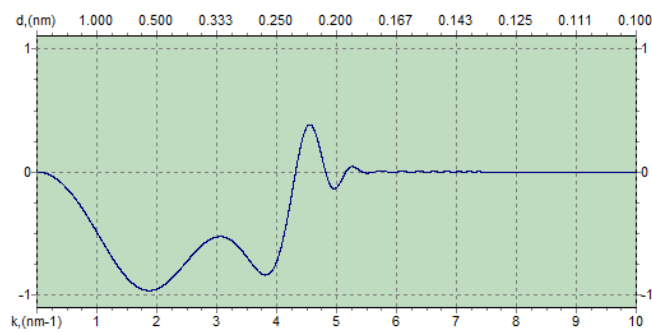


Figura 2.8 – Gráfico para a função transferência para um microscópio com fonte termiônica na condição do foco de Scherzer obtido no software CTFexplorer.

A interpretação de imagens de resolução atômica consiste em determinar a posição do átomo com relação aos pontos claros e escuros presentes na imagem. A informação acessível da imagem formada pelo microscópio eletrônico de transmissão é a intensidade do feixe de elétrons, de forma que informações sobre a fase da função de onda da amostra não podem ser contabilizadas, dificultando o processo de quantificação das imagens. É importante ressaltar, também, que a interpretação de imagens de alta resolução é uma tarefa muito complexa, uma vez que a função transferência de contraste modifica a função de onda emitida pela amostra, modificando, também, a intensidade da imagem gerada. Para que as análises quantitativas possam ser realizadas é importante que a amostra esteja alinhada ao longo de um eixo de zona, permitindo a visualização de colunas de átomos, evitando que a imagem apresente a superposição de átomos em diferentes camadas. As análises quantitativas são realizadas com o auxílio de modelos que simulem a função de onda emitida pela amostra e a função transferência de contraste, que por meio de comparação fornecem a estrutura atômica da amostra.

CAPÍTULO 3: RECONSTRUÇÃO POR SÉRIE FOCAL

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução é uma das ferramentas mais utilizadas no estudo da estrutura e composição química de uma variedade de materiais. Microscópios eletrônicos de transmissão equipados com corretores de aberração esférica e fonte de emissão de campo são capazes de produzir imagens com informações de até 0,05nm de resolução, permitindo a visualização de colunas atômicas em diversos materiais. É importante ressaltar que a informação real da amostra está contida na fase da função de onda emitida pela amostra, revelando informações sobre o espalhamento dos elétrons pela estrutura cristalina. Porém, a função de onda emitida pela amostra é modificada no processo de propagação dentro do microscópio através da função transferência de contraste, e no processo de aquisição de imagens pela câmera CCD, que na maioria das vezes não é linear. Desta forma, apenas as informações sobre intensidade são armazenadas e assim o registro da fase da função de onda é perdido, dificultando as análises quantitativas a respeito da estrutura atômica da amostra. No caso de uma amostra muito fina, pode-se considerar que o processo de formação de imagem é quase linear, de forma que a intensidade representa o potencial projetado da estrutura atômica da amostra, convoluído com a parte imaginária da função transferência de contraste do microscópio. Assim, para obter informações quantitativas pode-se utilizar um filtro de deconvolução de Wiener em uma imagem de alta resolução obtida no foco de Scherzer.

Uma alternativa para contornar essa dificuldade e obter informações quantitativas para qualquer amostra, consiste na realização de simulações de imagens de alta resolução através do modelo *multislice*, que através de comparações entre as imagens geradas (com diferentes condições da amostra e do microscópio) e as imagens obtidas através do microscópio, fornecem as informações sobre estrutura atômica e espessura da amostra.

A reconstrução por série focal, consiste na obtenção de imagens de alta resolução com diferentes valores de foco para a lente objetiva, de forma que diferentes frequências espaciais, isto é, diferentes feixes difratados em diferentes combinações de fase, estejam presentes na série de imagens, obtendo assim a fase e a amplitude da função de onda emitida pela amostra, praticamente sem os efeitos de aberração gerados pelo microscópio. Isto é possível uma vez que os parâmetros de aberração e coerência parcial do microscópio sejam conhecidos para a série de imagens com diferentes valores de foco, possibilitando a determinação da função transferência de contraste, e através do processo de deconvolução da função de onda no plano imagem a função de onda emitida pela amostra é gerada, como discutido nas referências [17-

29]. Existem diversos modelos para a reconstrução por série focal e serão discutidos o método *maximum-likelihood*, o método da parábola e o método do filtro linear, onde considerações sobre formação de imagem linear e não linear serão realizadas.

3.1 Método *maximum-likelihood*

O método *maximum-likelihood* é a base para a construção de um algoritmo eficiente capaz de realizar a reconstrução da função de onda emitida pela amostra para o processo de formação de imagem totalmente não linear. As vantagens de utilizar esse modelo de reconstrução são: apresenta um comportamento de convergência baseado na máxima semelhança; considera o acoplamento da função de onda e seu complexo conjugado no processo de formação de imagem de alta resolução; e é otimizado para imagens com resolução grande (512², 1024² pixels) geradas por câmeras CCD de varredura lenta, com pequeno tempo computacional.

No processo de formação de imagem não linear para microscopia eletrônica transmissão de alta resolução, os feixes de elétrons $\phi(\mathbf{G})$ difratados pela amostra, interferem com o feixe transmitido (linear) e outros feixes difratados (não linear) e dão origem à intensidade da imagem $I(\mathbf{G})$, de acordo com as referências [30-33], dada por:

$$I(\mathbf{G}) = \int \phi(\mathbf{G} + \mathbf{G}')\phi^*(\mathbf{G}')T(\mathbf{G} + \mathbf{G}', \mathbf{G}')d\mathbf{G}' \quad (25)$$

onde \mathbf{G} é a frequência espacial bidimensional para o feixe difratado pela amostra e $T(\mathbf{G})$ é o coeficiente de transmissão cruzada (*transmission cross coefficient*), dada por

$$T(\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2) = p(\mathbf{G}_1)p^*(\mathbf{G}_2)E_c(\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2)E_\alpha(\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2) \quad (26)$$

em que $p(\mathbf{G})$ é a função transferência de fase pura. Dos componentes “ac” ($\mathbf{G} \neq 0$) e dos componentes “dc” ($\mathbf{G} = 0$) da intensidade da imagem $I(\mathbf{G})$ é possível determinar quais são as contribuições lineares e não lineares para o processo de interferência, como pode ser observado nas equações abaixo, respectivamente,

$$\begin{aligned}
I(\mathbf{G} \neq 0) &= \phi(0)\phi^*(-\mathbf{G})T(0, -\mathbf{G}) + \phi^*(0)\phi(\mathbf{G})T(\mathbf{G}, 0) \\
&+ \int_{\mathbf{G}' \neq 0, \mathbf{G} \neq -\mathbf{G}} \phi(\mathbf{G} + \mathbf{G}')\phi^*(\mathbf{G}')T(\mathbf{G} + \mathbf{G}', \mathbf{G}')d\mathbf{G}'
\end{aligned} \tag{27}$$

$$I(\mathbf{G} = 0) = \int |\phi(\mathbf{G}')|^2 d\mathbf{G}'. \tag{28}$$

Para determinar a função de onda emitida pela amostra a partir de um conjunto de N imagens é necessário, além da determinação dos parâmetros do microscópio, minimizar a função erro S^2 , dado por

$$S^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \int |\delta I_n(\mathbf{G})|^2 d\mathbf{G} \tag{29}$$

onde $\delta I_n(\mathbf{G})$ representa a diferença da intensidade entre a n -ésima imagem experimental $I_{n,E}$ e a n -ésima imagem simulada para uma função de onda ϕ esperada

$$\delta I_n(\mathbf{G}) = I_{n,E}(\mathbf{G}) - I_{n,\phi}(\mathbf{G}). \tag{30}$$

Devido à simetria de inversão de Friedel, temos que a amplitude de $\phi(\mathbf{G})$ e seu complexo conjugado $\phi^*(-\mathbf{G})$ são iguais, enquanto que a fase difere apenas por um sinal negativo, de forma que a intensidade dada por $\phi(\mathbf{G})\phi^*(\mathbf{G}')$ é a mesma da intensidade dada por $\phi^*(-\mathbf{G})\phi(-\mathbf{G}')$, válido tanto para interações lineares quanto não lineares [31].

O processo recursivo de minimização está relacionado com o gradiente da função erro S^2 com relação as funções de onda $\phi(\mathbf{G})$ e $\phi^*(-\mathbf{G})$ e é dado por

$$g(\mathbf{G}) \equiv \nabla_{\phi^*(\mathbf{G})} S^2 \tag{31}$$

$$g^*(-\mathbf{G}) \equiv \nabla_{\phi(-\mathbf{G})} S^2 \tag{32}$$

de forma que a função erro terá valor mínimo quando $g(\mathbf{G})$ e $g^*(-\mathbf{G})$ forem nulos para todo \mathbf{G} , onde $g(\mathbf{G})$ é dado por

$$g(\mathbf{G}) = -\frac{2}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \int T_n(\mathbf{G}', \mathbf{G}) \phi_n(\mathbf{G}) \times \delta I_n(\mathbf{G}', \mathbf{G}) E_{I,n}(\mathbf{G}', \mathbf{G}) \quad (33)$$

em que $T_n(\mathbf{G}', \mathbf{G})$ é o coeficiente de transmissão cruzado e $E_{I,n}$ representa o envelope intensidade da imagem para n-ésima imagem da série focal. As equações 31 e 32, combinadas com a equação 33 são as equações de máxima semelhança utilizadas no modelo de reconstrução.

O processo de reconstrução por série focal utilizando o método *maximum-likelihood* pode ser esquematizado em 5 passos baseados nas equações 25-33 como se segue:

1. Determinação dos gradientes de S^2 , dados pelas equações 31 e 32, para a função de onda ϕ^j estimada, para a j-ésima iteração;
2. Determinação do parâmetro de adaptação d^j através de $g^j(\mathbf{G})$ através de dois processos de otimização a serem discutidos mais a frente (modo *self-consistent* e modo *steepest-descent*);
3. Através do parâmetro de adaptação $d^j(\mathbf{G})$ é realizado o cálculo da “direção de procura” $s^j(\mathbf{G})$ através do mínimo da função erro S^2 ;
4. Determinação do parâmetro de *feedback* γ^j que irá minimizar a função erro para a direção de procura encontrada no passo anterior, isto é $S^2[\phi^j(\mathbf{G}) + \gamma^j s^j(\mathbf{G})]$;
5. Determinar a função de onda inicial para o próximo passo $j + 1$ através de

$$\phi^{j+1}(\mathbf{G}) = \phi^j(\mathbf{G}) + \delta\phi^j(\mathbf{G}) \quad (34)$$

onde a modificação da função de onda $\delta\phi^j(\mathbf{G})$ pode ser escrito como

$$\delta\phi^j(\mathbf{G}) = \gamma^j s^j \{d^j [g^j(\mathbf{G})]\}. \quad (35)$$

O processo continua até que a convergência entre as interações seja obtida, isto é, que até que a função erro seja mínima, e a função de onda estimada seja aproximadamente a mesma da função de onda da imagem experimental.

Em outras palavras, o processo de reconstrução por série focal pelo método de *maximum-likelihood* pode ser resumido da seguinte forma para a iteração $j \rightarrow j + 1$: para a função de onda ϕ^j estimada, uma imagem de alta resolução é simulada utilizando as condições experimentais da série focal. A intensidade das imagens estimadas $I_{n,j}$ é comparada com a intensidade da imagem experimental $I_{n,E}$ e a diferença entre elas é utilizada para estimar o valor de $\delta\phi^j$, que irá produzir a nova função de onda ϕ^{j+1} , completando um ciclo de iteração. O processo é repetido até que a convergência seja obtida e a função de onda final seja determinada.

O processo de otimização *self-consistent* baseia-se na resolução das equações 31 e 32 simultaneamente, através dos parâmetros de adaptação $d^j(\mathbf{G})$ e $d^{j*}(\mathbf{G})$ para as funções de onda do elétron $\phi^j(\mathbf{G})$ e $\phi^{j*}(-\mathbf{G})$ durante cada passo da iteração $j \rightarrow j + 1$ através de

$$\phi^{j+1}(\mathbf{G}) = \phi^j(\mathbf{G}) + \gamma^j d^j(\mathbf{G}) \quad (36)$$

de forma que cada parâmetro de adaptação $d^j(\mathbf{G})$ seja determinado para cada frequência \mathbf{G} para as equações 31 e 32 fornecendo o seguinte resultado

$$a^j(\mathbf{G})d^j(\mathbf{G}) + b^j(\mathbf{G})d^{j*}(-\mathbf{G}) = g^j(\mathbf{G}) \quad (37)$$

$$a^j(-\mathbf{G})d^{j*}(-\mathbf{G}) + b^{j*}(-\mathbf{G})d^j(\mathbf{G}) = g^{j*}(-\mathbf{G}) \quad (39)$$

com os coeficientes a^j e b^j dados por

$$a^j(\mathbf{G}) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \int |\phi^j(\mathbf{G}')|^2 |T_n(\mathbf{G}', \mathbf{G})|^2 \times E_{I,n}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') d\mathbf{G}' - \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \delta I_{n,j}(0) \quad (40)$$

$$b^j(\mathbf{G}) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \int \phi^j(\mathbf{G}') \phi^j(-\mathbf{G}') \times T_n(\mathbf{G}', \mathbf{G}) T_n(-\mathbf{G}', -\mathbf{G}) E_{I,n}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}). \quad (41)$$

Portanto, para cada frequência espacial \mathbf{G} o conjunto de equações 37 e 38 pode ser resolvido para o parâmetro de adaptação dado por

$$d^j(\mathbf{G}) = -\frac{g^j(\mathbf{G})a^j(-\mathbf{G}) - g^{j*}(-\mathbf{G})b^j(\mathbf{G})}{a^j(\mathbf{G})a^j(\mathbf{G}) - b^j(\mathbf{G})b^{j*}(-\mathbf{G})}. \quad (42)$$

Já o processo de otimização *steepest-decent* consiste na resolução de apenas uma das condições dada pelas equações 31 e 32, uma vez que considera o caso ideal para coerência e detecção do microscópio eletrônico, fornecendo o parâmetro de adaptação $d^j(\mathbf{G})$ que permite a obtenção da função de onda ao final da iteração, dada por

$$\phi^{j+1}(\mathbf{G}) = \phi^j(\mathbf{G}) - \gamma^j s^j(\nabla_{\phi^*(\mathbf{G})} S^2). \quad (43)$$

O parâmetro de *feedback* γ pode ser otimizado a cada iteração da reconstrução da função de onda, da mesma forma que pode ser mantido constante, a fim de diminuir o tempo computacional gasto. É importante ressaltar que para o caso do parâmetro fixo é necessário que ele seja pequeno o suficiente para evitar efeitos de ressonância artificial durante o processo de minimização do funcional erro S^2 .

O processo de otimização *self-consistent* apresenta uma melhora na convergência da reconstrução da função de onda quando comparado com o processo *steepest-descent*, fornecendo resultados para a função de onda mais acurados. Contudo, quando efeitos do processo de detecção, como a função de transferência de modulação (responsável por gerar uma função envelope na função transferência de contraste), precisam ser considerados o resultado obtido através do processo *self-consistent* pode ser comprometido.

A fim de realizar a integração numérica para a determinação do envelope de coerência temporal é necessário realizar a escolha de determinados parâmetros que otimizem a reconstrução por série focal, como o passo de integralização $\delta\epsilon$ e o número de pontos de integralização, de forma que a função envelope temporal pode ser aproximada por uma série de $2M + 1$ termos. A escolha desses parâmetros é realizada de forma que o erro seja menor que o valor atual, onde o erro é uma função dos parâmetros do microscópio (comprimento de onda λ , *defocus spread* Δ e a *frequência espacial máxima* G_{max}). O valor do erro máximo é dado por

$$Erro_{max} = \max_{(G_1, G_2)} \left| e^{-\frac{(\pi\lambda\Delta)^2(G_1^2 - G_2^2)^2}{2}} - \sum_{m=-M}^M f_m e^{-i\pi\lambda m\delta\epsilon(G_1^2 - G_2^2)} \right| \quad (44)$$

onde a função f_m está relacionada com a função gaussiana para o *defocus spread* f_Δ da seguinte forma

$$f_m = \delta\epsilon f_\Delta(m\delta\epsilon) \quad (45)$$

$$f_\Delta(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta} e^{-\frac{\epsilon^2}{2\Delta^2}}. \quad (46)$$

Em geral, o valor $M = 3$ é suficiente, com valores para o passo de integralização $\delta\epsilon$ próximos ao valor do *defocus spread* Δ de forma que 5-7 pontos de integralização sejam necessários para descrever o efeito de coerência temporal no processo de formação de imagem. É recomendado que o valor do passo do foco entre as imagens da série focal não seja muito menor do que o *defocus spread* Δ , para que a estimativa do parâmetro de *feedback* seja razoável.

Os efeitos não lineares para a interferência dos feixes difratados é de extrema importância no estudo de imagens de alta resolução, uma vez que fornecem condições extras a respeito da função de onda, fornecendo um resultado mais acurado para a reconstrução por série focal do que em relação a algoritmos que consideram apenas efeitos lineares de interferência.

O método *maximum-likelihood* fornece a função de onda emitida pela amostra uma vez que apresenta uma descrição da coerência temporal por meio de integração explícita ao longo da função gaussiana para o *defocus spread* e a fatorização da função envelope de coerência espacial.

3.2 Método da parábola

O método da parábola consiste em um procedimento iterativo na qual contribuições lineares e não lineares para o processo de interferência entre os feixes difratados pela amostra sejam separados, permitindo que um algoritmo de reconstrução linear seja desenvolvido, na qual as contribuições não lineares são tratadas como perturbações, como discutido nas referências [34, 35].

Da mesma forma que no método *maximum-likelihood*, o método da parábola se baseia na teoria de formação de imagem não linear [29], através do coeficiente de transmissão cruzada, modificada pelas funções envelopes para a coerência temporal e espacial parcial. As equações base para o método da parábola são as equações 29-33

$$S^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \int |\delta I_n(\mathbf{G})|^2 d\mathbf{G} \quad (29)$$

$$\delta I_n(\mathbf{G}) = I_{n,E}(\mathbf{G}) - I_{n,\phi}(\mathbf{G}) \quad (30)$$

$$g(\mathbf{G}) \equiv \nabla_{\phi^*(\mathbf{G})} S^2 \quad (31)$$

$$g^*(-\mathbf{G}) \equiv \nabla_{\phi(-\mathbf{G})} S^2 \quad (32)$$

$$g(\mathbf{G}) = -\frac{2}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \int T_n(\mathbf{G}', \mathbf{G}) \phi_n(\mathbf{G}) \times \delta I_n(\mathbf{G}', \mathbf{G}) E_{I,n}(\mathbf{G}', \mathbf{G}). \quad (33)$$

Baseado na aproximação de quase-coerência para o coeficiente de transmissão cruzado, onde $T_c(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \approx T_c(\mathbf{G}, 0)T_c(0, \mathbf{G}')$, tem-se que a solução de 31 fornece a função correlação média entre a função de onda da imagem $\phi_n(\mathbf{G})T_n(\mathbf{G}, 0)$ e a diferença de intensidade na imagem δI_n para cada condição de foco z_n . O efeito da soma sobre as funções transferências $T_n(0, \mathbf{G})$ corresponde à aplicação de uma função de filtro parabólico em $\zeta = +0.5\lambda g^2$, propagando a função correlação até um plano focal de referência, correspondendo ao plano de emissão da função de onda da amostra. O mesmo raciocínio se aplica para a equação 32, e assim a reconstrução será realizada quando a diferença na intensidade da imagem δI_n não for correlacionada com a função de onda, na região das parábolas satisfazendo $\zeta = \pm 0.5\lambda g^2$.

Para separar a informação contida no feixe central do padrão de difração dos feixes difratados, basta definir a função de onda como $\phi(\mathbf{G}) = \alpha\delta(\mathbf{G}) + \psi(\mathbf{G})$, onde $\psi(0) = 0$. E assim, a separação dos termos lineares em $\psi(\mathbf{G})$ dos termos não lineares de segunda ordem $I_n(\psi(\mathbf{G}))$ garante que as equações 31 e 32 possam ser reescritas como, para $\mathbf{G} \neq 0$

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{N-1} T_n(-\mathbf{G}, 0) [I_{n,E}(\mathbf{G}) - I_n(\psi(\mathbf{G})) - N_n(\mathbf{G})] \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} T_n(-\mathbf{G}, 0) [\alpha\psi^*(-\mathbf{G})T_n(0, -\mathbf{G}) + \alpha^*\psi(\mathbf{G})T_n(\mathbf{G}, 0)] \end{aligned} \quad (47)$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=0}^{N-1} T_n(0, \mathbf{G}) [I_{n,E}(\mathbf{G}) - I_n(\psi(\mathbf{G})) - N_n(\mathbf{G})] \\
& = \sum_{n=0}^{N-1} T_n(0, \mathbf{G}) [\alpha \psi^*(-\mathbf{G}) T_n(0, -\mathbf{G}) + \alpha^* \psi(\mathbf{G}) T_n(\mathbf{G}, 0)]
\end{aligned} \tag{48}$$

onde $N_n(\mathbf{G})$ é uma variável aleatória na qual determinados parâmetros estatísticos possam ser estimados. Para o componente ($\mathbf{G} = 0$) tem-se que

$$\sum_{n=0}^{N-1} T_n(0,0) [I_{n,E}(0) - |\alpha|^2 - I_n(\psi(0)) - N_n(0)] = 0 \tag{49}$$

isto é, a diferença da intensidade média ao longo da parábola deve ser nula, fornecendo o resultado para a função de onda reconstruída

$$\alpha^* \psi(\mathbf{G}) = \sum_{n=0}^{N-1} f_n(\mathbf{G}) [I_{n,E}(\mathbf{G}) - I_n(\psi(\mathbf{G}))] \tag{50}$$

onde f_n é uma função filtro responsável por selecionar a contribuição das imagens experimentais para a parábola $\zeta = +0.5\lambda g^2$, corrigindo a contribuição para a segunda parábola $\zeta = -0.5\lambda g^2$ e é dado por

$$f_n(\mathbf{G}) = \frac{Q(-\mathbf{G})T_n(0, \mathbf{G}) - P^*(\mathbf{G})T_n(-\mathbf{G}, 0)}{Q(\mathbf{G})Q(-\mathbf{G}) - |P(\mathbf{G})|^2} \tag{51}$$

$$P(\mathbf{G}) = \sum_{n=0}^{N-1} T_n(\mathbf{G}, 0)T_n(-\mathbf{G}, 0) \tag{52}$$

$$Q(\mathbf{G}) = \sum_{n=0}^{N-1} |T_n(\mathbf{G}, 0)|^2 \tag{53}$$

Portanto, a função de onda pode ser determinada, para a função a função filtro $f_n(\mathbf{G})$ a menos de uma constante α^* , representando a interferência com o feixe central do padrão de difração. Dessa forma, a função de onda é reconstruída com um fator de fase constante $e^{\pm i\pi f_n G^2 \Delta}$, e assim apenas as diferenças de fase são relevantes. Para o caso de uma amostra fina, o feixe central $|\alpha|^2$ é muito mais intenso do que a média da intensidade difratada $I_n(\psi(\mathbf{G}))$, de forma que $|\alpha|^2$ pode ser considerado como a intensidade média da imagem.

Das equações acima, tem-se que apenas duas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução são necessárias para realizar a reconstrução por série focal, porém para obter resultados mais acurados, um número de maior de imagens na série focal é necessário.

No caso geral, onde a contribuição não linear da interferência entre os feixes difratados são considerados, uma correção na equação 50 deve ser realizada, a fim de contabilizar os efeitos de interferência entre os feixes difratados pela amostra, sendo reescrita como

$$\alpha^* \psi^0(\mathbf{G}) = \alpha^* \psi(\mathbf{G}) + \sum_n f_n(\mathbf{G}) I_n(\psi(\mathbf{G})) \quad (54)$$

isto é, a função de onda obtida na reconstrução linear pode ser utilizada como a iteração inicial para outros modelos de reconstrução, para que efeitos não-lineares possam ser tratados de forma correta. A função de onda para o próximo passo pode ser obtida através da seguinte relação de recursão

$$\phi_{j+1}(\mathbf{G}) = \phi_j(\mathbf{G}) + \varphi \quad (55)$$

onde φ deve ser menor que ψ_j . Sua expressão é determinada com base na técnica de mínimos quadrados até a primeira ordem e é dado por

$$\varphi(\mathbf{G}) = \frac{c(\mathbf{G})\alpha^*(-\mathbf{G}) - c^*(-\mathbf{G})b(\mathbf{G})}{a(\mathbf{G})\alpha^*(-\mathbf{G}) - b(\mathbf{G})b^*(-\mathbf{G})} \quad (56)$$

com os coeficientes definidos como

$$a(\mathbf{G}) = \sum_n \int |\phi_j(\mathbf{G}') T_n(\mathbf{G}, \mathbf{G}')|^2 d\mathbf{G}' \quad (57)$$

$$b(\mathbf{G}) = \sum_n \int \phi_j(\mathbf{G}') \phi_j^*(-\mathbf{G}') T_n(\mathbf{G}', \mathbf{G}) T_n(-\mathbf{G}', -\mathbf{G}) d\mathbf{G}' \quad (58)$$

$$c(\mathbf{G}) = \sum_n \int \phi_j(\mathbf{G}') T_n(\mathbf{G}', \mathbf{G}) \delta I_n(\mathbf{G} - \mathbf{G}') d\mathbf{G}'. \quad (59)$$

A função de onda obtida ao final do primeiro passo recursivo é dado por

$$\alpha^* \psi_{j+1}(\mathbf{G}) = \alpha^* \psi_j(\mathbf{G}) + \sum_{n=0}^{N-1} f_n(\mathbf{G}) [I_{n,E}(\mathbf{G}) - I_n(\psi_j(\mathbf{G}))] \quad (60)$$

onde $I_n(\psi_j(\mathbf{G}))$ é a intensidade teórica estimada para a função de onda reconstruída para a j -ésima iteração e $I_n(\phi_j(\mathbf{G}))$ representa a contribuição não linear estimada. O objetivo da reconstrução por série focal pelo método da parábola consiste em minimizar o termo para a contribuição não linear. Portanto, esse modelo de reconstrução pode resultar em uma função de onda reconstruída incompleta, já que a função filtro $f_n(\mathbf{G})$ seleciona apenas informações na parábola. É por esse motivo que o método da parábola é utilizado em conjunto com o método *maximum-likelihood*, fornecendo as primeiras funções de onda reconstruída com a separação da parte linear e não linear para a reconstrução completamente não linear. A função de onda inicial para o processo de reconstrução por série focal do método *maximum-likelihood* pode ser baseado em uma função de onda plana unitária, porém a convergência é obtida mais rapidamente quando a função de onda inicial é obtida depois que a convergência do método da parábola é alcançada.

3.3 Método do filtro linear

O método do filtro linear é um modelo não iterativo de reconstrução que se baseia no processo de formação de imagem linear, para um tipo especial de amostra, que se comporta como um objeto de fase (para situações em que a amostra é muito fina), como discutido nas referências [7, 29, 36]. Para situações em que a iluminação é paralela e monocromática, tem-se

que a função de onda emitida pela amostra pode ser dividida em duas partes, feixe transmitido e feixe difratado, como na equação abaixo

$$\phi_o(\mathbf{r}) = 1 + \phi_{so}(\mathbf{r}) \quad (61)$$

onde $\phi_o(\mathbf{r})$ corresponde a função de onda emitida total pela amostra e $\phi_{so}(\mathbf{r})$ é a função de onda para o feixe espalhado no plano da amostra o . A intensidade da imagem formada no plano imagem i é dada por

$$I(\mathbf{r}) = |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = 1 + \phi_{si}(\mathbf{r}) + \phi_{si}^*(\mathbf{r}) + |\phi_{si}(\mathbf{r})|^2. \quad (62)$$

Se considerar que o feixe transmitido é muito mais intenso do que o feixe espalhado, o termo quadrático na equação 62 pode ser desprezado, e assim a transformada de Fourier para a intensidade será dada por

$$c(\mathbf{G}) = \phi_{si}(\mathbf{G}) + \phi_{si}^*(-\mathbf{G}). \quad (63)$$

Como a função de onda é modificada pela função transferência de contraste $\chi(\mathbf{G})$, tem-se que a função de onda no plano imagem i , será dada por

$$\phi_{si}(\mathbf{G}) = \phi_{so}(\mathbf{G})e^{-i\chi(\mathbf{G})} \quad (64)$$

e assim, a transformada de Fourier da intensidade da imagem, considerando o ruído da imagem $\eta(\mathbf{G})$, será dado por

$$c(\mathbf{G}) = \phi_{so}(\mathbf{G})e^{-i\chi(\mathbf{G})} + \phi_{so}^*(\mathbf{G})e^{-i\chi(\mathbf{G})} + \eta(\mathbf{G}). \quad (65)$$

O objetivo da reconstrução por série focal é determinar a função de onda emitida pela amostra $\phi_{so}(\mathbf{G})$, baseado na transformada de Fourier das imagens $c(\mathbf{G})$ e no conhecimento da função transferência de contraste da série de imagens de alta resolução obtidas via microscopia eletrônica de transmissão.

A função de onda emitida pela amostra $\phi_{so}(\mathbf{G})$ pode ser obtida através da utilização de filtros lineares, como o filtro de Wiener, que é aplicado à série focal na presença de ruído

fornecendo uma função de onda otimizada, dada pela média da superposição da transformada de Fourier da intensidade da imagem, isto é

$$\phi'_{so}(\mathbf{G}) = \sum_i r_i(\mathbf{G})c_i(\mathbf{G}) \quad (66)$$

onde cada filtro restaurador $r_i(\mathbf{G})$ depende da função transferência de contraste para cada imagem, da seguinte forma

$$r_i(\mathbf{G}) = \frac{\Omega(\mathbf{G})e^{i\chi_i(\mathbf{G})} - C^*(\mathbf{G})e^{-i\chi_i(-\mathbf{G})}}{\Omega(-\mathbf{G})\Omega(\mathbf{G}) - |C(\mathbf{G})|^2 + v(\mathbf{G})} \quad (67)$$

$$\Omega(\mathbf{G}) = \sum_i |e^{-i\chi_i(\mathbf{G})}|^2 \quad (68)$$

$$C(\mathbf{G}) = \sum_i e^{i\chi_i(\mathbf{G})}e^{i\chi_i(-\mathbf{G})}. \quad (69)$$

Como resultado da equação 66, cada imagem da série focal terá o componente da função transferência de contraste subtraído e uma média entre as imagens corrigidas será realizada. Para componentes que não são transferidos em nenhuma imagem, como ruído $v(\mathbf{G})$, o filtro de Wiener será nulo.

Esse modelo de reconstrução só é possível quando todos os parâmetros para cada imagem da série focal são conhecidos e quando a função transferência de contraste possa ser calculada com exatidão. É importante que todas as imagens estejam alinhadas em relação a uma origem comum para que seja obtido uma boa estimativa para função de onda emitida pela amostra. O passo final desse método para reconstrução da função de onda consiste em realizar a transformada de Fourier inversa para determinar a intensidade da imagem.

CAPÍTULO 4: PROCEDIMENTOS E RESULTADOS

O estudo da reconstrução por série focal foi realizado utilizando amostras de silício e de telureto de bismuto. O silício por ser um material bem conhecido e estudado na literatura [37] foi utilizado na calibração das câmeras CCD e como amostra de controle, para avaliar a qualidade dos resultados obtidos com a reconstrução por série focal. Enquanto o objetivo da utilização de amostras de telureto de bismuto é de averiguar a posição atômica dos átomos de telúrio e de bismuto ao longo de uma determinada orientação, que permite visualizar as quádruplas camadas. Desta forma espera-se, futuramente, verificar a intercalação de átomos de estanho entre as quádruplas camadas nas amostras de Bi_2Te_3 ou em outra posição da rede cristalina.

Nesse capítulo serão discutidos os procedimentos experimentais e computacionais realizados para a obtenção da função de onda reconstruída das amostras de silício e telureto de bismuto a partir de imagens de alta resolução obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão. As amostras de telureto de bismuto foram preparadas por diferentes técnicas, de forma a obter uma boa amostra que permita a realização da aquisição de imagens de alta resolução. Fatores muito importante que influenciaram a qualidade e resolução das imagens obtidas, comprometendo a qualidade da reconstrução por série focal foram o alinhamento do microscópio eletrônico de transmissão e a presença de material amorfo na amostra.

4.1 Materiais utilizados

O silício sólido, em pressão ambiente, possui estrutura cristalina cúbica de face centrada com dois átomos de silício por célula unitária e parâmetro de rede $a = 0.357 \text{ nm}$, como pode ser observado na Figura 4.1, obtida pelo software JEMS [38,39], com o CIF [40], para as direções [001], [111] e [011]. As ligações químicas entre os átomos são do tipo covalente e os elétrons de valência ocupam o orbital sp^3 . A densidade do silício apresenta comportamento análogo da água, onde a densidade para o estado líquido é maior do que para o estado sólido.

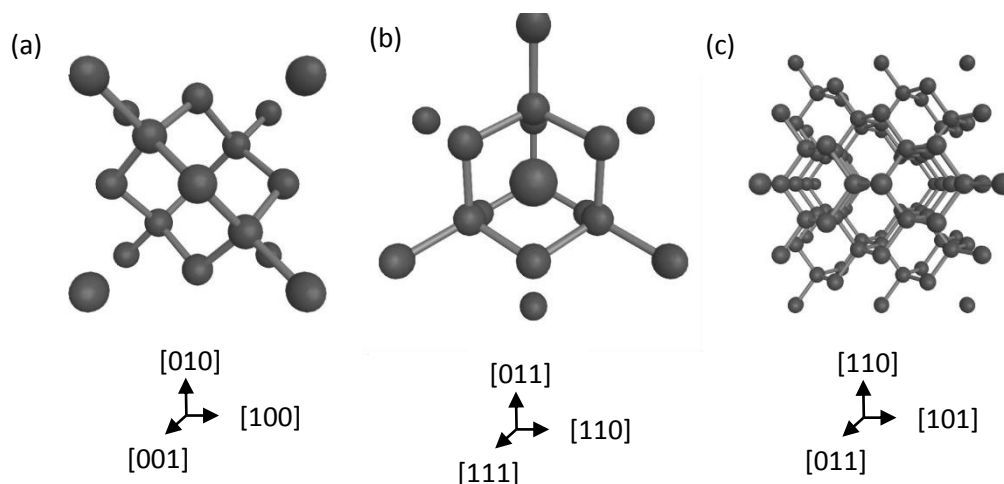


Figura 4.1 – Estrutura cristalina do silício para as direções (a) [0,0,1], (b) [1,1,1] e (c) [0,1,1] simulado no software JEMS.

O silício é um material bom condutor de calor, em que condutividade térmica atinge um valor máximo para a temperatura de 22 K [37] e semiconductor, caracterizado pelo efeito de Piezoresistividade (a resistência elétrica varia de acordo com a aplicação de tensão mecânica), sendo muito utilizado na indústria de microeletrônica.

O telureto de bismuto possui estrutura cristalina com célula unitária romboédrica (espaço de grupo $R\bar{3}m$) e parâmetros de rede $a = 0.438$ nm e $c = 3.045$ nm, [41-43]. Quando alinhado ao longo do eixo de zona $[2\bar{1}\bar{1}0]$, é possível visualizar a estrutura de quintuplas camadas de átomos de telúrio e bismuto presentes na estrutura cristalina, como pode ser observado na Figura 4.2, simulada no software JEMS, com o CIF 9012064 [41]. Cada quintupla camada é formada pela seguinte combinação de átomos $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi-Te}^{(2)}\text{-Bi-Te}^{(1)}$, onde os subscritos (1) e (2) diferenciam diferentes estados químicos do telúrio. Os átomos de $\text{Te}^{(1)}$ se ligam fortemente a três átomos de $\text{Te}^{(1)}$ da mesma camada quintupla e a três átomos de Bi através de ligações covalentes e parcialmente iônicas, enquanto os átomos $\text{Te}^{(2)}$ se ligam ao Bi através de interações covalentes mais fracas. As ligações entre duas camadas quintuplas são realizadas através de interações de van der Waals entre os átomos de $\text{Te}^{(1)}$, permitindo que o telureto de bismuto possa ser esfoliado ao longo da direção c [0001], como o grafeno [44, 45]. O telureto de bismuto apresenta baixa condutividade térmica e é um material termoelétrico, capaz de gerar um potencial elétrico através da variação de temperatura (efeito Seebeck) e vice-versa (efeito Peltier), apresentando um dos maiores valores para a figura de mérito ZT, eficiência na produção de energia de aproximadamente 1,4 à temperatura ambiente, dado por

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K} \quad (70)$$

onde S é o coeficiente de Seebeck, σ é a condutividade elétrica, T é a temperatura e K é a condutividade térmica. Como consequência dessa propriedade, o telureto de bismuto é muito utilizado como refrigerador e gerador termoelétrico, quando a temperatura da fonte quente é moderada, como discutido nas referências [46-49].

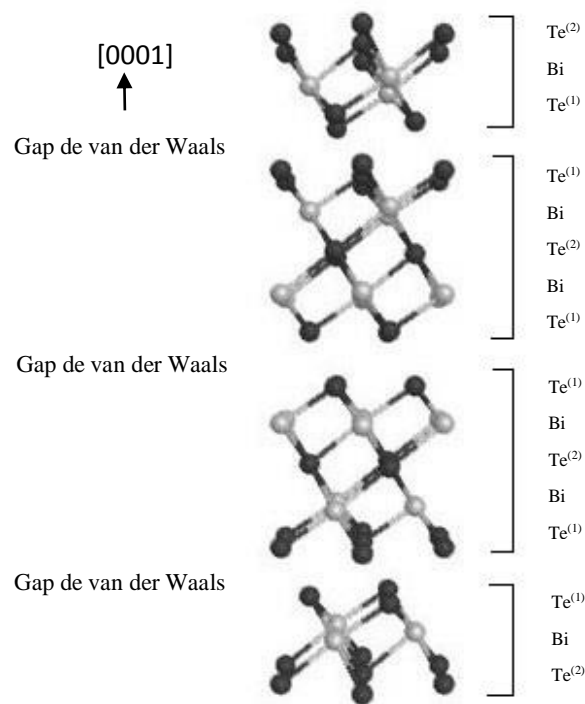


Figura 4.2 – Estrutura cristalina do telureto de bismuto, ao longo da direção $[2\bar{1}\bar{1}0]$ simulado no software JEMS.

Estudos recentes demonstram que o semiconductor telureto de bismuto apresenta características interessantes a respeito da condutividade elétrica [50-53]. O telureto de bismuto é um isolante topológico, uma nova classe de materiais que conduz eletricidade muito bem em sua superfície, porém são isolantes no volume do material. Esse efeito ocorre devido à simetria de reversão temporal e à interação spin-orbita. Além disso, como telureto de bismuto apresenta apenas um cone de Dirac em sua estrutura de banda, ele representa um modelo de isolante topológico simplificado, permitindo novos estudos sobre essa classe de materiais.

Estudos sobre a dopagem do telureto de bismuto com estanho [54] revelam que estados de impureza são formados na banda de valência do Bi_2Te_3 e aumentam a homogeneidade da distribuição de componentes elétricos ativos. A reconstrução por série focal será utilizada, em estudos futuros, na verificação da dopagem com estanho, isto é, analisando se os átomos de estanho foram intercalados entre as quintuplas camadas do Bi_2Te_3 como esperado ou em alguma outra posição da estrutura cristalina.

4.2 Preparação de amostras

Na preparação das amostras para as medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas as técnicas de polimento Tripod e ultramicrotomia. A qualidade das amostras foi acompanhada e analisada através de microscopia óptica: microscópio óptico Olympus BX50 do CIME –EPFL e microscópio óptico Leica DM 4500P_LED do CM-UFGM.

4.2.1 Silício

A amostra de silício utilizada durante esse estudo foi preparada através da técnica de polimento Tripod a partir da clivagem de um waffer (100) e posterior ajuste de tamanho com uma serra de fio. Essa técnica permite a obtenção de amostras com superfícies de excelente qualidade para trabalhos em resolução atômica quando comparada com as técnicas convencionais [55]. As amostras obtidas pelo polimento Tripod apresentam formato de cunha, de forma que a espessura na extremidade a ser observada, seja muito pequena quando comparado com a base da amostra. Como consequência, a utilização dessas amostras permite a realização de alinhamentos precisos da amostra ao longo de um eixo de zona através das linhas de Kikuchi e padrões de CBED, e garante a obtenção de imagens de altíssima resolução na região mais fina da amostra.

O método de polimento Tripod consiste no polimento de um pedaço da amostra previamente cortada em serra de fio e montada em uma base com três parafusos micrométricos, o Tripod, como pode ser visualizado na Figura 4.3 (a,b). Utilizando lixas de diamante de variados tamanhos de grãos (30, 15, 6, 3, 1 e 0.5 μm) e sílica coloidal de 0,05 μm o polimento é realizado em uma politriz de alto torque como ilustrado na Figura 4.3 (c). Para obter amostras em formato de cunha é necessário que uma das faces seja polida paralela à lixa, enquanto que a face oposta será polida com uma inclinação de 6° em relação à primeira face da amostra. Ao término do polimento a amostra é retirada da base e colada sobre uma grade com orifício oval de cobre (*slot grid*), como pode ser visualizado na Figura 4.4. Devido a forma como o silício

foi montado sobre grade, vibrações mecânicas da amostra devido à transferência de momentum geradas pela interação feixe de elétrons – amostra, podem ocorrer e comprometer a qualidade das imagens de alta resolução. O polimento por Tripod é uma técnica, que além de produzir amostras com espessuras muito pequenas numa região grande, da ordem de milímetros, não induz a implantação de íons e nem a geração de uma camada de material amorfo sobre a superfície e eventuais modificações da composição química da amostra, como ocorre quando se utiliza a técnica de ion milling ou FIB convencional (*focussed ion beam*).

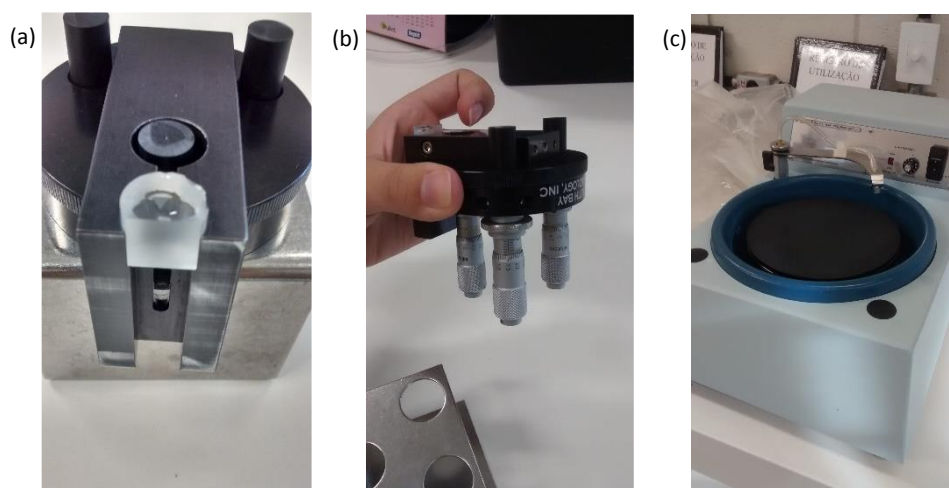


Figura 4.3 – Montagem da amostra no Tripod (a) base com os três micrometros (b). Politriz de alto torque (c).

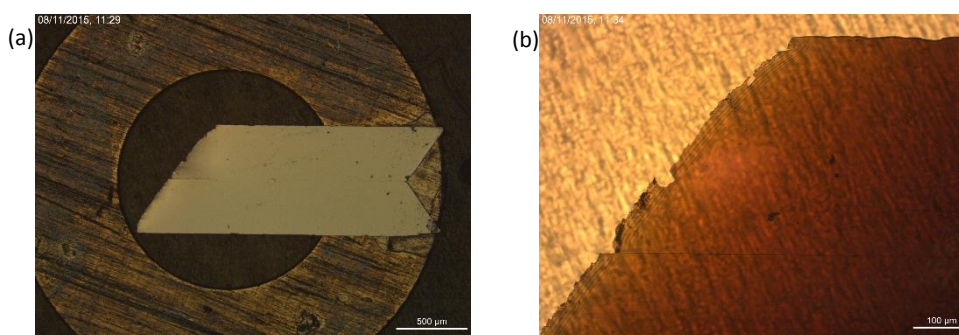


Figura 4.4 – Imagem de microscopia ótica de luz refletida, com magnificação de 50x, em (a) e imagem de microscopia ótica de luz transmitida, com magnificação de 200x, em (b) da amostra de silício preparada utilizando a técnica de polimento Tripod, obtida no microscópio óptico Leica DM4500_P_LED do CM-UFGM.

A amostra utilizada nas medidas de microscopia eletrônica de alta resolução foi preparada no Interdisciplinary Centre for Electron Microscopy (CIME) da École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) em 2012, pela profa. Karla Balzuweit sob supervisão da técnica em preparação de amostras de microscopia eletrônica de transmissão sra. Danièle Laub.

4.2.2 Telureto de Bismuto

Cristais de telureto de bismuto foram crescidos pela técnica de Bridgman direcional pela aluna Nayara Gomes Teixeira em 1997 em sua dissertação de mestrado, orientada pelo prof. Luiz Orlando Ladeira [56]. Telúrio e bismuto em proporção estequiométrica foram colocados dentro de uma ampola de quartzo, posteriormente selada a vácuo e depois aquecida em um forno à temperatura de 600 °C. O material foi resfriado lentamente em um gradiente de temperatura direcional até a temperatura ambiente e medidas de difração de raio-X foram realizados no cristal para verificar se a amostra formada era monocristalina.

As amostras de telureto de bismuto para análise de microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas utilizando as técnicas de polimento Tripod e ultramicrotomia. A amostra obtida pelo processo de polimento Tripod foi preparada no Centro de Microscopia da UFMG (CM-UFMG) pela profa. Karla Balzuweit sem o controle adequado de espessura; a infra-estrutura para polimento Tripod ainda está em implantação. Estas amostras não apresentaram bons resultados, pois a amostra é muito macia (dureza 3 na escala Moh), frágil e quebradiça, demandando um cuidado muito maior na preparação que a amostra de silício, e como não foi possível realizar o controle de espessura, a amostra final apresentou uma grande variação não uniforme na espessura e sob o feixe de elétrons a região fina se curvou completamente.

Algumas amostras foram preparadas utilizando a técnica de ultramicrotomia, capaz de produzir amostras hiperfinas (10-30nm). O procedimento foi realizado em um ultramicrotomo, equipado com uma faca de diamante com inclinação 35° e com barqueta de água, e consiste em obter fatias bem finas da amostra através do corte perpendicular à amostra usando uma faca de diamante. Essa técnica de preparação de amostras é muito eficiente, uma vez que é capaz de produzir vários cortes que poderão ser analisados em apenas uma sessão de uso. Entretanto, danos mecânicos como discordâncias, rasgos e buracos na amostra são artefatos comumente observados em ultramicrotomia [55]. A Figura 4.5 mostra a montagem da amostra de telureto de bismuto no equipamento.

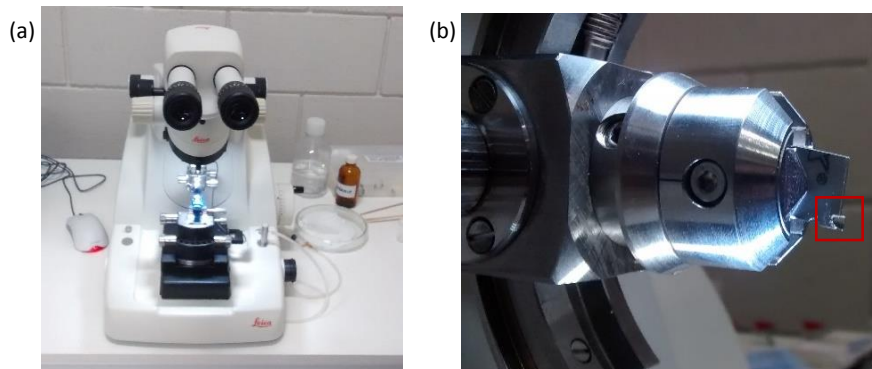


Figura 4.5 – (a) Ultramicrotomo em que se realizou os cortes do telureto de bismuto. (b) Montagem do telureto de bismuto no equipamento. O quadrado vermelho mostra a posição do pedaço de telureto de bismuto a ser cortado.

A amostra utilizada no presente trabalho foi preparada pelo Sr. Helmut Gnaeggi e o técnico Erico Tadeu Fraga Freitas no CM-UFGM em 2010 durante o Workshop de Técnicas Avançadas de Preparação de Amostras de Microscopia Eletrônica de Transmissão, evento satélite ao Congresso Internacional de Microscopia – IMC17. Amostras posteriores foram preparadas pela técnica Roberta Assumpção do CM-UFGM.

A amostra preparada inicialmente apresentou a presença de material amorfo na superfície, que comprometeu os resultados de reconstrução por série focal como discutido na próxima sessão. Na tentativa de eliminar esta camada de amorfo, a amostra foi submetida ao Plasma Cleaner por 5 segundos gerando uma amorfização completa da amostra, inutilizando-a para quaisquer estudos futuros. As amostras cortadas posteriormente também não se mostraram adequadas para estudos de alta resolução por apresentar uma espessura não adequada como pode ser visto na Figura 4.6 e pelo fato da faca utilizada já apresentar danos gerando rasgos, variações na espessura e encurvamentos de sua superfície, como pode ser visto na Figura 4.7.

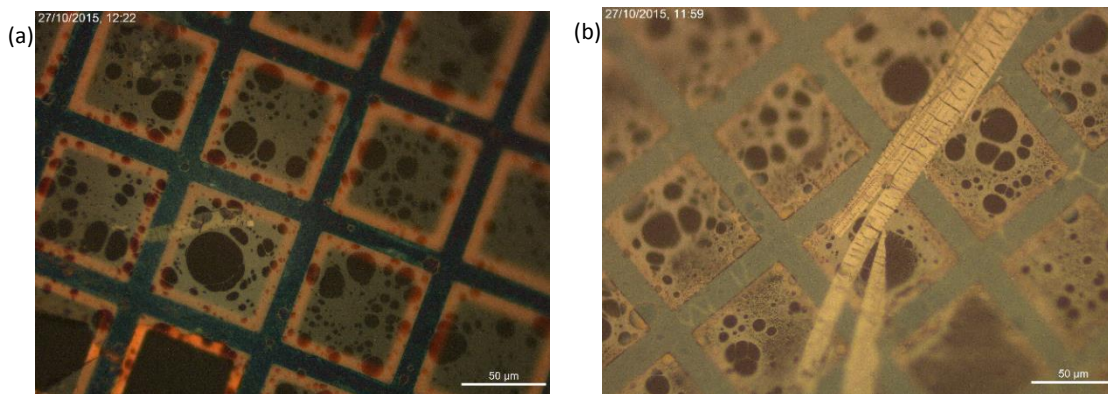


Figura 4.6 – Imagem de microscopia ótica com magnificação de 500x para (a) um corte fino e uniforme do telureto de bismuto e (b) um corte um pouco mais espesso apresentando marcas da faca de diamante.

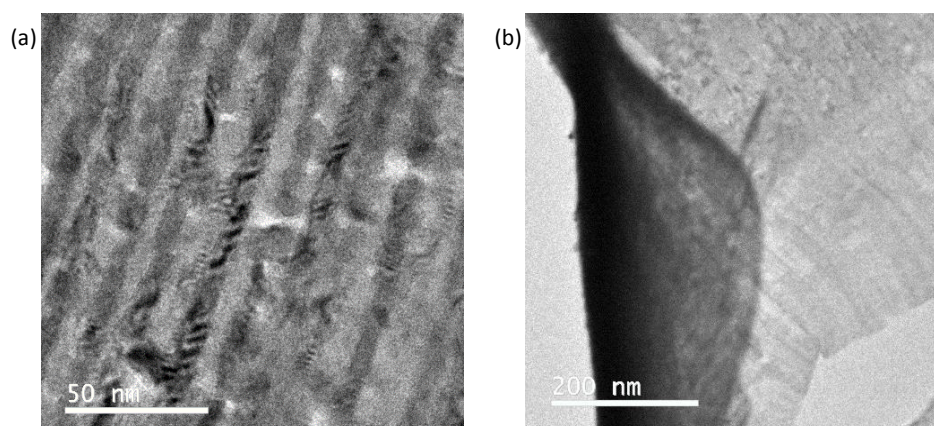


Figura 4.7 – (a) Segunda amostra de telureto de bismuto preparada pela técnica de ultramicrotomia apresentando rasgos e marcas da faca de diamante, em (b) encurvamento de sua extremidade devido ao aquecimento da região pelo feixe de elétrons.

Uma grande dificuldade em realizar a aquisição de imagens de alta resolução está relacionada com a espessura do corte da amostra de telureto de bismuto, que é um material macio e frágil, de difícil preparação. A outra dificuldade decorre da formação de material amorfo sobre a superfície da amostra, impossibilitando a visualização dos planos atômicos. Foi observado em algumas amostras preparadas pela técnica de ultramicrotomia o crescimento de material amorfo em tempo real quando exposto ao feixe de elétrons, cobrindo toda a superfície da amostra, impossibilitando a realização da aquisição de imagens de alta resolução. Uma possível causa para esse crescimento está relacionada provavelmente com a qualidade da água utilizada na barqueta da faca de diamante. Foi utilizada água destilada armazenada em container

de plástico transferido para uma pisceta de plástico; provavelmente a água continha resíduo de material orgânico. Como consequência, uma camada de material amorfo se formou na superfície da amostra em tempo relativamente pequeno (60s), como pode ser observado na Figura 4.8.

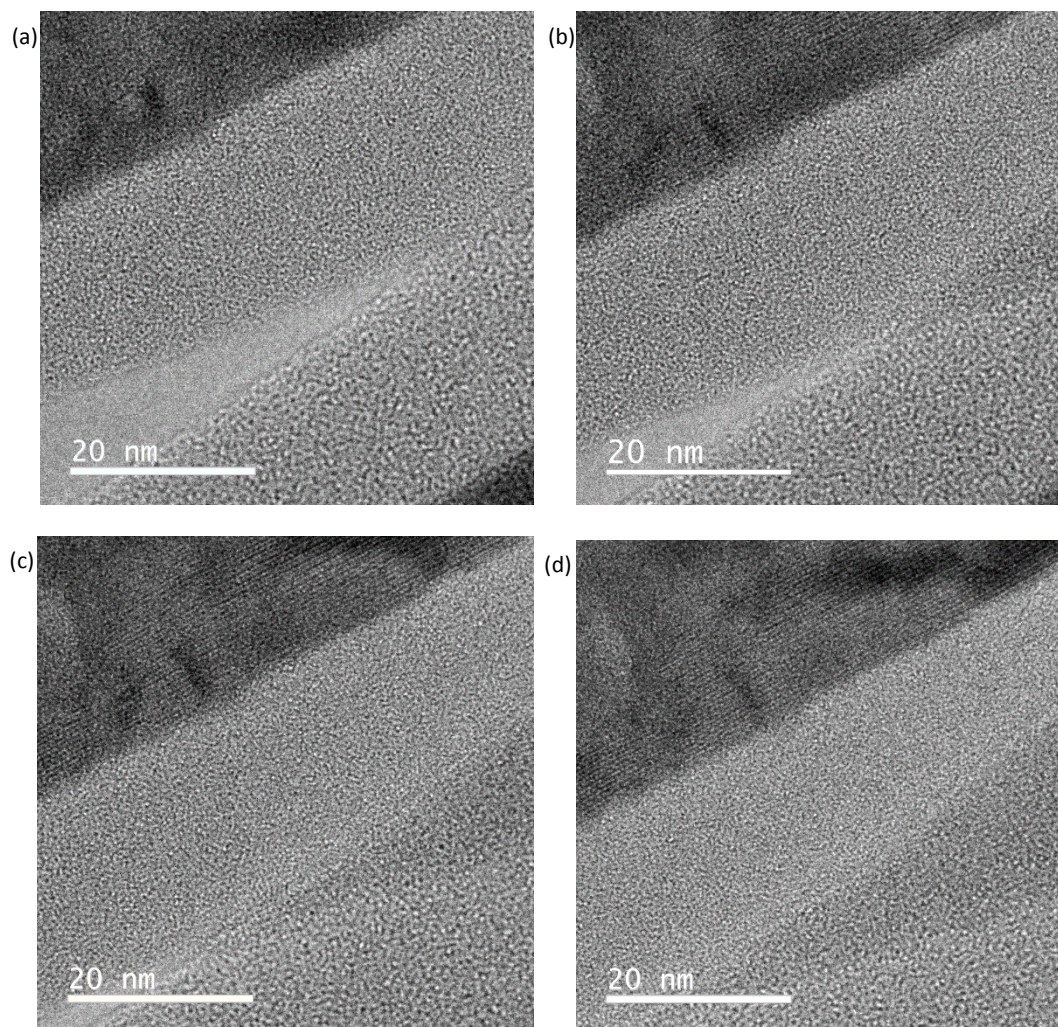


Figura 4.8 – Imagens de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de telureto de bismuto evidenciando o crescimento de material amorfo ao longo do tempo.

4.3 Alinhamento do microscópio eletrônico de transmissão e calibração das câmeras CCD

No presente trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 de 200kV, com filamento termiônico de LaB_6 da FEI equipado com uma câmera CCD ES500W Erlangshen modelo 782 para aquisição de padrões de difração, câmera Orius SC200, modelo 830 da Gatan, que foi utilizada na aquisição das séries focais e sistema GIF (Gatan

Image filter) modelo 963 quantum SE com câmera CCD do Centro de Microscopia da UFMG (CM-UFMG).

4.3.1 Alinhamento do Microscópio Eletrônico de Transmissão

Para obter imagens de microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução é necessário que todos os componentes do microscópio estejam alinhados ao longo do eixo óptico, para que artefatos não sejam produzidos na imagem, em decorrência da modificação da função transferência de contraste. Para realizar esse alinhamento, bobinas defletoras são utilizadas para que o feixe de elétrons esteja ao longo do eixo óptico, além de stigmadores, quadrupolos responsáveis por gerar um campo magnético para eliminar ou minimizar o astigmatismo presente nas lentes eletromagnéticas.

Para iniciar o procedimento de medidas em um microscópio eletrônica de transmissão é necessário executar uma pequena série de alinhamentos básicos: *gun tilt*, *gun shift*, *pivot-point*, *rotation center*, *coma-free* e correção de astigmatismos para as lentes eletromagnéticas. O *gun tilt* é responsável por corrigir eventuais inclinações do feixe no canhão de elétrons, com o objetivo de obter iluminação uniforme da fonte de elétrons. O *gun shift* garante que o feixe não será deslocado, com relação ao eixo óptico quando a corrente nas lentes condensadoras variarem. O alinhamento do *pivot-point* está relacionado com o alinhamento das bobinas defletoras realizarem a correção da trajetória do feixe para que ao inclinar o feixe não ocorra o deslocamento lateral do mesmo – *shift*. O alinhamento do *rotation center* é responsável por corrigir distorções da lente objetiva mantendo o feixe de elétrons alinhado ao longo do eixo óptico no interior da lente objetiva. O alinhamento *coma-free*, é um ajuste fino de distorções de focalização da lente objetiva, e é crítico quando o objetivo é obter imagens de alta resolução. A correção do astigmatismo das lentes objetivas garante que a imagem será formada com um mínimo de artefatos devido a não homogeneidade das lentes, que podem levar a uma modificação da função transferência de contraste. Para que todos esses alinhamentos sejam realizados de forma correta é importante que a abertura da lente condensadora esteja corretamente alinhada ao longo do eixo óptico do microscópio, e que a amostra esteja na altura eucêntrica da lente objetiva. A imagem formada apresenta condição de mínimo contraste, já que, de acordo com a condição de Abbe, se a amostra se encontra no foco da lente objetiva a sua imagem será formada em um plano Gaussiano a uma distância “infinita” da lente objetiva e o padrão de difração será formado no plano focal posterior da lente objetiva.

Alinhamentos mais precisos precisam ser realizados para que seja possível obter imagens com resolução atômica. São alinhamentos complexos e demorados e são divididos em seis conjuntos de alinhamentos no caso do microscópio Tecnai G2-20, como apresentado na referência [57]: *Gun*, *Beam HM_TEM*, *Image HM_TEM*, *Beam LM_TEM*, *Image LM_TEM* e *Stigmators*.

Os procedimentos realizados para alinhar *Gun* consistem em: alinhamento da inclinação do feixe de elétrons emitidos pela fonte com o objetivo de obter um feixe de elétrons paralelo ao eixo óptico, através da maximização da intensidade da imagem; alinhamento do *pivot point* da fonte de feixe de elétrons com o objetivo de diminuir o movimento do feixe durante o procedimento de inclinação da fonte de elétrons; e alinhamento do deslocamento do feixe emitido pela fonte, de forma que o feixe permaneça na mesma posição quando a condição da lente condensadora 1 (*spotsize*) for diferente.

Os procedimentos realizados para alinhar *Beam HM_TEM* consistem em, na condição da lente objetiva ajustada para produzir grandes magnificações (modos Mi, SA e Mh): alinhamento do *pivot point* da inclinação e do deslocamento do feixe, de forma que ao deslocar o feixe paralelamente ao eixo óptico, o foco da imagem não varie, assim como ao inclinar o feixe, esse permaneça centrado na mesma região da amostra; alinhamento do *rotation center*, para garantir que o feixe esteja ao longo do eixo óptico e assim minimizar os efeitos de aberração da lente e diminuir o movimento da imagem durante o processo de foco; alinhamento da amplitude do *coma-free* com o objetivo de ajustar o ângulo de inclinação utilizado durante o procedimento do *coma-free* regular; alinhamento do *pivot point* para o *coma-free* para garantir que o feixe esteja centrado na mesma posição da amostra durante a alternância entre as inclinações do feixe do alinhamento regular do *coma-free*; e alinhamento do *coma-free* com o objetivo de produzir imagens de alta resolução com boa precisão, de forma que imagens produzidas em diferentes condições de inclinação apresentem a mesma condição de foco. O alinhamento da lente objetiva é de extrema importância para a microscopia eletrônica de alta resolução, uma vez que quando desalinhada irá produzir mudanças de fase da função transferência de contraste para feixes difratados equivalentes, como por exemplo $[h,k,l]$ e $[-h,-k,-l]$, gerando assimetrias em imagens de alta resolução.

Os procedimentos realizados para alinhar *Image HM_TEM* consistem em, na condição da lente objetiva ajustada para produzir grandes magnificações (modos Mi, SA e Mh): alinhamento do *pivot point* para o deslocamento na imagem, de forma que o padrão de difração não seja deslocado quando um deslocamento na imagem é produzido; alinhamento do *pivot*

point para o deslocamento na difração do modo SA da lente objetiva, de forma que a imagem não seja deslocada quando um deslocamento for aplicado no padrão de difração; predefinição da lente objetiva no modo SA, de forma que a altura eucêntrica da lente coincida com o foco eucêntrico da amostra, focando a imagem para a maior magnificação do modo SA (400 kx); alinhamento do *pivot point* para o deslocamento na difração do modo Mh da lente objetiva, de forma que a imagem não seja deslocada quando um deslocamento for aplicado no padrão de difração; predefinição da lente objetiva do modo Mh a alinhamento no deslocamento da imagem através da definição de foco e centralização da imagem para todas as magnificações do modo Mh e para a maior magnificação do modo SA; alinhamento no deslocamento da imagem para todas as magnificações do modo SA da lente objetiva, de forma que o foco e a centralização da imagem não varie ao variar a magnificação; alinhamento do *pivot point* para o deslocamento na difração no modo Mi da lente objetiva, de forma que a imagem não seja deslocada quando um deslocamento for aplicado no padrão de difração; e predefinição da lente objetiva no modo Mi através do alinhamento no deslocamento da imagem através da definição de foco e centralização da imagem para todas as magnificações do modo Mi e para a menor magnificação do modo SA.

Os procedimentos realizados para alinhar *Beam LM_TEM* consistem em, na condição da lente objetiva ajustada para produzir pequenas magnificações: alinhamento do *pivot point* da inclinação e do deslocamento do feixe, de forma que ao deslocar o feixe paralelamente ao eixo óptico, o foco da imagem não varie, assim como ao inclinar o feixe, esse permaneça centrado na mesma região da amostra; e alinhamento do *rotation center*, para garantir que o feixe esteja ao longo do eixo óptico e assim minimizar os efeitos de aberração da lente e diminuir o movimento da imagem durante o processo de foco da imagem.

Os procedimentos realizados para alinhar *Image LM_TEM* consistem em, na condição da lente objetiva ajustada para produzir pequenas magnificações: alinhamento do *pivot point* para o deslocamento na imagem, de forma que o padrão de difração formado por feixes de pequeno ângulo não seja deslocado quando um deslocamento na imagem é produzido; alinhamento do *pivot point* para o deslocamento na difração no modo LM da lente objetiva, de forma que a imagem não seja deslocada quando um deslocamento for aplicado no padrão de difração; e alinhamento das imagens para todas as magnificações do modo LM, de forma que a imagem esteja centralizada na mesma região ao variar a magnificação.

Os procedimentos realizados para alinhar *Stigmators* consistem em: calibração do stigmador da lente condensadora, de forma que uma correção do astigmatismo da lente

condensadora não implique em um deslocamento do feixe; calibração do stigmador da lente objetiva para o modo imagem, de forma que uma correção do astigmatismo da lente objetiva não implique em um deslocamento da imagem; e calibração do stigmador da lente objetiva para o modo difração, de forma que uma correção do astigmatismo da lente objetiva não implique em um deslocamento no padrão de difração.

O não alinhamento do microscópio pode acarretar na perda de informações nas imagens de alta resolução, devido à variação das funções envelope que modificam a função transferência de contraste, como pode ser claramente observado na Figura 4.9, em que o limite de resolução da imagem obtido com o microscópio eletrônico de transmissão após realizar 5 alinhamentos completos é maior do que quando este encontra-se desalinhado (observado através da quantidade de pontos formando a transformada de Fourier), discutido na referência [58].

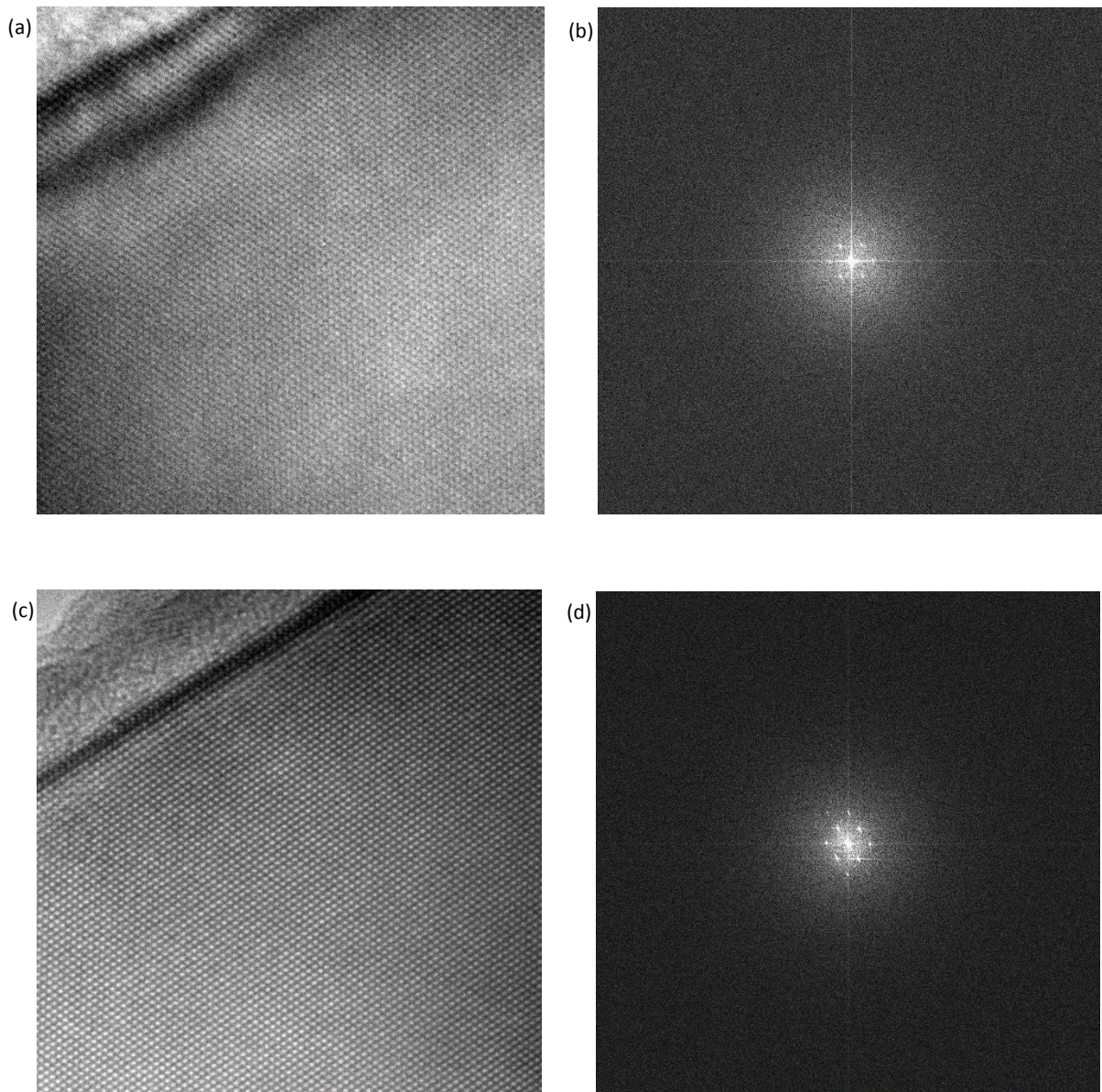


Figura 4.9 – (a) Imagem de alta resolução obtida quando alguns componentes do microscópio não estavam bem alinhados e sua transformada de Fourier em (b). (c) Imagem de alta resolução obtida quando microscópio estava bem alinhado e sua transformada de Fourier em (d).

4.3.2 Calibração das câmeras CCD

Amostras preparadas com silício cristalino, através da técnica de polimento Tripod, descrito na seção 4.2 foram utilizadas para calibrar as câmeras CCD ES500W Erlangshen e Orius SC200, já que é um material muito conhecido na literatura e possui sua estrutura cristalina bem determinada [37]. A amostra de silício utilizada foi orientada ao longo do eixo de zona [100], utilizando as linhas de Kikuchi e figuras de CBED geradas a partir de uma combinação

de espalhamento difuso (incoerente) seguindo de um espalhamento próximo à condição de Bragg. Antes de realizar as medidas de alta resolução da amostra de silício, foi necessário a realização da remoção de material amorfo presente em sua superfície contendo carbono no Plasma Cleaner modelo 1020 da marca Fischione do CM-UFGM, por 5 minutos, com o objetivo de aumentar a resolução atômica das imagens.

O processo de calibração das câmeras CCD ES500W Erlangshen e Orius SC200 consistiu na obtenção de imagens de alta resolução para diferentes magnificações. Em cada magnificação, conhecendo-se a distância interplanar das colunas de átomos, foi registrado no software a correspondência destas distâncias com os pixels da imagem. O mesmo processo foi repetido para a difração.

4.4 Série de imagens de alta resolução

4.4.1 Série de imagens de alta resolução de silício

O mesmo procedimento para aquisição de imagens descrito na seção de calibração foi utilizado para a aquisição de 27 séries de imagens da amostra de silício, orientado ao longo da direção [110], com o foco entre as imagens variando, de forma a determinar os melhores parâmetros da aquisição e alinhamento do microscópio para a realização da reconstrução por série focal. Algumas séries de imagens oferecem resultados bem semelhantes, e o melhor conjunto de imagens e seus resultados serão discutidos. As séries foram obtidas com tempo de aquisição de 0.3s e corrente de emissão da fonte termiônica de aproximadamente 4 μA . É muito importante que o foco de Scherzer (Tecnai G20 – 67.2 nm) esteja presente na série de imagens, com o objetivo de obter todas as imagens da série com a condição de subfocalização, e assim a função transferência de contraste do microscópio possa ser determinada a fim de eliminar os efeitos de aberração da imagem final gerada pela reconstrução por série focal. A Série 1_Si corresponde à série de imagens obtidas com o microscópio bem alinhado, com o valor do foco da lente da objetiva variando de 10 nm em cada imagem. Na Figura 4.10 é possível visualizar o padrão de difração obtido antes da aquisição das séries de imagens, juntamente com o padrão de difração simulado para a direção [110] pelo software JEMS para o silício. Na Figura 4.11 é possível visualizar a imagem obtida para o foco de Scherzer para a série, as imagens da série completa se encontram no Apêndice.

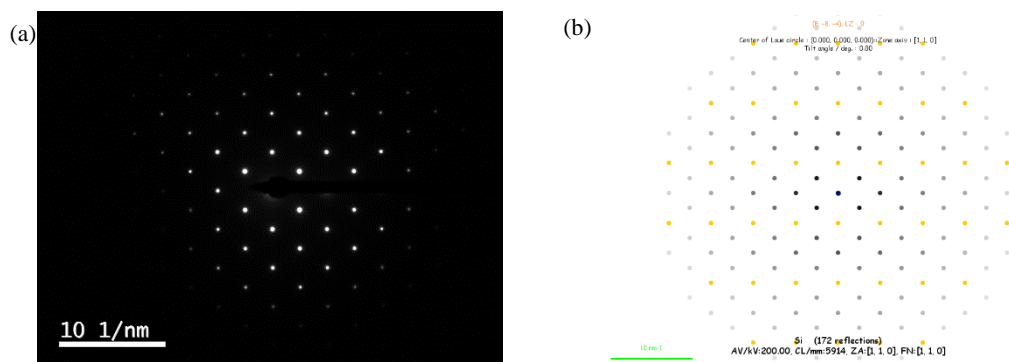


Figura 4.10– (a) Padrão de difração para da amostra de silício obtido na câmera ES500W Erlangshen; direção [110]. (b) Padrão de difração simulado no JEMS na mesma direção.

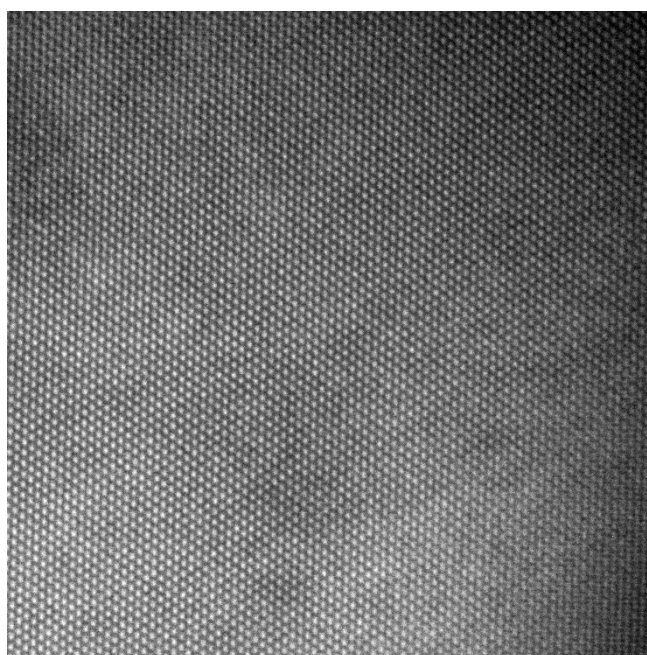


Figura 4.11 – Imagem de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de silício orientada ao longo da direção [110] no foco de Scherzer para a Série 1_Si.

4.4.2 Série de imagens de alta resolução do telureto de bismuto

Um total de 21 séries de imagens de alta resolução das amostras de telureto de bismuto, alinhadas ao longo do eixo de zona $[2\bar{1}\bar{1}0]$, foram obtidas a fim de realizar a reconstrução por série focal e determinar a posição das quintuplas camadas de telúrio e bismuto, porém apenas dois conjuntos com os melhores resultados da série focal serão discutidos ao longo do texto. Na Figura 4.12 é possível visualizar o padrão de difração obtido antes da aquisição das séries de imagens, juntamente com o padrão de difração simulado para a direção $[2\bar{1}\bar{1}0]$ pelo software

JEMS para o telureto de bismuto. As séries foram obtidas com tempo de aquisição de 0.2s e corrente de emissão da fonte termiônica de aproximadamente $7 \mu\text{A}$ e dois conjuntos de imagens de alta resolução, serão discutidas no presente trabalho, designados como Série 1_ Bi_2Te_3 , para magnificação de 490kx e com o valor do foco da lente da objetiva variando de 10 nm em cada imagem, e Série 2_ Bi_2Te_3 , para magnificação de 590kx e com o valor do foco da lente da objetiva variando de 5 nm em cada imagem. As séries onde podem ser visualizadas por completo no Apêndice e imagens correspondentes ao foco de Scherzer são mostradas nas Figuras 4.13 e 4.14.

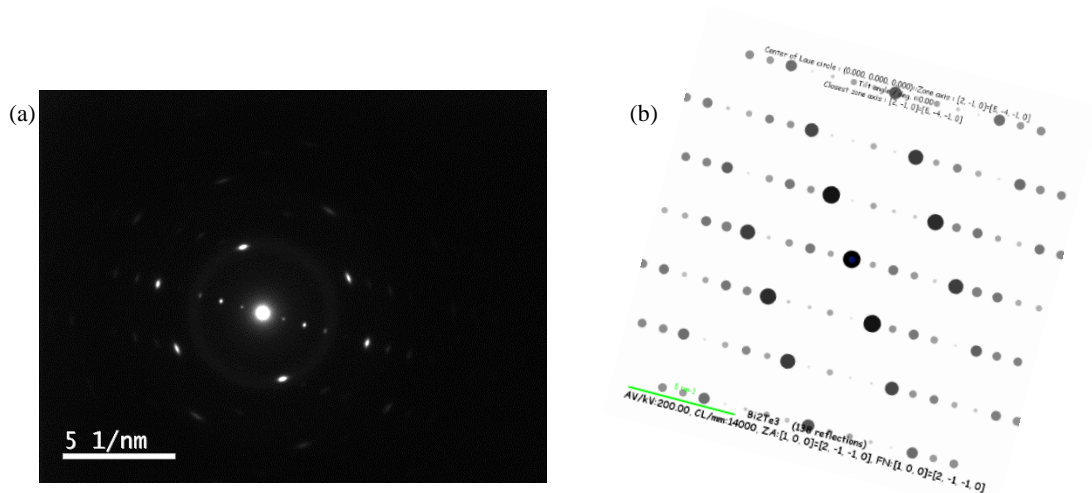


Figura 4.12 – (a) Padrão de difração para da amostra de telureto de bismuto (b) padrão de difração simulado pelo JEMS para a direção $[2\bar{1}\bar{1}0]$ do telureto de bismuto.

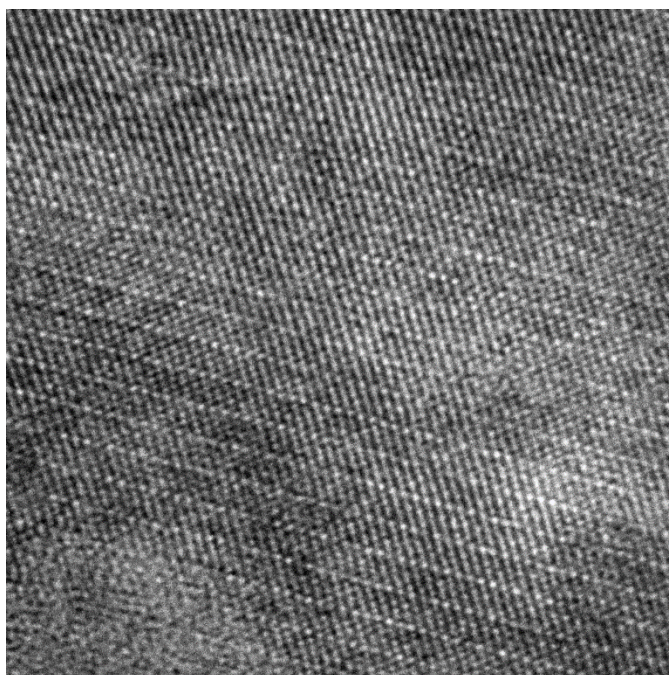


Figura 4.13 – Imagem de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de telureto de bismuto orientada ao longo da direção $[2\bar{1}\bar{1}0]$ no foco de Scherzer para a Série 1_ Bi_2Te_3 .

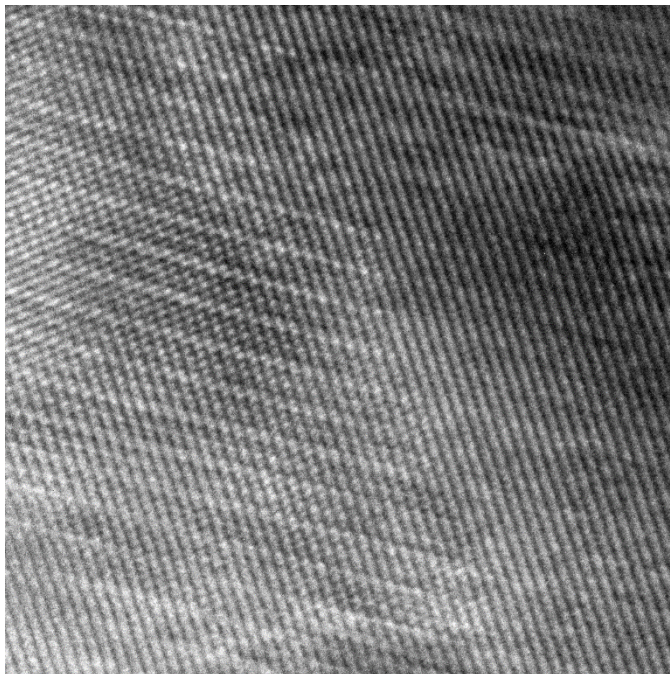


Figura 4.14 – Imagem de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de telureto de bismuto orientada ao longo da direção $[2\bar{1}\bar{1}0]$ no foco de Scherzer para a Série 2_ Bi_2Te_3 .

4.4.3 Filtros de imagens pré reconstrução por série focal

Como pode ser observado nas figuras de alta resolução (Figuras 4.11, 4.13 e 4.14) existe uma camada de material amorfo que dificulta a visualização dos planos atômicos e conseqüentemente, a realização da reconstrução por série focal. Como não é possível a remoção manual do material amorfo na superfície do telureto de bismuto, como por exemplo, utilizando o *plasma cleaner*, a solução encontrada foi a utilização de filtros nas imagens de alta resolução que permitem eliminar a informação não cristalina da imagem, aumentando sua resolução, como o Filtro de Wiener e o Filtro ABSF, “*Average Background Subtraction Filter*”, como descrito na referência [58].

Imagens de alta resolução obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão contém informações da estrutura cristalina da amostra, além de informações referente às camadas de material amorfo presentes na amostra. Nem sempre é possível separar essas informações. Contudo, é possível decompor a imagem no espaço recíproco (espaço das frequências) inclusive para a condição de coerência parcial, como descrito na referência [58], uma vez que o sinal relativo à informação cristalina se encontra em frequências específicas e bem localizadas, enquanto que o sinal relativo ao material amorfo é uniforme e delocalizado. As frequências do material amorfo e cristalino são identificáveis na transformada de Fourier, como mostrado na Figura 4.15(a), onde o disco central uniforme representa a informação da camada de amorfo da amostra e os pontos brilhantes representam a informação da estrutura cristalina da amostra. Dessa forma, a aplicação do conjunto de Filtros de Wiener e ABSF consiste em eliminar as frequências contínuas presentes na Transformada de Fourier, de forma que apenas os pontos brilhantes estejam presentes (Figura 4.15(b)), e assim ao aplicar a transformada de Fourier inversa, uma imagem de alta resolução será formada. Nesse estudo foram utilizados os Filtros de Wiener e ABSF escrito por D.R.G. Mitchell em 2014 [60] para o software Digital Micrograph, da Gatan Microscopy Suite [61]. Foram aplicados os Filtros de Wiener e ABSF em parte das imagens. Nas Figuras 4.16-4.18 encontra-se o resultado final após a aplicação dos filtros para as imagens no foco de Scherzer. Contudo, é possível observar que a utilização desses filtros resultou na formação de alguns artefatos nas imagens de alta resolução, como manchas claras e escuras que não estavam presentes nas imagens originais, talvez variações na espessura ou encurvamento das amostras em relação ao eixo de zona possam explicar estas manchas.

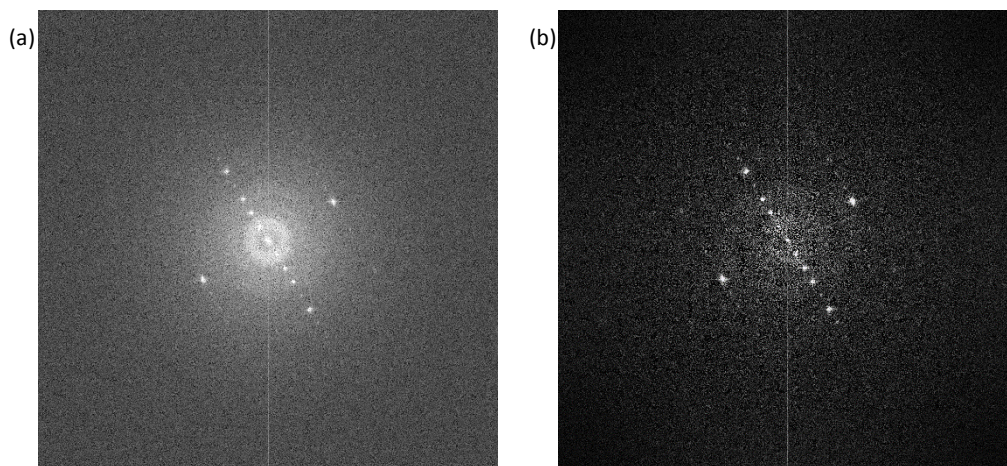


Figura 4.15 – (a) Transformada de Fourier de uma imagem de alta resolução da amostra de telureto de bismuto contendo a camada de amorfo (b) Transformada de Fourier da mesma imagem após a aplicação dos Filtros de Wiener e ABSF.

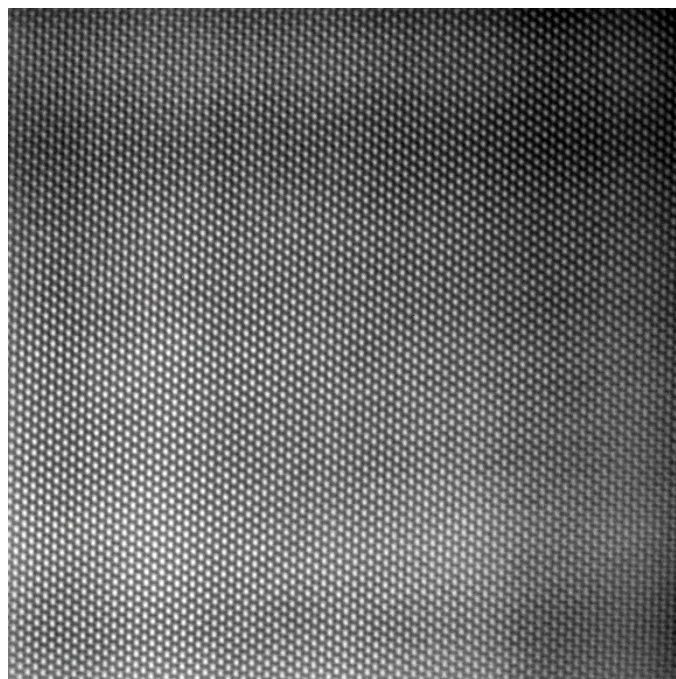


Figura 4.16 – Imagem de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de silício orientada ao longo da direção [110] no foco de Scherzer para a Série 1_Si após correção utilizando os filtros.

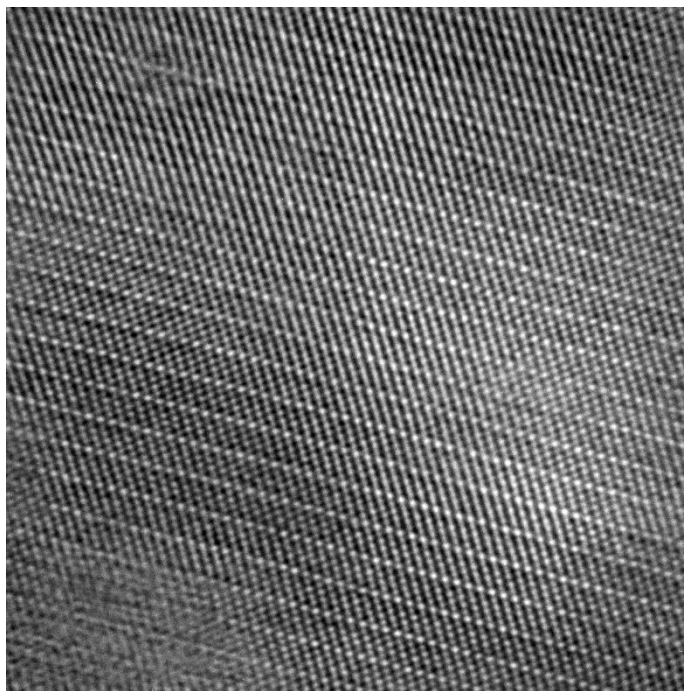


Figura 4.17 – Imagem de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de telureto de bismuto orientada ao longo da direção $[2\bar{1}\bar{1}0]$ no foco de Scherzer para a Série 1_ Bi_2Te_3 após correção utilizando os filtros.

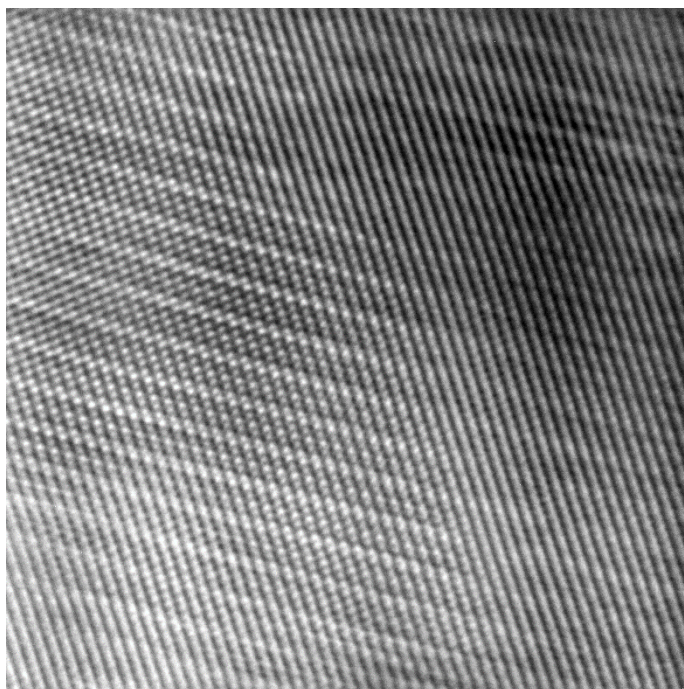


Figura 4.18 – Imagem de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de telureto de bismuto orientada ao longo da direção $[2\bar{1}\bar{1}0]$ no foco de Scherzer para a Série 2_ Bi_2Te_3 após correção utilizando os filtros.

4.5 Reconstrução da função de onda emitida pela amostra e simulações

Um notebook Dell modelo Inspiron 15R 5537 com processador i7 U4400 memória RAM 16GB foi utilizado na reconstrução por série focal.

As imagens foram obtidas na câmera CCD Orius SC 200 do microscópio eletrônico de transmissão G2-20 da FEI e pré tratadas com o software Digital Micrograph da Gatan [61].

O software utilizado para a realização da reconstrução por série focal foi o software livre REW de autoria de Fang Lin [62-64]. O modelo de reconstrução por série focal utilizado nesse software é baseado no *Maximum-likelihood*, com os métodos de reconstrução *self-consistent* e *steepest-descent*. O software possui interface simples e intuitiva, como pode ser observado na descrição mais detalhada a seguir, mas o manual de instruções não discute o detalhamento dos parâmetros.

O primeiro passo para realizar a reconstrução por série focal no software REW é o registro do formato da imagem, isto é, se a imagem é real ou complexa e seu tamanho em pixels, como pode ser observado na Figura 4.19. Foi observado, durante o estudo, que o software não conseguia realizar as operações quando as imagens inseridas apresentavam resolução maior do que 1024x1024.

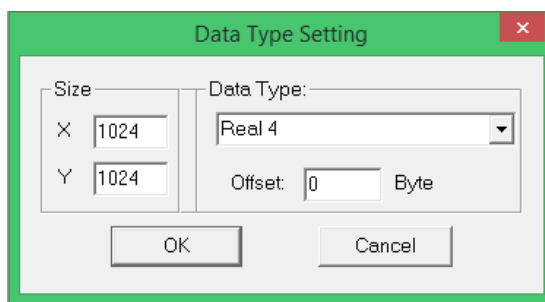


Figura 4.19 – Interface do software REW para o registro do tipo de imagem.

O segundo passo para a realização da reconstrução por série focal é o registro dos parâmetros do microscópio, que é realizado em dois passos: primeiro os parâmetros relativos ao modelo e especificações do microscópio, e os parâmetros relativos às aberrações residuais após a realização do alinhamento do microscópio, como pode ser observado na Figura 4.20.

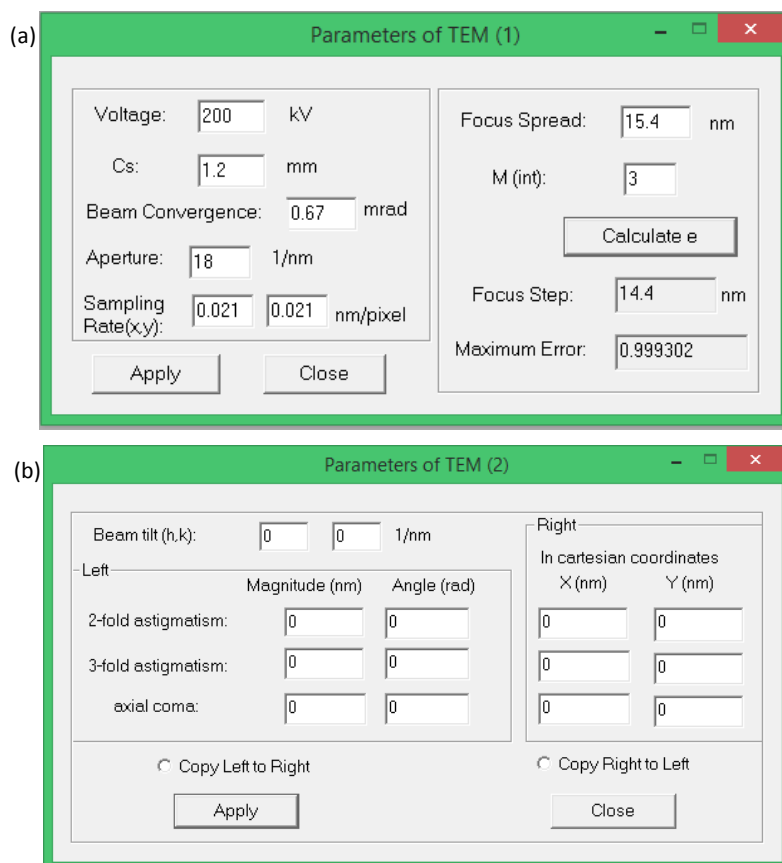


Figura 4.20 – Interface do software REW para o registro dos parâmetros relativos às especificações do microscópio em (a) e parâmetros das aberrações residuais do microscópio em (b).

Antes de realizar a reconstrução por série focal é necessário fornecer ao software as imagens que serão utilizadas durante o processo e a condição de foco da lente objetiva em que cada imagem foi obtida, como pode ser visualizado na Figura 4.21.

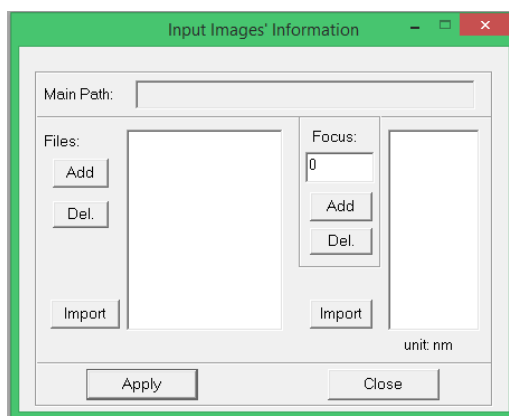


Figura 4.21 – Interface do software REW para o registro das imagens utilizadas na reconstrução assim como o foco da lente objetiva para cada imagem.

Para realizar a reconstrução por série focal no software REW é importante determinar qual tipo de função onda inicial será utilizada (onda plana, aproximação, método da parábola ou função de onda fornecida pelo usuário), qual o método de reconstrução (*steepest descent* ou *self consistent*), qual o parâmetro de feedback que será utilizado durante a reconstrução (valor fixo ou valor que será otimizado a cada passo da reconstrução) e qual o critério de convergência, isto é, quando a reconstrução por série focal será finalizada (número de iterações, erro absoluto entre as imagens simuladas e experimentais, dado pela função erro $E = \frac{\sum_{n=1}^N \int [I_n^{simulada}(x) - I_n^{entrada}(x)]^2 dx}{\sum_{n=1}^N \int [I_n^{entrada}(x)]^2 dx}$, ou erro relativo entre as imagens simuladas e experimentais), como pode ser observado na Figura 4.22.

Para poder visualizar a amplitude e a fase da função de onda obtida ao final da reconstrução por série focal, basta fornecer o diretório do arquivo .rew contendo a função de onda, como pode ser observado na Figura 4.23.

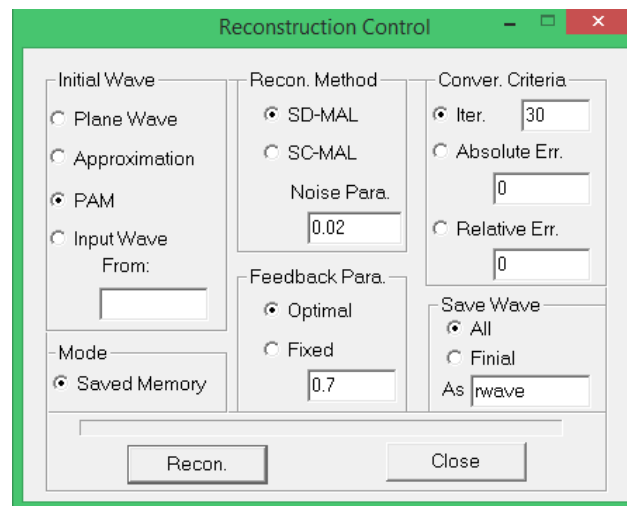


Figura 4.22 – Interface do software REW para a realização da reconstrução por série focal.

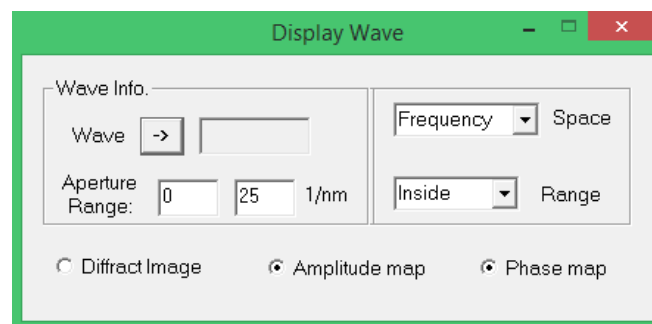


Figura 4.23 – Interface do software REW para visualizar a função de onda obtida pela a reconstrução por série focal.

Como a aquisição das imagens foi realizada utilizando a câmera CCD Orius SC200, com resolução de 2048x2048 pixels, foi necessário redimensionar essas imagens para tamanhos menores, no caso do presente estudo 1024x1024 pixels e 512x512 pixels. É importante também, que as imagens utilizadas na reconstrução por série focal estejam no formato data (.dat), que é o formato de imagens reconhecido pelo software REW. O procedimento de redimensionamento e conversão do arquivo (.dm3 para .dat) foi realizado no software Digital Micrograph, da Gatan Microscopy Suite.

Para a realização da reconstrução por série focal é importante conhecer todos os parâmetros do microscópio relacionados com a função transferência de contraste, como a abertura da lente objetiva, a aberração esférica C_3 , semiângulo de convergência α , o *defocus spread* Δ , os astigmatismos residuais de segunda e terceira ordem, a inclinação do feixe de elétrons e o coma residual. Para obter os parâmetros referentes às aberrações da lente objetiva seria necessário obter o “*Zemlin Tableau*” [1, 65], que corresponde a uma série de difratogramas adquiridos para diferentes condições de inclinação do feixe em uma amostra amorfa.

Contudo, realizar as medidas para determinar as aberrações residuais em um “*Zemlin Tableau*” não é uma tarefa fácil e está fortemente relacionado com as calibrações do microscópio para a inclinação do feixe. Por esse motivo, durante esse trabalho, alguns parâmetros necessários para a reconstrução por série focal foram simulados no software JEMS a partir de dados conhecidos na literatura. A aberração esférica foi determinada de acordo com o tipo de lente objetiva, que no caso possui valor de 1,2 mm para a lente SuperTwin. O semiângulo de convergência foi simulado no JEMS e aferido com a largura dos *spots* dos padrões de difração gerados pelo microscópio eletrônico de transmissão. O valor do *defocus spread* foi determinado inicialmente como uma aproximação da equação 2, em que a instabilidade da corrente da lente objetiva e a instabilidade da alta tensão foram desprezados pois os valores da aberração cromática e da dispersão da energia do feixe de elétrons são muito maiores que estes dois termos para um microscópio com um filamento termiônico. Para determinar a dispersão da energia, foi utilizado o filtro de energia do sistema GIF do microscópio. O valor da dispersão da energia corresponde à medida da largura a meia altura do gráfico de distribuição de energia do pico sem perda de energia, *ou zero loss peak*, como pode ser observado na Figura 4.24. A partir do gráfico, mediu-se que a dispersão de energia era de aproximadamente 1,5 eV, resultado próximo do valor simulado pelo software JEMS de 1,54 eV. Os valores para os astigmatismos residuais de segunda e terceira ordem e coma residual foram considerados nulos.

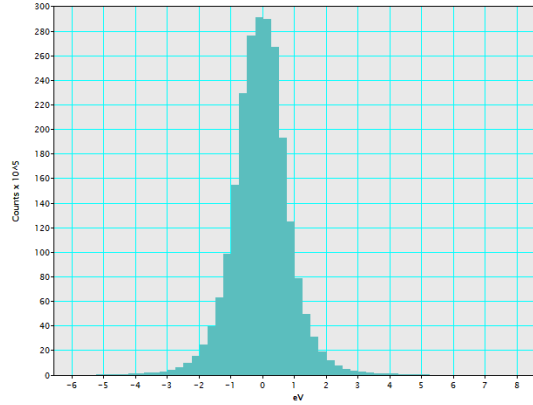


Figura 4.24 – Medida do *zero loss peak* no sistema GIF do microscópio.

Como função de onda inicial para o processo de reconstrução existem quatro opções disponíveis no REW: onda plana, que no espaço direto corresponde a um valor unitário; uma onda obtida através de uma aproximação dada por $\Phi(\mathbf{u}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{\mathcal{F}(\sqrt{I_n(\mathbf{x})})}{T_n(\mathbf{u})}$ onde \mathbf{u} é a frequência no espaço das frequências e \mathbf{x} é a frequência no espaço direto, \mathcal{F} é a transformada de Fourier, $I_n(\mathbf{x})$ representa a n-ésima imagem e $T_n(\mathbf{u})$ é o coeficiente de transmissão cruzado (*transmission-cross coefficient*); a função de onda obtida quando a convergência do método da parábola é alcançado; e a opção de fornecer a função de onda inicial. No presente trabalho foram utilizadas a onda plana e as obtidas pelo método de aproximação e pelo método da parábola.

Foi observado que o tempo computacional gasto para realizar a reconstrução por série focal depende do tamanho das imagens, as simulações para imagens com resolução de 1024x1024 gastaram o dobro do tempo do que as simulações com imagens de 512x512 pixels, porém, quanto maior a resolução das imagens, melhor qualidade da reconstrução por série focal. Outros fatores relacionados com o tempo computacional gasto são: o tipo de processador e a memória RAM do computador, o tipo de função de onda inicial utilizado, a onda plana e a onda obtida por aproximações apresentam tempo computacional menor do que para o método da parábola; o método de reconstrução, o *self consistent* utiliza o triplo do tempo do que o *steepest descent* para uma iteração; e o parâmetro de feedback, onde foi observado que ao escolher um valor fixo (como por exemplo 0.7, como sugerido no manual [59]) as iterações utilizaram um tempo computacional menor em relação ao caso em que o parâmetro de *feedback* era otimizado para cada iteração. Contudo, foi observado que a reconstrução por série focal alcançava a convergência (erro entre imagens simuladas e experimentais menores do que 0.001%) com menos iterações quando o parâmetro de *feedback* era otimizado para cada

iteração, e por esse motivo, as reconstruções apresentadas ao longo desse trabalho foram realizadas com o parâmetro de *feedback* otimizado e apenas 30 iterações, em média, eram necessárias para obter a convergência.

4.5.1 Reconstrução por série focal do silício

A reconstrução da função de onda da amostra de silício da Série 1_Si, com o valor do foco da lente da objetiva variando de 10 nm entre cada imagem, foi realizada com diferentes modelos de reconstrução (*self-consistent* e *steepest decent*), com o objetivo de avaliar os melhores parâmetros de reconstrução com o intuito de otimizar o tempo de reconstrução e minimizar o erro entre as imagens. Com o objetivo de determinar a qualidade dos resultados para a fase e amplitude obtidos para a reconstrução da função de onda emitida pela amostra, simulações baseadas na teoria de *multislice* foram realizadas através do software JEMS. O resultado da simulação obtido com os parâmetros do microscópio Tecnai G20 200kV SuperTwin equipado com fonte termiônica pode ser visualizada na Figura 4.25(a). A imagem de alta resolução da projeção do potencial, que ocorre quando a amostra é muito fina e apenas contribuições lineares são responsáveis por formar a imagem, encontra-se na Figura 4.25(b), permitindo a localização das posições atômicas em imagens de alta resolução.

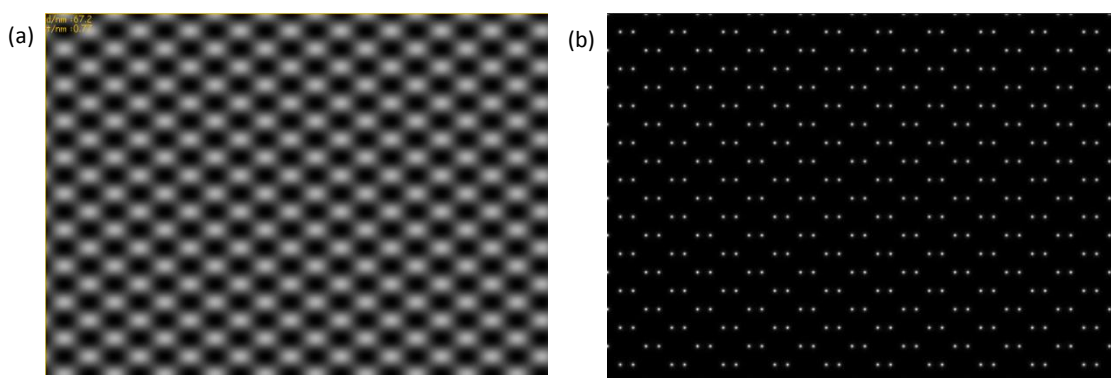


Figura 4.25 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução simulada pelo software JEMS, para o silício orientado ao longo do eixo [110] em (a). Projeção do potencial da amostra de silício no plano imagem para a condição de uma amostra puramente de fase em (b).

Na Tabela 4.1 encontram-se os parâmetros utilizados para a reconstrução por série focal do silício. Nas Figuras 34 a 41 pode-se aferir visualmente o resultado da variação dos

parâmetros mostrados na tabela 4.1, juntamente com a transformada de Fourier da fase da onda reconstruída.

Parâmetros	Figura 4.26	Figura 4.27	Figura 4.28	Figura 4.29	Figura 4.30	Figura 4.31
Onda Inicial	Aproximação	Onda plana	Método da parábola	Método da parábola	Método da parábola	Aproximação
Método de reconstrução	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>
Filtros de Wiener e ABSF	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
Aberração esférica	1.2 mm	1.2 mm	1.2 mm	2.0 mm	1.2 mm	1.2 mm
Semiângulo de convergência	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad
Raio da abertura	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹
Taxa de amostragem	0.023 x 0.023 nm/pixel	0.023 x 0.023 nm/pixel	0.023 x 0.023 nm/pixel	0.023 x 0.023 nm/pixel	0.035 x 0.035 nm/pixel	0.023 x 0.023 nm/pixel
<i>Defocus spread</i>	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm
Incremento do foco	10 nm	10 nm	10 nm	10 nm	10 nm	10 nm
Parâmetro de Feedback	Otimizado por interação	Otimizado por interação	Otimizado por interação	Otimizado por interação	Otimizado por interação	Otimizado por interação
Número de iterações	20 iterações	25 iterações	25 iterações	35 iterações	25 iterações	25 iterações

Tabela 4.1 – Parâmetros para a reconstrução por série focal do silício.

Parâmetros	Figura 4.32	Figura 4.33	Figura 4.34	Figura 4.35	Figura 4.36
Onda Inicial	Aproximação	Onda plana	Onda plana	Método da parábola	Método da parábola
Método de reconstrução	<i>Self consistent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Self consistent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Self consistent</i>
Filtros de Wiener e ABSF	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Aberração esférica	1.2 mm	1.2 mm	1.2 mm	1.2 mm	1.2 mm
Semiângulo de convergência	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad
Raio da abertura	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹
Taxa de amostragem	0.023 x 0.023 nm/pixel	0.023 x 0.023 nm/pixel	0.023 x 0.023 nm/pixel	0.023 x 0.023 nm/pixel	0.023 x 0.023 nm/pixel
<i>Defocus spread</i>	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm
Incremento do foco	10 nm	10 nm	10 nm	10 nm	10 nm
Parâmetro de Feedback	Otimizado por interação	Otimizado por interação	Otimizado por interação	Otimizado por interação	Otimizado por interação
Número de iterações	15 iterações	20 iterações	20 iterações	40 iterações	15 iterações

Tabela 4.1 – Parâmetros para a reconstrução por série focal do silício (*cont.*).

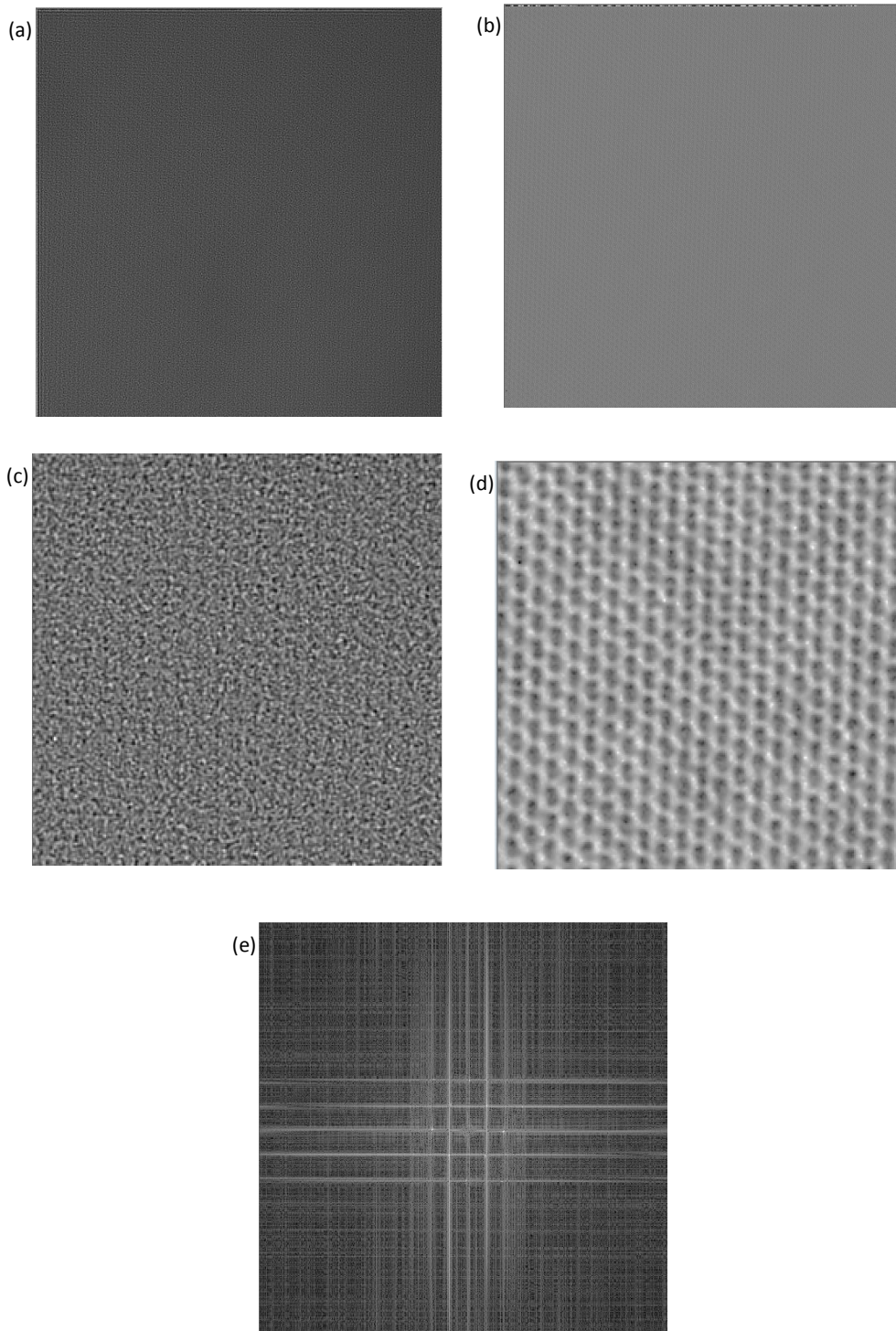


Figura 4.26 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Si sem aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método de aproximação.

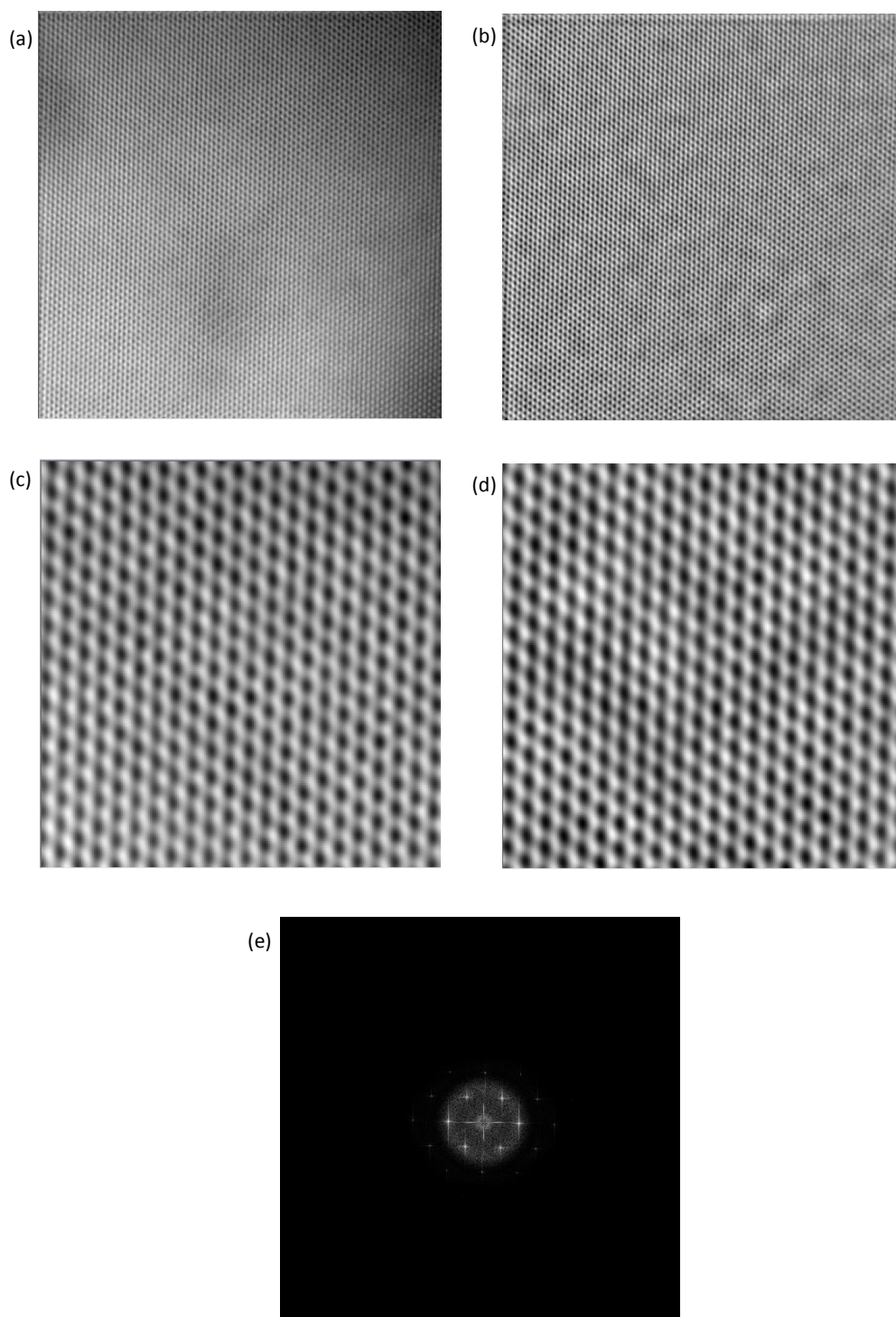


Figura 4.27 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Si sem aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial plana.

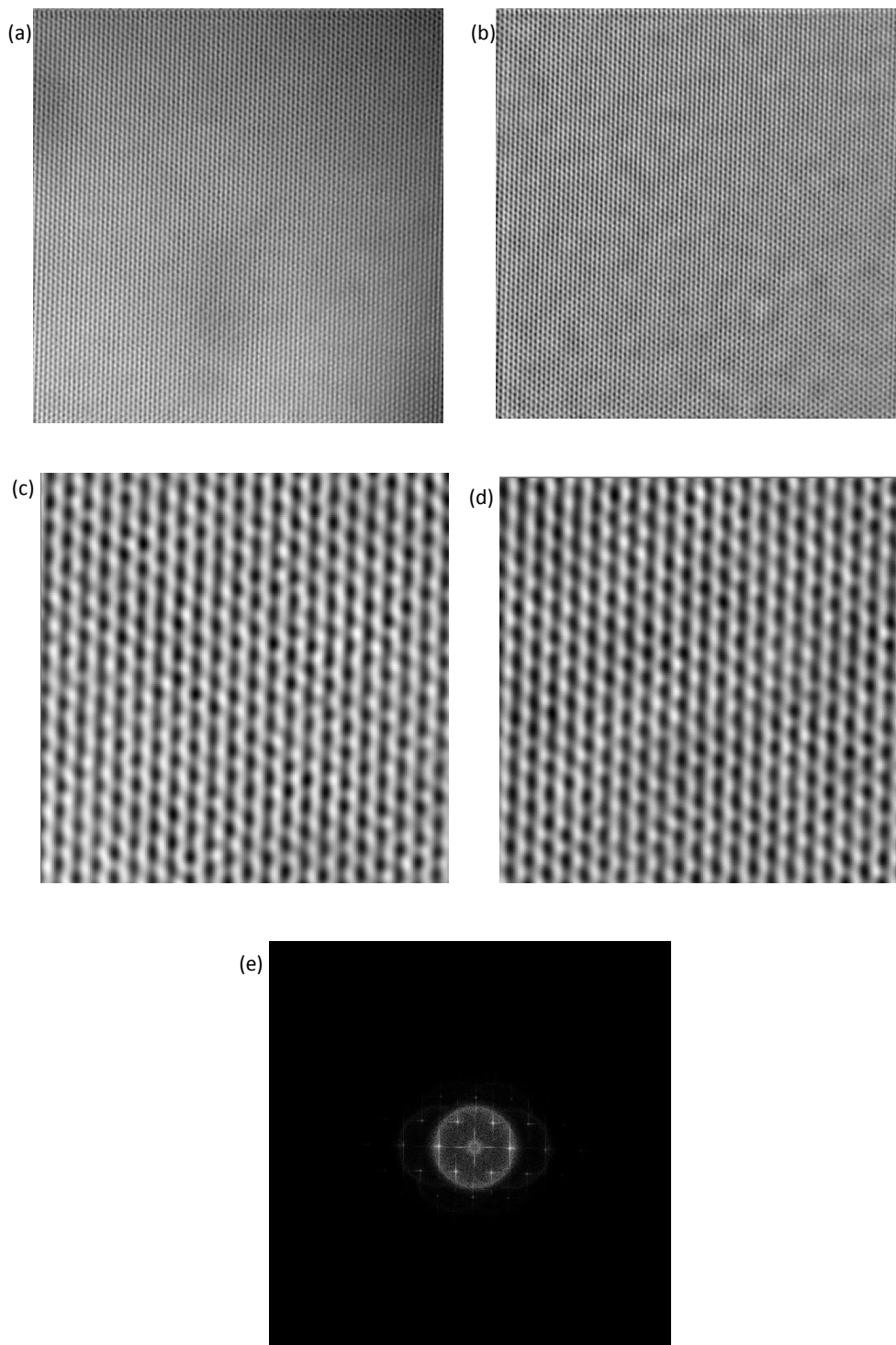


Figura 4.28 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Si sem aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método da parábola.

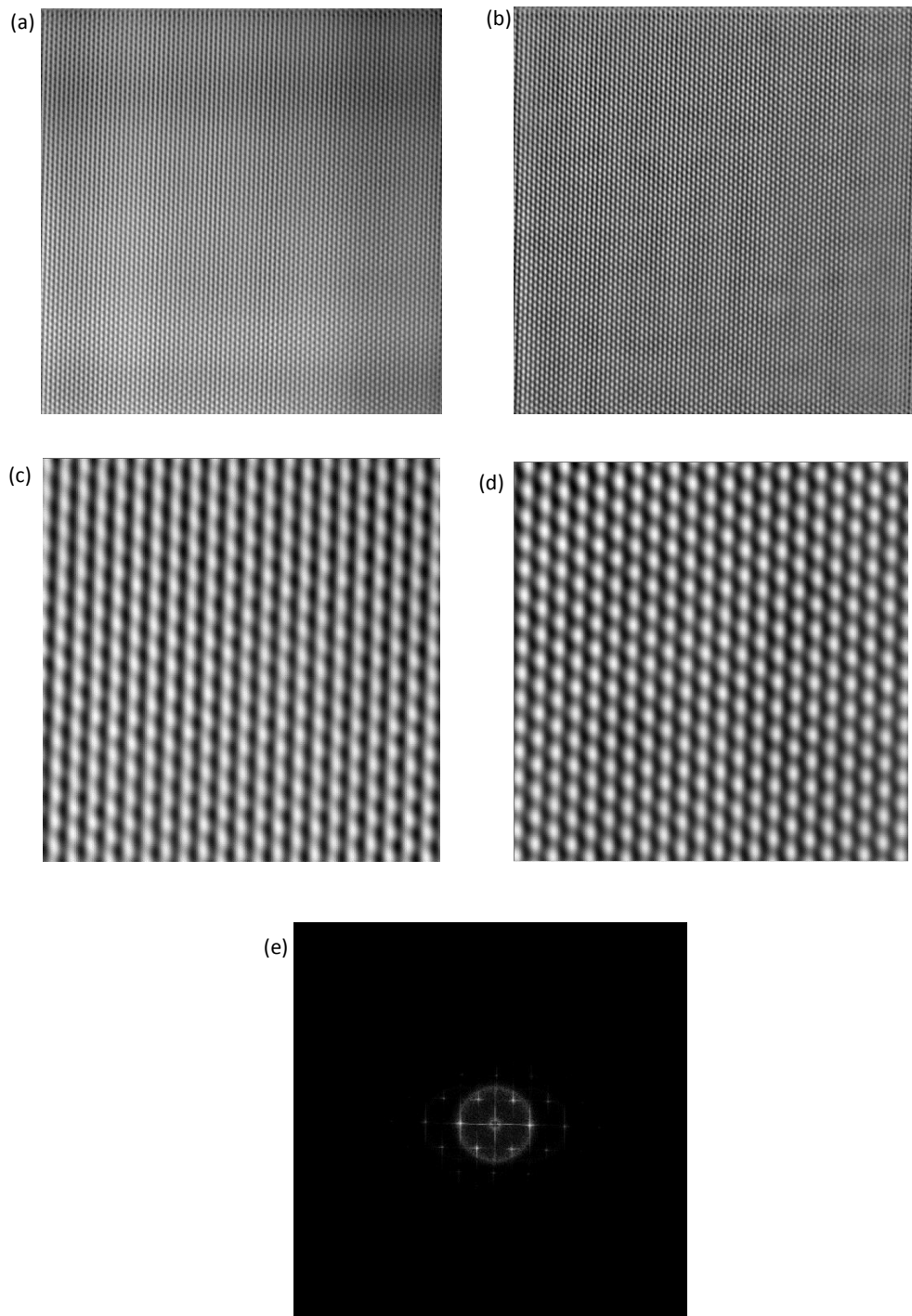


Figura 4.29 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Si com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método da parábola com valor de aberração esférica incorreto ($C_s = 2\text{mm}$), fornecido inicialmente pelo fabricante.

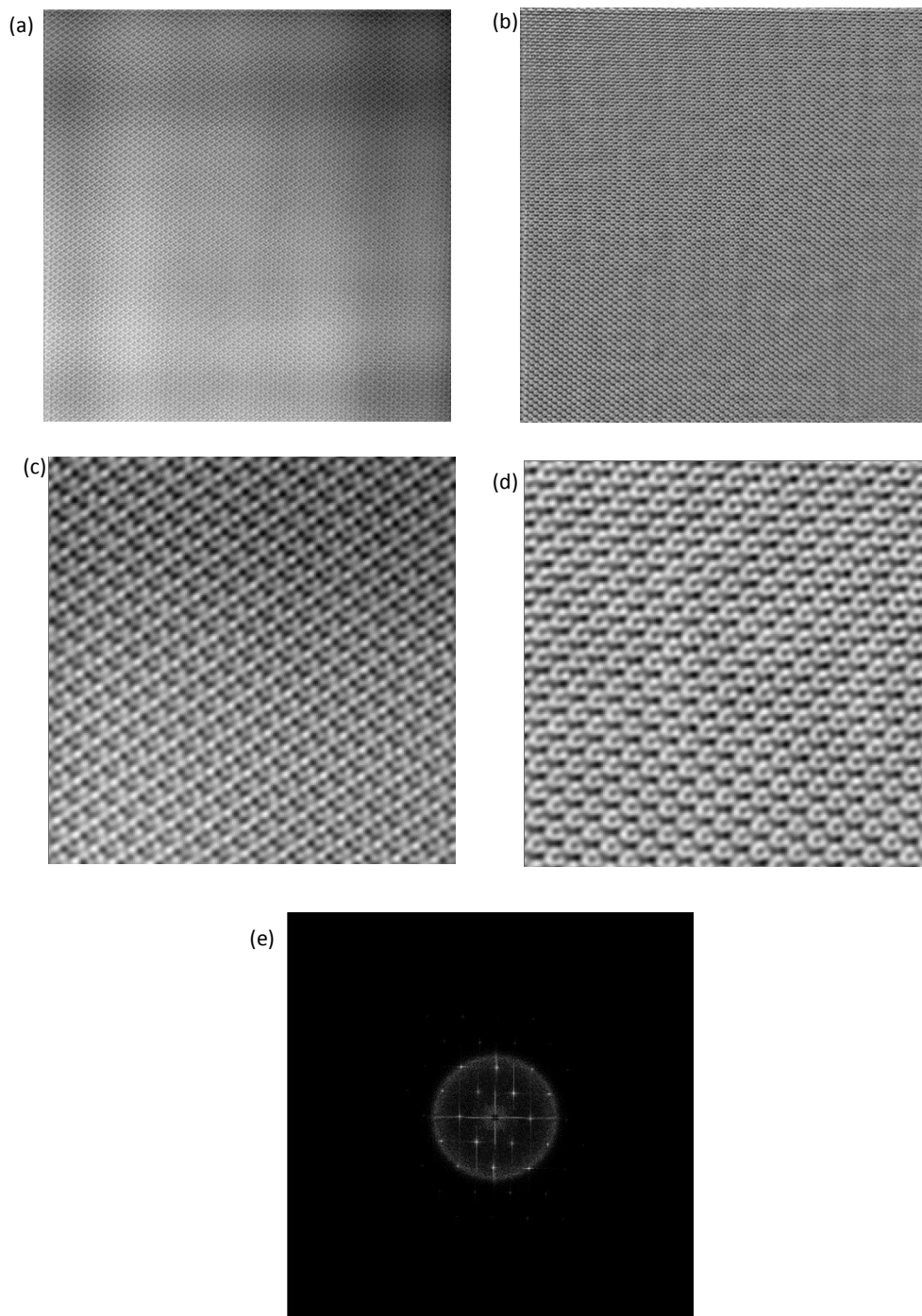


Figura 4.30 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Si com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método da parábola com valor da taxa de amostragem

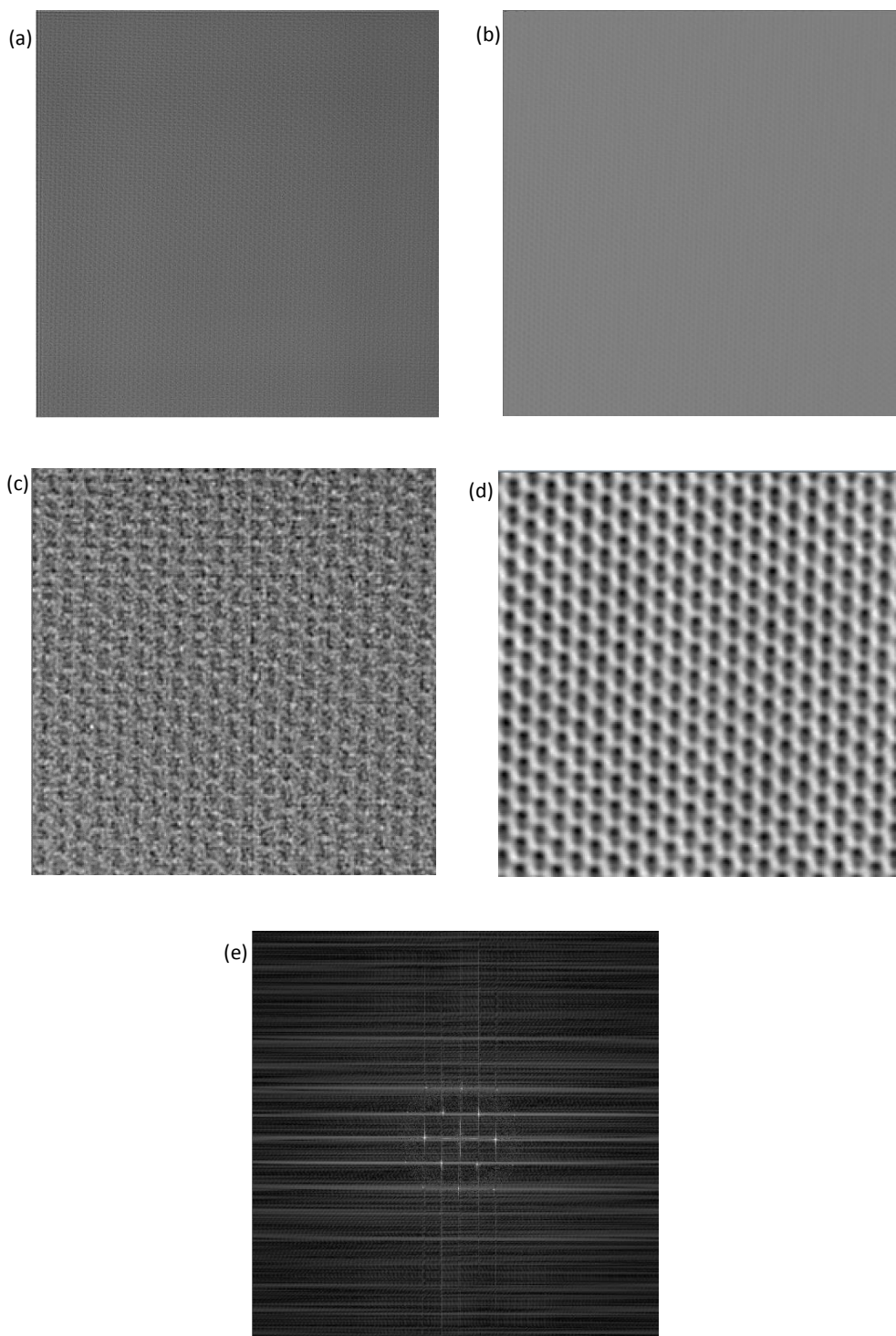


Figura 4.31 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Si com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método de aproximação.

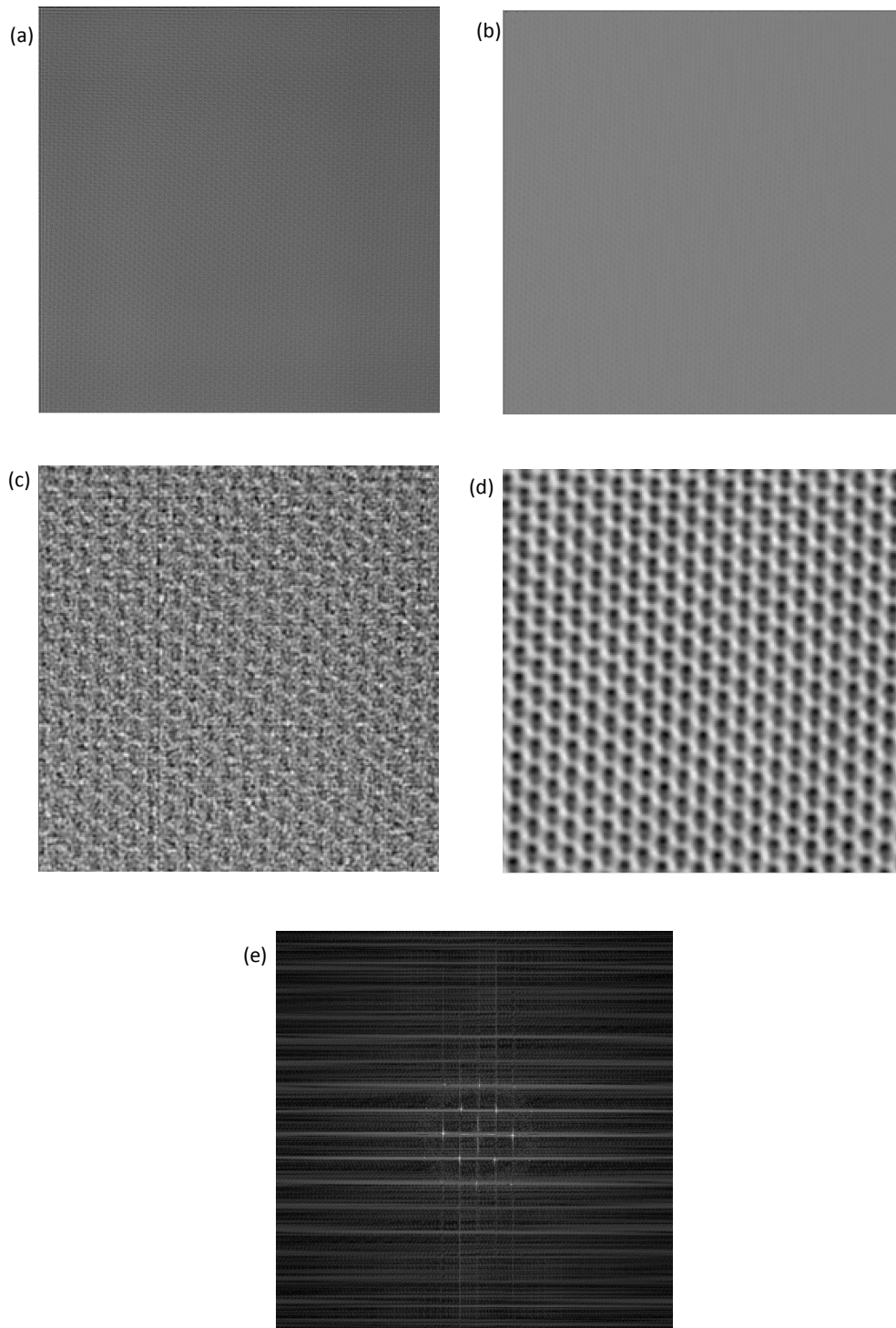


Figura 4.32 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *self consistent* para a Série 1_Si com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método de aproximação.

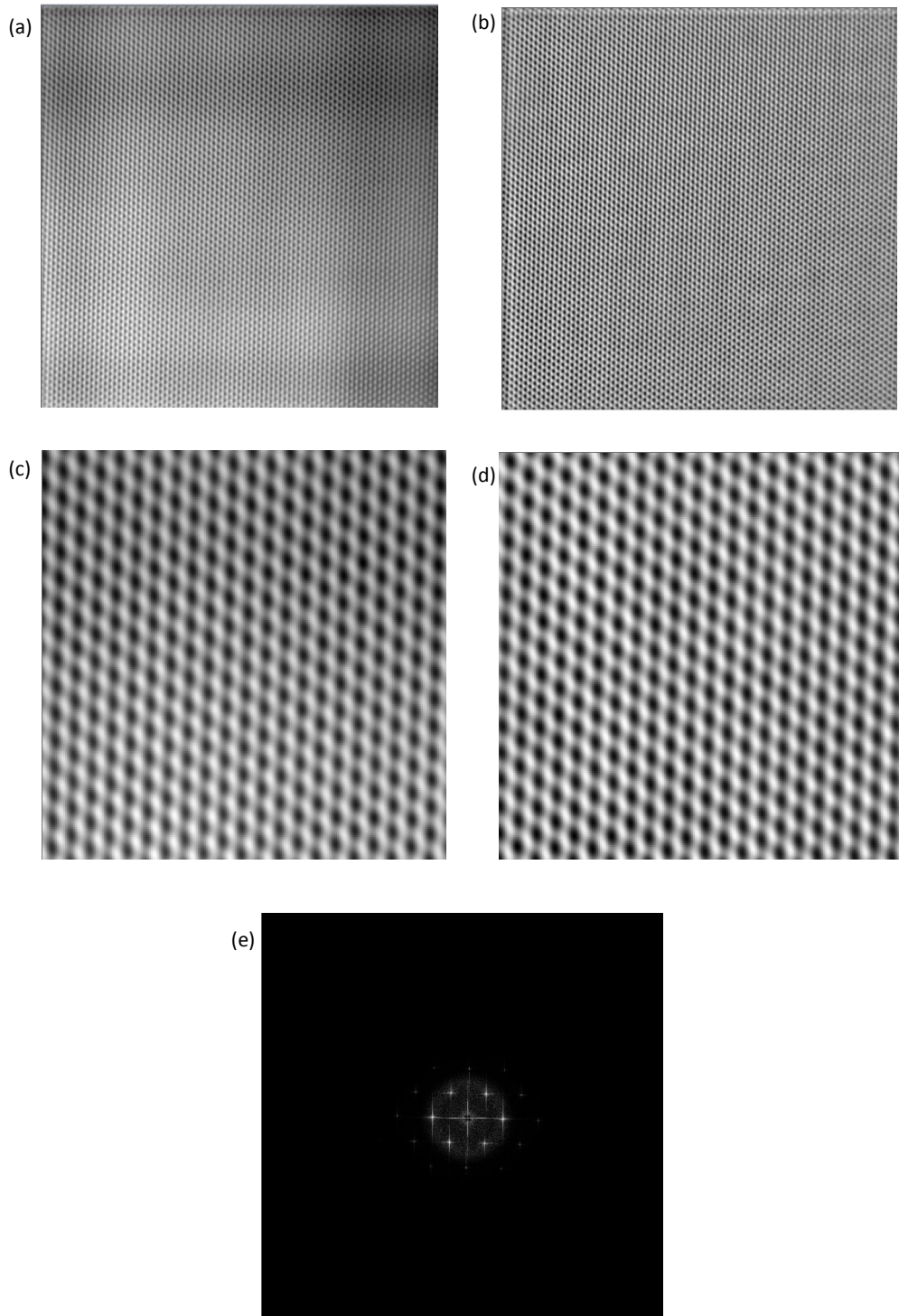


Figura 4.33 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Si com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial plana.

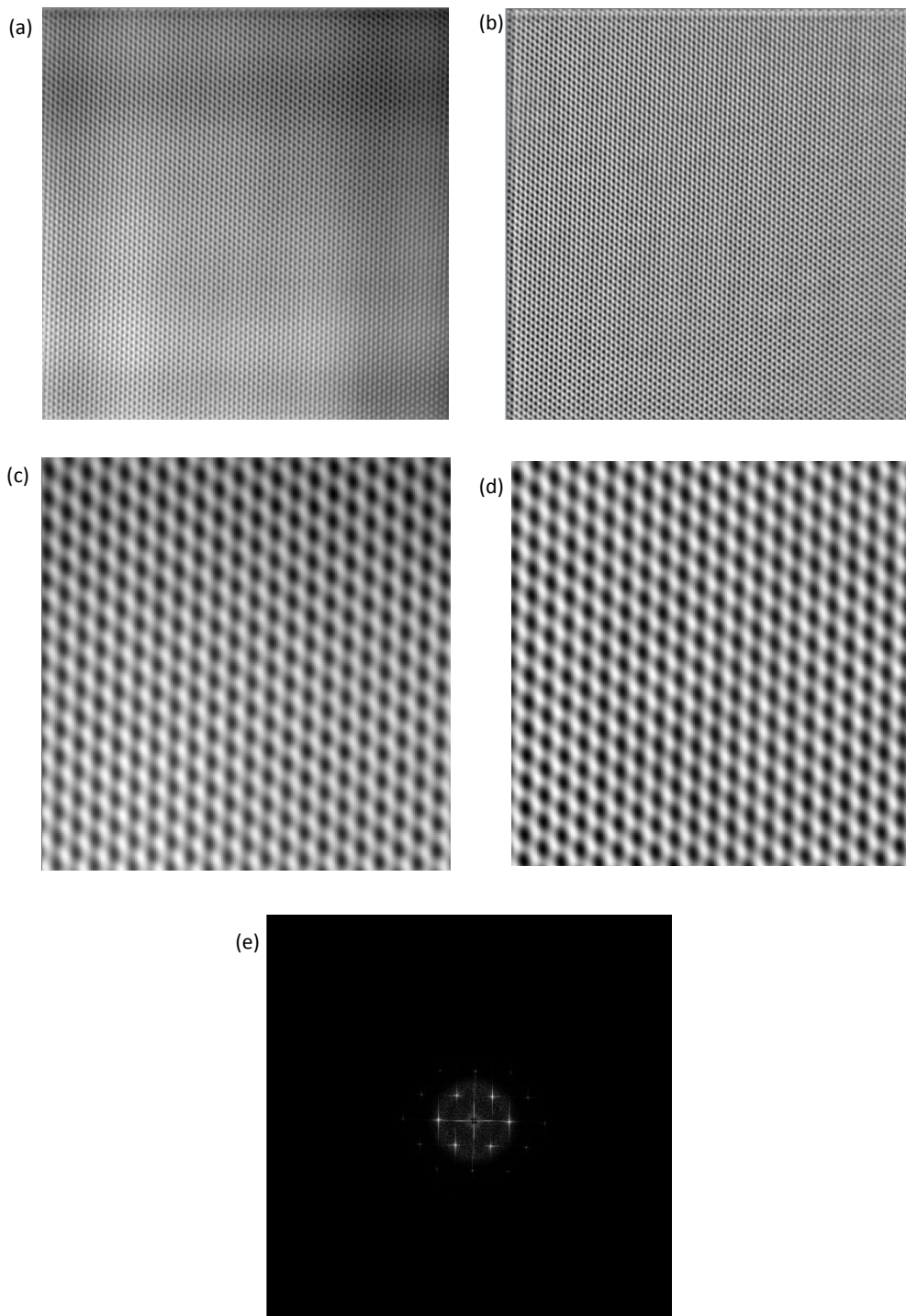


Figura 4.34 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *self consistent* para a Série 1_Si com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial plana.

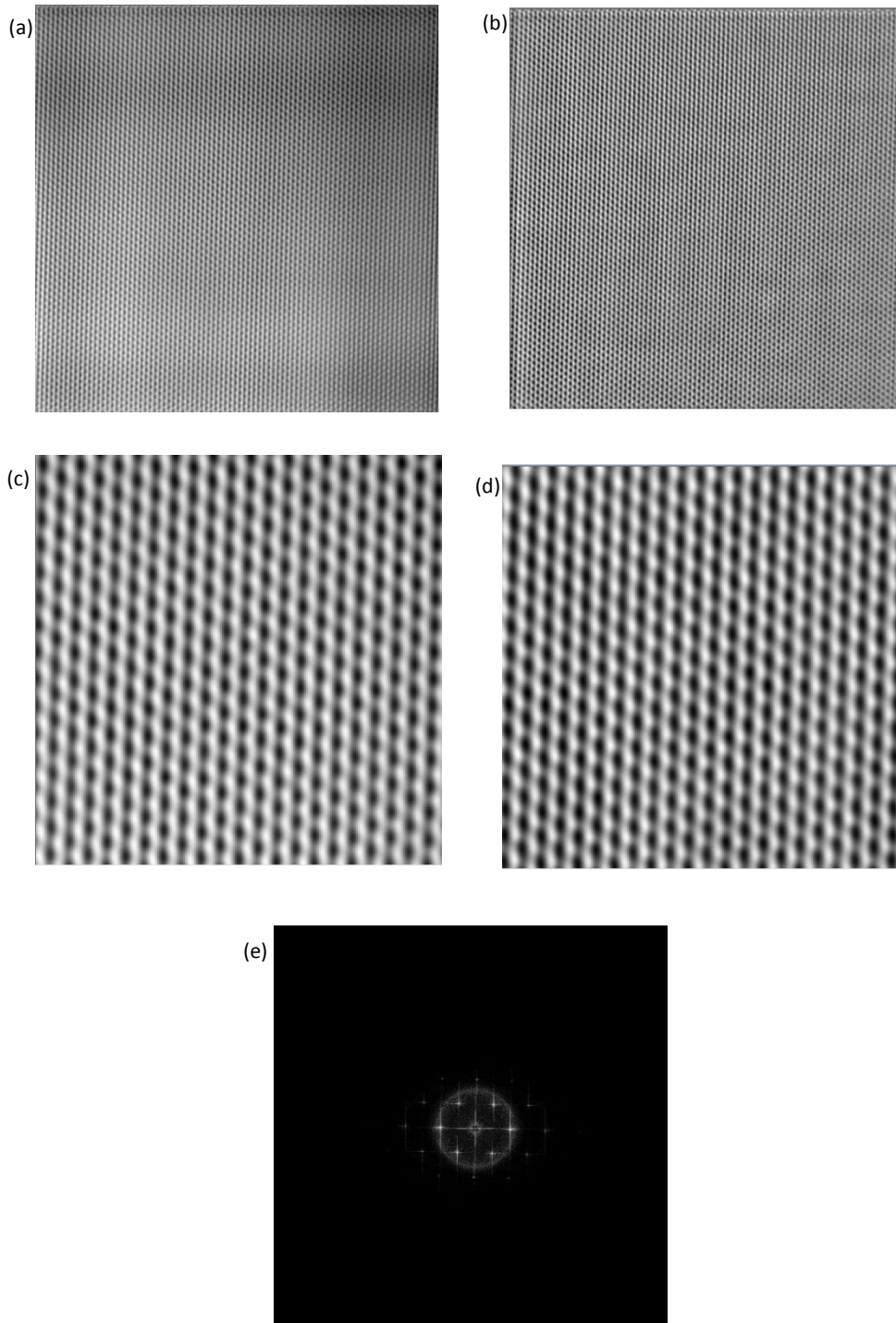


Figura 4.35 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Si com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método da parábola.

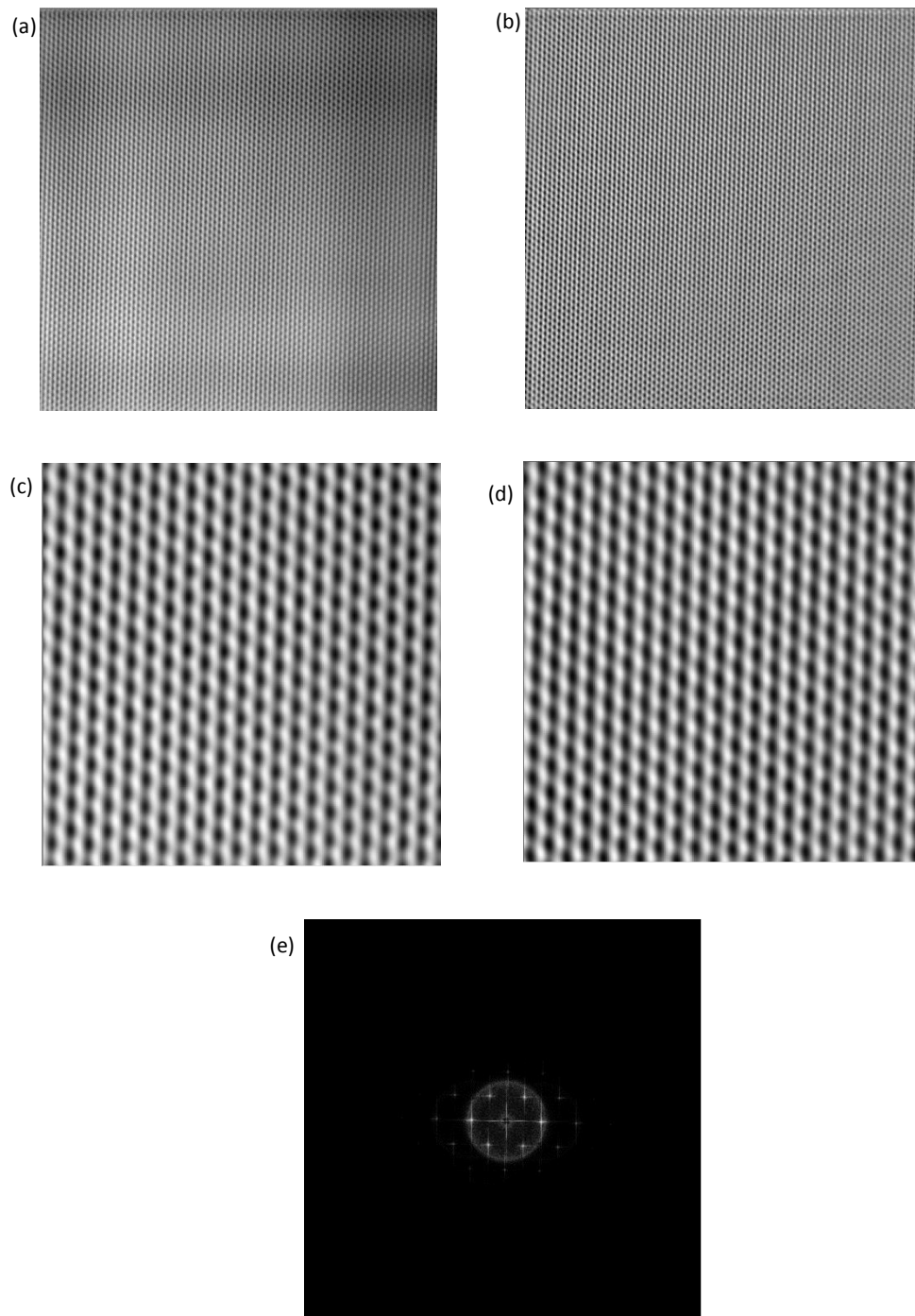


Figura 4.36 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *self consistent* para a Série 1_Si com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método da parábola.

Analisando as Figuras 4.26-4.28 é possível observar que a presença de material amorfo compromete a função de onda final obtida pela reconstrução por série focal. É muito importante que a região a ser analisada pela reconstrução por série focal seja uniforme e homogênea, de forma a evitar a formação de artefatos e perda de resolução durante a reconstrução. É possível observar que a presença de material amorfo sobre a superfície da amostra de silício diminui a resolução quando se compara as imagens sem e com filtro: 4.26 com 4.31 e 4.32; 4.27 com 4.33 e 4.34; 4.28 com 4.35 e 4.36.

Outro ponto a ser observado é a escolha dos parâmetros para a reconstrução por série focal. A escolha incorreta dos parâmetros gerou resultados da reconstrução por série focal que não são compatíveis com resultados simulados pelo JEMS, como pode ser observado nas Figuras 4.29 e 4.30 para a aberração esférica e taxa de amostragem incorretos.

Analisando as Figuras 4.31-4.36, nas quais foram utilizados os filtros de Wiener e ABSF para remover o material amorfo presente na superfície da amostra, nota-se que o método de reconstrução utilizado (*self consistent* e *steepest decent*) não influencia na função de onda gerada, de forma que o único parâmetro a variar é o número de iterações necessárias para que o erro residual entre as imagens simuladas e experimentais sejam de aproximadamente 0.0001%. É possível observar que a escolha da função de onda inicial (aproximação, onda plana ou método da parábola) fornece resultados para função de onda reconstruída diferentes. O resultado obtido com a função de onda inicial aproximada possui resolução menor, sendo necessário a aplicação de um zoom na região central para visualizar com clareza as imagens de fase e amplitude da função de onda reconstruída. Além disso, as imagens para a amplitude da função de onda reconstruída possuem muito ruído, não sendo possível realizar inferências quantitativas a respeito. Analisando as Figuras 4.33 e 4.35 é possível identificar que na Figura 4.35, cuja reconstrução foi obtida com a função de onda inicial do método da parábola, baseada no processo de formação de imagem não linear, não é tão claro quanto o resultado na Figura 4.33 obtido com a função de onda inicial plana, quando comparados com a simulação do JEMS, Figura 4.25. Como a amostra de silício utilizada era bem fina, é razoável assumir um processo de formação de imagens linear; a amplitude da função de onda é constante, de forma que a fase será modificada apenas pelo potencial do cristal [66].

Ao comparar a imagem para a fase da função de onda reconstruída da Figura 4.33 com a imagem de alta resolução simulada no software JEMS, é possível inferir a posição dos átomos de silício, como mostrado na Figura 4.37.

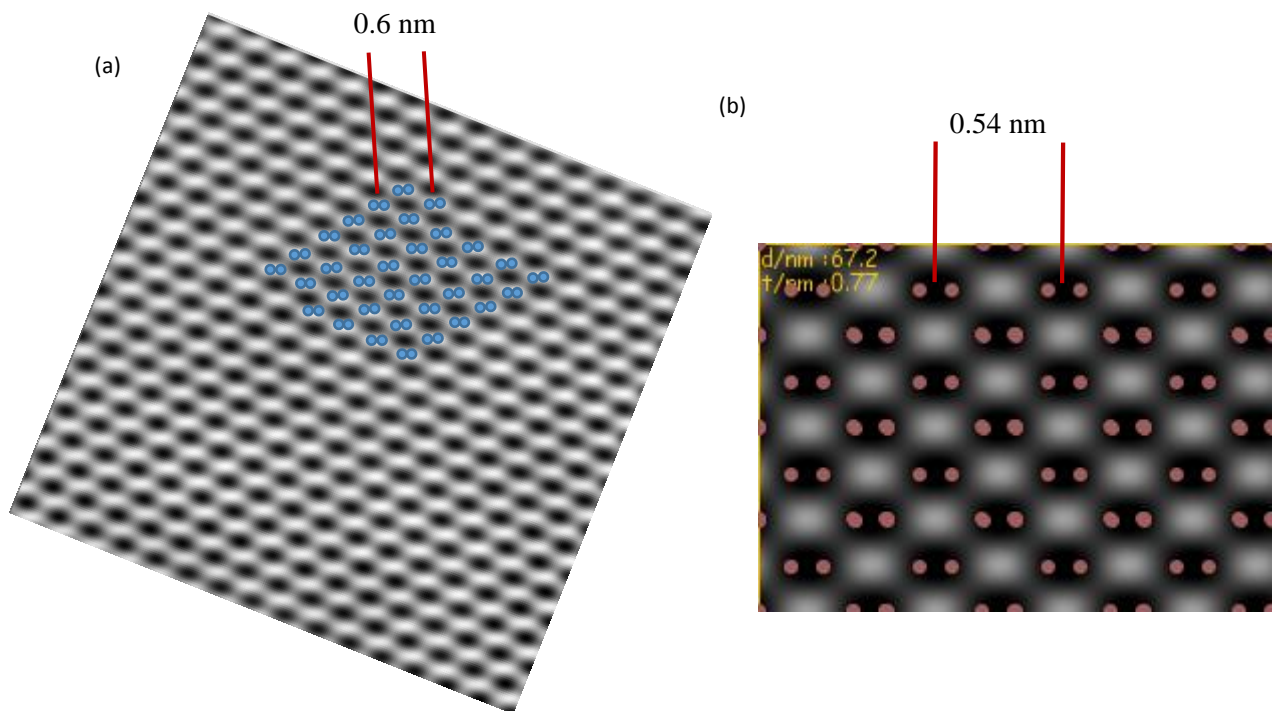


Figura 4.37 – Imagem da fase para a função de onda reconstruída para a série de imagens modificadas pelos filtros de Wiener e ABSF obtida pelo método de reconstrução com função de onda inicial dada pelo método da parábola, Figura 4.33, com destaque para as posições dos átomos de silício em círculos azuis em (a). (b) imagem de alta resolução do silício simulada no software JEMS (Figura 4.25) com indicação em vermelho a posição dos átomos de silício.

4.5.2 Reconstrução por série focal do telureto de bismuto

Com o procedimento para a realização da reconstrução por série focal estabelecido, serão analisadas as séries de imagens para as amostras de telureto de bismuto, a fim de verificar a posição atômica das quintuplas camadas de telúrio e bismuto ao longo de $[2\bar{1}\bar{1}0]$. Com o objetivo de determinar a qualidade dos resultados para a fase e amplitude obtidos para a reconstrução da função de onda emitida pela amostra, simulações baseadas na teoria de *multislice* foram realizadas através do software JEMS. O resultado obtido para o microscópio Tecnai G20 200kV SuperTwin equipado com fonte termiônica pode ser visualizado na Figura 4.38(a), para uma amostra de telureto de bismuto de espessura de 0.5 nm. Na Figura 4.38(b) encontra-se a imagem da projeção do potencial da amostra, na Figura 4.38(c) são mostradas as posições dos átomos de telúrio (verde) e bismuto (amarelo). O primeiro conjunto de imagens a ser analisado corresponde à Série 1_Bi₂Te₃, com resolução de 1024x1024 pixels, magnificação de 490kx e incremento no foco de 10 nm entre as imagens, cujos parâmetros para a reconstrução

encontram-se na Tabela 4.2, juntamente com a transformada de Fourier da fase da onda reconstruída.

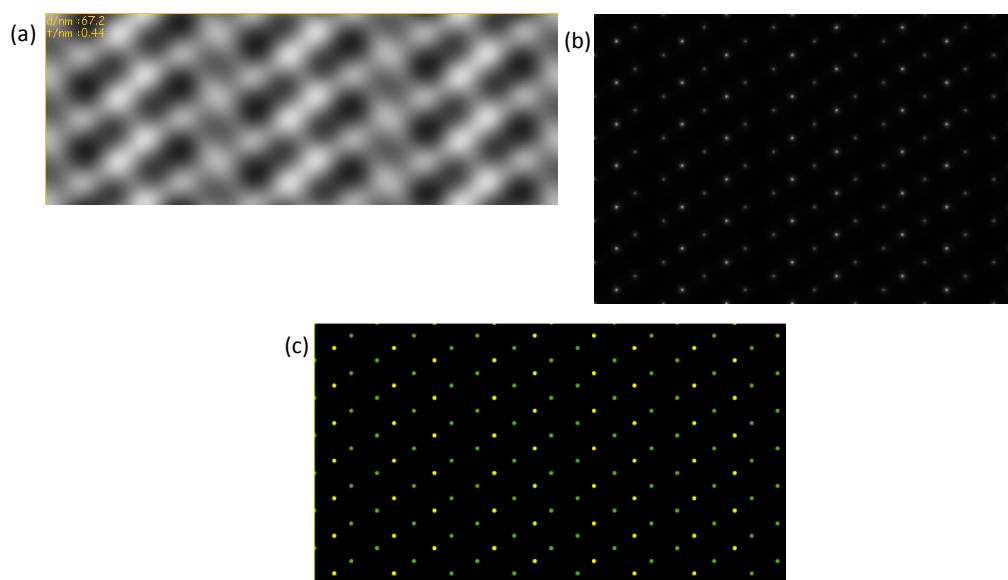


Figura 4.38 – (a) Imagem de alta resolução simulada pelo método *multislice*, (b) projeção do potencial atômico (c) posição para os átomos de telúrio (verde) e bismuto (amarelo).

Parâmetros	Figura 4.39	Figura 4.40	Figura 4.41	Figura 4.42	Figura 4.43	Figura 4.44
Onda Inicial	Aproximação	Onda plana	Método da parábola	Aproximação	Onda plana	Método da parábola
Método de reconstrução	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>
Filtros de Wiener e ABSF	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
Energia dos elétrons	200 keV	200 keV	200 keV	200 keV	200 keV	200 keV
Aberração esférica	1.2 mm	1.2 mm	1.2 mm	1.2 mm	1.2 mm	1.2 mm
Semiângulo de convergência	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad
Raio da abertura	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹
Taxa de amostragem	0.021 x 0.021 nm/pixel	0.021 x 0.021 nm/pixel	0.021 x 0.021 nm/pixel	0.021 x 0.021 nm/pixel	0.021 x 0.021 nm/pixel	0.021 x 0.021 nm/pixel
Incremento do foco	10 nm	10 nm	10 nm	10 nm	10 nm	10 nm
<i>Defocus spread</i>	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm
Parâmetro de Feedback	Otimizado	Otimizado	Otimizado	Otimizado	Otimizado	Otimizado
Número de iterações	30	30	30	30	30	30

Tabela 4.2 – Parâmetros para a reconstrução por Série 1_Bi₂Te₃.

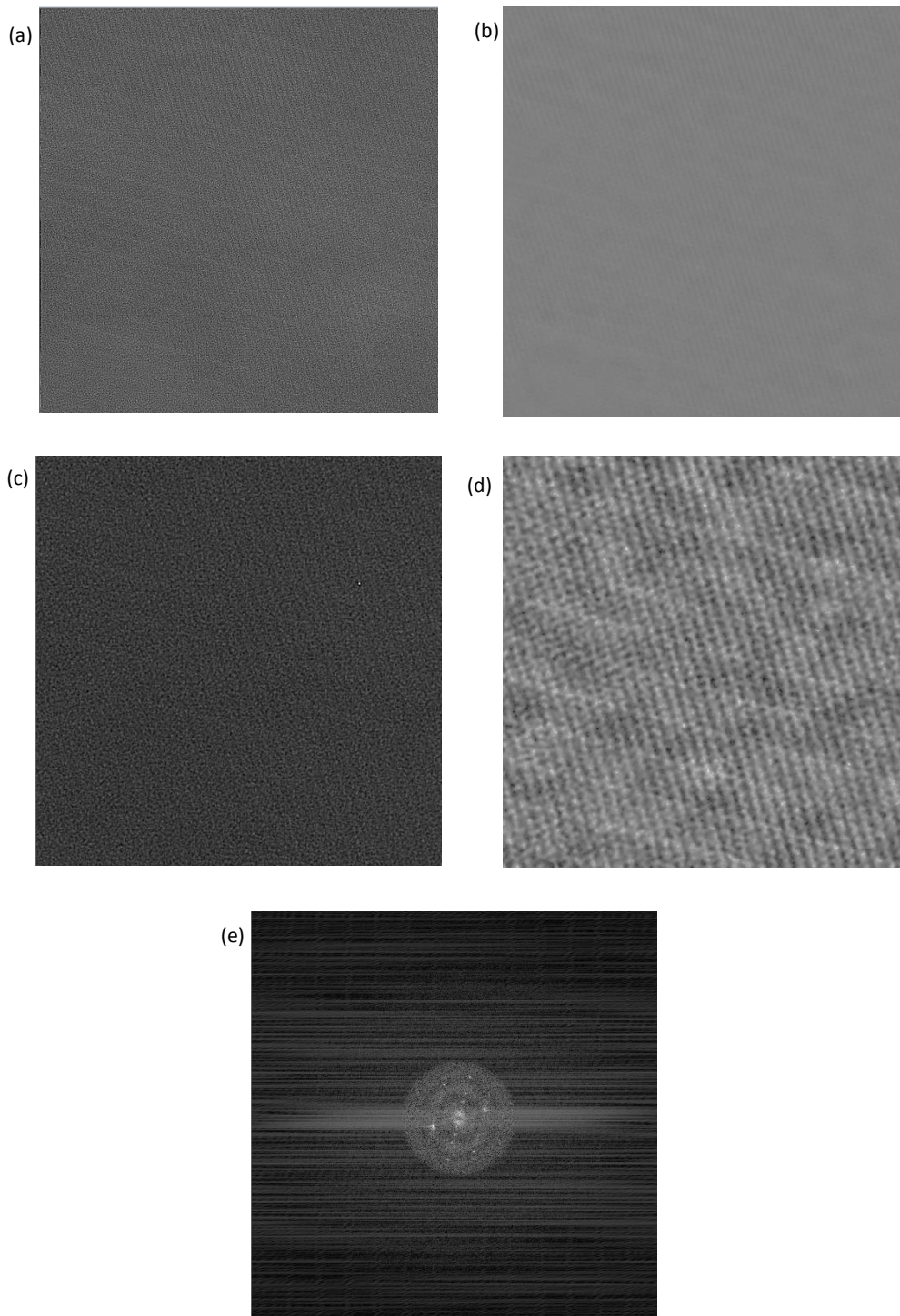


Figura 4.39 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Bi₂Te₃ sem aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método de aproximação.

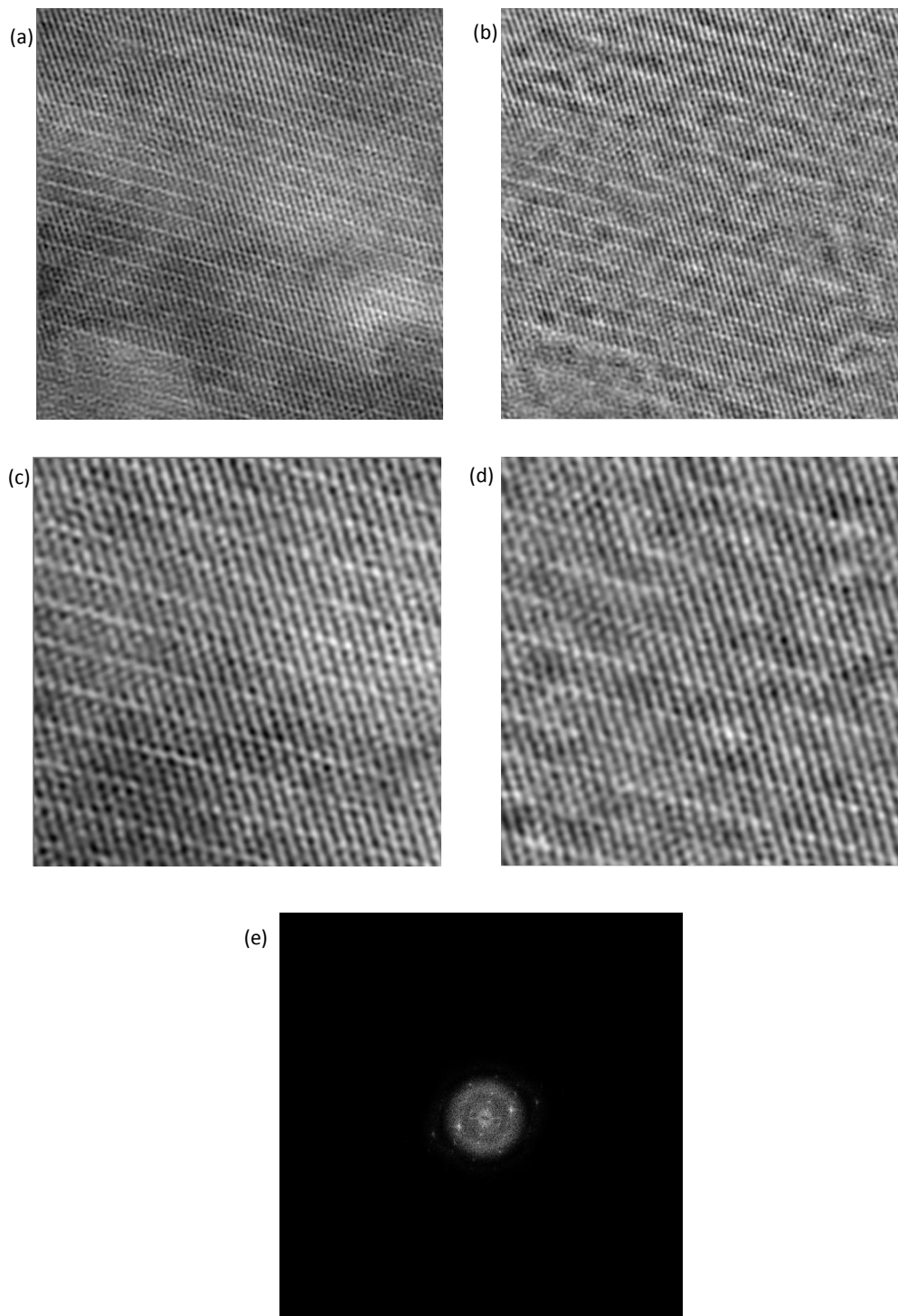


Figura 4.40 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Bi₂Te₃ sem aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e).
Onda inicial plana.

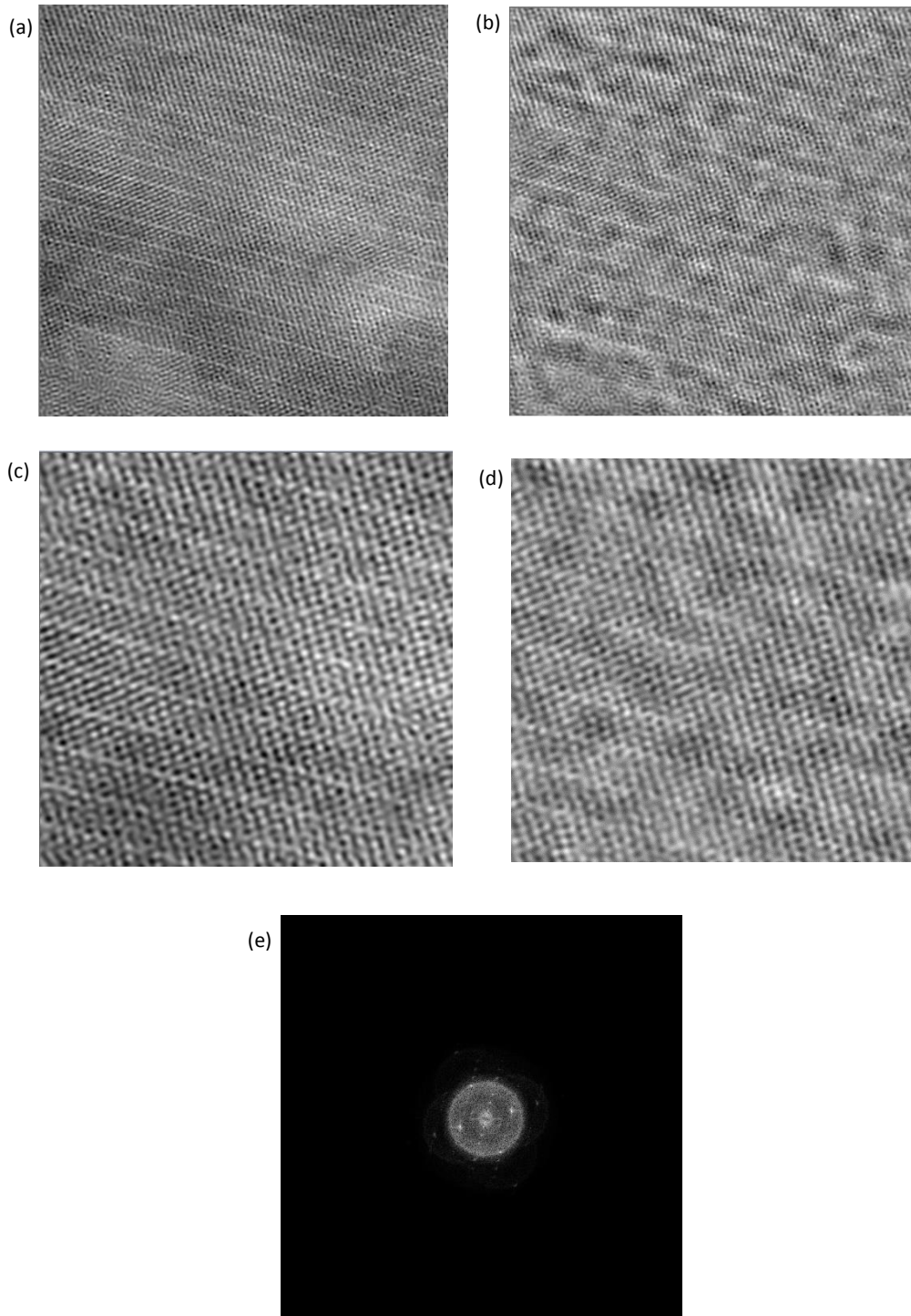


Figura 4.41 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Bi₂Te₃ sem aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método da parábola.

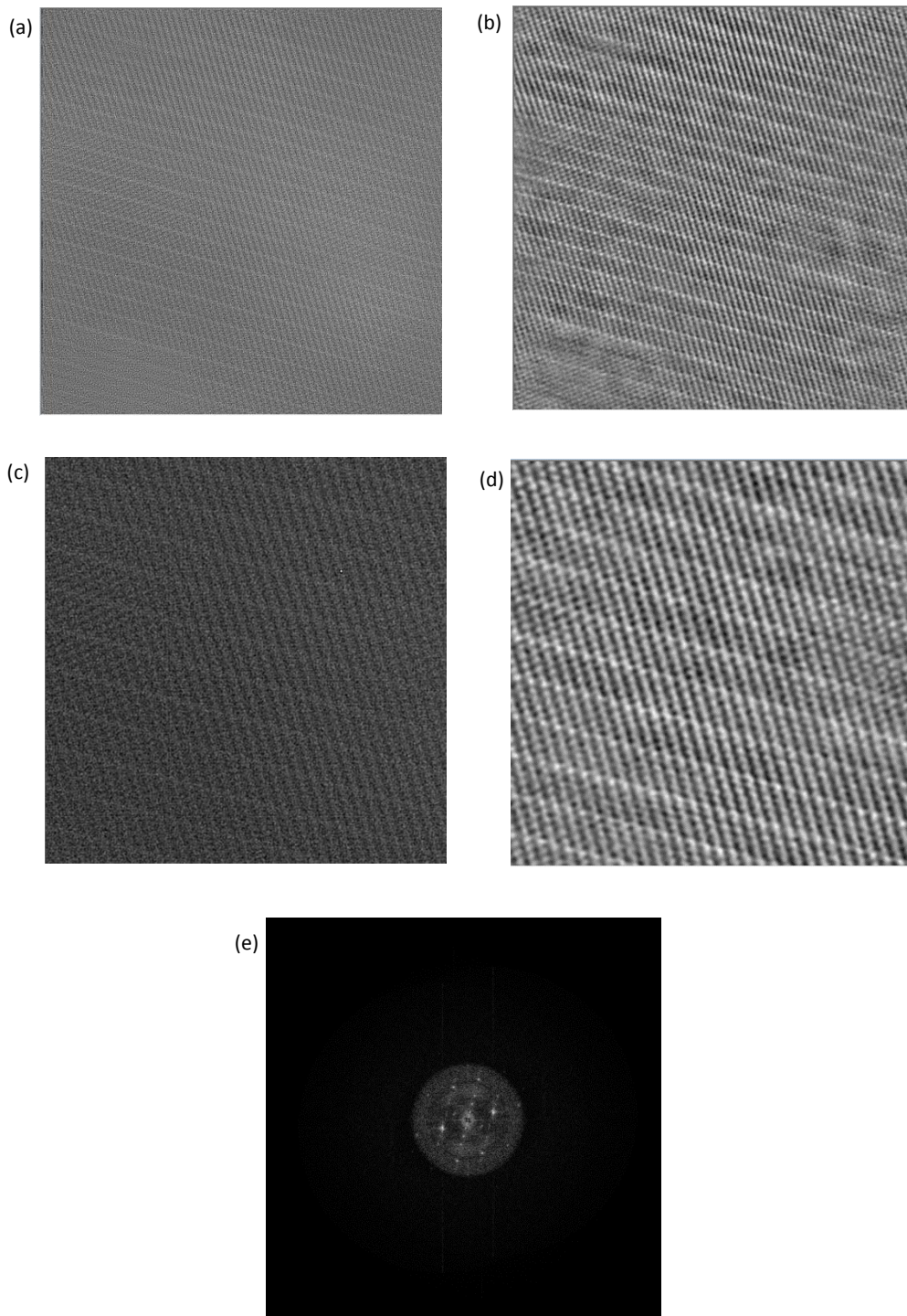


Figura 4.42 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Bi₂Te₃ com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método de aproximação.

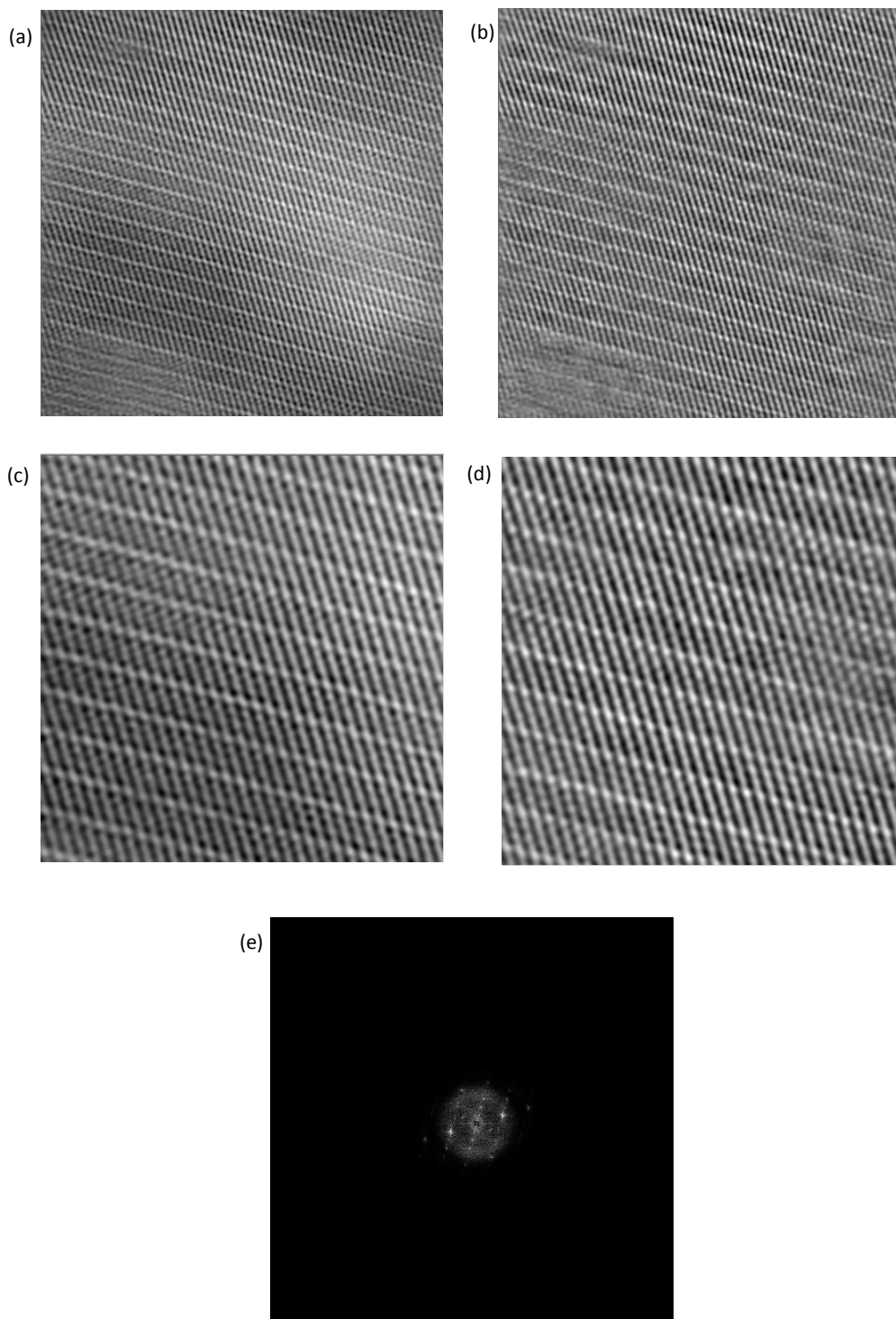


Figura 4.43 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Bi₂Te₃ com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e).
Onda inicial plana.

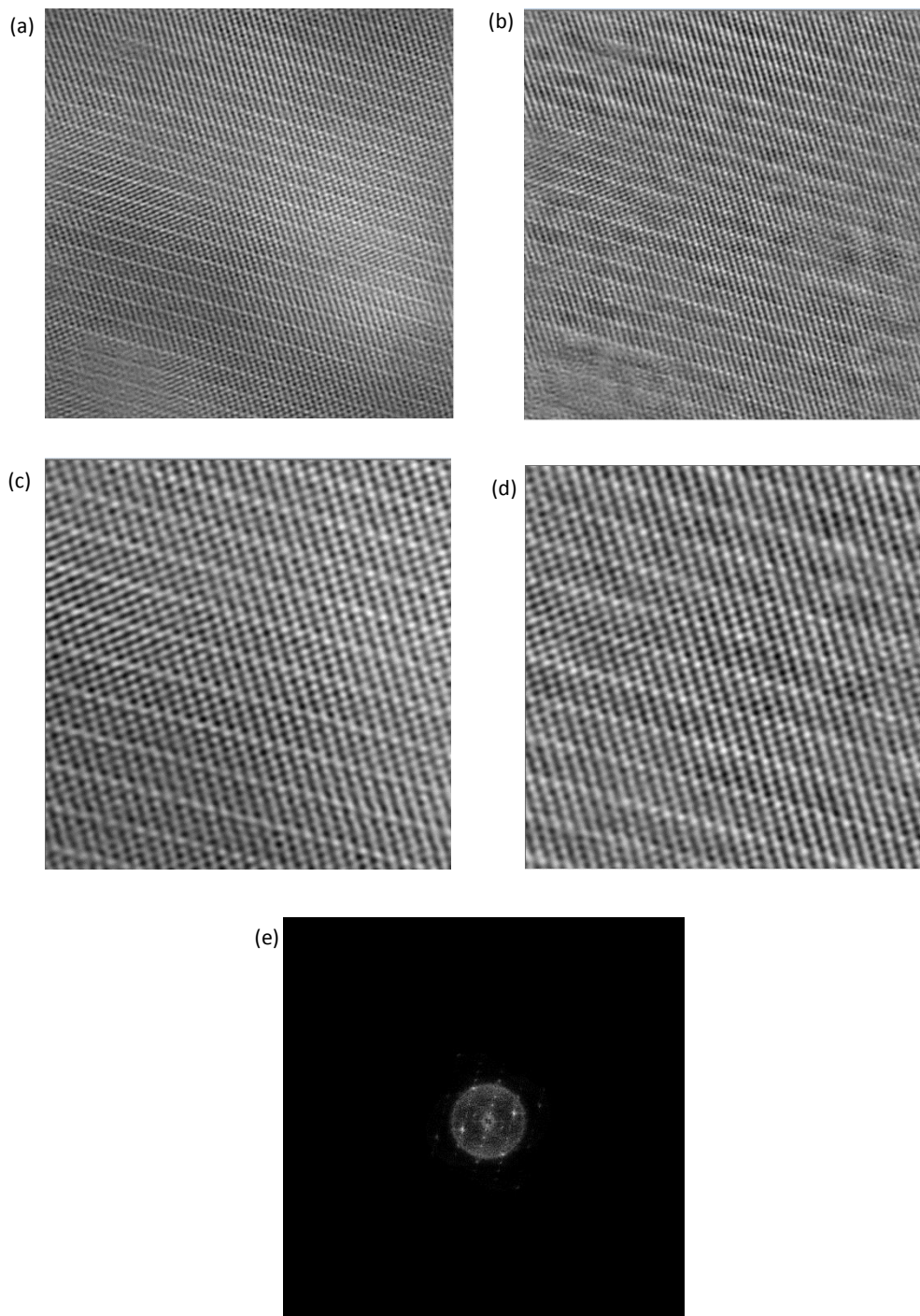


Figura 4.44 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 1_Bi₂Te₃ com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método da parábola.

Observou-se durante esse estudo que as amostras de telureto de bismuto eram de difícil preparo, de forma que encontrar regiões homogêneas, de mesma espessura e sem a formação de amorfo não era simples. Por tal motivo, foi necessária a utilização dos filtros de Wiener e ABSF para remoção do material amorfo presente na superfície da amostra, tornando possível a visualização da estrutura atômica da amostra.

O segundo conjunto de imagens a ser analisado corresponde à Série 2_Bi₂Te₃, com resolução de 1024x1024 pixels, magnificação de 590kx e incremento no foco de 5 nm entre as imagens, cujos parâmetros para a reconstrução encontram-se na Tabela 4.3, juntamente com a transformada de Fourier da fase da onda reconstruída.

Parâmetros	Figura 4.45	Figura 4.46	Figura 4.47	Figura 4.48	Figura 4.49	Figura 4.50
Onda Inicial	Aproximação	Onda plana	Método da parábola	Aproximação	Onda plana	Método da parábola
Método de reconstrução	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>	<i>Steepest descent</i>
Filtros de Wiener e ABSF	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
Energia dos elétrons	200 keV	200 keV	200 keV	200 keV	200 keV	200 keV
Aberração esférica	1.2 mm	1.2 mm	1.2 mm	1.2 mm	1.2 mm	1.2 mm
Semiângulo de convergência	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad	0.67 mrad
Raio da abertura	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹	18 nm ⁻¹
Taxa de amostragem	0.017 x 0.017 nm/pixel	0.017 x 0.017 nm/pixel	0.017 x 0.017 nm/pixel	0.017 x 0.017 nm/pixel	0.017 x 0.017 nm/pixel	0.017 x 0.017 nm/pixel
Incremento do foco	5 nm	5 nm	5 nm	5 nm	5 nm	5 nm
Defocus spread	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm	15.4 nm
Parâmetro de Feedback	Otimizado	Otimizado	Otimizado	Otimizado	Otimizado	Otimizado
Número de iterações	20	20	25	20	20	25

Tabela 4.3 – Parâmetros para a reconstrução por Série 2_Bi₂Te₃.

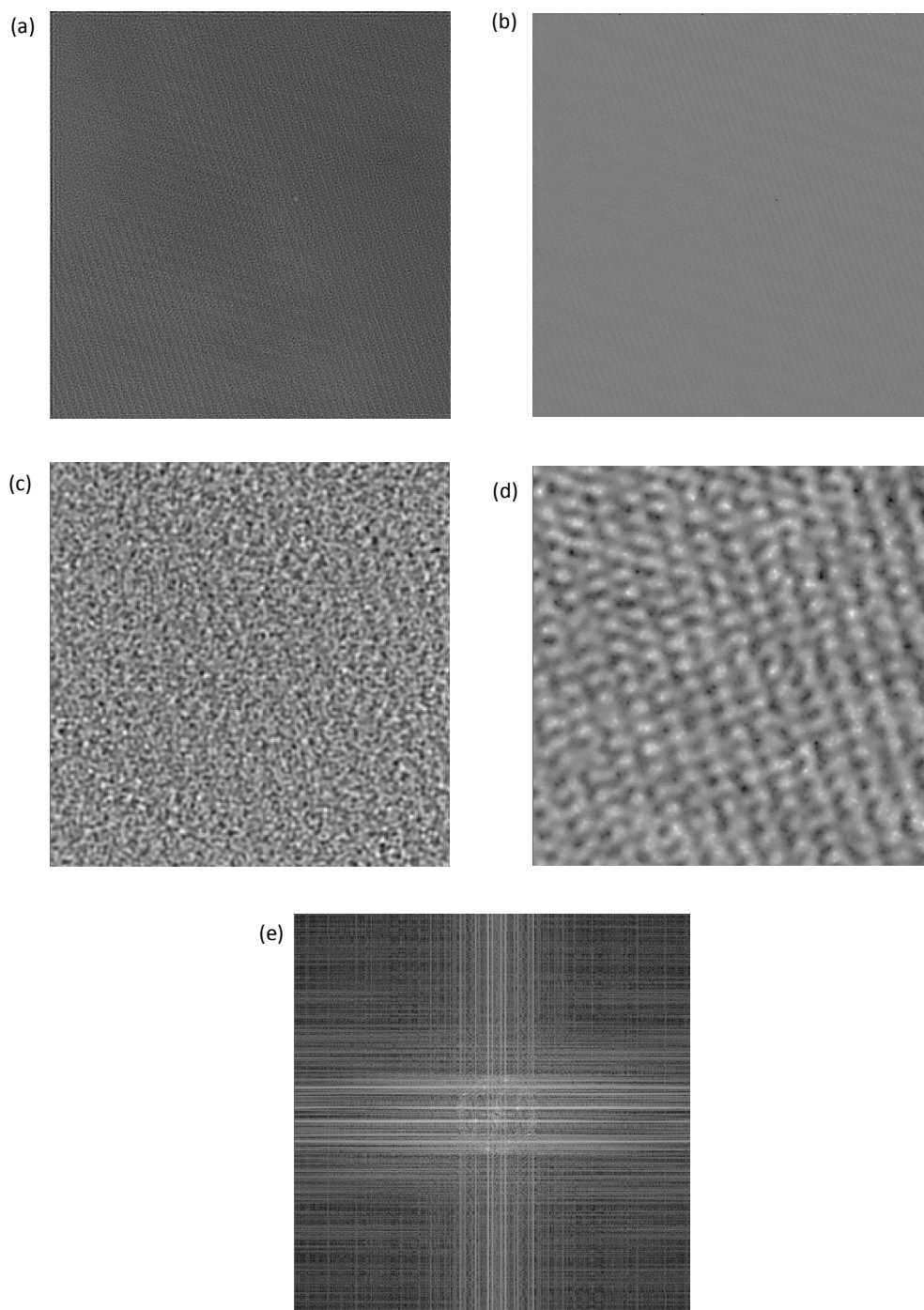


Figura 4.45 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 2_Bi₂Te₃ sem aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método de aproximação.

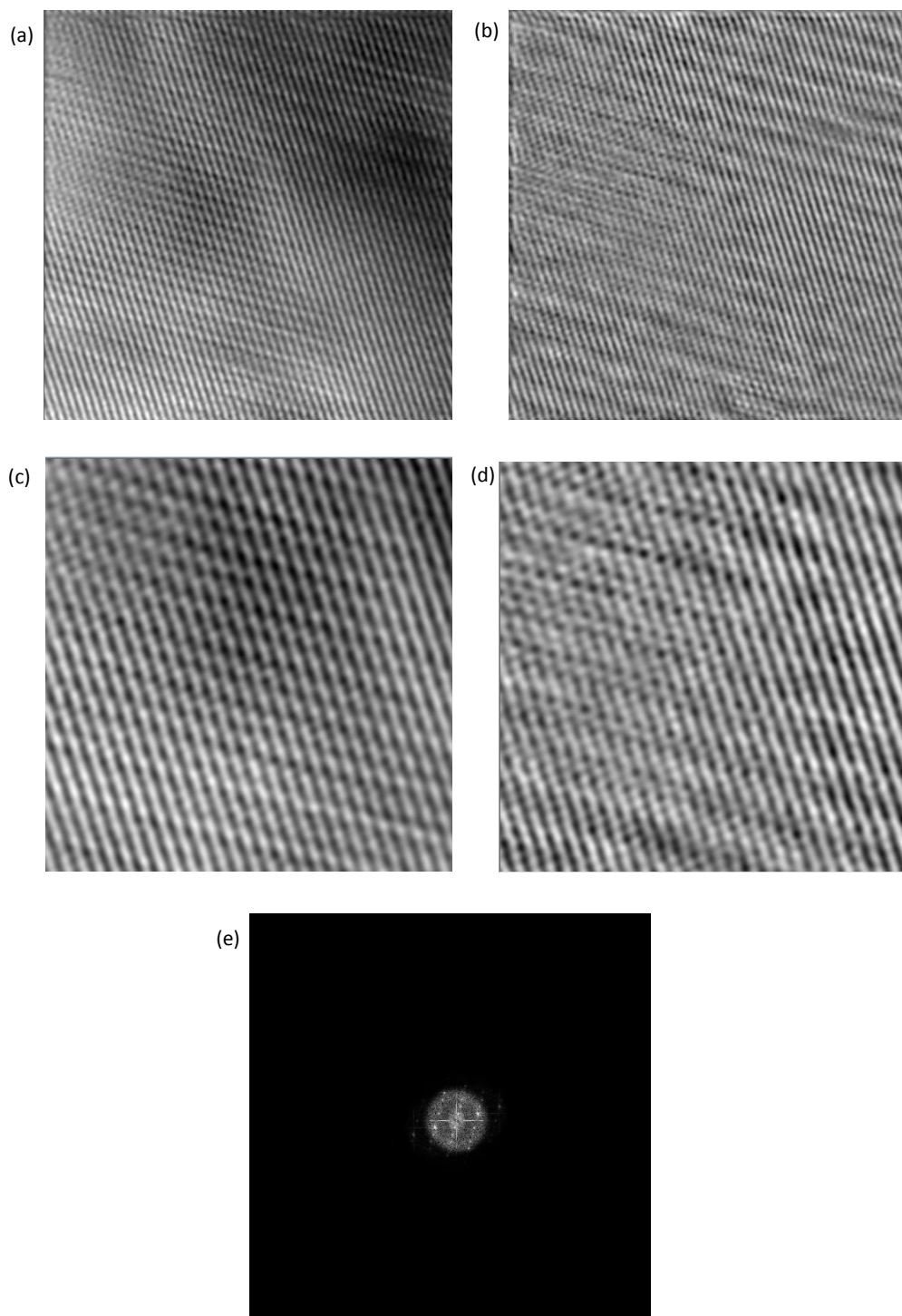


Figura 4.46 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 2_Bi₂Te₃ sem aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e).
Onda inicial plana.

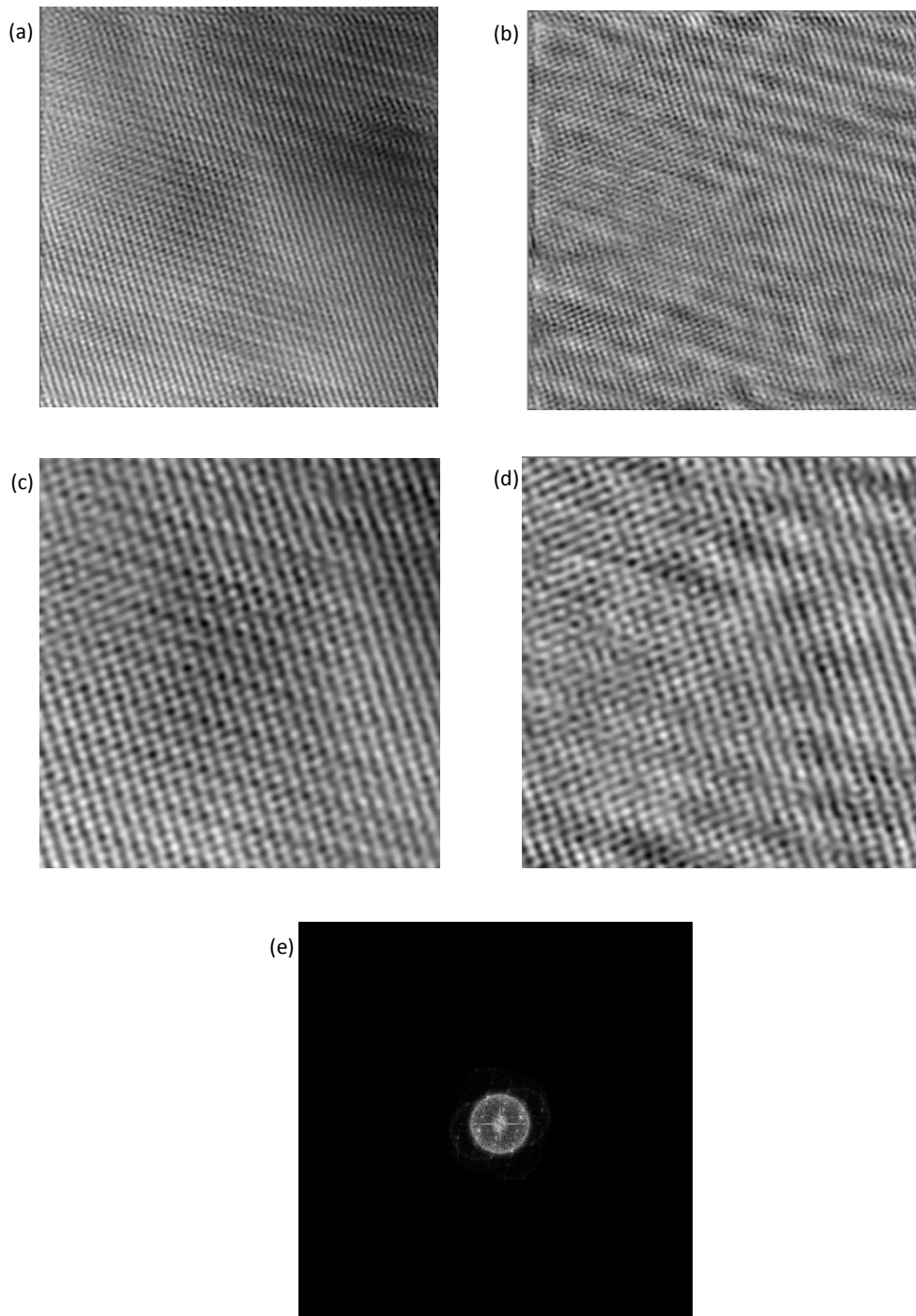


Figura 4.47 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 2_Bi₂Te₃ sem aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método da parábola.

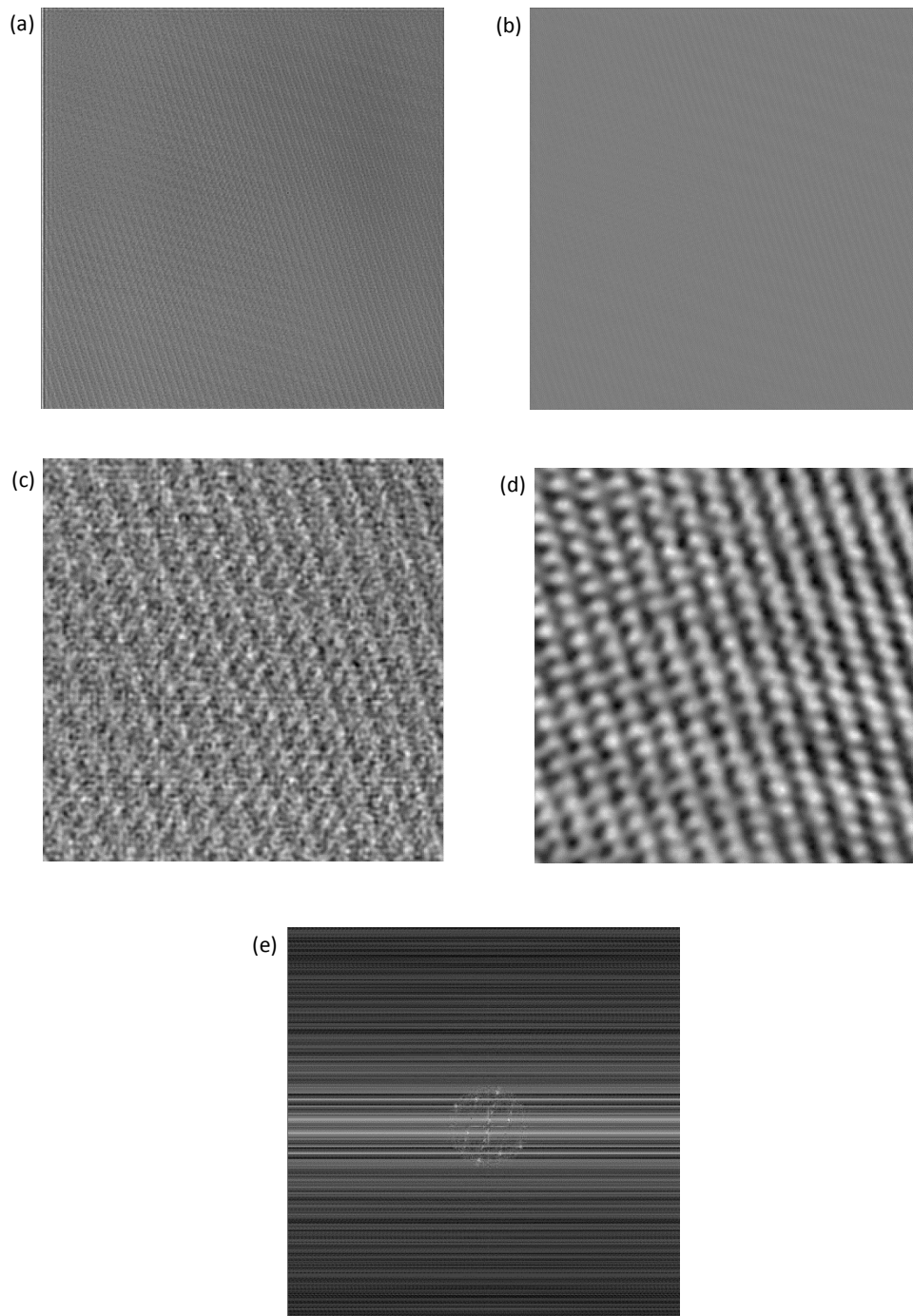


Figura 4.48 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 2_Bi₂Te₃ com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método de aproximação.

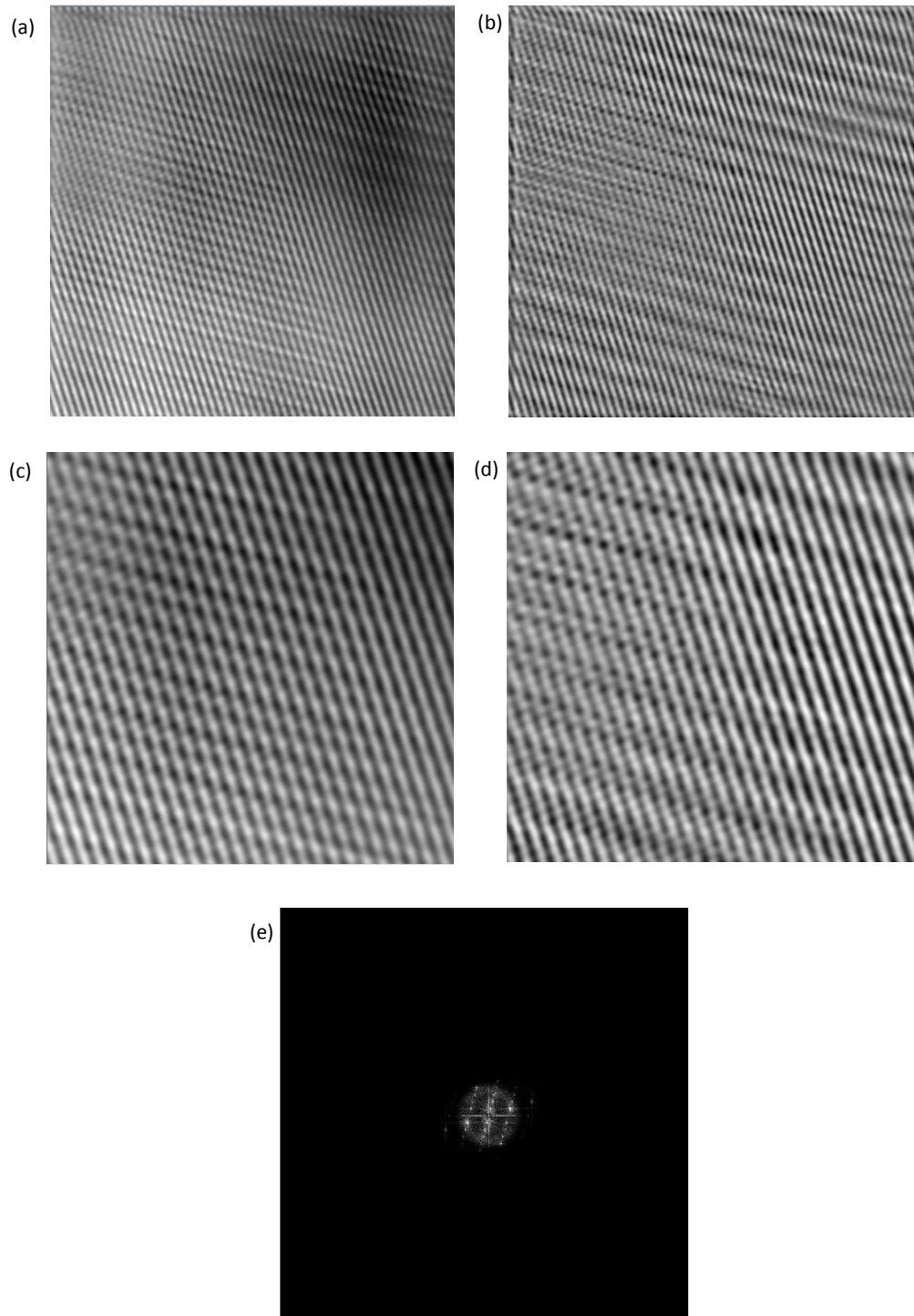


Figura 4.49 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 2_Bi₂Te₃ com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e).
Onda inicial plana.

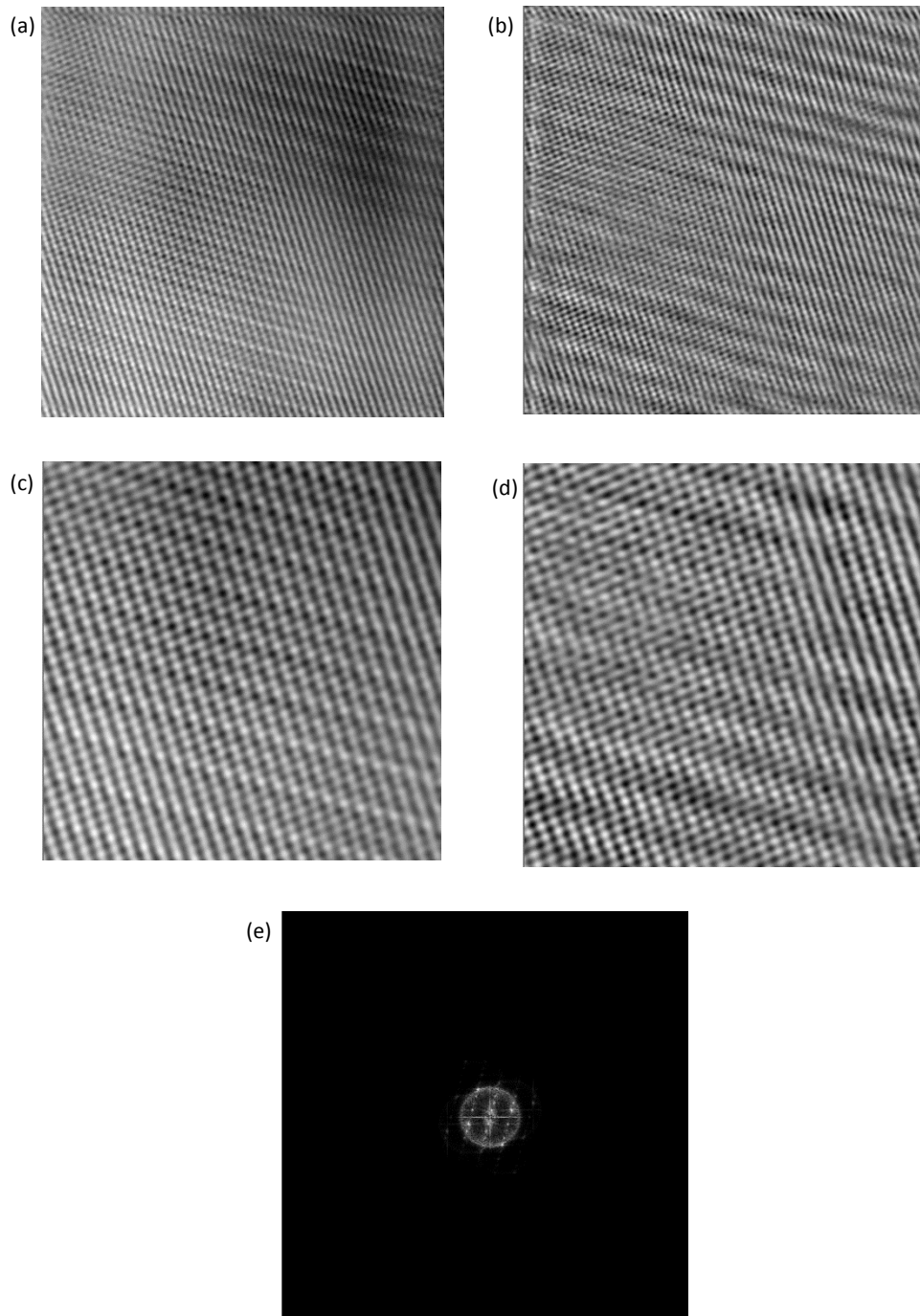


Figura 4.50 – Amplitude (a) e fase (b) reconstruída pelo método *steepest descent* para a Série 2_Bi₂Te₃ com aplicação de filtros, com um zoom na região central respectivamente em (c) e (d). Transformada de Fourier da fase reconstruída em (e). Onda inicial obtida pelo método da parábola.

Analisando as imagens de reconstrução por série focal das Série 1_Bi₂Te₃ e Série 2_Bi₂Te₃, observa-se que as imagens não se apresentam homogêneas em toda sua extensão. A presença de material amorfo também comprometeu a resolução das imagens, entretanto a aplicação dos os filtros de Wiener e ABSF não removeu completamente o sinal de amorfo. E da mesma forma como no silício, a utilização da onda inicial aproximada forneceu resultados com menor resolução, sendo necessário aplicar o zoom na imagem duas vezes para poder visualizar a imagem de fase com clareza. Mas diferentemente do silício, a reconstrução por série focal com onda inicial plana forneceu resultados com menor resolução e menos compatíveis com a função de onda simulada no JEMS, Figura 4.38. A posição dos átomos de telúrio (verde) e bismuto (amarelo) para as imagens obtidas através da reconstrução por série focal para as séries de imagens Série 1_Bi₂Te₃ e Série 2_Bi₂Te₃ baseadas nas imagens simuladas pelo software JEMS pode ser vista na Figura 4.51.

A não homogeneidade das imagens e a presença de material amorfo podem ser explicados pelo processo de preparação de amostras. Em comparação com o silício, o telureto de bismuto é extremamente macio e quebradiço e não suporta qualquer limpeza adicional com feixe de íons. Comparando os números atômicos do silício e do telureto de bismuto, além do fato da amostra de silício ser bem fina, torna bastante razoável que a utilização da onda inicial plana tenha um bom resultado para o silício e não para o telureto de bismuto. Portanto, tem-se que a utilização de uma onda inicial fornecida pelo método da parábola para a reconstrução por série focal do telureto de bismuto (Figuras 4.44 e 4.50) forneceu melhores resultados quando comparado com a imagem simulada pelo JEMS (Figura 4.38).

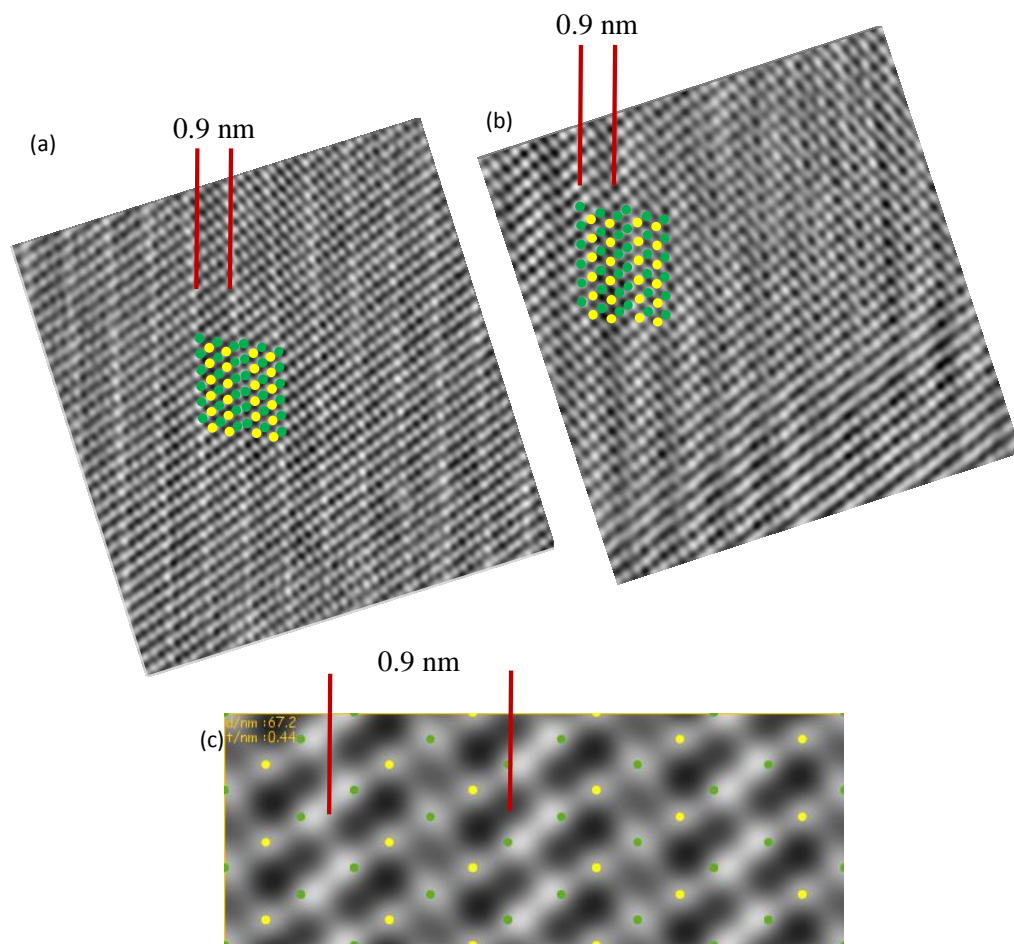


Figura 4.51 – Imagem da fase referente à Figura 4.44 (a) e à Figura 4.50 (b) com indicação da posição dos átomos de telúrio (verde) e bismuto (amarelo). Imagem simulada pelo JEMS com indicação da posição atômica (Figura 4.38).

CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO

O objetivo desse estudo, o entendimento da técnica de reconstrução por série focal, a avaliação dos parâmetros necessários para realizar a reconstrução por série focal para a identificação das posições dos átomos na rede cristalina e sua aplicação no telureto de bismuto, foi concluído com êxito. A identificação das posições atômicas na rede cristalina não pode ser efetuada diretamente em uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução devido ao processo de interação radiação-amostra e convolução com função transferência do microscópio. A fim de obter a função de onda emitida pela amostra completa, sem os efeitos de aberração e coerência parcial do microscópio, a reconstrução por série focal é utilizada. Essa técnica consiste na aquisição de várias imagens de alta resolução com o foco da lente objetiva variando em incrementos fixos e na determinação de certos parâmetros do microscópio, permitindo a obtenção da função transferência de contraste e através de operações de deconvolução, determinar com exatidão a função de onda emitida pela amostra. Para a obtenção de resultados relevantes pela técnica de reconstrução por série focal é necessário que o microscópio esteja bem alinhado ao longo do eixo ótico, com o objetivo de diminuir a modulação presente na função transferência de contraste devido a efeitos de aberração, e assim diminuir os artefatos produzidos nas imagens de alta resolução.

Para a realização da reconstrução por série focal no Centro de Microscopia da UFMG foi utilizado, inicialmente, uma amostra de silício, preparada pela técnica de polimento Tripod, uma vez que sua estrutura atômica é bem conhecida na literatura, para calibrar o sistema e para determinar os parâmetros a serem utilizados na realização da reconstrução por série focal. Ao concluir esse passo, amostras de telureto de bismuto preparadas por ultramicrotomia foram utilizadas, e através da reconstrução por série focal foi possível visualizar a posição atômica de sua estrutura ao comparar os resultados com as simulações obtidas através do software JEMS.

Foi observado que a preparação de amostras é um ponto crítico do trabalho por comprometer a obtenção de imagens de alta resolução ao comparar os resultados do silício, amostra fina e passível de limpar com feixe de íons (plasma cleaner), com as amostras de telureto de bismuto que não apresentavam espessura uniforme, além da presença de material amorfo em sua superfície. Alguns pontos importantes e que merecem muito cuidado durante a preparação de amostras pela ultramicrotomia são: qualidade da faca de diamante utilizada, uma vez que a presença de dentes e falhas podem gerar rasgos nos cortes das amostras e a pureza da água utilizada, para não gerar contaminações na amostra e comprometer a obtenção de imagens

de alta resolução. A presença de material amorfo na superfície da amostra compromete os resultados da reconstrução por série focal, de forma que, filtros de Wiener e ABSF foram utilizados a fim de eliminar as informações referentes a camada de amorfo da transformada de Fourier das imagens de alta resolução. Constatou-se uma melhora na qualidade da reconstrução por série focal para as amostras de silício e telureto de bismuto, permitindo a identificação da estrutura atômica das quintuplas camadas do telureto de bismuto. Entretanto ainda se observou a presença residual de material amorfo no telureto de bismuto.

A reconstrução por série focal com imagens filtradas forneceu bons resultados usando o método da onda plana para o silício, aproximação linear, e o método da parábola para o telureto de bismuto, aproximação não linear. Resultado bastante plausível considerando a diferença de número atômico e o fato da amostra de silício ser bem fina.

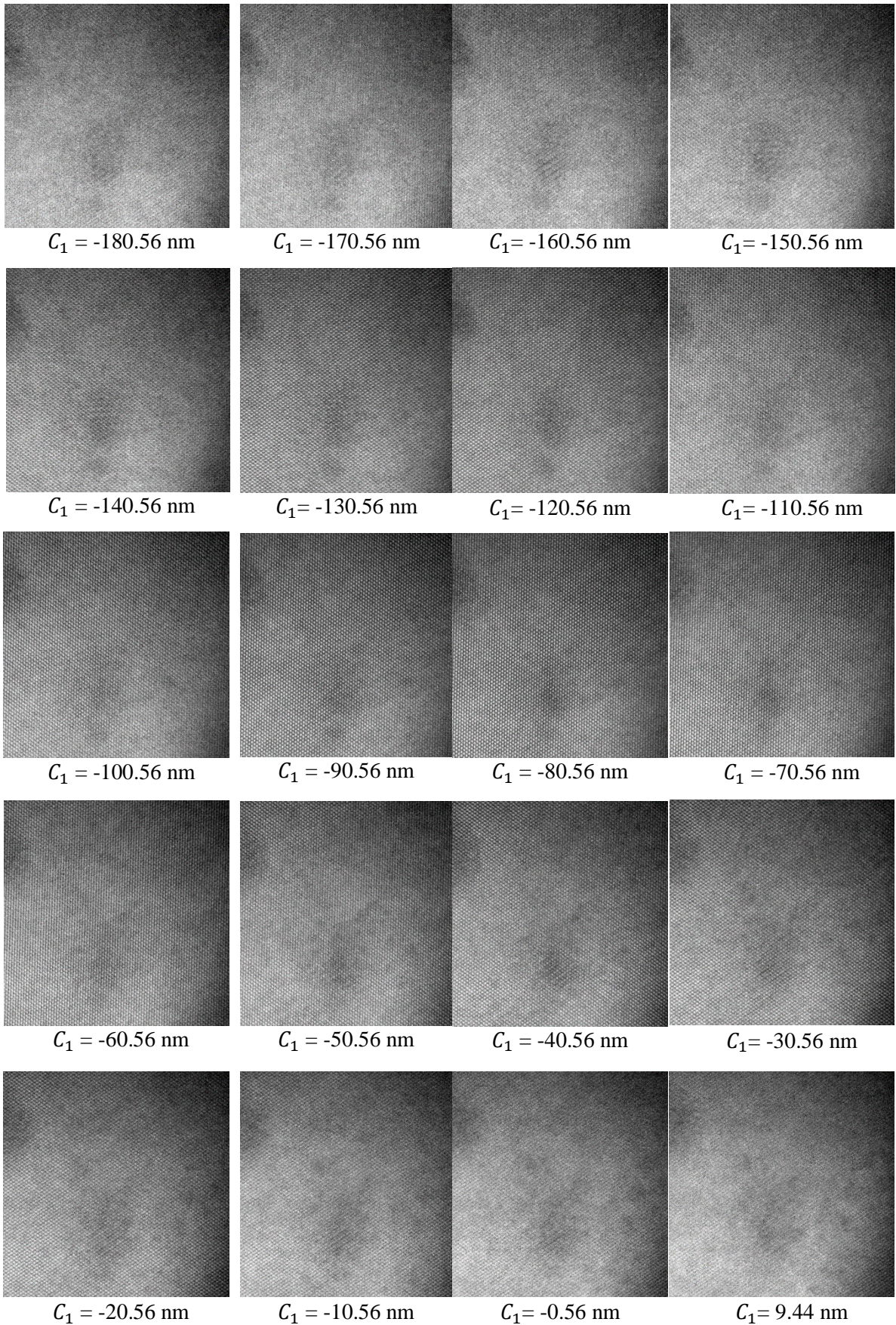
Pode-se concluir que apesar dos resultados se apresentarem bastante razoáveis, os parâmetros do microscópio precisam ser melhor estabelecidos tanto para realizar a simulação como a reconstrução por série focal, o ideal seria a medição direta dos parâmetros do microscópio eletrônico de transmissão, como os coeficientes de aberração esférica, astigmatismo, o semiângulo de convergência, com o objetivo de obter a função de onda emitida pela amostra corrigida. A obtenção de amostras homogêneas em espessura e sem a presença de material amorfo, especialmente no caso do telureto de bismuto seria excelente.

Trabalhos futuros de reconstrução por série focal em amostras de telureto de bismuto intercalado com estanho ou outros elementos devem ser realizados, com os devidos cuidados discutidos a respeito da preparação de amostras e à medição direta no microscópio dos parâmetros necessários à reconstrução por série focal. O próximo passo do trabalho envolve a utilização do software FTSR, baseado na reconstrução por série focal utilizando filtros lineares, com o objetivo de determinar qual modelo de reconstrução fornece o melhor resultado para a função de onda emitida pela amostra.

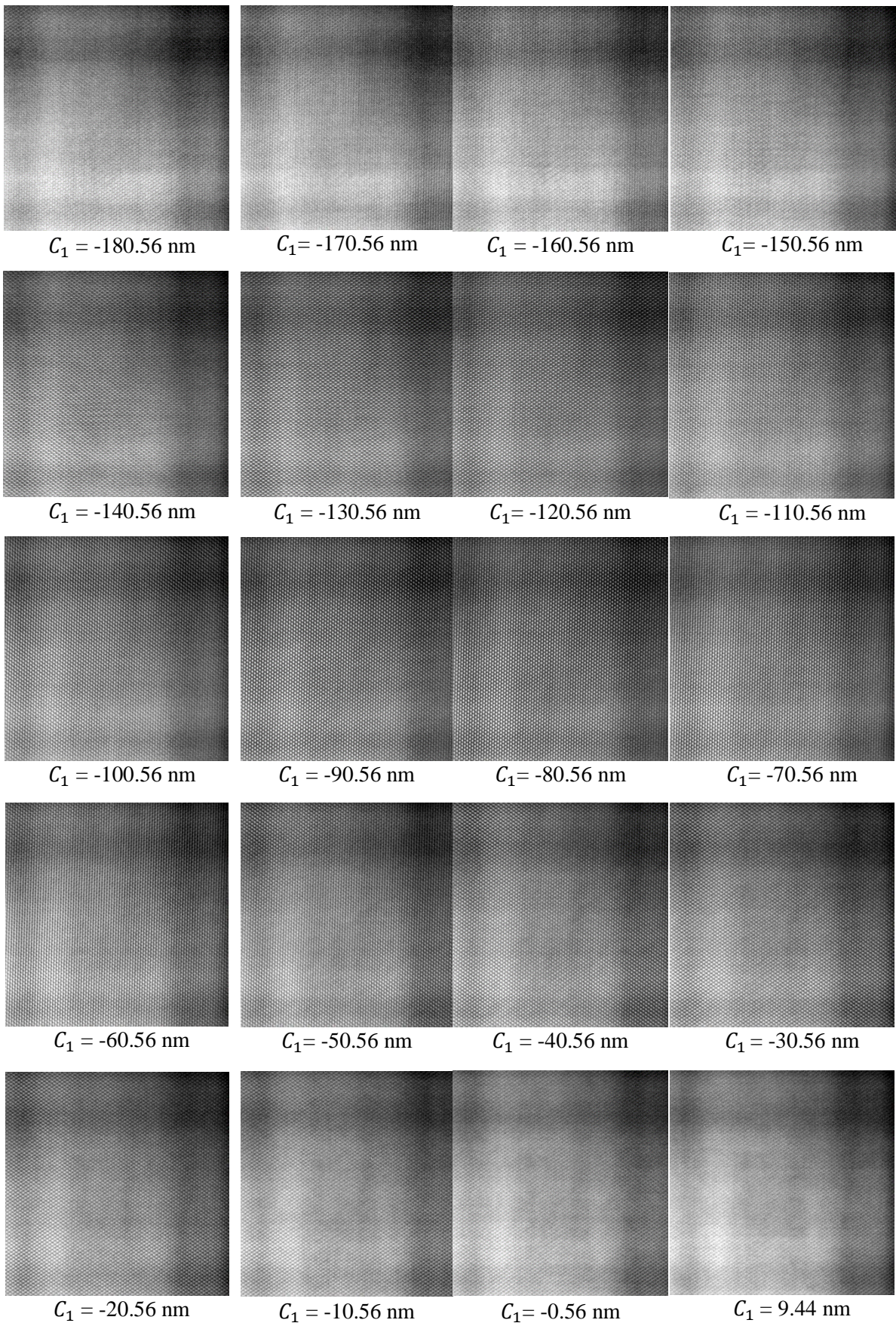
APÊNDICE

Nesse apêndice encontra-se as séries de imagens utilizadas para a reconstrução por série focal para o silício e telureto de bismuto discutidas ao longo do texto, com os valores de foco da lente objetiva para cada imagem.

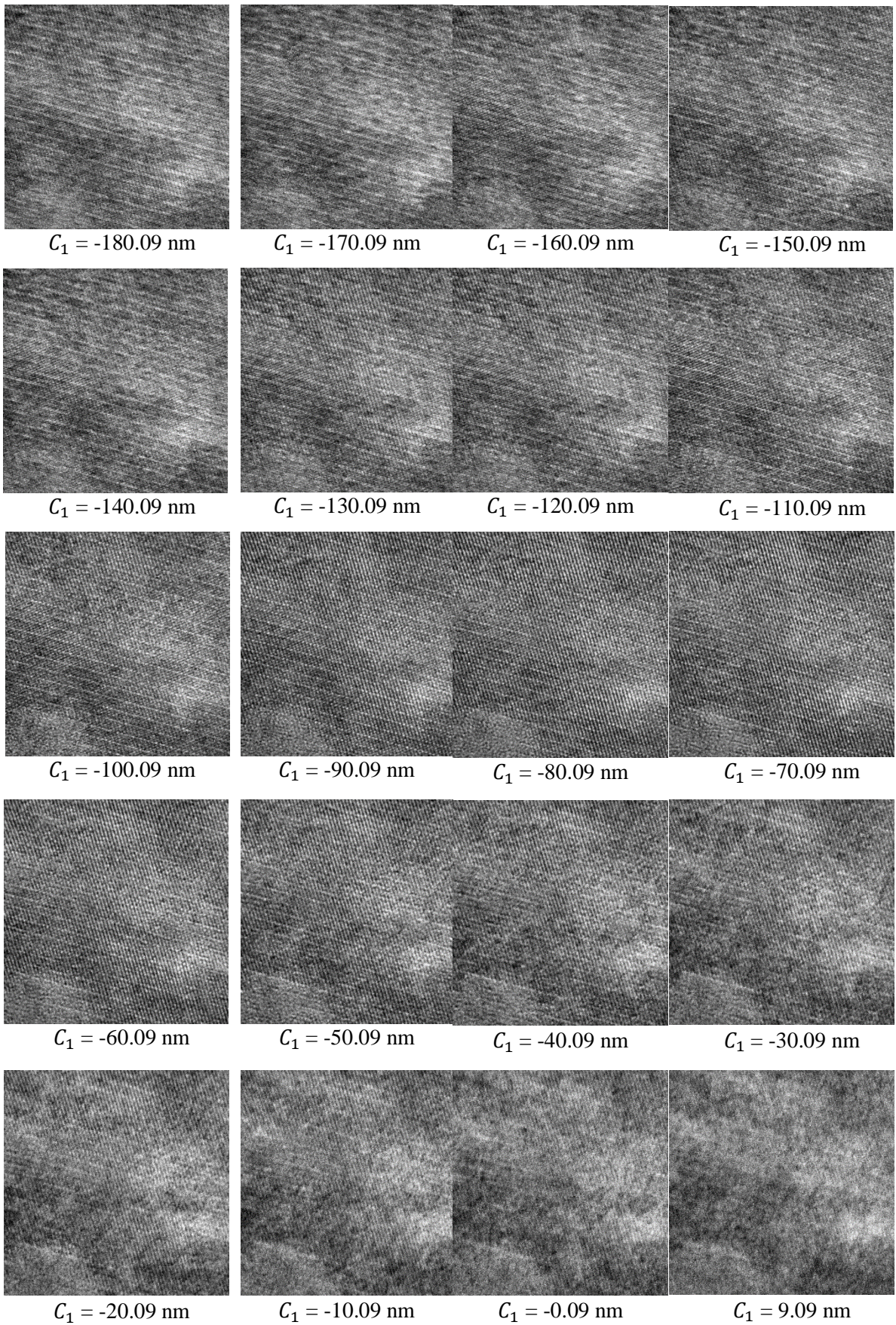
Série	Série 1_Si	Série 1_Si	Série 1_Bi ₂ Te ₃	Série 1_Bi ₂ Te ₃	Série 2_Bi ₂ Te ₃	Série 2_Bi ₂ Te ₃
Material	Silício	Silício	Telureto de bismuto	Telureto de bismuto	Telureto de bismuto	Telureto de bismuto
Orientação	[110]	[110]	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	$[2\bar{1}\bar{1}0]$
Tempo de exposição	0.3 s	0.3 s	0.2 s	0.2 s	0.2 s	0.2 s
Magnificação	450 kx	450 kx	490 kx	490 kx	590 kx	590 kx
Corrente do filamento	4 μ A	4 μ A	7 μ A	7 μ A	7 μ A	7 μ A
Filtros de Wiener e ABSF	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim
Incremento do foco	10 nm	10 nm	10 nm	10 nm	5 nm	5 nm
Páginas	109	110	111	112	113	114



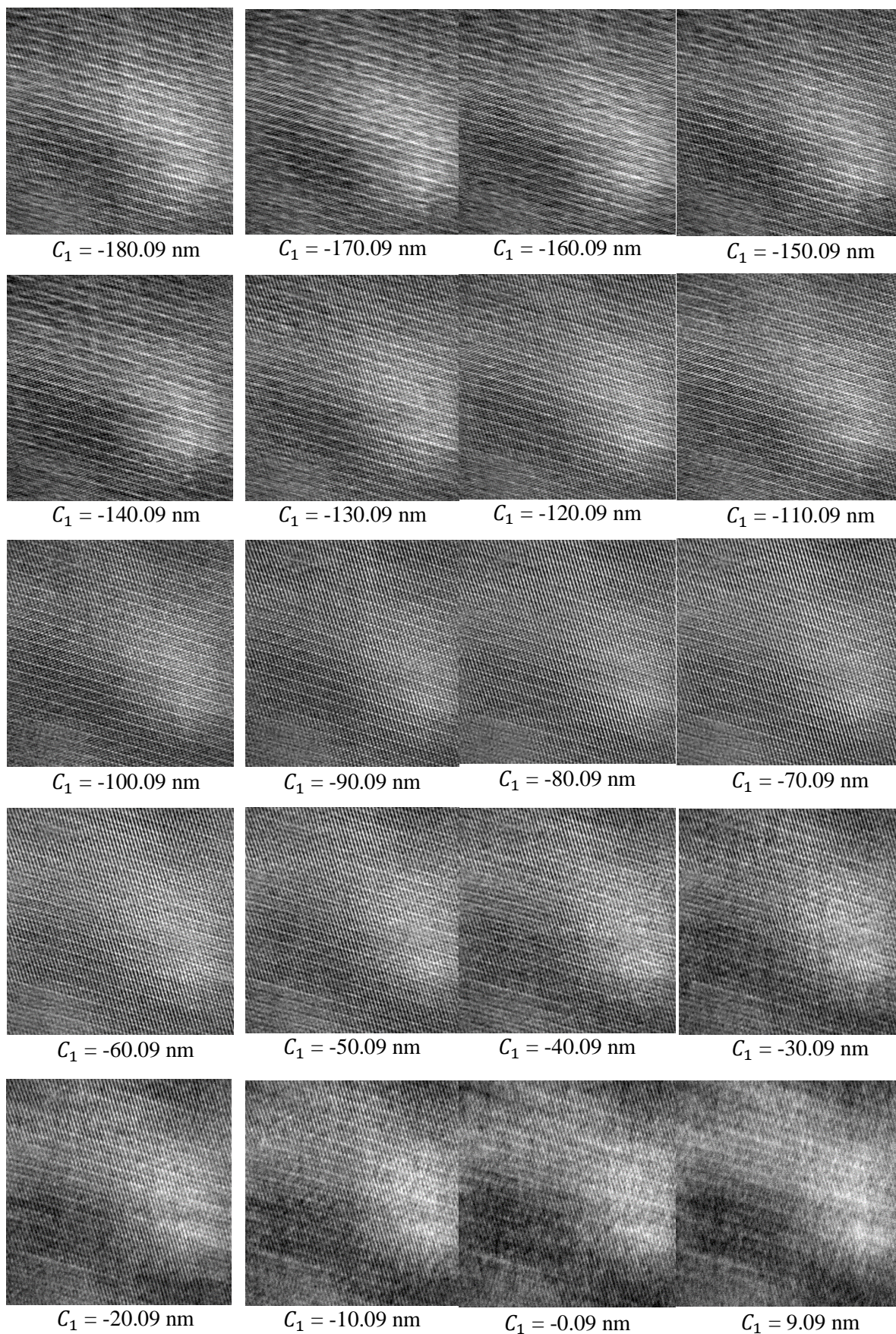
Série 1_Si sem aplicação de filtros



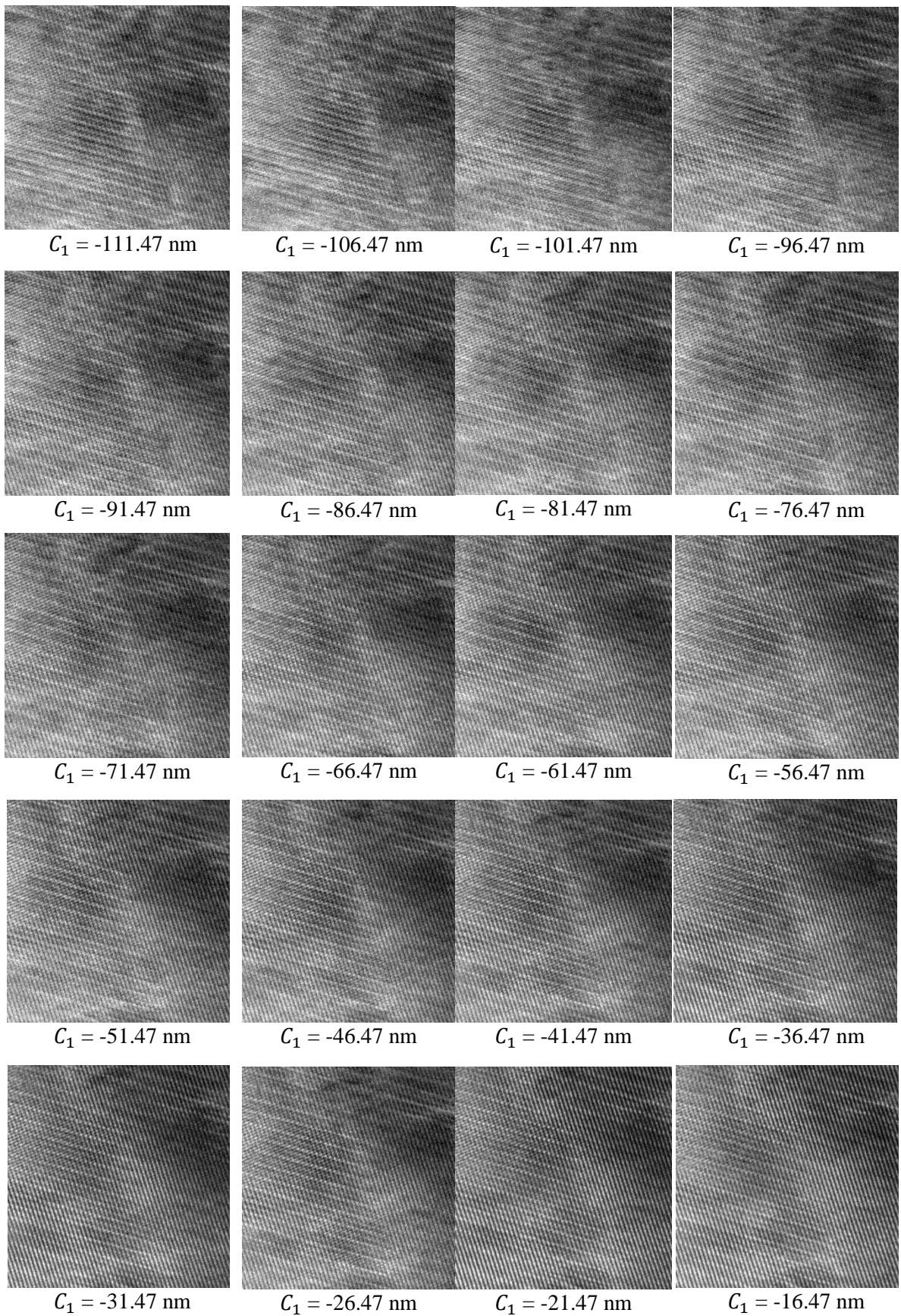
Série 1_Si com aplicação de filtros



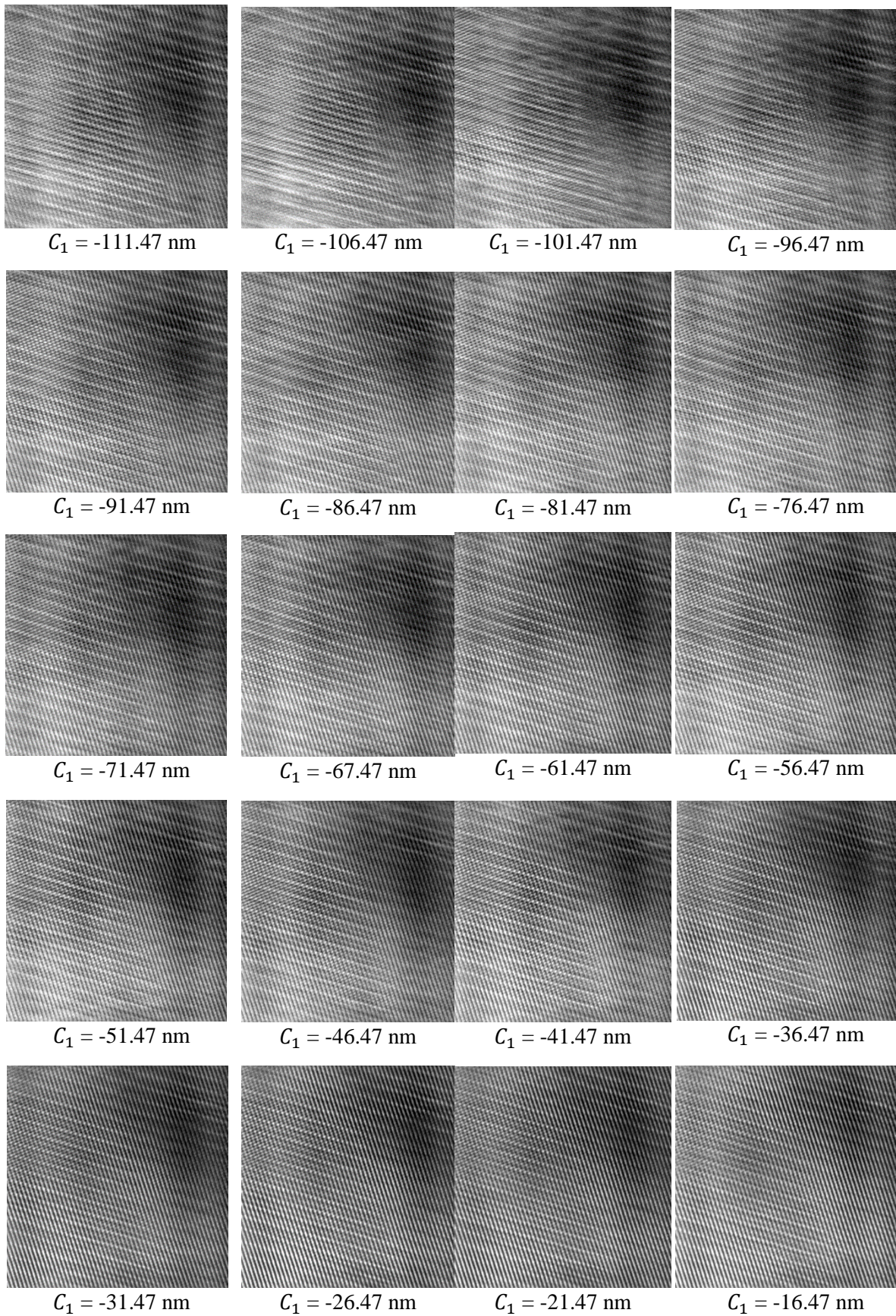
Série 1_Bi₂Te₃ sem aplicação de filtros



Série 1_Bi₂Te₃ com aplicação de filtros



Série 2_Bi₂Te₃ sem aplicação de filtros



Série 2_Bi₂Te₃ com aplicação de filtros

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] De Graef, M. *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*. Cambridge University Press (2003).
- [2] Fultz, B.; Howe, J.M. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer, 2^a ed. (2002).
- [3] Williams, D.B.; Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy*. Springer, 2^a ed. (2009).
- [4] Cowley, J.M. *Diffraction Physics*. Elsevier, 3^a ed. (1995).
- [5] Hammond, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press, 3^a ed. (2009).
- [6] Cowley, J.M.; Moodie, A.F. *The Scattering of Electrons by Atoms and Crystals. A New Theoretical Approach*. Acta Cryst. **10** 609 (1957).
- [7] Kirkland, A.I.; Meyer, R.R.; “Indirect” *High-Resolution Transmission Electron Microscopy: Aberration Measurement and Wavefunction Reconstruction*. Microscopy and Microanalysis **10** 401 (2004).
- [8] O’Keefe, M.A. “Resolution” in *high-resolution electron microscopy*. Ultramicroscopy **47** 282 (1992).
- [9] Karlík, M. *Lattice Imaging in Transmission Electron Microscopy*. Materials Structure **8** 3 (2001).
- [10] Reimer, L.; Kohl, H. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. Springer, 5^a ed. (2008).
- [11] Wang, Z.L. *Elastic and Inelastic Scattering in Electron Diffraction and Imaging*. Plenum Press (1995).
- [12] Spence, J.C.H. *High Resolution Electron Microscopy*. Oxford University Press, 4^a ed. (2013).
- [13] Meyer, R.R.; Kirkland, A. *The effects of electron and photon scattering on signal and noise transfer properties of scintillators in CCD cameras used for electron detection*. Ultramicroscopy **75** 23 (1998).
- [14] Van Dyck, D.; Jong, A. F. *Ultimate resolution and information in electron microscopy: general principles*. Ultramicroscopy **47** 266 (1992).

- [15] <http://www.maxsidorov.com/ctfexplorer/> Acessado em novembro de 2015.
- [16] Kirkland, A.; Young, N. *Advances in high-resolution transmission electron microscopy for materials science*. Microscopy and Analysis **September** 19 (2012).
- [17] O’Keefe, M.A.; et al. *Computed crystal structure images for high resolution electron microscopy*. Nature **274** 322 (1978).
- [18] Kirkland, A.I.; Haigh, S.J. *Exit Wavefunction Reconstruction*. JEOL news **44** 6 (2009).
- [19] Thust, A. *Theory and Applications of Focal-Series Reconstruction in HRTEM*. Microscopy and Microanalysis **11** 602 (2005).
- [20] Zandbergen, H.W.; Van Dyck, D. *Exit Wave Reconstructions Using Through Focus Series of HREM Images*. Microscopy Research and Technique **49** 301 (2000).
- [21] Coene, W.; et al. *Phase Retrieval through Focus Variation for Ultra-Resolution in Field-Emission Transmission Electron Microscopy*. Physical Review Letters **69** (26) 3743 (1992).
- [22] Steinecker, A.; Mader, W. *Exit wave reconstruction using a conventional transmission electron microscopy*. Journal of Microscopy **190** 281 (1998).
- [23] O’Keefe, M.A.; et al. *Sub-Angstrom high-resolution transmission electron microscopy at 300 keV*. Ultramicroscopy **89** 215 (2001).
- [24] Zandbergen, H.W.; et al. *The use of through focus exit wave reconstruction in the structure determination of several intermetallic superconductors*. Ultramicroscopy **64** 231 (1996).
- [25] Erni, R.; et al. *Optimization of exit-plane waves restored from HRTEM through focus-series*. Ultramicroscopy **110** 151 (2010).
- [26] Meyer, R.R. *Quantitative Automated Object Wave Restoration in High-Resolution Electron Microscopy*. PhD Thesis, Dresden University (2002).
- [27] Tyutyunnikov, D. *High Resolution Transmission Electron Microscopy Investigation of FePt and Au Nanoparticles*. Diploma Thesis, University Duisburg-Essen (2010).
- [28] Erni, R. *Atomic-scale analysis of precipitates in Al-3 at. 3% Ag: transmission electron microscopy*. PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zürich (2003).
- [29] Ek, M. *Image Series Reconstruction for Transmission Electron Microscopy*. Diploma Thesis, Lund University (2009).

- [30] Ishizuka, K. *Contrast transfer function of Crystal image in TEM*. Ultramicroscopy **5** 55 (1980).
- [31] Coene W.M.J.; et. al. *Maximum-likelihood method for focus-variation image reconstruction in high resolution transmission electron microscopy*. Ultramicroscopy **64** 109 (1996).
- [32] Coene W.M.J.; et al. *Focus-Variation Image Reconstruction in Field Emission TEM*. MSA Bulletin **24(2)** 472 (1994).
- [33] Thust. A.; et al. *Focal-series reconstruction in HRTEM: simulation studies on non-periodic objects*. Ultramicroscopy **64** 211 (1996).
- [34] Op de Beek, M.; Van Dyck, D.; Coene, W. *Wave function reconstruction in HRTEM: the parabola method*. Ultramicroscopy **64** 167 (1996).
- [35] Van Dyck, V.; Op de Beek, M. *A new approach to object wavefunction reconstruction in electron microscopy*. Optik **93** 103 (1993).
- [36] Manual de operação do software FTSR (2014).
- [37] Hull, R. *Properties of Crystalline Silicon*. INSPEC (1999).
- [38] Stadelmann, P. *EMS – a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science*. Ultramicroscopy **21** 131 (1987).
- [39] <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html> Acessado em novembro de 2015.
- [40] Hom, T.;Kiszenick, W.; Post, B. *Accurate lattice constants from multiple reflection mesuarements II*. Journal of Applied Crystallography **8** 457 (1975).
- [41] Feutelais, Y.; et al. *A study of the phases in Bismuth-Telluride systems*. Materials Research Bulletin **28** 591 (1993).
- [42] Nakajima, S. *The crystal structure of $Bi_2Te_{3-x}Se_x$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids **24** 479 (1963).
- [43] Maier, D. *Strain-field domain structure in Bi_2Te_3 thermoelectric materials*. Solid State Communications **122** 565 (2002).

- [44] Teweldebrhan, D., Goyal, V.; Baladin, A.A.; *Exfoliation and Characterization of Bismuth Telluride Atomic Quintuples and Quasi-Two-Dimensional Crystals*. NanoLetters **10** 1209 (2010).
- [45] Ciobanu, C.L.; et al. *Chemical-structure modularity in the tetradymite group: A HREM study*. American Mineralogist **94** 517 (2009).
- [46] Mishra, S.K.; Satpathy, S.; Jepsen, O. *Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide*. Journal of Physics: Condensed Matter **9** 461 (1997).
- [47] Urazhdin, S.; et al. *Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3* . Physical Review B **69** 085313 (2004).
- [48] Goldsmid, H.J. *Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation*. Materials **7** 2577 (2014).
- [49] Medlin, D.L.; et al. *Structure of the (0001) basal twin boundary in Bi_2Te_3* . Journal of Applied Physics **108** 043517 (2010).
- [50] Kane, C.; Moore, J. *Topological Insulators*. Physics World **February** 32 (2011).
- [51] Zhang, H.; et al. *Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface*. Nature Physics **5** 438 (2009).
- [52] Chen, Y.L.; et al. *Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi_2Te_3* . Science **325** 178 (2009).
- [53] Scanlon, D.O.; et al. *Controlling Bulk Conductivity in Topological Insulators: Key Role of Anti-Site Defects*. Advanced Materials **24** 2154 (2012).
- [54] Zhitinskaya, M.K.; Nemov, S.A.; Svechnikova, T.E. *Interaction of electrical active intrinsic defects in Sn-doped Bi_2Te_3* . Materials Science in Semiconductor Processing **6** 449 (2003).
- [55] Ayache, J.; et al. *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy: Techniques*. Springer (2010).
- [56] Teixeira, N.G. *Crescimento e caracterização da face (0001) do telureto de bismuto*. Master's thesis, Universidade Federal de Minas Gerais (1997).
- [57] Manual de operação Tecnai G2-20 Super Twin (2008).

- [58] Smith, D.J; Saxton, W.O.; et al. *The importance of beam alignment and crystal tilt in high-resolution electron microscopy*. Ultramicroscopy **11** 263 (1983).
- [59] Kilaas, R. *Optimal and near-optimal filters in high-resolution electron microscopy*. Journal of Microscopy **190** 45 (1998).
- [60] http://www.dmscripting.com/hrtem_filter.html Acessado em novembro de 2015.
- [61] <http://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software> Acessado em novembro de 2015.
- [62] Lin, F; Chen, Q.; Peng, L.M. *REW – exit wave reconstruction and alignments for focus-variation high-resolution transmission electron microscopy images*. Journal of Applied Crystallography **40** 614 (2007).
- [63] Lin, F; Weng, J.W.; Chen, J.H. *REW program for the HRTEM image simulation, the alignment and focus variation image reconstruction*. Microscopy and Microanalysis **15** 1090 (2009).
- [64] Manual de operação do software REW (2006).
- [65] Otten, M.T.; Coene, W.M.J. *High resolution imaging on a field emission TEM*. Ultramicroscopy **48** 77 (1993).
- [66] Manual de operação do software TrueImage (2005).