

## Etude Théorique de la Visibilité des Plans Atomiques en Microscopie Electronique

PAR N. BONNET

*Laboratoire de Microscopie Electronique ERA 376, UER Sciences, BP 347, 51062 Reims Cédex, France*

(Reçu le 20 mai 1976, accepté le 19 septembre 1976)

Taking into account actual capabilities of high resolution and very high voltage electron microscopes, conditions are specified which allow crystal lattices to be correctly imaged. The influence of parameters such as specimen thickness, defocusing distance, accelerating voltage, number of interfering beams is discussed. The inelastic scattering effect is also considered. The three-beam interference case in axial illumination is especially detailed. The method of calculation can easily be applied to other interesting operating modes, particularly in dark-field imaging which seems very promising.

### 1. Introduction

L'observation directe des plans atomiques cristallins est un mode opératoire important en microscopie électronique. Il a d'abord été utilisé pour tester les qualités de stabilité et de résolution de l'appareil.

Mais son application s'est ensuite étendue aux études 'en soi' des plans cristallins, dans des domaines très variés. Il s'agit alors essentiellement de mettre en évidence des détails de la configuration cristalline, tant en ce qui concerne la structure 'parfaite' que les défauts de structure.

Ces dernières années ont vu la limite de résolution de telles études se déplacer vers la gamme de l'ångström. L'utilisation de microscopes haute résolution à très haute tension permet d'aborder expérimentalement l'échelle de l'atome.

Eu égard à la quantité d'études expérimentales basées sur cette méthode, le nombre de publications théoriques est assez restreint. En particulier, les conditions optimum de visibilité sont relativement mal définies.

Komoda (1964) aborde ce problème, mais son étude porte essentiellement sur l'interaction à deux faisceaux (le faisceau transmis et le faisceau de Bragg du premier ordre) et ses calculs sont faits en théorie à deux ondes.

Miyake, Fujiwara, Tokonami & Fujimoto (1964) traitent de l'éclairage axial à trois faisceaux (position de Laue symétrique) et de l'éclairage incliné à deux faisceaux (position de Bragg du premier ordre) pour le cas de la phtalocyanine de platine. Ils étudient en particulier l'influence des réflexions d'ordre supérieur sur le contraste de ces images. Mais ils ne tiennent pas compte des aberrations du microscope et considèrent que le cristal est représentable par un potentiel harmonique.

Les approximations faites dans ces deux contributions sont assez grossières et la conséquence en sera discutée dans la suite de ce travail.

De meilleurs résultats seront obtenus si l'on tient compte pour décrire les phénomènes qui se produi-

sent à l'intérieur du cristal de la théorie dynamique à faisceaux multiples de la diffraction électronique. Les effets des aberrations du microscope peuvent alors être pris en compte en introduisant la méthode désormais classique de la théorie du transfert.

Des études récentes utilisent ce formalisme, mais elles portent sur des cas très particuliers. Lynch & O'Keefe (1972) par exemple rendent compte des images obtenues avec des oxydes complexes du type  $W_4Nb_{26}O_{77}$ . Bourret, Desseaux & Renault (1975) d'autre part étudient l'éclairage axial à trois faisceaux dans le cas particulier de la réflexion 200 de l'or à 1 MeV.

Comme l'indiquent ces auteurs, chaque cas expérimental se caractérise par des conditions optimum particulières. Mais il nous a cependant semblé possible de dégager un certain nombre d'idées directrices qui pourraient servir de guide à l'expérimentateur. Ceci devrait être vrai au moins pour les cristaux à structure simple (métaux par exemple) dont l'étude peut être envisagée aujourd'hui avec l'abaissement de la résolution limite des microscopes.

Nous commençons, dans § 2, par rappeler les fondements de la théorie du transfert dans le cas d'une structure cristalline.

Dans § 3, nous passons en revue les différentes possibilités d'observation, c'est à dire les divers choix possibles de faisceaux qui interfèrent pour former l'image. Une courte discussion présente chaque fois les avantages et inconvénients respectifs de la méthode.

Dans § 4, nous détaillons le cas de l'éclairage axial à trois faisceaux, en étudiant l'influence des différents paramètres (défocalisation, épaisseur de l'échantillon, tension d'accélération, diffusion inélastique, etc.).

Enfin, dans § 5, nous donnerons quelques éléments sur le cas de l'éclairage axial à deux faisceaux.

### 2. Résumé du fondement théorique de la méthode

La formation de l'image en microscopie électronique peut être décrite par une double transformée de

Fourier (Hanszen, 1971). Pour une onde incidente unité, la distribution d'amplitude derrière l'objet s'écrit :

$$\psi_o(\mathbf{r}) = a(\mathbf{r}) \exp[i\varphi(\mathbf{r})] \quad (1)$$

où  $a(\mathbf{r})$  décrit une modulation d'amplitude et  $\varphi(\mathbf{r})$  le changement de phase.

La distribution dans le plan de diffraction est alors :

$$F(\mathbf{q}) = \int \psi_o(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

Cette distribution est modifiée par la fonction pupille  $P(\mathbf{q})$  qui inclut la fonction aberration de la lentille et la fonction diaphragme :

$$P(\mathbf{q}) = \exp [i\Gamma(\mathbf{q})] D(\mathbf{q}) \quad (3)$$

L'amplitude dans le plan image s'obtient en effectuant une deuxième transformée de Fourier ;

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{q}) P(\mathbf{q}) \exp(-2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{q} \quad (4)$$

Dans le cas particulier d'un objet monocristallin  $F(\mathbf{q})$  devient une fonction discrète :

$$F(\mathbf{q}) = \sum_g \psi_g \quad (5)$$

où  $g = \sin \theta / \lambda$ , les différents  $\theta$  possibles représentant les déviations de Bragg du cristal. D'où

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_g \psi_g P_g \exp(2\pi i g r) \quad (6)$$

Si on fait le lien avec la théorie dynamique à faisceaux multiples de la diffraction électronique, on a :

$$\psi_g = \phi_g \exp(i\varphi_g) = \sum_i C_o^i C_g^i \exp(2\pi i k_z^i t) \quad (7)$$

où  $C_o^i$ ,  $C_g^i$ ,  $k_z^i$  sont respectivement les composantes et vecteurs d'ondes des ondes de Bloch habituelles et  $t$  l'épaisseur du cristal.

Si l'on suppose que le diaphragme objectif laisse passer un nombre  $N$  de faisceaux  $G_N$ , l'amplitude dans le plan image s'écrit :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{G_1=0}^{G_N} \phi_{G_N} \exp [i(\varphi_{G_N} + \Gamma_{G_N} + 2\pi \mathbf{G}_N \cdot \mathbf{r})] \quad (8)$$

et l'intensité dans l'image vaut :

$$I_i(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \quad (9)$$

### Discussion du signe de $\Gamma$

La fonction aberration  $\Gamma$  a été depuis de nombreuses années utilisée comme argument de la fonction de transfert  $T = 2 \sin \Gamma$ . Cependant, il semble que peu d'attention ait été accordée à son signe et que des publications aient sur ce point présenté des résultats contradictoires.

Pour de faibles objets de phase, ceci n'a que peu d'incidence pratique puisque le terme de phase dû à la diffraction diffère peu de  $\pi/2$ .

Mais pour des objets de phase forte ou des objets de phase et d'amplitude, la différence de phase entre les faisceaux diffractés et le faisceau directement transmis peut différer notablement de  $\pi/2$ . Il est donc nécessaire de connaître le signe relatif de la différence de phase due aux aberrations du microscope et de celle due à la diffraction par l'échantillon. Ceci est particulièrement important dans le cas des cristaux puisque la différence est fonction de l'épaisseur du spécimen observé.

Reprenant les résultats de la démonstration de Lannes (1976) et compte tenu de nos notations, nous écrirons donc la fonction d'aberration :

$$\Gamma_{G_N} = -\frac{\pi}{2} (C_S \lambda^3 G_N^4 + 2\Delta z \lambda G_N^2), \quad (10)$$

$C_S$  étant le coefficient d'aberration sphérique,  $\Delta z$  étant la défocalisation (négative pour une sous-focalisation).

### 3. Différentes possibilités d'observation des plans atomiques

Les différents modes opératoires se définissent par les propriétés des faisceaux que l'on laisse passer à travers l'ouverture du diaphragme objectif ; selon que le faisceau transmis est accepté ou arrêté (champs clairs et champs sombres) ; selon la direction du faisceau incident (éclairage axial ou incliné) ; selon le nombre des faisceaux d'interférence.

Les principaux cas possibles sont schématisés sur la Fig. 1.

#### 3.1. Eclairage axial à deux faisceaux ( $0, g$ )

La périodicité de l'image est proportionnelle à celle du réseau cristallin mais les maximums respectifs sont décalés d'une grandeur variable avec les conditions expérimentales (la défocalisation en particulier).

Le contraste décroît par ailleurs rapidement à cause de l'aberration chromatique (Komoda, 1964).

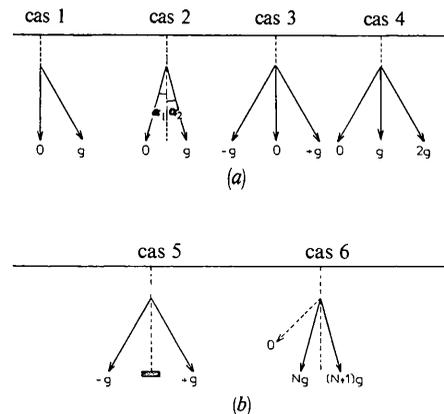


Fig. 1. Spécification des faisceaux qui forment l'image et de leur position par rapport à l'axe du microscope représenté par des tirets. (a) Champs clairs. (b) Champs sombres.

### 3.2. *Eclairage incliné à deux faisceaux (o, g)*

Si le faisceau incident est incliné de telle sorte que les directions des faisceaux transmis et premier diffracté soient symétriques ( $\alpha_1 = \alpha_2$ ), le contraste dans l'image est constant et indépendant des aberrations du microscope.

Une erreur dans l'inclinaison est malheureusement inévitable, mais même dans ce cas, l'effet de l'aberration chromatique est beaucoup moins sensible que dans le cas précédent. C'est ce qui explique les très bonnes résolutions obtenues par cette méthode (Komoda, 1966).

### 3.3. *Eclairage axial à trois faisceaux (o, g, -g)*

Dans le cas général des cristaux centrosymétriques où  $\phi_g = \phi_{-g}$  et  $\varphi_g = \varphi_{-g}$ , l'intensité image s'écrit :

$$I(\mathbf{r}) = \phi_o^2 + 2\phi_g^2 + 2\phi_g^2 \cos(4\pi gr) + 4\phi_o\phi_g T \cos(2\pi gr)$$

$$\text{où} \quad T = \cos(\Gamma_g + \varphi_g - \varphi_o). \quad (11)$$

Le contraste optimal (obtenu pour  $T = \pm 1$ ) vaut :

$$C = \frac{4\phi_o\phi_g}{\phi_o^2 + 4\phi_g^2} \text{ quand } \phi_o > 2\phi_g$$

$$C = 1 \text{ quand } \phi_o < 2\phi_g. \quad (12)$$

Ce cas sera étudié en détail au § 4. Mentionnons déjà que son principal intérêt est, outre sa facilité de réalisation, le fait que le déplacement latéral des maximums d'intensité image par rapport à la projection des plans atomiques peut être nul.

### 3.4. *Eclairage incliné à trois faisceaux*

Cette solution, qui semble *a priori* compliquée, peut être utile dans certaines études particulières. L'interférence entre les faisceaux (o, g, 2g) par exemple a été employée pour la visualisation des plans atomiques dans les alliages ordonnés de type  $LI_2$  (Schneider, Sinclair & Thomas, 1974).

### 3.5. *Champ sombre symétrique (-g, +g)*

Si on stoppe le faisceau direct en éclairage axial à trois faisceaux, la valeur de l'intensité image est donnée par :

$$I(\mathbf{r}) = 2\phi_g^2 + 2\phi_g^2 \cos(4\pi gr) = 4\phi_g^2 \cos^2(2\pi gr). \quad (13)$$

Cette méthode d'observation semble présenter beaucoup d'avantages, bien qu'elle ait été très peu utilisée. L'intensité est indépendante de la défocalisation, donc achromatique. Le contraste théorique est égal à l'unité quelle que soit l'épaisseur et n'est affecté que par la largeur de source. L'inconvénient habituel des champs sombres, à savoir une intensité lumineuse insuffisante, ne se retrouve pas dans le cas des cristaux puisque pour une épaisseur de cristal avoisinant la demi-dis-

tance d'extinction,  $\phi_g$  est important et donc l'intensité aussi.

L'inconvénient est que la période de l'image est (au grandissement près) la demi-période du cristal.

### 3.6. *Champ sombre entre deux faisceaux diffractés successifs $Ng$ et $(N+1)g$*

Si au lieu de déplacer le diaphragme objectif, on a incliné le faisceau incident le long de la rangée systématique pour faire venir la direction  $(N + \frac{1}{2})g$  dans l'axe du microscope, l'intensité se réduit à :

$$I(\mathbf{r}) = \phi_{Ng}^2 + \phi_{(N+1)g}^2 + 2\phi_{Ng}\phi_{(N+1)g} \times \cos[\varphi_{(N+1)g} - \varphi_{Ng} + 2\pi gr]. \quad (14)$$

Le contraste reste indépendant des aberrations et on n'a plus l'inconvénient du cas précédent, la période de l'image étant maintenant celle du réseau cristallin.

*Champs sombres avec trois (ou plus) faisceaux diffractés successifs*

Il est nécessaire de laisser passer dans le diaphragme objectif un assez grand nombre de faisceaux diffractés quand, en plus des périodes principales du cristal, on s'intéresse à des sous-périodes qui donnent lieu à des spots supplémentaires dans le diagramme de diffraction.

C'est ce que font par exemple Van Landuyt, Amelinckx, Kohn & Eckart (1973) pour étudier les ferrites hexagonaux.

Ce type de problème nous éloigne un peu des limites que nous nous sommes fixés (étude des structures cristallines simples) et nous ne nous y attarderons pas ici.

## 4. *Etude détaillée de l'éclairage axial à trois faisceaux*

Nous nous bornerons au cas des cristaux centrosymétriques pour lesquels la valeur de l'intensité image est donnée par la formule (11).

Le dernier terme a la périodicité du cristal et est très sensible aux aberrations du microscope. L'avant dernier terme présente la demi-périodicité du cristal mais est achromatique. Celle-ci apparaît pour des épaisseurs telles que  $\phi_o < \phi_g$ .

Le contraste optimum pour la visualisation directe des plans atomiques se produit donc pour  $T = \pm 1$  et  $\phi_g < \phi_o < 2\phi_g$ .

Nous allons étudier ces conditions à partir des résultats de la théorie dynamique à faisceaux multiples (Hirsch, Howie, Nicholson, Pashley & Whelan, 1965) pour le cas de la position de Laue symétrique. Nous envisagerons aussi l'influence des faisceaux d'ordre supérieur ( $\pm 2g \dots$ ).

### 4.1. *Défocalisation optimum*

Quand la théorie dynamique à faisceaux multiples

est appliquée au lieu de la théorie cinématique ou de la théorie à deux ondes (comme le fait Komoda), la différence de phase entre les faisceaux diffractés et le faisceau transmis devient une fonction de l'épaisseur. On ne peut donc plus considérer, comme dans la théorie du transfert pour les amorphes, qu'il existe une défocalisation optimum par fréquence spatiale transférée. La différence de phase due à la défocalisation n'annulera celles dues à l'aberration sphérique et à la diffraction que pour des valeurs particulières de l'épaisseur.

$$T = \cos(\varphi_g - \varphi_o + \Gamma_g) = \pm 1$$

où

$$\Gamma_g = -\frac{2\pi}{\lambda} \left( \frac{C_S g^4 \lambda^4}{4} + \frac{\Delta z g^2 \lambda^2}{2} \right). \quad (15)$$

Soit les valeurs de la défocalisation optimum:  $\Delta z_n = \Delta z_o + n\delta z$ , avec

$$\Delta z_o = \left( \frac{\varphi_g - \varphi_o}{2\pi} \frac{2}{g^2 \lambda} \right) - C_S \frac{g^2 \lambda^2}{2},$$

$$\delta z = \frac{1}{g^2 \lambda}. \quad (16)$$

Nous représentons en Fig. 2 les valeurs de  $\Delta z_o$  obtenues dans le cas des plans (200) de l'or à 1 MeV. La valeur de  $\delta z$  est indiquée dans l'encart.

En fait, de tels résultats théoriques n'ont pratiquement pas été exploités jusqu'à ce jour, les expérimentateurs préférant effectuer une série focale et choisir parmi les différents clichés obtenus ceux qui fournissent le meilleur contraste.

Pour que ces résultats prennent toute leur importance, il faudrait pouvoir afficher avec une très grande précision la défocalisation optimale calculée.

#### 4.2. Influence de l'épaisseur du spécimen

Afin de déterminer l'épaisseur optimum pour la visualisation des plans atomiques, nous cherchons d'abord une solution analytique en utilisant la théorie dynamique à trois ondes. Nous montrerons ensuite que cette approximation n'est pas si mauvaise qu'il pourrait y paraître à première vue, à deux conditions: l'épaisseur est exprimée en unité de distance d'extinction; on se limite à des corps et à des réflexions pour lesquels le facteur de diffusion atomique est une fonction monotone décroissante de l'angle de diffraction (cas de la structure cubique par exemple).

La matrice de départ de la théorie dynamique à trois ondes en position symétrique s'écrit:

$$\begin{vmatrix} -X & U_1 & U_1 \\ -U_1 & -g^2 - X & U_2 \\ -U_1 & U_2 & -g^2 - X \end{vmatrix}$$

où  $U_n = (2me/h^2)V_n$ , les  $V_n$  étant les coefficients de Fourier du potentiel élastique.

Les valeurs propres  $X_i = 2K\Delta k^i$  s'écrivent:

$$X_1 = \frac{1}{2}(U_2 - g^2 + \sqrt{\Delta})$$

où

$$X_2 = -U_2 - g^2$$

$$X_3 = \frac{1}{2}(U_2 - g^2 - \sqrt{\Delta})$$

$$\Delta = (U_2 - g^2)^2 + 8U_1^2. \quad (17)$$

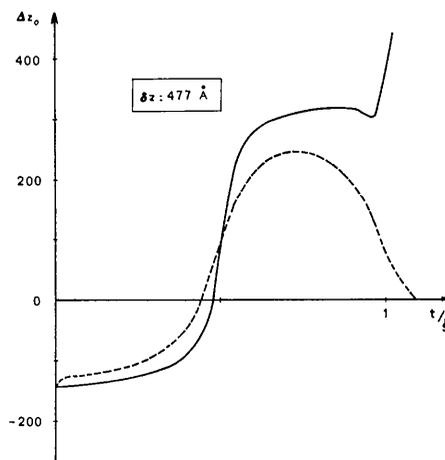


Fig. 2. Défocalisation optimum en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (en unité de distance d'extinction) pour la visualisation des plans atomiques (200) de l'or à 1 MeV en interférence à trois faisceaux. Trait pleins: sans tenir compte de la diffusion inélastique. Tirets: en tenant compte de la diffusion inélastique.

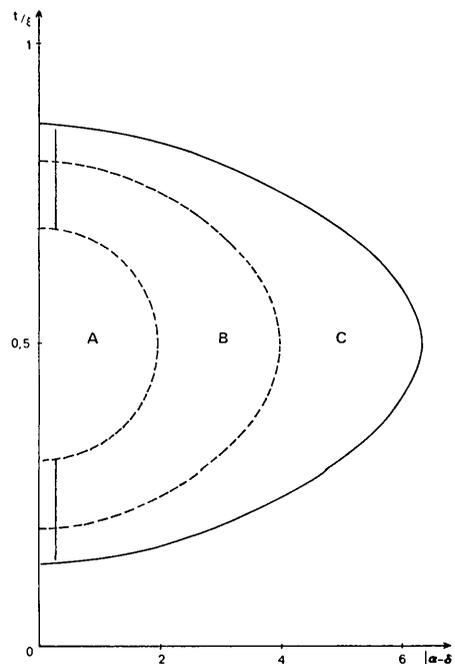


Fig. 3. Relation entre l'épaisseur du spécimen (en unité de distance d'extinction) et la figure d'interférence à trois faisceaux. (A) Zone où la demi-périodicité est importante. (B) Zone où la périodicité apparaît avec un contraste unité. (C) Zone où la périodicité apparaît avec un contraste supérieur à 90%.

Le problème étant symétrique, l'onde de Bloch anti-symétrique 2 ne peut intervenir et seuls les champs d'onde 1 et 3 sont excités.

$$\begin{aligned} C_o^2 &= 0 \\ C_o &= \left(1 + \frac{X_1^2}{2U_1^2}\right)^{-1/2}; \quad C_o^3 \left(1 + \frac{X_3^2}{2U_1^2}\right)^{-1/2} \\ C_{-g}^1 &= C_g^1 = \frac{X_1}{2U_1} C_o^1 \\ C_g^3 &= C_{-g}^3 = \frac{X_3}{2U_1} C_o^3. \end{aligned} \quad (18)$$

En fait, on peut montrer que la diffraction par le cristal ne dépend que de deux paramètres:  $\gamma$  et  $\alpha - \delta$  où  $\gamma = U_1/2K = \lambda U_1/2$ ;  $\alpha = V_2/V_1$ ;  $\delta = g^2/U_1$ .

Par exemple:

$$\begin{aligned} \Delta k^{1,3} &= \frac{\gamma}{2} \{\alpha - \delta \pm \sqrt{[(\alpha - \delta)^2 + 8]}\} \\ C_o^{1,3} &= (1 + \frac{1}{8} \{\alpha - \delta \pm \sqrt{[(\alpha - \delta)^2 + 8]}\}^2)^{-1/2} \\ C_g^{1,3} &= \frac{C_o^{1,3}}{4} \{\alpha - \delta \pm \sqrt{[(\alpha - \delta)^2 + 8]}\}. \end{aligned} \quad (19)$$

L'intensité d'interférence entre les trois faisceaux s'exprime en fonction de ces paramètres:

$$\phi_g = |\psi_g \psi_g^*| = |2C_o^1 C_g^1 \sin(\pi \Delta k t)|$$

où

$$\Delta k = |\Delta k^1 - \Delta k^3| = \frac{1}{\xi_o}.$$

$\xi_o$  est la distance d'extinction en position symétrique d'où  $\phi_g = |2C_o^1 C_g^1 \sin(\pi t/\xi_o)|$  et  $\phi_o = \sqrt{1 - 2\phi_g^2}$  et

$$\varphi_g - \varphi_o = \arctg \left\{ \frac{1}{[(C_o^1)^2 - (C_g^1)^2] \operatorname{tg} \left( \frac{\pi t}{\xi_o} \right)} \right\}. \quad (20)$$

Si l'épaisseur est exprimée en unité de distance d'extinction, l'intensité image ne dépend donc que du seul paramètre  $|\alpha - \delta|$ .

Sur la Fig. 3, nous avons représenté la relation entre l'épaisseur du specimen et les propriétés de la figure d'interférence. On distingue plusieurs zones concentriques: la zone pour laquelle la demi-périodicité est importante (A); la zone pour laquelle la périodicité du cristal apparaît avec un contraste unité (B); la zone pour laquelle le contraste théorique reste supérieur à 90% (C).

Afin de mettre en évidence la bonne approximation ainsi obtenue, nous avons représenté par des traits verticaux les résultats obtenus pour un contraste de 90% à l'aide d'une théorie à 17 ondes dans le cas de la réflexion 200 de l'or à 1 MeV ( $|\alpha - \delta| = 0,274$ ).

#### 4.3. Influence de la tension d'accélération

Bien entendu, la première conséquence de l'augmentation de la tension d'accélération est d'améliorer

la résolution limite du microscope (conditions de Scherzer, 1949).

La seconde conséquence est d'augmenter la distance d'extinction de la réflexion considérée.

Ainsi, si nous reprenons la théorie à trois ondes,

$$\xi_o = \frac{1}{\Delta k} = \frac{1}{\gamma \sqrt{[(\alpha - \delta)^2 + 8]}} \quad (21)$$

où  $\gamma = U_1/2K = \lambda U_1/2$ .

Mis à part ces deux résultats, une modification de la tension d'accélération n'a pas de conséquence fondamentale sur le contraste de l'image des plans cristallins. Il peut néanmoins s'avérer utile pour l'expérimentateur de modifier la tension d'accélération dans le but d'obtenir un rapport  $t/\xi_o$  optimum avec l'épaisseur de cristal dont il dispose.

#### 4.4. Influence de la diffusion inélastique

La notion d'absorption en microscopie électronique rend compte de deux phénomènes principaux: la diffusion inélastique dans le cristal d'une part et le fait que des électrons diffusés aussi bien élastiquement qu'inélastiquement ne soient pas admis dans le diaphragme objectif et ne contribuent pas à la formation de l'image d'autre part.

Pour des objets biologiques, la principale contribution est due au second phénomène dans la mesure où le diaphragme objectif utilisé est petit (jusqu'à quelques microns).

Pour des specimens cristallins au contraire, la nécessité de laisser passer un ou plusieurs faisceaux diffractés conduit à des diaphragmes de plus grande ouverture (de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ ). La contribution du second terme est donc diminuée d'autant. Par contre, la diffusion inélastique dans le cristal ne peut plus être négligée car elle modifie assez considérablement les amplitudes diffractées à la sortie. Elle est d'autant plus importante que le cristal est composé d'atomes lourds.

Nous avons donc inclus dans le formalisme précédent le traitement phénoménologique de l'absorption qui consiste à ajouter une partie imaginaire au potentiel cristallin et à le traiter comme une perturbation (Metherell & Fisher, 1969).

Chaque onde de Bloch est alors atténuée après une épaisseur  $t$  de  $\exp(-2\pi q^i t)$  où:

$$q^i = \sum_n \sum_m C_n^{i*} C_m U'_{n-m} \quad (22)$$

avec  $U'_n = (2me/h^2)V'_n$ , les  $V'_n$  étant les coefficients de Fourier du potentiel cristallin inélastique.

Dans le cas de la réflexion 200 de l'or à 1 MeV pour une théorie à 17 ondes, la valeur du contraste en fonction de l'épaisseur est représentée en Fig. 4. On voit que les épaisseurs optimum ne sont pas modifiées et que le contraste optimum reste égal à un. Par contre, le contraste est amélioré dans ses parties faibles. (épaisseur voisine de  $n\xi_o$ ).

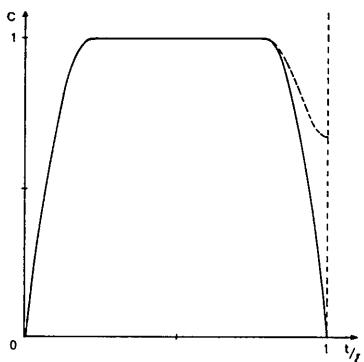


Fig. 4. Contraste de l'image des plans atomiques (200) de l'or en éclairage axial à trois faisceaux à 1 MeV. Traits pleins: sans tenir compte de l'absorption. Tirets: en tenant compte de l'absorption.

La valeur de la défocalisation optimum est représentée en Fig. 2 (courbes en pointillés). Ici encore, on voit que l'influence de la diffusion inélastique devient importante dès que l'épaisseur du spécimen est supérieure à  $\xi/2$ , ce qui ne représente pourtant qu'une certaine d'Å dans le cas particulier traité ici.

Remarquons aussi que si l'on ne tient pas compte de la diffusion inélastique, il existe généralement une tension d'accélération pour laquelle la défocalisation optimum est indépendante de l'épaisseur. Cette tension est celle pour laquelle  $C_o^1 = C_o^3$  et vaut 626 kV pour la réflexion 200 de l'or. Elle correspond à  $(\alpha - \delta) = 0$  en théorie à trois ondes et on a alors  $\varphi_g - \varphi_o = \pi/2$  quelle que soit l'épaisseur. Le cristal se présenterait alors globalement comme un pur objet de phase.

Malheureusement, ces considérations ne tiennent plus lorsque l'on introduit la diffusion inélastique car si les ondes de Bloch 1 et 3 sont bien également excitées, elles sont atténuées de façon différente et de manière croissante avec l'épaisseur.

#### 4.5. Influence des réflexions d'ordre supérieur

En augmentant la taille du diaphragme objectif, il est possible de laisser passer en plus des faisceaux précédents ( $o, g, -g$ ) les faisceaux diffractés dans les directions  $\pm 2g, \pm 3g \dots$ . Il serait intéressant de prévoir quel serait l'effet de ces réflexions supplémentaires.

*A priori*, l'intensité image sera compliquée par les périodes spatiales  $d/3, d/4 \dots d/(N-1)$  si  $N$  est le nombre de faisceaux qui forment l'image.

Mais Miyake, Fujiwara, Tokonami & Fujimoto, (1964) ont trouvé que si l'on considérait le potentiel cristallin harmonique, le contraste de l'image était nettement amélioré pour les images de cristaux suffisamment épais.

Nous avons donc repris des calculs analogues pour voir ce qu'il en était avec un potentiel réel (comportant de nombreux harmoniques). Nous avons étudié la réflexion 200 de l'or à 1000 kV et la réflexion 001 de la phtalocyanine de platine à 41 kV (cas étudié par les auteurs cités précédemment) en interférence à trois et cinq faisceaux. Nous avons considéré chaque fois

les conditions idéales: pour l'interférence à trois faisceaux, nous avons supposé la défocalisation optimum (image sans aberration); pour l'interférence à cinq faisceaux, nous nous sommes aussi placés à la défocalisation optimum, même si cette dernière était différente de la précédente pour un même échantillon.

Comme l'indiquent Miyake *et al.* (1964), les résultats sont assez délicats à exposer car ils dépendent de trop de paramètres. Nous pouvons néanmoins donner quelques indications.

Pour une épaisseur de cristal qui est optimale dans le cas de l'interférence à trois faisceaux, l'adjonction des faisceaux supplémentaires  $\pm 2g$  diminue le contraste. L'intérêt réside tout au plus dans une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics d'intensité. Un tel cas est présenté en Fig. 5(a) ( $t=0,79\xi_o$  pour l'or à 1000 kV) et (c) ( $t=0,84\xi_o$  pour la phtalocyanine de platine à 41 kV).

Quand l'épaisseur du spécimen est telle que le contraste est mauvais en interférence à trois faisceaux, les faisceaux supplémentaires améliorent notablement le contraste. Des résultats illustrant ce phénomène sont présentés en Fig. 5(b) ( $t=0,51\xi_o$  pour l'or à 1000 kV) et (d) ( $t=0,59\xi_o$  pour la phtalocyanine de platine à 41 kV). Mais dans ce cas, il est à craindre que les périodes  $d/2, d/3$  ou  $d/4$  ne viennent sérieusement per-

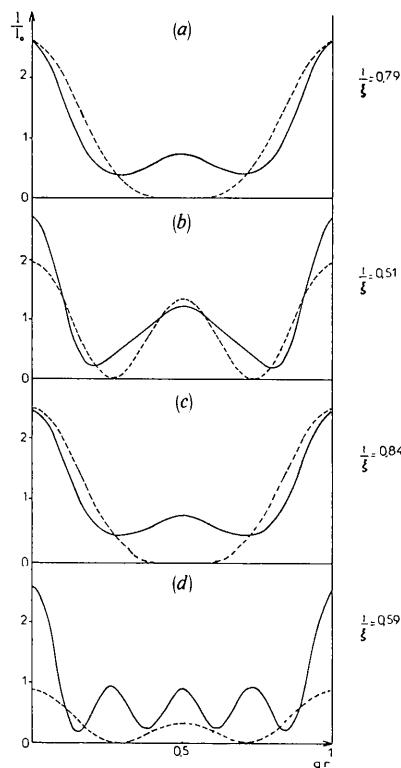


Fig. 5. Profils d'intensité d'images de plans atomiques. Traits pleins: interférence à cinq faisceaux. Tirets: interférence à trois faisceaux. (a), (b) Plans atomiques (200) de l'or à 1 MeV, (c), (d) plans atomiques (001) de la phtalocyanine de platine à 41 keV.

turber la périodicité des plans réticulaires. Ceci se produit quand  $\phi_{2g}$  est important [ $\phi_{2g}=0,50$  dans les conditions de la Fig. 5(d)].

En conclusion, il nous semble peu intéressant, dans le cas général, de modifier le nombre de faisceaux intervenant pour former l'image. Chaque fois que c'est possible, il est sans doute plus avantageux d'ajuster les paramètres tels que l'épaisseur de l'échantillon, la tension d'accélération et la défocalisation pour obtenir le meilleur contraste. L'image sera d'ailleurs toujours plus facilement interprétable quand on se limitera à un nombre restreint de faisceaux.

### 5. Etude de l'interférence à deux faisceaux (o, g) sans aberration

Rappelons que si le faisceau incident est incliné de telle sorte que l'axe du microscope soit confondu avec la direction  $g/2$ , l'intensité image s'écrit :

$$I(\mathbf{r}) = \phi_o^2 + \phi_g^2 + 2\phi_o\phi_g \cos(2\pi\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + \varphi_g - \varphi_o) \quad (23)$$

Quand la diffraction électronique est traitée en théorie cinématique ou en théorie à deux ondes,  $\varphi_g - \varphi_o = \pi/2$  et les maximums d'intensité sont donc toujours situés au même endroit relativement à la projection des plans atomiques.

Par ailleurs, si l'échantillon est en position de Bragg du premier ordre, l'épaisseur optimale est toujours un multiple impair de  $\xi_g/4$  quels que soient les autres paramètres (Komoda, 1964).

Il nous a semblé intéressant de voir dans quelle mesure ces résultats élémentaires étaient remis en cause par une conception plus réaliste de la diffraction par l'échantillon. Nous avons donc cherché à déterminer l'épaisseur optimum à partir de la théorie dynamique à faisceaux multiples. Comme dans le cas de l'éclairage axial, nous nous sommes limités à un nombre restreint de faisceaux de manière à pouvoir décrire les phénomènes en fonction de quelques para-

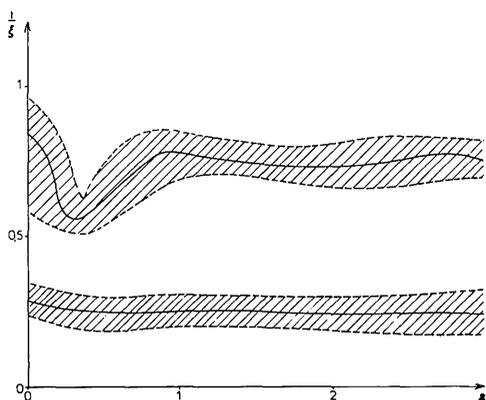


Fig. 6. Epaisseur optimum (exprimée en unité de distance d'extinction) pour la visibilité des plans atomiques en interférence symétrique à deux faisceaux. La zone hachurée correspond à un contraste de 90%.

mètres. Dans le cas de la position de Bragg du premier ordre, la théorie à quatre faisceaux (o, g, -g, 2g) fournit une solution approchée qui reste analytique. Aux paramètres  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  du paragraphe précédent, il convient d'ajouter :  $\beta = V_3/V_1$ .

Nous ne reproduisons pas ici les calculs intermédiaires dont on pourra trouver le développement dans la publication de Serneels & Gevers (1969) par exemple.

Rappelons simplement que les vecteurs d'ondes ont pour valeur :

$$\Delta k^{1,2} = \frac{\gamma}{2} \{1 + \beta - 2\delta \pm \sqrt{[(1 + \beta + 2\delta)^2 + 4(1 + \alpha)^2]}\}$$

$$\Delta k^{3,4} = \frac{\gamma}{2} \{-1 - \beta - 2\delta \pm \sqrt{[(1 - \beta - 2\delta)^2 + 4(1 + \alpha)^2]}\} \quad (24)$$

et que la matrice propre des vecteurs propres s'écrit :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} A1 & A2 & -B1 & B2 \\ A1 & -A2 & -B1 & -B2 \\ B1 & B2 & A1 & -A2 \\ B1 & -B2 & A1 & -A2 \end{pmatrix}$$

où  $Ai = \cos \eta_i$ ,  $Bi = \sin \eta_i$ , et

$$\text{tg}(2\eta_1) = \frac{2(1 + \alpha)}{1 - \beta + 2\delta}; \quad \text{tg}(2\eta_2) = \frac{2(1 - \alpha)}{-1 + \beta + 2\delta}. \quad (25)$$

On peut vérifier que si l'épaisseur est exprimée en unité de distance d'extinction, le contraste est indépendant du paramètre  $\gamma$ .

Nous avons donc dans un premier temps calculé l'épaisseur optimum en fonction du paramètre  $\delta$  pour  $\alpha = 0,461$  et  $\beta = 0,232$ . Ces valeurs correspondent à la réflexion 200 de l'or à 293 K mais peuvent aussi être considérées comme typiques de nombreuses réflexions systématiques, particulièrement pour les corps du système cubique.

Les résultats sont présentés en Fig. 6. La courbe en trait plein représente les épaisseurs donnant un contraste unité tandis que la zone hachurée est celle où le contraste théorique est de 90%.

On peut noter que la valeur  $t/\xi_g = 0,25$  est bien conservée tandis que la valeur  $t/\xi_g = 0,75$  est perturbée dans la zone  $0 < \delta < 1$ . Mais dans l'ensemble, les résultats de la théorie à deux ondes peuvent être considérés comme valables, ce qui s'explique par le fait que cette théorie rend correctement compte des phénomènes qui se produisent en position de Bragg du premier ordre pour les réflexions du type 'cubique'.

Ceci n'est plus vrai pour des types de réflexions qui se comportent différemment, c'est-à-dire de familles de réflexions pour lesquelles les coefficients de Fourier successifs ne subissent pas une décroissance monotone.

### 6. Conclusion

La présente étude montre que l'obtention d'un contraste optimum dans la visibilité des plans atomiques en microscopie électronique est sujette à de nombreux

paramètres physiques. Dès que l'épaisseur de l'échantillon dépasse un certain seuil, la diffraction électronique ne peut plus être décrite par des approximations simples et la théorie à faisceaux multiples doit être utilisée. Malheureusement, les épaisseurs qui donnent un contraste optimum se situent au-dessus de ce seuil qui est d'ailleurs très bas (quelques dizaines d'ångströms au maximum).

Par ailleurs, si l'on veut faire une analyse suffisamment fine des résultats expérimentaux, des phénomènes aussi importants que la diffusion inélastique ne peuvent plus être négligés comme c'était le cas jusqu'à ce jour. Nous nous sommes surtout attardés sur l'éclairage axial à trois faisceaux qui possède la propriété très importante de fournir une image sans déplacement latéral des franges.

Mais d'autres modes opératoires sont aussi à étudier qui peuvent prendre une importance accrue dans un proche avenir. Nous pensons en particulier aux champs sombres dont l'efficacité a été prouvée pour la visibilité des atomes lourds et peut être aussi à des techniques de faisceaux faibles.

Enfin, rappelons que le seul but de ce travail était de préciser les conditions d'obtention d'images de plans atomiques avec un contraste optimum. Un problème sans doute plus important encore est celui qui consiste à obtenir des renseignements (autres que la périodicité) sur le cristal diffractant à partir de telles images. En effet, il est clair aujourd'hui que l'intensité

image ne représente par une projection 'directe' de la répartition de potentiel dans l'atome. Si l'on est bien capable de calculer correctement le contraste obtenu à partir d'une répartition de potentiel donnée, le chemin inverse s'avère plus délicat.

### Références

- BOURRET, A., DESSEAUX, J. & RENAULT, A. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 746-752.  
 HANSZEN, K. J. (1971). *Advanc. Opt. Electron Microsc.* **4**, 1-82.  
 HIRSCH, P. B., HOWIE, A., NICHOLSON, R. B., PASHLEY, D. W. & WHELAN, M. J. (1965). *Electron Microscopy of Thin Crystals*. London: Butterworths.  
 KOMODA, T. (1964). *Optik*, **21**, 93-110.  
 KOMODA, T. (1966). *Jap. J. Appl. Phys.* **5**, 603-607.  
 LANNES, A. (1976). Thèse, Univ. de Toulouse.  
 LYNCH, D. F. & O'KEEFE, M. A. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 536-548.  
 METHERELL, A. J. F. & FISHER, R. M. (1969). *Phys. Stat. Sol.* **32**, 551-562.  
 MIYAKE, S., FUJIWARA, K., TOKONAMI, M. & FUJIMOTO, F. (1964). *Jap. J. Appl. Phys.* **3**, 276-285.  
 SCHERZER, O. (1949). *J. Appl. Phys.* **20**, 20-29.  
 SCHNEIDER, K., SINCLAIR, R. & THOMAS, G. (1974). 8th Int. Congr. Electron Microsc., Canberra.  
 SERNEELS, R. & GEVERS, R. (1969). *Phys. Stat. Sol.* **33**, 703-719.  
 VAN LANDUYT, J., AMELINCKX, S., KOHN, J. A. & ECKART, D. W. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 339-348.

*Acta Cryst.* (1977). **A33**, 208-211

## Ordering of Hydrogen in Niobium Hydride Phases

BY J. HAUCK

*Institut für Festkörperforschung, Kernforschungsanlage Jülich, D-5170 Jülich, Germany (BRD)*

(Received 7 August 1976; accepted 10 September 1976)

The ordering of H in  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$ -niobium hydride phases can be classified on the basis of electrostatic forces. In  $\alpha$  and  $\alpha'$ -NbH the H atoms should not be distributed statistically on all tetrahedral sites of the b.c.c. Nb lattice, but should prefer short-range ordering. In agreement with the structure determination, the Madelung energy of orthorhombic  $\beta$ -NbH increases at a positive deviation from the  $90^\circ$  Nb lattice, whereas in  $\gamma$ -NbH the maximum energy is at  $90^\circ$ . NbH<sub>2</sub> has a higher Madelung energy in the fluorite structure than in structural models based on the b.c.c. Nb lattice.

### Introduction

The hydrides of the transition metals are usually classified as mainly metallic or mainly ionic in character (Gibb, 1962; Libowitz, 1965). The structures are derived from those of the pure metals with non-stoichiometric amounts of H in tetrahedral or octahedral interstices. The ionic hydrides form structures which are different from those of the pure metals, but which are often found in typically ionic compounds.

The niobium hydrides can be considered as metallic

or ionic depending on the composition. At a composition  $H/Nb \leq 1.1$  (Reilly & Wiswall, 1970) NbH forms solid solutions with H in tetrahedral interstices (Somenkov, Gurskaya, Zemlyanov, Kost, Chernoplekov & Chertkov, 1968; Carstanjen & Sizmann, 1972; Stump, Gissler & Rubin, 1972) of the b.c.c. lattice of Nb. In  $\alpha$  and  $\alpha'$ -NbH, which are stable at high temperatures, H is distributed randomly on tetrahedral sites. At low temperatures H is localized on certain positions of the  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\varepsilon$  and  $\zeta$ -NbH structures (Schober, Pick & Wenzl, 1973; Schober, 1975). With