

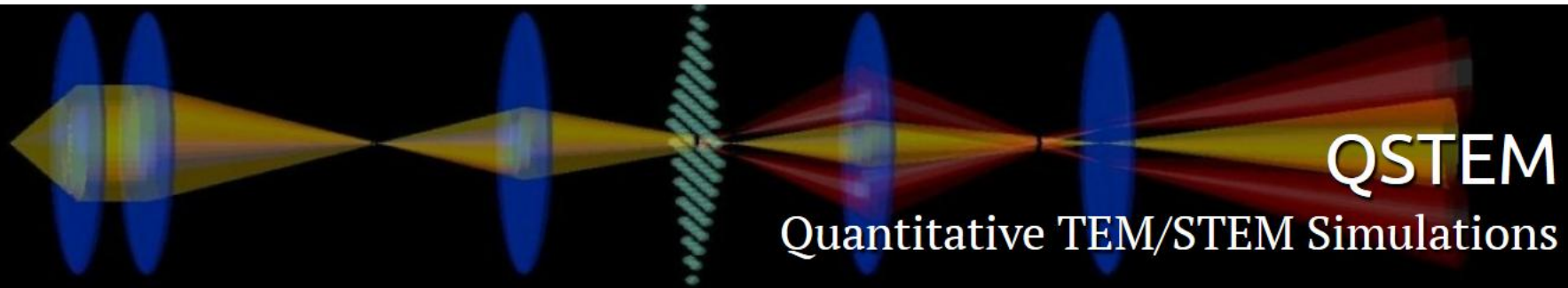
Atelier "SIMULATIONS STEM en SCIENCES des MATERIAUX"

Simulations d'images (HA)ADF avec QSTEM

Thierry EPICIER¹, Williams LEFEBVRE²

¹MATEIS (CLYM), UMR 5110 CNRS, Université de Lyon, INSA de Lyon / Université Claude Bernard Lyon 1, Bât. Blaise Pascal, F-69621 Villeurbanne Cedex

²GPM UMR 6634 CNRS, Avenue de l'Université - BP12, 76801 Saint Etienne du Rouvray



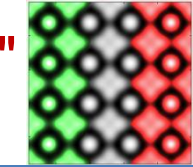
Auteur: **Christoph KOCH**

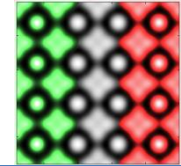
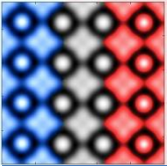
Christoph.Koch@uni-ulm.de

<http://elim.physik.uni-ulm.de/>

Pour toute utilisation de QSTEM dans vos travaux, merci de citer la référence suivante (*à la demande de l'auteur*) :

Christoph Koch, "Determination of Core Structure Periodicity and Density Along Dislocations", PhD dissertation, Arizona State University (2002)





- 1. Ouvrir une configuration atomique..... p. 3**
- 2. Information sur la structure 'YAG' p. 4**
- 3. Organisation des fichiers de positions atomiques *.cfg p. 6**
- 4. Préparation de la simulation..... p. 8**
- 5. Illustration des simulations..... p. 13**
- 6. Conclusion (brève comparaison avec l'expérience....)..... p. 20**

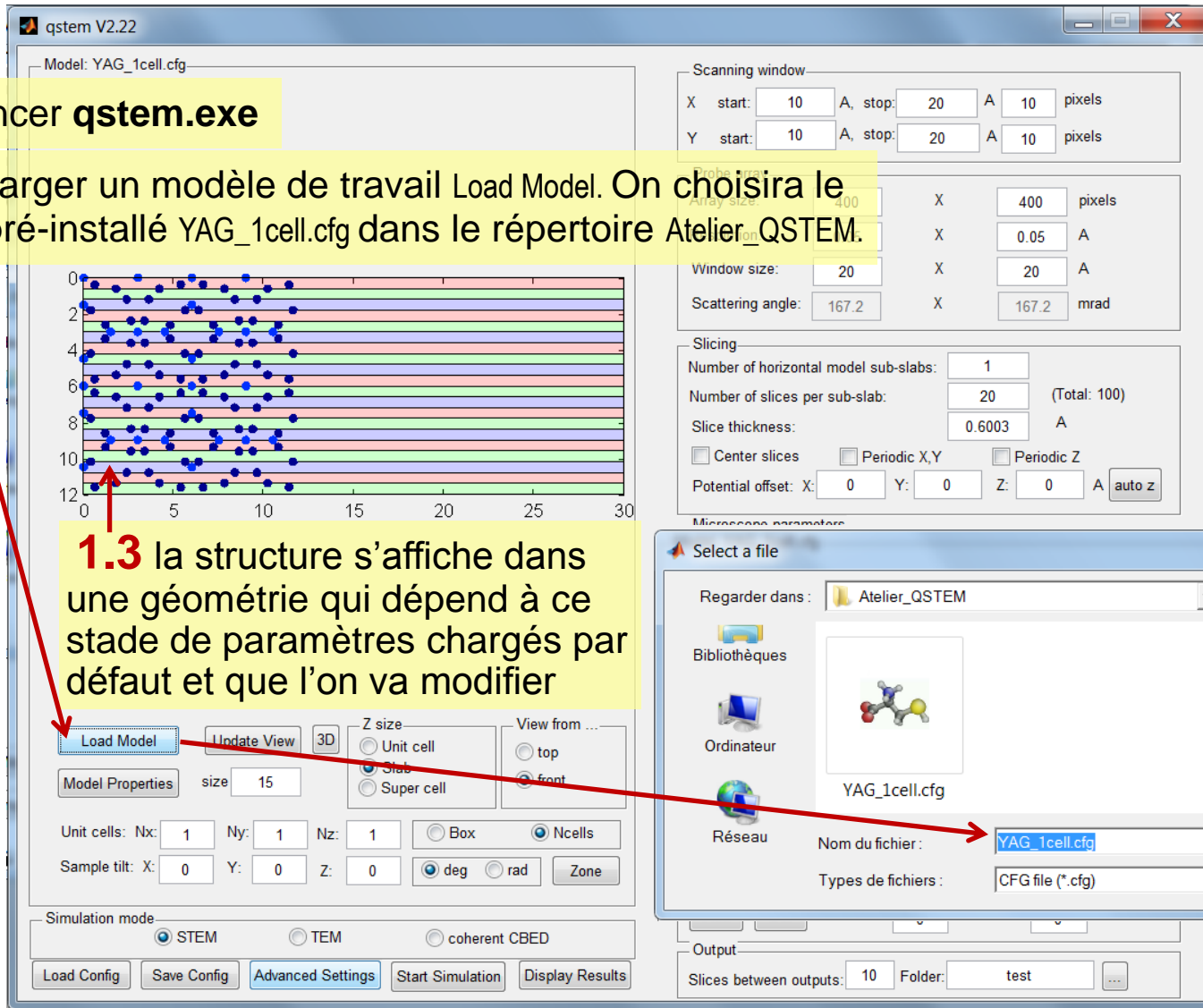


1. Ouvrir une configuration atomique

1.1 lancer **qstem.exe**

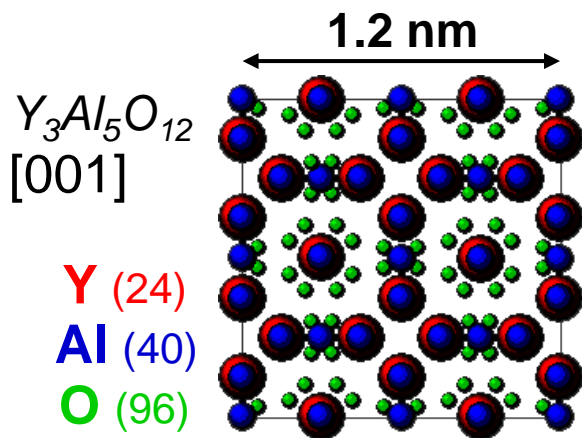
1.2 charger un modèle de travail Load Model. On choisira le fichier pré-installé YAG_1cell.cfg dans le répertoire Atelier_QSTEM.

1.3 la structure s'affiche dans une géométrie qui dépend à ce stade de paramètres chargés par défaut et que l'on va modifier



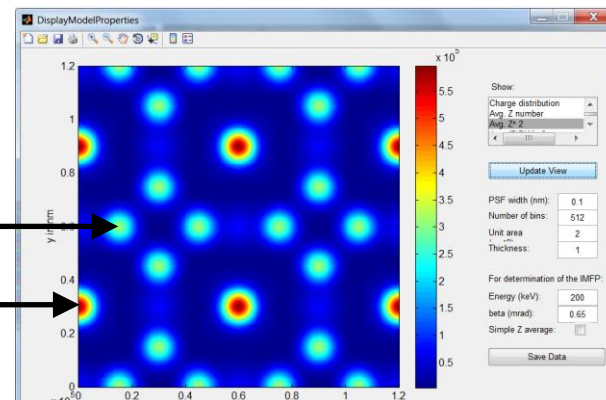
2. Information sur la structure 'YAG'

La structure YAG : *Yttrium Aluminium Garnet*, de composition chimique $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ cristallise dans une maille cubique Ia-3d , avec 160 atomes dans la maille ($a_{\text{YAG}} = 1.2 \text{ nm}$).



col. 1: 1 Al+1 Y / maille

col. 2: 2 Al+2 Y / maille



Afficher la cartographie « en Z^2 » du YAG en cliquant Model Properties dans la fenêtre de l'interface graphique.

Exercice : en jouant sur les options d'affichage, discuter de la visibilité des colonnes 'Al pur' et des oxygènes...

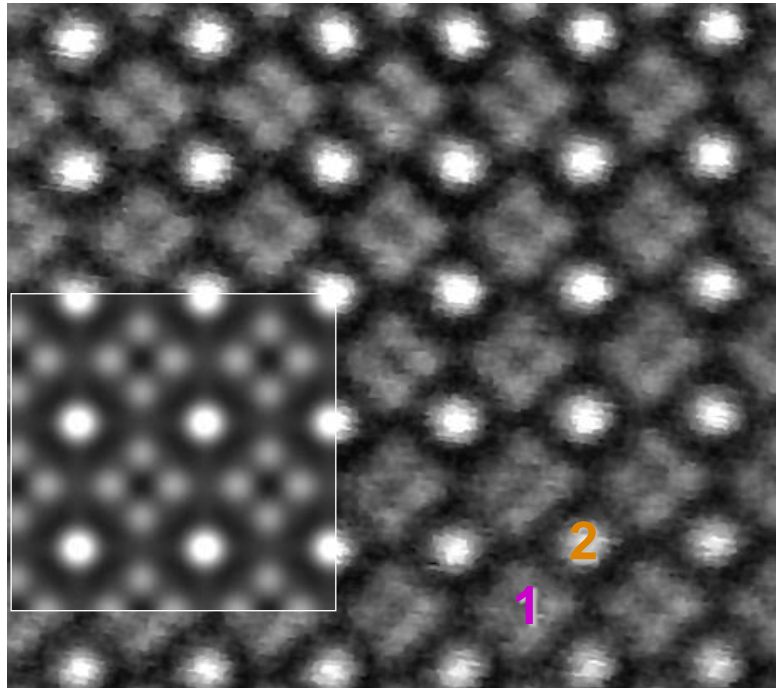
Cette structure est *intéressante* dans le contexte de simulations STEM pour plusieurs raisons :

- La présence de l'Yttrium, élément relativement lourd ($Z_Y = 39$), assure un bon contraste des colonnes cationiques en STEM atomique.
- Comme de nombreux oxydes, la visualisation des atomes d'oxygène est un challenge en termes de résolution et de sensibilité (imagerie ABF)
- Le YAG est souvent dopé avec des éléments terres rares (Nd, Yb,...) de numéro atomique élevé ($Z_{\text{Nd}} = 60$, $Z_{\text{Yb}} = 70$) qu'il pourrait être utile de détecter en STEM ou STEM-EELS à l'état de dopants.
- Lorsque la maille est projetée selon [001], on observe 2 types de colonnes cationiques qui sont notées de type 1 et 2 ci-dessus et qui contiennent respectivement 1 et 2 'doublets' Al+Y par maille : l'intensité de ces colonnes doit donc être dans un rapport 2 dans l'hypothèse d'une diffusion incohérente en HAADF.

2. Information sur la structure 'YAG'

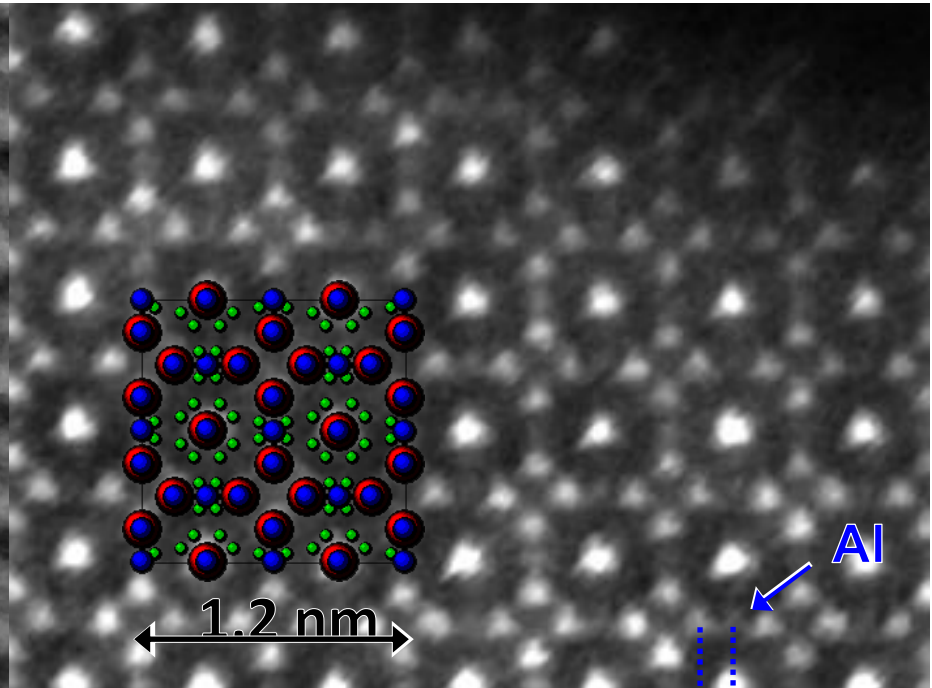
STEM-HAADF 300 kV sans correcteur

(T. EPICIER, K. SATO, T. KONNO, non publié)



Sonde corrigée 200 kV

(T. EPICIER, M. BUGNET, G. BOTTON, non publié)





simulation program EJK

[E.J. KIRKLAND et al., *Ultramicrosc.* **23**, (1987), 77-96]

300kV, $t = 9.6$ nm, probe at Scherzer defocus ($\delta f = -58$ nm), CV = 10 mRad)



3. Organisation des fichiers de positions atomiques *.cfg

Les fichiers *.cfg sont les fichiers qui contiennent les informations structurales du modèle atomique à simuler. Il s'agit de données texte (ASCII) faciles à éditer avec le BLOC-NOTES  de Windows (ou WordPAD ).

Example of SrTiO₃ given by Christoph KOCH to explain the .cfg format (fichier SrTiO₃.cfg).

```
Number of particles = 5 # Number of atoms per unit cell
A = 1.0 Angstrom        # Length unit of unit cell basis vectors
H0(1,1) = 3.905 A       # X-component of first lattice vector (e.g. 'a')
H0(1,2) = 0 A           # Y-component of first lattice vector
H0(1,3) = 0 A           # Z-component of first lattice vector
H0(2,1) = 0 A           # X-component of second lattice vector
H0(2,2) = 3.905 A       # Y-component of second lattice vector
H0(2,3) = 0 A           # Z-component of second lattice vector
H0(3,1) = 0 A           # X-component of third lattice vector
H0(3,2) = 0 A           # Y-component of third lattice vector
H0(3,3) = 3.905 A       # Z-component of third lattice vector
.NO_VELOCITY.           # Keep this line if you do not want to do MD with this config.

entry_count = 6          # Set this to 3 if you only define coordinates, 4, if you include
                          # the Debye-Waller factor, 5, if you include occupancy, or 6 if
                          # you also include the ionic charge.

76                        # atomic weight of first atom species (Strontium)
Sr                        # Chemical symbol of first atom species
0 0 0 0.6214 1.0 2.0     # x y z (fract. coordinates) DW-factor occupancy charge

44                        # atomic weight of second atom species (Titanium)
Ti                        # Chemical symbol of second atom species
0.5 0.5 0.5 0.4390 1.0 4.0 # x y z DW-factor occupancy charge

16                        # atomic weight of third atom species (Oxygen)
O                         # Chemical symbol of second atom species
0 0.5 0.5 0.7323 1.0 -2.0 # x y z DW-factor occupancy charge
0.5 0 0.5 0.7323 1.0 -2.0
0.5 0.5 0 0.7323 1.0 -2.0
```

Vérifier le fichier YAG_1cell.cfg utilisé pour l'atelier.



3. Organisation des fichiers de positions atomiques *.cfg

Données complémentaires sur les fichiers *.cfg (notes de C. KOCH)

Debye-Waller factor: Even if you omit the Debye-Waller factor, a default value proportional to the inverse of the atomic mass will be used, using a DW-factor of 0.45 at the atomic mass of silicon, so that $B_{\text{element}} = B_{\text{Si}} * m_{\text{Si}}/m_{\text{element}}$, where $m_{\text{Si}} = 28$ and $B_{\text{Si}} = 0.45$. In that case only the 3 fractional coordinates per atom are sufficient. However, it is important that *entry_count* matches the number of parameters specified for each atom.

Occupancy: Occupancies < 1 are interpreted as random vacancies. The code lets a random number generator decide whether this site is occupied or not, with the given probability of occupancy. If an occupancy > 1 is defined, it will simply be considered as 1. If multiple atoms are defined for the same lattice site then their occupancies define the probability with which these atoms will occupy that site. There will never be 2 atoms in the same site. In this case occupancies > 1 may be used to define occupancy ratios with whole numbers (e.g. 2 and 1 instead of 0.666666666666... and 0.333333333...).

Examples: $\text{occ1} = 0.5, \text{occ2} = 0.5$ The site will be occupied by atom 1 with 50% chance, or atom 2 otherwise

$\text{occ1} = 1.0, \text{occ2} = 1.0$ The site will be occupied by atom 1 with 50% chance, or atom 2 otherwise

$\text{occ1} = 0.2, \text{occ2} = 0.2$ The site will be occupied by atom 1 with 20% chance. If atom 1 does not occupy this site then there is a 20% chance for atom 2 to be there. There is a 60% chance for this site to be vacant.

Ionic charge: For most simulations it is not necessary to define the ionic charge or the occupancy. Specifying the ionic charge only makes some sense for TEM simulations and should have no effect on HAADF-STEM images. If charges are specified the code uses ionic scattering factors provided by D. Rez, P. Rez, and I. Grant, "Dirac-Fock Calculations of X-ray Scattering Factors and Contributions to the Mean Inner Potential for Electron Scattering", Acta Cryst. (1994). A50, 481-497. For charges different than the ones provided in this paper the code will interpolate. Neutral atom scattering factors will be used for atoms where no ionic scattering factor is defined. Note that also the neutral atom scattering factors stem from this paper.



4. Préparation de la simulation

4.1 mise à jour de l'affichage de la structure

The screenshot shows the QSTEM V2.22 software interface. The main window displays a 3D model of a YAG crystal structure, with a grid of blue dots representing atoms. The model is viewed from the front (X,Z plane). The interface includes several panels for parameter adjustment:

- Model:** YAG_1cell.cfg
- Scanning window:** X start: 10, A stop: 20, A 10 pixels; Y start: 10, A stop: 20, A 10 pixels.
- Probe array:** Array size: 400, X 400 pixels; Resolution: 0.05, X 0.05 A; Window size: 20, X 20 A; Scattering angle: 167.2, X 167.2 mrad.
- Slicing:** Number of horizontal model sub-slabs: 1; Number of slices per sub-slab: 20 (Total: 100); Slice thickness: 0.6003 A; Center slices, Periodic X,Y, Periodic Z; Potential offset: X: 0, Y: 0, Z: 0, A auto z.
- Defocus:** -60 nm, Scherzer; Astigmatism: 0 nm, 0 deg; Spherical Aberr. C3: 1.0 mm, higher orders.
- Temperature:** Cc: 300 K, TDS: 300 K, TDS: 300 K; Convergence: 0.05 eV, 0.05 eV; Beam tilt: 0.05 deg, 0.05 deg.
- Brightness (A):** 100, 100, 100.
- Detectors:** Number: 1, Inner angle: 70, Outer angle: 200 mrad.
- Unit cells:** Nx: 1, Ny: 1, Nz: 1; Sample tilt: X: 0, Y: 0, Z: 0; Box, Ncells.
- View from:** top, front (selected).
- View from:** Box, Ncells.

At the bottom, there are buttons for Load Model, Update View, Model Properties, size 15, and a View from dropdown menu. A red arrow points from the 'Update View' button to the 'View from' dropdown menu.

Vue 'de face' (X,Z) de la structure ; les couches du multislice (cadre Slicing) sont visualisées

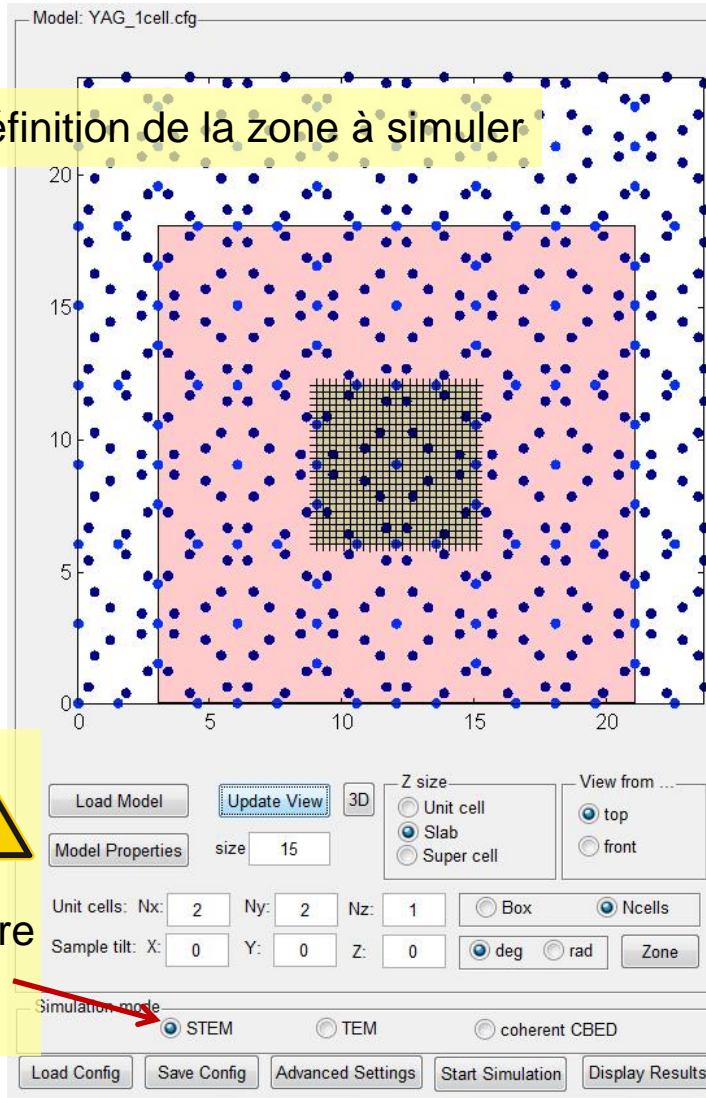
Vue 'par-dessus' (X,Y) de la structure ; permet de visualiser les fenêtres de balayage (cadre Scanning Window) et d'extension de la sonde (cadre Probe array)

Box ou Ncells : Box se réfère aux dimensions latérales (en Angströms - Box -, ou en unités de maille - Ncells -) de la zone affichée (changer ces paramètres pour visualiser leurs effets).

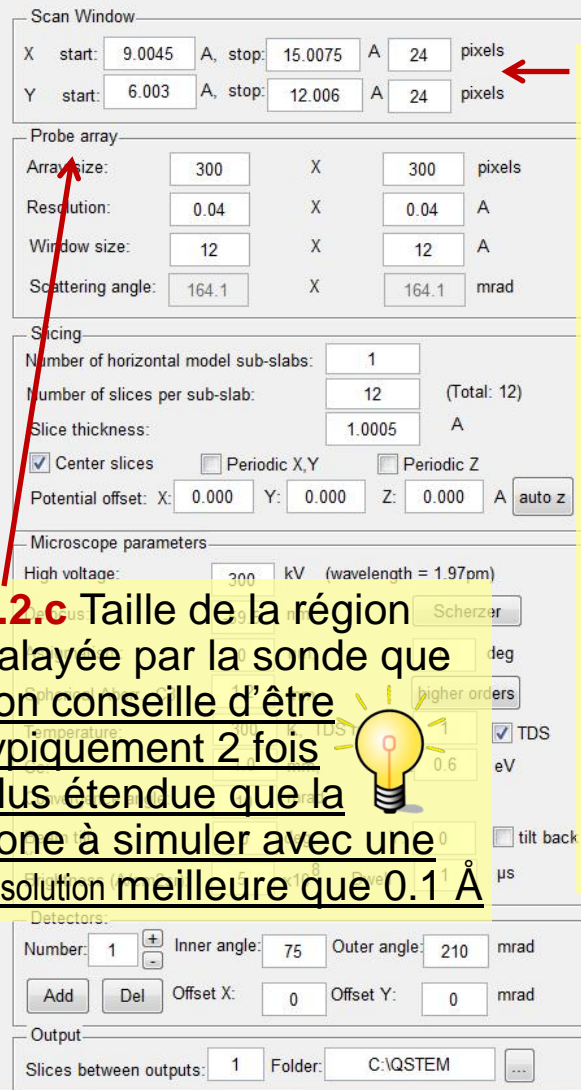


4. Préparation de la simulation

4.2 Définition de la zone à simuler



4.2.a
Vérifier qu'on s'apprête bien à faire un calcul STEM!



4.2.c Taille de la région balayée par la sonde que l'on conseille d'être typiquement 2 fois plus étendue que la zone à simuler avec une résolution meilleure que 0.1 Å

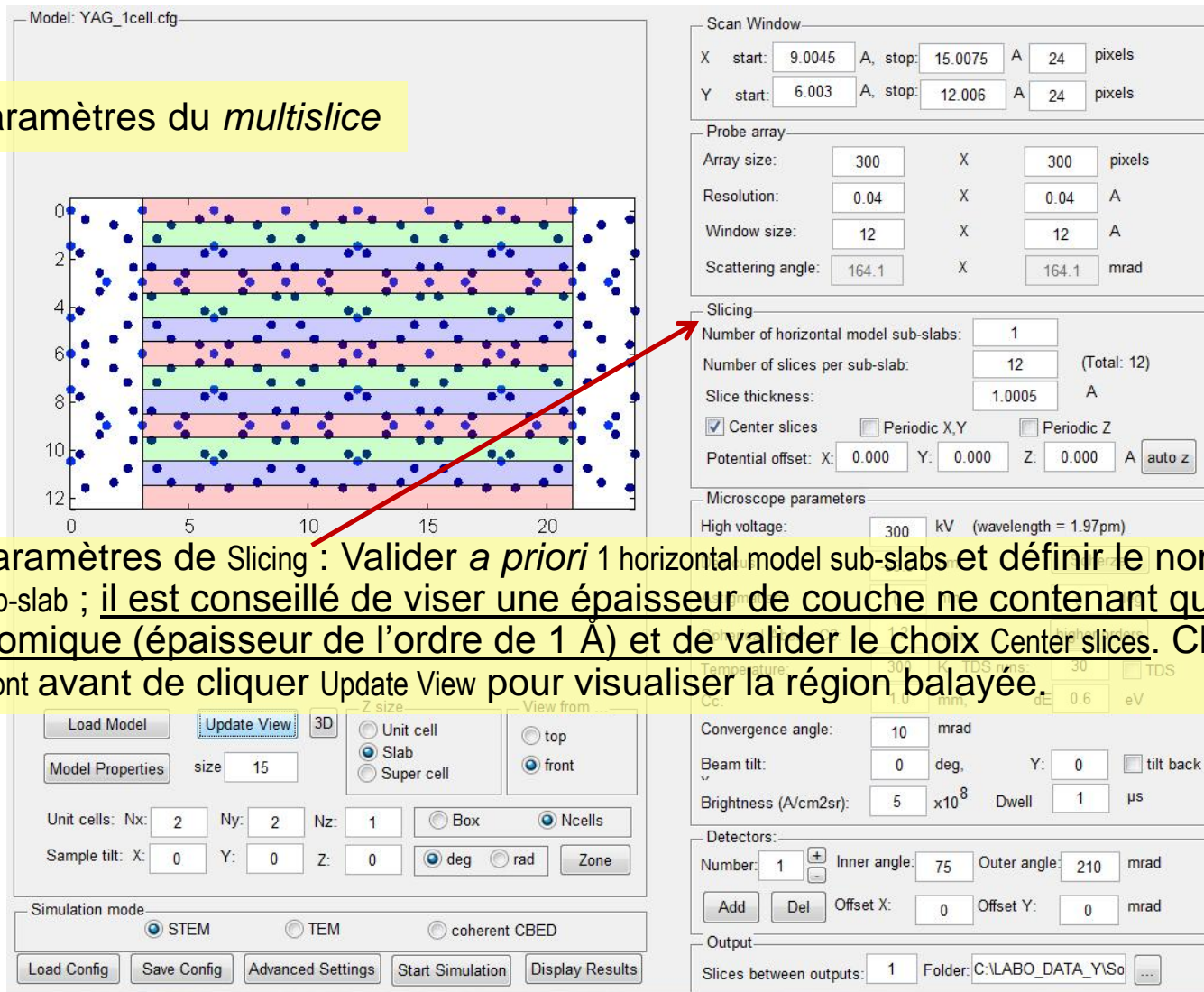
4.2.b Taille de la zone à simuler. Le nombre de pixels définit le pas du calcul que l'on conseille être de l'ordre de 0.5 Å.

Note : cette région peut être définie en direct sur le display (drag une région à la souris et cliquer Accept). Cliquer Update View pour visualiser la région balayée.



4. Préparation de la simulation

4.3 Paramètres du multislice



The screenshot displays the QSTEM simulation software interface. The main window shows a 2D plot of a crystal lattice with horizontal slices highlighted in alternating colors (red, green, blue). The 'Scan Window' panel on the right contains the following parameters:

- Scan Window:
 - X start: 9.0045, A stop: 15.0075, A 24 pixels
 - Y start: 6.003, A stop: 12.006, A 24 pixels
- Probe array:
 - Array size: 300 X 300 pixels
 - Resolution: 0.04 X 0.04 Å
 - Window size: 12 X 12 Å
 - Scattering angle: 164.1 X 164.1 mrad
- Slicing:
 - Number of horizontal model sub-slabs: 1
 - Number of slices per sub-slab: 12 (Total: 12)
 - Slice thickness: 1.0005 Å
 - ☒ Center slices ☐ Periodic X,Y ☐ Periodic Z
 - Potential offset: X: 0.000 Y: 0.000 Z: 0.000 Å auto z
- Microscope parameters:
 - High voltage: 300 kV (wavelength = 1.97pm)

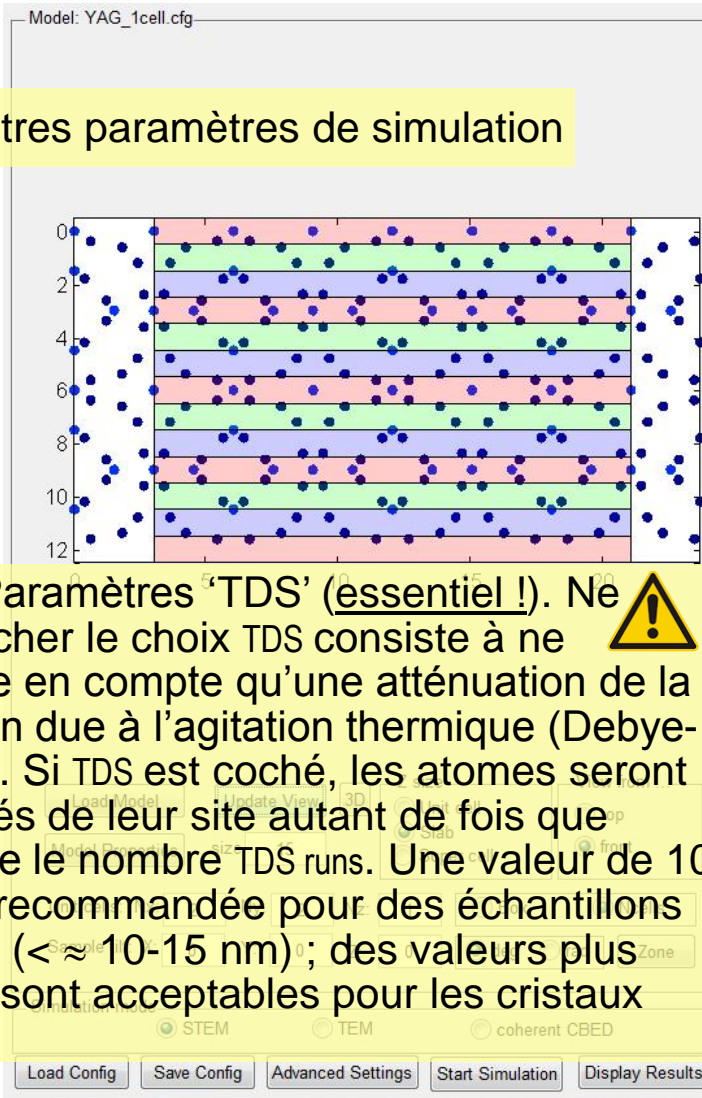
The 'Update View' button is highlighted in the bottom left panel. The 'Simulation mode' section shows 'STEM' selected. The 'Detectors' panel shows 'Number: 1', 'Inner angle: 75', 'Outer angle: 210 mrad'. The 'Output' panel shows 'Slices between outputs: 1' and 'Folder: C:\LABO_DATA_Y\So'.

Paramètres de Slicing : Valider *a priori* 1 horizontal model sub-slabs et définir le nombre de slices per sub-slab ; il est conseillé de viser une épaisseur de couche ne contenant qu'une couche atomique (épaisseur de l'ordre de 1 Å) et de valider le choix Center slices. Choisir l'affichage Front avant de cliquer Update View pour visualiser la région balayée.



4. Préparation de la simulation

4.4 Autres paramètres de simulation



4.4.b Paramètres 'TDS' (essentiel !). Ne pas cocher le choix TDS consiste à ne pas prendre en compte qu'une atténuation de la diffusion due à l'agitation thermique (Debye-Waller). Si TDS est coché, les atomes seront déplacés de leur site autant de fois que l'indique le nombre TDS runs. Une valeur de 10-15 est recommandée pour des échantillons minces ($< \approx 10-15$ nm); des valeurs plus faibles sont acceptables pour les cristaux épais.

4.4.a Paramètres du microscope (ajuster selon votre instrument). Le paramètre Température permet de mettre à l'échelle les valeurs des Debye-Waller définies dans le fichier cfg, supposées correspondantes à la température ambiante (300 K)

4.4.c Définir le nombre de détecteurs et l'intervalle angulaire de collecte s'y référant (Inner et Outer angle).



4. Préparation de la simulation

4.5 (fin) Lancer le calcul...

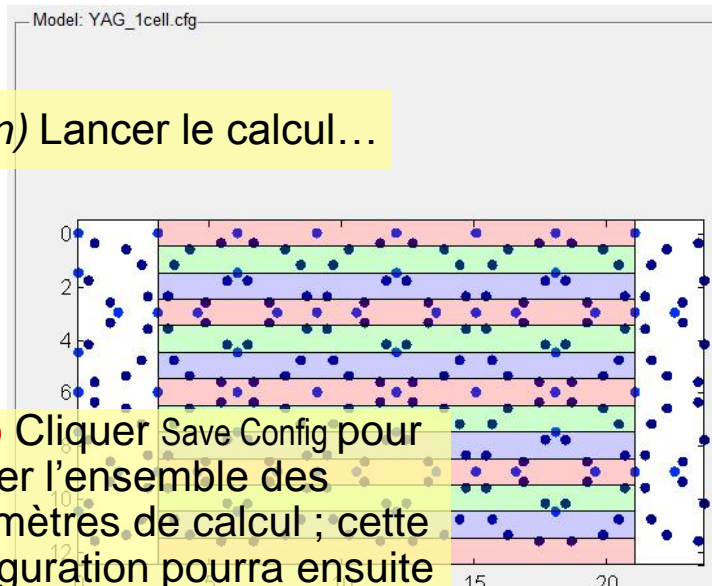
4.5.b Cliquer Save Config pour sauver l'ensemble des paramètres de calcul ; cette configuration pourra ensuite être rappelé par le bouton Load Config.

4.5.c Quand vous êtes prêts pour aller boire un café, voire déjeuner, voire dormir, cliquer Start Simulation ! 😊

4.5.a Définir les conditions de sortie des résultats. Attention à ne pas choisir un chemin trop long pour le répertoire de sortie (Folder) car ça plante le programme !



Model: YAG_1cell.cfg



Scan Window

X start: 9.0045 A, stop: 15.0075 A 24 pixels
Y start: 6.003 A, stop: 12.006 A 24 pixels

Probe array

Array size: 300 X 300 pixels
Resolution: 0.04 X 0.04 A
Window size: 12 X 12 A
Scattering angle: 164.1 X 164.1 mrad

Slicing

Number of horizontal model sub-slabs: 1
Number of slices per sub-slab: 12 (Total: 12)
Slice thickness: 1.0005 A
☒ Center slices ☐ Periodic X,Y ☐ Periodic Z
Potential offset: X: 0.000 Y: 0.000 Z: 0.000 A auto z

Microscope parameters

High voltage: 300 kV (wavelength = 1.97pm)
Defocus: -59.5 nm Scherzer
Astigmatism: 0 nm 0 deg
Spherical Aberr. C3: 1.2 mm higher orders
Temperature: 300 K, TDS runs: 30 TDS
Cc: 1.0 mm, dE: 0.6 eV
Convergence angle: 10 mrad
Beam tilt: 0 deg Y: 0 tilt back
Brightness (A/cm2sr): 5 x 10⁸ Dwell: 1 µs

Detectors

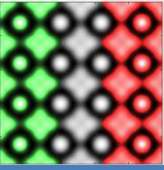
Number: 1 Inner angle: 75 Outer angle: 210 mrad
Add Del Offset X: 0 Offset Y: 0 mrad

Output

Slices between outputs: 1 Folder: C:\LABO_DATA_Y\So ...

Load Model
Model Properties
Unit cells: Nx: 2 Ny: 2 Nz: 1 Box Ncells
Sample tilt: X: 0 Y: 0 Z: 0 deg rad Zone
Simulation mode: ☒ STEM ☐ TEM ☐ coherent CBED
Load Config Save Config Advanced Settings Start Simulation Display Results





5. Illustration des simulations

Préliminaire : les simulations STEM peuvent être très longues en fonction des paramètres structuraux (taille de la zone balayée, épaisseur,...), de calculs (nombres de pixels et surtout nombre de TDS...) et selon la puissance de l'ordinateur utilisé.

Dans le cadre de cet atelier, nous ne pourrons qu'illustrer l'influence de certains paramètres en procédant à des simulations courtes.

5.1 Calcul n°1 : cliquer sur Load Configuration pour charger le fichier YAG_1cell.qsc qui prépare un calcul pour :

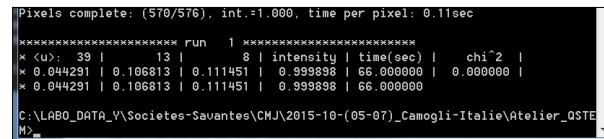
- un microscope 300 kV et 2 détecteurs pour un champ sombre (n°1) de 75 à 210 mrad et pour un champ clair (n°2) de 0 à 40 mRad.
- une maille élémentaire YAG_1cell.cfg (épaisseur de 12 Å, 1 horizontal model sub-slabs et 12 slices per sub-slab égal à 12 (1 par slice) seul TDS run.



Attention : vérifier le répertoire de sortie (Folder) : le chemin doit être court et possible sur votre disque dur.



Une fois le calcul terminé, noter le temps écoulé* (à lire dans la fenêtre "DOS") pour extrapoler la durée de vos futures simulations.



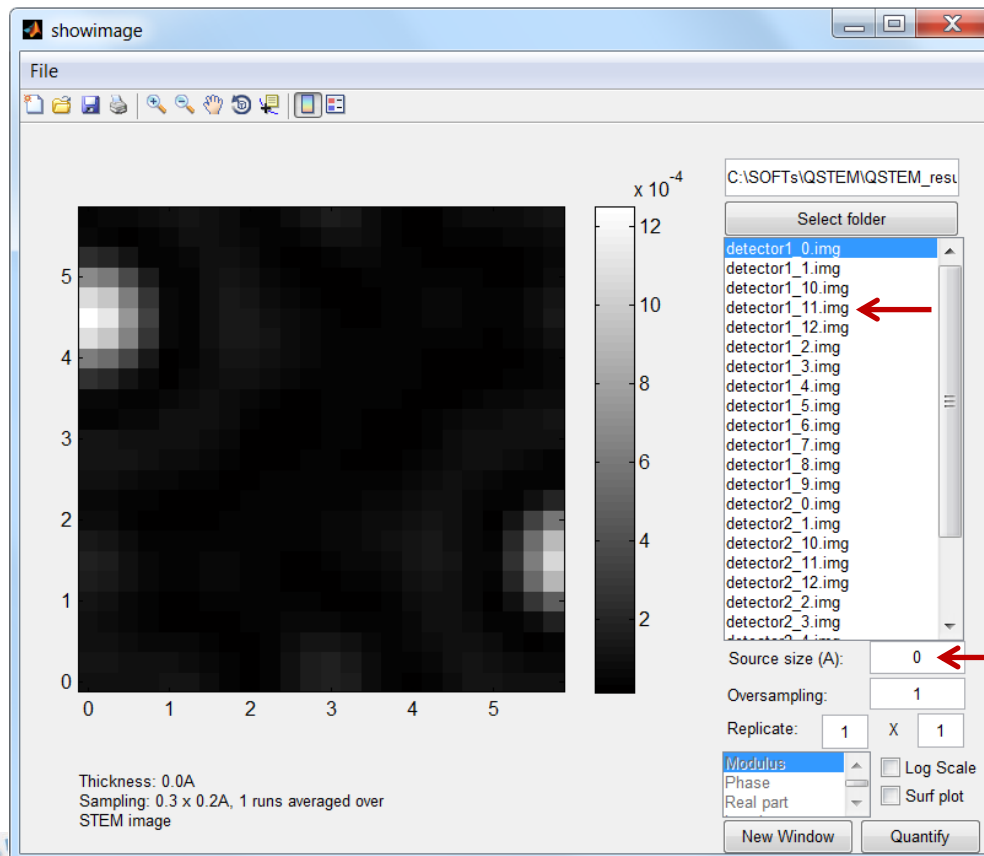
Visualiser les résultats en cliquant le bouton Display Results.

*65 secondes sur le processeur graphique NVIDIA QUADRO K1100M (2Gb) d'un PC DELL PRECISION M4800 (Windows 7 64 bits professionnel, Intel(R) Core (TM) i7 - 4800MQ CPU @ 2.70 GHz, RAM 32 Go).



5. Illustration des simulations

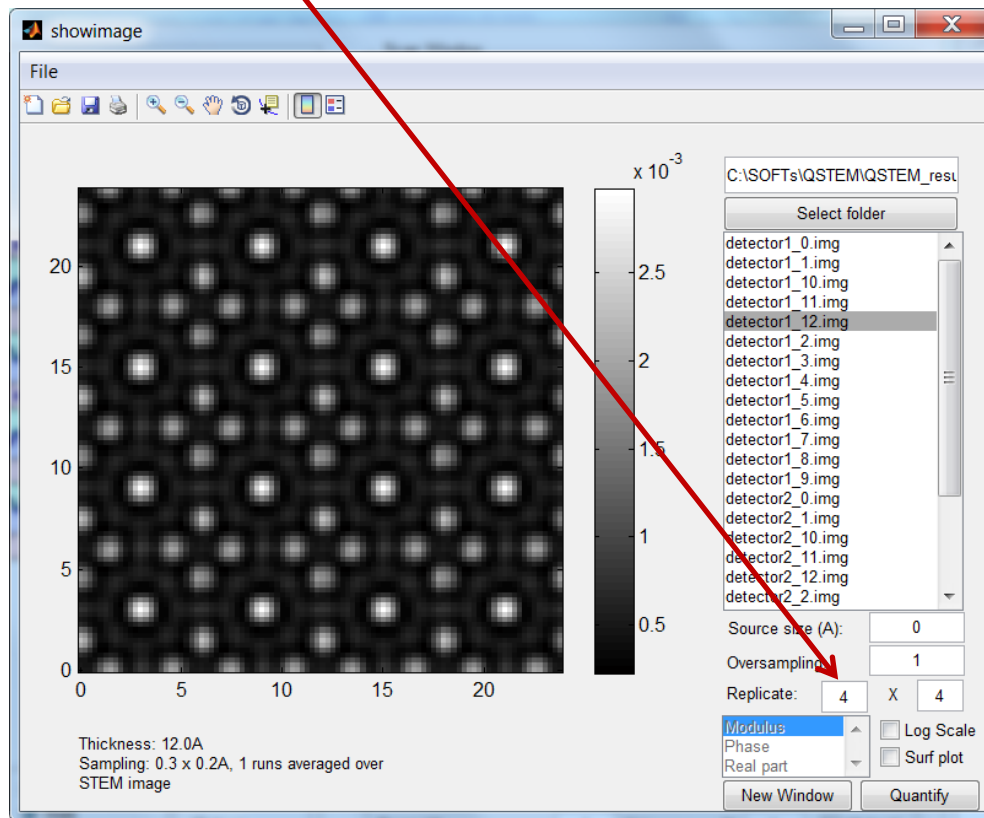
5.2. La fenêtre de visualisation (ShowImage) s'ouvre sur le premier calcul effectué, i.e. le 1^{er} détecteur (ici, champ sombre) et la 1^{ère} couche (soit 1 Å d'épaisseur) tel que défini dans le cadre Output. Cette simulation n'est dans tous les cas pas représentative de la maille entière : sélectionner le choix detector1-12.img correspondant au calcul des 12 couches de la structure.



Remarque : la simulation affichée est d'autant moins réaliste qu'elle correspond par défaut à une sonde de taille idéalement nulle.

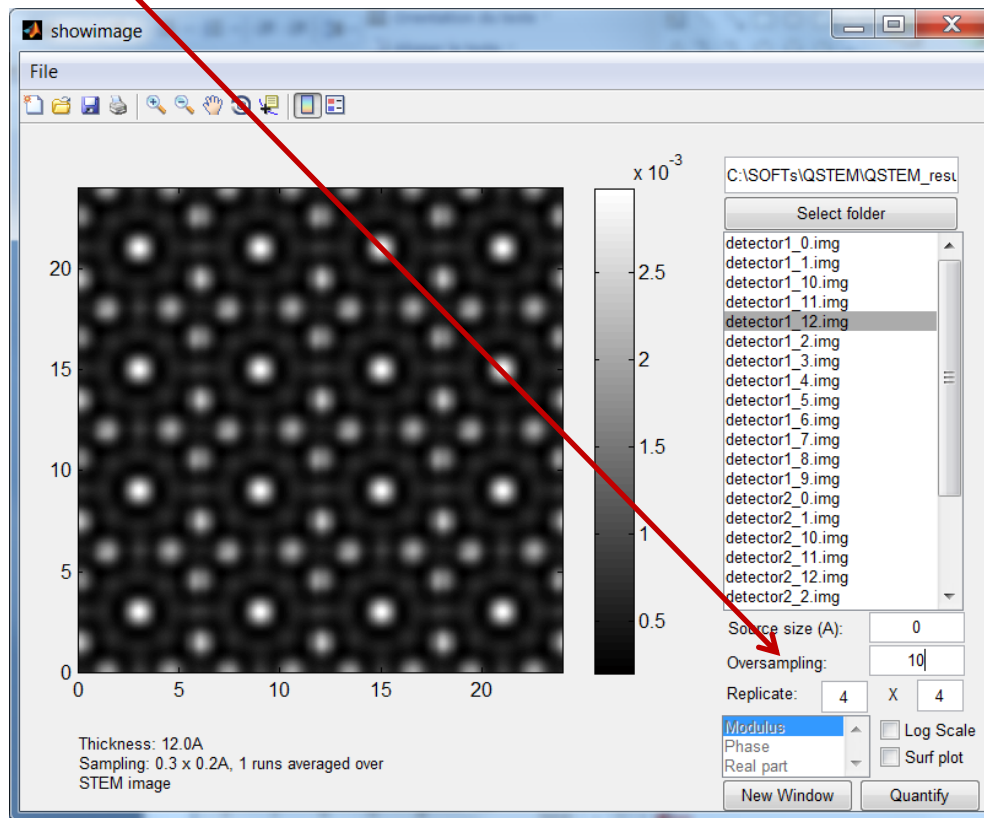
5. Illustration des simulations

5.3. Le calcul detector1-12.img correspondant bien à la maille entière que l'on peut dupliquer en X et Y (ici, Replicate 4x4) parce que nous avons judicieusement choisi la zone à balayer (4.2.b) pour qu'elle puisse être répétée périodiquement sans discontinuité.



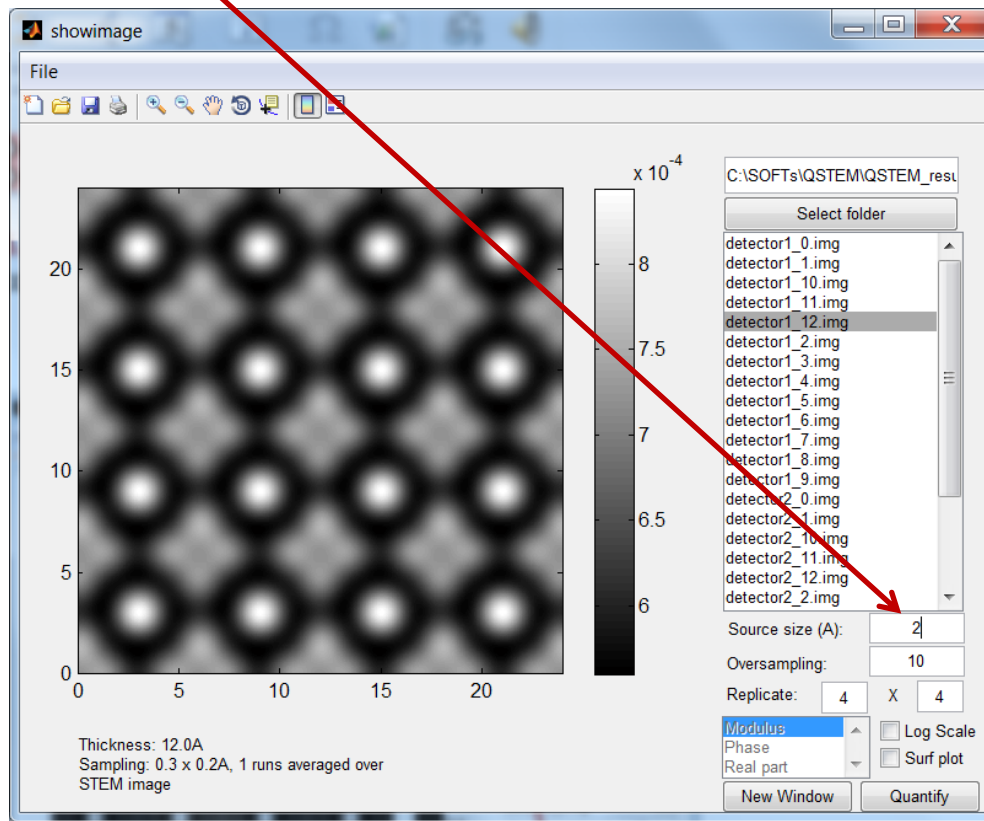
5. Illustration des simulations

5.4. La simulation affichée est toujours calculée pour une sonde de taille infinitésimale, et de surcroît à la résolution numérique choisie pour la zone balayée (24x24 pixels - **4.2.b** -) : elle apparaît donc pixellisée et peut-être lissée de manière raisonnable à l'aide du paramètre Oversampling. On conseille une valeur maximale de l'ordre de 10.



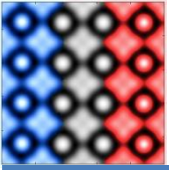
5. Illustration des simulations

5.5. Il reste juste à convoluer l'image par la taille de sonde réelle, soit typiquement entre 1.5 et environ 2 Å pour des conditions courantes dans le cas d'un microscope FEG non corrigé.

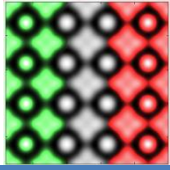


Notre calcul semble maintenant raisonnable mais il souffre d'une imprécision majeure (pourtant peu visible) : laquelle ?

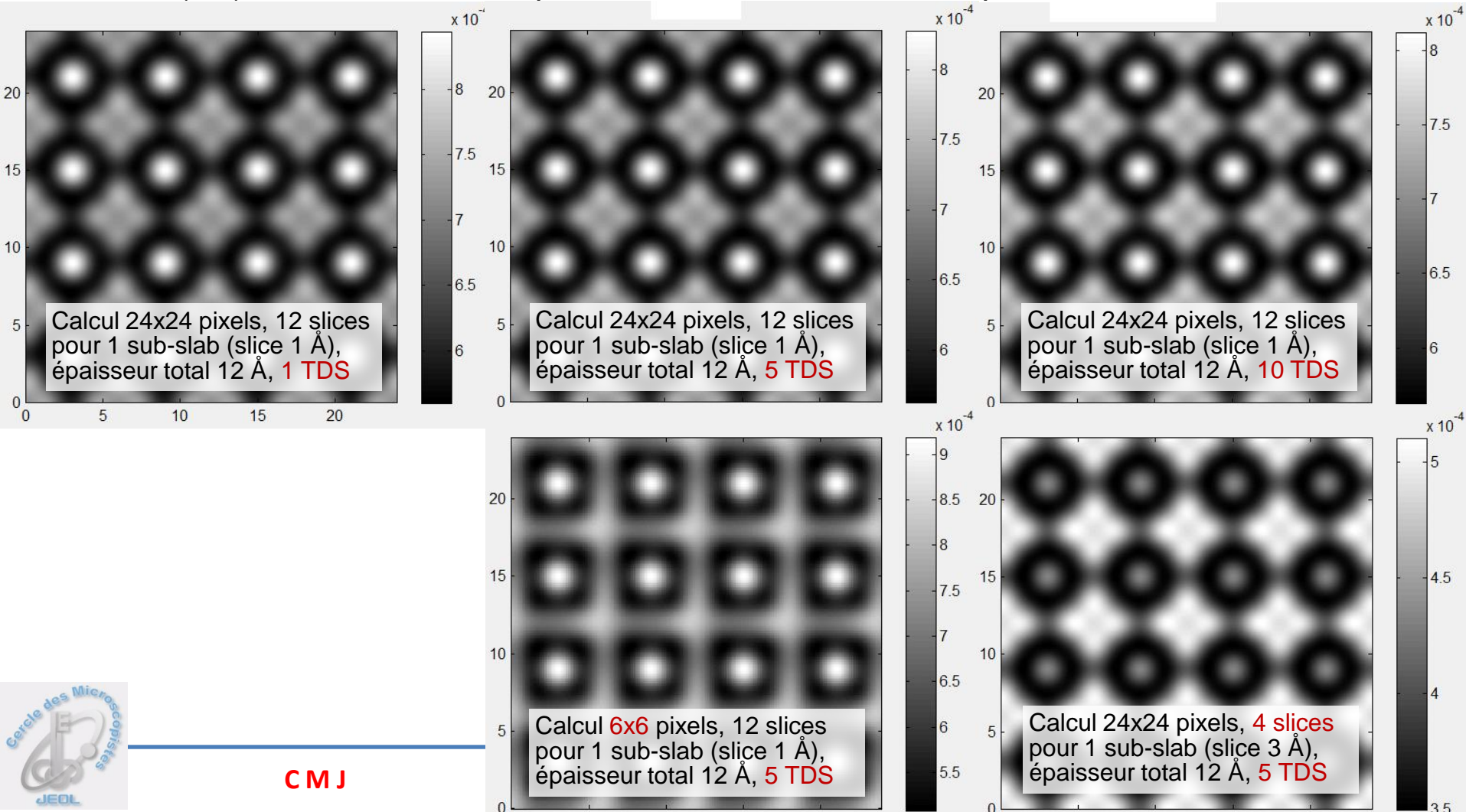




5. Illustration des simulations



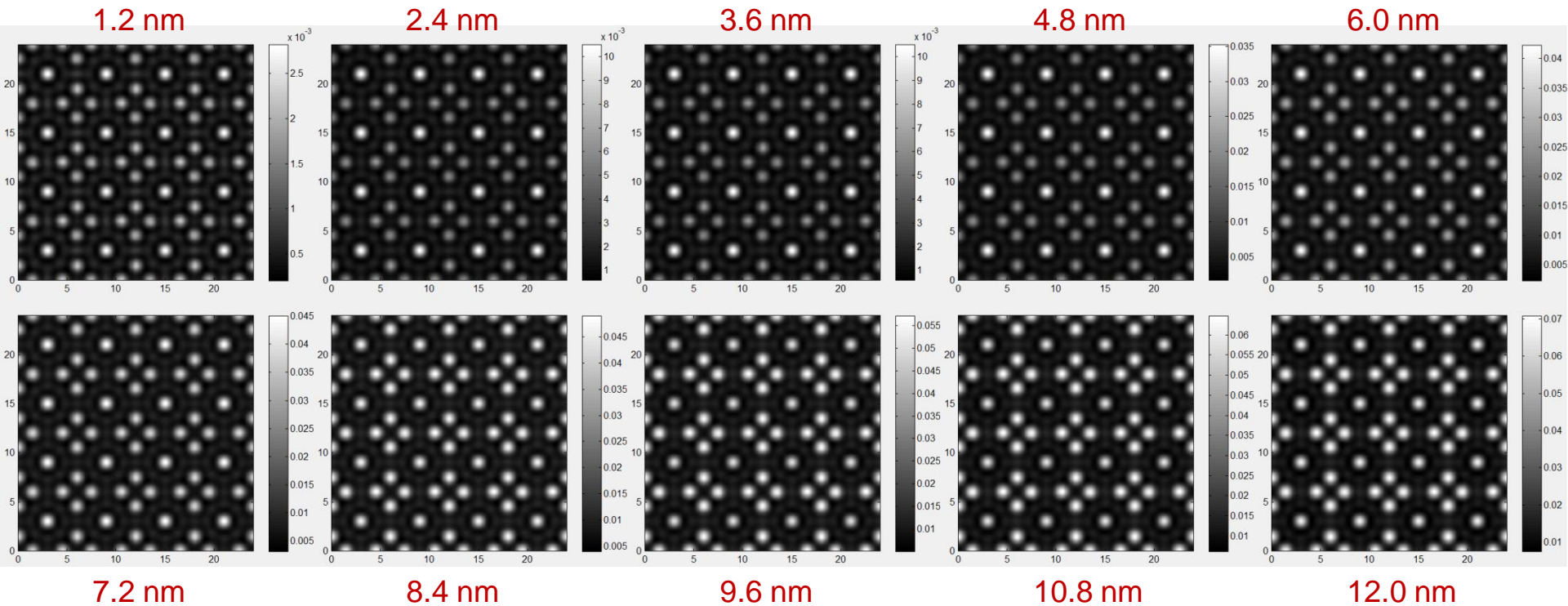
5.6. Selon le temps qu'il nous restera lors de l'atelier, on pourra relancer des simulations à 5, puis **10** TDS runs. On pourra également jouer sur les différents paramètres en les diminuant, notamment le nombre de pixels définissant la zone balayée (**4.2.b**) et le nombre de slices per sub-slab (**4.3**). Ci-dessous sont reproduites de telles simulations pour une taille de sonde de 2 Å.



5. Illustration des simulations

5.7. Enfin, il conviendrait, à l'aide des paramètres de simulation raisonnablement corrects identifiés grâce aux essais précédents, de lancer des calculs à plus forte épaisseur, et en remplaçant certains sites d'Yttrium (Y) par le dopant étudié (Nd, Yb,...) pour évaluer leur détectabilité...

On montre ici de tels calculs simplement en fonction de l'épaisseur jusqu'à 12 nm* pour le YAG 'parfait' (sans dopant) pour une sonde idéale infiniment petite et 10 TDS runs.

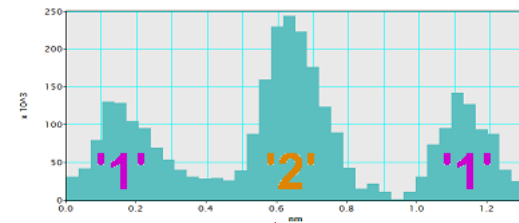
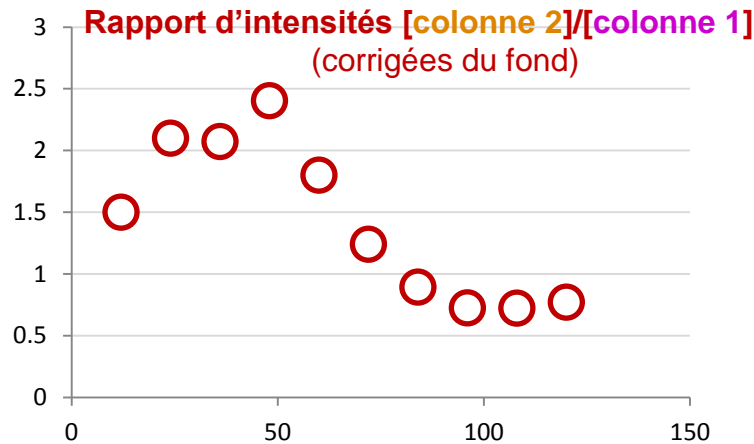
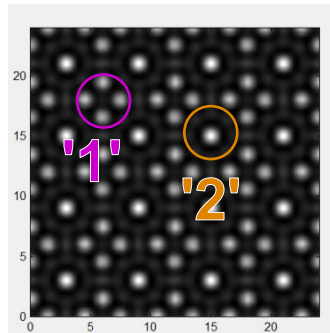


*environ 1 heure 27 minutes sur le processeur graphique NVIDIA QUADRO K1100M (2Gb) d'un PC DELL PRECISION M4800 (Windows 7 64 bits professionnel, Intel(R) Core (TM) i7 - 4800MQ CPU @ 2.70 GHz, RAM 32 Go).



6. Conclusion (brève comparaison avec l'expérience...)

D'après les mesures d'intensité réalisés avec *Digital Micrograph*TM, discuter de la validité de l'approximation de diffusion incohérente sous-tendue par l'imagerie "HA"ADF. Comparer qualitativement ces mesures à l'aspect de l'image STEM-(HA)ADF expérimentale d'une large zone où l'épaisseur varie.



Région épaisse

2 nm

Bord de l'échantillon

