

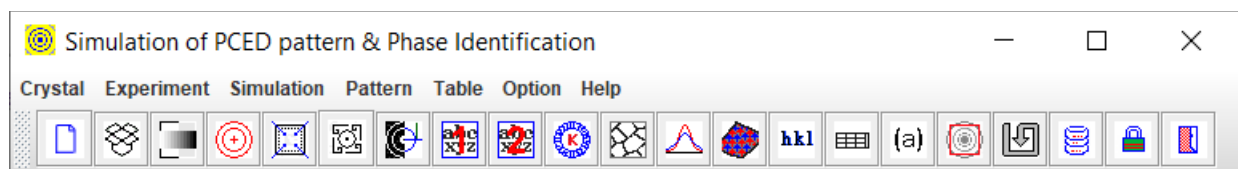
LANDYNE 蓝带软件

用户手册

多晶电子衍射模拟与晶体相鉴定

Copyright 2011-2024 LANDYNE ©

All Right Reserved



目录

1. 引言	3
2. 理论背景.....	3
2.1 多晶电子衍射强度的Blackman's 理论.....	4
2.2 用于衍射峰的赝沃伊特 (Pseudo-Voigt) 函数.....	5
2.3 多晶择优取向的马赫 (March) 模型.....	5
3. PCED 的图形用户界面.....	7
3.1 主界面	9
4. 使用 PCED	10
4.1 准备新晶体结构文件.....	10
4.2 模拟电子衍射图.....	11
4.3 指数标定和衍射强度的标识.....	12
4.4 晶体相鉴定.....	12
图 10: 六方晶系索引的截图。	14
4.5 分析结果输出.....	14
5. PCED 选择的话题.....	15
5.1 部分占有率因子和全同温度因子.....	15
5.2 载入和调整实验电子衍射图.....	15
5.3 衍射峰轮廓线,入射束和样品的织构.....	15
5.4 衍射模拟的参数表.....	16
5.5 多相系统的重量比的确定.....	16
5.6 晶粒尺寸和衍射环的半高宽.....	17
6. 应用举例.....	17
厚度为 20 nm FePt 薄膜.....	20
厚度为 4 nm FePt 薄膜.....	20
7. PCED 软件的安装	21

7.1 安装.....	21
7.2 Landyne 套装中的 PCED.....	21
7.3 使用许可.....	21
8. 参考文献.....	21

1. 引言

对于多晶或粉末透射电子显微镜样品，电子衍射环图广泛用于相位识别，方法是利用已知晶体相的衍射图当作鉴别指纹。

粉末 X 射线衍射的计算机程序可以用于分析多晶电子衍射图中的相位识别。电子衍射环图需要转换为随散射角变化的积分强度形式，以与粉末 X 射线衍射图进行比较。另一种方法是使用实施电子衍射强度公式的计算机程序分析原始或处理过的多晶电子衍射图。综合电子衍射软件包通常提供模块用于模拟多晶电子衍射图，但很少包含用于与实验数据直接进行相位识别的功能。需要专门设计的计算机程序来提供快速准确的方法来完成这项任务。

我们开发了第一版的多晶电子衍射程序 JECP/PCED (Li 2004)。第二版是 ProJECT/PCED2 (Li, 2010)，它包括以下新功能：(i) Blackman 理论，用于强度计算的积分双束动力学理论，(ii) 用于外平面和内平面织构的 Match 模型，(iii) 赝 Voigt 函数用于衍射环峰形，(iv) 改进的衍射图标定和匹配到实验图。PCED 包括了六角系统的 Miller-Bravais 指数对话框，一个空间群，更好的图形用户界面和 I/O。PCED2 加入了 Landyne 桌面启动器。

第三版 PCED3 中实施了实验衍射图的拖放导入功能，并添加了图像操作，反转，对齐，调整大小和旋转。在第四版 PCED4 中，包括了两个晶体相的模拟，包括标定系统。

当前版本为 PCED5，它升级了实验电子衍射图的操作，并在模拟图上标记了更好的指数标定方式。添加用于出版图的 0 标签工具。这一改进为操作提供了更简便的方法，特别是晶体相识别。

PCED 是使用 JDK8 编写和编译的。在编译后的类文件上进行了进一步的代码优化。需要许可文件才能解锁程序 (PCED.jar)，以加载新的输入数据文件。没有许可文件，该程序将使用默认输入文件 (Al 和 Mg) 在演示模式下运行。许可证可从 LANDYNE 计算机软件 (jlandyne@gmail.com) 获取。

2. 理论背景

电子衍射的动力学理论在任何关于此主题的教科书籍中都有详细描述 (例如, Peng 等, 2004 年)。电子原子散射因子可以通过使用 Mott-Bethe 关系从 X 射线原子散射因子导出，

或者直接从参数化的电子原子散射因子表中获取（Peng 等，1996 年）。在这里，我们使用第二种方法。

根据电子衍射几何关系，衍射环的半径 R 可以与倒易矢量 $g(hkl)$ 的长度相关，如下所示：

$$R = \frac{L\lambda}{d} \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2d}\right)^2}}{1 - 2\left(\frac{\lambda}{2d}\right)^2} \quad (1)$$

其中 L 为相机长度， $d=1/g(hkl)$ ， λ 为入射电子束的波长。

多晶样品的电子衍射中的反射强度可以在 Vainshtein（1964）的书中找到推导。

$$I = I_0 V \lambda^2 p \frac{F_{hkl}^2}{v_a^2} \frac{d_{hkl}}{2} \quad (2)$$

这里 V 表示样品体积， λ 表示波长， p 是一个多重因子， F_{hkl} 是衍射振幅， v_a 是晶胞体积， d_{hkl} 是 (hkl) 间距。

2.1 多晶电子衍射强度的 Blackman's 理论

Blackman 理论（Blackman 1939 年）用于多晶电子衍射强度是基于 Bethe 最初提出的 Bloch 波动力学理论。这些公式表示为双束动态衍射的积分强度。根据 Peng 等人（2004 年）的说法，Blackman 理论用于多晶电子衍射强度是关于这个主题的先进理论，尽管这个理论已经发表了几十年。读者应参考原始论文以获取公式的详细推导。以下是一些基本公式。

动态结构因子给出：

$$U_g = \frac{2meV_g}{h^2} \quad (3)$$

其中， m 是电子质量， e 是电子电荷， h 是普朗克常数， V_g 是晶体势的傅里叶系数。

真空中的波矢给定为：

$$K_0^2 = \frac{2meE}{h^2} \quad (4)$$

这里 E 是电子显微镜的加速电压。

晶体内部的波矢通过平均内势进行校正，

$$K^2 = K_0^2 + U_0 \quad (5)$$

在考虑入射束与多晶颗粒的晶带轴之间存在角度分布的情况下，可以给出如下的综合形式的衍射强度公式，

$$I_g^{integral} = I_o \frac{U_g}{gK^2} \int_0^A J_0(2x) dx \quad (6)$$

其中， I_o 是入射光束的强度， U_g 是动态结构因子， K 是波矢， $J_0(x)$ 是零阶贝塞尔函数，参数 A 为，

$$A = \frac{\pi U_g t}{K_n} \quad (7)$$

这里， K_n 是 K 的法向分量，而 $K^2 = K_n^2 + K_t^2$ （其中 K_t 是 K 在零阶劳厄区的分量）。最终的强度是在 K_n 上的平均积分强度，考虑了入射光束与表面法线之间的角度范围从 $-\frac{\pi}{4}$ to $\frac{\pi}{4}$ 。

2.2 用于衍射峰的赝沃伊特 (Pseudo-Voigt) 函数

尽管沃伊特 Voigt (V) 函数被认为是描述衍射环截面轮廓的最合适函数，因为它是高斯 (G) 函数和洛伦兹 (L) 函数的卷积，但它相对较复杂。赝沃伊特 Pseudo-Voigt (Pseudo-V) 函数通常足够好地替代这项工作。这是高斯函数和洛伦兹函数的线性组合，如下所示 (Li, 2007)，

$$G(x) = h \exp(-4 \ln 2 (\frac{x - x_0}{FWHM})^2) \quad (8)$$

$$L(x) = \frac{h}{1 + 4 (\frac{x - x_0}{FWHM})^2} \quad (9)$$

$$pV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta) L(x) \quad (10)$$

这里， h 是峰高度， x_0 是峰位置，FWHM 是半峰全宽。图 1 显示了高斯函数和洛伦兹函数的剖面比较。

2.3 多晶择优取向的马赫 (March) 模型

对于粉末样品、轴对称的片状或毛细管样品，由有效的圆盘或棒状晶体组成，可以由于晶体的形状而形成织构。对于薄膜样品，在薄膜生长过程中，通常会出现具有垂直或平行优选取向的多晶微结构。由优选取向引起的衍射强度可以通过单一极密度分布进行校正或测

量。马赫（March）模型用于纠正带有织构的粉末 X 射线衍射，这是一种简单但有效的方法，适用于垂直（片状）和平行（棒状）织构。

首先，这些公式是针对 X 射线粉末衍射提供的，然后重新制定为针对多晶电子衍射的衍射几何。考虑了多晶电子衍射的衍射几何。图 2 显示了用于 X 射线粉末衍射（布拉格-布伦特诺几何）和多晶电子衍射中（片状-垂直于平面）织构的马赫（March）函数的示例曲线。参考 Dollase（1986）的论文中的图 1，可以将多晶电子衍射的优选取向密度公式化如下。

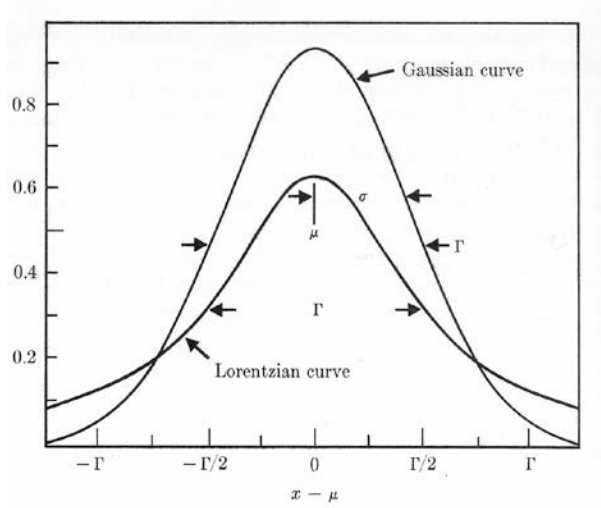


图 1：高斯函数和洛伦兹函数的比较。

对于垂直于平面的织构，

$$P_g(0) = P_G(\alpha) = (r^2 \sin^2 \alpha + r^{-1} \cos^2 \alpha)^{-\frac{3}{2}} \quad (11)$$

对于平面内的织构，

$$P_g(0) = \tilde{P}_G(\alpha) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} P_G(\alpha, \beta) d\beta \quad (12)$$

如果轴向极点密度分布, $P(\varphi)$ 已知，可以利用坐标之间的关系进行数值积分，得到 $\tilde{P}_G(\alpha)$ ，其中关系为： $\varphi = \cos^{-1}(\sin \alpha \cos \beta)$ 。

包括织构的多晶电子衍射强度可以表示为，

$$I_g^{ring} = s \sum_{i=1}^m P_G(\alpha_i) I_g^{integral} \quad (13)$$

其中， s 是比例因子， $P_g(\alpha_i)$ 是在散射矢量上的 $g(hkl)$ 极点密度，而 α_i 指的是 $G(HKL)$ 与第 i 个对称等价的 m 个衍射平面之间的角度。优选方位平面本身是某个对称等价平面集合的成员。假设晶粒的主要形态特征被重新编入了该集合的其他成员。那么，上述中的每个 α_i 的单独值将被置换，但术语之和保持不变。这个和可以被视为一个广义的重复性项。

3. PCED 的图形用户界面

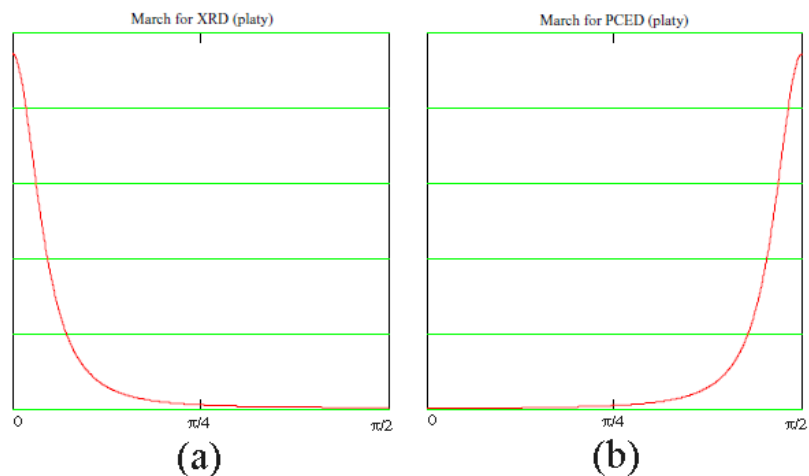


图 2： X 射线粉末衍射（Bragg-Brentano 几何）和多晶电子衍射（用于垂直纹理）中使用的马赫（March）函数示例曲线。离优选方向的角度位于横轴，密度（或权重）位于纵轴。

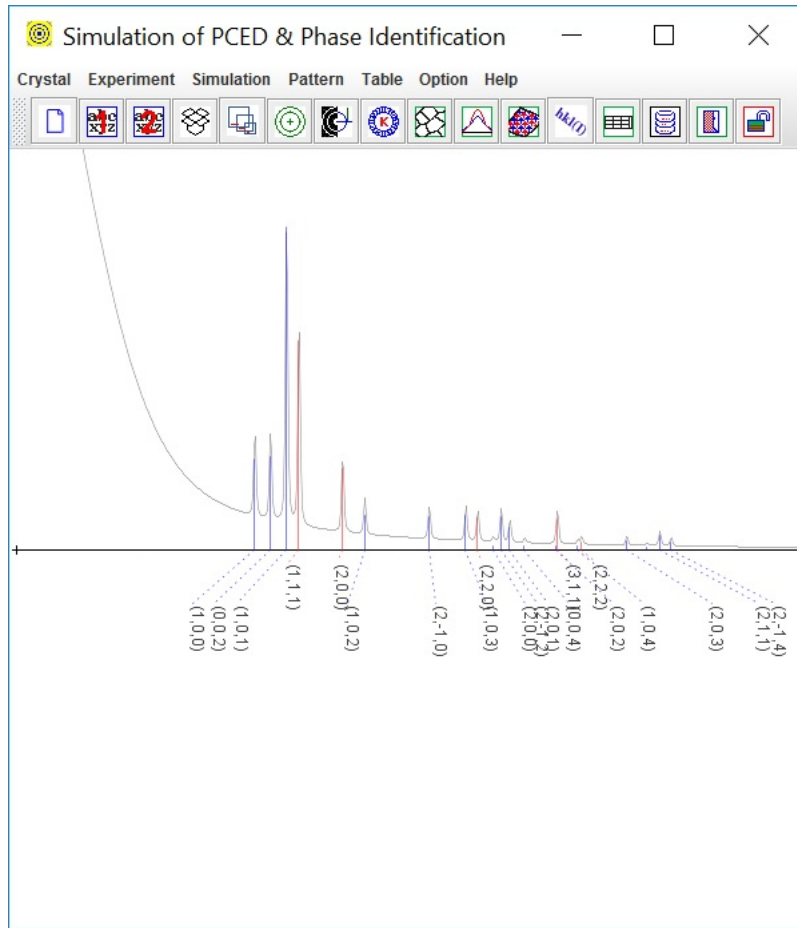


图 3: PCED 的主要界面截图, 模拟了双相系统中的多晶电子衍射, 其中包括 Al 和 Mg。

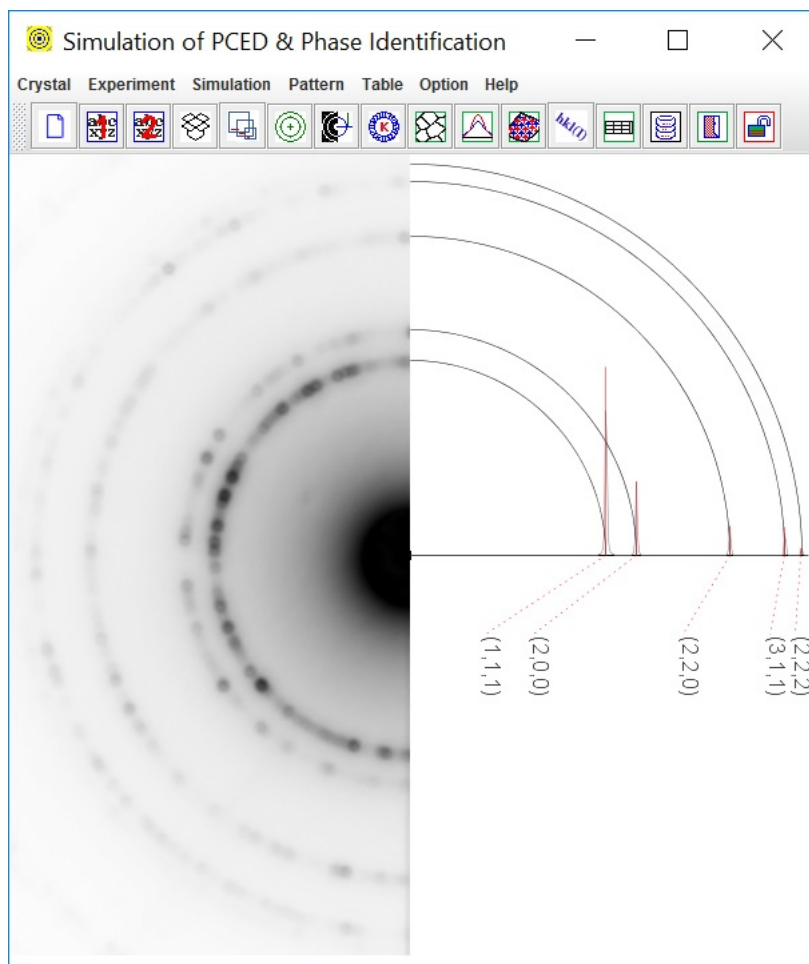


图 4: PCED 的主要界面截图, 使用计算的多晶电子衍射图谱进行相位鉴定。实验中的 PCED 图谱是 A1。

3.1 主界面

PCED 的主要界面如图 3 和图 4 所示, 包括一个菜单和一个工具栏, 用于输入参数, 并显示模拟的输出结果。使用 PCED 进行模拟需要加载结构数据并设置输入参数, 然后只需在计算 **Calculation** 对话框中点击 **Run** 按钮 (稍后会显示)。使用 PCED 进行相位鉴定需要首先加载实验衍射图, 然后匹配计算的图。可以同时加载两个结构数据, 用于比较或模拟一个两晶体相。

3.2 下拉式菜单和图形工具栏

下拉式菜单和图形工具栏可用于弹出数据和参数对话框。工具栏也可以隐藏。菜单和工具栏的大部分功能是相同的; 某些功能只在菜单或工具栏中提供, 例如用于加载 JPEG 和 TIFF 格式的 EDP 的拖放框。

晶体菜单提供了一个界面, 用于准备新的晶体数据, 以加载晶体相 1 和晶体相 2 的数据。文件名可以在对话框中的参数表中查看。

实验菜单提供了一个界面，用于加载 JPEG 和 TIFF 格式的实验多晶体电子衍射（PCED）图。加载的 PCED 图可以反转灰色，也可以擦除。可以调整图的大小和旋转，以获得最佳显示效果。可以移动图以查看比例尺并使用 G 间距标记进行模拟的校准。可以以全屏或半屏模式显示图。文件名可以显示或隐藏。

模拟菜单提供了一个子菜单，用于选择电子衍射理论，并提供了几何对话框（例如，平均晶粒尺寸、峰值轮廓、纹理模型）用于模拟中的输入参数。两种理论用于计算电子衍射强度。默认选择了运动学理论，第二个选择是 Blackman 的理论，这是一个积分的双束动态理论。由 Blackman 理论计算的强度比由运动学理论计算的强度更精确，但动态理论的计算时间会更长。一个索引标签对话框用于调整索引的位置和字体大小。转换工具用于六方晶系的米勒和米勒-布拉维指数。参数表对话框用于监视计算中的参数。

图形菜单提供了模拟图的输出、hkl 强度列表、hkl-inten 列表文件的偏好设置，以及在安装了 PDF 打印驱动程序时打印到打印机或 PDF 文件。

选项菜单提供了由 Java 提供的外观和感觉；隐藏或显示工具栏的选项；自定义模拟图的外观，例如衍射峰和环的颜色、曲线或实线轮廓；设置标记的倒数间距。

帮助菜单提供了一个工具，用于查找当前驱动程序及其序列号（S.N.），空间群编号和符号的表格，版本信息。

4. 使用 PCED

推荐的方法是使用 Landyne 启动器。其他方法是双击 PCED.jar。接下来，我们将逐步介绍从准备结构数据文件、常规模拟使用，到保存和打印结果的步骤。有关特定主题的更多详细信息将留待下一部分。

4.1 准备新晶体结构文件

可以使用图 5 中的 **New Crystal Structure File** 对话框来准备结构数据文件。该对话框提供了自动助手，以确保满足文件格式的要求。模板中嵌入了 Hermann-Mauguin 符号法中的 230 个空间群，这些空间群在国际晶体学表中列出。然而，在单斜系统中只会使用 b 轴作为唯一轴。两种起点选择都可以作为输入参数，但选择 2 将会转换为选择 1。要保存数据结构，请单击 **Save** 按钮；要创建一个新的数据结构，请单击 **New** 按钮。

晶体文件还可以从先前的数据进行修改，或者从晶体学信息文件（CIF）中进行转换。如果使用三斜、单斜和正交系统的空间群的备用设置的数据文件，请点击备用设置（1~74）。还提供了工具，用于将非常规符号的文件转换为标准符号。

New Crystal Structure File

Description
 New crystal structure

Space group
☒ The standard settings (1~230) ☐ The alternative settings (1~74)
 Number 1~230 Symbol ? Origin

Lattice parameters
 a = (Å) b = (Å) c = (Å) α = (°) β = (°) γ = (°)

Coordinates of Atoms

atom	elem #	x	y	z	occ.
		0.0	0.0	0.0	1.0

Add Remove Clear View

Number of atom in the list: 0 Global isotropic temperature factor 0.0

Notes
 References etc.

New Load Save Close

图 5. 准备新晶体结构文件的截图。

4.2 模拟电子衍射图

在模拟中，默认选择使用运动学理论，因为它速度较快且需要较少的输入参数。可以通过 **Simulation** 菜单中的 **Theory** 子菜单启用双光束积分动力学理论（Blackman 的理论）。

在 **Calculation** 对话框中（如图 6 所示），可以填写或更改计算和调整衍射图所需的基本参数。要生成新的衍射图，只需点击 **Run** 按钮即可。随着其他参数的更改，衍射图会自动更新。

当选中 phase1 和 phase2 时，**Mass ratio** 定义了两个相对相的质量。

当同时选择了 phase1 和 phase2 关键字时，**Volume ratio** 定义了两个相对相的体积。

g-spacing 缩放和强度比例模拟了实验中的摄像机距离和曝光时间，用于使计算出的图呈现更好的外观。

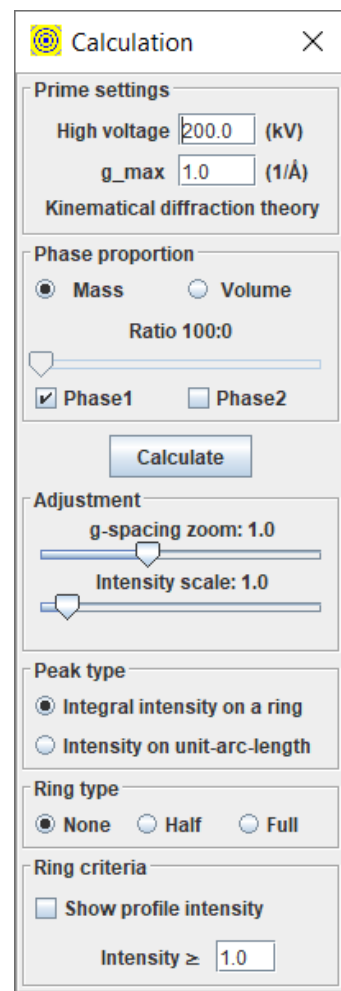
峰型可以选择从环上的积分强度或单位弧长上的强度。

衍射图可以分别或同时显示为**峰**和**轮廓**。

衍射环可以被视为匹配实验图的环，或者只显示顶部一半，以便清楚地显示指数标定，或者干脆不显示环。

衍射环的外观还受到轮廓强度（**强度阈值**）的控制。

图 6： 计算对话框的截图。



4.3 指数标定和衍射强度的标识

在某些情况下，衍射峰可能非常密集；当索引标签显示在衍射图旁边时，它们可能会重叠，特别是在两相系统的衍射图中。允许用户调整指数标定（和强度）标签的位置是至关重要的。

为了避免这种情况，PCED 允许选择指数标定标签的位置，并在必要时进行扩展。在**指数标定标签**对话框中，当选择 **Top point** 复选框并用鼠标拖放时，可以查看一个顶点。当选择 **Baseline** 的复选框时，可以查看虚线，并通过鼠标滚轮或箭头键（在单击面板后）上下移动。

图 7 显示了指数标定示例和对话框的截图。标签对话框提供了以下功能：i) 删除弱衍射峰的索引；ii) 位置调整；iii) 晶体相 1 和晶体相 2 的字体大小。要使用指数标定标签的位置调整功能，i) 选择晶体相 1 或晶体相 2；ii) 选中索引的复选框；选中基线的复选框；iii) 选择 **Top point** 或 **Baseline**；iv) 通过拖放操作移动鼠标指针以调整索引标签的位置；v) 通过增加强度级别（任意单位）来删除弱衍射峰的指数标定；vi) 选择链接线开启或关闭；vii) 选择合适的字体大小。

4.4 晶体相鉴定

使用 PCED 进行晶体相鉴定方法是直接比较。需要实验 PCED 图和可能晶体相的晶体结构数据。PCED 图的格式可以是 JPEG (.jpg)、PNG 或 TIFF (.tif)，可以通过菜单中的下拉式文件系统或图形工具栏中的拖放框快速加载。PCED 图可以进行图像处理，例如调整大小、旋转和居中，如图 8 所示。PCED 图上的比例尺可用于在图 9 中对 G 间距缩放进行校准。PCED 图可以以全尺寸或半尺寸显示。如果衍射环的位置和强度与实验性的 PCED 图样相匹配并与之一致，那么可能的相位的模拟计算将在图面板的右侧进行。

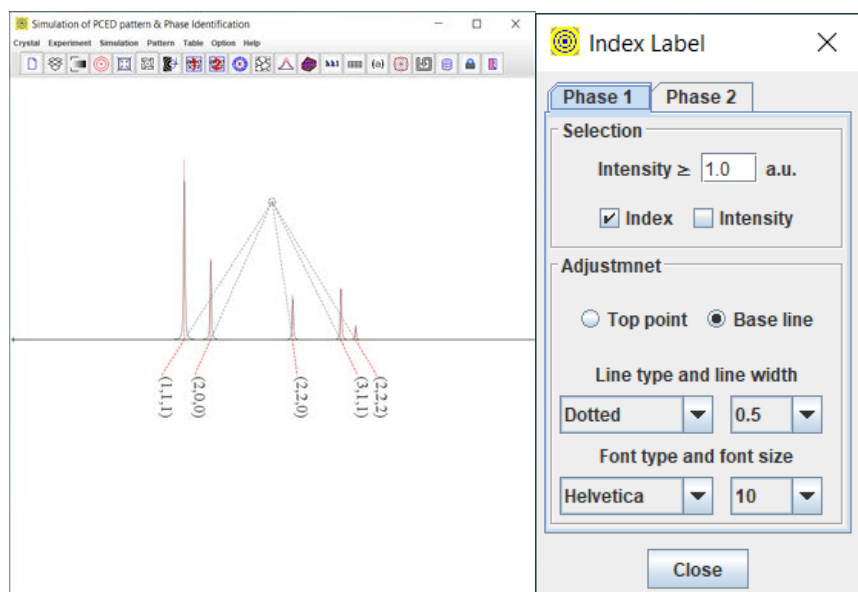


图 7：指数标定示例和对话框的截图。

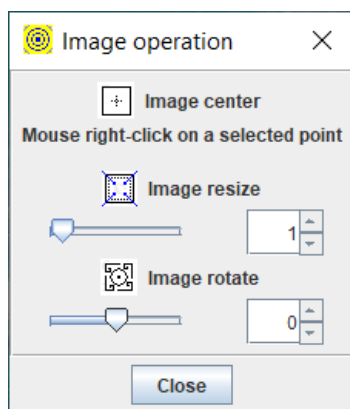


图 8： 图像操作的截图，如对齐、调整大小和旋转。

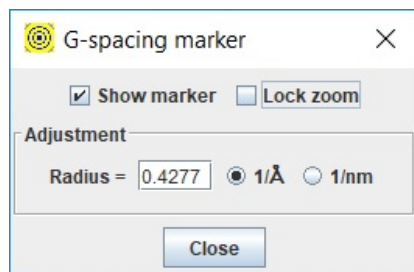


图 9；G-间距标记的截图。

晶体相鉴定完成；否则，加载下一个可能的晶体相进行检查，直到所有可能的晶体相都被尝试过。

对于六方晶系，标定指数可以是三指标的米勒符号或四指标的米勒-布拉维斯符号。PCED 中使用三指标的米勒符号。还提供了一个将米勒符号和米勒-布拉维斯符号进行转换的工具，如图 10 所示。

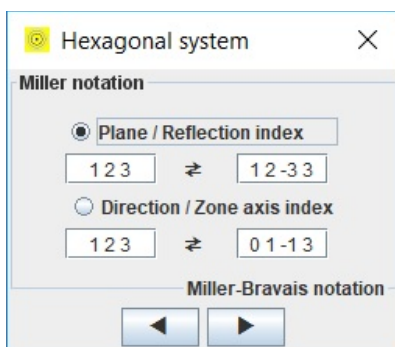


图 10: 六方晶系索引的截图。

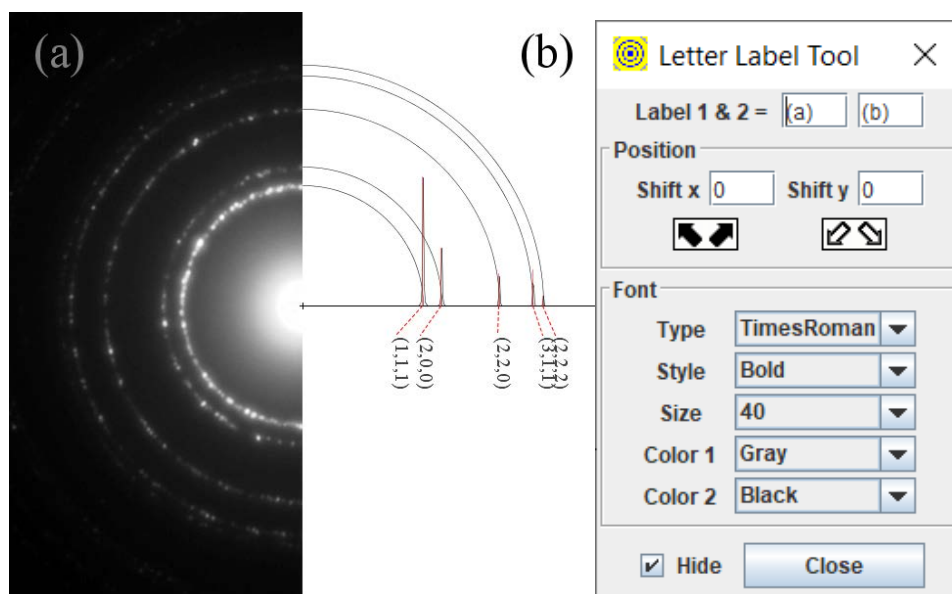


图 11: 输出和标签工具的示例截图。

4.5 分析结果输出

可以使用 **File** 菜单中的 **Save** 将计算的衍射数据保存到文件中，其中默认选项包括 **hkl** 和强度（单位长度），以及模拟中使用的参数。通过在选项菜单中的 **hkl-inten** 对话框中进行选择，还可以选择保存更多信息，例如倒易矢量（**g**）的长度，晶面间距（**d**），强度（单位角度）等。

模拟的衍射图和加载的实验图可以保存为 **TIFF**、**PNG** 和 **JPEG** 格式的输出文件。可以通过感兴趣区域（**ROI**）和每英寸点数（**PPI**）来选择输出大小。还提供了一个用于图形标签的工具，因此可以一步用于出版的图像中添加标签。图 11 展示了一个示例图和图形标签工具。

5. PCED 选择的话题

5.1 部分占有率因子和全同温度因子

在晶体结构中，有些原子坐标可能不是完全占有的。在这种情况下，应根据晶体结构将占有因子（默认值为 1.0）更改为相应的值，以准备用于多晶电子衍射模拟的结构数据文件。

部分占有因子也可以用于模拟结构中的一定程度的化学有序性。例如，可以用于模拟化学有序的 FePt L1₀ 相（参见第 6 节）。在这种情况下，不同类型的原子可以分配到相同的原子坐标上，其占有因子可以根据化学比例进行不同分配。然而，这两种原子的占有因子之和仍然为 1.0。

各向同性温度因子用于模拟晶格振动的效应（德拜模型）。尽管各向同性温度因子是一个粗糙的模型，但可以用来模拟衍射强度随 $|g|$ 值变化而减小的效应。 $|g|$ 值越大，衍射强度的减小越明显。

5.2 载入和调整实验电子衍射图

用于晶体相识别需要加载实验多晶电子衍射图并与来自相关相位文件的模拟图进行比较。实验图应使用 JPEG、PNG 和 TIFF 格式。实验图可以在 **Experiment** 菜单中使用 **Load** 或拖放框来加载，然后可以调整大小/旋转/居中。一旦点击 **Shift & Center**，主面板中将出现同心圆。使用鼠标选择图的中心并按住鼠标左键；图可以拖放到面板的中心位置，如图 12 所示。再次点击 **Shift & Center**；PCED 图被锁定在位置上，同心圆消失。可能需要进行更小的步骤调整以找到准确的位置。可以使用 **Number of Reference Circle** 来改变同心圆的数量。

5.3 衍射峰轮廓线、入射束和样品的织构

衍射环截面的轮廓被称为峰值轮廓，可以使用赝沃伊特（Pseudo-Voigt）函数进行模拟，结合晶粒大小（直径）和常数 K。伪 Voigt 函数中高斯函数和洛伦兹函数的比例可以使用 **Simulation** 菜单中的 **Profile** 进行调整（默认值为 0.5）。晶粒大小（直径）和常数 K 可以使用 **Simulation** 菜单中的 **Average Grain Size** 对话框进行调整。

在多晶电子晶体的入射光束与衍射环相比非常强大；它可能淹没接近入射光束的相对较弱的环。可以通过在 **Peak Profile** 对话框中选中 **Included** 框并通过更改高度和半高宽的相应值来调整形状，从而在模拟的图中包括入射光束。

可以单独选择峰值和强度轮廓，并且可以在实心阴影或曲线之间选择强度轮廓的模式。

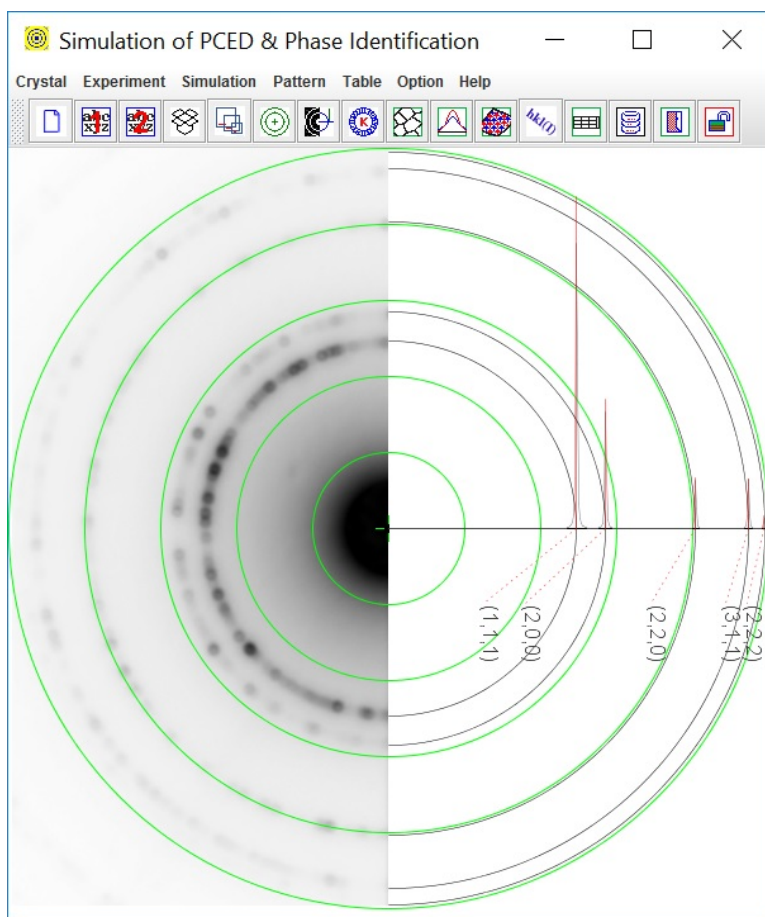


图 12: 实验衍射图的处理, 包括调整大小、旋转和居中。

5.4 衍射模拟的参数表

在 **texture** 对话框中, 可以输入织构轴和 March 参数 (默认值为 1.0, 表示完全随机情况) 用于模拟。这些值可以分别设置为晶体相 1 和晶体相 2。

March 参数 (r) 适用于描述多晶/粉末样品的随机性的轻微偏离。为了描述优先取向的状态, 我们建议使用反向的 March 参数 $r' = 1.0 - r$ 。因此, 完全随机 $r' = 0$, 优先取向越高, r' 的值越高, 对于完美的优先取向 $r' = 1.0$ 。

为了方便记录模拟参数, 可以使用 **Simulation** 菜单中的 **Parameter** 表弹出参数表, 其中列出了晶体相 1 和晶体相 2 的基本参数。

5.5 多相系统的重量比的确定

PCED 提供了一种模拟具有给定重量比的两相系统的方法。程序中使用的公式是将重量比转换为每个相的单位晶胞中的原子质量来计算衍射中的单位晶胞数，以保持简单。实验确定两相系统的重量比应通过使用已知重量比的标准样品进行校准。

5.6 晶粒尺寸和衍射环的半高宽

PCED 提供了一种模拟给定平均晶粒直径和 K 因子的衍射环的 FWHM 的方法。在计算的图表中，每个环的 FWHM 值与模拟中使用的相同可以使用赝沃伊特（Pseudo-Voigt）函数保持一致。实验衍射图中的衍射环通常由具有不同晶粒大小的晶粒的单独的斑点组成；通过使用绕每个环周围的数据求和来获得峰值剖面。在这种情况下，峰值可能需要适应每个环的不同赝沃伊特（Pseudo-Voigt）函数。晶粒大小与多晶电子衍射环图的峰值剖面没有简单的关联。晶粒大小应通过使用明场或暗场成像方法来测量。

6. 应用举例

6.1 Cr-N 薄膜中晶体相的鉴定

根据 Cr-N 系统的相图（Venkatraman & Neumann, 1990）， Cr_2N 相在氮含量约为 27.5 - 33 at.% 之间是稳定的，而 CrN 相的平衡范围非常窄（47.5 - 50 at.% N）。CrN 具有面心立方（f.c.c.）结构（ $a = 0.414 \text{ nm}$ ），而 Cr_2N 具有六角形结构（ $a = 0.4752 \text{ nm}$ 和 $c = 0.4429 \text{ nm}$ ）（Villars & Calvert, 1985）。

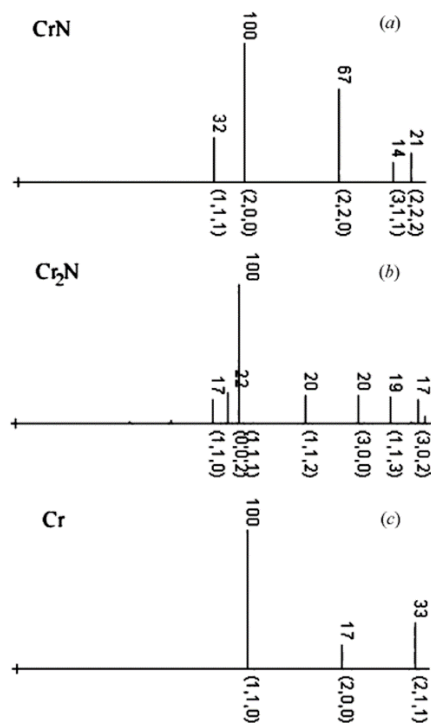


图 13. 比较计算得出的多晶电子衍射图，包括：(a) 面心立方 CrN，(b) 六角形 Cr_2N 和 (c) 体心立方 Cr，峰值的强度显示在顶部，每个峰值底部显示其指数。

众所周知，Cr-N 薄膜一直被研究作为重要的涂层材料。另一方面，我们对 Cr-N 薄膜的研究起源于对 Cr 掺杂的 AlN (AlCrN) 的研究，这是一种铁磁半导体系统。为了澄清铁磁性的起源，我们必须排除 AlCrN 中任何可能的第二相，包括 CrN 和 Cr₂N 在内的贡献。因此，对 Cr-N 薄膜的结构和性质进行了研究 (Li et al. 2004)。

Cr-N 薄膜是通过在室温下在氮气/氩气气氛中采用反应磁控溅射法在 Si (001) 衬底上生长的。薄膜的组成，表示为 Cr_{1-x}N_x，可以通过改变合成过程中的 N₂/Ar 压力比来变化。两批薄膜以不同的 N₂ 分压制备，样品 1，P(N₂) = 5 × 10⁻¹ Pa，样品 2，P(N₂) = 5 × 10⁻³ Pa。

CrN、Cr₂N 和 Cr 的多晶电子衍射图的模拟

图 13 显示了计算出的 (a) 面心立方 CrN 相 (Villars & Calvert, 1985)、(b) 六角形 Cr₂N 相 (Kim et al, 1990) 和 (c) 体心立方 Cr 的多晶电子衍射图。计算出的图表明，通过它们的多晶电子衍射图应该能够区分 CrN、Cr₂N 和 Cr 相。

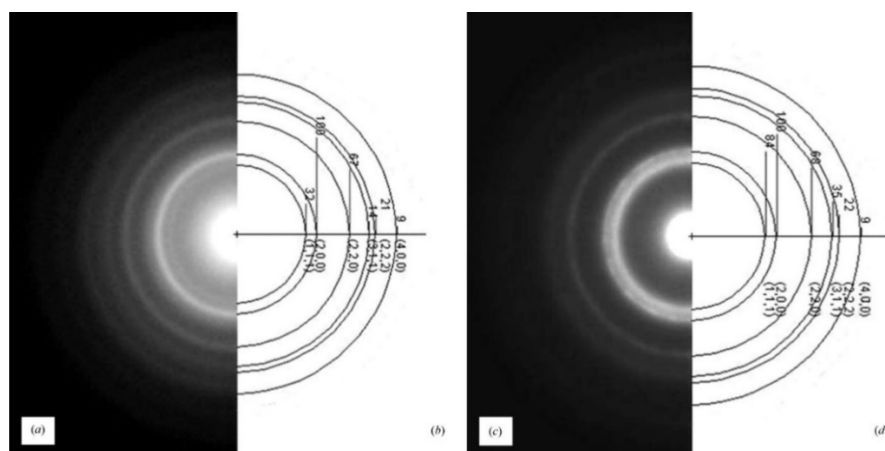


图 14. 薄膜的实验多晶电子衍射图，分别是 (a) 使用 N₂ 分压 P(N₂) = 5 × 10⁻¹ Pa 制备的图，和 (c) 使用 N₂ 分压 P(N₂) = 3 × 10⁻³ Pa 制备的图。模拟图是 (b) 基于立方体 CrN 结构和 (d) 基于具有 N 位点半占用的立方体 CrN 结构。

不同 N₂ 分压下制备的薄膜

图 14(a) 显示了从样品 1 中获得的多晶电子衍射图，图 14(b) 则是基于面心立方 CrN 相结构计算的模拟图。衍射图中的环的半径和它们的相对强度都非常吻合，确认了样品 1 中的微晶相是面心立方 CrN 相。

图 14(c) 显示了从样品 2 中获得的多晶电子衍射图。六角形 Cr₂N 相和 Cr 的模拟图 (参见图 13b 和 13c) 与实验图不符。实验图中的环半径与图 14(a) 中的相同，尽管对应环的相对强度不同。因此，样品 2 中的微晶相应该具有相同或非常相似的晶胞类型和晶格参数。考虑到样品 2 是在与样品 1 相比较低的 N₂ 分压下合成的，我们尝试使用具有空位的立方

体 CrN 相结构来解释图 14(c)。图 14(d) 显示了使用具有 N 位点半占用的立方体 CrN 相结构计算的模拟图。这个图显示内部最内环的强度急剧增加，而其他环的强度变化不大。图 15(d) 中的模拟图可以与图 14(c) 中的实验图相匹配；因此，样品 2 中的微晶相可以解释为具有 N 位点上的空位的立方体 CrN 相。

6.2 FePt $L1_0$ 相的薄膜的研究

为了增加磁记录介质的面密度，必须减小磁性薄膜的晶粒大小。高各向异性材料对于新介质保持热稳定性至关重要。FePt $L1_0$ 相的高各向异性能量使 FePt 合金系统成为最有希望的材料候选者之一。原位沉积的 FePt 薄膜通常由无序的 fcc 相组成，这是一种磁软相，可以在退火处理时转变为 $L1_0$ 相。 $L1_0$ 相的化学有序性取决于薄膜的组成和热处理条件。

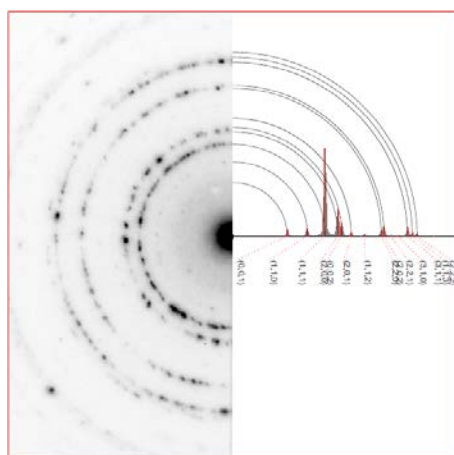


图 15: 在 600°C 退火 30 秒后，厚度为 20nm 的 FePt 薄膜中的 FePt $L1_0$ 相的 SAED 图，以及用于晶体相鉴定的计算图。

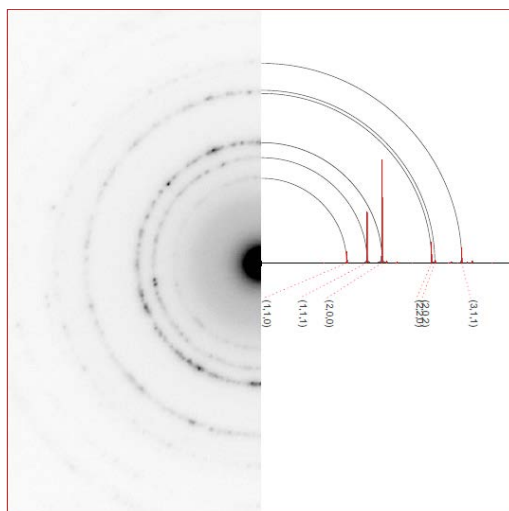


图 16: 在 600°C 退火 30 秒后，厚度为 4nm 的 FePt 薄膜中的 FePt $L1_0$ 相的 PCED 图，以及具有 (001) 取向的计算图。

对于数据存储应用， $L1_0$ 相的 $[001]$ 轴应该垂直于薄膜平面，因为 $L1_0$ 相的 $[001]$ 轴是一个易磁轴。因此，在(001)织构中的薄膜比随机或其他（例如(111)）取向的薄膜具有优势。通过沉积 Fe 和 Pt 薄膜的多层膜并在高温下退火的方式可以实现(001)织构。不同薄膜厚度范围内的(001)织构的形成是研究工作的焦点之一。

厚度为 20 nm FePt 薄膜

图 15 展示了在 600°C 退火 30 秒后的 20nm 厚的 FePt 薄膜的 SAED（选区电子衍射）图，以及进行相位鉴定的 FePt $L1_0$ 相的计算图。在计算图中，环的半径和相应的强度与实验图样相匹配良好。另一方面，在具有 FePt fcc 多晶相（此处未显示）的计算图样中，环的半径和相应的强度与实验图不匹配。因此，确认相位为化学有序的 FePt $L1_0$ 相。

厚度为 4 nm FePt 薄膜

对比图 15 和图 16，采用径向分布步长相同衍射图上强度分布差异巨大。现在我们对厚度为 4 纳米的薄膜的(001)取向进行半定量估计。

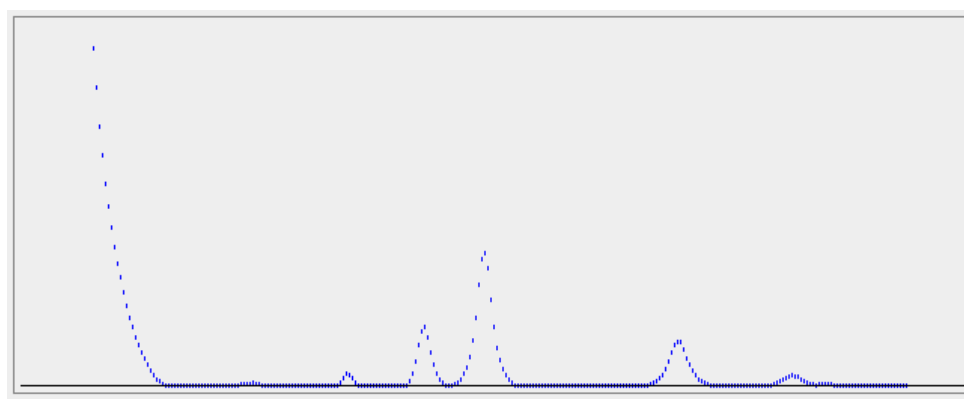


图 17. 图 16 中实验电子衍射图的数字处理图。

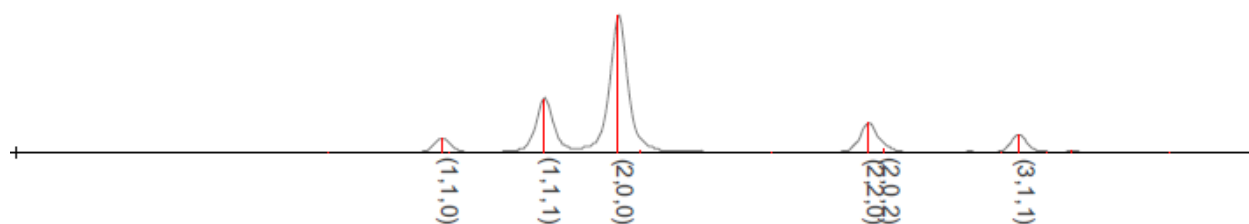


图 18. 调整参数使模拟衍射图与图 17 相匹配。结果给出了厚度为 4nm 的薄膜的化学有序度和 (001) 取向参数。

图 17 是图 16 的数字图经过 QPCED 程序处理后的结果 (Li, 2007)。使用 0.45 的 March 参数和给定的化学顺序 (Pt 位点有 80% 的 Pt+20% 的 Fe; Fe 位点有 80% 的 Fe+20% 的 Pt), 得到了最佳匹配图, 即图 18。如第 5.3 节所讨论的, 如果我们使用修正后的 March 参数 (0.0 表示完全随机, 1.0 表示完美取向), 则可以将该取向描述为 55% 的 (001) 取向。

7. PCED 软件的安装

7.1 安装

从 Java 官方网站下载并安装最新的 JRE, 同时下载并安装 JAI。JAI 也可从 <https://www.unl.edu/ncmn-enif/xzli/download> 获取。参见 Landyne 软件安装手册。下载 (<https://landyne.com>) 并解压 Landyne5 包。将许可密钥复制到 programs\ 子文件夹中。

7.2 Landyne 套装中的 PCED

在 Landyne 软件管理条中点击 PCED, 可启动该软件。

7.3 使用许可

需要许可密钥来解锁用于加载的 PCED 程序 (PCED.jar)。如没有许可密钥, 该程序可以在演示模式下运行, 该模式下可以发挥全部功能, 但仅限于允许的结构文件。请联系 Landyne (computer software and graphic design) 购买许可密钥。

8. 参考文献

Blackman M., On the Intensities of Electron Diffraction Rings. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, 173 (1939) 68-82.

Dollase W.A., Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model. J. Appl. Cryst. 19 (1986) 367-272.

Kim, S.-J., Marquart, T. & Franzen, H. F., J. Less Common Met. 158 (1990) L9-L10.

Li X.Z., JEC/PCED—a computer program for simulation of polycrystalline electron diffraction pattern and phase identification. Ultramicroscopy 99 (2004) 257-261.

Li X.Z., Zhang J., Sellmyer D.J., TEM study of crystalline structures of Cr-N thin films. Journal of Applied Crystallography, 37 (2004) 1010-1012.

Li X.Z., Quantitative Analysis of Polycrystalline Electron Diffraction Patterns, Microanalysis and Microscopy 2007.

Li X.Z., PCED2.0 – A computer program for advanced simulation of polycrystalline electron diffraction pattern. Ultramicroscopy 110 (2010) 297–304.

Li X.Z., Zhang J. and Sellmyer D.J., TEM study of crystalline structures of Cr-N thin films, J. Appl.Cryst., 2004, 37: 1010–1012.

Peng L.M., Dudarev S. L., and Whelan M. J., High Energy Electron Diffraction and Microscopy, Oxford University Press (01/01/2004).

Peng L.M., Ren G., Dudarev S.L., and Whelan, M.J., Robust Parameterization of Elastic and Absorptive Electron Atomic Scattering Factors, Acta Cryst. A52 (1996) 257–276.

Vainshtein B.K., Structure Analysis by Electron Diffraction, translated and edited by Feigl E. and Spink J.A., Pergamon Press, Oxford (1964).

Venkatraman, M. & Neumann, J. P., Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., edited by T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian & L. Kacprzak. Materials Park, Ohio: ASM. (1990).

Villars, P. & Calvert, L. D., Pearson' s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Materials Park, Ohio: ASM. (1985).