

***LANDYNE* 蓝带软件**

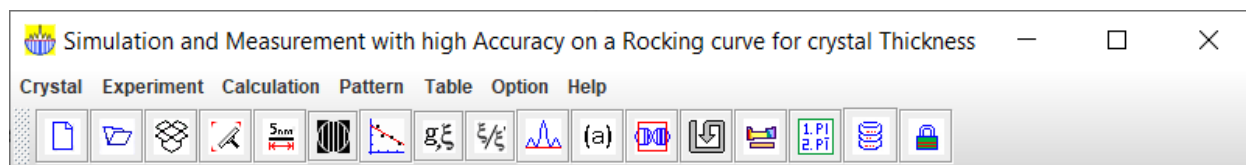
用户手册

SMART

摇摆曲线的模拟与晶体厚度测定

蓝带版权 2011-2024 ©

保留所有权利



目录

1. 引言.....	3
2. 理论背景.....	3
2.1 双束 CBED 图的模拟.....	4
2.2 异常吸收和现象学处理简介.....	4
2.3 利用双束 CBED 图测定晶体厚度.....	5
2.4 测量数据的最小二乘法直线拟合.....	5
2.5 样品厚度的其他测定方法.....	6
3. SMART 软件的图形用户界面.....	6
3.1 主界面.....	6
3.2 双束 CBED 模拟的控制窗.....	7
3.3 测量的控制窗.....	8
3.4 双束 CBED 模拟与实验图的结合.....	8
4. 其他相关话题.....	10
4.1 新晶体数据的准备.....	10
4.2 选择的输出区域和添加图标.....	10
4.3 元素周期表和空间群表.....	11
5. 应用示例.....	13
5.1 摇摆曲线和双束 CBED 图的模拟.....	13
5.2 晶体厚度和消光距离的测量.....	14
5.3 选择区域中的和添加图像标记的输出图.....	14
6. Landyne 软件包的安装.....	14
7. 参考文献.....	15

1. 引言

电子衍射是透射电子显微镜（TEM）中常用的技术，可以与成像、能谱等其他互补技术结合使用。电子衍射的两种常见技术是选区电子衍射（SAED）和会聚束电子衍射（CBED）。

在 SAED 中，平行的电子束与样品相互作用，使用光阑定义要从薄样品记录衍射图的区域。SAED 衍射可以是对应于单晶衍射的斑点图，或对应于具有可变取向的多晶粉末衍射的环形图。

CBED 涉及使用一束电子的圆锥，它以一系列角度照射样品。这导致衍射斑点在背焦平面中呈现为一个圆盘。该圆盘包含来自更高阶劳厄带（HOLZ）和入射与衍射光束之间的干涉带的信息。

电子衍射实验中精确测量的数据可用于推断晶体学信息。根据数据收集的基本信息，应该能够推断晶体系统、其布拉维格点阵和晶胞参数。在进一步数据的情况下，可以唯一地确定晶体结构的空間群。此外，还可以获得关于多型结构与非化学计量比成分方面的准确信息。CBED 结果可提供有关样品厚度、晶胞参数（精度约为 0.01%）、晶系和三维晶体对称性（点群和空间群）的信息。

SMART 软件旨在通过模拟和精确测量摇摆曲线来确定晶体厚度，它是 Landyne 软件包的一部分。该软件包总共包括 14 个组件，每个组件专注于材料科学应用的不同方面。该套件可以用作材料科学研究的工具，也可以用作电子显微课程的教学辅助工具。

SMART 主要以 Java 编写，并且仅部分支持在运行 Microsoft Windows 的个人电脑上使用。其特点包括：

方便的用户图形界面，模拟部分与实验测量部分达到良好整合。

- 提供统一的新晶体结构计算机辅助输入模板。
- 图像文件输入的直接拖放功能，用于加载实验衍射图，包括 .jpg 和 .tif 等格式。
- SMART 可用于模拟包括吸收效应双束 CBED 图。
- 计算机协助精确测量实验双束 CBED 图用于确定晶体厚度。
- 比较模拟和实验双束 CBED 图。
- 可在模拟和实验双束 CBED 图上选择感兴趣区域，并将其保存为 .tif、.jpg 和 .gif 格式。
- 提供具有统一的元素周期表，其中包括分子量计算器。
- 提供统一的 230 个空间群的表，其中包括显示编号和符号。

2. 理论背景

2.1 双束 CBED 图的模拟

双束电子衍射理论的详细内容可以在许多关于透射电子显微镜的书籍中找到，例如 Hirsch 等人在 1967 年的《薄晶体电子显微镜》以及 Spence 和 Zou 在 1992 年的《电子显微衍射》。

在 CBED 中，双束理论的主要用途在于能够快速估算样品的厚度。布洛赫多束理论中，如果只保留一个傅里叶系数 V_g ，那么可以得到如方程式 (1) 的双束理论。假设这里也忽略了吸收，并将在下一节中进行讨论。

$$\begin{pmatrix} -2K_n\gamma & U_{-g} \\ U_g & 2KS_g - 2K_n\gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_o \\ C_g \end{pmatrix} = 0 \quad (1)$$

通过将结构矩阵的行列式设为零，即 $|A| = 0$ ，可以求得 γ 的值。通过解这个方程，我们可以得到 I_g 作为样品厚度 t 、结构因子 U_g 、加速电压以及激发误差 S_g 的函数：

$$I_g = \frac{|U_g|^2 \sin^2 \left(\frac{\pi t}{K_n} \sqrt{K^2 S_g^2 + |U_g|^2} \right)}{K^2 S_g^2 + |U_g|^2} \quad (2)$$

$$I_0 = 1 - I_g \quad (3)$$

方程 (2) 的强度最小值出现在由以下方程给出的 S_g 数值处：

$$S_g^2 = \frac{n^2}{t^2 (K/K_n)^2} - \frac{|U_g|^2}{K^2} \quad (4)$$

在文献中通常会忽略方程(4)中的因子 K/K_n 。如果如此，那么测得的厚度为有效晶体厚度，即 $t^{\text{eff}} = t(K/K_n) = t/\cos \theta$ ，其中 θ 是入射光束方向与表面法线之间的角度。

上述讨论假设了一个理想的双束情况，其中所有其他光束的强度都为零。实际上，总会存在弱光束。在双束衍射中考虑这些弱光束的一种方法是使用在 Spence 和 Zou 的书（1992 年）中介绍的 Bethe 摄动方法。

2.2 异常吸收和现象学处理简介

吸收效应类比于 X 射线衍射中的博尔曼（Borrmann）效应，因此被称为异常透射效应。在 CBED 中，这种异常透射效应表现为在透射（零级）盘周围的强度不对称，而不是我们从方程 (2) 的双束强度表达式中所期望的对称性。在 Hasimoto 等人（1962 年）的研究中，已经将双束理论应用于带有吸收的电子衍射，并与实验进行了比较。

引入了光学势能 $V(\mathbf{r}) = V^c(\mathbf{r}) + iV'(\mathbf{r})$ 的概念，以考虑吸收效应，其中 $V^c(\mathbf{r})$ 是实际晶体势能（描述入射电子与晶体电子和核之间的相互作用），而 $V'(\mathbf{r})$ 是第二个实际势能，它考虑了非弹性散射对弹性波场的耗散。术语‘吸收’用于描述这种耗散，因为电子被散射回到原始状态的概率非常小。

2.3 利用双束 CBED 图测定晶体厚度

随着对位错密度、点缺陷浓度、粒间距等定量测量需求，电镜样品厚度的测量在电子显微镜中变得越来越重要。另一个对样品厚度的应用是在 X 射线显微分析中经常使用的。

常规的 CBED 方法（Kelly 等人，1975 年；Allen，1981 年）使用以下公式：

$$\left(\frac{s_i}{n_i}\right)^2 + \left(\frac{1}{n_i}\right)^2 \left(\frac{1}{\xi_g}\right)^2 = \left(\frac{1}{t}\right)^2 \quad (5)$$

公式中 s_i 是第 i 个最小值处的激发误差， t 是沿着光束方向的有效样品厚度。因此，绘制 $(s_i/n_i)^2$ 与 $(1/n_i)^2$ 的图将给出一条直线， $(1/t)^2$ 作为截距，从而得到厚度。由于摇摆曲线是对称的，所需的 ΔX 值是通过取布拉格条件两侧相应最小值之间的距离的一半来获得的。距离 X 是通过测量对应于两倍布拉格角的 CBED 盘的边缘之间的距离来获得的。

然而，一个重要的问题是如何确定 n 的第一个值（ $i=1$ ）。对于样品厚度 $t < \xi_g$ ，我们需要 $n_1=1$ ；对于 $\xi_g < t < 2\xi_g$ ， $n_1=2$ ，依此类推。因此， n_1 是大于 t/ξ_g 的第一个整数。在实践中，可以尝试几个初始值，直到获得 ξ_g 的合理值的良好直线拟合。值的表格产生了图 4.2 中绘制的数据。需要注意的是， $i=4$ 对应于布拉格条件内或外的第一个最小值。

这种方法的确存在一些困难；然而，对于小晶胞晶体，曾经获得准确性达 2% 的测量厚度。这种方法的最重要的限制来自于其他衍射束同时激发，随着倒易晶格变得更加密集，这些衍射束变得越来越重要。通过使用大的倒易晶格矢量和小的晶胞，可以降低多束效应的影响。确定 n_1 的问题也可以通过在多个厚度上进行厚度测量来解决。

2.4 测量数据的最小二乘法直线拟合

上述测定厚度方法需要直线拟合，即利用统计方式拟合一系列数据点接近一条直线，使得一些点位于直线下方，另一些点位于直线上方，直线将尽可能地穿过尽可能多的点。找到最佳拟合的最准确方法之一是应用最小二乘法拟合。

步骤如下：

1. 计算 x 值的平均值和 y 值的平均值。
2. 使用以下公式计算最佳拟合线的斜率：

$$b = \frac{\sum(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sum(X - \bar{X})^2} \quad (6)$$

3. 从以下公式计算直线的 y 截距:

$$a = \bar{Y} - b\bar{X} \quad (7)$$

4. 使用获得的斜率和截距来构建方程。

2.5 样品厚度的其他测定方法

使用双束 CBED 方法测量样品厚度是一种常用方法。然而，随着基体中的位错密度随着机械变形增加，CBED 盘中的条纹会变得模糊不清。基体中微细的沉淀物分散会妨碍对条纹的清晰识别。这里提到了其他用于测量样品厚度的方法，用于交叉检查样品厚度，或在 CBED 方法不适用的情况下。

样品厚度也可以通过电子能量损失谱（EELS）进行测量。用于计算的有低损耗光谱，包括零损耗和等离激发峰。根据以前的报告（Egerton 和 Cheng, 1987 年），在 10 到 150 纳米厚度范围内，该方法的精度小于 2 纳米（10%）。尽管此方法需要额外的信息，如汇聚和收集角度，但无论材料状态如何，其应用的强大优势都推动了其使用。有三种不同的方法（对数比法、贝特（Bethe）和克莱默（Kramers-Kronig）求和法则）可用于使用 EELS 谱测量厚度（Egerton 和 Cheng, 1987 年）。

原则上，可以通过计算从晶体边缘到任意一点的厚度条纹的数量来计算箔片的厚度。在明场显微图中，白色条纹出现在 $t/\xi(g, \omega) = 0, 1, 2$ 等处，而黑色条纹出现在 $t/\xi(g, \omega) = 1/2, 3/2, 5/2$ 等处，其中 t 是样品的厚度， $\xi(g, \omega)$ 是有效消光距离，给定为：

$\xi(g, \omega) = \xi(g)/(1 + \omega^2)^{1/2}$ ， $\xi(g)$ 是在准确的布拉格角处的真实消光距离， ω 是与布拉格角的偏差。

另一种从衍射图中确定样品厚度的方法首先由 Pinsker（1953 年）描述。零级劳厄区的角宽度 2ψ 通过倒易空间中尖峰的长度和反射球的曲率与样品的厚度 t 相关，如下所示：

$$2\psi = 2 \left(\frac{2\lambda}{t} \right)^{1/2}$$

该方法仅适用于样品厚度小于一个消光距离厚度的情况。在更厚度情况下，倒易空间中尖峰的长度由消光距离决定，而不是整体厚度。

3. SMART 软件的图形用户界面

3.1 主界面

SMART 的主界面包括一个带有下拉菜单、工具栏和显示面板，如图 1 所示。SMART 的显示窗可以在单个模式或选定的两种模式的组合模式下显示模拟和实验的摇摆曲线或 CBED 图。可以从菜单或工具栏中选择各种工具，例如用于测量比例尺的卡尺，用于波长和消光距离的计算器。感兴趣区域的选择与输出。提供了 Landyne 统一的元素周期表和空间群列表。

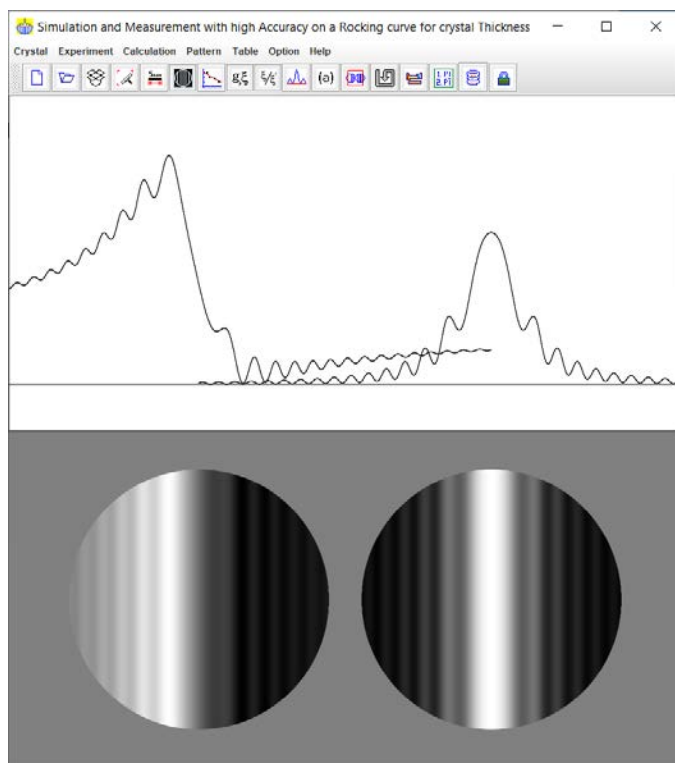


图 1. SMART 的图形用户界面。图例为铝的在双束条件 $g(200)$ 摇摆曲线和 CBED 图。

3.2 双束 CBED 模拟的控制窗

双束 CBED 模拟可以在模拟控制窗中逐步进行，下面参照图 2 列出。

步骤 1. 使用双束动态衍射理论进行模拟。吸收效应是一个选项，可以调整吸收的数值。可以通过 HT 和 λ 值对话框来设置波长。加载晶体文件后，将显示文件名。默认的晶体文件是铝。

步骤 2. 可以通过 g 和 ξ 值对话框设置模拟的参数 - 这些参数是从结构文件和衍射指数 (hkl) 计算得到的，并传输到控制面板。可以直接在控制面板上填写倒易长度 g 、熄灭距离 ξ 和样品厚度 t 。

步骤 3. 通过“模拟”按钮执行模拟。可以分别显示计算得到的摇摆曲线和模拟的 CBED 图样，也可以同时显示。可以调整 CBED 盘的背景颜色。

步骤 4. 进一步调整计算得到的摇摆曲线和模拟的 CBED 图样以适应实验条件，例如对比度、相机长度、布拉格条件下的倾斜角度以及汇聚角度。

步骤 5. 在全图模式下，需要分别标记盘 o 和盘 g 的位置和半径。

3.3 测量的控制窗

从实验双束 CBED 图的进行厚度测量的逐步过程，参见图 3，列出下面步骤：

步骤 1. 在加载实验 CBED 图后，文件名将显示在控制面板上。可以使用文件下拉菜单或在菜单栏上进行拖放操作来加载实验图。可以通过比例尺对话框的校准来更新比例信息。

步骤 2. 在全图模式下，需要分别标记盘 o 和盘 g 的位置和半径。

步骤 3. 通过传输按钮传输准备用于测量的摇摆曲线和 CBED 图。可以单独或一起显示实验摇摆曲线和模拟 CBED 图。可以调整局部极小值标记的颜色。

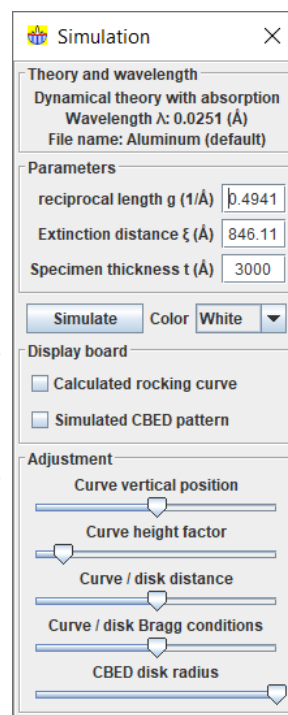


图 2. 双束 CBED 图模拟的控制窗。

步骤 4. 在实验摇摆曲线和模拟 CBED 图上，找到倒易长度 g 的布拉格衍射位置，并收集盘 g 上至少三个局部极小值的位置。

步骤 5. 选择 n1（默认值=1）并通过计算按钮计算消光距离和样品厚度。应从最小二乘拟合面板获得一条直线，参见图 4。如果没有，请增加 n1 的值，然后重新计算，直到获得一条直线为止。

3.4 双束 CBED 模拟与实验图的结合

SMART 提供了一种独特的方法，可以将模拟的和实验的摇摆曲线以及 CBED 图结合起来，从而测量样品的厚度。模拟和测量面板中的显示选项允许显示它们的任意配对。这使得可以在实验 CBED 图案显示少于两个局部极小值位置时，确认测得的结果或估算样品的厚度。

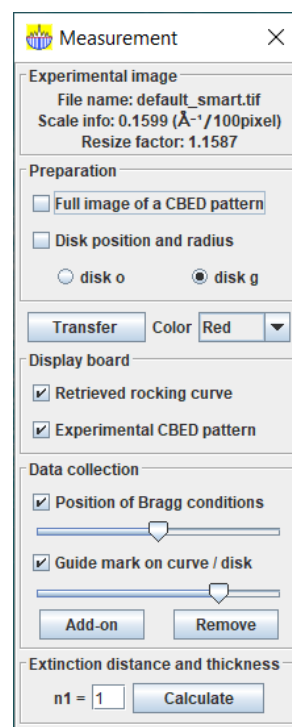


图 3. 实验双束 CBED 图测量的控制窗。

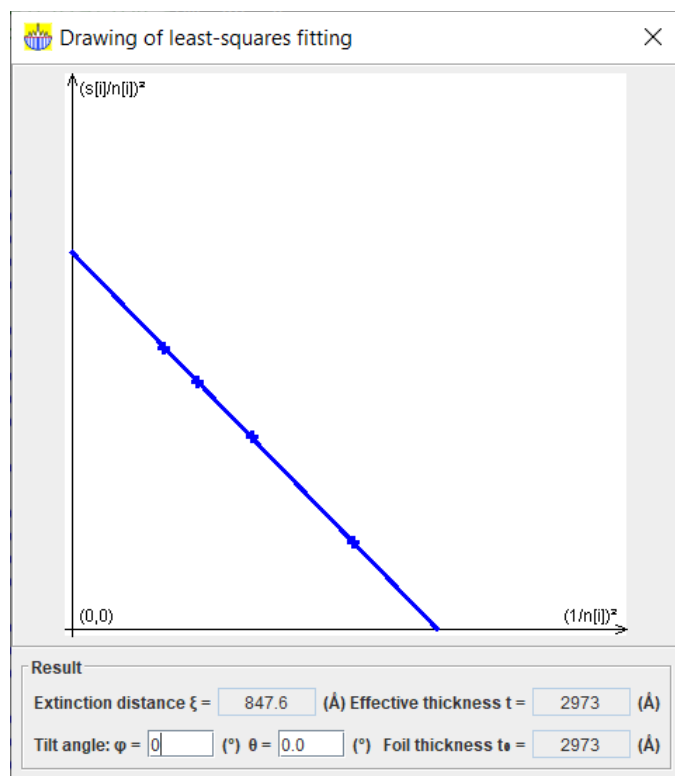


图 4. 用于样品厚度测量的绘图板和结果表格。

The "New Crystal Structure File" window contains the following sections:

- Description:** A text field containing "New crystal structure".
- Space group:** Radio buttons for "The standard settings (1~230)" (selected) and "The alternative settings (1~74)". Below are fields for "Number" (1~230), "Symbol" (?), and "Origin" (dropdown).
- Lattice parameters:** Fields for a , b , c (in Å) and α , β , γ (in °).
- Coordinates of Atoms:** A table with columns: atom, elem #, x, y, z, occ. The first row contains: , , 0.0, 0.0, 0.0, 1.0. Below the table are buttons: Add, Remove, Clear, View.
- Summary:** "Number of atom in the list: 0" and "Global isotropic temperature factor: 0.0".
- Notes:** A text area labeled "References etc.".
- Buttons:** New, Load, Save, Close.

图 5. 晶体数据模板快照。

4. 其他相关话题

4.1 新晶体数据的准备

新晶体结构文件的对话框是 Landyne 软件包中统一功能，如图 5 所示。该对话框提供了一个自动助手，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，在单斜晶系中只会使用一个唯一的 **b** 轴。两个原点选择可以作为输入参数接受，但是原点 2 将被自动转换为原点 1。要保存数据结构，请单击“保存”按钮；要创建一个新的数据结构，请单击“新建”按钮。

晶体文件也可以从先前的数据中转换以进行修改，也可以从晶体学信息文件（CIF）中转换。如果使用了三斜晶系、单斜晶系和正交晶系的替代空间群设置的数据文件，请单击替代设置（1~74）。还提供了一个工具，用于将非常规符号的文件转换为标准符号。

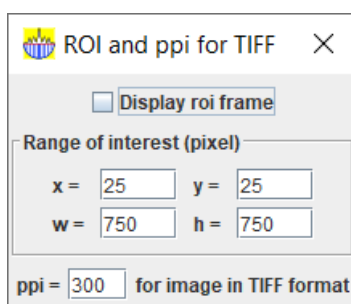


图 6. 选择 ROI 区域和 TIFF 图的每英寸像素点快照。

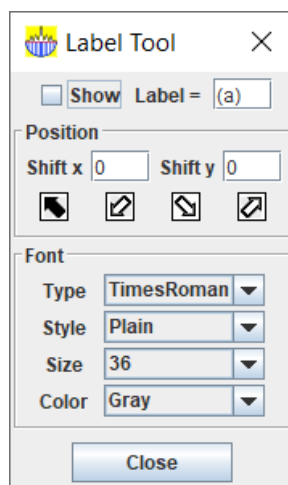


图 7. 为图添加标签的工具快照。

4.2 选择的输出区域和添加图标

图 6 显示了一个选择输出（ROI）区域的工具。可以定义矩形区域的左上角位置，然后定义宽度和高度。在对话面板的底部可以定义每英寸的像素点。图 7 显示了一个用于添加图

形标签的工具，可调整字体大小和位置以方便使用。带有图形标签的 ROI 区域可以以.tif、.jpg 或.gif 格式保存。

4.3 元素周期表和空间群表

元素周期表和空间群表是 Landyne 软件包中统一功能，以方便准备新的结构文件。可以从下拉菜单或图形菜单栏中激活。周期表也可以从 Landyne 管理条中启动。空间群表提供了一个包含编号和符号，包括非标准设置在单独列表中。

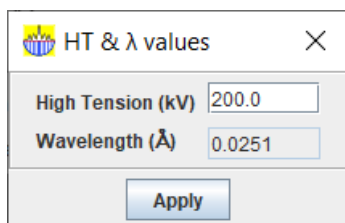


图 8. 高压和波长的对话框。

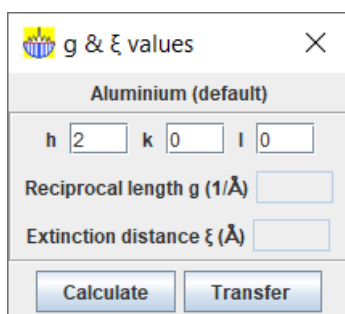


图 9. g(hkl)、倒易间距和消光距离的对话框。

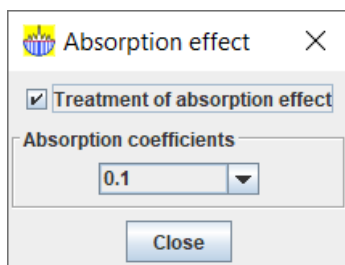


图 10. 吸收效应的选择和参数的对话框。

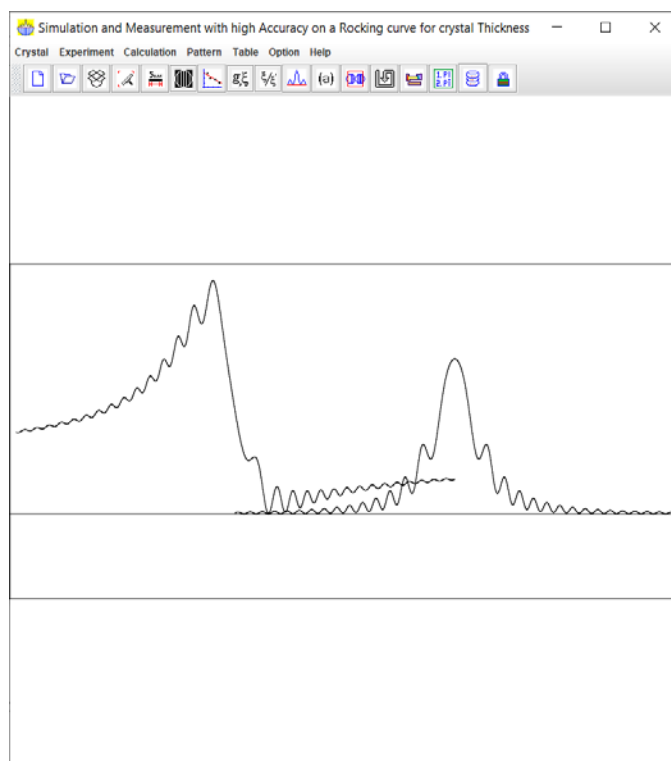


图 11. 铝在双束和 $g(200)$ 条件下的摇摆曲线。

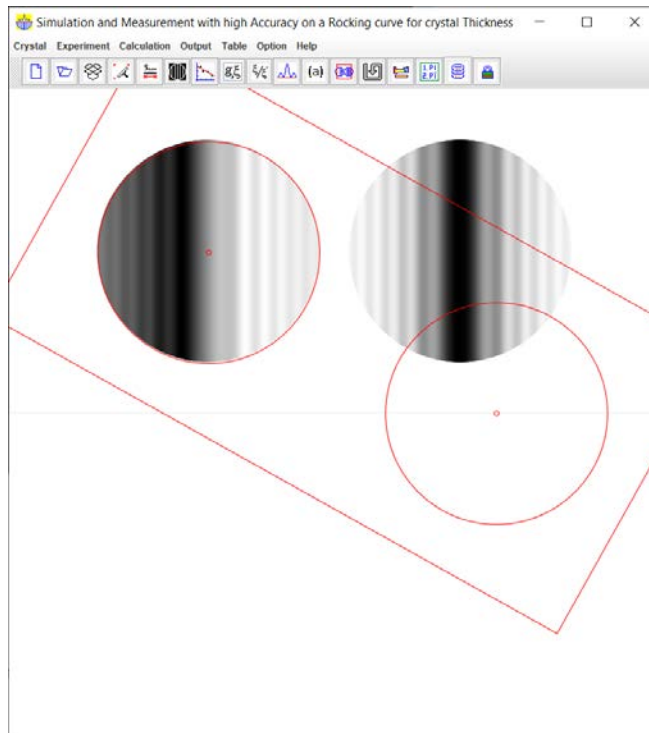


图 12. 过程的中间步骤；只定义了 o 盘的位置和半径。

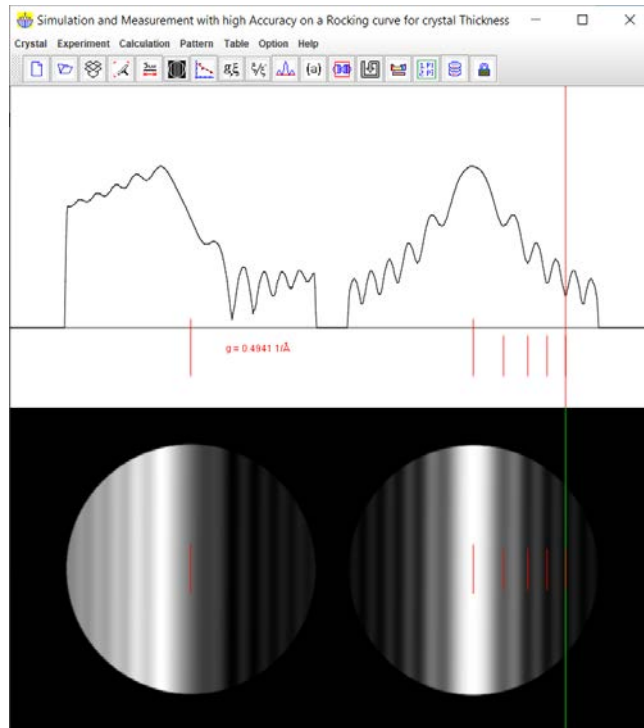


图 13. 实验 CBED 盘和摇摆曲线。局部极小值已标记。

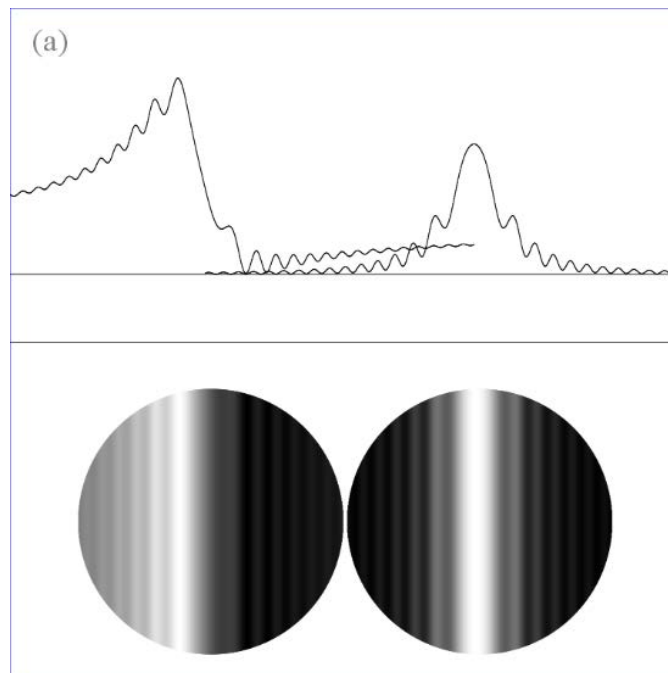


图 14. 输出区域中添加了图形标签的输出图。

5. 应用示例

5.1 摇摆曲线和双束 CBED 图的模拟

模拟双束 CBED 图和摇摆曲的基本步骤在第 3.1 节中列出。我们将提供模拟所需的输入数据。关于电子显微镜的输入数据，需要更新高压值以计算波长，如图 8 所示。关于样品的输入数据，需要加载晶体文件，并选择双束衍射束矢量 $g(hkl)$ ，如图 9 所示。通过假设吸收系数简化为 $\xi_g/\xi'_0 = \xi_g/\xi'_g$ ，如图 10 所示。

一旦这些参数准备好，就可以执行模拟，其中一个模拟结果如图 1 所示。调整后的唯一摇摆曲线如图 11 所示。

5.2 晶体厚度和消光距离的测量

第 3.2 节中列出了测量晶体厚度的双束 CBED 图的基本步骤。我们将以模拟的双束 CBED 图为例来确定厚度。首先加载双束 CBED 图，然后定义 o 盘和 g 盘的位置和半径。图 12 展示了该过程的中间步骤；只定义了 o 盘的位置和半径。

一旦 CBED 盘被转移，布拉格条件和局部极小值的位置就可以很容易地确定，如图 13 所示。在选择 $n[1]$ 值后，将显示 $(1/n[i])^2$ 、 $(s[i]/n[i])^2$ 坐标轴上的图形，如图 4 所示。如果数据在误差范围内呈现出一条直线，通过最小二乘拟合直线可以推导出消光距离和晶体厚度。尝试 $n1 = 1、2、3、4$ 后，当 $n1 = 4$ 时获得了一条直线。推导出的消光距离与模拟计算值相当，因此我们得到了测得的厚度，与模拟值（3000 Å）一致。

5.3 选择区域中的和添加图像标记的输出图

在图 7 中显示使用图 6 中的区域工具选择模拟的双束 CBED 图和摇摆曲线，并添加图形标签。输出图像可以以 TIFF，PNG 和 JPEG 格式保存，如图 14 所示。

6. Landyne 软件包的安装

SMART 是 Landyne 软件包的关键组件之一，可以从 Landyne 网站下载：

<https://landyne.com>

将安装文件 `landyne.z7` 解压缩到一个文件夹中，例如 `c:\landyne5\`。其中包括一组子文件夹，文档文件夹包含所有软件的用户手册，包括此软件，而程序文件夹包含可执行文件。为方便起见，建议创建一个到 `landyne.exe` 的快捷方式并将其移到桌面上。双击 `landyne.exe` 即可启动启动器。

Landyne 套件需要 JRE 1.8.0 以上的 Java 运行环境。图像的 TIFF 格式需要 Java 高级图像（例如 JAI-1_1_3-LIB.zip）的支持，可以从网上下载，例如：

<https://www.unl.edu/ncmn-enif/xzli/download/>

解压缩后，将 jai_core.jar 和 jai_codec.jar 复制到微型计算机的 Java 系统的 JRE 文件夹中，例如 c:\program files\java\jre1.8.0_31\lib\ext\。

7. 参考文献

P. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, Electron microscopy of thin crystals. Robert E. Krieger publishing company, Huntington, New York, 1976.

J.C.H. Spence and J.M. Zuo, Electron Microdiffraction. Plenum publishing corporation, New York, 1992.

H. Hashimoto, A. Howie, and M. J. Whelan, Anomalous Electron Absorption Effects in Metal Foils: Theory and Comparison with Experiment. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 269 (1962) 80-103

P.M. Kelly, A. Jostsons, G.R. Blake, and J.G. Napier, The determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy, Phys. Status Solidi (a) 31 (1975) 771-780.

S.M. Allen, Foil thickness measurements from convergent-beam diffraction patterns, Philosophical Magazine A, 43 (1981) 325-335.

R.F. Egerton and S.C. Cheng, Measurement of local thickness by electron energy-loss spectroscopy, Ultramicroscopy 21 (1987) 231-244.

Z.G. Pinsker, Electron diffraction, Published by Butterworths Scientific Publications, 1953.

H.L. Shi, M.T. Luo, and W.Z. Wang, CBED tools for semi-automatic measurement of crystal thickness, J. Appl. Cryst. 50 (2017) 313-319.

Y.-U. Heo, Comparative study on the specimen thickness measurement using EELS and CBED methods, Applied Microscopy, 50 (2020) 8.