

学校代号 10532
分 类 号 TG1

学 密 级 B1413Z0350
公开



湖南大学
HUNAN UNIVERSITY

博士学位论文

透射电子显微镜中的三维重构新方法

学位申请人姓名 沈若涵

培 养 单 位 材料科学与工程学院

导师姓名及职称 陈江华 教授

学 科 专 业 材料科学与工程

研 究 方 向 电子显微学及其在材料科学中的应用

论文提交日期 2021 年 11 月 12 日

学校代号: 10532
学 号: B1413Z0350
密 级: 公开

湖南大学博士学位论文

透射电子显微镜中的三维重构新方法

学位申请人姓名: 沈若涵

导师姓名及职称: 陈江华 教授

培 养 单 位: 材料科学与工程学院

专 业 名 称: 材料科学与工程

论文 提 交 日 期: 2021 年 11 月 12 日

论 文 答 辩 日 期: 2021 年 3 月 26 日

答 辩 委 员 会 主 席: 胡望宇

New methods for three-dimensional reconstruction in the
transmission electron microscope

by

SHEN Ruohan

B.E. (Hunan University) 2014

A dissertation submitted in partial satisfaction of the

requirements for the degree of

Doctor of engineering

in

Materials Science and Engineering

in the

Graduate School

of

Hunan University

Supervisor

Professor CHEN Jianghua

December, 2020

湖南大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名： 签字日期： 年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

- 1、保密，在____年解密后适用于本授权书
 - 2、不保密。
- (请在以上相应方框内打“√”)

作者签名： 签字日期： 年 月 日
导师签名： 签字日期： 年 月 日

摘要

三维电子断层成像技术是透射电子显微镜中应用最广泛的三维重构技术，它通过样品的倾转系列线性投影图像来对原始样品三维结构进行重建。由于需要收集大量的倾转系列透射电子显微镜图像，该技术在实际运用中存在许多理论和实验问题。首先，由于常规的透射电子显微镜无法收集样品倾转至高角度的图像，致使重构结果在傅里叶空间中存在一个锥形的信息缺失的区域，通常称为缺失锥，这使得重构的结果中存在严重的假象。另一方面，随着扫描透射电子显微镜的电子束斑的尺寸越来越小，高角环形暗场像将成为样品局部的光学层析，偏离样品结构的线性投影。此时，原子分辨率的三维电子断层成像技术在理论上是否可行、其与常规块体样品的三维重构之间的异同，需要被研究和准确地理解。另外，为了回避实验中存在的困难，一些电子显微学家另辟蹊径，通过结合像模拟和相关理论，从单张或少量透射电子显微镜图像来分析材料的三维结构信息。这些方法的实验实现过程更加简单快捷，但是在理论上面对许多挑战，是值得探究和完善的新技术。

着眼于上述科学问题，本论文通过理论探究、编程模拟、实验验证等手段开展了如下研究，并取得了一些创新性结果：

(1) 开发了一种代数重构型神经网络三维电子断层成像算法。该算法以反传播神经网络为优化模型求解线性投影方程组，直接从实验投影数据进行图像重建。不同于一般的正则化或约束的代数重构算法，该算法凭借神经网络的高复杂度来重构低维的图像，能够在不引入任何先验知识的情况下，大幅度抑制缺失锥假象，恢复出缺失锥中丢失的频率信息。并且，该算法还使用了一种“多次平均”的方式，在统计意义上获得平滑数值解，这使其不易与实验噪音互相干扰，具有良好的抗噪音能力。模拟测试表明，该算法能够运用于重构各种不同形态的样品。实验结果表明，当材料的形貌复杂，且存在实验噪音时，该算法相比于其他方法具有很大的优势。

(2) 通过理论模拟，探究了纳米尺度景深下原子分辨率三维电子断层成像技术的可行性。研究中使用多片层法模拟原子模型的倾转系列高角环形暗场像，再使用同时迭代重构技术对其进行重构。为了避免通道效应，研究中以无序的原子模型为探究对象，对比研究了束斑的加速电压、会聚半角、欠焦量、样品的尺寸、元素等因素对三维重构的影响。研究发现，当景深小于样品厚度时，三维重构技术只能正确重构样品中的局部区域。而且，实际正确重构的区域相对于电子束名义聚焦位置偏上，即存在提前聚焦现象。电子束斑的实际聚焦位置与倾转轴之间的相对关系，决定图像包含的样品信息的具体位置，从而决定重构的质量。电子束斑聚焦于倾转轴上时，可以获得最好的重构效果。电子束斑偏离倾转轴时，相当于收集到的信息中存在缺失锥。

(3) 提出了一种切实可行的通过对单张透射电子显微镜原子像的定量分析重建一般晶体表面的原子分辨率三维重构技术。本文首先设计了一种通过模拟匹配，全局定量分析透射电子显微镜原子像的算法。通过详细的理论模拟探究，证明了对于一般的透射电子显微镜原子像，必须使用全局匹配，才能准确重构其对应的样品的三维形貌。并且，本文还提出了一种自洽性验证方案，取多次独立重构的平均结果重构为最终结果，具有统计意义，且能够估计和定义三维重构的分辨率。重构后还通过定量模拟分析，并引入置信度来定量探究非晶对重构结果的影响。我们使用该方法对 Si[110] 晶体样品的二维原子分辨率透射电镜图像进行了重构，并且测得该重构的结果在原子柱的高度（欠焦量）和厚度（原子个数）方面的分辨率都是一个原子间距（0.384 nm），其表面覆盖的非晶层厚度小于 1 nm。

本论文开发了高精度的三维重构新方法，并在理论上探究和揭示了当三维重构达到原子分辨率时将面对的问题。这些方法和理论还有更广阔的研究空间，能够为材料科学研究提供更好的技术手段。

关键词： 电子显微学；三维电子断层成像技术；缺失锥；神经网络；景深

Abstract

Electron tomography is the most popular three-dimensional reconstruction technique in the transmission electron microscopy. It is realized by reconstruction from a series of linear projections of the materials at different tilt angles. However, the massive demand of experimental data complicates the actual problem and forces the technique to face some extra experimental and theoretical problems. Among them, missing wedge, caused by incomplete specimen tilt range, is a vital problem that introduces severe artifacts in the tomogram. On the other hand, as the beam probe size of the scanning transmission electron microscope is reduced, the high-angle annular dark field images will become optical sections, deviating from the linear projections. In this condition, new problems such that whether tomography is theoretically feasible and what the difference is from the reconstruction of bulk materials at low magnification, need to be addressed. In addition, some researchers have proposed several new methods to skip over the negative factors occurring in the redundant images collection process. By combining with some theoretical or simulation results, these methods are capable of analysing the materials' three-dimensional structures from several transmission electron micrographs. Nevertheless, these new techniques still face some theoretical problems and are worth exploring and improving.

Focusing on the scientific issues mentioned above, the present dissertation conducts researches through theoretical study, programming simulation, experimental verification and other means, and some innovative results are mainly achieved:

(1) A neural network tomography algorithm is developed. It performs the reconstruction directly from the experimental data by solving the projection linear equations by a back-propagation neural network model. Different from the regularized or constrained algebraic reconstruction techniques, this algorithm takes advantages of the high complexity of the neural network to minimize missing wedge artifacts and retrieve the missing frequency information without the need for prior knowledge. In addition, the smooth solution resulting from the current algorithm is less susceptible to noise than the results of the general regularization methods as a special average scheme is used in the algorithm. Simulation tests demonstrate that the algorithm can be used to reconstruct various materials with different morphologies. Experimental results show that the algorithm has great advantages over other approaches when the shape of the material is complex and there is experimental noise.

(2) Through theoretical simulation, the feasibility of atomic-resolution tomography

under nano-scale depth of field is explored. In this study, tilt series of high-angle annular dark field images of atomic models are simulated by multislice method and reconstructed by simultaneous iterative reconstruction technique. Disordered atomic models are used in the study to avoid channelling effect. The influences of the acceleration voltage, semi-convergence angle, defocus, sample's size and element on the reconstruction are explored. The study finds that when the depth of field is less than the sample' thickness, tomography can only correctly reconstruct the local area of the sample. In addition, the actual correct reconstruction area is higher than the nominal focus position of the electron beam, that is, there is a pre-focusing phenomenon. On the other hand, the relative positions between the beam probe and the tilt axis determines the specific positions in the sample, from which the information collected in the images originates, thereby determining the quality of the reconstruction. When the electron beam probe is focused on the tilt axis, the best reconstruction quality can be obtained. Otherwise, it is equivalent to including missing wedge in the collected information.

(3) A feasible three-dimensional reconstruction technique for reconstructing the surface of general crystals, through quantitative analysis of a single atomic transmission electron micrograph, is proposed. Firstly, a global matching algorithm based on quantitative simulation analysis is developed. By detailed simulation tests, the necessity of the global matching algorithm is proved, for accurate reconstruction from a general atomic transmission electron micrograph. In addition, the technique adopts a self-validation scheme, taking an average result of multiple independent reconstructions as the final result. The resolution of the three-dimensional reconstruction can be estimated from the multiple results. According to the result and simulation analysis, a confidence factor is introduced to quantitatively explore the influence of amorphous on the reconstruction result. Applying the proposed algorithm to a two-dimensional experimental image from a Si[110] crystal sample, it is shown that an atomic-resolution of one interatomic distance ($= 0.384 \text{ nm}$) in three-dimension for both the height (defocus) and the thickness (atom numbers) of Si atomic columns can be achieved, provided that the covering amorphous layers were less than 1.0 nm in thickness.

This dissertation proposes two new techniques to realise high precision three-dimensional reconstruction, and reveals some new theoretical problems that will be faced in atomic-resolution electron tomography. These new theories and techniques have a lot of potential for better supporting material research.

Key Words: Electron Microscopy; Electron Tomography; Missing Wedge; Neural Network; Depth of Field

目 录

学位论文原创性声明和学位论文版权使用授权书	I
摘要	II
Abstract	IV
目录	VI
插图索引	IX
附表索引	XII
第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 TEM 及其成像理论	2
1.2.1 TEM 发展简介	2
1.2.2 TEM 的结构	3
1.2.3 (S)TEM 成像原理	3
1.2.4 多片层法像模拟	6
1.2.5 调制传递函数	9
1.3 3DET 原理	10
1.3.1 概述	10
1.3.2 变换法	10
1.3.3 代数法	14
1.3.4 傅里叶变换法	14
1.3.5 正则化方法	16
1.3.6 基于神经网络的重构方法	17
1.3.7 样品漂移配准	19
1.3.8 缺失锥问题	20
1.3.9 电镜会聚束的分辨率限制	21
1.3.10 克劳瑟限制	21
1.4 原子分辨率三维重构新方法	22
1.4.1 “大爆炸”三维重构	22
1.4.2 三维全息	24
1.4.3 单张高分辨 TEM 图像三维重构	25
1.5 本论文的主要研究内容	25
第2章 一种基于神经网络的 3DET 方法	27

2.1 引言	27
2.2 TEM 中严重的缺失锥假象	28
2.3 NNART 算法和算法测试	29
2.3.1 算法介绍	29
2.3.2 重构过程	31
2.3.3 模拟测试	33
2.4 实验及结果	39
2.5 NNART 与正则化	44
2.6 讨论	47
2.6.1 重构的精度与速度	47
2.6.2 算法的优势与应用	47
2.6.3 算法的设计与改进	48
2.7 本章小结	48
第3章 景深对 HAADF-STEM 原子分辨率三维重构的影响.....	51
3.1 引言	51
3.2 图像模拟与三维重构	52
3.2.1 HAADF-STEM 倾转系列像的多层法模拟	52
3.2.2 景深	52
3.2.3 倾转系列三维重构	53
3.2.4 计算模型与参数	53
3.3 结果与分析	54
3.3.1 局部区域重构现象	54
3.3.2 提前聚焦现象	57
3.3.3 影响分辨率的因素	59
3.4 讨论	60
3.5 本章小结	63
第4章 一种从单张 TEM 原子像测量晶体三维形貌的方法.....	65
4.1 引言	65
4.2 全局匹配算法及模拟测试	66
4.2.1 算法介绍	66
4.2.2 模拟测试方案	70
4.2.3 模拟测试结果	71
4.3 三维重构方案的自洽性	76
4.3.1 环绕效应收敛测试	76
4.3.2 自洽性验证及分辨率	77

4.3.3 非晶对重构的影响	79
4.3.4 三维重构的置信度	80
4.4 实验图像的三维重构	81
4.4.1 实验方案	82
4.4.2 图像预处理	83
4.4.3 三维重构过程	83
4.5 本章小结	88
结 论	91
参考文献	93
致 谢	107
附录A 发表论文和参加科研情况说明	109

插图索引

图 1.1	世界上第一台电子显微镜与显微镜分辨率发展曲线	1
图 1.2	透射电镜结构示意图	4
图 1.3	(S)TEM 光路示意图 ^[59]	6
图 1.4	多片层法中，各片层中透射函数和传播函数的示意图	7
图 1.5	环绕效应示意图	9
图 1.6	拉登变换示意图	11
图 1.7	反投影原理二维示意图	12
图 1.8	权重滤波器构造示意图	13
图 1.9	伪极傅里叶坐标系与笛卡尔坐标系的转换图 ^[21]	15
图 1.10	离散代数重构技术示意图 ^[112]	16
图 1.11	Nerual network collocation method 示意图 ^[118]	18
图 1.12	Neural network filtered backprojection 方法示意图 ^[121]	19
图 1.13	深度学习补全 sinogram 的算法流程图 ^[119]	19
图 1.14	缺失锥及其效应的示意图	20
图 1.15	“Big Bang” 三维重构原理示意图 ^[38]	22
图 1.16	“Big Bang” 三维重构流程图 ^[38]	23
图 1.17	原子柱下表面波函数阿尔冈图和传播强度 ^[36]	24
图 1.18	实验像与重构的模拟像 ^[37]	25
图 2.1	TEM 中严重的缺失锥假象图解	29
图 2.2	NNART 算法示意图	30
图 2.3	NNART 的重构过程	32
图 2.4	不同迭代次数的重构结果的傅里叶变换及分析	33
图 2.5	不同倾转角范围下 NNART 和 TVM 重构结果对比	34
图 2.6	噪音对重构的影响	35
图 2.7	NNART 与 FBP 重构纳米颗粒模型的对比图	36
图 2.8	Limited data 和 limited angle 情形下纳米颗粒模型的重构结果对比	37
图 2.9	三个矩形模型与 NNART 的重构结果	38
图 2.10	NNART 对 STEM 模拟原子像的重构测试	39
图 2.11	SiC 样品图示	40
图 2.12	NNART 和 TVM 重构的二维结果的对比	41
图 2.13	SiC 样品三维重构渲染图	42

图 2.14 SiC 样品三维重构局部的切片渲染图.....	43
图 2.15 石墨相在不同倾转角下的三维渲染图与实验图像的对比	43
图 2.16 NNART 正则化与非正则化下的重构结果对比	45
图 2.17 FBP、NNART 最大熵和 TVM 正则化重构铝合金析出相的结果对比 ..	46
图 3.1 不同参数的电子束斑.....	53
图 3.2 用于图像模拟的三维模型	54
图 3.3 尺寸为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的铝原子模型的重构结果.....	55
图 3.4 不同尺寸模型的重构结果	55
图 3.5 电子束景深小于样品厚度时, HAADF-STEM 倾转系列三维重构原 理示意图	56
图 3.6 提前聚焦现象示意图.....	57
图 3.7 不同参数的会聚束引起的提前聚焦现象	58
图 3.8 电子束聚焦至 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的原子模型中心时, 电子束 斑的强度分布图	59
图 3.9 影响三维重构的分辨率的因素	60
图 3.10 尺寸为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的金原子模型在 HAADF 和 ADF 成 像模式下的重构结果.....	61
图 3.11 投影数量和角度范围对重构的影响.....	62
图 4.1 模拟测试的示意图	68
图 4.2 算法流程图	69
图 4.3 超胞 s1 和 s2 的示意图.....	70
图 4.4 模拟测试欠焦量、三级球差、晶体倾转对重构的影响	72
图 4.5 超胞 s1 和 s2 在 -3 nm 欠焦量下的模拟像及 Si[110] 在 8.1 mrad 晶 体倾转下的电子衍射模拟图.....	72
图 4.6 模拟测试噪音对重构的影响.....	73
图 4.7 模拟测试晶体倾转以及三级球差测量误差对重构的影响	74
图 4.8 模拟测试 MTF 对重构的影响	76
图 4.9 环绕效収敛测试示意图	77
图 4.10 自洽性验证方案分区图	78
图 4.11 非晶对图像衬度的影响	79
图 4.12 非晶引起的误差分布示意图.....	80
图 4.13 置信度关于非晶以及晶体厚度的变化关系.....	81
图 4.14 实验图像及其预处理.....	82
图 4.15 图像预处理过程中的图像变化	83
图 4.16 重构区域的划分以及 Si 原子柱位置的测量.....	84

图 4.17 重构结果示意图	85
图 4.18 各原子柱的重构结果统计	86
图 4.19 重构结果与实验图像的对比.....	87
图 4.20 重构结果的三维形貌.....	88

附表索引

表 4.1 图像模拟参数	69
表 4.2 模拟测试中的多层法模拟参数	71
表 4.3 高分辨 TEM 实验照片的成像参数	83
表 4.4 15 次独立重构结果中原子柱厚度与高度的最大绝对误差，单位为一个原子间距（0.384 nm）	85

第1章 绪论

1.1 引言

从 1931 年 Ernst Ruska 制造了世界上第一台电子显微镜^[1]（图 1.1a）至今，电子显微镜的分辨率飞速提升（图 1.1b）。球差矫正器的发明^[2]更是将透射电子显微镜（transmission electron microscopy, TEM）的分辨率提升至亚埃级别，使人类具备了观察原子的常规手段。同时，电子束在电镜中的成像过程、电子束与物质之间的相互作用、电子束转化为电信号的过程等的理论也日益发展成熟。这使得越来越多的科研工作者能够运用电子显微学的理论和分析方法，从 TEM 的实验数据合理分析材料的结构与性质。

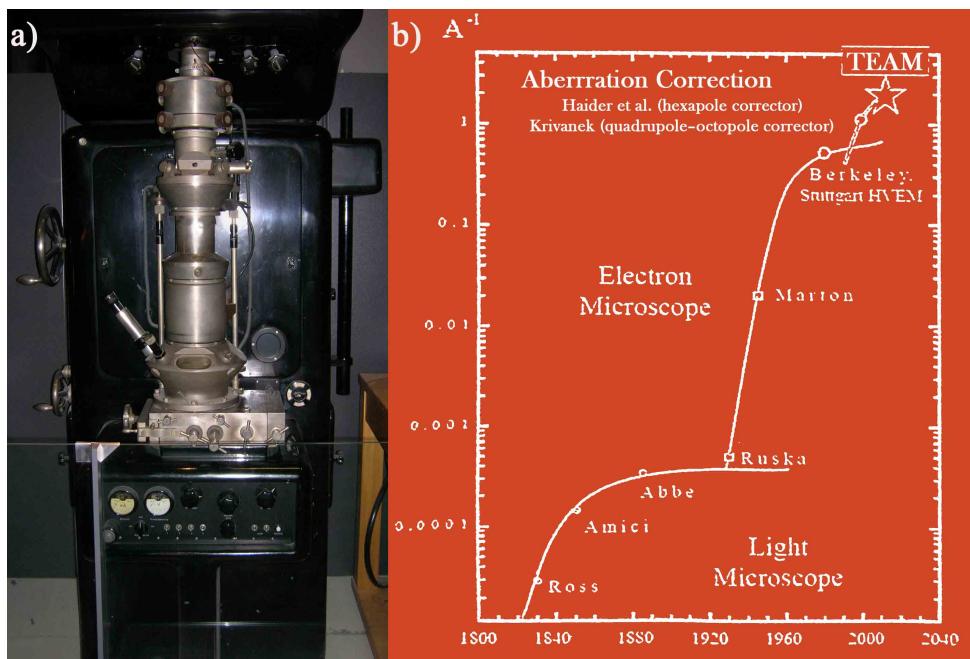


图 1.1 世界上第一台电子显微镜与显微镜分辨率发展曲线

a) 世界上第一台电子显微镜；b) 显微镜分辨率发展曲线

材料的三维结构对其宏观性能具有非常重要的影响。比如铝合金中的析出相的形貌、尺寸以及分布决定其析出强化的效果；纳米颗粒的形貌和尺寸会影响其催化性能、分布状况等。揭示材料的三维结构、成分、分布等性质是材料科学研究中一个极其重要的问题。一般情况下，一张 TEM 照片只能揭示材料在某一平面上的结构与性质，获取材料的三维信息需要进行更复杂的实验与理论分析。三维电子断层成像^[3-7]（three-dimensional electron tomography, 3DET）技术是 TEM 中应用最广泛的三维重构技术，它利用物体多个方向的投影来恢复出物体内部的三维信息。3DET 起初被应用于生物科学的研究中，利用 TEM 的明场（bright field, BF）模式

拍摄细胞或蛋白质在不同方向的投影以重构它们的三维结构^[8-10]。扫描透射电子显微镜（scanning transmission electron microscopy, STEM）以及高角环形暗场（high angle annular dark field, HAADF）成像模式可以获得与材料中原子质量呈线性关系的 Z 衬度图像^[11]。它使得 TEM 可以拍摄到晶体材料的质厚投影图像，该技术的出现普及了 3DET 技术的应用^[12-15]，并使其能够达到原子分辨率^[16-22]。由于 3DET 的实现需要收集大量的实验投影图像，它的实际重构精度受诸多因素的影响，如缺失锥^[23-30]、辐照损伤^[31]、样品漂移^[32-35]等。这些问题在一般的 3DET 实验和重构过程中难以避免，它们通常会降低重构的分辨率，甚至在重构结果中引入假象。精确乃至定量地重构材料的三维形貌仍然是一个具有挑战性的课题。并且，这些因素使得原子分辨率的 3DET 重构的实现异常困难。为了突破传统 3DET 重构中的困难，最近，科学家们不约而同地提出了一些 TEM 中原子分辨率三维重构的新方法^[36-40]。这些方法通过结合电子显微学的理论知识来分析少量、甚至单张 (S)TEM 原子像，以重构出材料内部的三维信息。由于使用的实验数据少，这样的三维重构方法受实验条件的限制减少，可操作性提高。这些新方法的理论的完善与应用的普及，将继续推动 TEM 中三维重构技术的发展。

1.2 TEM 及其成像理论

1.2.1 TEM 发展简介

1928 年，柏林科技大学的高压电及电气教授 Adolf Matthias 让 Max Knoll 领导一个研究小组以改进阴极射线示波器。这个研究小组由几个博士生组成，这些博士生包括 Ernst Ruska 和 Bodo von Borries。这组研究人员考虑了透镜设计和示波器的阵列排列，试图通过这种方式来找到更好的示波器设计方案，同时研制可以用于产生低放大倍数（接近 1:1）的电子光学原件。1931 年，这个研究组成功获得了在阳极光圈上放置的网格的电子放大图像。这个设备使用了两个磁透镜来达到更高的放大倍数，因此被称为世界上第一台电子显微镜^[1]（图 1.1a）。在同一年，西门子公司的研究室主任 Reinhold Rudenberg 提出了电子显微镜的静电透镜的专利^[41]。

1927 年，Louis de Broglie 发表的论文中揭示了电子这种本认为是带有电荷的物质粒子的波动特性。电子波长可以通过德布罗意公式根据电子的动能得出。由于在 TEM 中，电子的速度接近光速，需要对其进行相对论修正：

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0E(1 + \frac{E}{2m_0c^2})}} \quad (1.1)$$

其中， h 表示普朗克常数， m_0 表示电子的静质量， E 是加速后的电子的能量， c 是光速。TEM 研究组直到 1932 年才知道了这篇论文，随后，他们迅速的意识到了电子波的波长比光波波长小了若干数量级，理论上允许人们观察原子尺度的物质。

1938 年, Manfred von Ardenne 在西门子公司研发了世界上第一台 STEM。20 世纪 70 年代, 芝加哥大学的 Albert Crewe 发明了场发射电子枪^[42], 同时添加了高性能的物镜从而发明了现代的 STEM。这种设计可以通过环形暗场 (annular dark field, ADF) 成像技术对原子进行成像。到 20 世纪 80 年代末, 90 年代初, STEM 的分辨率达到了 2 Å, 这意味着材料的原子结构可以被清楚地观测。

1997 年, Max Haider 发明了世界上第一个球差矫正器^[2], 迎来了 TEM 分辨率提升的新纪元。2008 年, 美国伯克利大学的 TEAM 项目 (Transmission Electron Aberration-corrected Microscope Project) 研发的球差矫正的 STEM 分辨率达到了 0.5 Å^[43]。2016 年得益于球差与色差双矫正器的运用, SALVE 项目 (Sub-Angstrom Low-Voltage Electron Microscopy Project) 研发的 TEM 在低加速电压下 (20 keV) 也能达到 1.4 Å 的分辨率^[44]。

1.2.2 TEM 的结构

TEM 是以波长极短的电子束作为照明源, 用电磁透镜聚焦成像的一种高分辨率高放大倍数的电子光学仪器。其电子光学系统构造如图 1.2 所示, 分为照明系统、成像系统和观察记录系统。

照明系统由电子枪、聚光镜和相应的平移对中、倾斜调节装置组成。电子枪是一个由钨丝或六硼化镧制成的电子发射源^[45]。通过将电子枪与高电压源相连, 在电流足够大的时候, 电子枪通过热电子发射或者场电子发射机制将电子发射入真空。

成像系统主要由物镜、中间镜和投影镜组成。物镜是用来形成第一幅高分辨率电子显微图像^[46,47]或电子衍射花样^[48–54]的透镜。在电镜操作过程中, 主要是利用中间镜的可变倍率来控制电镜的总放大倍数。如果把中间镜的物平面和物镜的像平面重合, 则在荧光屏上得到一幅放大像, 这就是 TEM 中的成像操作; 如果把中间镜的物平面和物镜的背焦面重合, 则在荧光屏上得到一幅电子衍射花样, 这就是 TEM 中的电子衍射操作。投影镜的作用是把经中间镜放大的像进一步放大, 并投影到荧光屏上。

TEM 的观察记录系统包括荧光屏, 基于胶片或者基于电荷耦合器件 (charge coupled device, CCD) 的图像记录系统。

1.2.3 (S)TEM 成像原理

如图 1.3a 所示, 在 TEM 模式中, 电子束在聚光镜的调制下, 以平行束的形式 ($\psi_{in}(\mathbf{r}) = 1$) 入射到样品表面。一般, 透射电镜的样品厚度小于 100 nm, 电子束与样品作用之后可以穿过样品, 从而携带了样品的内部结构信息。出射波函数 $\psi_{out}(\mathbf{r})$ 经物镜聚焦后形成图像 I_D , 图像经中间镜和投影镜放大、投射到图像记录系统^[55]:

$$I_D(\mathbf{r}) = |\psi_D(\mathbf{r})|^2 \quad (1.2)$$

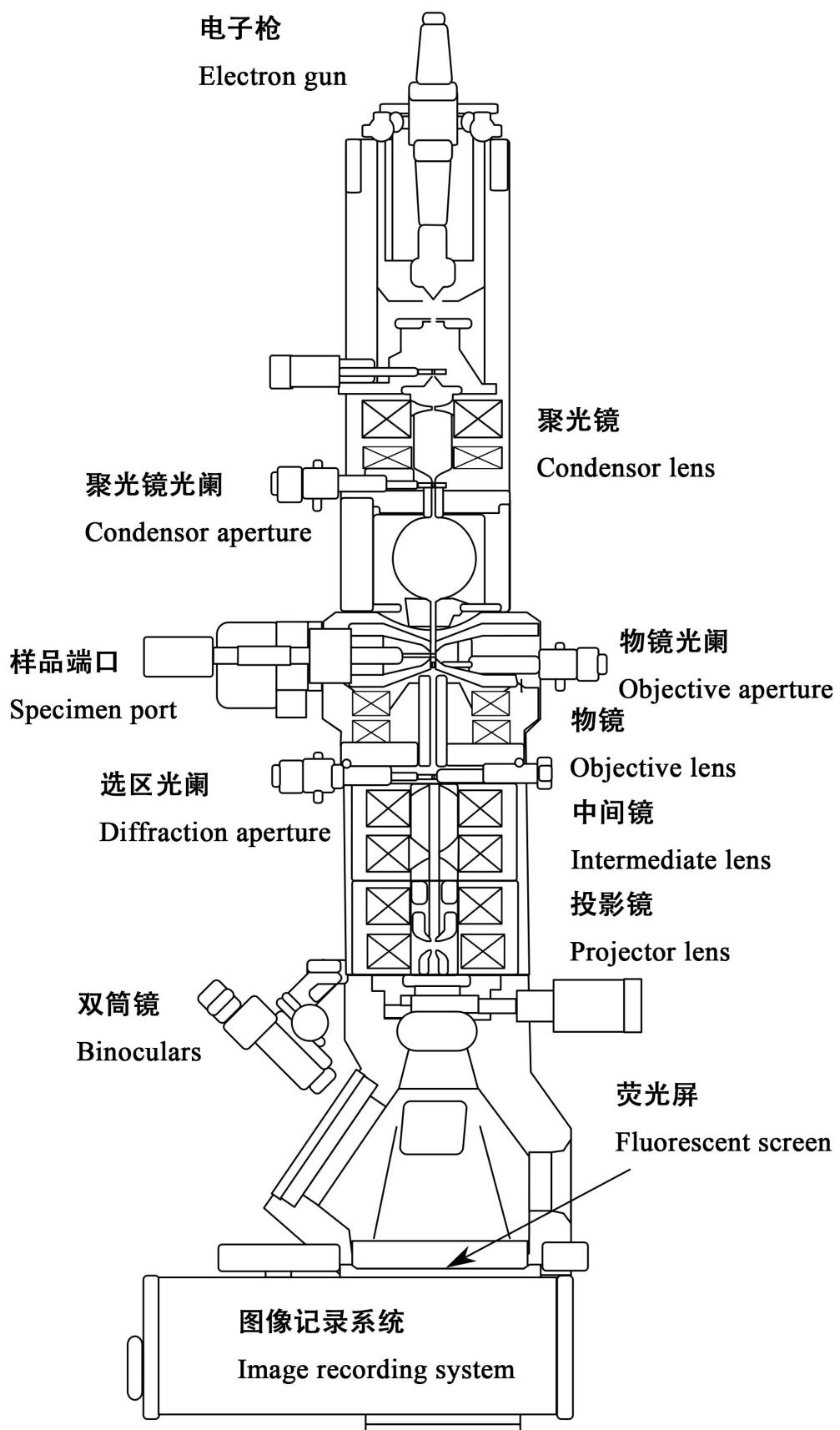


图 1.2 透射电镜结构示意图

$$\psi_D(\mathbf{r}) = \mathcal{F}^{-1} \{ \mathcal{F} \{ \psi_{\text{out}}(\mathbf{r}) \} CTF(\mathbf{k}) \} \quad (1.3)$$

其中， \mathbf{r} 和 \mathbf{k} 是实空间和倒空间的二维平面矢量， \mathcal{F} 和 \mathcal{F}^{-1} 表示二维傅里叶变换与逆变换， CTF 是衬度传递函数（contrast transfer function，CTF）：

$$CTF(\mathbf{k}) = \exp\{-i\chi(\mathbf{k})\} E_\delta(\mathbf{k}) E_\alpha(\mathbf{k}) \quad (1.4)$$

$\chi(\mathbf{k})$ 是电磁透镜的像差引起的相位变化，它描述了电子波偏离平面波的程度，它以极角 θ 和方位角 ϕ 的展开式为：

$$\chi(\theta, \phi) = \frac{2\pi}{\lambda} \sum_{mn} \frac{\theta^{n+1}}{n+1} [C_{nma} \cos(m\phi) + C_{nmb} \sin(m\phi)] \quad (1.5)$$

其中 λ 是电子波长， n 和 m 是非负整数，代表了像差的阶数， C_{nma} 和 C_{nmb} 是各阶像差系数，例如 C_{10} 是欠焦量、 C_{30} 是三级球差，具体可参考 Kirkland 的文献^[56]。极角 θ 和方位角 ϕ 与倒空间坐标 \mathbf{k} 具有如下换算关系：

$$\theta = \lambda k \quad (1.6)$$

$$\phi = \begin{cases} -\arctan\left(\frac{k_y}{k_x}\right), & |k_x| \neq 0, k_y < 0 \\ \arctan\left(\frac{k_y}{k_x}\right), & |k_x| \neq 0, k_y \geq 0 \\ -\pi, & |k_x| = 0, k_y < 0 \\ \pi, & |k_x| = 0, k_y \geq 0 \end{cases} \quad (1.7)$$

$E_\delta(k)$ 和 $E_\alpha(k)$ 分别是时间和空间相干性引起的衰减包络函数^[57,58]：

$$E_\delta(\mathbf{k}) = \exp\left\{-\frac{1}{2}(\pi\lambda\delta)^2 k^2\right\} \quad (1.8)$$

$$E_\alpha(\mathbf{k}) = \exp\left\{-\left(\frac{\pi\alpha}{\lambda}\right)^2 \left[C_{30}\lambda^3 k^3 - C_{10}\lambda k \right]^2 \right\} \quad (1.9)$$

其中 α 是电子束的会聚半角， δ 是焦点扩展度，它描述了物镜电流电压的稳定性以及电子枪的能量扩展度：

$$\delta = C_c \left[4 \left(\frac{\Delta I}{I} \right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.10)$$

其中 C_c 是物镜的色差系数。

在 STEM 成像模式中，电子束由聚光镜聚焦成一个极小的束斑，而后在水平面上对样品进行扫描，生成一幅扫描图像。电子束斑的表达式为^[59]：

$$\psi_{in}(\mathbf{r}) = A_r \mathcal{F} \{ H(k) CTF(\mathbf{k}) \} \quad (1.11)$$

其中 A_r 是归一化因子，仅与 α/λ 有关， H 是光阑函数，在 $k \leq \alpha/\lambda$ 时为 1， $k > \alpha/\lambda$

时为 0。

电子束穿过样品后，携带了束斑所在位置的样品的内部结构信息，经背焦面上的环形探测器收集，形成 STEM 信号^[60]。如图 1.3b 所示，根据探测器的尺寸和位置不同，所形成的信号可以分为 BF、环形明场^[61–64]（annual bright field, ABF），ADF^[56,59,65–67]，HAADF。HAADF 信号由电子与样品原子核之间的卢瑟福散射形成^[68]，一般认为其与样品中原子的原子序数 $Z^{-1.7}$ 在一级近似下呈正比^[11,69–71]，所以 HAADF-STEM 图像被认为是样品的质厚衬度^[12]。通过分析透射电子的能量损失谱^[72–74]（electron energy loss spectroscopy, EELS），STEM 还可以分析材料的元素成分信息。

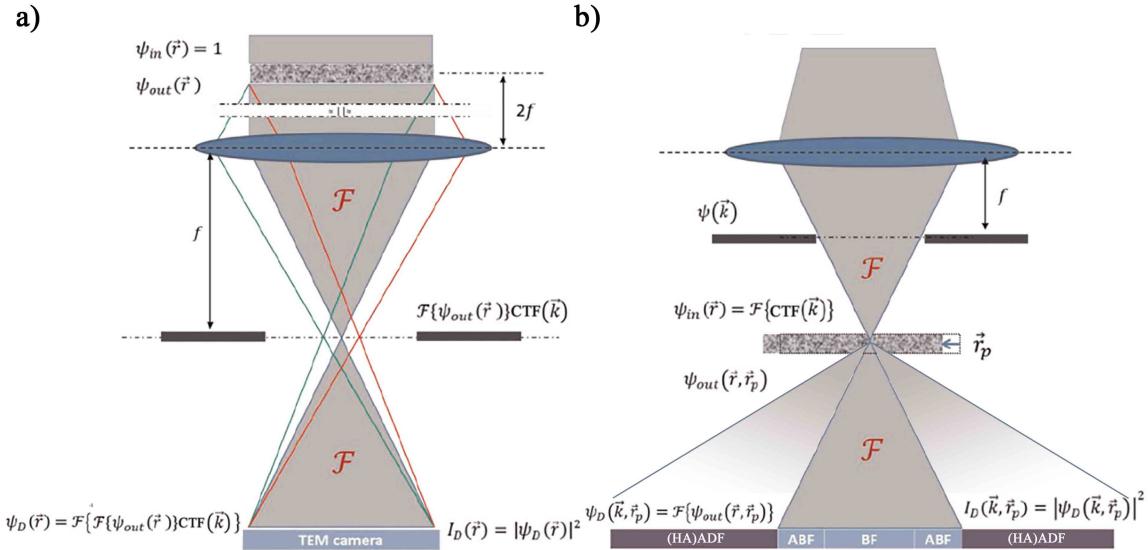


图 1.3 (S)TEM 光路示意图^[59]

a) TEM 光路示意图；b) STEM 光路示意图

1.2.4 多片层法像模拟

1.2.4.1 传统多片层法

1957 年，J.M. Cowley 和 A.F. Moodie 基于物理光学原理提出多片层法^[75]（multislice），为模拟电子束在物体中的多重弹性散射提供了有效的手段。在随后的几十年内，高分辨像的数值模拟方法发展迅速并日趋成熟，多片层法已被广泛使用于各类材料的 TEM 图像分析之中^[76–80]。

如图 1.4 所示，多片层法主要分为以下 5 个步骤：

- (1) 把物体沿垂直于电子束入射方向分割成许多厚度为 Δz 的薄层。
- (2) 在每一个片层内，将其中的静电势投影到上表面。晶体中的静电势的表达式为：

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{\lambda}{\delta\Omega} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \exp[-2\pi i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \quad (1.12)$$

其中 λ 是电子波长, Ω 是单胞体积, δ 是交互作用因子, F 是晶体结构因子。

(3) 由于每一个片层厚度很小, 可以利用相位物体近似^[81,82], 将投影势场看作相位光栅 q , 电子与其作用时只改变相位, 不改变振幅:

$$q(\mathbf{r}) = \exp\left(i\sigma \int \phi(\mathbf{r}, z) dz\right) \quad (1.13)$$

其中 σ 是相互作用常数。

(4) 电子在片层内的真空中传播用菲涅尔传播函数表示:

$$p(\mathbf{r}) = \frac{1}{i\Delta z \lambda} \exp\left(-\frac{i k \mathbf{r}^2}{2\Delta z}\right) \quad (1.14)$$

(5) 如此, 电子在整个实空间中的传播的表达式为:

$$\psi(\mathbf{r}) = q_n(\mathbf{r}) \cdot [\cdots [q_2(\mathbf{r}) \cdot [q_1(\mathbf{r}) \otimes p_1(\mathbf{r})] \otimes p_2(\mathbf{r})] \cdots] \otimes p_n(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

多片层法中的卷积运算可以通过傅里叶变换转换为标量积运算, 大大减小运算量。所以传统的多片层法是在倒空间中进行计算的。

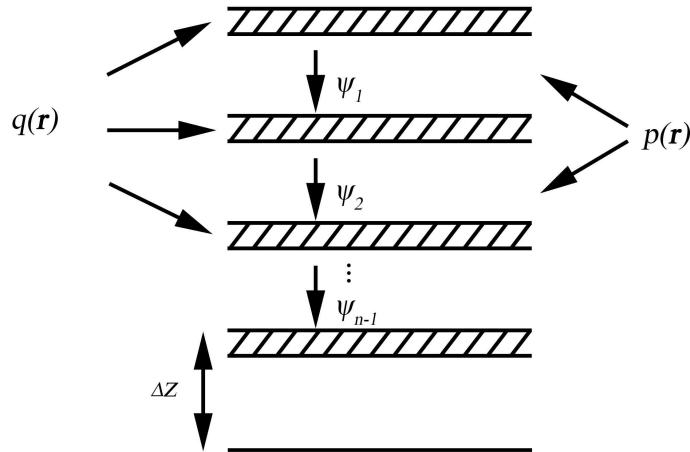


图 1.4 多片层法中, 各片层中透射函数和传播函数的示意图

1.2.4.2 实空间多片层法

1980 年, D. Van Dyck 基于量子力学求解薛定谔方程, 提出了一种在实空间中进行计算的多片层法^[83]。该方法通过片层分割的方式, 在高能近似下求解定态薛定谔方程来计算电子波函数^[84-86], 以下是高能近似修正的定态薛定谔方程:

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{R})}{\partial z} = \left[\frac{i\lambda}{4\pi} \Delta + i\sigma V(\mathbf{R}) \right] \psi(\mathbf{R}) \quad (1.16)$$

其中 $\psi(\mathbf{R})$ 是三维电子波函数, λ 和 σ 分别为电子波波长和相互作用常数, $V(\mathbf{R})$ 是晶体的静电势, Δ 是二维拉普拉斯算符。

求解该微分方程, 可以使用如图 1.4 所示的方式, 将晶体势场沿 z 方向分割成许多厚度为 Δz 的薄层, 于是出射面波函数与入射面波函数之间的关系可以表达

为^[80]:

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \hat{A}_n \hat{A}_{n-1} \cdots \hat{A}_1 \psi_0(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

其中 \hat{A}_n 是严格的电子波函数在片层之间的传播运算符:

$$\begin{aligned} \hat{A}_n(\mathbf{r}) = 1 + \int_{(n-1)\Delta z}^{n\Delta z} \left[\frac{i\lambda\Delta}{4\pi} + i\sigma V(\mathbf{r}, z_1) \right] dz_1 + \cdots + \int_{(n-1)\Delta z}^{n\Delta z} \left[\frac{i\lambda\Delta}{4\pi} + \right. \\ \left. i\sigma V(\mathbf{r}, z_1) \right] dz_1 \int_{(n-1)\Delta z}^{z_1} \cdots \int_{(n-1)\Delta z}^{z_{k-1}} \left[\frac{i\lambda\Delta}{4\pi} + i\sigma V(\mathbf{r}, z_k) \right] dz_k + \cdots \end{aligned} \quad (1.18)$$

当 Δz 非常小时, 片层内沿 z 方向的势场变化可以忽略不计, 则 \hat{A}_n 可以被简化为 \hat{B}_n :

$$\hat{B}_n(\mathbf{r}) = \exp \left[i\Delta z \left(\frac{\lambda\Delta}{4\pi} + \sigma V_n^P(\mathbf{r}) \right) \right] \quad (1.19)$$

其中 $V_n^P(\mathbf{r})$ 是第 n 片层中的平均静电势。根据 Baker–Campbell–Hausdorff 公式, $\hat{B}_n(\mathbf{r})$ 的 Zassenhaus 展开的一级近似为:

$$\hat{M}_n(\mathbf{r}) = \exp \left(i\Delta z \frac{\lambda\Delta}{4\pi} \right) \cdot \exp \left(i\Delta z \sigma V_n^P(\mathbf{r}) \right) \quad (1.20)$$

于是:

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \hat{M}_n \hat{M}_{n-1} \cdots \hat{M}_1 \psi_0(\mathbf{r}) \quad (1.21)$$

公式 (1.21) 和传统的多片层法公式 (1.15) 是完全一致的。

以上是求解高能近似下的薛定谔方程的结果。J.H. Chen 和 D. Van Dyck 等在 1997 年提出了薛定谔方程的精确解法^[78], C.Y. Cai, W.Q. Ming 和 J.H. Chen 等后来实现了该方法的数值计算应用, 将其命名为全修正多片层法, 并证明了它在低能电子动力学衍射模拟中的必要性^[76,79,87]。

1.2.4.3 环绕效应

在模拟计算中, 由于电子波函数的调制和传递常常在倒空间中进行计算, 所以傅里叶变换被频繁地使用于波函数在实空间与倒空间之间的变换。由于离散傅里叶变换 (快速傅里叶变换) 隐含的周期性, 在实际运算过程中波函数在一个无穷大的周期性阵列中重复。这种周期性假设会使波函数的左右、上下边界相互环绕, 产生计算误差, 因此被称为环绕效应^[88] (wrap around effect)。

如果样品超胞不具备周期性, 模拟的边界处会引入显著的假象。如图 1.5 所示, 在一个从上至下厚度梯度变化的超胞的模拟像中, 下边界处出现了异常的深色衬度, 这是上边界较厚的部分对下边界产生的环绕效应导致的计算误差。为了得到准确的计算结果, 一般会在超胞周围增加缓冲区域或者真空。缓冲区域或真空的宽度应根据情况, 通过测试来确定。消除环绕效应带来的误差, 是图像定量分析的一个必要步骤。

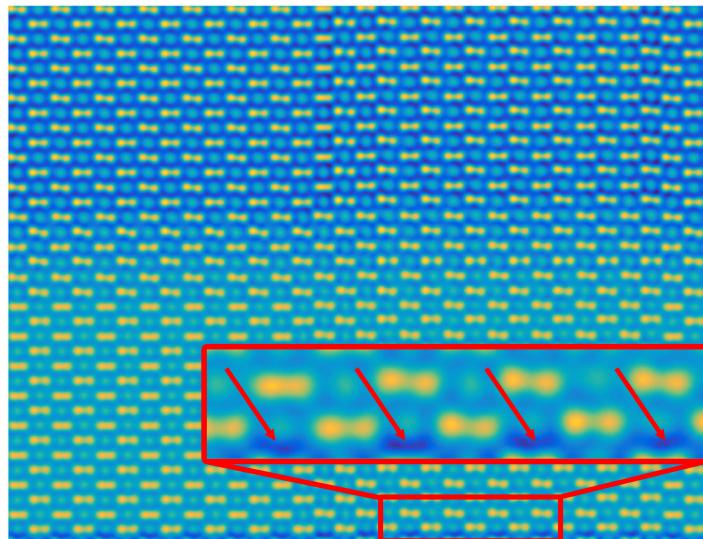


图 1.5 环绕效应示意图

1.2.5 调制传递函数

实验拍摄的 TEM 照片的衬度通常是理论模拟图像衬度的 3 倍以上。该现象最早由 M.J. Hÿtch 和 W.M. Stobbs^[89] 发现，这种图像衬度的比值被称为斯托布斯因子（Stobbs factor）。斯托布斯因子妨碍了对实验图像的定量分析。A. Thust^[90] 指出，导致这种衬度差异的一个重要因素是像模拟时没有考虑 CCD 相机的调制传递函数（Modulation transfer function, MTF）对图像衬度的影响。

TEM 所成的像 f 在经过 CCD 相机上的闪烁体时，会使 f 卷积上一个旋转对称的点扩散函数， psf_{sc} ，然后才被相机记录。而在像素化的过程中，这个图像将进一步卷积上像素的形状函数 psf_{px} ，接着与一个梳齿函数 c 相乘，最终记录的图像 h 可表达为：

$$h = (f \otimes psf_{sc} \otimes psf_{px}) \cdot c \quad (1.22)$$

其中 \otimes 是卷积符号， \cdot 是标量积符号。该式的傅里叶形式是：

$$H = (F \cdot MTF_{sc} \cdot MTF_{px}) \otimes C \quad (1.23)$$

其中 H , F , MTF_{sc} , MTF_{px} 和 C 分别是 h , f , psf_{sc} , psf_{px} , c 的傅里叶变换。 MTF_{sc} 是闪烁体的 MTF，在实际中需要测量。 MTF_{px} 和 C 可参考文献^[91]。

1.3 3DET 原理

1.3.1 概述

3DET 的重构原理与计算机断层成像 (computerized tomography, CT) 技术相同。它的重构算法很多，主要分为变换法和代数法两类^[92]。变换法是基于反拉登变换的数学解析方法，主要有滤波反投影 (filtered back projection, FBP) 和权重反投影^[93,94] (weighted back projection, WBP)。代数法基于求解线性方程组的形式来实现图像重建，是数值求解法，主要包括代数重构技术^[95] (algebraic reconstruction technique, ART)，同时迭代重构技术^[96,97] (simultaneous iteration reconstruction technique, SIRT)，同时代数重构技术^[98,99] (simultaneous algebraic reconstruction technique, SART) 等。另外，根据傅里叶中心切片定理^[100,101] (Fourier central slice theorem) 实现图像重建的过程需要解决数据在笛卡尔坐标和极坐标之间的转换，通常这类方法也是通过迭代的方式进行数值求解，如等斜率技术^[20,21,31,102,103] (equally sloped technique, EST)。此外，由于 3DET 通常情况下是不适定问题，在重构算法中使用正则化或引入先验知识在某些情况下能够有效改善重构结果。最近，更有研究者利用深度学习技术引入大量先验知识来解决 3DET 中的难题。3DET 在实际应用时，会遇到很多问题，比如缺失锥^[23–30]、辐照损伤^[31]、样品漂移^[32–35]等。这些问题会限制重构分辨率甚至导致重构中出现假象。3DET 的分辨率还受采样和电镜分辨率等的限制^[104]。

1.3.2 变换法

1.3.2.1 拉登变换

拉登变换是函数在给定路径上的线积分，这里的函数表示研究对象的物理性质。拉登变换由 J. Radon 于 1917 年提出^[105]。在 3DET 中，拉登变换的结果是未知物体 f 的投影。由于一个偏心点的拉登变换形态上像一条正弦曲线，所以拉登变换得到的投影通常被称作 sinogram。拉登变换的原理如下：令 $f(\mathbf{r}) = f(x, y)$ 是 \mathbb{R}^2 (二维实数集) 上的紧支撑连续函数，拉登变换 $\mathcal{R}f$ 是定义在 \mathbb{R}^2 中直线空间 L 上的函数，沿每一条直线的线积分如下：

$$\mathcal{R}f(L) = \int_L f(\mathbf{r}) |d\mathbf{r}| \quad (1.24)$$

具体地，任何直线 L 之于弧长 l 都可被表达为：

$$(x, y) = ((l \sin \alpha + s \cos \alpha), (-l \cos \alpha + s \sin \alpha)) \quad (1.25)$$

其中 s 是直线 L 到原点的距离, α 是直线 L 的法向量与 x 轴的夹角。于是, (α, s) 可被当作直线空间的坐标系的基矢量, 拉登变换在此坐标系下表达为:

$$\mathcal{R}f(\alpha, s) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) dl = \int_{-\infty}^{\infty} f((l \sin \alpha + s \cos \alpha), (-l \cos \alpha + s \sin \alpha)) dl \quad (1.26)$$

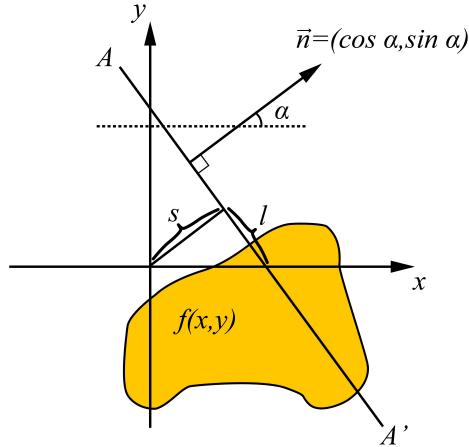


图 1.6 拉登变换示意图
函数 f 从 (x, y) 空间变换至 (α, s) 空间

1.3.2.2 反投影

反投影的原理如图 1.7 所示, 使物体的投影强度沿投影方向反向等值分布 (即反拉登变换), 形成反投影体, 再将各投影方向的反投影体于正确的几何位置叠加。

三维空间中的反投影可用以下形式表示^[3]: 令 $f(x, y, z)$ 为一个三维物体的空间分布函数, $\mathbf{r} = (x, y, z)$ 为空间坐标系。当物体 f 首先围绕 z 轴旋转角度 ϕ_j , 再沿新的 y 轴旋转角度 $-\theta_j$, 最后沿新的 z 轴 (z^j 轴) 投影至平面 (x^j, y^j) 时, 投影

$$p_j = \int f(x^j, y^j, z^j) dz^j \quad (1.27)$$

而新的 $r^j = (x^j, y^j, z^j)$ 坐标系可表示为:

$$\mathbf{r}^j = D_{\theta_j} \cdot D_{\phi_j} \cdot \mathbf{r} \quad (1.28)$$

其中 D_{θ_j} , D_{ϕ_j} 为旋转矩阵:

$$D_{\theta_j} = \begin{pmatrix} \cos \theta_j & 0 & -\sin \theta_j \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta_j & 0 & \cos \theta_j \end{pmatrix}, D_{\phi_j} = \begin{pmatrix} \cos \phi_j & \sin \phi_j & 0 \\ -\sin \phi_j & \cos \phi_j & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

反投影的投射函数可用下式表示:

$$l_j = \delta(x^j, y^j) c(z^j) \quad (1.30)$$

其中

$$c(z^j) = \begin{cases} 1 & \text{for } -a \leq z^j \leq +a \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1.31)$$

参数 a 一般定义为物体的直径。然后将 p_j 反投影，即是将其与 l_j 作卷积：

$$p_j^b(x^j, y^j, z^j) = p_j \otimes l_j \quad (1.32)$$

最后将所有角度下的 p_j^b 相加可以得到重构结果：

$$b(x, y, z) = \sum_j p_j^b(x^j, y^j, z^j) \quad (1.33)$$

值得注意的是，当 $f(x, y, z)$ 为一个狄拉克方程 δ ，即中心点为“1”，其余都是“0”时：

$$f(x, y, z) = \delta(x, y, z) \quad (1.34)$$

$$p_j^b(x^j, y^j, z^j) = \delta(x^j, y^j)c(z^j) \quad (1.35)$$

$$b(x, y, z) = \sum_j \delta(x^j, y^j)c(z^j) \quad (1.36)$$

可发现， $b(x, y, z)$ 与 $f(x, y, z)$ 是不相同的。一个点的投影，通过反投影重构后并不是一个点。反投影的重构结果可看作原物体与点扩散函数的卷积。为了求解真实的原物体，需要对反投影中的点扩散函数解卷积。

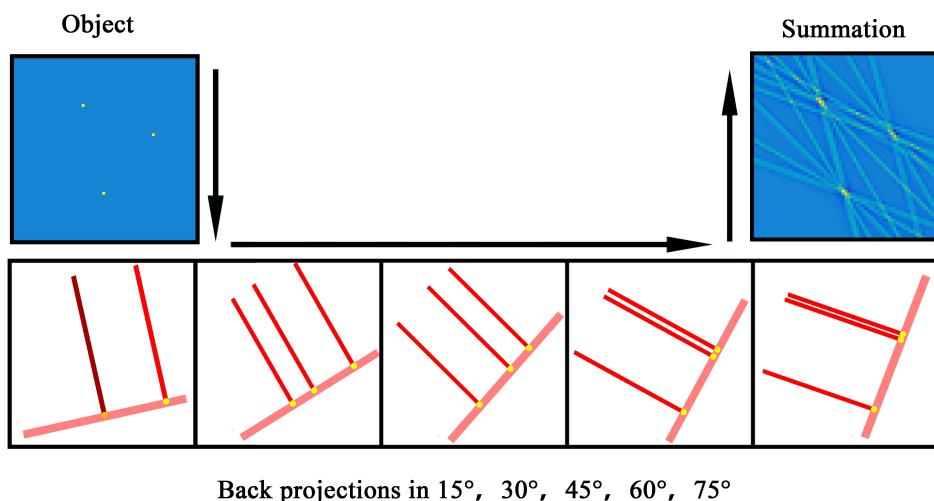


图 1.7 反投影原理二维示意图

1.3.2.3 滤波反投影 (FBP)

FBP^[92]是 3DET 中最常用的算法，它的做法是先将投影进行滤波，再对其做反投影。常用的滤波器分别为：

$$\text{ramp filter: } f(k) = 2\pi k \quad (1.37)$$

$$\text{shepp-logan filter: } f(k) = \sin k/k \quad (1.38)$$

$$\text{cosine filter: } f(k) = \cos k \quad (1.39)$$

$$\text{hamming filter: } f(k) = 0.54 + 0.46 \times \cos k \quad (1.40)$$

$$\text{hann filter: } f(k) = \frac{1}{2} (1 + \cos k) \quad (1.41)$$

滤波的作用即是对公式 (1.36) 中的点扩散函数解卷积的一种近似操作。

1.3.2.4 权重反投影 (WBP)

实际的点扩散函数和实验中具体的倾转模式有关，因此精确的解卷积是复杂的。WBP 的做法是依据具体的倾转模式计算出一个权重滤波器，将此滤波器与反投影的结果卷积以消除点扩散函数的影响。

权重滤波器的构造方法为^[106]：首先构造中心像素点为“1”，其余像素点为“0”的图形（如图 1.8a），将其按照实际实验中的倾转角度做倾转投影。然后使用反投影，对这些投影重构得到图 1.8b，重构的结果实际为此倾转模式下的点扩散函数。将这个点扩散函数进行傅里叶变换，得到传递函数（transfer function, TF）。为了避免零问题和强烈的噪音，该传递函数必须取阈值。最终，权重滤波器为传递函数的倒数。阈值为：

$$t = TF(0, 0)/N_\alpha \quad (1.42)$$

其中 N_α 为倾转角个数， $TF(0, 0)$ 是传递函数原点的数值。

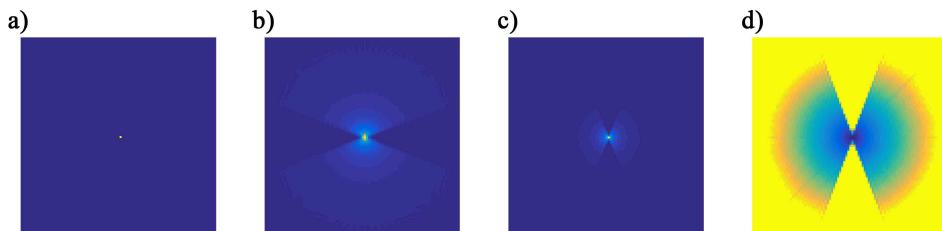


图 1.8 权重滤波器构造示意图

a) 构造中心像素点为“1”，其余像素点为“0”的图形；b) 点扩散函数；c) TF；d) 权重滤波器

1.3.3 代数法

1.3.3.1 代数重构技术 (ART)

Kaczmarz 算法是波兰数学家 S. Kaczmarz 发明的一种求解线性方程组（公式 1.43）的迭代算法^[107]。1970 年，R. Gordon、R. Bender 和 G.T. Herman 将该算法应用于图像重构领域，并称其为 ART^[95]。ART 算法包含正约束，是一种非线性的求解方法。ART 算法相比于其他算法的一个优势是易于在重构过程中引入先验知识。

物体沿不同方向的投影是一个线性变换的过程，用以下公式表示这个过程：

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{b} \quad (1.43)$$

其中 $\mathbf{b} (= (b_1, b_2, \dots, b_M)^T (\in \mathbb{R}^M))$ 表示观察到的投影数据，即 sinogram； $\mathbf{x} (= (x_1, x_2, \dots, x_N)^T (\in \mathbb{R}^N))$ 表示被投影的物体的像素； $\mathbf{A} (= A(i, j))$ 是一个 $M \times N$ 的稀疏矩阵，它表示 \mathbf{x} 中的每个像素点在投影过程中对 \mathbf{b} 中每个数据的相对贡献。在已知 \mathbf{A} 和 \mathbf{b} 的情况下，当 $M < N$ 时，求解 \mathbf{x} 是求解欠定线性方程组的过程，没有稳定、唯一的解，是一个非适定的反问题。ART 根据下式计算此线性方程组的近似解：

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \lambda_k \frac{b_i - \langle a_i, \mathbf{x}^k \rangle}{\|a_i\|^2} a_i^T \quad (1.44)$$

其中 $i = k \bmod M + 1$ ， a_i 是矩阵 \mathbf{A} 的第 i 行， b_i 是矢量 \mathbf{b} 的第 i 个分量， λ_k 是弛豫参数， $0 < \lambda_k \leq 1$ 。弛豫参数的作用是减慢算法的收敛速度，尽管计算时间将增加，但是可以加强重构结果的信噪比。

1.3.3.2 同时迭代重构技术 (SIRT)

根据公式 (1.44)， \mathbf{x}^k 的更新误差 $\frac{b_i - \langle a_i, \mathbf{x}^k \rangle}{\|a_i\|^2} a_i^T$ 是 \mathbf{x}^k 到超平面 $a_i \mathbf{x}' = b_i$ 的投影距离。在 ART 中，每计算一次误差， \mathbf{x} 都会更新。在 SIRT 中， \mathbf{x} 只会在计算出所有来自 M 个超平面的总误差之后才会被更新，即^[92,99]：

$$\mathbf{x}_i^{k+1} = \mathbf{x}_i^k + \frac{\sum_j \left[a_{ij} \frac{\sum_i x_i^k a_{ij} - a_j^T \mathbf{x}^k}{\sum_i a_{ij}} \right]}{\sum_j a_{ij}} \quad (1.45)$$

1.3.4 傅里叶变换法

1.3.4.1 傅里叶中心切片定理

傅里叶中心切片定理的定义是，物体三维傅里叶变换的中心截面等同于物体投影的二维傅里叶变换。可以通过以下公式证明^[3]：

$$F(X, Y, Z) = \iiint_{object} f(x, y, z) \exp(2\pi i(xX + yY + zZ)) dx dy dz \quad (1.46)$$

其中 $f(x, y, z)$ 代表实空间中的物体， $F(X, Y, Z)$ 表示物体的三维傅里叶变换。而 $F(X, Y, Z)$ 在中心截面 $Z = 0$ 处为：

$$F(X, Y, 0) = \iint \sigma(x, y) \exp(2\pi i(xX + yY)) dx dy \quad (1.47)$$

$$\sigma(x, y) = \int f(x, y, z) dz \quad (1.48)$$

$\sigma(x, y)$ 为物体沿 z 轴的投影，得证。

傅里叶中心切片定理在应用上存在一个问题，实验所获得的倾转系列像的数据排列在以倾转轴为原点的极坐标中，而计算机数值计算过程中的三维体矩阵是均布于笛卡尔坐标系，两个坐标系之间的数值转换需要插值，易造成较大误差。为此，基于极坐标与伪极坐标的傅里叶变换方法被引入到三维重构的算法之中，相比于笛卡尔坐标系中的快速傅里叶变换算法，这些算法牺牲了运算速率，但是克服了两个坐标系之间数值转换的问题，提高了计算精度。

1.3.4.2 等斜率技术 (EST)

EST 基于傅里叶中心切片定理，该方法通过伪极傅里叶变换^[108]实现了以极坐标分布的实验数据与到笛卡尔坐标系中的重构结果之间的数学空间变换。由于伪极坐标（如图 1.9 所示）中的极角以等斜率的方式排布，因此得名。该方法首先使用零填充和分数傅里叶变换，将每个极角所在的实验数据变换到伪极坐标的格点上，得到过采样的傅里叶片层 (Fourier slice)。分数傅里叶变换的定义如下：

$$F_\alpha(\mathbf{k}) = \sum_{x=-N}^{N-1} f(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i\pi\alpha\mathbf{k}\mathbf{r}}{N}\right) \quad (1.49)$$

其中 \mathbf{k} 为傅里叶空间坐标， \mathbf{r} 为实空间坐标， N 为实验数据的采样数。 $f(\mathbf{r})$ 代表实验数据， $F_\alpha(\mathbf{k})$ 代表傅里叶片层。 α 是一个适配因子， α 选取合适的数值，以在不同极角下将实验数据样变换到伪极格点上。

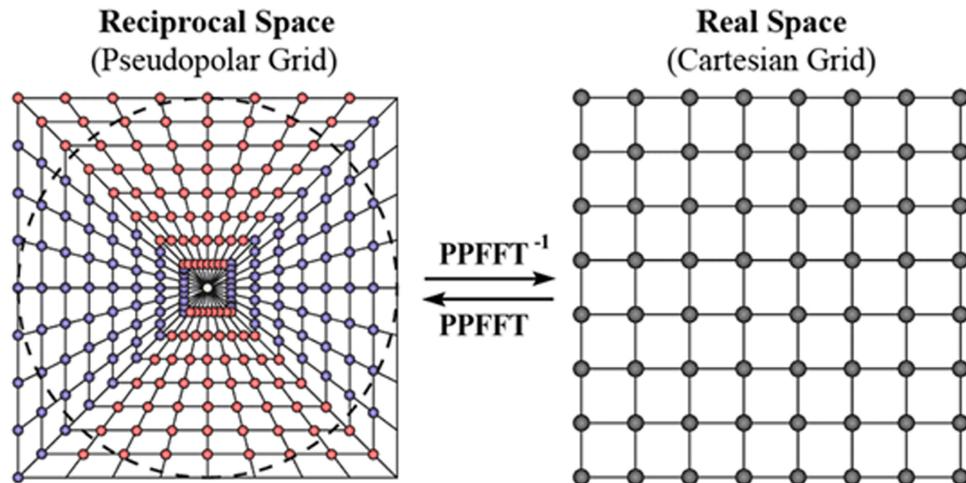


图 1.9 伪极傅里叶坐标系与笛卡尔坐标系的转换图^[21]

EST 的具体流程为：1. 将计算得到的傅里叶片层赋值到构造好的伪极格点上，实验数据不包含的极角的信息都填充为零。2. 将所有在傅里叶空间中的信息，通过伪极傅里叶逆变换，变换到笛卡尔坐标系的实空间中，得到重构结果。3. 将这个结果中数值为负的数据全部设为零，再使用伪极傅里叶变换，将其变换回伪极傅里叶空间中。此时，原来实验数据不包含的极角处的数据不再为零，即重构出了未采样处的信息。将实验数据对应的傅里叶片层，替换掉此时的数据。重复2-3步骤，通过迭代的伪极傅里叶变换和数据替换，优化重构结果。

1.3.5 正则化方法

正则化是一种通过引入先验知识来求解不适定问题的方法。在 3DET 的迭代算法中，通常会将正则化项引入误差函数（也称为能量函数）中。比如在 Green 通过最大似然法推导出的 ART 算法中^[109]：

$$x_i^{k+1} = \frac{x_i^k}{\sum_j a_{ij} + \beta(\partial/\partial x_i)U(x^n)} \sum_j \frac{a_{ij}b_j}{\sum_k a_{kj}x_k^n} \quad (1.50)$$

U 是能量函数，迭代的目的是使系统的能量达到最小。 β 代表了先验知识与预测函数之间的相对大小。当 β 趋近于零时，公式 (1.50) 就成为了标准的最大似然法。能量函数 U 决定了目标函数的性质，能量函数 U 的形式决定了最终图像的平滑程度^[23]。

能量函数的形式有很多种，最常见的有 L_1 和 L_2 范数。在 3DET 中，最有效的是全变分 (total variation, TV) 范数，如下式：

$$TV(f) = \int_{\Omega} |\nabla f| dx dy = \int_{\Omega} \sqrt{f_x^2 + f_y^2} dx dy \quad (1.51)$$

TV 项具有非常好的降噪和抑制缺失锥假象的功能。

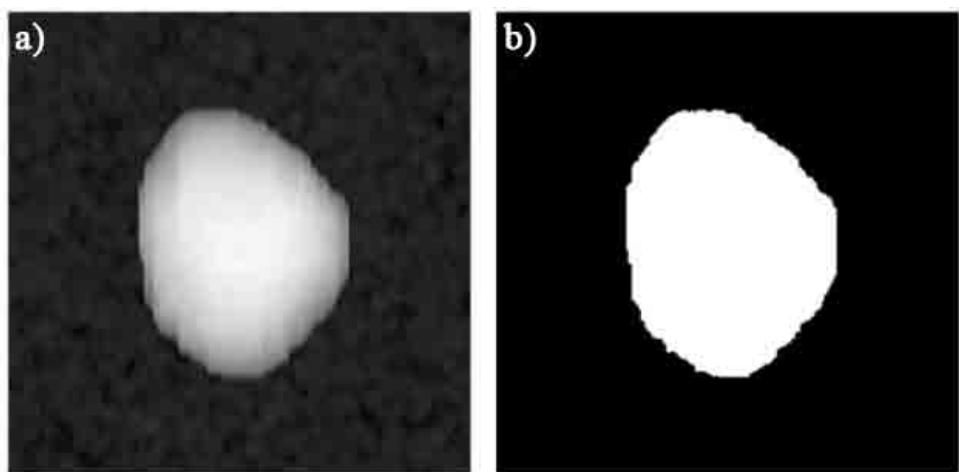


图 1.10 离散代数重构技术示意图^[112]

a) 普通重构的结果；b) 离散代数重构技术重构的结果

正则化项的引入实际是在重构的迭代过程中，给重构结果加上约束条件。为

了达到约束的目的，有些方法比正则化方法更加直接。比如离散代数重构技术（discrete algebraic reconstruction technique, DART）^[110-115]直接在重构的过程中对重构结果进行二值化，如图 1.10 所示。该方法在重构一些固定成分的材料时显得尤为有效。

1.3.6 基于神经网络的重构方法

神经网络是 20 世纪 80 年代以来人工智能领域兴起的研究热点。神经网络是一种运算模型，由大量节点之间的互相连接构成，是对人脑神经元网络的抽象。早在 20 世纪 90 年代，就有学者探究神经网络在 CT 图像重建中的应用。当时还没有深度学习的概念，神经网络被当作一个复杂高效的数学优化方法，用于求解公式 (1.43)，即这是一种 ART 型的神经网络图像重建算法^[116-121]。局限于当时的计算机硬件条件，这方面的研究并没有取得重大的突破。

近年来，得益于计算机设备的飞速发展，神经网络可以达到庞大复杂的网络构型，它以深度学习技术的形式重新回到人们的视野，并在生物、医学、经济等诸多领域解决了现代计算机难以解决的实际问题。已有一些学者开始研究如何利用深度学习技术实现 3DET，并取得了一些不错的进展^[122-125]。

1.3.6.1 ART 型神经网络图像重建方法

这一类方法利用神经网络求解公式 (1.43)，其基本思路是利用神经网络优化预测值，使 $\|Ax^{guess} - b^{experiment}\|$ 达到最小。如在 M. Teranishi 的论文的 Nerual network collocation method^[121] 中，具体表现为使 $\|\vec{f}^{MLP} - \vec{g}^{meas}\|$ 达到最小。其中 \vec{f}^{MLP} 是神经网络的输出， \vec{g}^{meas} 是实验测量的投影。图 1.11 是该神经网络的构型，它将 (x, y) 坐标作为输入层，将预测的物体在该坐标处的强度值作为输出层，即该网络构成了一个物体与空间坐标之间的函数关系。这个关系的具体表达式为：

$$o_k^h = \sigma(w_{k,x}^h x_j + w_{k,y}^h y_j + w_{k,b}^h) \quad (1.52)$$

其中 k 表示隐藏层中的某一个节点， j 表示空间中某一个坐标点， $w_{k,x}^h x_j$, $w_{k,y}^h y_j$, $w_{k,b}^h$ 分别表示隐藏层中的权重和偏置， σ 是 sigmoid 函数 $\sigma(u) = 1/(1 + e^{-u})$ 。于是：

$$f^{MLP}(\vec{w}, x_j, y_j) = \sigma \sum_k (w_{k,x}^o o_k^h + w_{k,b}^o) \quad (1.53)$$

$w_{k,x}^o$ 和 $w_{k,b}^o$ 是输出层的权重和偏置， \vec{w} 则是所有权重和偏置的集合矢量。然后定义误差函数：

$$E^{proj} = \frac{1}{2} \sum_i (g_i^{MLP} - g_i^{meas})^2 \quad (1.54)$$

其中 g_i^{MLP} 是根据 $f^{MLP}(x_j, y_j)$ 沿第 i 个投影方向计算的投影数据。为了使 E^{proj} 达到

最小，使用梯度下降算法优化 \vec{w} ，即：

$$\vec{w}^{(t+1)} = \vec{w}^{(t)} + \Delta \vec{w}^{(t)} \quad (1.55)$$

$$\Delta \vec{w}^{(t)} = -\eta \frac{\partial E^{prj}}{\partial \vec{w}^{(t)}} + \beta \vec{w}^{(t-1)} \quad (1.56)$$

其中 η 是学习率， β 是历史学习动量因子。

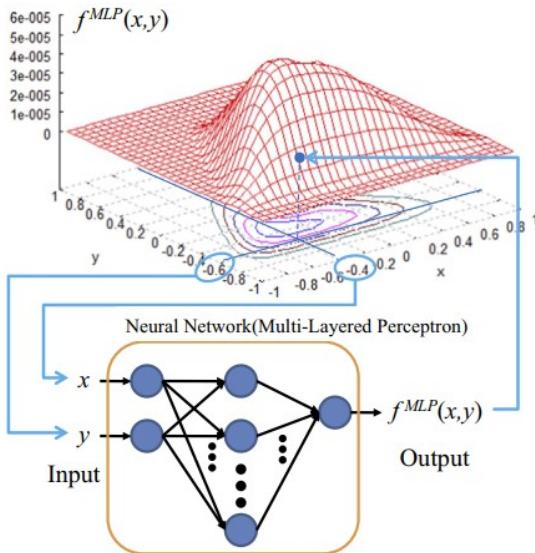


图 1.11 Nerual network collocation method 示意图^[118]

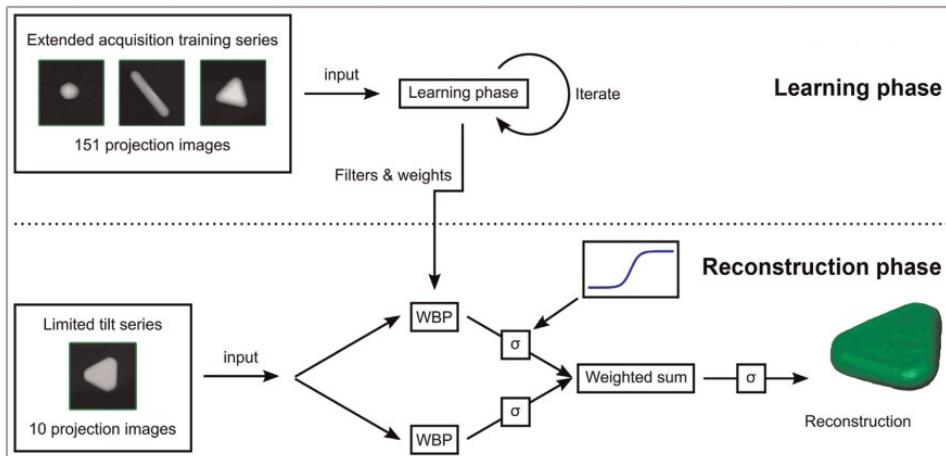
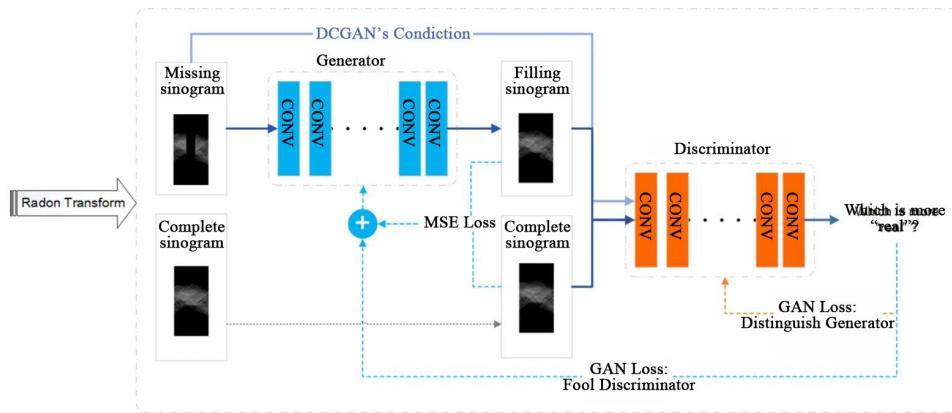
ART 型的神经网络重构算法的基本思路相同，具体网络构型可以有较多变化，本节中仅以上述方法为例作简单介绍。

1.3.6.2 深度学习的 3DET 方法

深度学习方法的主要思路是用大量实例训练神经网络模型，使这个模型面对新的实验数据时能快速计算出正确的重构结果。以 E. Bladt 等论文^[124]中的 neural network filtered backprojection 方法为例。如图 1.12 所示，在 learning phase 中，需要使用大量已知结构的高质量投影图像作为神经网络的输入层，对网络进行训练。训练得到的一系列模型作为新数据重构需要的滤波器。在 reconstruction phase 中使用这些滤波器对新的实验数据进行滤波等操作，最终可以快速得到重构结果。并且，这些滤波器只需要少量的实验投影图像就能得到良好的重构结果。

而在 G.L. Ding 等的论文^[122]中，如图 1.13，他们使用深度学习技术直接补全投影数据缺失的部分来抑制缺失锥效应。补全后的 sinogram 可以使用任意 3DET 算法（比如 FBP、WBP 等最简单的方法）进行重构。

深度学习的 3DET 方法与 ART 型的方法最大的不同是，它花费大量的时间用于“学习”过程，但训练成功的模型可以反复使用。不过，模型可使用的范围与训练集的性质有关，有很大的局限性。

图 1.12 Neural network filtered backprojection 方法示意图^[121]图 1.13 深度学习补全 sinogram 的算法流程图^[119]

1.3.7 样品漂移配准

通常，一套 3DET 实验倾转系列像包含 100 多张 STEM 图像，收集时间需要几个小时。在对样品进行倾转和拍摄时，样品在电镜中的漂移是不可避免的。样品漂移的原因有很多，比如设备的机械振动，样品由于电子束轰击发热等。在三维重构之前，需要对倾转系列像进行配准，消除图像之间的漂移。

配准的方法可以分为两大类，基准标记^[32,126]和相关法^[32,33]。基准标记法在样品制备过程中加入基准标记，通常为金颗粒。在实验过程中，这些标记与样品的相对位置是不变的，所以标记的位置变化就对应于样品的漂移。在图像的配准过程中，只需要追踪一定数量的标记位置，就可以矫正图像的漂移。基准标记法的主要优点是它确定的漂移量是绝对的漂移量，对于整个倾转系列像是统一的（与相关法形成了鲜明的对比）。遗憾的是，不是所有的样品都适用于这种方法，并且由于金颗粒是重元素材料，有时候它会在重构结果中引入假象。

相关法是另一种行之有效的配准方法。它利用互相关函数计算两张图像之间的偏移量。两张图像的互相关函数是一个二维的矩阵，矩阵中的元素的强度表示这两

张图像在该位置的相似度。所以，矩阵中最大值的坐标代表了图像之间的漂移量。根据相关法的原理，相关法计算的两张图像之间需要有很高的相似度，一般使用相关法依次配准相邻倾转角的两张实验像。在 3DET 中，某些片状样品在倾转的过程中，垂直于倾转轴的宽度会发生变化，在进行配准之前，需要矫正这种变化。与基准标记法相比，互相关法计算的是两张图像之间的相对漂移量，整体的漂移校正统一性较差，有时候累计的误差会较大。所以互相关法的配准结果一般需要迭代优化。

1.3.8 缺失锥问题

缺失锥问题是 3DET 中普遍存在的问题。3DET 实验中收集的倾转系列像的倾转角通常不能覆盖全 180° ，这会导致三维重构的结果在傅里叶空间中存在一个锥形的信息缺失区域，所以这个问题被称为缺失锥问题。造成缺失锥问题的原因主要有二：1.由于电镜构造的原因，很多透射电镜中的样品台无法全角度旋转，普遍情况是倾转角被限制在 -70° 至 $+70^\circ$ 之间；2.大部分透射电镜样品在倾转到高角度时，由于样品有效厚度增加，已经无法正常地获得电镜照片。

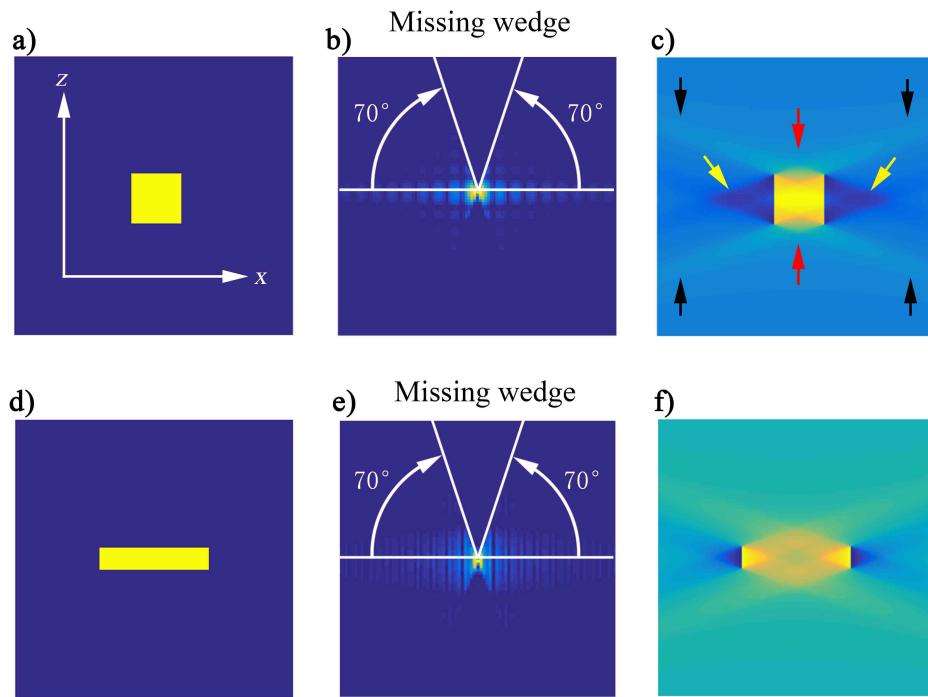


图 1.14 缺失锥及其效应的示意图

a-c) 分别是模拟的正方形和对其投影再重构后的傅里叶空间频谱图和重构图，c 中黑色箭头标注的是射线假象，红色箭头标注的是拉伸假象，黄色箭头标注的是局部低强度假象；d-f) 分别是模拟的纵横比为 5 的长方形和对其投影再重构后的傅里叶空间频谱图和重构图；两次模拟均对模型进行了 -70° 至 $+70^\circ$ 的投影及再重构，傅里叶空间频谱图只展示了中间部分区域，以利于观察

缺失锥会在重构的图像中引起三种假象^[29]，如图 1.14c 所示：(1) 垂直于最大投影倾转角的射线假象，这个假象虽然强度较低，但是在空间中是无限延伸的；(2)

重构的物体在 z 方向被拉长；(3) 沿 x 轴，在物体两侧出现局部的低强度区域^[127]。这些假象会严重影响重构物体的形貌和内部强度，妨碍对三维物体尺寸和形貌的精确测量。此外，缺失锥假象的严重程度，还与物体的外形与倾转角度之间的空间位置有关，对于纵横比大的物体，且其未倾转时长轴垂直于 z 轴时，缺失锥引起的假象将非常严重。如图 1.14d-f 所示，纵横比为 5 的长方形垂直于 z 轴摆放，在 -70° 至 $+70^\circ$ 的投影角度下得到的 sinogram 再经 FBP 重构后，重构结果中长方形形状断开，无法辨识。

在缺失锥存在时，重构的分辨率将被进一步降低， z 方向的分辨率^[3]：

$$d_z = d \cdot \epsilon \quad (1.57)$$

$$\epsilon = \sqrt{\frac{a_{max} + \cos a_{max} \sin a_{max}}{a_{max} - \cos a_{max} \sin a_{max}}} \quad (1.58)$$

其中 d 为克劳瑟限制中的重构分辨率（见第 1.3.10 条）， a_{max} 为最大倾转角度。

1.3.9 电镜会聚束的分辨率限制

HAADF-STEM 是收集样品投影信息最常用的手段。然而，在 STEM 中，电子会聚束的会聚角对 STEM 图像的分辨率具有决定性的影响。为了避免像差对成像的影响，在透射电镜中使用聚光镜光阑遮挡受像差影响过大的电子，而这限制了会聚束的会聚角。

在 STEM 中，电子束束斑的横向分辨率 d 与会聚角 α 的关系为^[128]：

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{\alpha} \quad (1.59)$$

其中 λ 是电子波波长， α 是会聚束的会聚半角。与此同时，垂直于图像平面上的分辨率，也称作景深^[129]：

$$d_z = 1.77 \frac{\lambda}{\alpha^2} \quad (1.60)$$

随着电镜设备与技术的发展，会聚束可达到的会聚角日益增大，这在提高 STEM 成像分辨率的同时带来一个问题，景深越来越小，以至于可重构的样品尺寸越来越小。

1.3.10 克劳瑟限制

在 3DET 实验中收集的投影的数量总是有限的。根据克劳瑟 (Crowther) 的理论^[130]，在单轴倾转的模式下，以 $\Delta\theta$ 为等倾转角收集满 180° 的投影时，重构的分辨率为：

$$d = \frac{\pi D}{N} \quad (1.61)$$

其中 D 是物体的直径, N 是投影个数。由此可知, 样品的大小和获取的投影数量会影响重构的分辨率。当重构较大的样品时, 需要收集更多的投影以保证足够分辨率。为了突破克劳瑟限制, R. Hovden 等^[104]和 C. Jacobsen 等^[131]提出将深度剖面方法与断层成像方法结合, 增加每个投影方向收集的信息, 从而提高重构分辨率。

1.4 原子分辨率三维重构新方法

1.4.1 “大爆炸” 三维重构

2012 年, D. Van Dyck 等^[39]提出了一种新的原子分辨率的三维重构方法, “Big Bang” 三维重构。如图 1.15 所示, 该方法将电子波经原子势场作用后离开原子的传播过程, 与宇宙大爆炸后行星系的运动过程相比拟, 故得名。根据哈勃定律:

$$V_f = H_c \times D \quad (1.62)$$

河外星系的视向退行速度 V_f 与距离 D 成正比, H_c 为哈勃常数。

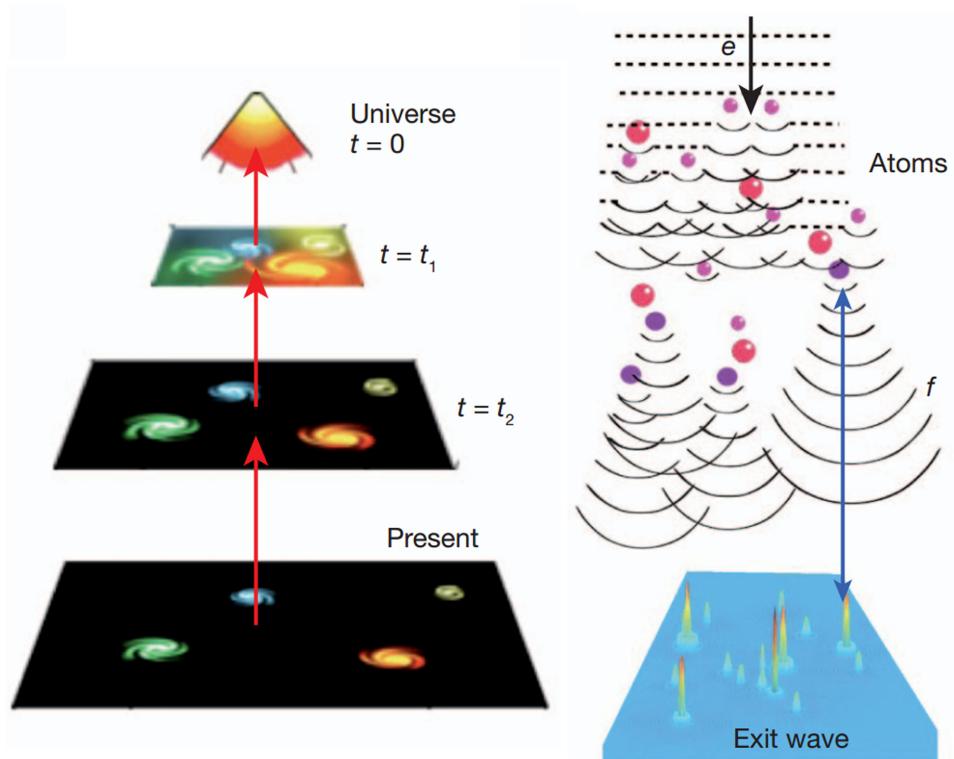


图 1.15 “Big Bang” 三维重构原理示意图^[38]

在透射电子显微镜中, 电子在离开原子后的自由传播过程可以由菲涅尔 (Fresnel) 传播表示:

$$\psi_e(\mathbf{r}, z) = \psi(\mathbf{r}) \otimes p(\mathbf{r}, z) = 1 + iV_p(\mathbf{r}) \otimes p(\mathbf{r}, z) \quad (1.63)$$

其傅里叶变换形式为：

$$\psi_d(\mathbf{g}) = \delta(\mathbf{g}) + f^{el}(\mathbf{g}) \exp\left(i\left(\pi/2 + \pi\lambda g^2 f\right)\right) \quad (1.64)$$

电子波在离开原子位置（欠焦量为“0”）后至欠焦量为“ f ”时，电子波相位的变化为：

$$\phi - \phi_0 = \pi\lambda g^2 f \quad (1.65)$$

此式可变形为：

$$\pi\lambda g^2 = \frac{1}{f}(\phi - \phi_0) \quad (1.66)$$

公式 (1.66) 可与公式 (1.62) 相比拟， $\pi\lambda g^2$ 称为“相位速度”，其中 λ 是电子波长， \mathbf{g} 是倒易空间矢量，相位 ϕ_0 在弱相位物近似中为 $\pi/2$ 。

在 TEM 中，出射面波函数重构和全息摄影技术都可以得到样品下表面的波函数^[132–141]，由此可以实现电子波相位的测量。这使得欠焦量 f 成为公式 (1.66) 中唯一的未知量，可以通过“相位速度”与相位的测量求出波函数所在平面相对于原子位置的欠焦量。测量步骤如图 1.16 所示，首先对重构得到的波函数通过三次样条插值进行二次采样，提高测量的精度。然后寻找出所有原子柱的位置，用软掩模将原子柱的波函数套选以供单独分析。之后扣除原子柱波函数的振幅和相位的背底，对其傅里叶频谱进行旋转平均。最后在频域中测量欠焦量 f 。

通过测量每个原子的欠焦量，可以确定原子在 z 方向上的相对位置，即重构了样品表面的原子的三维空间位置。

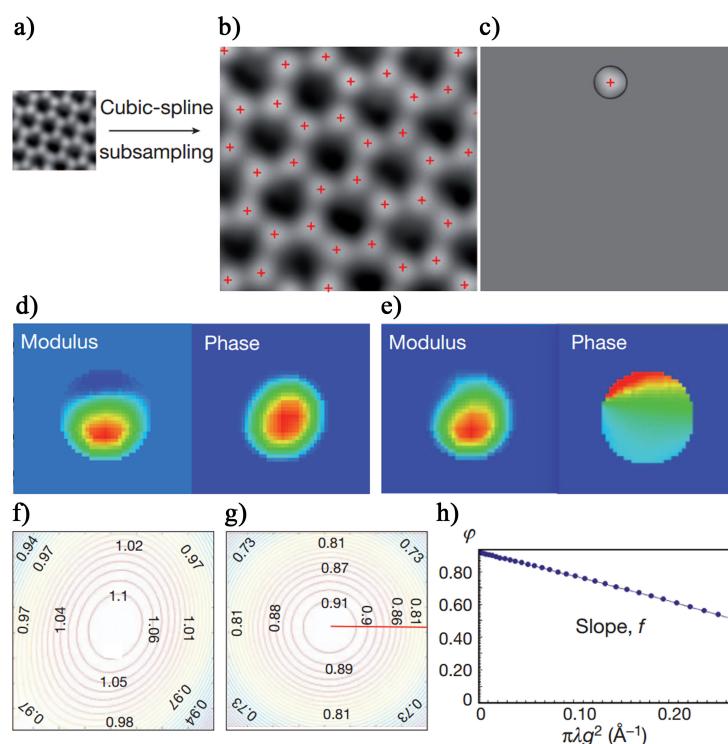


图 1.16 “Big Bang” 三维重构流程图^[38]

1.4.2 三维全息

国立清华大学的 F.R. Chen 教授等通过多年的理论与实验研究，在 2016 年提出了三维全息（three-dimensional holography）的重构方法^[36,37]。该方法基于通道理论（channeling theory），通过分析原子柱正下方的电子波的振幅与相位来确定该原子柱的原子个数和高度^[142–144]。

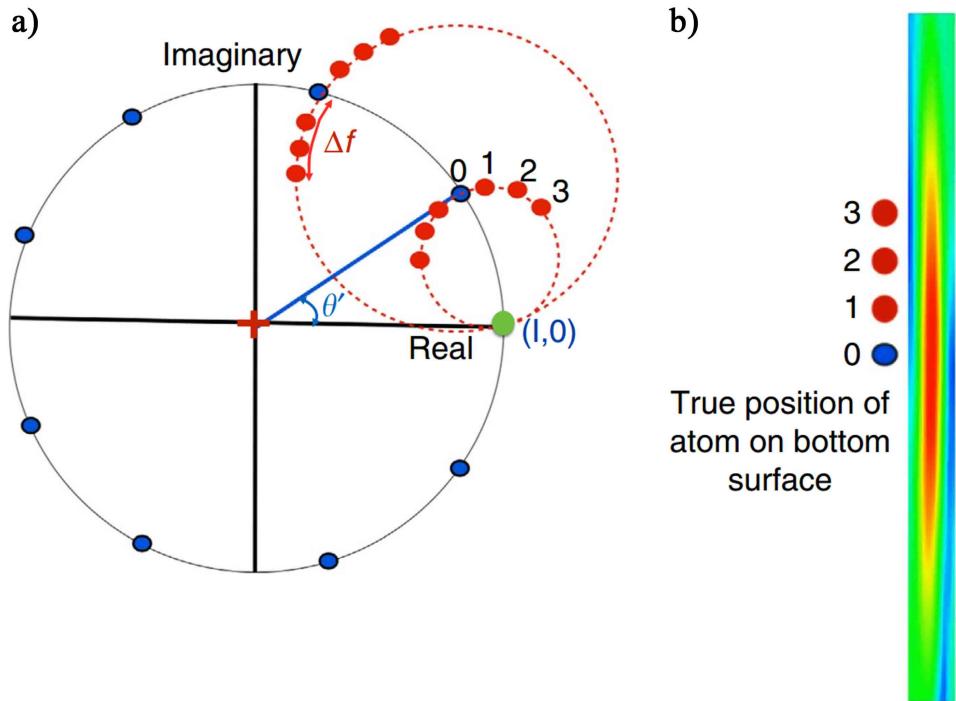


图 1.17 原子柱下表面波函数阿尔冈图和传播强度^[36]

a) 阿尔冈图; b) 传播强度

通道理论认为，当晶体取向处于正带轴时，电子在孤立原子柱的下表面出射波函数可以由最低束缚态 s-state 表示：

$$\psi(\mathbf{r}, z) = 1 + c_s \phi_s(\mathbf{r} - \boldsymbol{\beta}) \left[\exp\left(-i\pi \frac{E_s}{E_0} kz\right) - 1 \right] \quad (1.67)$$

其中 \mathbf{r} 是垂直于电子束的二维平面矢量， $\boldsymbol{\beta}$ 是原子柱的位置， E_0 是入射电子束能量， k 是波矢， z 是厚度。 E_s 是 s-state 方程 $\phi_s(\mathbf{r} - \boldsymbol{\beta})$ 的本征能量。进一步推导可得电子波的实部与虚部分别为：

$$Re(\psi(\mathbf{r}, z) - 1) = -2c_s \sin^2\left(-\pi \frac{2E_s}{2E_0} z\right) \phi_s(\mathbf{r}) \quad (1.68)$$

$$Im(\psi(\mathbf{r}, z) - 1) = -2c_s \sin\left(-\pi \frac{2E_s}{2E_0} z\right) \cos\left(-\pi \frac{2E_s}{2E_0} z\right) \phi_s(\mathbf{r}) \quad (1.69)$$

不同原子个数的原子柱下表面的出射波函数在阿尔冈图（图 1.17）上分布在一个 mass-circle 上，即图中黑线所代表的圆。原子柱的厚度体现于波函数数值与入射波（1, 0）点的夹角 θ' ，原子柱的厚度增加，则该相位角也增加。对于不同的原子类

型，每个原子引起的相位角增量不同。进一步考虑欠焦量对波函数的影响，将传播因子 $p(\mathbf{g}) = \exp(-i\pi\epsilon\lambda g^2)$ 与波函数卷积得：

$$\psi(\mathbf{r}, z) = 1 + c_s \frac{2\sqrt{2\pi}\alpha}{4\pi\alpha^2 + i\epsilon\lambda} \exp\left(-\frac{r^2}{4\alpha^2 + i\frac{\epsilon\lambda}{\pi}}\right) \left[\exp\left(-i\pi\frac{E_s}{E_0}kz\right) - 1 \right] \quad (1.70)$$

波函数随欠焦量在红色虚线圆 defocus-circle 上变化。图 1.17b 表示原子柱处的波函数在 z 方向上传播时的强度变化。零欠焦的波函数具有最大的强度，且此时其数值与 mass-circle 重合。

通过对电子波函数的传播，根据零欠焦模值最大的特点可以确定原子柱的欠焦量，并分析出 mass-circle，从而重构出所有原子柱的原子个数和位置。

1.4.3 单张高分辨 TEM 图像三维重构

2014 年，西安交通大学的 C.L. Jia 等提出了一种基于单张高分辨透射电镜原子像的三维重构方法，并成功重构了 MgO 样品的表面原子分布形貌^[38]。

C.L. Jia 等使用了负球差成像^[145-149]（negative spherical aberration imaging, NCSI）技术，在球差电镜中拍摄到了新鲜解理的 MgO 高分辨透射电镜原子像。他们认为，图像的强度不仅仅包含各原子柱的成分信息，更包含了原子柱在 z 方向上的相对位置信息。所以，他们提出了一种基于像模拟的迭代优化程序来精确地分析图像中包含的材料的三维信息。程序的第一阶段是测量实验中的全局参数，比如样品的平均厚度、样品倾转、有效吸收常数、电镜的像差等。第二阶段是优化原子柱的位置和原子的占位，并且，第一阶段所测的参数也会在此阶段被进一步优化。原子柱优化的标准是比较局部原子柱的模拟和实验高分辨透射电镜图像的绝对强度，以期将原子柱强度分布的均方差降低到最小。

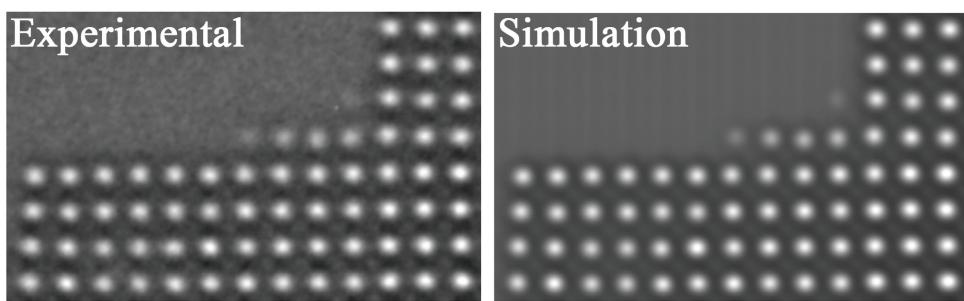


图 1.18 实验像与重构的模拟像^[37]

1.5 本论文的主要研究内容

本论文的研究着眼于实际 TEM 中三维重构技术存在的问题，通过改进或发展新的理论和方法，使三维重构技术在材料研究中获得更广泛的应用和更精确的重构结果。本论文主要研究了三个方面的内容：

1. 一般情况下，3DET 实验中总是存在缺失锥现象，在一般的 TEM 样品的重构

中引起特别严重的假象。为了抑制这种假象，恢复缺少的信息，本文在第二章中开发了一种 ART 型的神经网络 3DET 算法。该算法不同于现存的抑制缺失锥假象的方法，它不引入任何先验知识来约束重构过程，而是利用高维度的神经网络实现对低维度的样品和实验数据的有效重构和信息恢复。所以，该方法除了能够有效抑制缺失锥假象之外，还具有广泛的适用性和良好的抗噪音能力。

2. 当 STEM 的电子束斑的横向分辨率达到埃量级及以下时，其纵向景深也会减小至纳米量级。此时，HAADF-STEM 像将不再是整个样品内部结构的线性投影，而会转变为样品内部某一深度的光学层析，不再符合倾转系列三维重构对线性投影的要求。本论文在第三章中通过理论模拟，探究了纳米尺度景深下原子分辨率三维重构的可行性。研究发现，当景深小于样品厚度时，三维重构技术只能正确重构样品中的局部区域。该区域的大小与入射电子束景深呈正相关，位置与入射束的欠焦量有关。另外，研究还发现实际正确重构的区域相对于电子束名义聚焦位置偏上，即存在提前聚焦现象，其偏离程度与样品内原子的原子序数、会聚角以及加速电压有关。当原子序数越大或会聚角越大时，其与名义聚焦位置偏离越大。

3. 原子分辨率三维重构新方法的发展还很不完善，现存的方法在应用上存在很大的局限性。本论文在第四章中提出了一种切实可行的通过单张高分辨 TEM 照片的定量分析重建一般晶体表面的原子分辨率三维重构技术。该技术采取全局匹配算法和自洽性验证方案，能够估计和定义三维重构的分辨率，并引入置信度来定量探究非晶对重构结果的影响。

第 2 章 一种基于神经网络的 3DET 方法

2.1 引言

3DET 是 TEM 中常用的重构材料三维结构的技术，它被广泛地应用在催化材料^[150]、合金^[151–153]、生物材料^[154]等领域。它的常用重构算法有 WBP、ART、SIRT、SART 等。在具有充分的样品投影数据时，这些算法都能精确地重构样品的三维结构与形貌。但是，在 TEM 中，极靴的存在限制了样品杆的可倾转范围，并且样品在倾转至高角度时，它的有效厚度过大导致无法正常成像。这两个原因导致了在 TEM 中无法完整地获得样品从 0° 倾转到 180° 的投影，从而使 3DET 的重构结果中出现缺失锥假象^[26,127]。缺失锥假象不仅会降低重构的分辨率，还会在对样品的形状和尺寸的定量分析中引入误差。

抑制缺失锥假象的方法有很多，最简单和直观的是使用特定的滤波器对重构的结果进行滤波操作^[29]。但是生成这种滤波器需要调节一系列参数，而且它仅能抑制某一种假象，无法全面地抑制缺失锥效应。也有人尝试根据 sinogram 固有的形状直接反推出缺失的投影信息，比如信号外推法^[27]和轨迹追踪算法^[30]。但是这些方法不完全遵从 3DET 的重构原理，它们会在重构结果种引入额外的假象。更有效的方法是在 3DET 的迭代算法中引入一些先验知识。比如 DART 就是一种行之有效的算法，它在纳米材料的 3DET 重构中有许多应用成果^[110–115]。这种方法假设样品的成分是分段连续且有限的，据此，DART 在每次迭代中将重构结果的灰度值离散化。但是有很多情况是不符合这种“离散”假设的，所以 DART 的应用受到很大程度的限制。全变分最小化（total variance minimization, TVM）是一种正则化方法，它利用第 1.3.5 条中介绍的 TV 正则化项^[23,155–157]约束重构的结果，具有平滑重构结果和抑制缺失锥假象的作用。TVM 在迭代过程中降低重构结果的“总梯度”，它的使用前提是样品内部的成分连续分布。TVM 常常使重构的结果呈现补丁状，所以会丢失一些样品的细节。

深度学习技术可以通过神经网络引入大量的先验知识来抑制缺失锥假象^[122–124,158]。一个训练好的神经网络模型可以快速进行 3DET 重构，并且在有些应用案例中，它可以仅通过 10 张投影图像进行重构^[124]。但是，深度学习技术高度依赖于训练集的数据数量和质量，训练成本很高，而且一个训练好的模型只能适用于某一个具体的应用场景。其实，神经网络还有另一种应用于图像重建的方式，它并不使用深度学习技术，而是通过神经网络直接求解线性方程组。早在 90 年代，就有学者研究这种 ART 形式的神经网络图像重建方法^[116–121]，但是这些研究集中在 CT 领域，在 3DET 领域中这种方法还鲜为人知。在这些早期的研究中，有些方法同

样要结合一定的先验知识或正则化方法^[118-121]，但是也有一些方法不使用先验知识也能够获得不错的重构结果^[116,117]。目前为止，对这种 ART 形式的神经网络图像重建方法的研究还不彻底，它所具有的潜能还没有被充分挖掘，比如它是否能有效地抑制缺失锥假象还不为人知。

另一方面，在傅里叶空间中，如果缺失的信息占样品总信息的比率较高，那么在实空间中的缺失锥假象就会非常严重。一般情况下，块体材料的 TEM 样品是大纵横比薄片状的，面积很大而厚度很小，并且在倾转投影之前，样品一般垂直于入射电子束放置。这种情况恰恰会造成严重的缺失锥假象，具体原因将在第 2.2 节中详述。这种严重的缺失锥假象，在有些重构的场景中会被忽略，原因是在某些 3DET 的应用中，比如重构铝合金内部的析出相时，内部颗粒的强度往往比基体的强度强很多，所以由基体产生的缺失锥假象容易在数据分析时被忽略或者在重构过程中衰退。但是，在更多的情况下，这种假象是不可忽略的，而且它将对重构的结果产生非常严重的影响。

本章提出了一种基于反传播神经网络的 ART 形式的 3DET 重构 (neural network ART, NNART) 算法，该算法可以在没有任何先验知识的情况下大幅度地抑制缺失锥假象。第 2.2 节将通过模拟，详细讨论 TEM 中常发生的严重的缺失锥假象。第 2.3 节将详细介绍 NNART 算法和分析 NNART 的重构过程，并且通过模拟和与 TVM 对比，证明它对缺失锥假象的显著的抑制作用。第 2.4 节使用 NNART 重构了盘片状的 SiC 的 TEM 样品，NNART 抑制了严重的缺失锥假象，并正确地重构出了样品中的游离石墨相和 SiC 基体的形貌。第 2.4 节详细讨论了 NNART 与正则化方法之间的关系。

2.2 TEM 中严重的缺失锥假象

缺失锥假象的严重程度与样品的形状、倾转时的几何位置密切相关。在一般的 3DET 实验中，TEM 样品是箔状的，它沿着缺失锥方向的等效厚度很小，而垂直于缺失锥方向的面积却非常大，这种情况将导致非常严重的缺失锥假象。为了更清楚地说明此问题，图 2.1 通过模拟对比了普通情况和 TEM 样品造成的缺失锥假象。图 2.1a 和 b 分别是两个模拟样品，模型 1 和模型 2。模型 1 代表一个立方体纳米颗粒的某一截面，模型 2 代表了一个纵横比为 5 的 TEM 箔状样品的横截面。在这些样品的内部，一些强度较弱的长方形内嵌其中，这增加了样品的复杂程度，同时提高了重构的难度。在 TEM 中，电子束的入射方向一般默认标记为 z 方向，倾转轴沿着 y 方向并且总是图像的中垂线。模型 2 所示的箔状样品在倾转之前一般是横躺着放置在 TEM 中，此时样品沿着 z 方向的有效厚度是最小的。之后，两个模型围绕倾转轴，在倾转角为 -70° 到 $+70^\circ$ ，倾转间隔为 1° 的倾转模式下进行倾转投影。最后，

使用 SIRT 算法重构这两套倾转系列像，迭代次数是 100 次，重构结果如图 2.1b 和 e 所示。图 2.1c' 和 f' 是图 2.1b 和 e 的傅里叶变换（只展示了中心下半部分），直观地展示了缺失锥。图 2.1b 中清楚地标注了三种缺失锥假象：白色箭头标注的射线假象，红色箭头标注的伸长假象和黑色箭头标注的暗影假象。在图 2.1e 中，TEM 箔状样品中的伸长假象对重构结果是具有破坏性的，它使得整个样品的基体的形状无法辨认。在傅里叶空间中分析该现象，可以更直观地理解其产生的原因。图 2.1c 和 f 展示了模型 1 和模型 2 的傅里叶变换（只展示了中心上半部分），两个模型在傅里叶空间中的信息强度分布是存在明显的差异的。模型 2 的缺失锥区域内的信息强度占总信息强度的比率高达 76.3%，而模型 1 的缺失锥区域内的信息占比仅有 29.7%。所以，在相同的缺失锥条件下，模型 2 损失的信息更多，所以其实空间中的缺失锥假象更加严重。

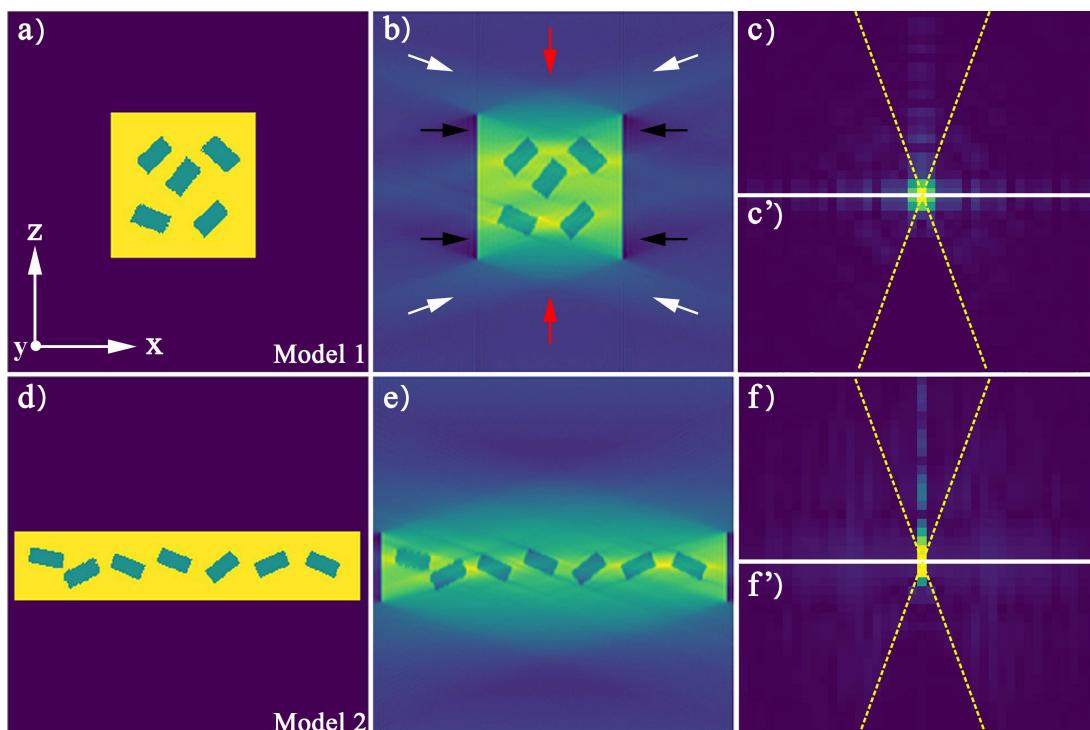


图 2.1 TEM 中严重的缺失锥假象图解

a, d) 模型 1 和模型 2; b, e) 模型 1 和模型 2 的 sinograms 经 SIRT 重构的结果，迭代次数是 100 次，倾转角范围是 -70° 到 $+70^\circ$ ，倾转间隔为 1° ; c, f) 图 a 和 b 的傅里叶变换（仅显示中心上半部分）; c', f') 图 b 和 e 的傅里叶变换（仅显示中心下半部分）

2.3 NNART 算法和算法测试

2.3.1 算法介绍

本章提出的 NNART 算法基于广泛使用的反传播神经网络模型^[159]求解线性方程组： $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ （详情见公式 1.43）。一般，ART 算法的重构过程是使用误差矫正，在迭代过程中使初始值（零或者猜测值）慢慢逼近线性方程组的解。在此基础上，

NNART 借助神经网络来完成误差矫正过程，图 2.2a 是 NNART 的流程图。重构的每一次迭代分成三个部分：(i) 一个五层的前馈神经网络，如图 2.2b 所示，它的输出层 $L^{(4)}$ 是对应于公式 (1.43) 中 x 的一维的预测结果；(ii) 通过坐标变换得到二维的预测结果，并将其投影，获得 sinogram；(iii) 计算损失 (loss)，然后通过自适应梯度下降算法 (adaptive gradient descent, AdaGrad) 优化神经网络中的权重和偏置，使下次迭代中的预测结果更接近正确解。在该算法中，实验投影 sinogram 数据， S^{exp} ，是在重构时唯一需要获知的信息。重构开始时，算法将使用随机变量对神经网络（包括输入层）进行初始化，当迭代达到一定次数 t_{max} 时重构结束（结束时要保证 loss 收敛）。不过，一次重构的结果往往具有非常大的噪音（如图 2.16a 和 g），这是数值算法本身导致的噪音。为了获得平化解，本算法采用了多次重构取平均值的方法来获得最终结果 I_{avg} ，其中每次重构的初始化变量都取不同的随机数值。在本章第 2.3 和 2.4 节的研究中，全都取重构 20 次的平均结果。本算法并没有采用更为常用的正则化方法求平滑解^[25,119,160]，因为探究发现 NNART 在结合了正则化项后，应用时总是受限，这会在第 2.5 节中说明。

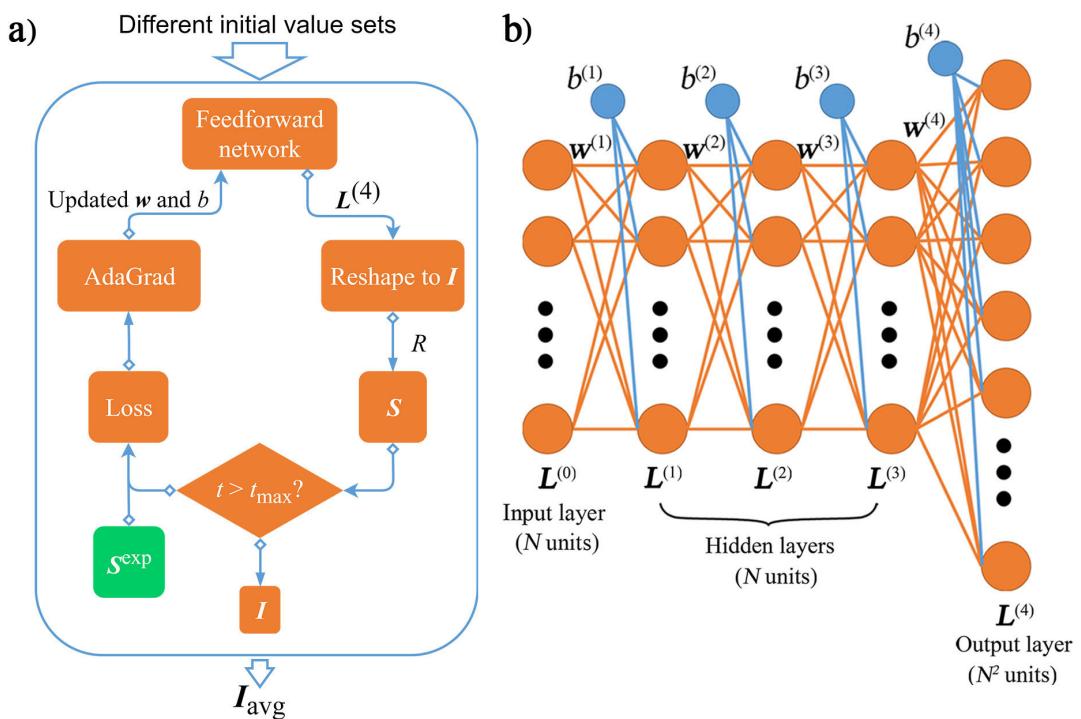


图 2.2 NNART 算法示意图

a) NNART 算法流程图；b) 全连接前馈神经网络的示意图

图 2.2b 展示了 NNART 中使用的五层全连接前馈神经网络示意图，它的维度是 $N - N - N - N - N^2$ ，其中 $N \times N$ 是所需重构的图像的维度。输入层 $L^{(0)}$ 以及所有的权重和偏置将根据截断正态分布的概率进行初始化。相邻两层之间的前向传播公式如下：

$$L^{(n)} = \sigma(L^{(n-1)} \times w^{(n)} + b^{(n)}) \quad (2.1)$$

其中 $w^{(n)}$ 和 $b^{(n)}$ 是连接相邻两层的权重和偏置， σ 是非线性激活函数，本算法中使用的是 Relu 函数：

$$\sigma(x) = \max(x, 0) \quad (2.2)$$

为了实现神经网络的全连接， $w^{(n)}(n = 1, 2, 3)$ 的维度是 $N \times N$ 而 $w^{(4)}$ 的维度是 $N \times N^2$ 。 $b^{(n)}(n = 1 \sim 4)$ 是标量变量。

然后，输出层 $L^{(4)}$ 中的元素的坐标会被重新排列得到预测的重构结果 I ：

$$I_{[k/N], mod(k, N)} = L_k^{(4)}, k \in Z, 0 \leq k < N^2 \quad (2.3)$$

接着，图像 I 通过拉登变换 (\mathcal{R}) 进行投影得到 sinogram， S ：

$$S = \mathcal{R}(I) \quad (2.4)$$

损失函数定义为实验投影 S^{exp} 与预测投影 S 之间的绝对误差的根号的求和：

$$L = \sum \sqrt{|S - S^{exp}|} \quad (2.5)$$

最后，根据梯度下降法，沿着使损失 L 变小的梯度更新权重和偏置，使下次迭代中的预测结果更接近正确解，梯度下降法的公式如下：

$$w_{i,j}^{(n)(t+1)} = w_{i,j}^{(n)(t)} - \eta \left. \frac{\partial L}{\partial w_{i,j}^{(n)}} \right|_{w^{(t)}} \quad (2.6)$$

$$b^{(n)(t+1)} = b^{(n)(t)} - \eta \left. \frac{\partial L}{\partial b^{(n)}} \right|_{b^{(t)}} \quad (2.7)$$

其中 t 是迭代次数， η 是学习率。在本算法中，使用了自适应梯度下降算法，它在迭代过程中能够自动调整学习率。

本章中 NNART 的实现使用了自研的 Python 代码，其中神经网络的运算通过 Tensorflow^[161] 模块实现。

2.3.2 重构过程

本条以模型 1 为例，详细描述 NNART 的重构过程，促进对其重构原理的理解。原始模型如图 2.1a 所示，像素大小是 256×256 ，然后模型在 -70° 至 $+70^\circ$ 的倾转角，倾转间隔为 1° 的条件下被投影。随后，投影数据使用 NNART 进行重构，重构结果如图 2.3 所示。

图 2.3a 展示了重构过程中 loss 的收敛曲线（纵坐标使用对数标尺）。由于重构开始时的神经网络是随机赋值初始化的，所以预测结果和真实的实验数据之间的偏差非常大，loss 值接近 10^4 。随后，loss 在若干次迭代内大幅度下降，这意味着该过程中权重和偏置的变化幅度很大。尽管如此，如图 2.3b 所示，此时的预测结果仍然呈现随机噪音。当迭代次数到达 40 次后，loss 下降的速度将减缓。此时的重构结

果，正方形样品的大致轮廓开始出现，且相较于图 2.3b 噪音减少了很多，但是样品的内部细节还没有展现出来。图 2.3d 展示了迭代次数到达 400 次时的重构结果。在这个阶段，重构结果和模型 1（图 2.1a）接近了很多，但是此时存在着相当严重的射线和伸长假象，而且重构对象的边界非常模糊。不过，暗影假象已经得到了一定程度的抑制，而且图像的背景非常干净，几乎没有噪音。最后，在迭代次数到达 3000 次时，loss 收敛，重构结束。图 2.3e 展示了最终的重构结果，重构对象的边界和内部的截面都非常清晰，而且缺失锥假象几乎被去除了。

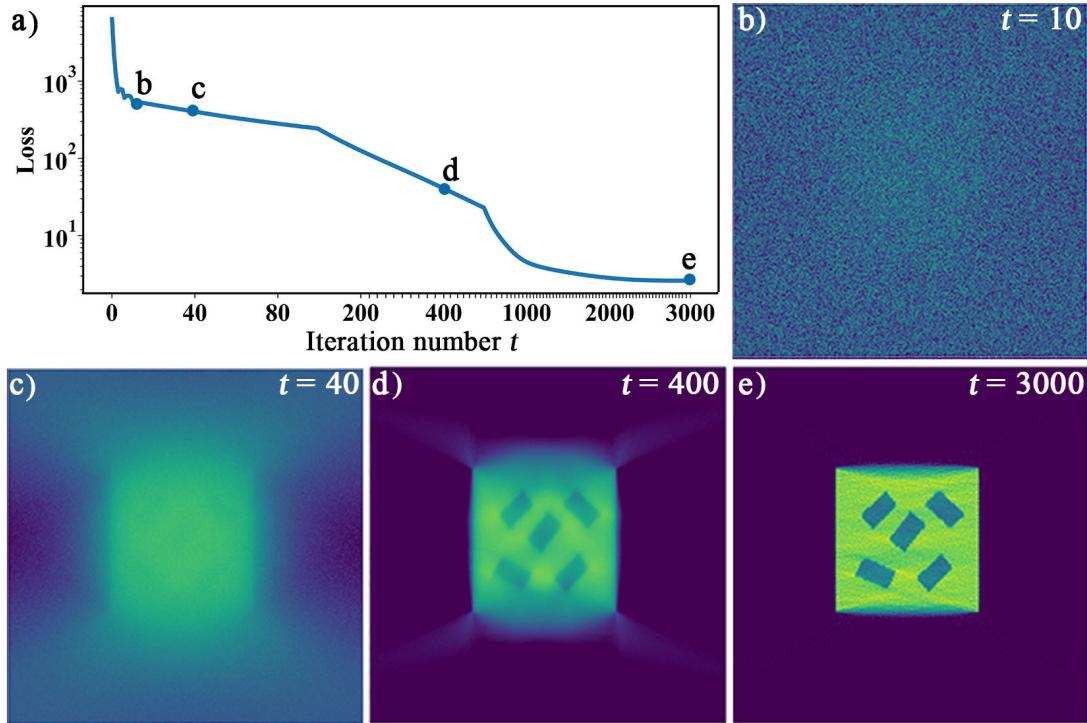


图 2.3 NNART 的重构过程

a) 重构过程中 loss 的收敛曲线，其中纵轴是对数坐标；b-e) 不同迭代次数的重构结果：b) 10, c) 40, d) 400, e) 3000；图 a-e 都是 20 次重构平均的结果

图 2.4a-e 对比了模型 1（图 2.1a）和图 2.3b-e 中的重构结果的傅里叶变换（仅展示中心右半部分）。显然，随着迭代次数的增加，重构的信息逐渐增多，并且缺失锥中的信息也在一定程度上被重构出来。图 2.4f 定量地对比了图 2.4a-e 沿 z 方向的重构信息的强度。在迭代次数到达 400 时，如图 2.4d 所示，缺失锥以外的区域已经在一定程度上恢复出一些信息，但是沿 z 方向重构的信息仍极为有限的。最终 3000 次迭代恢复出的信息和模型 1 沿 z 方向的信息在低频部分相当接近，并且在高频部分仍具有和模型 1 相同的趋势，这说明重构的信息是正确的。但是，重构的信息沿着 z 方向最终会衰减至无，所以 NNART 无法重构出更高频率的信息，所以在 z 方向上的重构分辨率依然将低于 x 方向的重构分辨率。

总体而言，NNART 在抑制缺失锥假象上的效果是非常显著的，它能够正确地恢复出缺失锥中的信息。这种优异的性能应归功于复杂的神经网络。因为在 NNART

的每一次迭代中，实验数据的信息将通过神经网络的非线性变换，被映射到高维空间中（ $\sim N^3$ 维度的神经网络），然后再经梯度下降算法和前馈传播，对重构结果进行修正。这种先升维再降维的方式，相比于仅在低维空间进行误差修正的 ART 算法，具有更好的求解效果，所以即使没有使用任何先验知识，也能抑制缺失锥假象。

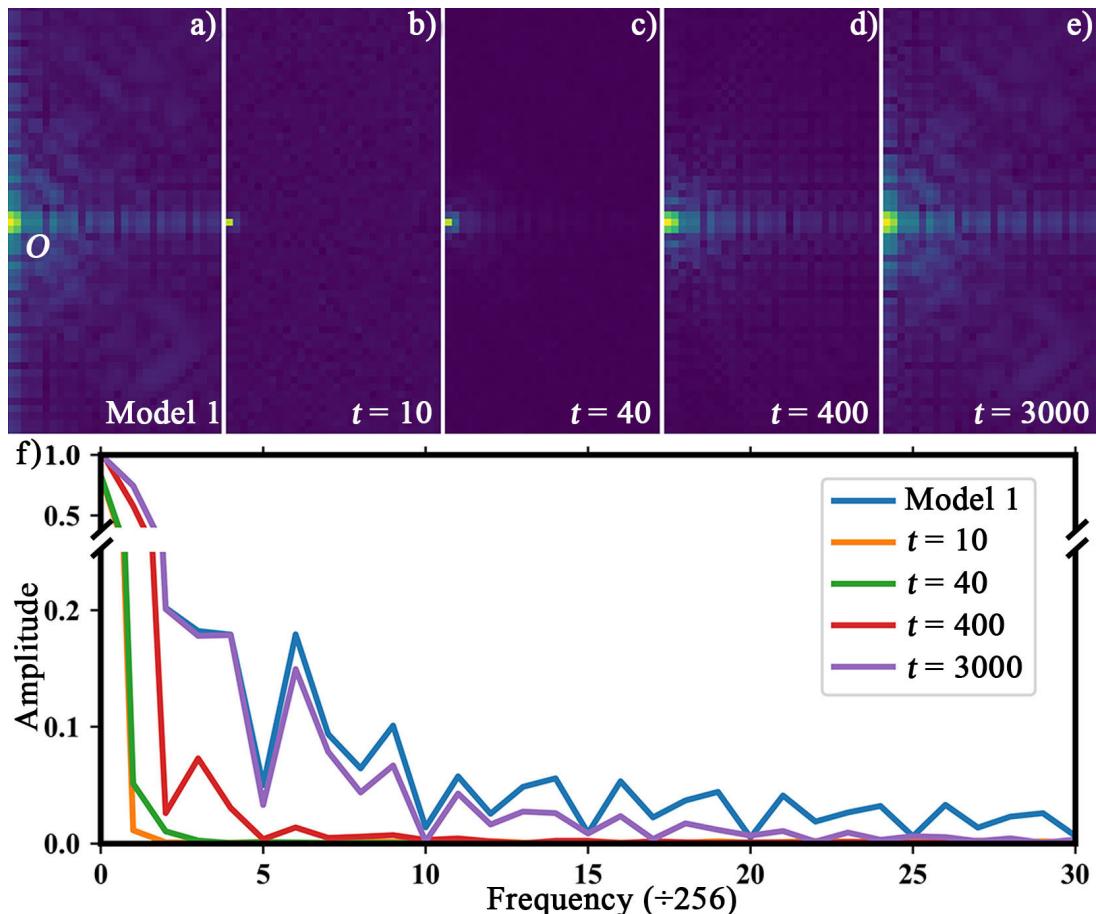


图 2.4 不同迭代次数的重构结果的傅里叶变换及分析

a) 模型 1 的傅里叶变换；b-e) 迭代次数分别维 10, 40, 400, 3000 的重构结果的傅里叶变换；傅里叶变换仅展示了中心右半部分（60 像素 \times 30 像素），且显示于同一灰度衬度下；f) 图 a-e 沿 z 轴的振幅对比曲线

2.3.3 模拟测试

图 2.5 展示了不同倾转角范围下，用两种算法重构模型 2 的结果。图 2.5a 和 e 说明了当倾转角范围是 -70° 至 70° 时，NNART 和 TVM 均能有效抑制缺失锥假象。当倾转角范围减小时，图 2.5b-d 和 f-h 中的重构结果中沿 z 方向的伸长假象都会变严重，而且内部的矩形会丢失一些局部细节，不过整个模型都能保持完整。而且，内部的小矩形产生的射线假象变得越来越严重，在 TVM 的重构结果中，这些假象会使结果的补丁状样貌更加明显。相对而言，TVM 抑制伸长假象的效果不及 NNART，而且图 2.5f-h 中在拉伸假象的边界上还存在明显的暗衬度。相反，NNART 的重构结果的总体形状与模型 2 更加接近，而且整体观感比 TVM 的结果更清晰。不过，在

NNART 的重构结果中，当倾转角范围变小后，某些内部小矩形的角上出现了一些小孔，如图 2.5b-d 中白色箭头所标注。这些孔洞的出现，是神经网络的过拟合造成的。当实验数据减少时，过拟合更容易发生，此时神经网络可能会把一些细节当作特征放大。

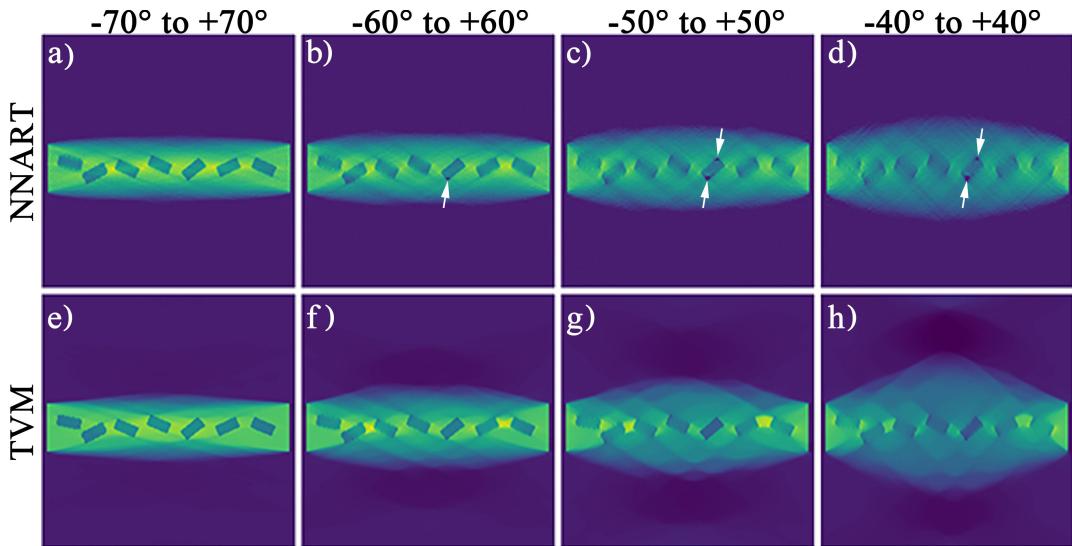


图 2.5 不同倾转角范围内 NNART 和 TVM 重构结果对比

其中倾转角范围分别是：a, e) -70° 至 $+70^\circ$; b, f) -60° 至 $+60^\circ$; c, g) -50° 至 $+50^\circ$; d, h) -40° 至 $+40^\circ$;

倾转间隔均为 1° , NNART 和 TVM 的迭代次数分别是 6000 次和 5000 次, 以保证算法收敛;

所有图像均显示于同一灰度衬度进行对比

噪音是一个无法在实验中避免的降低重构质量的因素。特别地，噪音是否会影响算法对缺失锥假象的抑制，是一个需要在此重点考虑的问题。图 2.6a 和 d 展示了在模型 2 的 sinogram 中加入信噪比（signal noise ratio, SNR）分别为 30 和 20 的泊松噪音后的局部图像。图 2.6b, e, c, f 展示了使用 NNART 和 TVM 重构倾转角范围为 -60° 至 $+60^\circ$ 的带有噪音的 sinogram 的结果。很显然，相比于无噪音时的重构结果（图 2.5b 和 f），不同程度的噪音出现在了相应的重构结果中。不过，对于 NNART 的重构结果而言，图 2.6b 和 e 与图 2.5b 相比，除了噪音没有明显的不同，这意味着噪音并不影响 NNART 对缺失锥假象的抑制作用。反观 TVM 的重构结果，当信噪比是 20 时，整个重构图像中都有严重的噪音，连原有的补丁状特征都消失了，而且块体模型也变得难以辨认。

以上结果证明 NNART 据有非常好的抗噪音能力，其原因可分为两点：首先，如第 2.2.2 条中所述，复杂的神经网络使得重构更有效。其次，NNART 中使用多次重构平均的方法来求解平滑解，而非使用正则化等方法。使用多次重构平均的方法其实是通过统计的方式来去除数值算法带来的噪音。而因为实验数据是唯一的，所以多次重构平均方法和实验数据中本身存在的噪音是无关的，即实验数据中的噪音不容易影响到重构的过程。反观一些正则化方法无法避免正则化项对实验噪音的作用，所以实验噪音也会相应地影响重构结果。

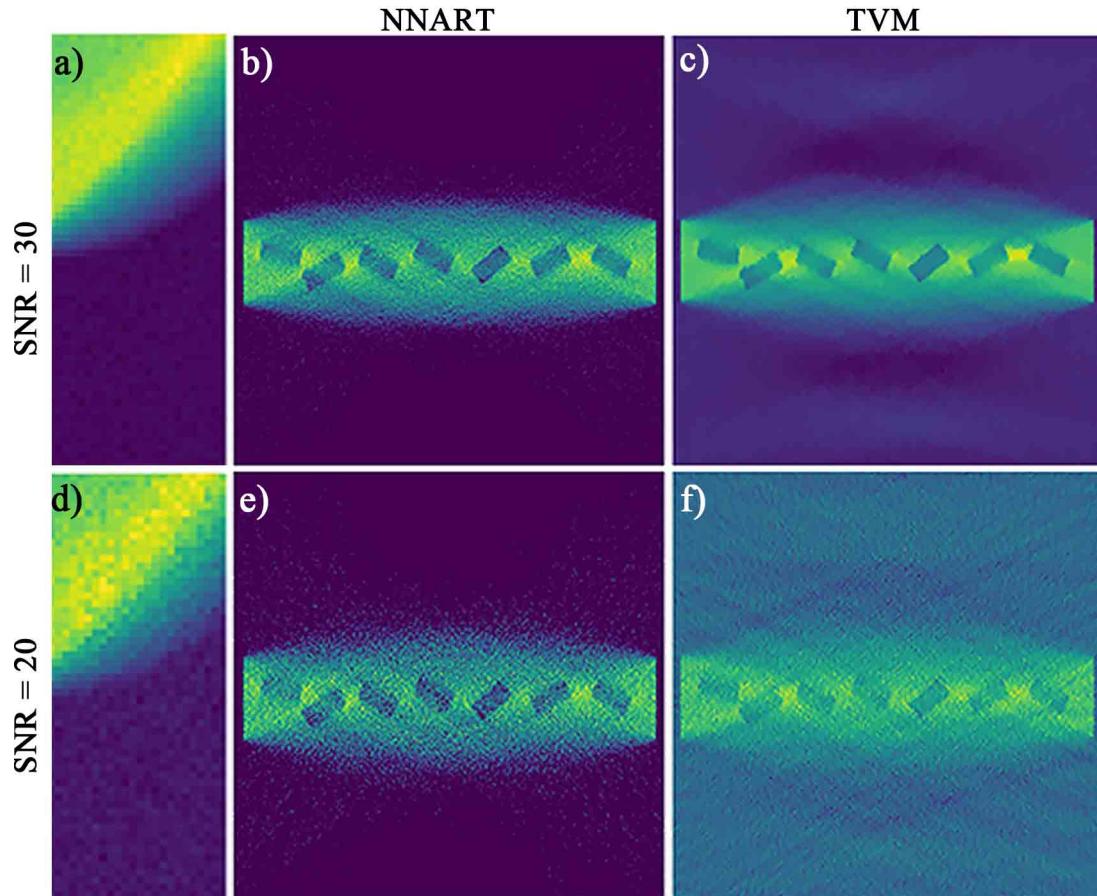


图 2.6 噪音对重构的影响

a, d) 加入信噪比为 30 和 20 的泊松噪音后的 sinogram 的局部示意图; b, c) NNART 和 TVM 重构的加入信噪比为 30 的泊松噪音后的模型 2 的 sinogram 的结果; e, f) NNART 和 TVM 重构的加入信噪比为 20 的泊松噪音后的模型 2 的 sinogram 的结果; sinogram 的倾转角范围是 -60° 至 $+60^\circ$

纳米颗粒是热门的研究对象。当许多纳米颗粒分散在某一区域中时, 面对这些颗粒的投影强度的相互影响, NNART 是否还能正常地重构它们, 并抑制缺失锥假象, 也是一个值得探讨的问题。图 2.7c 是一簇纳米颗粒模型, 颗粒形状是纵横比各异的圆角矩形, 颗粒在图中呈不同强度, 代表它们具有不同的元素成分。图 2.7a 和 b 分别是用 NNART 和 FBP 重构倾转角为 -70° 到 $+70^\circ$ 的 sinogram 的结果。在 FBP 的重构结果中, 缺失锥假象非常严重, 每个颗粒的两侧都有暗影假象, 且射线假象和拉伸假象也很明显。而在图 2.7a 中, 缺失锥假象得到了很好的控制, 颗粒轮廓分明。对比图 2.7d-f, 可知 NNART 重构了大部分缺失锥中原本丢失的信息, 且图 2.7d 和 2.7f 非常相似。为了进一步分析恢复的信息的准确性, 图 2.7g 和 h 定量对比了图 2.7d 和 f 沿 z 轴和 x 轴的强度。图 2.7h 中两条曲线吻合得很 H, H, 这是因为沿 x 方向不存在缺失锥, NNART 能够非常准确地重构该方向上的信息。而在图 2.7g 中, 沿 z 方向, NNART 重构的信息的强度与原始的强度也基本吻合, 仅在频率较高时开始衰减。所以, NNART 能够很好地重构纳米颗粒。

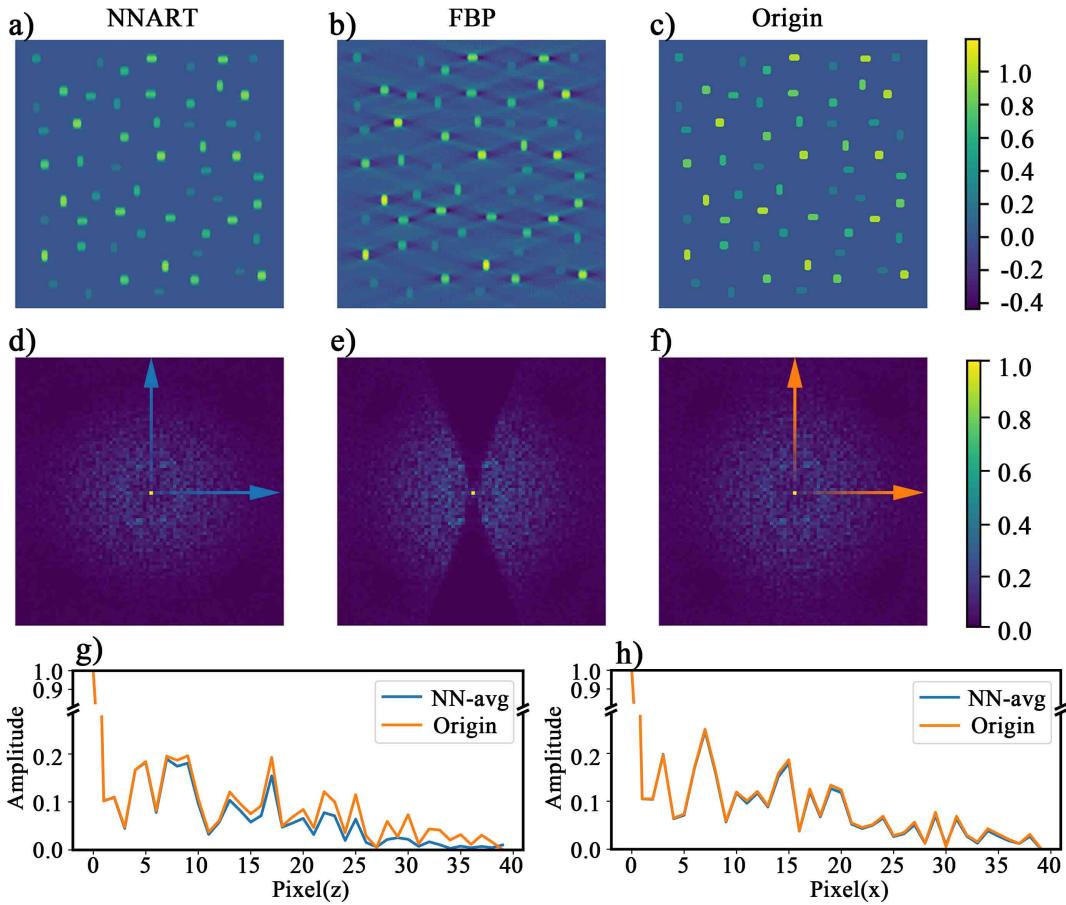


图 2.7 NNART 与 FBP 重构纳米颗粒模型的对比图

a, b) NNART 和 FBP 重构纳米颗粒模型的结果; c) 纳米颗粒模型; d-f) a, b, c 的傅里叶变换; g, h) d 与 f 图中沿 z 轴和 x 轴的强度对比图; 重构的 sinogram 的倾转角范围是 -70° 到 $+70^\circ$

本节还利用纳米颗粒模型，探究了极端情况下的重构情况。在 limited data 情形下，sinogram 的倾转角为 -70° 到 $+70^\circ$ ，但间隔为 3° ，投影数据缩减至原来的 $1/3$ 。此时，FBP 的重构结果（图 2.8b）中具有非常严重的条纹假象，在其傅里叶变换（图 2.8f）中也可明显地看出数据量的稀少（边缘出现条纹）。NNART 的重构结果的质量则高很多，没有出现条纹假象。而在 limited angle 情形下，sinogram 的倾转角为 -40° 到 $+40^\circ$ ，间隔为 1° 。此时 FBP 的重构结果中颗粒在 z 方向上拉伸得特别明显，而 NNART 能够在一定程度上抑制这些假象，恢复出 z 方向上的信息。从图 2.8i 的定量对比中可以看出，在两种情形下，缺失锥中的信息仍然被恢复出了一部分，尽管不如图 2.7g 中恢复的程度高。而在图 2.8j 中，可见在 limited data 情形下，即使在 x 方向上，NNART 也无法完美恢复出频率信息，该结果符合预期。

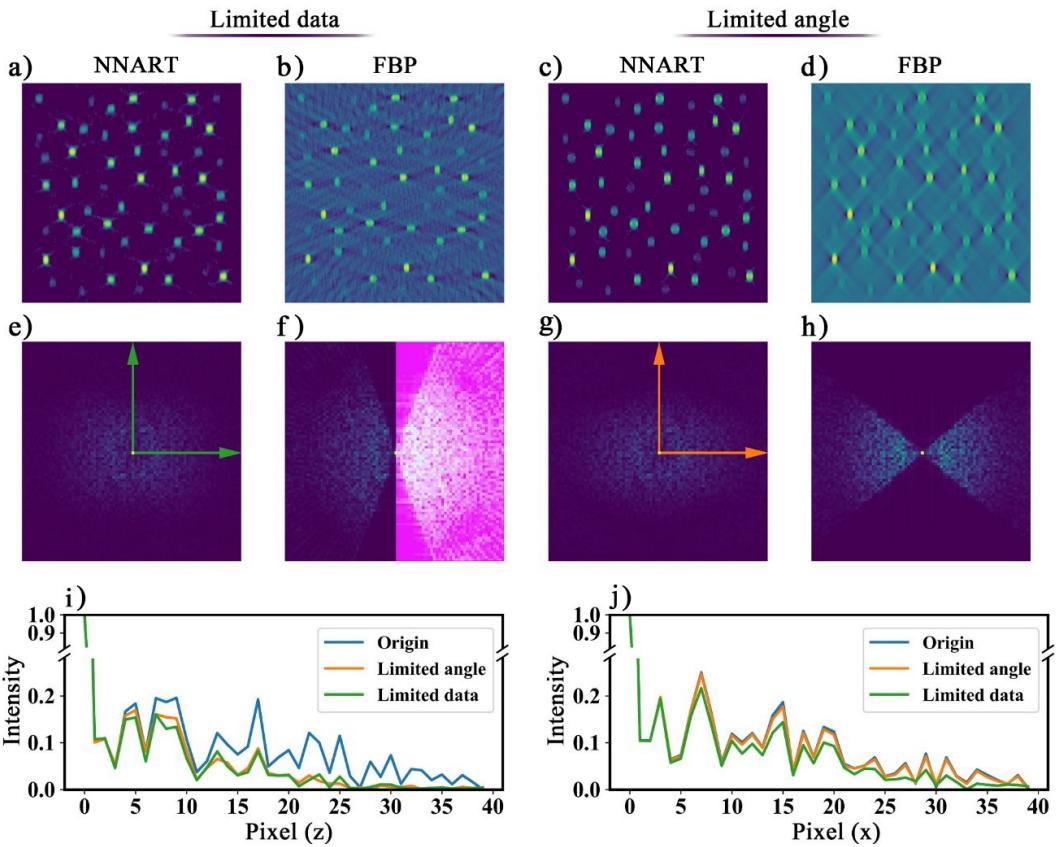


图 2.8 Limited data 和 limited angle 情形下纳米颗粒模型的重构结果对比

a, b) Limited data 情形下 NNART 和 FBP 重构纳米颗粒模型的重构结果; c, d) Limited angle 情形下 NNART 和 FBP 重构纳米颗粒模型的重构结果; e-h) a, b, c, d 的傅里叶变换, f 右半边改变了图像衬度以更好地进行展示; i, j) e 和 g 与原始数据图 2.7f 中沿 z 轴和 x 轴的强度对比图; Limited data 情形下 sinogram 的倾转角为 -70° 到 70° , 间隔为 3° ; Limited angle 情形下的 sinogram 的倾转角为 -40° 到 40° , 间隔为 1°

以上测试的模型中, 强度都是分段不变的, 下面以三个矩形模型为例, 来探究当样品的成分分布具有梯度变化时 NNART 的重构效果。图 2.9d-f 是三个纵横比为 5 的矩形模型 rec1, rec2 和 rec3, 其中 rec1 中的强度恒定, 而 rec2 和 rec3 中的强度分别沿 x 和 z 轴呈梯度变化。在这种情况下, 如图 2.9a-c 所示, 在倾转角为 -70° 到 $+70^\circ$ 时, NNART 依然能够较好地重构矩形的整体形状, 缺失锥假象被大幅抑制。不过, 通过对比可见, 图 2.9b 中矩形沿 x 方向的强度变化在一定程度上被重构了出来, 但是在图 2.9c 中则完全分辨不出强度是沿 z 轴变化的。图 2.9g 和 h 是重构结果和原始模型的频率信息沿 x 和 z 轴的强度对比曲线。图 2.9g 证明 NNART 在重构 x 方向的信息时是较为精确的。而在 2.9h 中, 由于模型较大的纵横比, 缺失锥范围内的信息在高频时较难被恢复, 且当样品中的成分变化时, 恢复的效果变差。正确重构物体的强度信息(成分)比重构物体的形状困难很多。特别地, 当成分沿 z 方向梯度变化时, 这些频率信息将在缺失锥中丢失, 更加难以复原。

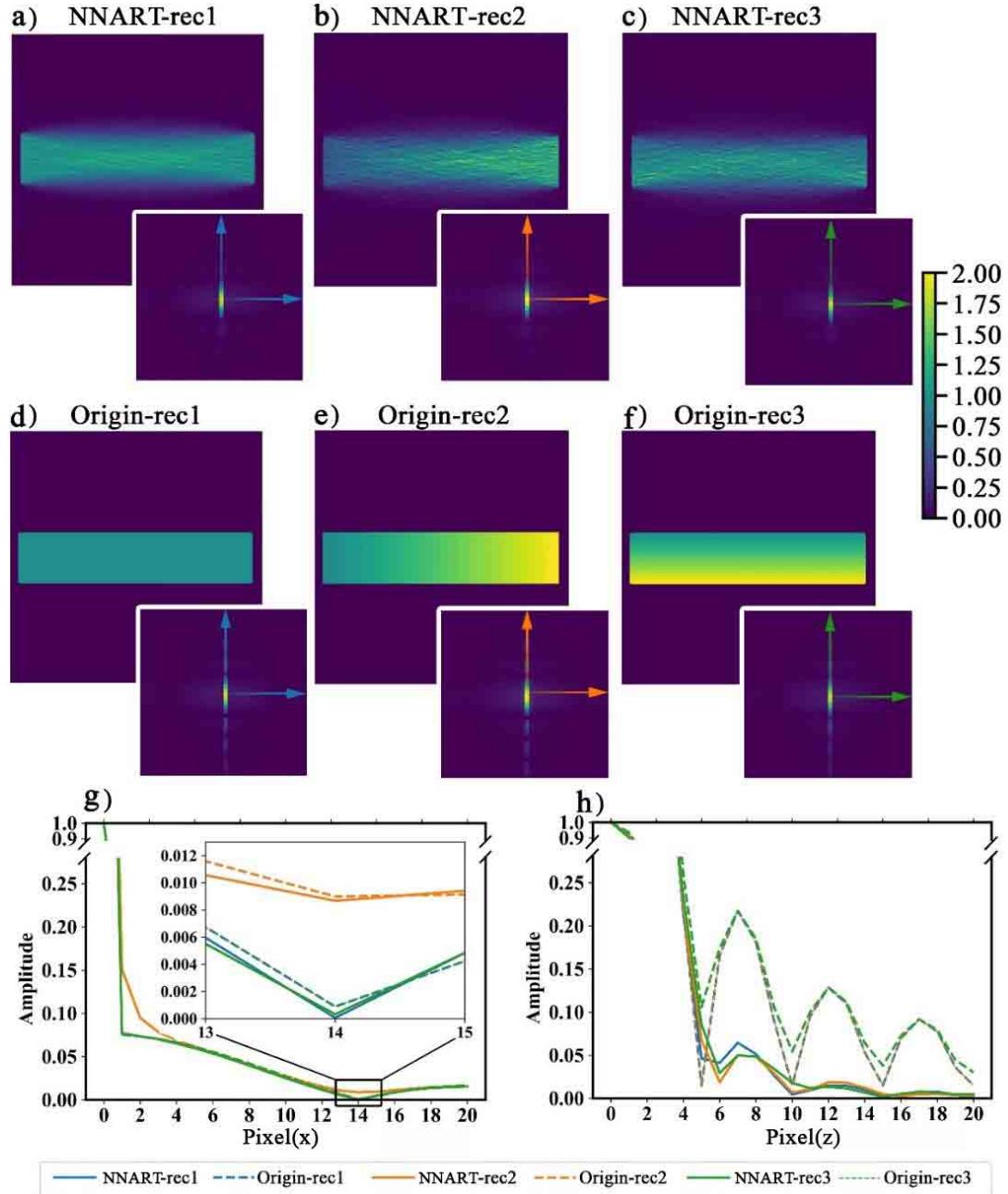


图 2.9 三个矩形模型与 NNART 的重构结果

a-c) 纵横比为 5 的矩形模型 rec1, rec2 和 rec3 的 NNART 重构结果; d) 模型 rec1; e) 模型 rec2, 强度沿 x 方向梯度分布; f) 模型 rec3, 强度沿 z 方向梯度分布; g, h) 傅里叶空间中沿 x 和 z 轴的强度对比图; 所有重构的倾转角范围是 -70° 到 $+70^\circ$

另一个值得讨论的问题是，对于具有周期性的物体，其傅里叶空间的信息集中在固定的频率上。准确地恢复这些周期性的信息是检验 NNART 是否能抑制缺失锥假象和恢复缺失信息的一个很好的标准。图 2.10c 展示了一张模拟的 STEM 原子像，其中的原子在图像中周期性排列。它的傅里叶变换如图 2.10f 所示，其信息强度也是按周期性分布的。对该模型进行 -70° 至 $+70^\circ$ 的倾转投影得到带有缺失锥的 sinogram。图 2.10b 展示了使用 FBP 的重构结果，其中伸长假象和暗影假象非常明显。其傅里叶变换（图 2.10e）中 z 轴上的信息完全缺失。而在 NNART 的重构结果

(如图 2.10a 所示) 中, 原子的形状更接近圆形, 暗影假象减弱很多。在它的傅里叶变换 (图 2.10d) 中, 如红色箭头所示, 缺失的信息被恢复。图 2.10g 和 h 定量对比了图 2.10d 和 f 沿 x 和 z 轴的强度, 显然 NNART 完全恢复了沿 x 轴的信息, 而 z 轴上的信息也在很大程度上被恢复出来, 这说明 NNART 的确能够正确地恢复出缺失的信息。

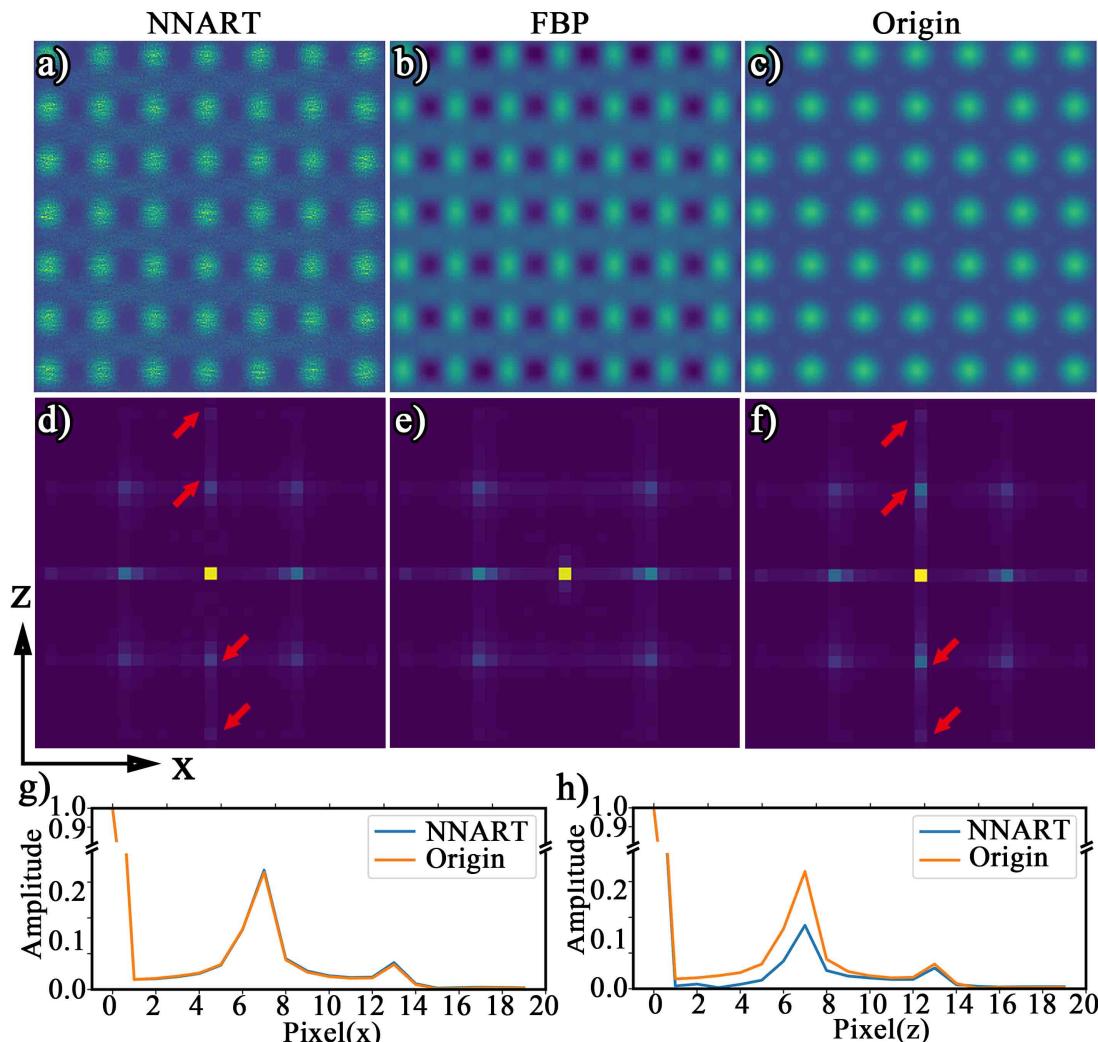


图 2.10 NNART 对 STEM 模拟原子像的重构测试

a, b) NNART 和 FBP 重构 STEM 模拟原子像的带有缺失锥的 sinogram 的重构结果; c) STEM 模拟原子像; d, e, f) 图 a, b, c 的傅里叶变换 (仅展示中间局部区域); g, h) 图 d 和 f 沿 x 轴和 z 轴的振幅对比曲线; sinogram 的倾转角范围是 -70° 至 $+70^\circ$, 倾转间隔是 1°

2.4 实验及结果

本节使用 NNART 重构了 SiC 样品, 以验证 NNART 在实验数据中的适用性。SiC 样品是非晶转化法制备的纳米晶连续 SiC 纤维, 制备工艺是将含铝的聚碳硅烷在 300°C 的氮气保护下熔融纺丝、 160°C 空气中预氧化, 随后在 1800°C 氮气保护下热裂解。如图 2.11a 所示, 样品是经离子束切割的 SiC 纤维的截面样品^[162], 呈

圆盘状且纵横比很大。样品在 FET Tecnai F20 透射电镜中，沿 y 轴为倾转轴，以 -70° 至 $+70^\circ$ ， 1° 为间隔拍摄 HAADF-STEM 倾转系列像。本研究只重构了图 2.11a 中感兴趣区区域的部分。图 2.11b 展示了感兴趣区区域的倾转前（倾转角为 0° ）的 HAADF-STEM 实验图像。其中石墨或游离炭由于 C 元素的原子序数很小，所以在 HAADF-STEM 像中呈暗衬度，如白色箭头所示。可见，这些石墨或游离碳没有固定的形状，它们不规则地分布在 SiC 基体中，形成了复杂的内部形貌。当样品倾转至 70° 时，可从图 2.11c 和 b 的对比看出，其 HAADF-STEM 的图像强度明显增强，这是因为在大倾转角下，样品沿 z 轴的有效厚度增大导致的。图 2.11c 中最右侧的亮衬度物质是离子束切割过程中，样品表面沉积的重元素 Pt。另可知图 2.11b 所展示的感兴趣区，在图 2.11c 中仅为两条红色虚线内的区域。最后，在进行三维重构之前，所有的 141 张倾转系列 HAADF-STEM 图像都使用了互相关法进行了漂移矫正。

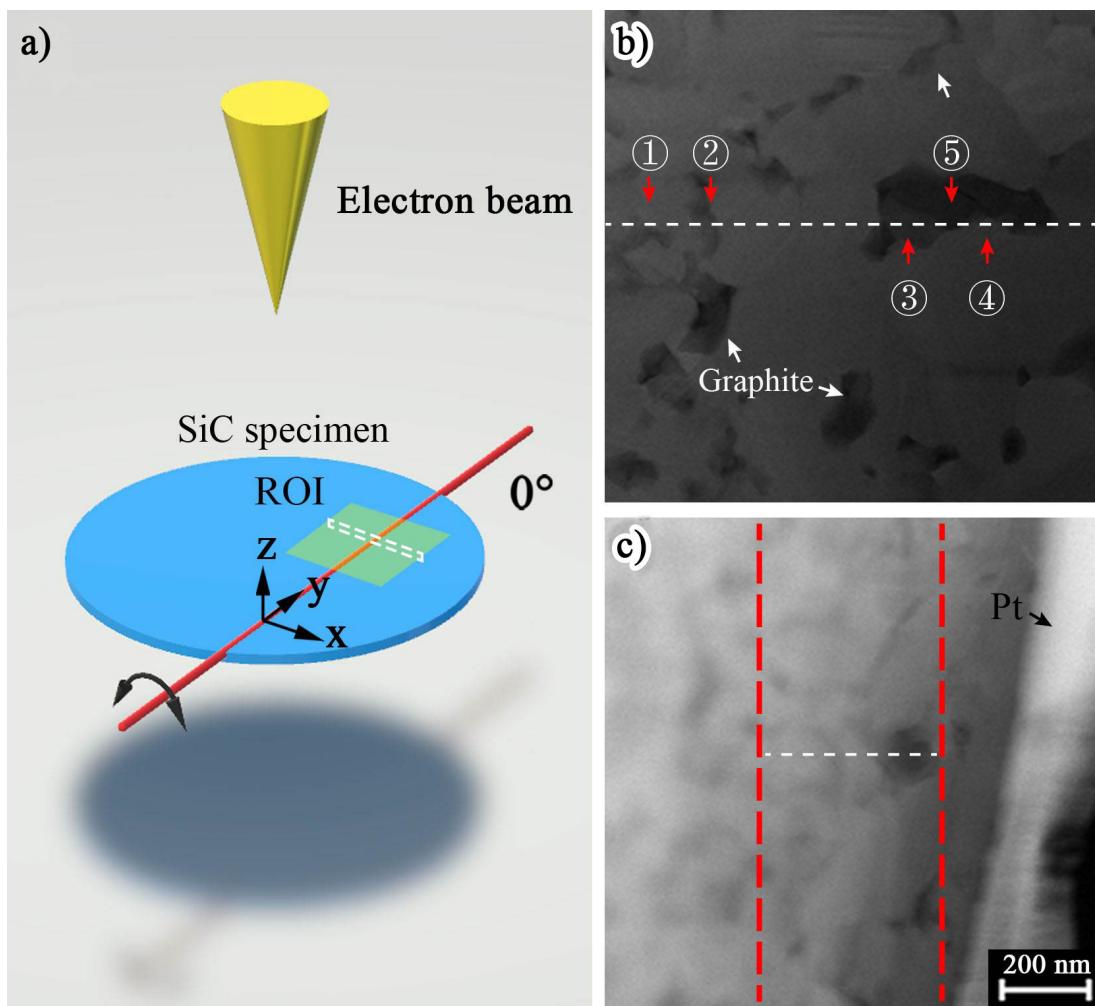


图 2.11 SiC 样品图示

a) SiC 样品在 HAADF-STEM 倾转系列像实验中的布局示意图，电子入射方向沿 z 轴向下；b, c) SiC 分别倾转 0° （倾转前）和倾转 70° 时的 HAADF-STEM 实验像；图 b 的视野是感兴趣区，而其仅为图 c 中两条红色虚线之间的区域；图 a 中的白色虚线框和图 b 与 c 中的白色虚线表示了样品中某一 片层，图 b 中标注的 5 个特征点有助于对重构结果的分析

图 2.12a 和 c 展示了 NNART 和 TVM 重构的图 2.11b 中白色虚线处的一层 SiC 样品。图 2.12b 和 d 展示了图 2.12a 和 c 的傅里叶变换，显然 NNART 在傅里叶空间中恢复出了更多的缺失锥区域的信息，而 TVM 仅在非常低频的位置恢复出了些许信息，整个信息缺失的锥形样貌在图 2.12d 中仍然非常明显。在这个实验案例中，TVM 对缺失信息的恢复比第 2.3 节中的模拟案例差很多，其原因是 TVM 将样品周围的噪音错误地加强了，这在图 2.12c 中表现得很明显。因此，TVM 重构的结果中的样品并不像离子束切割样品预期的那样边界笔直，很多被错误加强和平滑的噪音在其周围形成了不规则的形貌。而图 2.12a 中展现出的整体的样品形貌更加合理，尽管 NNART 无法去除来自实验数据的噪音。在两个算法的重构结果中，图 2.11b 中的特征 1、2、3、4 均得到了较为正确的还原，唯一不同的是图 2.11a 和 c 中恢复

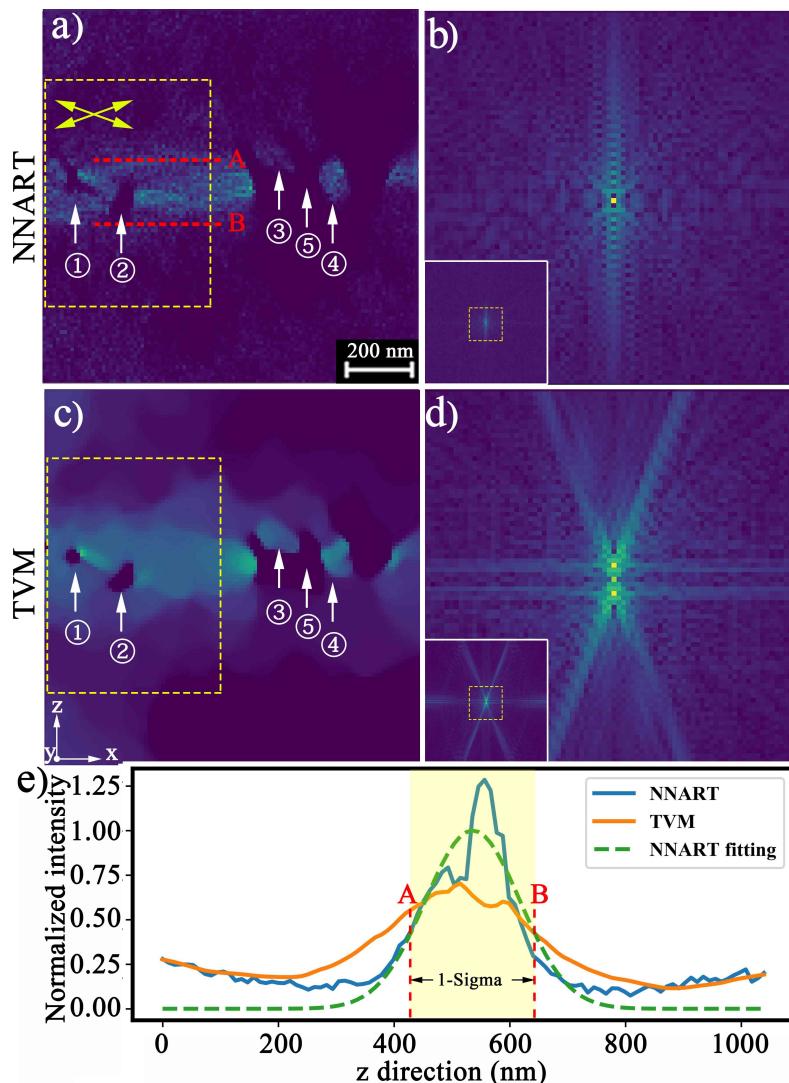


图 2.12 NNART 和 TVM 重构的二维结果的对比

a, c) NNART 和 TVM 重构的图 2.8b 中白色虚线处的 SiC 样品，对应的 5 个特征同样用虚线标注；b, d) 图 a 和 c 的傅里叶变换（插入的小图）的中间放大图像；e) 图 a 和 c 中黄色虚线框中沿 z 方向的归一化强度分布对比图，绿色虚线是蓝色实现的正态分布拟合曲线，其中红色虚线 A 和 B 与图 a 中的虚线位置对应，其中包括的是正态分布曲线的 1-Sigma 区域

的特征 1 的形状并不相同，NNART 的重构结果是 λ 形，这个结果经图 2.16i 和 j 可以验证，是正确的。而 TVM 的重构结果是一个小圆形，这是图像平滑处理的结果。所以 NNART 重构出了样品的更多细节。图 2.12e 是图 2.12a 和 c 中黄色虚线框中的图像强度沿 z 方向的平均变化曲线。绿色的虚线是 NNART 测得的曲线的高斯分布拟合，其 1-Sigma 区域对应于图 2.12a 的 A、B 虚线，可见这是对样品厚度的合理测量。而 TVM 的曲线则宽很多，显然无法正确测量样品的厚度。

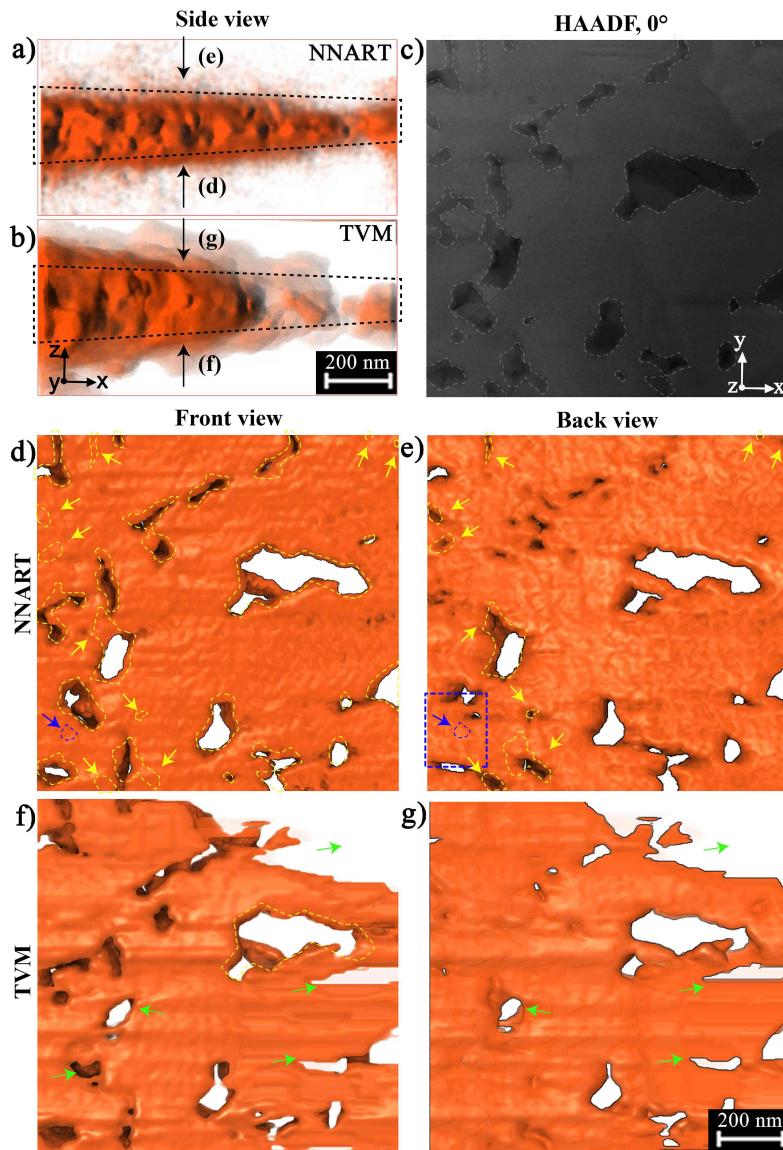


图 2.13 SiC 样品三维重构渲染图

a, b) NNART 和 TVM 重构的 SiC 样品的俯视视角三维渲染图；c) 倾转角为 0° 时的 HAADF-STEM 实验图；d, e) 图 a 中虚线框内的重构结果的前视图和后视图；其中，图 d 中的虚线轮廓与图 c 中的一一对应，黄色箭头指出的形貌仅显示在图 e 中；蓝色虚线框处被剖开后可观察到蓝色箭头所指的相；f, g) 图 b 中虚线框内的重构结果的前视图和后视图；绿色箭头所指的形貌明显偏离图 c

图 2.13a 和 b 展示了 NNART 和 TVM 重构的 SiC 样品的三维渲染结果的俯视图（与图 2.12a 和 b 相同视角）。图 2.13a 清晰地展示出了一个具有厚度梯度的片状（离子束切割）样品的形貌，纵横比约等于 5。而图 2.13b 中 TVM 重构的结果并不理想，

样品呈现出许多不规则的形貌，不符合离子束切割样品的形貌。为了进一步观察重构的样品的形貌，图 2.13d 和 e 展示了图 2.13a 中虚线框内部分的前视图和后视图。图 2.13c 和 d 中的虚线轮廓是一一对应的，通过对比可见石墨和游离碳相由于衬度较弱，显示为孔洞状，且图 2.13d 中能够观察到绝大部分的石墨和游离碳，形貌与实验图像吻合。少部分黄色箭头所指的相，在前视图中无法观察到，因为它们实际存在于背面，可在图 2.13e 中观察到。蓝色箭头与轮廓所指的相，存在于基体的内部，在图 2.13d 和 e 中均无法观察到。图 2.14 展示了将图 2.13e 中蓝色虚线框内的部分剖开后，不同深度处的样品形貌，可见该相存在于 $z \approx 65 \sim 135$ nm 的深度内。图 2.13f 和 g 展示的是图 2.13b 中虚线框内部分的前视图与后视图。可见，TVM 重构的形貌与实验图像相去甚远，仅黄色虚线轮廓中的大的石墨相得到了较好的重构，绿色箭头处还出现了严重的错误。综上可知，NNART 在重构该 SiC 样品时，具有非常大的优势，它的重构结果较为准确。

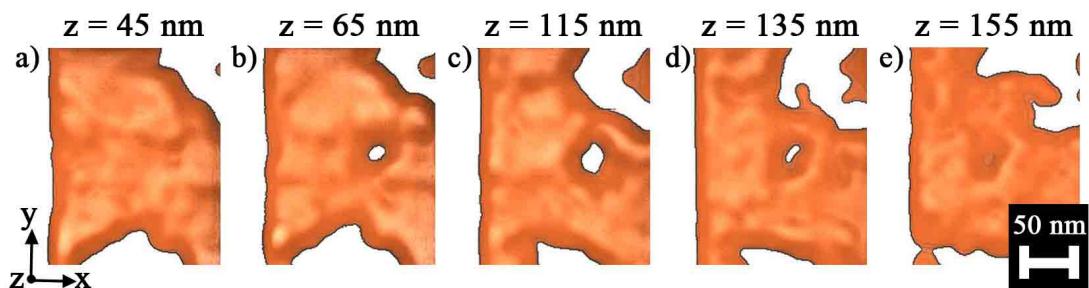


图 2.14 SiC 样品三维重构局部的切片渲染图

a-e) 图 2.13e 中蓝色虚线框中部分在不同深度下的切片的渲染图，深度 z 分别为 45、65、115、135 和 155 nm

为了进一步在三维的维度上说明 NNART 重构的样品形貌的准确性，图 2.15 对比了不同倾转角下的石墨相的的三维重构渲染图与实验图。可见在任意角度下，石墨相的三维渲染图展示的形貌与实验图像都非常相近，这说明这个石墨相的三维形貌被准确地重构了出来。由此可知 NNART 重构的样品形貌是相当准确的。

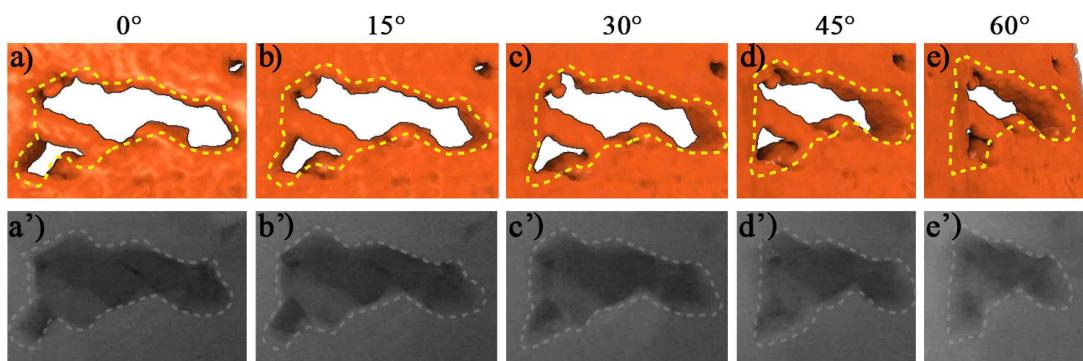


图 2.15 石墨相在不同倾转角下的三维渲染图与实验图像的对比

a-e) NNART 重构的石墨相分别在 0° , 15° , 30° , 45° , 60° 倾转角下的三维渲染图; a'-e') 0° , 15° , 30° , 45° , 60° 倾转角下的石墨相的实验图

2.5 NNART 与正则化

本节将探究 NNART 的正则化，具体实施方法为在公式 (2.6) 的损失 L 中加上一个正则化项：

$$L = \sum \sqrt{|\mathbf{S} - \mathbf{S}^{exp}|} + \alpha V \quad (2.8)$$

其中 α 是正则化系数， V 是正则化项。由于正则化的算法可以得到平滑解，所以在此不再需要使用“多次平均”，正则化后的 NNART 每次只需重构一次即可得到重构结果。研究中使用的正则化方法有 L2 范数、最大熵（香农熵）以及 TVM，其中 L2 和香农熵的正则化项分别为：

$$V_{L2} = \sum \mathbf{I}^2 \quad (2.9)$$

$$V_{\text{Shannon}} = - \sum \mathbf{I} \log_2 \mathbf{I} \quad (2.10)$$

图 2.16 以模型 1 以及图 2.12 中使用的 SiC 样品中的某一层为例，对比了 NNART 在仅重构一次、取 20 次重构平均以及不同正则化项下的重构结果。图 2.16a 和 g 是 NNART 一次重构的结果，如第 2.3.1 条所述，该结果中存在非常严重的噪音。而如图 2.16c-e 所示，在 NNART 经过正则化后，仅需一次重构就能得到平滑解。与图 2.16b 和 f 对比可知，对于模型 1 这种形貌较为简单，投影数据理想的情形而言，NNART 在 L2 和 TVM 正则化下，都具有一定的抑制缺失锥假象的作用，不过 L2 的效果稍差。而 NNART 在最大熵正则化后，虽然能够获得平滑解，但是缺失锥假象的抑制作用完全丧失，其重构结果基本与传统算法 WBP、SIRT 等的结果无异。当使用正则化后的 NNART 重构 SiC 的实验数据时，重构结果则没有如此理想。图 2.16i 展示了 L2 正则化下的 NNART 重构结果，无论如何调节算法的学习率和正则化因子，重构结果中总是会出现严重的椒噪音，所以这种方法基本无法用来处理实验数据。而最大熵正则化下的重构结果（如图 2.16j 所示）则与模型 1 的重构情形一致，缺失锥假象没有得到任何抑制。图 2.16k 则是 NNART 在 TVM 正则化下的重构结果，该结果基本丧失了样品的细节。无论如何调节重构的参数，TVM 正则化后的 NNART 均无法很好地重构该实验数据，甚至在学习率偏大时会出现与图 2.16i 一样的椒噪音。

在 NNART 算法中，存在的较大的问题就是如何获得平滑解。正则化和“多次平均”是两种不同的解决问题的思路。正则化方法的优点是速度快，因为使用正则化后仅需一次重构就能得到平滑解。正则化在许多问题中均具有广泛的应用，同样地，在 NNART 算法中，当问题较简单时，正则化方法可以又快又好地得到平滑的、抑制了假象的重构结果。但是在 SiC 实验数据中，它无法很好地进行重构。所以，多次重构平均是更保险的一种选择。

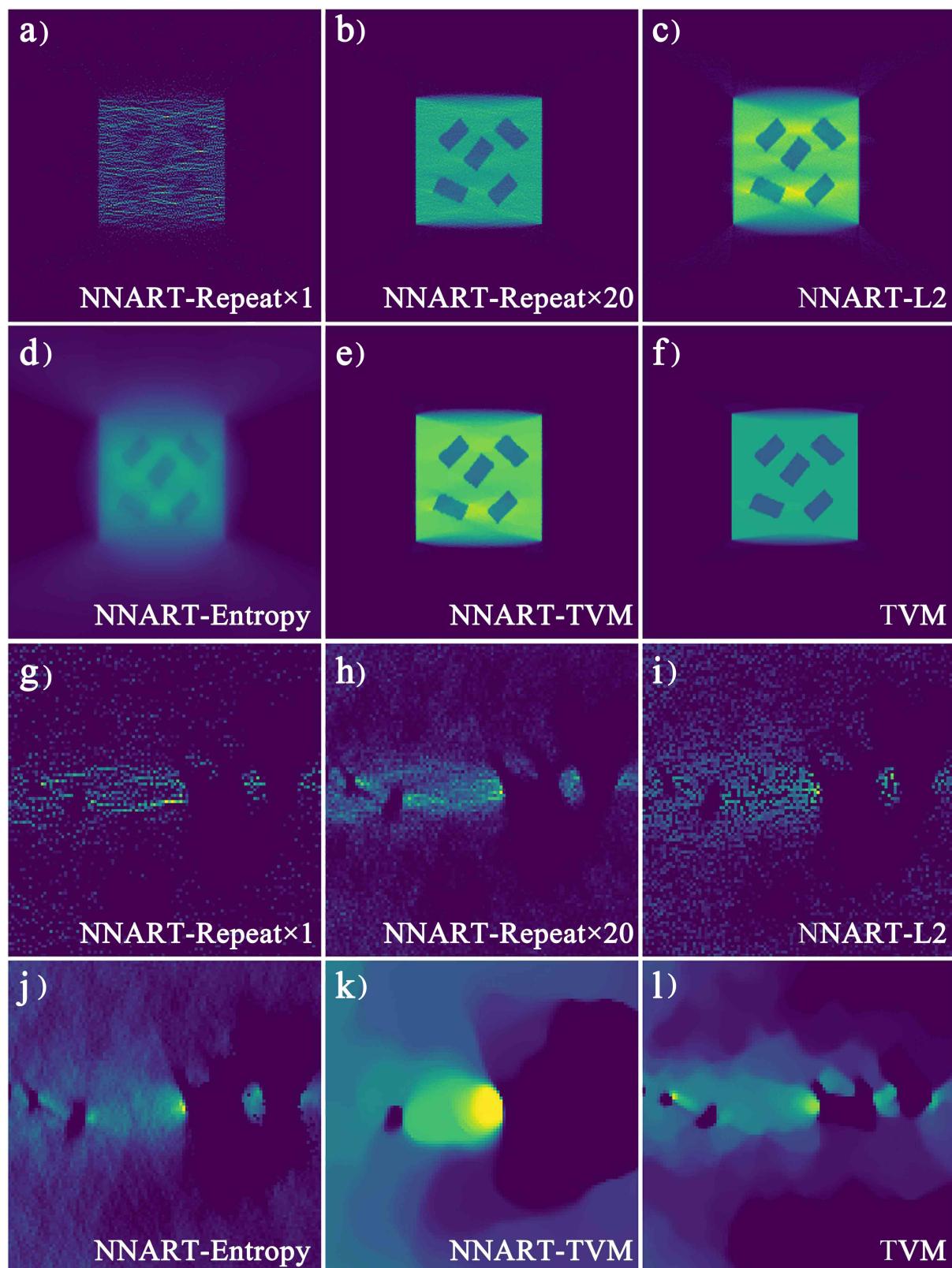


图 2.16 NNART 正则化与非正则化下的重构结果对比

a-f) NNART 一次重构、20 次重构平均、L2 正则化、最大熵正则化、TVM 正则化以及 TVM 算法的模型 1 的重构结果；g-l) NNART 一次重构、20 次重构平均、L2 正则化、最大熵正则化、TVM 正则化以及 TVM 算法的 SiC 片层的重构结果

当样品形貌较为简单时，正则化的 NNART 也能够获得不错的重构结果。图 2.17 展示了铝合金中析出相的 FBP、NNART 最大熵正则化、TVM 正则化的重构结果。图 2.17a-c 是三个重构结果的三维渲染图，从图中可以看出，析出相的形状尽管各不相同，但是都呈颗粒状，这种情况下缺失锥造成的假象相对较弱，重构难度不大。而这三种方法重构的结果基本一致，不过在一些颗粒的局部区域，如三图中的蓝色箭头所指处，FBP 的重构结果中衬度弱或不均匀，而这种现象在其他两个重构结果中得到了改善。图 2.17d-f 展示了图 2.17a-c 中黑色虚线处片层的二维重构图像。在图像的中间有一个体积较大的析出相，并且该析出相的纵横比相对较大，在图 2.17d 中可见析出相的上边界并不清晰，存在较严重的缺失锥假象。而在图 2.17e、h 中，该析出相的边界和周围的噪音分离，其形状较为清晰，所以缺失锥假象在一定程度上被抑制了。

该结果证明，在一般的纳米颗粒的重构中，NNART 的正则化方法也是一种良好的 3DET 替代方案。尽管神经网络的运算需要消耗一定的算力，但是在现代的计算机设备的运算能力下，不使用多次重构平均的 NNART 算法能够符合一般的应用需求。

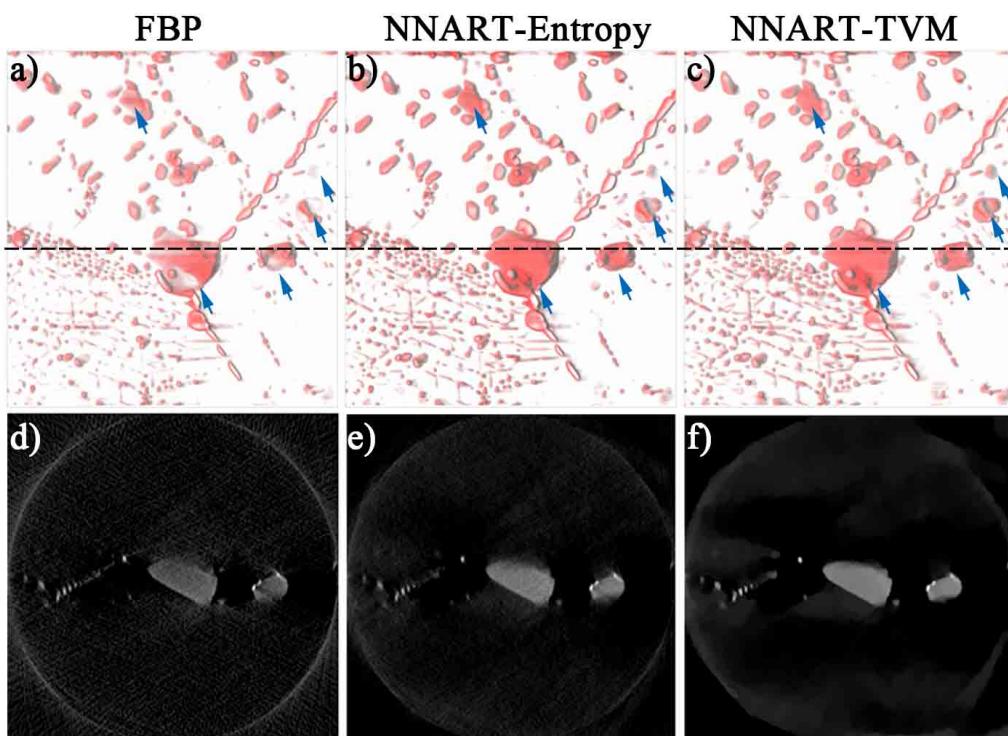


图 2.17 FBP、NNART 最大熵和 TVM 正则化重构铝合金析出相的结果对比

a-c) FBP、NNART 最大熵和 TVM 正则化重构铝合金析出相的三维渲染图；d-f) 图 a、b、c 中黑色虚线处对应的片层的重构结果

2.6 讨论

2.6.1 重构的精度与速度

本章的研究内容主要围绕 NNART 抑制缺失锥假象这个主题。本节将简要论述 NNART 与其他主流三维重构算法的速度与精度，主要以 FBP、SIRT、TVM、DART 和 NNART 为例。其中，FBP 属于解析算法，是最简单的算法，SIRT 是 ART 等代数法的代表。而 TVM 和 DART 是典型的基于 SIRT 等迭代算法的约束或正则化方法。

这些方法运算速度的差异较大。对于重构一张 256 像素 \times 256 像素的图像而言，在相同的计算机硬件条件下（比如因特尔 i7 系列的台式机中央处理器），FBP 能够在瞬间完成重构。SIRT、TVM、DART 的重构时间与具体参数选择有很大关系，但一般在 1~10 分钟内可以完成重构，不过算法的复杂度是依次升高的。NNART 则需要更久的时间。不过，目前主流的计算机设备都配备有图形处理器。使用图形处理器加速，NNART 一般可以在 2 分钟以内完成一张 256 像素 \times 256 像素图形的重构（一次重构）。真正制约 NNART 运算速度的是“多次平均”，尽管这些“多次”重构之间是相互独立的，可以同时进行，但这并不经济。

理论上，FBP 等解析法的滤波器（filter）只是对点扩散函数解卷积的近似，只有在具备足够多的全角度投影的情况下能够得到精确的重构结果。相同条件下，SIRT 的重构精度更高，当然这是用消耗更多运算资源所换取的。TVM 和 DART 等约束方法针对具有特定性质的材料提出，当重构对象符合这些算法的先验知识时，能够取得很好的重构结果，否则重构结果可能是错误的。而“多次平均”的 NNART 算法摒弃了这些先验知识条件，所以在应用上不受限制，当然其高精度的重构也是通过消耗更多运算资源得到的。不过，在图 2.5 的案例中，也发现 NNART 在某些情况下会出现过拟合现象，影响重构结果的强度分布。总体而言，更高的重构精度需要通过消耗更多的计算资源来实现。并且，讨论重构的精度时必须结合具体应用案例，比如对于原子分辨率的三维重构而言，重构的目标是原子的位置而非形貌，而更广泛的块体材料的三维重构的应用一般仅分析材料的三维形貌。真正重构材料物理性质的三维强度分布的应用案例（比如图 2.9 中的强度梯度）是罕见的。清楚地区分“物理精度”与“数学精度”是做好研究的基础。

2.6.2 算法的优势与应用

非线性神经网络能够对任何函数进行建模。当与反传播技术结合使用时，它可以建立实验投影数据与目标物体之间的关系。在重建过程中，可以从有效的实验数据中推断出缺失锥中丢失的信息。在简单的情况下（例如，图 2.5a），NNART 与正则化迭代方法相比没有明显的优势，因为此时正则化项与实际情况非常吻合。但在如 SiC 实验案例中，样品的实际情况因过于复杂而无法被编码为正则项时，NNART

的优势才会凸显。NNART 的一种潜在应用是重构烧结陶瓷材料。在这些材料的重构中，TEM 样品的基本陶瓷相会遭受严重的缺失锥假象的影响。在材料科学中，这个问题尚未引起足够的重视，因为大量的 3DET 应用重构的对象是纳米颗粒或析出物，其中出现缺失锥假象可以通过简单的图像分割被去除。第 2.4 节证明了 NNART 的高重构精度，无论嵌入在基体中或基体之间的精细微观结构可以都被精确地重构出来。这有望揭示材料的微观结构和性能之间的定量关系。

2.6.3 算法的设计与改进

本研究将神经网络用作一种优化方法，以代数求解方式解决 3DET 重构问题。为此，整个模型应该由具有 N^2 个节点的输出层的网络，适当的损失函数和优化算法组成。广泛使用的反向传播全连接神经网络是满足要求的众多网络体系结构之一。在大量模拟和实验案例的验证测试之后，我们确定了所提出的 NNART 的每个步骤（包括网络构型，激活函数，损失函数和梯度下降算法）。常用的 sigmoid 激活函数不适用于当前应用，因为它限制输出值小于“1”，并且可能会遇到梯度消失的问题。Relu 函数适用于 3DET 的问题，因为它在作为激活函数的同时，又是重构结果的非负约束。Adagrad 算法通过自动调整每个权重和偏置的学习率，可以使重构更快地收敛。而神经网络的构型应具有更多的选择。SiC 样品的成功重构进一步证明了 NNART 在复杂实验数据上的适用性。

通常，在图像特征提取的应用中，卷积神经网络优于前馈神经网络。但是，在当前问题中，输入层是没有意义的。网络的重要性源于其拟合物体的密度函数的能力。从这个角度看，卷积神经网络似乎没有明显的优势。

不同构型的神经网络都有可能实现与 NNART 相同的重构结果。但值得注意的是，许多常用的神经网络中的函数和算法都是专门为深度学习而设计的。因此，为 3DET 问题开发特定的激活函数或优化算法或许是下一步改进 NNART 的方式。

2.7 本章小结

本章提出了一种 ART 型的神经网络 3DET 重构算法以抑制缺失锥假象。该算法利用神经网络的高维度优势进行拟合优化，从有限的信息中外推出了原本丢失的信息，解决较低维度的 3DET 图像重建问题，相对传统的 3DET 重构算法具有以下特点和优势：

- (1) NNART 可以大幅度地抑制缺失锥假象，在一定频率范围内恢复出样品缺失的信息。
- (2) NNART 算法不同于其他抑制缺失锥假象的算法，它在重构过程中不借助任何先验知识。

(3) 在算法中使用了“多次平均”的方式达到求平滑解的目的，相比于使用正则化等方法而言，这种方式使算法对噪音更加稳健。

(4) NNART 算法在一些缺失锥假象严重，或假象与噪音混合的情况下，更能显示其优势。这解决了一些陶瓷材料基体的强度比内部的相或者孔隙强所导致的严重的缺失锥假象的问题。

第3章 景深对 HAADF-STEM 原子分辨率 三维重构的影响

3.1 引言

3DET 是通过物体沿不同方向的投影来重构物体内部三维结构信息的方法^[3,12]，在利用透射电镜研究材料三维微观结构方面有广泛的应用。HAADF-STEM 信号来源于高角度的散射电子，这些电子主要与样品中的原子核发生卢瑟福散射，散射角度主要受到样品中原子序数的影响。因此，其信号强度在一级近似下与样品内原子的原子序数呈线性关系^[69]。一般认为 HAADF-STEM 像属于质厚衬度成像，即为样品内部结构的线性投影。因此，HAADF-STEM 像被广泛地应用于 3DET 之中。

随着像差校正 TEM 设备和技术突飞猛进的发展，STEM 能够产生的会聚电子束斑越来越小，从而使 HAADF-STEM 像的二维空间分辨率能够达到 1 埃以下，可以清晰地分辨原子^[163,164]。近年来，利用原子分辨率 HAADF-STEM 倾转系列像进行原子分辨率三维重构的工作被陆续报道^[18,20,21,40,165,166]，对理解材料宏观性能与其微观结构之间的关系具有重要指导意义。然而，原子分辨率的三维重构依然是一项具有挑战性的工作，其难点不仅仅在于实验数据的收集，还在于对 STEM 倾转系列像 3DET 技术缺乏透彻的理论理解。当 STEM 的电子束斑的横向分辨率达到埃量级及以下时，其纵向景深也会减小至纳米量级。此时，HAADF-STEM 像将不再是整个样品内部结构的线性投影，而会转变为样品内部某一深度的光学层析^[59,128,167–169]，不再符合倾转系列三维重构对线性投影的要求。因此，在已有的理论模拟和实验结果中，样品的厚度均小于电子束的景深^[20,40,170]。Robert Hovden 等^[104]认为当景深小于样品的厚度时，倾转系列三维重构将不可实现。为了突破样品大小的限制，他们提出结合系列欠焦图像来获得足够的样品信息以供三维重构。无独有偶，C. Jacobsen^[131]提出利用 ptychography 技术，在每个投影方向收集多个厚度层的投影信息来弥补样品信息的不足。然而到目前为止，景深对原子分辨率三维重构的影响尚没有太多研究，人们对原子分辨率 3DET 在理论上的认识还存在不足。

本章通过多层法 STEM 图像模拟和 3DET 重构，研究了纳米尺度景深下原子分辨率 3DET 的可行性，并讨论了景深对原子分辨率 3DET 的影响。结果表明，当景深小于样品厚度时，三维重构技术只能正确重构样品中的局部区域。该区域的大小与入射电子束景深呈正相关，位置与入射束的欠焦量有关。另外，研究还发现实际正确重构的区域相对于电子束名义聚焦位置偏上，即存在提前聚焦现象。

3.2 图像模拟与三维重构

3.2.1 HAADF-STEM 倾转系列像的多层法模拟

HAADF-STEM 图像的多层法模拟计算始于二维的入射会聚电子束束斑波函数方程 ψ_0 , 它的具体表达式如下^[56,170,171]:

$$\psi_0(\mathbf{r}) = A_p FT^{-1} \{ \exp [-i\chi(\mathbf{k})] \cdot A(\mathbf{k}) \} \quad (3.1)$$

$$A(\mathbf{k}) = \begin{cases} 0, & |\mathbf{k}| > \theta/\lambda \\ 1, & |\mathbf{k}| \leq \theta/\lambda \end{cases} \quad (3.2)$$

此处, \mathbf{r} 为二维实空间坐标, A_p 是归一化因子, FT^{-1} 表示二维反傅里叶变换, \mathbf{k} 是二维倒空间坐标, A 表示聚光镜光阑, θ 是聚光镜光阑半角, λ 是电子束的波长, χ 表示像差方程。与第 1.2.3 条中的公式 (1.11) 不尽相同, 本研究忽略了除欠焦量以外的像差, 因此 $\chi(\mathbf{k}) = \pi\lambda\Delta f \mathbf{k}^2$, Δf 是欠焦量。通过调节 Δf 可以改变电子束在 z 方向上的聚焦位置。

电子束斑入射到样品某一位置时, 与样品的交互作用通过多层法模拟。多层法模拟的方法已经在第 1.2.4.1 款中介绍, 这里不再赘述。

由于 HAADF 探测器位于背焦面处, 即电子衍射空间, 因此末层的出射波函数将通过傅里叶变换得到倒易空间波函数 $\Psi_{ext}(\mathbf{k})$, 并与探测器函数相作用得到最终的图像散射强度。此外, 本研究中以冷冻声子模型^[172,173]计算热漫散射^[66]对图像的影响。

3.2.2 景深

景深, 也被称作垂直分辨率, 它描述了电子束斑在深度 (z) 方向上所能影响的范围, 如 P.D. Nellist 等^[129]的论文中定义景深是电子束斑在光轴上保持 1/2 最大强度的距离。参考多篇论文, 景深的具体表达式如下:

$$\Delta z = \alpha \frac{\lambda}{\theta^2} \quad (3.3)$$

此处, 根据不同的定义, $\alpha = 1 \sim 3.5$ ^[128,129,174,175]。从上式可知, 电子束的加速电压是影响景深的一个重要因素, 高电压获得短波长的电子束的景深较小。另一方面, 聚光镜光阑的尺寸决定会聚半角 θ 的大小, 所以它也是影响景深的另一个重要因素。在实际的电镜使用中, 聚光镜光阑的作用是阻挡电子束中像差较大的部分, 只留下中间像差较小的部分, 以获得均匀对称的电子束。所以实际使用的聚光镜光阑的尺寸与电子束中的残余像差有关。在本研究的模拟测试中, 为了简化对比, 忽略了实际情形中像差与聚光镜光阑的关系, 将欠焦量以外的所有像差假设为“0”, 直接根

据公式 (3.2)，模拟不同会聚半角的电子束。不过，根据 Varat Intaraprasong 等^[176]介绍的优化最佳光阑尺寸的方法，也可以在模拟中考虑像差与聚光镜光阑的关系，得到符合实际的具有像差的入射电子束。

图 3.1 展示了不同加速电压和会聚半角的模拟电子束束斑。图 3.1a 中的会聚半角仅 10 mrad，代表一般的非球差校正电镜的束斑，可见束斑的尺寸非常大，根据公式 (3.3) 计算得其在加速电压为 200 kV 时的景深为 25.1 ~ 87.9 nm。图 3.1b 代表了一般的球差校正电镜的束斑，会聚半角为 30 mrad。它的尺寸相对于会聚半角为 10 mrad 时明显变小，其对应的景深为 2.8 ~ 9.8 nm。图 3.1c 代表了先进的球差校正电镜中的束斑，会聚半角进一步增大为 50 mrad，此时景深为 1.0 ~ 3.5 nm。作为对比，将其中的加速电压降低至 100 kV 后，如图 3.1d 所示，束斑尺寸相应变大。

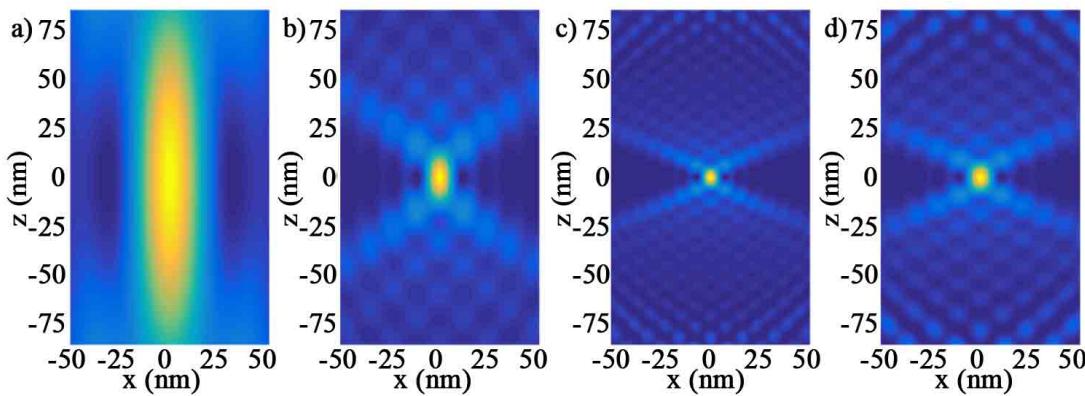


图 3.1 不同参数的电子束斑

- a) 加速电压 200 kV, 会聚半角 10 mrad; b) 加速电压 200 kV, 会聚半角 30 mrad; c) 加速电压 200 kV, 会聚半角 50 mrad; d) 加速电压 100 kV, 会聚半角 50 mrad

3.2.3 倾转系列三维重构

在本研究中，倾转系列三维重构是根据 D. Wolf 等^[106] 的论文中介绍的同时迭代重构技术实现的。这个技术的核心算法如下所示：

$$f_t = f_{t-1} + \omega \mathcal{R}^{-1} (\hat{f}^{exp} - \mathcal{R} f_{t-1}) \quad (3.4)$$

其中， f_t 和 f_{t-1} 是第 t 和 $t-1$ 次重构的结果， \mathcal{R} 和 \mathcal{R}^{-1} 分别表示拉登变换和反拉登变换， \hat{f}^{exp} 是实验倾转系列像， ω 是收敛因子。该算法通过本实验室编写的代码实现，对模拟的 HAADF-STEM 倾转系列像进行重构。

3.2.4 计算模型与参数

本章利用图像模拟生成样品沿不同方向的 STEM 图像，并利用这些图像进行三维重构，讨论景深对原子分辨率三维重构的影响。图 3.2 展示了用于计算的样品模型。为了避免通道效应^[144,177]对三维重构带来的假象，该模型的原子在 $x-z$ 面内处于无序状态，如图 3.2a 所示。另外，由于样品 $x-z$ 方向被真空层包裹，由图像模

拟的周期性重复假设所引起的环绕效应^[88]可以被忽略。该无序原子模型的总尺寸是 $15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$, 中间样品的尺寸是 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ (下文中的尺寸均指中间样品的尺寸)。在图像模拟测试中, 电子束沿 z 轴入射。由于块体三维重构可视为多个二维重构图像的有序堆叠, 因此本章只重构二维图像中的其中一层, 如图 3.2b, c 所示。从图 3.2b 可以看出, 样品中各原子均严格处于一个 $x - z$ 平面内, 这便于对重构的结果进行分析。图 3.2c 展示了该原子层的原子结构图。从图中可以看出, 样品在 $x - z$ 面内的周期性被破坏, 因此模拟过程中不存在通道效应。

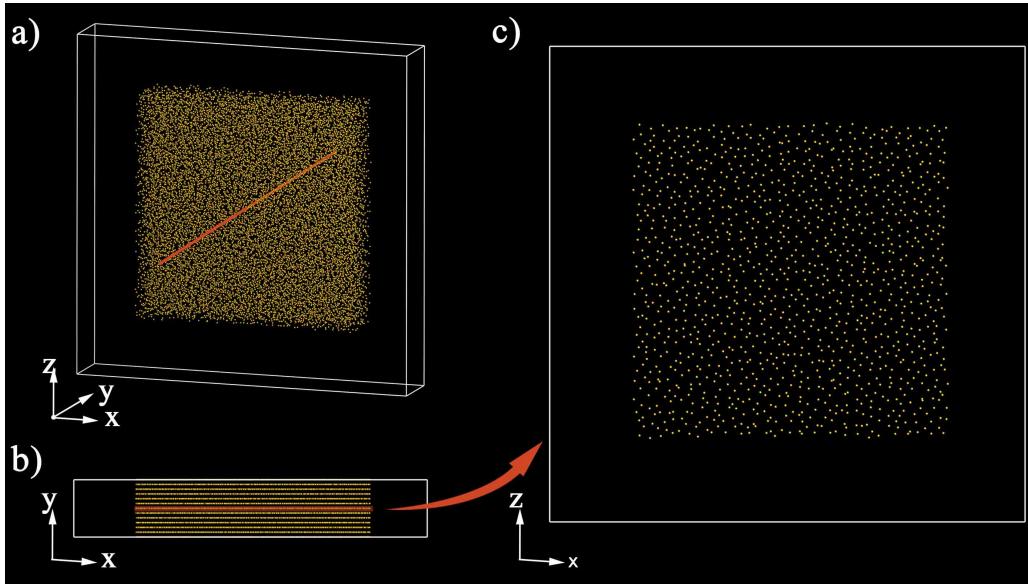


图 3.2 用于图像模拟的三维模型

a) 原子模型侧视图, 图中橙线表示倾转轴; b) 原子模型顶视图, 橙线代表中间原子层; c) 图 b 中橙线所标志的中间原子层的正视图

在多层次法模拟中, 电子束斑的采样为 512×512 像素, 对应实际尺寸 $2.4 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$, 在倒空间中足以完整计算 267.7 mrad 之内的信息。欠焦量以外的像差如前所述均设置为“0”。HAADF 探测器收集角为 $90 \sim 230 \text{ mrad}$, 冷冻声子模型声子态为 16。会聚半角、加速电压、欠焦量、模型的厚度和原子序数是本研究的对比参数。多层次法像模拟通过本实验室编写的代码实现, 其中使用了图形处理单元计算加速技术^[87]。倾转系列像的倾转角为 -90° 至 $+89^\circ$, 倾转间隔 1° 。

此外, 为了对比, 本章还用同样的方法建立了尺寸为 $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 和 $2.4 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ (不包含真空层的尺寸) 的无序原子模型。

3.3 结果与分析

3.3.1 局部区域重构现象

图 3.3 是将会聚半角为 50 mrad , 加速电压为 200 kV (此时的景深为 $1.0 \sim 3.5 \text{ nm}$) 的入射束, 聚焦到尺寸为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的铝原子模型内 $1/4$ 、 $1/2$ 和

3/4 深度时的重构结果。从图 3.3a-c 可知，当电子束斑的景深小于样品的厚度时，样品局部区域的原子位置仍可被清晰地重构，且该正确重构的区域随电子束斑聚焦的位置而移动。

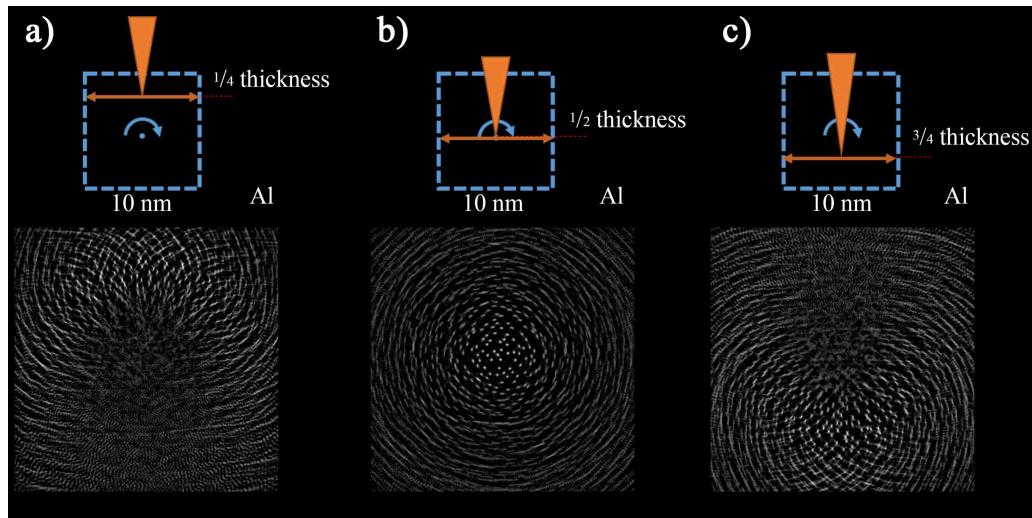


图 3.3 尺寸为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的铝原子模型的重构结果

电子束斑分别被聚焦到深度为：a) 1/4 样品厚度；b) 1/2 样品厚度；c) 3/4 样品厚度的位置；电子束的会聚半角均为 50 mrad，加速电压是 200 kV

图 3.4 是将会聚半角为 50 mrad，加速电压为 200 kV（此时的景深为 $1 \sim 3.5 \text{ nm}$ ）的电子束会聚至尺寸分别为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$, $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 和 $2.4 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的铝原子模型内 1/2 深度时的重构结果。在图 3.4a-c 中，红色正方形虚线框对应的边长为 2.4 nm，黄色正方形虚线框对应的边长为 5 nm。通过对比可以明显地看出，尽管模型大小不同，在相同的成像条件下，被正确重构出原子位置的区域的尺寸，在三种情况下均接近 2.4 nm。

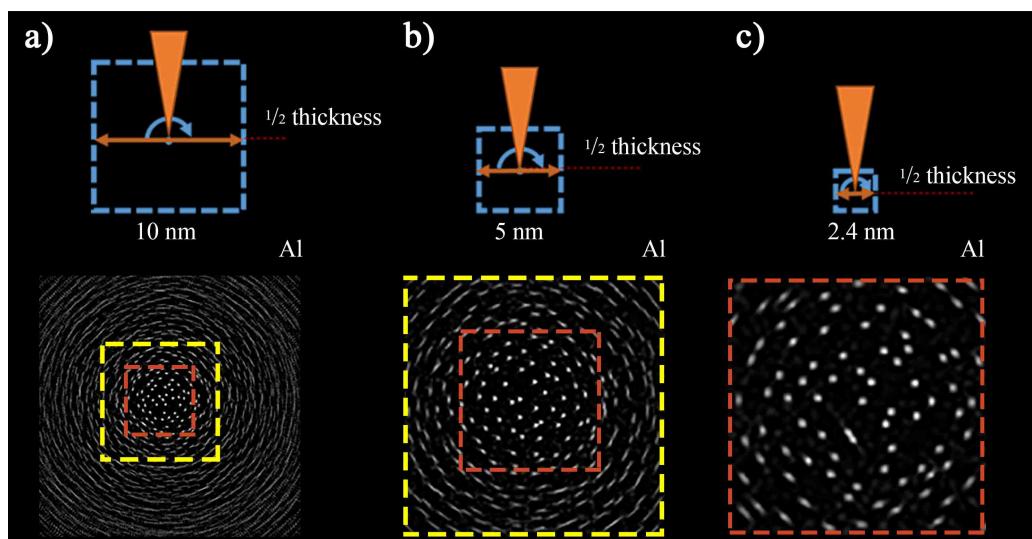


图 3.4 不同尺寸模型的重构结果

a) $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$; b) $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$; c) $2.4 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$; 电子束会聚半角均为 50 mrad，加速电压是 200 kV。电子束斑被聚焦到样品厚度 1/2 的深度位置。图中红色虚线框边长的实际长度是 2.4 nm，黄色虚线框边长的实际长度是 5 nm

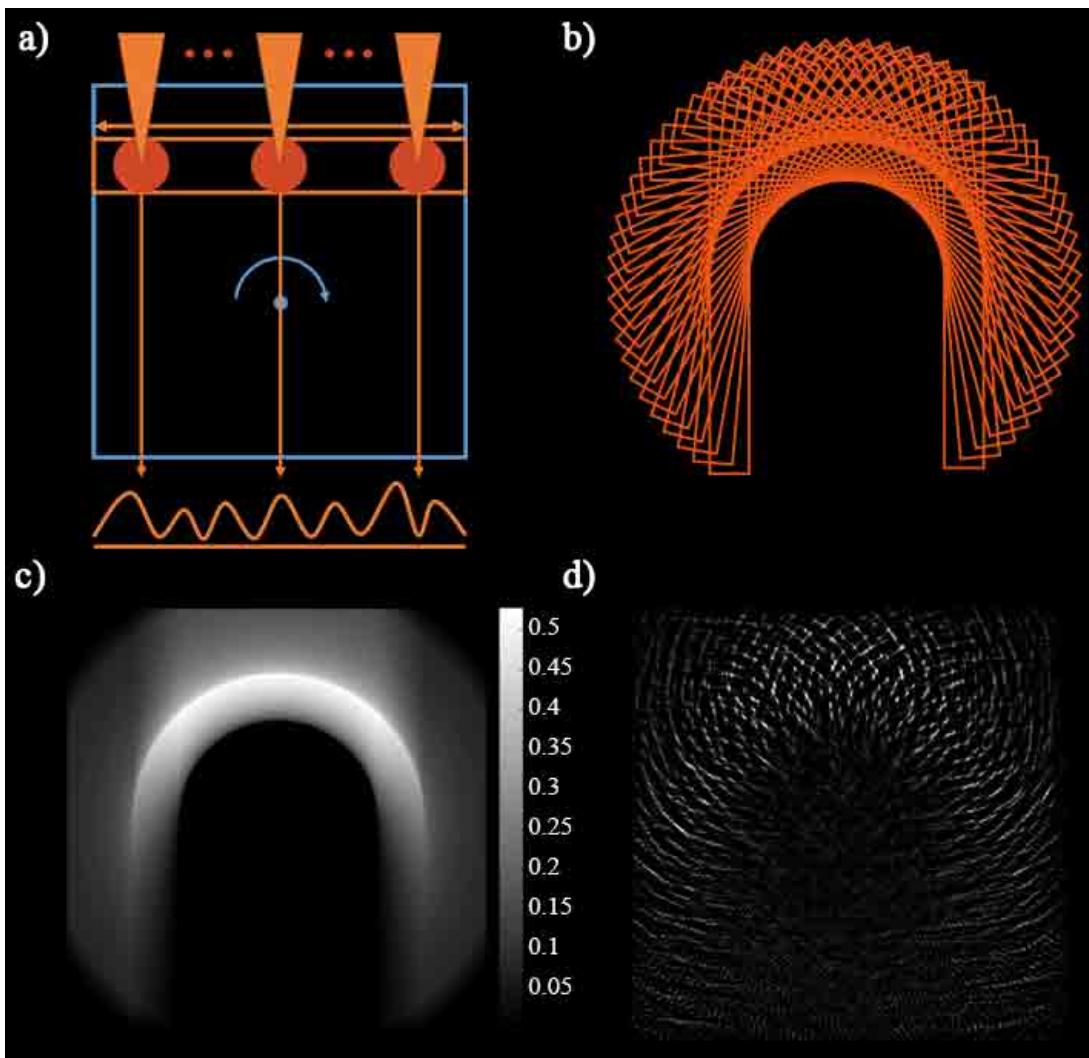


图 3.5 电子束景深小于样品厚度时, HAADF-STEM 倾转系列三维重构原理示意图

a) HAADF-STEM 成像过程, 图中橙色圆圈表示景深; b) 倾转系列像中的样品信息在重构时的分布示意图; c) 图 b 对应的信息恢复率; d) 对应情况的模拟重构结果

对上述重构结果的解释如图 3.5 所示。图 3.5a 描述了 STEM 图像的形成过程, 当电子束斑 (即横向分辨率和纵向景深) 小于样品厚度时, 它在样品中的实际影响范围有限, 只能携带样品的局部结构信息, 最终形成的扫描图像, 仅具有样品中某一深度范围内 (橙色矩形框所示) 的结构信息, 即形成光学层析。该成像模式下产生的倾转系列像, 在三维重构的过程, 其中包含的样品信息将以如图 3.5b 所示的模式被用于重构。正确的三维重构, 需要将每一个倾转角下的图像所携带的样品的结构信息, 通过反拉登变换, 正确地恢复到对应位置, 然后把这些信息叠加。但按照图 3.5b 中的信息恢复方式, 样品的信息并不能被完全正确地恢复至正确位置, 信息恢复率如图 3.5c 所示。图 3.5d 是该模式下的某一模拟重构图像, 对比图 3.5c 和图 3.5d 可知, 信息恢复率高的位置, 原子可以被正确地重构出来。在图 3.5c 中, 信息恢复率最高是 55%, 这说明该位置的重构结果, 在 180° 全角度倾转的重构条件下, 其实际有效信息仅有 -50° 至 50°, 存在严重的缺失锥现象, 只是当重构的对象原子

的形状为小圆点时，缺失锥效应不严重。进一步容易知道，信息恢复率和入射电子束聚焦的位置与倾转轴之间的相对位置具有直接关系。当电子束聚焦的位置与倾转轴重合时，如图 3.3b 和图 3.4a-c 中的情形，其重构时的信息覆盖率最高，中心可达 100%。当电子束聚焦点远离倾转轴时，重构的质量会变差。另外，显然的是，正确重构的区域根据电子束聚焦的深度变化，且该区域的尺寸直接决定于电子束的景深。

3.3.2 提前聚焦现象

电子束在不同材料中的传播情况是不同的。图 3.6 对比了将会聚半角均为 50 mrad，加速电压为 200 kV 的电子束，分别聚焦到尺寸均为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的铝和金原子（原子序数分别为 13 和 79）模型的 1/2 深度时的重构结果。图 3.6b 是图 3.6a 和 c 中心区域的放大图，其中红色圆点标出了两图中相同原子所在的位置。仔细观察和对比，可以发现，在相同成像条件下，不同元素的原子模型中可以正确重构的区域的尺寸是相近的。不过，这两个区域位置并不重合。在图 3.6b 铝原子模型的重构图中，红色圆点标记的下方仍然存在清晰重构的原子。但图 3.6b 金原子模型的重构图中，红色圆点标记的下方的原子并没有被清晰地重构，但是上方却有更多被清晰重构的原子。直接对比图 3.6a 和 c 也能发现，图 3.6a 中正确重构的区域在图像的中心，而图 3.6c 中正确重构的区域相对偏上。这相当于在图 3.6b 中，电子束斑并不是会聚于样品的中心，而是在上方提前聚焦了。

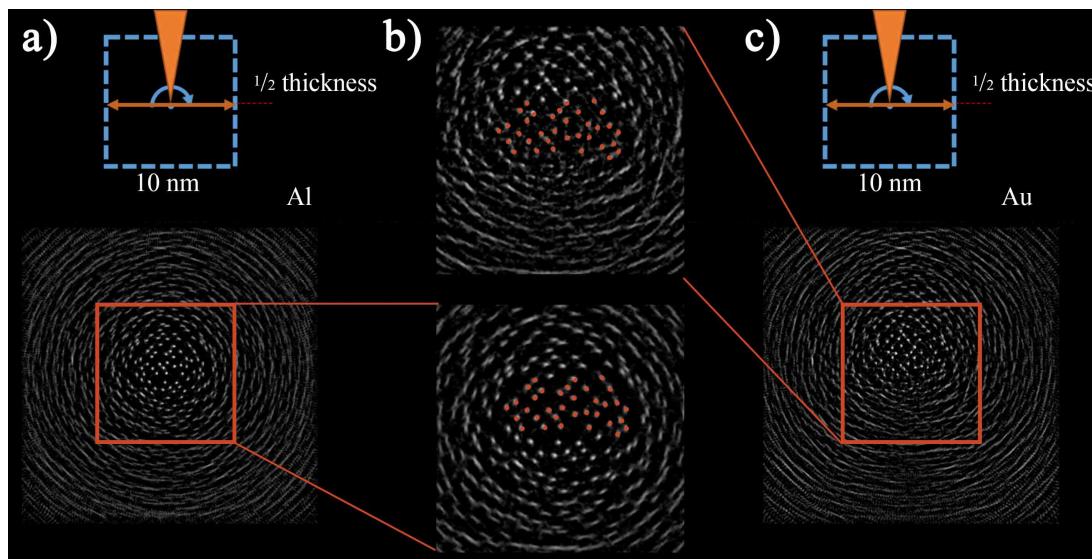


图 3.6 提前聚焦现象示意图

a) 尺寸为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的铝原子模型的重构结果；b) 图 a 和 c 的中心区域放大图，其中红色的圆点表示两个区域中相同的正确重构的原子位置；c) 尺寸为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的金原子模型的重构结果；在模拟中，会聚半角均为 50 mrad，加速电压是 200 kV。电子束斑均被聚焦到样品厚度 1/2 的深度位置

图 3.7 更进一步探究了会聚半角和加速电压对提前聚焦现象的影响。图 3.7a-c 对应的参数分别为会聚半角 50 mrad，加速电压 200 kV；会聚半角 30 mrad，加速电压 200 kV；会聚半角 50 mrad，加速电压 100 kV。它们对应的景深分别为 $1\Theta 0 \sim 3.5$ nm， $2.8 \sim 9.8$ nm， $1.5 \sim 5.1$ nm。通过对比发现图 3.7b 中正确重构的区域最大，图 3.7a 中正确重构的区域最小，该结果与它们对应的电子束的景深大小相吻合。图 3.7a-c 中正确重构的区域均不在模型的中心处，都发生了提前聚焦的现象，且图 3.7b 中提前聚焦的程度最高。这是因为图 3.7b 对应的电子束的景深最大，能量的集中程度反而最低，因此最容易受到静电势的影响而提前聚焦。

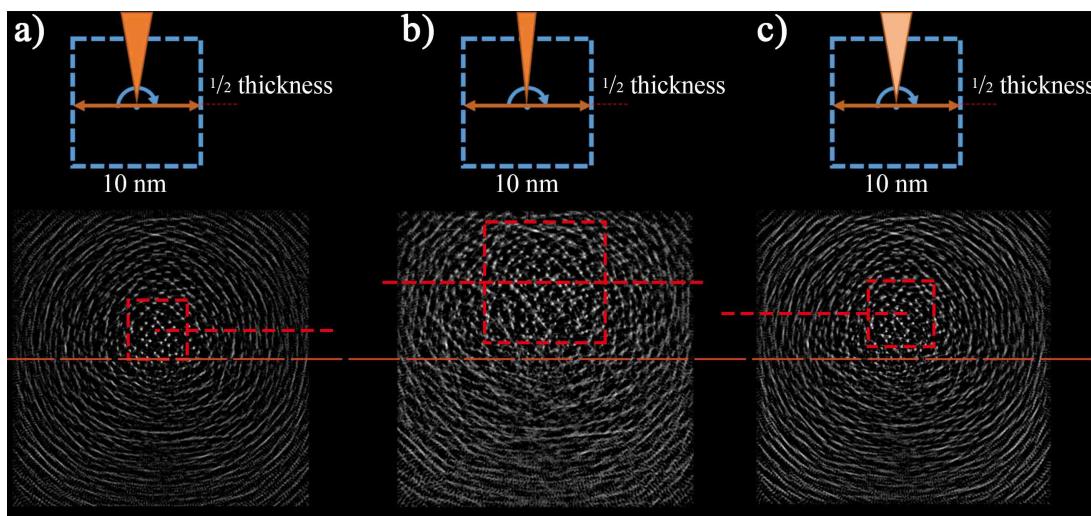


图 3.7 不同参数的会聚束引起的提前聚焦现象

尺寸为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的金原子模型的重构结果：a) 会聚半角均为 50 mrad，加速电压是 200 kV；b) 会聚半角均为 30 mrad，加速电压是 200 kV；c) 会聚半角均为 50 mrad，加速电压是 100 kV；电子束斑均被聚焦到样品厚度 $1/2$ 的深度位置

为了加深对这种现象的理解，本研究对电子束斑在不同情况下的强度分布进行了模拟。图 3.8 展示了不同成像参数、不同原子元素下，将电子束名义上聚焦至倾转 30° 的 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 原子模型的中心（原点 $(0, 0)$ ）时，电子束斑的实际强度分布情况。在铝原子模型，即图 3.8a 和 c 中，电子束斑关于原点呈中心对称分布，其形状与真空中的理想束斑相近。这是因为铝原子的静电势较弱，对电子束斑的强度分布影响较小。因此，在图 3.6a 中没有发现提前聚焦的现象。反观图 3.8b 和 d，两图中的电子束斑的强度分布都发生了扭曲，向上方偏离，这说明金原子的静电势对电子束斑的强度分布产生了较大的影响，最终导致提前聚焦的现象，这与图 3.6c 的结果吻合。对比图 3.8b 和 d 可以发现，当会聚半角为 30 mrad，即电子束会聚程度较低时，束斑的强度中心向上偏离的程度更大，这与图 3.7a 和 b 的结果一致。

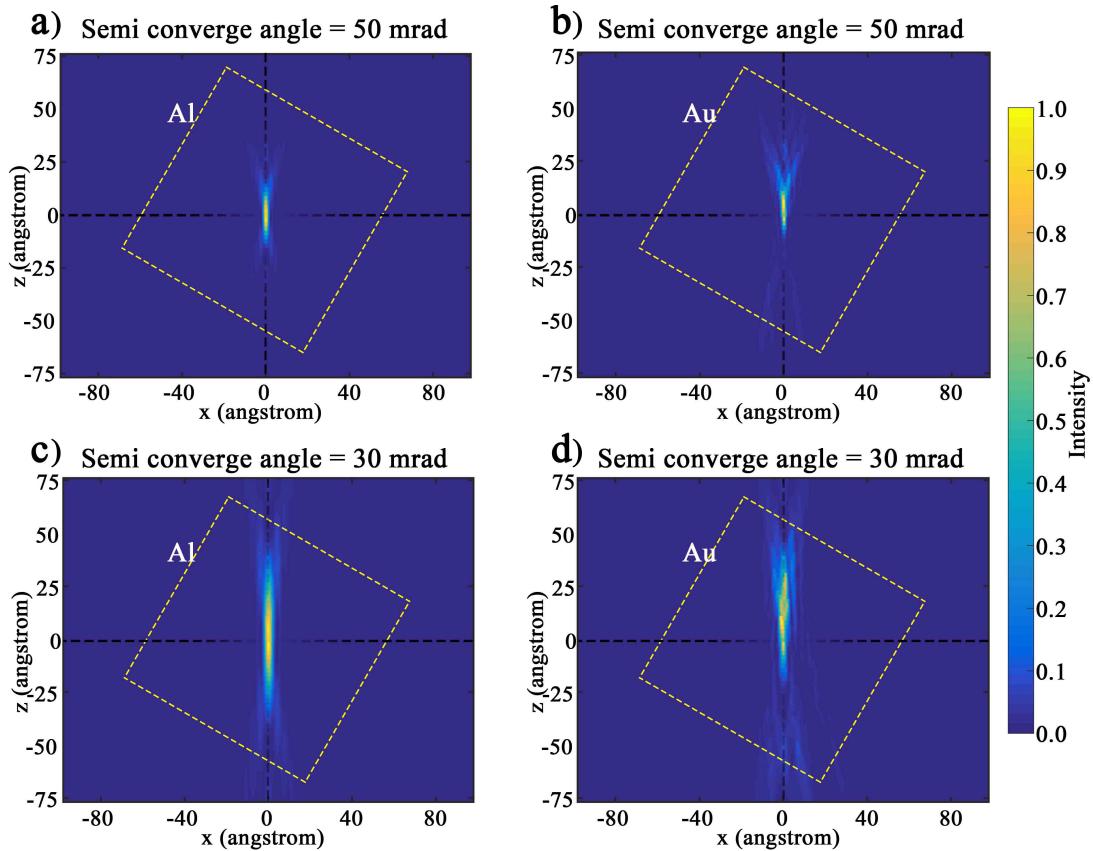


图 3.8 电子束聚焦至 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的原子模型中心时，电子束斑的强度分布图

a) 会聚半角为 50 mrad，模型中的原子是铝原子；b) 会聚半角为 50°，模型中的原子是金原子；c) 会聚半角为 30°，模型中的原子是铝原子；d) 会聚半角为 30 mrad，模型中的原子是金原子；加速电压均为 200 kV，模型倾转 30°，原点 (0, 0) 是电子束的名义聚焦位置，黄色虚线框表示模型的边缘

3.3.3 影响分辨率的因素

STEM 中电子束的强度分布是决定最终三维重构分辨率的重要因素。图 3.9a 和 c 比较了在将两个不同条件的电子束会聚至 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的金原子模型的 1/2 深度时的重构结果，其中电子束的加速电压均为 200 kV。图 3.9a 对应的电子束的会聚半角为 10 mrad，与普通非球差校正电镜 ($\text{Cs} = 1.2 \text{ mm}$) 的最优参数相当，其横向分辨率较低，景深较大。将图 3.9a 与原模型比较可以确定整个块体的重构都是正确的，只是原子图像较模糊。而图 3.9c 对应的电子束的会聚半角为 50 mrad，与球差校正电镜的最优成像参数相当，其横向分辨率高，景深小，所以图 3.9c 中只有局部区域被正确地重构，该区域的原子清晰可辨。该对比直观地反映了分辨率与景深之间存在的矛盾。

图 3.9b 展示了将会聚半角 10 mrad，加速电压 200 kV 的电子束聚焦至 $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的金原子模型中 1/2 深度时的重构结果。可以发现，尽管电子束的分辨率较低，重构图像中的原子是清晰可分辨的，其与图 3.9a 中的结果大不相同。通过对比图 3.9a 和 b，可以发现，同样的成像参数用于不同厚度的样品的三维重构时，

重构结果的分辨率是不同的，样品厚度越小，重构分辨率越高。这个结果符合克劳瑟准则^[130]，详情可见第 1.3.10 条。

图 3.9d 展示了将会聚半角 10 mrad，加速电压 200 kV 的电子束聚焦至 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的铝原子模型中 $1/2$ 深度时的重构结果。在轻元素的模型中，尽管电子束的分辨率较低，整个模型中的原子依然都能被清晰地重构出来。该重构结果与图 3.9a 对比可知，实际样品的元素也会影响三维重构的分辨率，轻元素的样品更容易重构。

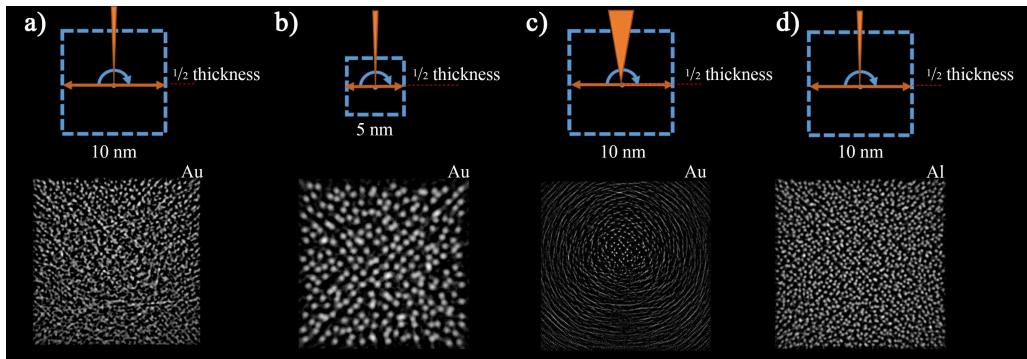


图 3.9 影响三维重构的分辨率的因素

a) 尺寸为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的金原子模型的重构结果。电子束会聚半角为 10 mrad; b) 尺寸为 $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的金原子模型的重构结果，电子束会聚半角均为 10 mrad; c) 尺寸为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的金原子模型的重构结果，电子束会聚半角均为 50 mrad; d) 尺寸为的铝原子 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 模型的重构结果，电子束会聚半角均为 10 mrad; 电子束斑均被聚焦到模型中 $1/2$ 深度，加速电压是 200 kV

3.4 讨论

本工作旨在从理论上探究当 STEM 会聚束景深小于样品尺寸时 3DET 重构的可能性，同时揭示其中的特殊现象和规律^[178]。在理论模拟中，很多现实因素都没有被考虑在内，比如噪音、样品漂移、放大倍数偏离等。会聚束束斑的模拟局限在理想的电镜系统中。比如 R. Xu 等^[20]成功重构了原子分辨率的尺寸为 10 nm 的钨针尖，但是他们使用的会聚束束斑的会聚半角是 30 mrad，加速电压为 300 kV，其理论景深根据公式（3.3）只有 $1.3 \sim 4.5 \text{ nm}$ 。所以，实际电镜中会聚束的景深，不能简单的根据现有的公式计算得出。

一般情况下，使用低分辨率及低放大倍数的 STEM 图像重构样品的外形时，只要求图像的强度与样品的厚度呈线性关系。然而，原子分辨率的三维重构对 STEM 图像与样品之间的线性关系的要求无疑更为严格。因为 STEM 图像实际反映了原子静电势对电子的散射能力，当重构样品中的原子时，实际重构的是原子的静电势分布，所以原子分辨率 3DET 的关键是原子的静电势信息能够线性地被电子束携带并被探测器接收。本章的模拟与重构结果可以反向证明，当 STEM 会聚束束斑的景深

小于样品时，STEM 图像的强度反映了样品某一深度内的原子静电势的投影信息，否则不会出现正确重构的区域。

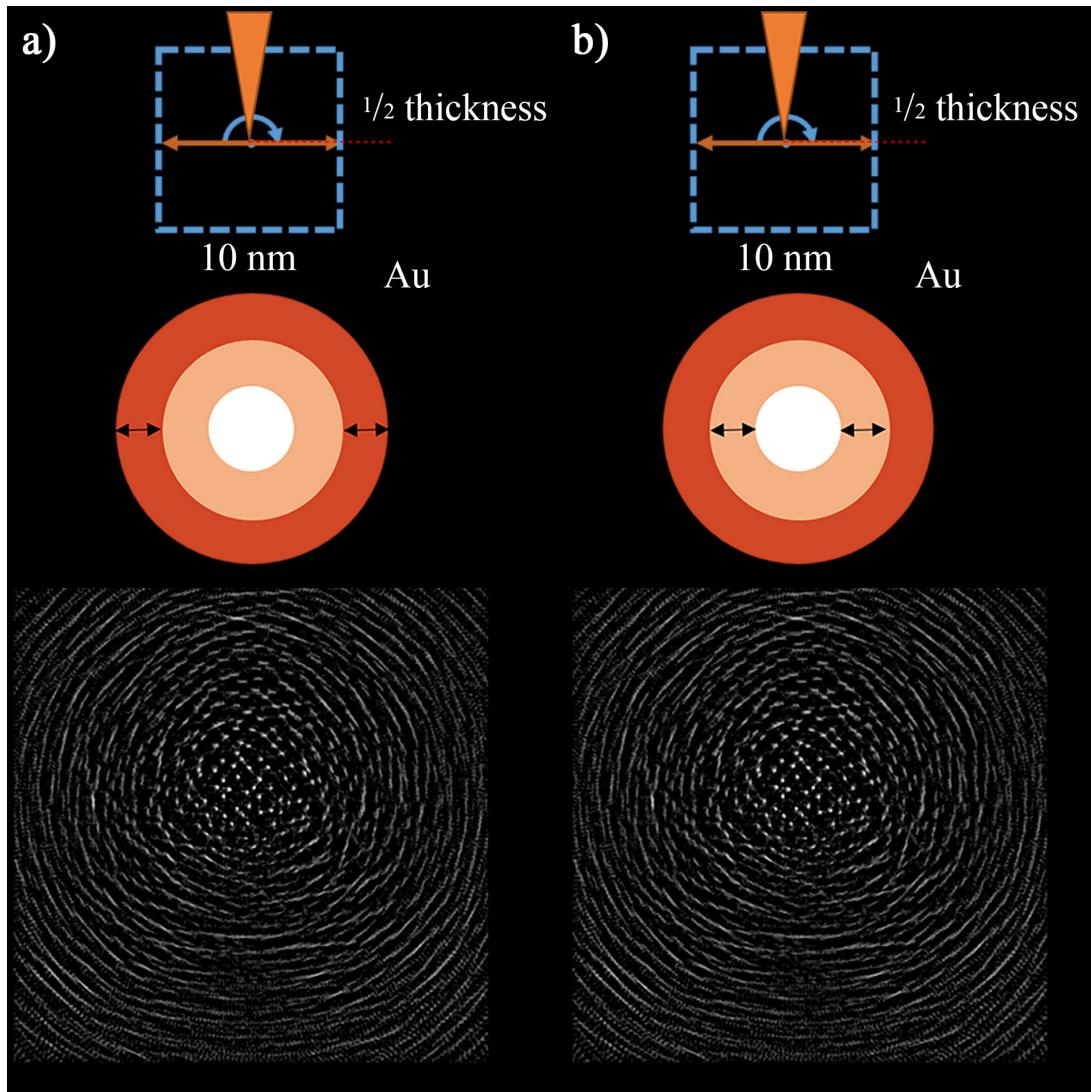


图 3.10 尺寸为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 2.4 \text{ nm}$ 的金原子模型在 HAADF 和 ADF 成像模式下的重构结果。它们的探测器收集角分别为 a) 内角 90 mard, 外角 230 mrad, b) 内角 58 mard, 外角 90 mrad; 会聚束会聚半角均为 50 mrad, 加速电压是 200 kV, 会聚束束斑均被会聚到样品厚度 1/2 的深度位置。

通常认为 HAADF-STEM 图像的强度与原子序数 ($Z^{1.7}$) 呈线性关系^[12], 适合用于 3DET。然而, 在 M.C. Scott 等^[21]和 R. Xu 等^[20]的研究中使用了 ADF-STEM 倾转系列像成功实现了原子分辨率的三维重构。目前并没有理论能够解释 ADF-STEM 图像与样品之间存在投影关系。图 3.10 通过模拟和重构, 比较了 HAADF 和 ADF 两种模式下的重构。图 3.10a 中的 STEM 探测器收集角是 90 mrad ~ 230 mrad, 图 3.10b 则为 58 mard ~ 90 mrad。两个重构的结果没有明显不同, 这个结果支持了上述提到的两个原子分辨率三维重构的成果, 说明 ADF-STEM 倾转系列像在一定条件下也可以使用于 3DET, 尽管其中还有一些理论问题无法被解释清楚。

另外, 图 3.11 对比了不同投影数量和角度范围的重构结果。图 3.11a-c 展示了投影角度为全 180° , 但投影角度间隔依次为 1° 、 2° 、 3° 时的重构结果。可见, 当

投影数量减少时，图像的噪音增大，有些原子在重构后会“粘连”，产生重构误差。而图 3.11d-f 展示了投影角度范围为 $-80^\circ \sim +80^\circ$ 、 $-70^\circ \sim +70^\circ$ 、 $-60^\circ \sim +60^\circ$ 时的重构结果，即缺失锥逐渐严重。此时，重构的质量也会下降。在第 1.3.8 条中已经论述过，缺失锥假象对重构对象的形貌产生影响，并且假象的严重程度与对象的几何形状有关。在本章论述的问题中，重构的对象是呈点状的原子，所以缺失锥假象对重构的影响是有限的，特别是重构的实质信息仅是原子的位置，而非形状。所以，在一般的透射电镜中开展实验时，缺失锥问题不应当是影响重构的重要因素。而投影数量的整体减少，却可与实验噪音共同对重构造成较大影响。

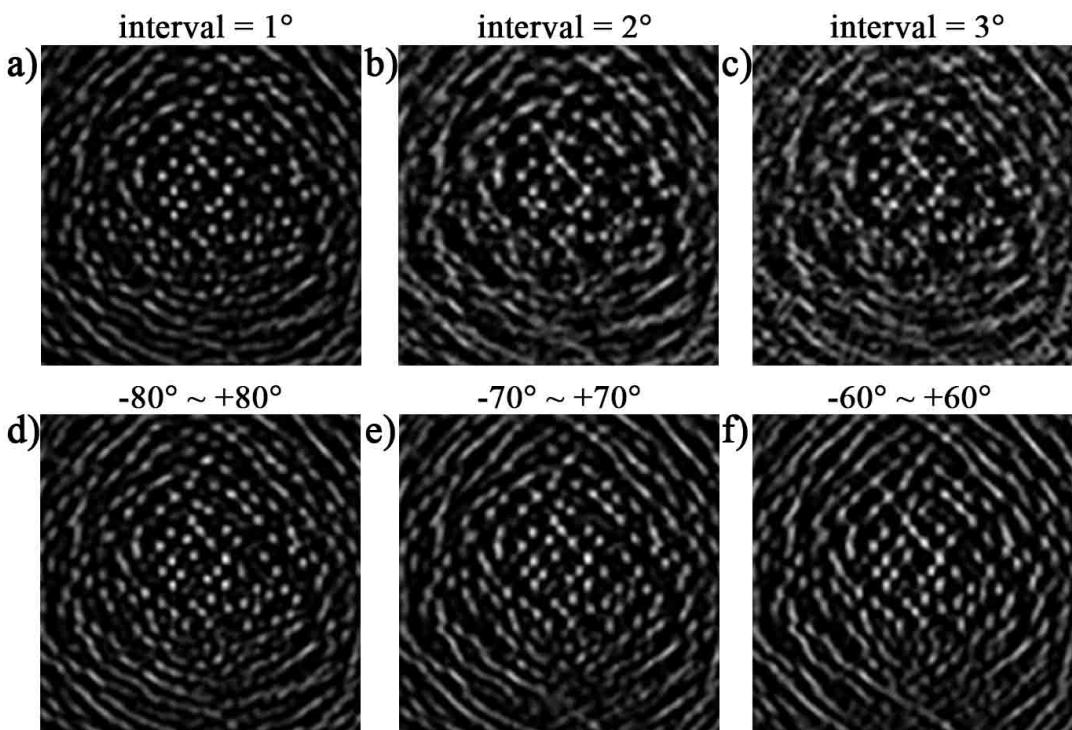


图 3.11 投影数量和角度范围对重构的影响

a) 投影角度是全 180° ，角度间隔为 1° ; b) 投影角度是全 180° ，角度间隔为 2° ; c) 投影角度是全 180° ，角度间隔为 3° ; d) 投影角度是全 $-80^\circ \sim +80^\circ$ ，角度间隔为 1° ; e) 投影角度是全 $-70^\circ \sim +70^\circ$ ，角度间隔为 1° ; f) 投影角度是全 $-60^\circ \sim +60^\circ$ ，角度间隔为 1° ; 模拟参数见图 3.10a，图像取了整图的局部

一般的块体材料的三维重构要求 HAADF-STEM 信号反映物体的质厚投影，分辨率较低。HAADF-STEM 信号的本质来源是原子核与电子之间的卢瑟福散射，反映的是原子对电子的散射能力，当讨论问题达到原子分辨率时，我们才逐渐开始讨论到该本质问题，即 HAADF-STEM 的信号强度与这种散射能力之间是否具有良好的线性关系。答案是肯定的，因为 HAADF-STEM 倾转系列像的 tomography 重构结果能够清晰地反映出原子所在的位置，即其重构的原子对电子散射能力在空间中的分布是符合理论预期的。并且，原子的静电势对电子束的汇聚作用在这种情况下也对重构结果产生影响。所以才出现了与重构块体材料时不同的现象。

3.5 本章小结

本章通过理论模拟，探究了景深对三维重构的影响。当 STEM 入射电子束的景深达到纳米尺度，小于样品的厚度时，HAADF-STEM 像仍然可用于 tomography 三维重构。但此时只有样品内部局部区域的原子能被正确地重构。

正确重构的区域位置、厚度以及重构的质量，和入射电子束斑的会聚半角、加速电压、聚焦位置以及其与倾转轴的相对位置有关。保证电子束斑聚焦在与倾转轴同一样品深度，能够最大程度地获得高质量的重构结果。此外，因重元素原子静电势对电子束的作用而带来的提前聚焦现象会干扰对电子束实际束斑位置的精确控制。

要保证足够的三维重构分辨率以分辨原子，不仅要考虑电子束的分辨率与景深，还要考虑样品厚度和样品的元素的影响。尺寸大且内部原子属于重元素的样品较难重构，应尽量选择较大的会聚半角和较高的加速电压；小尺寸、轻元素的样品更容易达到高分辨率的三维重构，所以可以适当选择较小的会聚半角和低加速电压，以获得更大的重构区域。要获得理想的原子分辨率三维重构，需要综合考量分辨率、景深、样品厚度和样品元素等因素对重构结果的影响。

本工作在理论上揭示了原子分辨率的三维重构与一般块体材料的三维重构的差别，对实验具有指导意义。

第4章 一种从单张TEM原子像测量晶体 三维形貌的方法

4.1 引言

自20世纪70年代以来，根据材料的二维投影图像重构其内部三维结构信息的技术一直是研究热点^[179]，它被广泛应用于化学、生物医药、工业等领域。三维重构是研究材料的重要手段，这是因为材料的宏观性能由其三维微观结构所决定，仅知其二维投影结构不足以准确推断其宏观性能。比如，纳米颗粒的整体以及表面的三维形态对其自身的催化性能具有至关重要的决定作用^[180]；在传统合金材料铝合金中，铝基体内部的纳米析出相的三维形状、尺寸及分布，对其宏观力学性能具有重大影响^[151,152,181]。三维重构技术为材料科学家们提供了便利的手段，使他们能够通过有限数量的二维投影重构材料的三维结构信息。

在透射电子显微学中，有几种从二维投影重建材料三维结构的方法，例如倾转系列3DET^[12,20,21,102,103,165]，光学层析法^[59,167,176,182–184]，以及一类新开发的基于定量分析二维高分辨TEM照片或出射面波函数进行三维重构的方法^[36–39,142–144]。倾转系列3DET是使用最为频繁和广泛的三维重构方法，一直以来，该方法在理论和实验上都不断地取得突破，许多令人兴奋的研究成果踊跃而出^[16,20,21,165]。尽管如此，该方法在实际使用中依然要面对不少困难，比如缺失锥，电子辐照损伤，样品漂移等问题。光学层析方法则依据材料的欠焦系列STEM照片重构其三维形貌。使用该方法的前提是假定每一张二维STEM照片的信息对应于材料某一深度片层内的结构信息。然而，聚光镜光阑的尺寸严重限制了电子束斑在z方向上的分辨率，使得光学层析在实际应用中受限。而且，由于长时间的图像收集操作，该方法同样易受电子辐照损伤和样品漂移的影响。目前为止，缺失锥、电子辐照损伤、样品漂移、聚光镜光阑大小依然是限制这两种三维重构方法成像质量和分辨率的主要因素。

最近，有研究者提出了一类新的原子分辨率三维重构方法，这类方法仅需极少数二维实验投影图像，就能在原子分辨率下重构材料的三维结构。例如，结合离散三维重构和原子计数技术^[14,15]，S. Van Aert等通过两张原子分辨率STEM照片重构了嵌入于铝基体中的纳米银颗粒内部的原子排列^[40]。D. Van Dyck等使用“Big Bang”三维重构技术重构了双层石墨烯的三维原子排列^[39]。该方法通过对出射面波函数的相位与一个已知量“phase speed”进行线性拟合，推测石墨烯样品中的原子在z方向上的位置。类似的，F.R. Chen等提出一种三维全息方法^[36,37]，该方法根据通道理论，利用出射面波函数的实部与虚部之间的关系来分析样品中每一个原子

柱包含的原子个数以及这些原子在 z 方向上的位置。后两种方法中的出射面波函数通常由 10 到 20 张欠焦系列 TEM 照片重构得到，在拍摄这些照片的过程中，电子辐照损伤和样品漂移依然不可避免。

值得注意的是，在对球差矫正 TEM 最佳成像机制的早期研究中，J.H. Chen 等通过对比实验与模拟图像的衬度，从一张正带轴的 Si 的原子分辨率二维 TEM 照片，推测出了样品的三维楔形形状^[57]。在这个研究中，图像中的原子柱在 $x - y$ 平面的位置可以直接根据图像确定，所以只需要通过衬度分析推测每个原子柱的厚度和欠焦量，就可以确定样品的三维结构。不过，这种半定量的分析手段精确程度不高，而且例如 MTF 对图象衬度的影响等诸多因素都没有被正确地考虑。令人兴奋的是，2014 年，C.L. Jia 等通过一张二维的高分辨 TEM 照片，在原子分辨率下重构了纳米 MgO 晶体的表面形貌。在他们的重构方法中，电镜照片中的每一个原子柱位置的图像强度都被定量地与模拟图像进行对比，这是一种崭新的基于定量分析球差矫正高分辨 TEM 照片的原子分辨率三维重构方法。该研究中的电镜照片是使用 NCSI 技术拍摄得到，且解理的 MgO 晶体周围没有非晶覆盖，成像质量非常高，这在一般电镜实验中是难以达到的。而且，该方法通过对比原子柱处的图像强度来分析样品的三维结构，所以该方法要求图像衬度与原子结构之间具有很高的线性关系。

然而，在一般的高分辨 TEM 成像实验中，非晶对图像衬度的影响是不可忽略的，而且原子柱之间互相影响的衬度信息也往往不可避免。此外，目前还没有明确的方法定义这种定量三维重构方法的分辨率。这些问题的存在限制了该方法的广泛使用。本章通过模拟和实验探究，更加细致地讨论了这些问题。

在本章中，我们首先提出了一种自洽性验证的重构方法，它通过定量分析整张二维图像的图像强度来重构一般晶体材料表面的三维原子结构^[185]。同时，该方法还能够估计和定义三维重构的分辨率，引入置信度来定量探究非晶对重构结果的影响。我们使用该方法重构了 Si[110] 晶体样品的二维原子分辨率 TEM 照片，并且测得该重构的结果在原子柱的高度（欠焦量）和厚度（原子个数）方面的分辨率都是一个原子间距（= 0.384 nm），其表面覆盖的非晶层厚度小于 1 nm。

4.2 全局匹配算法及模拟测试

4.2.1 算法介绍

根据单张二维高分辨率 TEM 原子像进行三维重构的基本原理是，通过定量比较模拟像与实验像的图像强度，并不断改变样品模型和模拟的参数进行高分辨 TEM 照片模拟，寻找最佳的模型与成像参数，例如欠焦量、样品厚度、样品倾转等。对于一张一般的高分辨 TEM 照片而言，在整个成像过程中未知的参数太多，在诸多参数之间优化找到全局最佳是不切实际的。幸运的是，球差矫正 TEM 可以矫正大部分

像差，这使得上述三维重构问题中待优化的参数极大减少，从而使得该定量匹配方法变得切实可行。不过，现阶段要实现重构，依然需要对待重构的样品做一定的假设，它应该满足以下四个前提条件：（1）样品必须是晶体，且其块体结构已知；（2）二维实验图像必须具有原子分辨率，样品中的每一个原子柱在 $x-y$ 平面上的位置，可以通过实验照片直接测量得到；（3）样品中的杂质、缺陷、畸变可以被忽略；（4）在电镜照片的拍摄过程中，样品被精确地倾转至正带轴。如此，样品的三维形貌就仅由每个原子柱的厚度（原子个数）和高度（欠焦量）决定，这使得原子分辨率的定量分析三维重构实际可行。

在优化过程中，一个好的初始模型对取得正确的优化结果具有重要意义。对于本章所研究的三维重构而言，我们可以从一个平整的样品模型（即模型中原子柱的厚度均相等）开始优化。模型的上下表面可以是倾斜的（原子柱的欠焦量线性变化），也可以不倾斜。

在整个重构方案中，最耗时的过程是从初始模型开始，通过全局匹配算法优化模型上下表面的原子结构。该算法将不断地调整模型的原子结构并模拟该模型的高分辨 TEM 照片，将得到的模拟像与整张实验像进行定量强度对比。其中图像模拟使用多片层法^[54,78,186–188]，该方法可以计算动力学电子散射，包括部分相干成像的透射交叉系数理论^[57,189,190]。由于全局匹配算法相比于局部匹配算法耗时更多，所以我们的算法使用了热门的 compute unified device architecture (CUDA) 语言和图形处理单元 (graphic processing unit, GPU) 加速技术^[191]。

为了说明在定量图像强度匹配的原子分辨率三维重构中使用全局匹配算法的必要性，我们通过模拟测试对比了全局匹配和局部匹配这两种算法的重构结果。图 1a 展示了模拟所使用的 Si[110] 模型。该模型中的所有原子柱的厚度均是 3.84 nm，它的表面沿 y 方向倾斜。电子束 (z 方向) 沿 Si[110] 方向入射。图 4.1a 中垂直于 z 方向的粉色平面是零欠焦面，它是欠焦量和原子柱高度的坐标原点。表 4.1 详细展示了像模拟时使用的参数。使用这些参数对该模型进行像模拟之后，得到的 TEM 模拟像将被当作实验图像，并分别使用两种重构算法对其进行重构。在全局匹配算法中使用的初始模型是表面平整的超胞模型。值得注意的是，在优化和定量对比的过程中，在模拟之前，需要在原子模型周围加入一定量的真空，以避免环绕效应。图 1d 展示了 Si[110] 模型的 $x-y$ 平面投影结构。为了方便讨论，图 4.1e 展示了 Si[110] 的单胞。

图 4.1b 是局部匹配算法的重构结果。在这个方法中，整个“实验”图像将以单胞为单位被分割成若干部分。图像的模拟和对比仅分别针对每一个分割出的图像，以确定该图像所对应的原子柱的厚度和欠焦量。从图 4.1b 可知，局部匹配算法所重构的结果相对于原始的结构模型存在明显的误差。尽管如此，它能够合理地反映出原始的原子模型的表面是存在某种程度的倾斜的。图 4.1c 展示了全局匹配算法的重

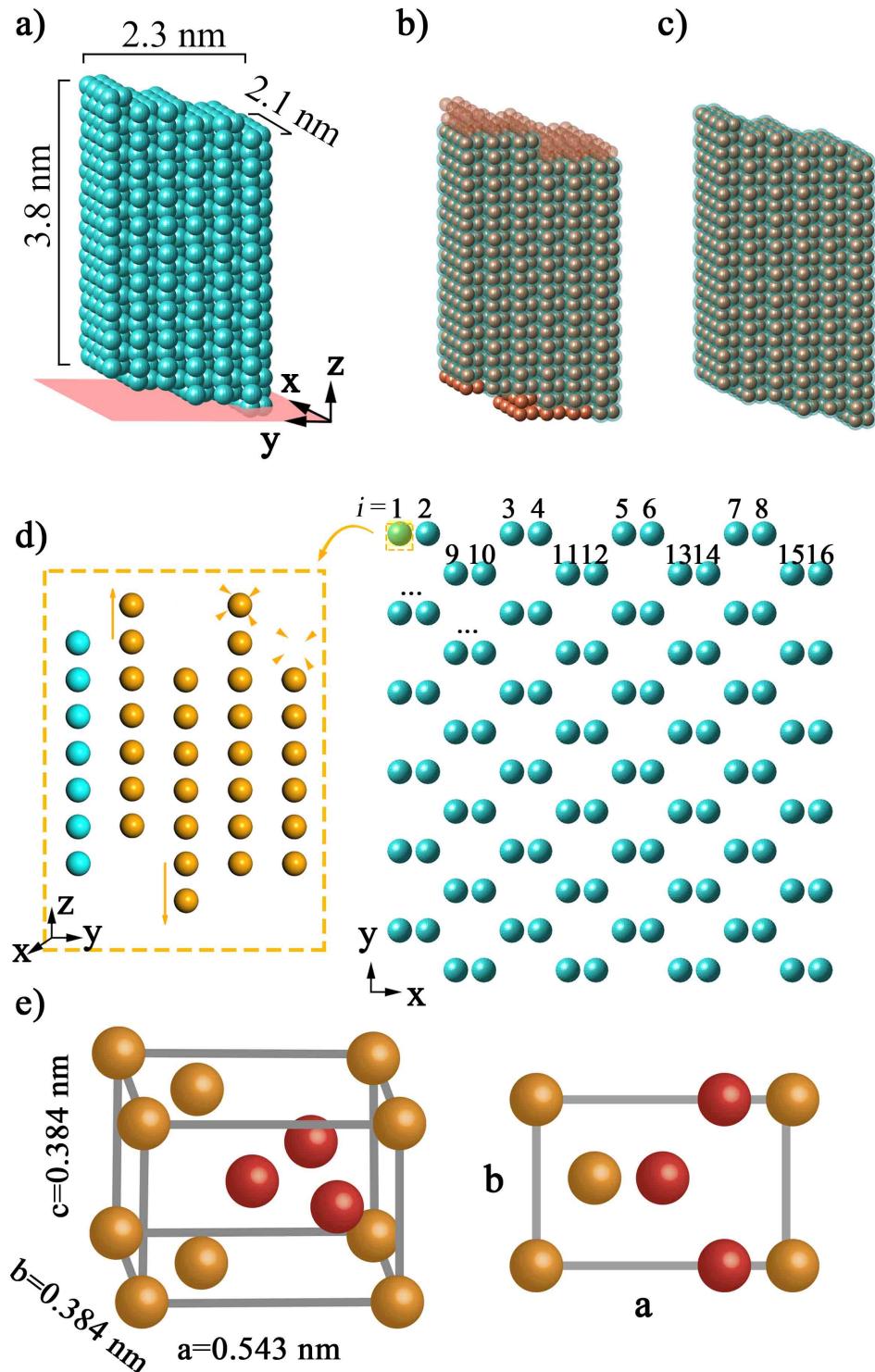


图 4.1 模拟测试的示意图

a) 模拟测试使用的 Si[110] 样品模型的三维形貌图，该模型的上下表面具有一定的倾斜；其中 x , y , z 轴分别对应 [111], [001], [110] 方向；垂直于 z 轴的粉色平面是零欠焦面；b) 局部匹配算法的重构结果，其表面的一些原子（棕色表示）是错误的，透明棕色表示这些原子没有被正确重构出来；c) 全局匹配算法的重构结果，其与原始模型 a) 完全一致；d) Si 模型的顶视图，其左边的插图描述了各原子柱在优化时将在厚度（原子柱中的原子个数）和高度（欠焦量）上被调整；每个原子柱在优化时被标记为 i ($i = 1, 2, \dots, N$)；e) 左边是 Si[110] 的单胞三维图像， c 平行于 [110]；右边是该单胞的顶视图；单胞中橙色的原子处于 $z = 0$ 的位置，而红色的原子处于 $z = 0.5c$ 的位置

构结果。可以发现，全局匹配算法重构的原子模型与原始模型完全一致，不存在任何误差。

图 4.2 展示了算法的流程图，每当某一 Si 原子柱 i ($i = 1, 2 \dots N, N = 96$, 如图 4.1d 所示) 发生改变时，整个模型的模拟图像将与实验图像进行对比，对比结果以绝对误差 D 作为评判标准，以优化该原子柱的厚度和高度。所有 N 个 Si 原子柱将被不断地调整优化直到整个模型不再发生任何变化。

$$D = \sum_{i=1}^N (|I_n - I_n^{exp}|) / N_{pixel} \quad (4.1)$$

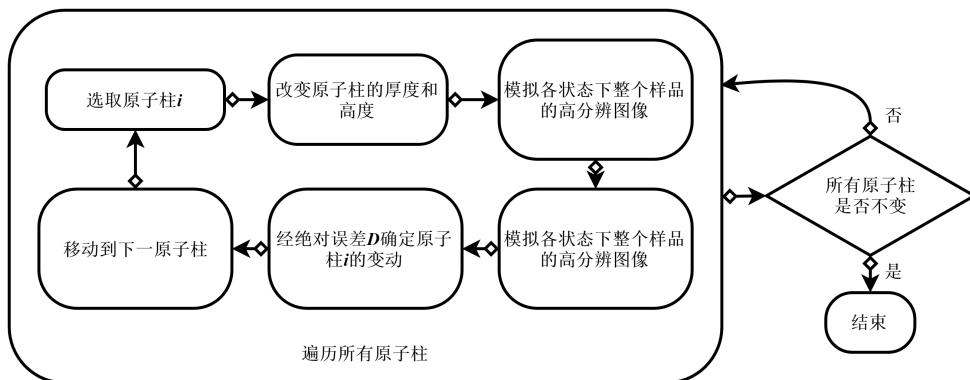


图 4.2 算法流程图

全局匹配算法的重构结果更加准确的原因主要分为两个方面：首先，全局匹配算法可以避免环绕效应。再者，该方法考虑了包括离域效应在内的所有非线性成像效应。一般来说，由于非线性成像效应，某一原子柱在成像时会影响其周围原子柱的图像衬度。尽管这种效应在原子成像条件下可以被降低到最小，但是不可能被完全消除。因此，在一般的三维重构中，为了达到原子分辨率的重构，应该优先考虑使用全局匹配算法进行重构，而局部匹配算法可以用来重构一个粗略模型为全局匹配算法提供合理的初始模型。

表 4.1 图像模拟参数

Parameters	Magnitude
C_{S_3}	0.015 mm
Defocus	-3 nm
Semi-Convergence angle	0.25 mrad
Objective aperature	0.7 \AA^{-1}
Focus spread	47 \AA
Debye-Waller factor	0.5 \AA^2

4.2.2 模拟测试方案

本条将通过重构模拟的高分辨像来测试全局匹配算法。为此构造了如图 4.3a 所示的两个超胞， s_1 和 s_2 。这两个超胞的表面均是倾斜的，这将引起成像的梯度欠焦。且它们的厚度和表面的倾斜程度均不相同，以此作为对比。更详细的超胞信息和模拟参数见图 4.3 和表 4.3。为了避免环绕效应，超胞的左右两端需要加入真空层，并以图 4.3c 中的区域作为重构的兴趣区域。重构完成后，重构的结果将与正确的超胞进行对比，统计每一个原子柱厚度和高度的误差，并根据公式（4.2）和公式（4.3）计算出平均误差和最大绝对误差：

$$\text{average error} = \sum_{n=1}^N \frac{|c'_n - c_n|}{N} \quad (4.2)$$

其中 n 表示某一原子柱， N 是原子柱的总数， c'_n 表示重构的原子柱 n 的厚度或高度， c_n 表示原始超胞中的原子柱 n 的厚度或高度。

$$\text{max absolute error} = \max(|c'_n - c_n|) \quad (4.3)$$

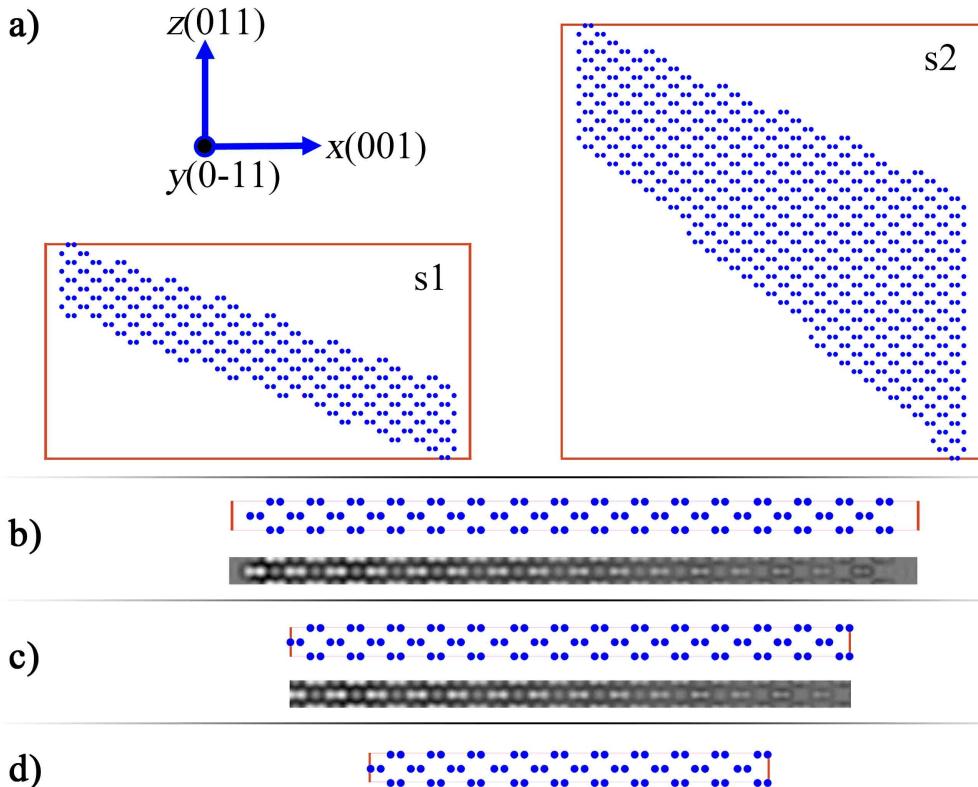


图 4.3 超胞 s_1 和 s_2 的示意图

a) 超胞 s_1 和 s_2 的正视图；b) 超胞 s_1 和 s_2 的俯视图；c) 感兴趣区域的俯视图

在模拟测试中，我们讨论了一些重要的参数对全局匹配算法重构的影响，其中包括噪音、欠焦量、晶体倾转、三级球差和 MTF。在实际实验中，这些参数往往无

法被精确测定，所以我们还重点探究了这些参数的测量误差对全局匹配算法重构结果的影响。

表 4.2 模拟测试中的多层法模拟参数

Parameters	Magnitude
Side length a	86.9 Å
Side length b	3.83 Å
Electron beam voltage	200 kV
Semi-convergence angle	0.25 mrad
Objective aperture	0.7 Å ⁻¹
Focus spread	47 Å
Debye-Waller factor	0.5 Å ²
Defocus, Cs, crystal tilt, Poisson noise	Zero or specifically defined in tests

4.2.3 模拟测试结果

4.2.3.1 欠焦量、三级球差及晶体倾转对重构的影响

我们使用全局匹配算法重构了不同欠焦量、三级球差以及晶体倾转下的高分辨 TEM 模拟像以探究这些参数对重构的影响。需要指出的是，在重构中，三级球差和晶体倾转作为已知参数，而欠焦量作为重构的一部分，在重构开始时是未知参数。当 s1 的模拟像中分别加入了 -3 nm 欠焦量、15 μm 三级球差或沿 x – y 方向各 15 mrad 晶体倾转后，其重构的结果均如图 4.4a 所示，重构没有误差。同样，当 s2 的模拟像中加入了 -3 nm 欠焦量、15 μm 三级球差或沿 x – y 方向 8 mrad 晶体倾转后，其重构结果均如图 4.4b 所示，重构没有误差。然而，当在 s2 的模拟像中加入超过 8 mrad 的晶体倾转时，重构的结果中将产生误差。图 4.4c 是在 s2 的模拟像中加入沿 x – y 方向各 15 mrad 晶体倾转后的重构结果，可见此时重构结果中的误差非常明显。图 4.3d 是在 s2 的模拟像中加入不同程度的晶体倾转产生的误差曲线。可见随着晶体倾转的增加，即使在精确知晓倾转角度时，TEM 像的重构依然将变得越来越困难。

图 4.5a 展示了超胞 s1 和 s2 在欠焦量是 -3 nm 的时候的高分辨 TEM 模拟像。可以看到，图像的衬度随欠焦量的变化发生显著的变化，甚至在某些区域发生了衬度反转的现象（即原子柱的衬度从亮变成了暗）。但即使在这种情况下，全局匹配算法依然可以正确地对其进行重构。图 4.5b 展示了 Si[110] 晶带轴沿 x 方向偏离 8.1 mrad 时的衍射斑点的模拟图像。当晶体倾转为 8.1 mrad 时，电子衍射的偏转已经非常明显。在实际实验操作中，仅通过肉眼观察就能够将晶体倾转控制在 0.4°（约 7 mrad）以内^[192]。而且，常规的球差矫正器可以将残余的三级球差控制在 20 μm 以内。所以，在球差校正的 TEM 下，经过常规晶带轴校正的 TEM 原子像可以适用于全局匹

配算法。以上测试说明了全局匹配算法可以适用于一般的原子分辨率球差矫正 TEM 照片。

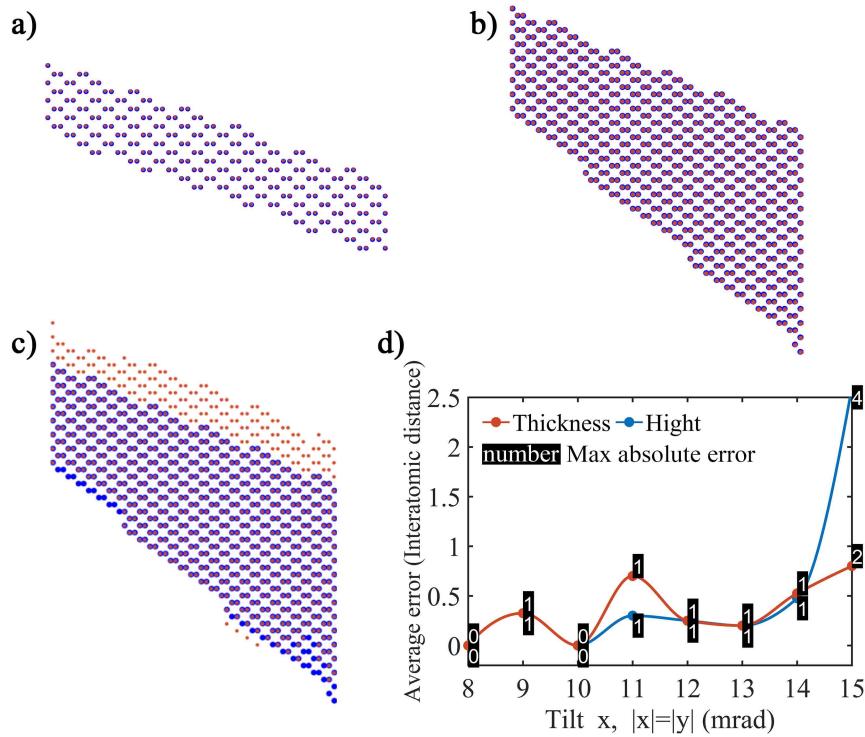


图 4.4 模拟测试欠焦量、三级球差、晶体倾转对重构的影响

a) 当 s1 的模拟像中加入了 -3 nm 欠焦量、15 μm 三级球差或沿 $x - y$ 方向各 15 mrad 晶体倾转后的重构结果；b) 当 s2 的模拟像中加入了 -3 nm 欠焦量、15 μm 三级球差或沿 $x - y$ 方向各 8 mrad 晶体倾转后的重构结果；c) 当 s2 的模拟像中加入了沿 $x - y$ 方向各 15 mrad 晶体倾转后的重构结果；图 a-c 中背景蓝色原子模型是原始的超胞模型，欠焦红色原子模型是重构结果；d) 当 s2 的模拟像中加入不同程度的晶体倾转后的重构结果的误差变化曲线

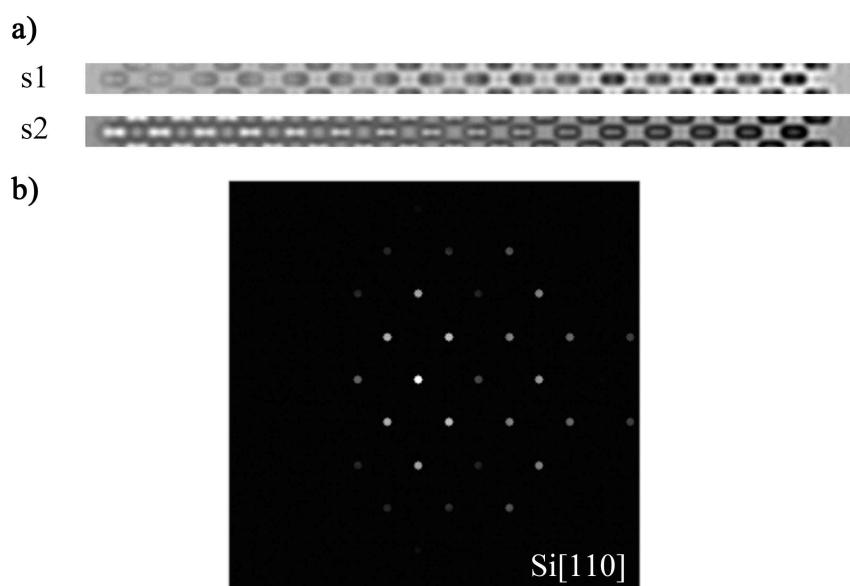


图 4.5 超胞 s1 和 s2 在 -3 nm 欠焦量下的模拟像及 Si[110] 在 8.1 mrad 晶体倾转下的电子衍射模拟图
a) s1 和 s2 在 -3 nm 欠焦量下的模拟像；b) Si[110] 晶体在沿 x 方向倾转 8.1 mrad 时的电子衍射模拟图

4.2.3.2 噪音对重构的影响

噪音在实验中是不可避免的，它会降低成像质量，影响图像定量分析。为了探究在噪音的存在下，全局匹配算法是否依然能够对图像进行精确重构，我们将泊松噪音加入到了模拟像中，再用全局匹配算法对其进行重构。图 4.6a 和 b 分别展示了当在 s1 和 s2 的模拟像中加入不同信噪比的泊松噪音时的误差变化曲线。可以看到，当信噪比增加到 30 db 时，重构误差几乎消失，当信噪比逐渐降低时，重构误差也将增加。图 4.6c 和 d 展示了加入 30 db 泊松噪音的 s1 和 s2 的部分模拟像。尽管加入的噪音的信噪比相同，但是图 4.6c 和 4.6d 图像质量的下降程度是不同的，这主要是因为 s2 比 s1 厚，所以其 TEM 照片的衬度比 s1 的高，不容易被噪音影响。不过，尽管 s1 的图像质量受噪音的影响如此严重，此时产生的重构误差却很小。所以噪音不会对全局匹配算法产生特别明显的影响。

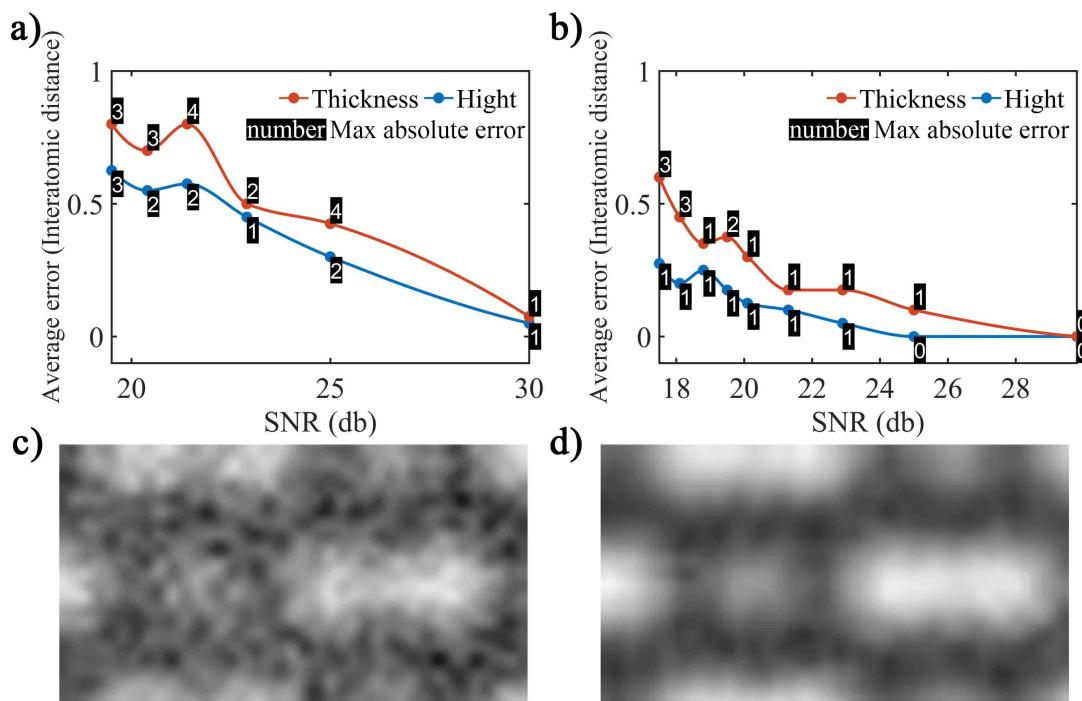


图 4.6 模拟测试噪音对重构的影响

a, b) s1 和 s2 的重构误差关于噪音信噪比的变化曲线；c, d) 加入了 30 db 的泊松噪音后的 s1 和 s2 的部分模拟像

4.2.3.3 晶体倾转测量误差对重构的影响

在 TEM 中观察晶体的高分辨图像时，需要倾转晶体使其晶带轴与电子束入射方向平行。在实际操作中，往往无法保证完美地将晶带轴踩正，而残余的晶体倾转又很难被准确地测量。本节通过模拟讨论无法准确知晓晶体倾转的时候是否还能进行精确的三维重构。为此我们首先在 s1 的模拟像中加入了沿 x 和 y 方向各 15 mrad 的晶体倾转，在 s2 的模拟像中加入了沿 x 和 y 方向各 8 mrad 的晶体倾转（在第 4.2.3.1 款中已经证明，当精确已知晶体倾转时，这两个模型都能被精确重构）。然

后，在重构模拟像时使用不同程度的晶体倾转以观察重构结果的变化情况。图 4.7a 和 b 展示了以不同晶体倾转重构 s1 和 s2 时的误差变化曲线。当使用的晶体倾转偏离正确数值时，重构误差逐渐增加。由于 s2 超胞比 s1 厚，所以其高分辨像的衬度变化更易受晶体倾转的影响，在相同的晶体倾转数值偏离下，其产生的重构误差也更大。不过，当晶体倾转的误差保持在几个毫弧度内时，其导致的重构误差在一个单胞长度以内。在 s1 中，晶体倾转的数值偏离引起的重构误差更小，在一定程度内几乎可以被忽略。所以，晶体倾转的测量误差对厚样品的重构具有一定影响。不过，厚样品的图像衬度受晶体倾转的影响较大，在实际使用时只要保证使用高质量的 TEM 像就可以避免过大的晶体倾转带来的误差。

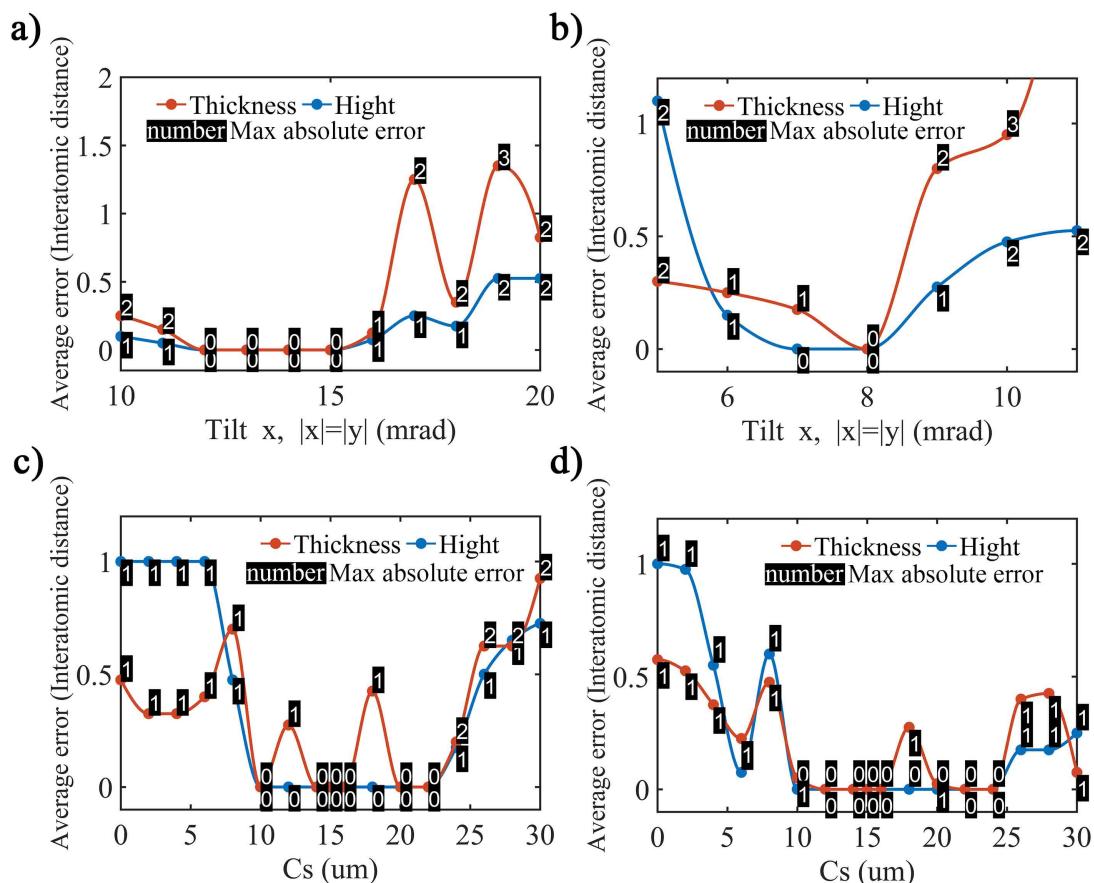


图 4.7 模拟测试晶体倾转以及三级球差测量误差对重构的影响

a) 以不同程度的晶体倾转重构含 15 mrad 晶体倾转的 s1 模拟像时的误差变化曲线；b) 以不同程度的晶体倾转重构含 8 mrad 晶体倾转的 s2 模拟像时的误差变化曲线；c) 以不同程度的三级球差重构含 15 μm 三级球差的 s1 模拟像时的误差变化曲线；d) 以不同程度的三级球差重构含 15 μm 三级球差的 s2 模拟像时的误差变化曲线

4.2.3.4 三级球差测量误差对重构的影响

三级球差（third order spherical aberration, Cs）是 TEM 成像过程中非常重要的像差参数，在球差矫正器发明之前，它一直是限制 TEM 分辨率的重要因素。在实际的实验中，尽管球差矫正器能够将三级球差矫正到很小量级，但是其测量到的球

差与真实的球差之间总可能存在误差。当无法准确知道真实球差的数值时，是否还能进行精确的三维重构是一个需要被探究的问题。本节在 s1 和 s2 的模拟像中都加入了 $15 \mu\text{m}$ 的三级球差，并在重构时，使用不同数值的三级球差。图 4.7c 和 d 是以不同的三级球差重构 s1 和 s2 时的重构误差变化曲线。当三级球差的测量误差在 $\pm 5 \mu\text{m}$ 以内，重构的平均误差将保持在 0.4 个单胞长度以内，且最大误差不超过 1 个单胞长度，这说明重构的结果中只有少数原子柱产生一个单胞长度的重构误差。总体而言，三级球差对重构结果的影响不大，即使存在一定的常规测量误差，也可以进行准确的三维重构。

4.2.3.5 MTF 纠正误差对重构的影响

在电镜中，CCD 相机收集到的图像强度与理论上的图像强度是不一致的，MTF 函数描述了两者之间的关系。公式（4.4）是公式（1.23）简化 MTF_{px} 和 C 之后的结果：

$$H = F \cdot MTF_{px} \quad (4.4)$$

其中 H 表示 CCD 相机收集到的 TEM 照片的傅里叶变换， F 表示理想的 TEM 照片的傅里叶变换， MTF_{px} 如下式所示^[91]：

$$MTF_{px}(u, v) = \exp(-\alpha \sqrt{u^2 + v^2}) \quad (4.5)$$

α 是可变的参数， u 和 v 表示倒空间坐标。

在定量分析电镜照片之前，通常需要先测量 CCD 相机的 MTF 曲线，消除 MTF 对图像衬度的调制。本节讨论了当测量得到的 MTF 与实际的 MTF 有偏差时三维重构的结果的变化情况。首先使用 $\alpha = 5$ 时的 MTF 函数对在 s1 和 s2 的模拟像进行调制，然后分别使用不同 α 对应的 MTF 函数来矫正模拟像，再用全局匹配算法重构这些矫正之后的图像。图 4.8a 展示了这些图像的衬度变化曲线。其中，s1 的无 MTF 调制的模拟像的衬度（使用 $\alpha = 5$ 的 MTF 函数矫正后的图像） CON_{s1} 是 0.052，当使用 $\alpha = 4.5 \sim 5.5$ 对应的 MTF 函数矫正后，这些图像的衬度是 $0.041 \sim 0.062$ ，相当于 $CON_{s1}/1.27 \sim CON_{s1} \times 1.27$ 。相应的，s2 的无 MTF 调制的模拟像的衬度 CON_{s2} 是 0.246，矫正后的图像衬度是 $0.195 \sim 0.316$ ，也相当于 $CON_{s2}/1.27 \sim CON_{s2} \times 1.27$ 。可见 s1 和 s2 对应的图像的衬度变化幅度是相同的。图 4.7b 和 c 展示了重构这些矫正后的图像时的误差变化曲线。当 α 偏离正确数值“5”时，对应的重构误差也会增大。而且，s2 中产生的重构误差明显高于 s1 中的误差，这是因为 s2 的模拟像本身的衬度较高的原因。图 4.8d 展示了 s1 中每一个原子柱处产生的厚度误差。当使用 $\alpha < 5$ 对应的 MTF 纠正图像后，这些图像的重构结果的每个原子柱都比原始（s1）的原子柱厚；相反，当使用 $\alpha > 5$ 时对应的 MTF 纠正图像后，这些图像的重构结果比原始结构薄。这说明 MTF 的矫正误差，会有规律地影响重构结果的厚度。综上可

知, MTF 对重构的影响较为严重, 在定量分析和重构时是不可忽略的因素, 需要被精确地测量。

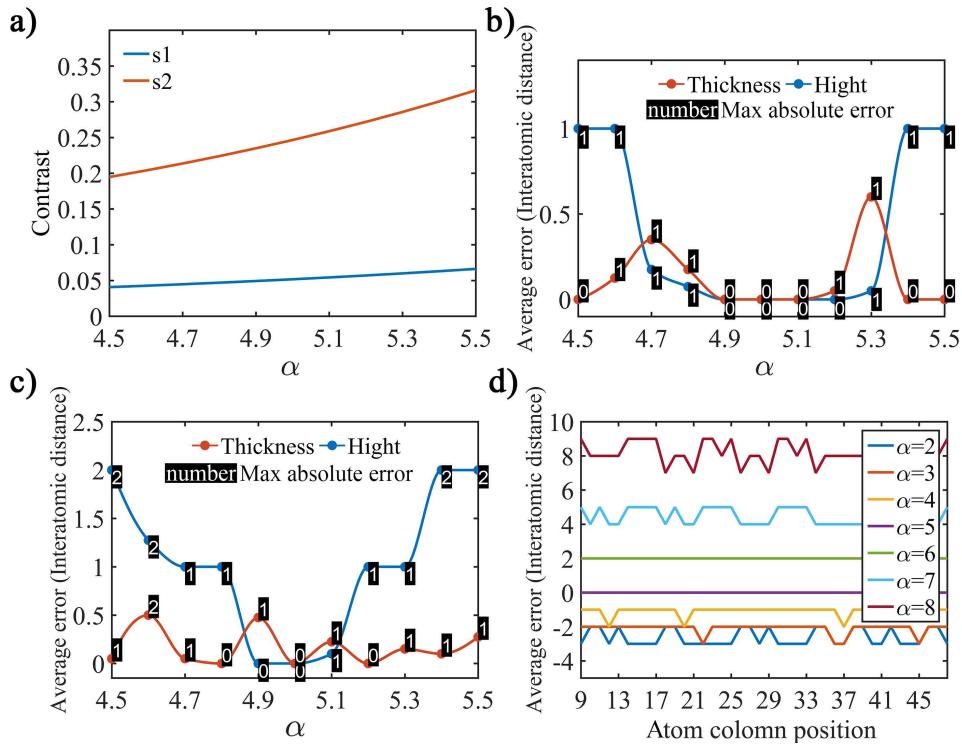


图 4.8 模拟测试 MTF 对重构的影响

a) 不同 α 对应的 MTF 纠正 s_1 和 s_2 的模拟像后图像衬度的变化曲线, 其中 s_1 和 s_2 的模拟像均加入了 $\alpha = 5$ 对应的 MTF 曲线的影响; b, c) 不同 α 对应的 MTF 纠正 s_1 和 s_2 的模拟像后的图像的重构误差曲线; d) 不同 α 对应的 MTF 纠正 s_1 的模拟像后的图像经重构后, 所有原子柱的厚度误差

4.2.3.6 模拟测试小结

本节提出了从单张原子分辨 TEM 照片重构晶体材料的三维形貌的全局匹配算法。模拟测试证明了全局匹配算法比局部匹配算法的重构结果更加准确。我们还在模拟测试中分析讨论了多个因素对重构结果的影响, 结果显示全局匹配算法可以适用于一般的球差矫正 TEM 拍摄得到的原子分辨率 TEM 照片。具体地, 当晶体的晶带轴被校正的情况下, 即使其中存在残余晶体倾转, 全局匹配算法的重构精度也不会受太大影响。另外, 欠焦量、三级球差、噪音等对重构精度的影响更加微弱。不过, MTF 对重构结果的影响特别明显, 其在图像定量分析中是不可忽视的因素, 在重构之前需要被准确地测量。

4.3 三维重构方案的自洽性

4.3.1 环绕效収敛测试

在第 1.2.4.3 款已述及, 环绕效应会导致图像模拟误差。在多层次法运算过程中, 每一层运算都会有误差被包裹到图像中。而这种产生于边界的误差, 能够向图像内

部扩散至多深，是相当复杂的一个问题，取决于样品厚度、成像条件等诸多因素。因此，为了保证全局匹配算法中图像模拟的精确性，必须避免这种由图像计算时的周期性假设所导致的误差。这意味着，在模拟感兴趣区域的高分辨 TEM 照片时使用的超胞模型必须大于感兴趣区域，以阻挡环绕效应影响到感兴趣区域的图像衬度。而在图像匹配时，只使用感兴趣区域的图像与实验图像对比。如图 4.9 所示，为了确定超胞模型的必要尺寸，我们对不同大小的模型进行了收敛测试。

在收敛测试中，如图 4.9a 所示，我们将感兴趣区域的超胞标记为 **0**，将一系列不同尺寸的超胞标记为 **0, 1, …, 6**。接着，计算出这些超胞的模拟像 $I_i(x, y)$ ($i = 0, \dots, n$)，这些图像的尺寸当然也各不相同。对于连续的两张图像，我们在图像 I_0 对应的区域计算出它们的差 $\Delta I_i(x, y) = I_{i+1}(x, y) - I_i(x, y)$ ，如图 4.9b 所示。图 4.9c 是图 4.9b 中每个图像的标准差。根据图 4.9b 和 c 可以得出以下结论：(1) 当超胞的尺寸由 **0** 增大到 **1** 时，图像的强度在边界处发生了强烈的变化，这意味着超胞 **0** 所产生的环绕效应主要集中在其边界；(2) 超胞 **1** 或 **2** 已经足够大，继续增加超胞的尺寸不会对误差产生显著的改善作用，标准差也已经在此时接近收敛。

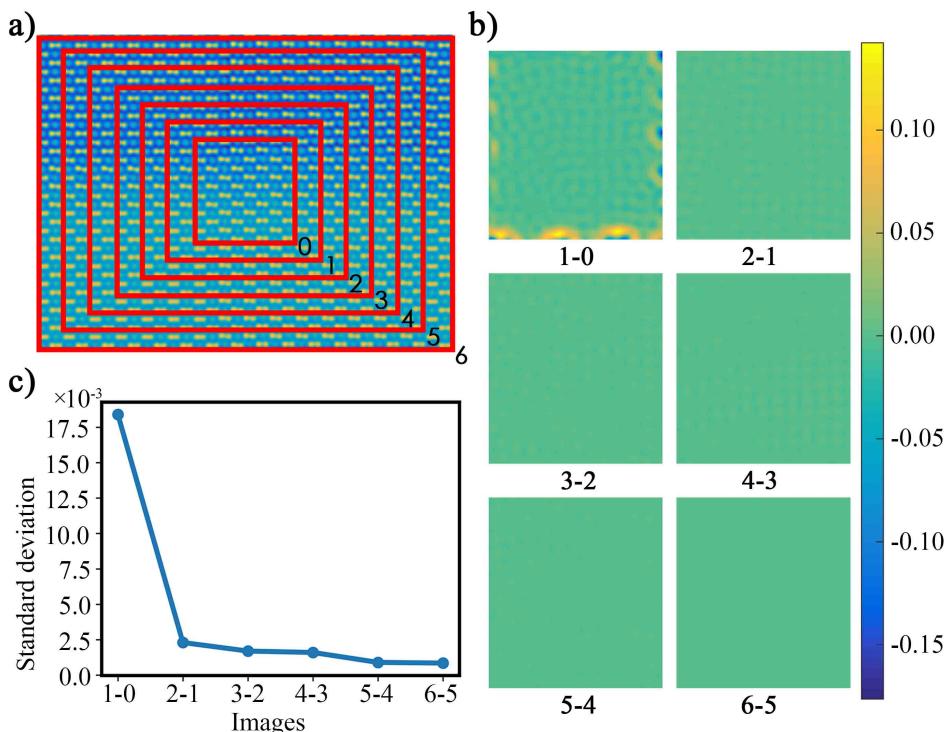


图 4.9 环绕效収敛测试示意图

a) 表面倾斜的 Si 超胞的模拟像，其中红色矩形框标记了不同尺寸的超胞，超胞 **0** 至超胞 **6** 尺寸依次增大；b) 两个连续超胞的模拟像的差，图像仅在超胞 **0** 所在的区域进行对比；c) 图 b 中每张图像的标准差的变化曲线

4.3.2 自治性验证及分辨率

我们引入了一个自治性验证方案以保证全局匹配算法结果的有效性，并且定义了三维重构在 z 方向上的分辨率。通过自治性验证方案得到的结果将更为客观，操

作者对结果的影响程度将大幅降低。该方案的主要思想如图 4.10 所示，在实际三维重构时，即使所需重构的感兴趣区域已经确定，仍然存在许多种超胞的选取方式，即可选区不同的实验图像区域。比如，图 4.10 中红色矩形框所围的区域 A1（右上角标记）是一种超胞的选取方式。其他还存在一些相同尺寸的超胞选取方式，比如 A2, A3, B1, B2 等。问题的关键是，不同的超胞可能会导致最终重构的感兴趣区域的原子结构略有不同。这是因为同一个感兴趣区域在不同的超胞中具有略微不同的环境，这有可能导致不同的重构误差。举例来说，用全局匹配算法重构感兴趣区域（图 4.10 中橙色区域）时，由超胞 A1 重构所得的结果和由超胞 C5 重构所得的结果，有可能会略有差别。因为除了图 4.10 中的黄色区域是 A1 和 C5 共有的区域外，它们在其他区域具有不同的局部样品厚度、欠焦量以及非晶覆盖状况等。这种环境的差异会造成最终重构结果的差异。所以，原则上某一感兴趣区域的重构应该综合多个独立的重构结果，最终的重构结果应该是这些不同的重构结果的平均。如此所得的平均结果更加客观，消除人为操作对结果的影响，而且可以验证重构结果的合理性。比较感兴趣区域中每一个原子柱的平均厚度和平均高度和每个独立重构结果的差别可以获得厚度和高度的重构误差。通过统计所有独立重构的结果中所有原子柱处的误差，我们可以以如下的方式定义三维重构在 z 方向上的分辨率：首先去除所有误差中前 20% 的较大误差，然后将剩余的 80% 的误差中的最大值定义为三维重构在 z 方向上的分辨率。比如，如果在对某一感兴趣区域的重构中产生的所有误差中，有少于 20% 的误差大于或等于 2 个原子间距，而超过 80% 的误差都小于 2 个原子间距，则定义该三维重构在 z 方向上的分辨率是 1 个原子间距。

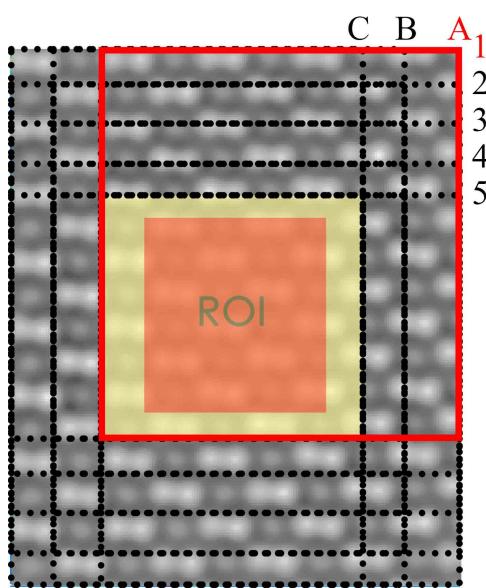


图 4.10 自洽性验证方案分区图

图中展示了相同尺寸但是位置不同的超胞 A1, A2 … C5 的选区方式，这些超胞均具有相同的公共区域，右上角是不同超胞的命名方式

4.3.3 非晶对重构的影响

由于非晶对样品的污染在大部分的实验中是不可避免的，但是又无法将其考虑到重构的过程中，因此有必要定量估算其对图像衬度的影响。为了模拟非晶对一般晶体材料高分辨电镜照片图像强度的影响，我们构建了一个尺寸为 $9.7 \text{ nm} \times 9.7 \text{ nm} \times 4.3 \text{ nm}$ 的 Si 超胞。如图 4.11d 所示，该超胞的 z 方向沿晶体的 [100] 方向，在晶体上下表面分别为其覆盖上厚度为 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 以及 2.5 nm 的非晶层。其中 Si 非晶层中的原子位置是通过分子动力学模拟软件 LAMMPS，根据 T. Grieb 等工作^[193]中的方式计算所得。图 4.11a-c 直观地展示了当表面非晶层增厚时，所得的高分辨电镜照片的图像衬度变化之明显。图 4.11e 进一步展示了由非晶层导致的图像强度误差相对于非晶层厚度的变化曲线。从以上的对比可知，非晶对图像强度的影响是非常显著的，所以这些影响必须被仔细地分析以保证重构算法可以被正确地应用于实际材料的重构。值得注意的是，由于被非晶影响的高分辨电镜照片的噪音比较严重，在将这些照片与单纯晶体的高分辨电镜照片对比之前，这些照片都通过了 Weiner 滤波器^[194]的过滤（电镜照片定量分析中经常执行的一个步骤），以减轻噪音的影响。实际上，Weiner 滤波器是一种在倒空间中去除图像背底噪音和提高图像质量的方法，它并不能完全消除非晶对图像衬度的影响，比如图 4.11b 和 c 与图 4.11a 依然具有很大的差别。

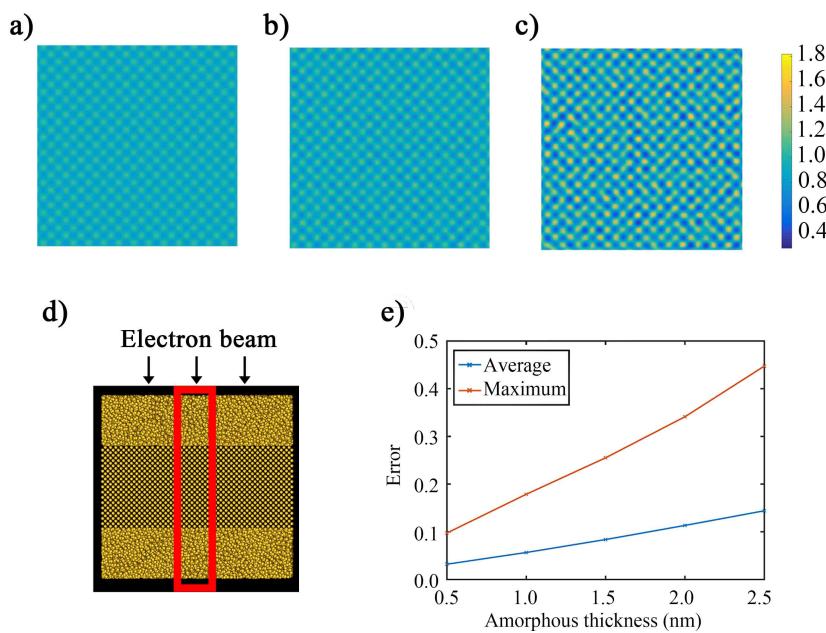


图 4.11 非晶对图像衬度的影响

a-c) Si[100] 的高分辨电镜照片模拟像，其中 Si 晶体的上下表面覆盖了厚度为 0.0, 0.5, 2.5 nm 的非晶层，这些图片均通过 Weiner 滤波器过滤；d) Si[100] 样品的截面图，Si 晶体上下覆盖了等厚的非晶层，其中 Si 晶体的尺寸为 $9.7 \text{ nm} \times 9.7 \text{ nm} \times 4.3 \text{ nm}$ ，电子束沿 Si[100] 入射，只有红色矩形框中的区域的模拟像展示于图 a-c 中；e) 覆盖非晶后的超胞的模拟像与 Si 晶体模拟像之间的平均误差与最大误差相对于非晶厚度的变化曲线

如图 4.11e 所示, 当非晶层增厚时, 最大误差增长的幅度比平均误差增长的幅度更大, 所以其中大误差的具体分布情况需要进一步的分析。图 4.12a 和 b 展示了当非晶厚度为 0.5 nm 时, 大误差 (红色标记所示, 绝对值超过 0.1) 相对于 Si[100] 投影势场的分布情况。从中可以发现, 当非晶层较薄时, 其引入的大误差大部分分布于原子柱之间, 只有小部分的大误差分布于接近原子柱的位置。从图 4.12c 和 d 中的误差分布直方图可知, 当非晶层很薄时 (比如 0.5 nm), 其产生的误差几乎不超过 0.1。但是当非晶层厚度增加至 2.5 nm 时, 其引入的误差大部分都会超过 0.1, 此时的误差将随机分布于整个区域。

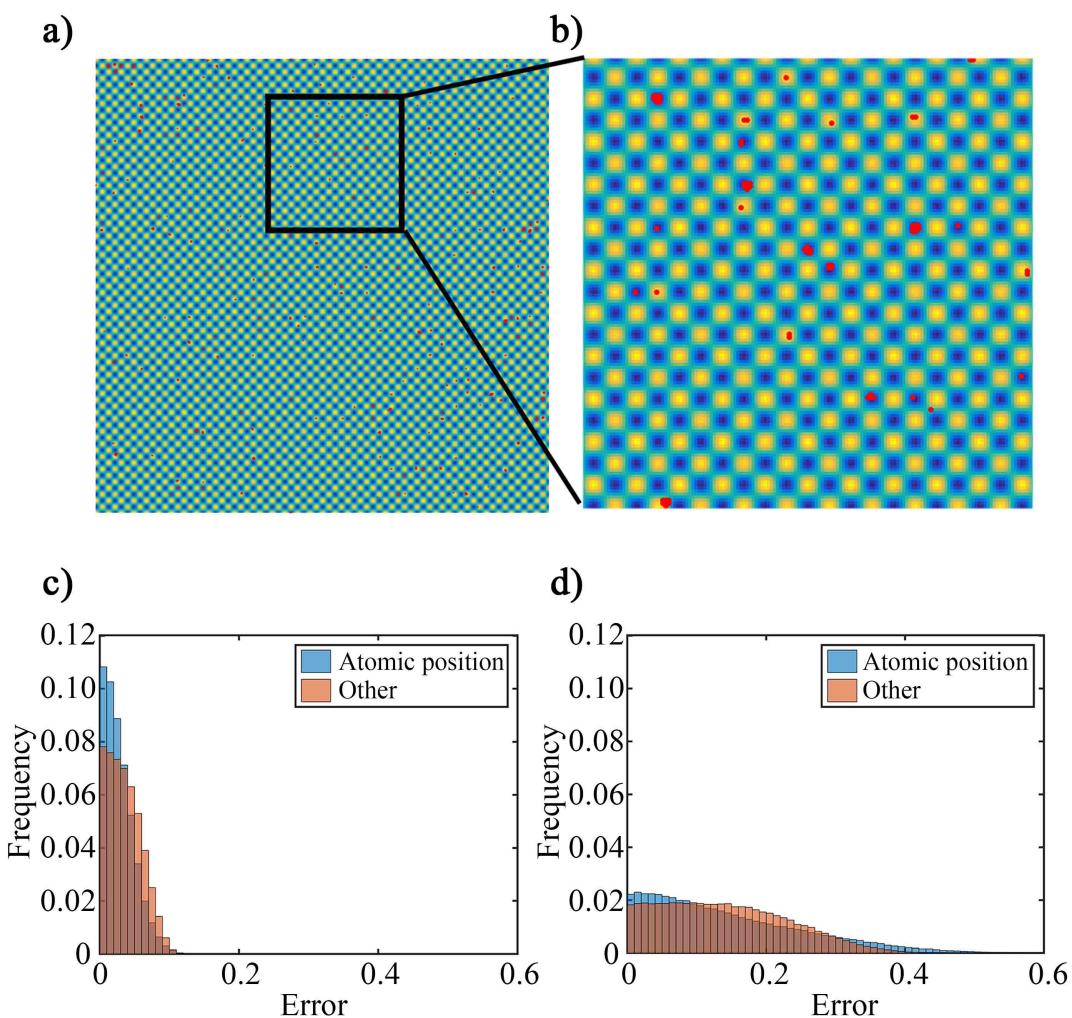


图 4.12 非晶引起的误差分布示意图

a) 图 4.11a 与图 4.11b 之间较大误差的分布情况示意图, 其中误差绝对值大于 0.1 的区域被标记为红色; b) 图 a 中线框区域的放大图; c, d) 图 4.11a 与图 4.11b 以及图 4.11a 与图 4.11c 之间的误差的分布直方图

4.3.4 三维重构的置信度

为了测量全局匹配算法重构的可靠性以及其对一般材料和一般原子分辨率图像

的适用性，在此定义置信度 C_{3D} 如下：

$$C_{3D} = 1 - E_{average} - E_{column} \quad (4.6)$$

其中 $E_{average}$ 是整张图像的平均误差与整张实验图像的平均图像强度的比值， E_{column} 是原子柱位置的平均误差与原子柱位置的平均图像强度的比值。实际上，第一项 $E_{average}$ 已经包含了第二项 E_{column} 中的误差，但是原子柱位置的误差相比于原子柱位置之间的误差对重构结果的影响更大，所以将该类误差在置信度中的权重加倍。可以合理推断，误差越小，重构的置信度就应该越高。当误差全部由非晶引起时， C_{3D} 直接与非晶层的厚度呈负相关，如图 4.13a 所示。随着非晶层由 0 增加至 1.5 nm，三维重构的置信度将从 100% 快速下降到 90% 以下。一个好的三维重构结果，它的置信度应该保持在 90% 以上。

需要指出的是，尽管非晶污染是实际实验中最难以控制的误差来源，其他的因素，例如成像条件偏离最佳等等也是产生误差的原因。任何使图像质量变差的因素都将降低三维重构结果的置信度。再次强调，在估计置信度时，原子柱位置的误差应该被加倍考虑，因为此处的误差对重构可靠性的影响最严重。

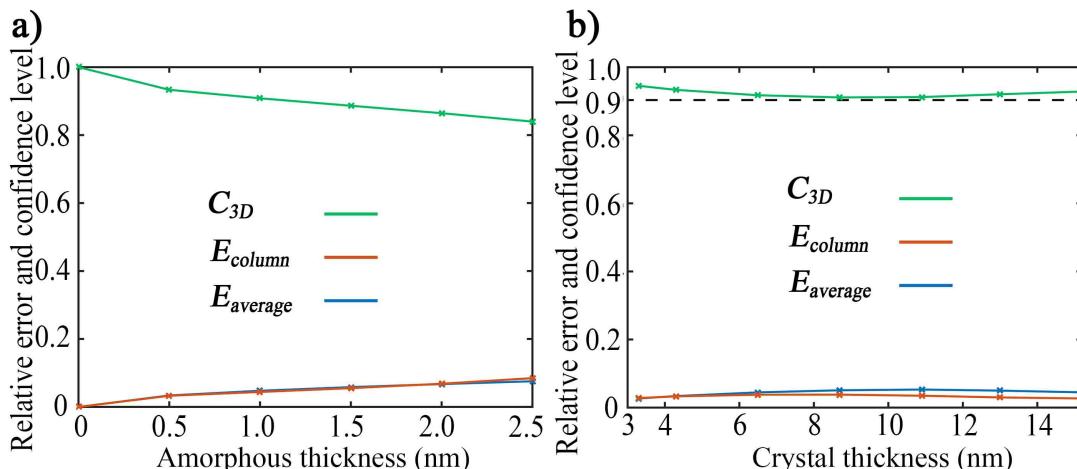


图 4.13 置信度关于非晶以及晶体厚度的变化关系

a) 当晶体厚度为 4 nm 时，置信度关于非晶层厚度的变化曲线；b) 当非晶层厚度为 0.5 nm 时，置信度关于晶体厚度的变化曲线；所有的模拟都在球差和欠焦量都为 0 的条件下进行计算，所有误差均全部有非晶引起

4.4 实验图像的三维重构

在这一节中，我们将自洽性验证的三维重构方案应用于一张 Si[110] 的二维原子分辨率 TEM 照片，重构出了该样品的表面三维原子形貌，且重构获得了很高的分辨率和置信度。

4.4.1 实验方案

根据 C.H. Liu 等的研究^[195], 在 Al-Si 合金的热处理过程中, 粗大的共晶 Si 颗粒的边缘会析出细小的纳米 Si 颗粒。这种纳米 Si 颗粒的尺寸非常小, 适合 TEM 的观察, 在球差矫正的高分辨 TEM 下可以拍摄得到高质量的原子分辨率照片。Al-Si 合金的 TEM 样品通过机械抛光和电解双喷制备, 纳米 Si 颗粒出现在 Al 基体穿孔的边缘。用于观察 Si 样品的 TEM 型号是 Thermo Fisher FEI Titan 80-300 球差矫正 TEM。电镜照片沿 Si[110] 方向拍摄, 详细的实验成像参数如表 4.3 所示。为了获得高质量的原子分辨率 TEM 照片, 实验时使用了 NCSI 技术。图 4.14a 和 b 展示了拍摄到的实验照片, 其中的亮点表示 Si 原子柱。在此图中, 所有的 Si 原子柱在 $x - y$ 平面的位置都可以通过高斯拟合等方法确定^[46,196]。相比于模拟像, 该实验图像的噪音非常严重, 这主要因为样品的表面存在一定的非晶污染。

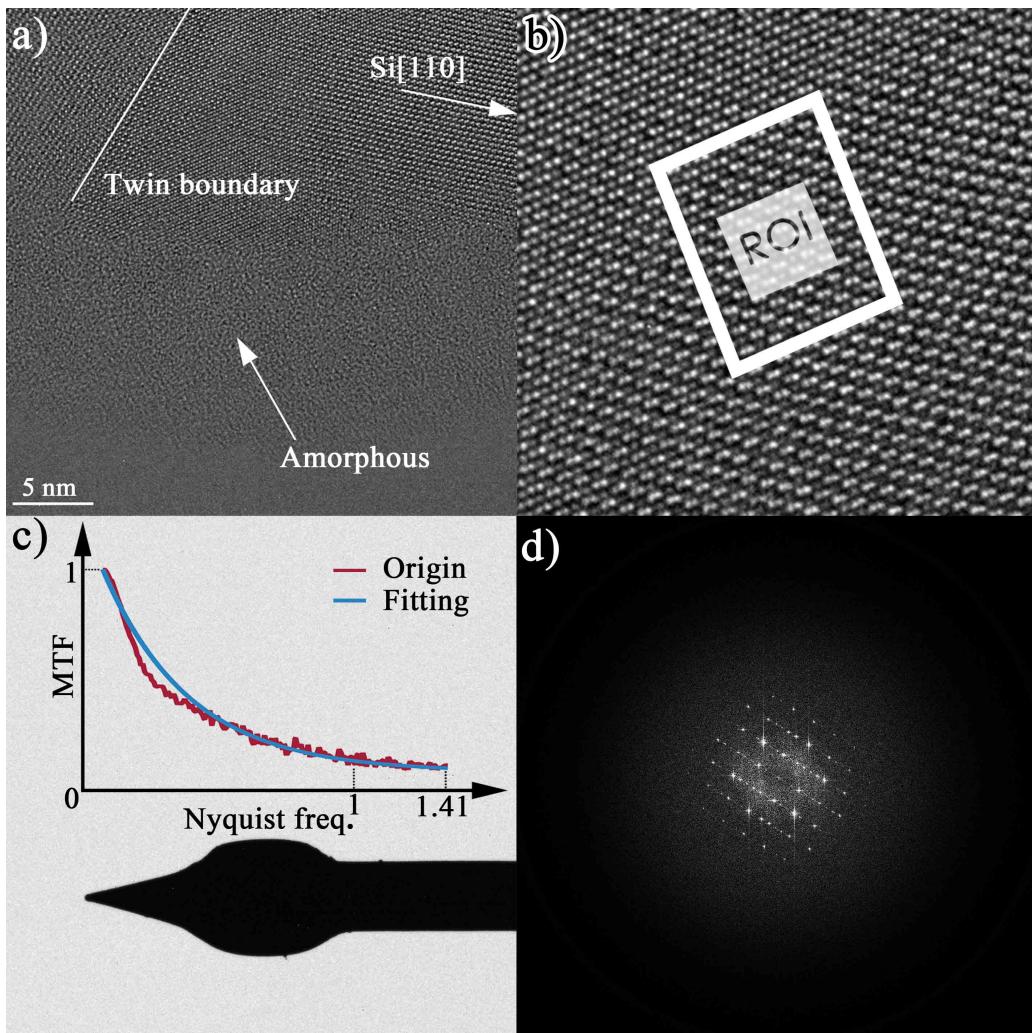


图 4.14 实验图像及其预处理

a) 纳米 Si 颗粒的原子分辨率高分辨 TEM 照片; b) 图 a 中 Si[110] 区域的放大图, 矩形区域是待重构的部分; c) 通过挡针像测量相机的 MTF, 红色曲线是测量所得的 MTF 曲线, 蓝色曲线是根据文献^[89]中的公式 (13) 拟合的 MTF 曲线; d) Weiner 滤波后的 TEM 照片的傅里叶变换图

表 4.3 高分辨 TEM 实验照片的成像参数

其中 C_{S_3} 表示三级球差, A_1 表示 2 阶像散, A_2 表示 3 阶像散, B_2 表示彗差, A_3 表示 4 阶像散, S_3 表示星差, A_4 表示 5 阶像散

Voltage /kV	C_{S_3} /mm	A_1 /nm	A_2 /nm	B_2 /nm	A_3 /nm	S_3 /nm	A_4 / μ m
300	-0.0132	1.407 9.1°	36.42 -38.1°	18.78 -88.4°	322.2 -19.1°	393.1 -19.5°	45.95 -11.6°

4.4.2 图像预处理

在进行定量分析之前, 需要对实验图像进行预处理。首先需要排除 CCD 的 MTF 对实际图像强度的影响。在本研究中, MTF 是通过广泛使用的 knife-edge 方法^[90]测量得到的。如图 4.14c 所示, 这个方法使用电镜中的挡针锋锐的边界来测量 MTF。测量之后的 MTF 数据将根据拟合方法^[91]进行计算得到拟合的 MTF 曲线, 如图 4.14c 中蓝色曲线所示。之后将实验图像的傅里叶变换除以 MTF 以去除 MTF 对图像衬度的影响。图 4.15a 和 b 分别展示了原始实验图像和 MTF 矫正之后的图像, MTF 矫正后的图像的衬度略微提升。接着使用了 Weiner 滤波器降低图像中的噪音, 降噪后的图像的傅里叶变换如图 4.14d 所示, 降噪后的实验图像如图 4.15c 所示。最后将实验图像的图像强度归一化, 否则无法与模拟像进行定量对比。归一化的方法是将实验图像的图像强度除以真空部位的平均图像强度^[89]。

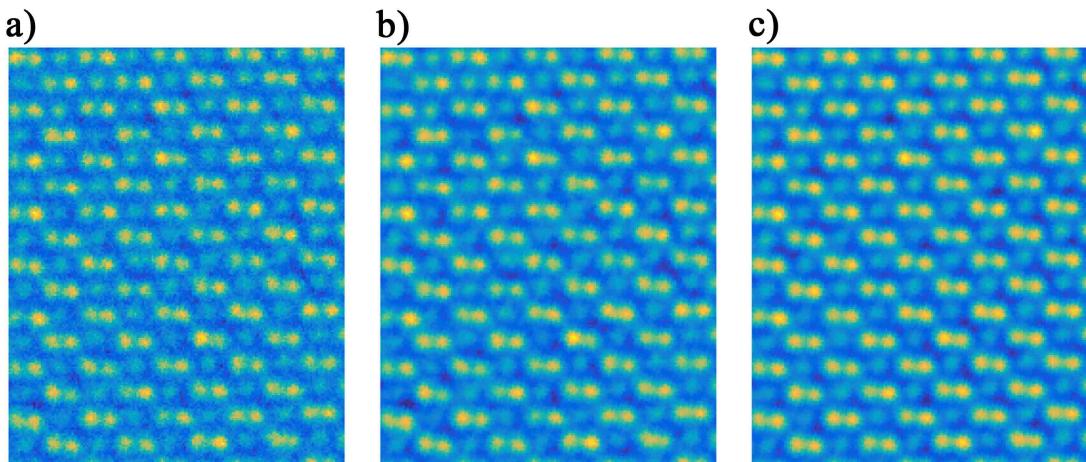


图 4.15 图像预处理过程中的图像变化

a) 原始实验图像; b) MTF 矫正后的实验图像; c) 最后经过 Weiner 滤波后的图像

4.4.3 三维重构过程

为了定量对比实验像与模拟像的图像强度, 必须选择正确的参数进行图像模拟。在本研究中, 根据 H.X. Gao 等的研究^[197], Si 原子的德拜沃勒因子取值为 0.52 \AA^2 。且经过探究可知德拜沃勒因子的微弱变动对重构结果没有明显的影响。通

过仔细的分析，在所选的待重构区域并没有观察到明显的晶体倾转。成像时的像差参数可参考表 4.3，由于实验时使用了球差矫正器，所以这些像差数值都非常小。由于样品中存在原子的弛豫和残余应力，实际 TEM 样品中的原子并不完全按照理想的 Si 晶体中的原子位置排列，所以每一个 Si 原子柱的位置都需要被精准地测量，并且反复对比实验像与模拟像以确定各原子柱的位置。图 4.16b 展示了测量的 Si 原子柱位置与理想的 Si 原子柱位置的对比图。

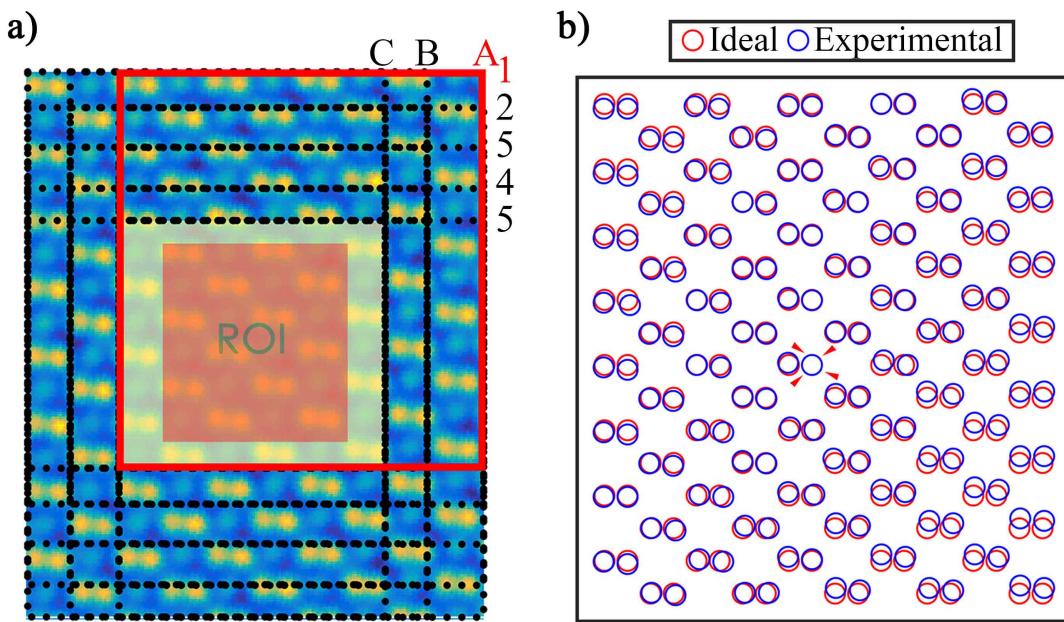


图 4.16 重构区域的划分以及 Si 原子柱位置的测量

a) 待重构的实验图像，图中红色部分是感兴趣区域， A_1, A_2, \dots, C_5 分别是 15 个相同尺寸的超胞，黄色区域是它们的公共区域，这些超胞将用于 15 次独立的重构；b) 理想晶体中的 Si 原子柱位置和实际测量的 Si 原子柱位置，中间红色箭头标记的是这两套原子柱位置的重合处

如第 4.3.2 条中所述，为了得到可靠的重构结果，需要采取自洽性验证方案，对同一个感兴趣区域进行多次独立的三维重构，最后通过统计数据定量分析三维重构的分辨率，以及得到最终的重构结果的置信度。在本次实验图像的重构中，如图 4.16a 所示，共选取了 15 个相同尺寸的单胞来重构中间的感兴趣区域。图 4.17a 展示了某三次重构的重构结果的上表面示意图，图 4.17b 展示了相应的下表示意图。观察可知，这几次重构的重构结果非常接近，但总是存在略微不同。图 4.17c 展示了重构的感兴趣区域的平均结果中每一个原子柱的厚度和高度。

为了估算三维重构 z 方向上的分辨率，图 4.18a 和 b 统计了每一个 Si 原子柱的厚度以及高度的重构结果。其中橙色标记了各原子柱的平均结果。表 4.4 展示了 15 次独立重构各自的最大绝对误差。根据以上数据可知，全局匹配算法的稳定性很高，15 次重构的重构结果之间的差异很小。在原子柱厚度方面，15 次重构结果的最大误差都是 1 个原子间距 (0.384 nm)；在原子柱高度方面，有 13 次 (86.7%) 重构的最大误差是 1 个原子间距，其他 2 次 (13.3%) 重构结果的最大误差是 2 个原子间

距。因此，根据上文中提出的定义三维重构分辨率的原则，扣除前 20% 的大误差，本次重构的分辨率在原子柱厚度和高度上均是 1 个原子间距，这意味着 Si 样品的表面形貌在原子分辨率下被重构了出来。

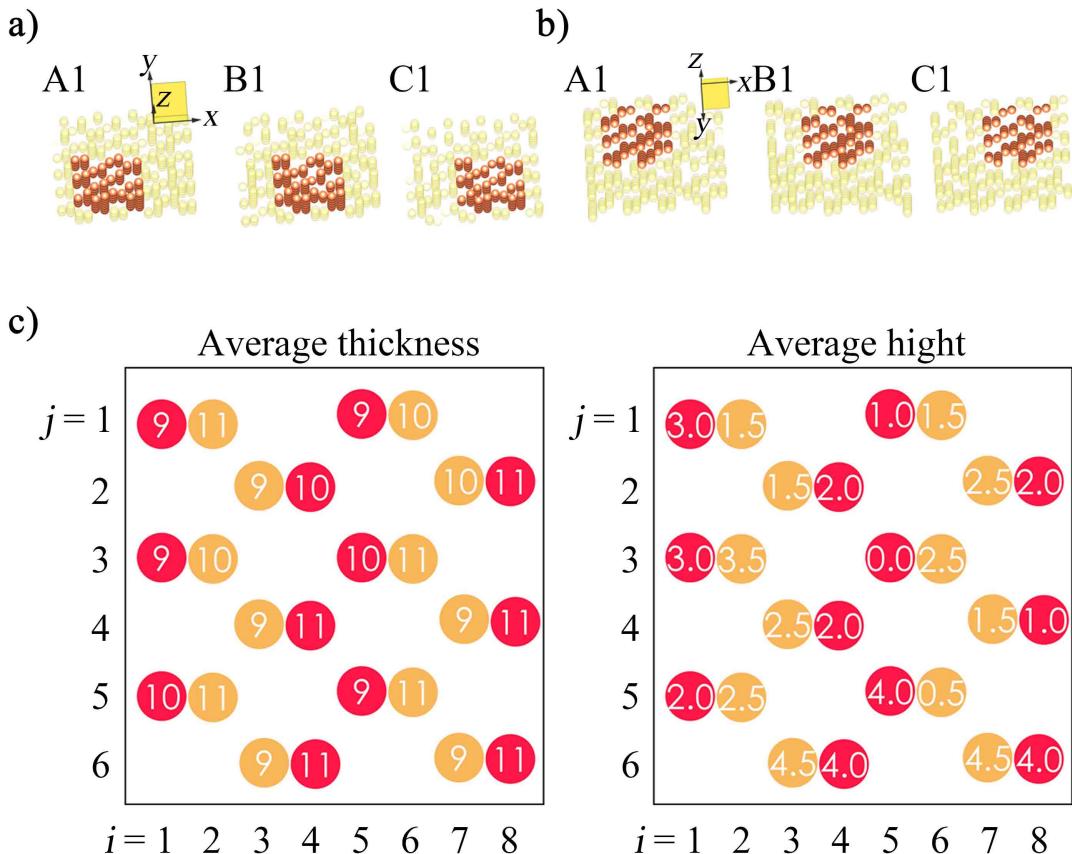


图 4.17 重构结果示意图

a) 超胞 A1, B1, C1 的重构结果的上表面示意图；b) 超胞 A1, B1, C1 的重构结果的下表面示意图；图 a 和 b 中，棕色原子表示感兴趣区域内的原子，黄色原子表示其他的原子；c) 感兴趣区域的平均重构结果中每个原子柱的厚度和高度的示意图，单位是原子间距（0.384 nm），红色和黄色的原子柱分别表示原子位置处于单胞中的 0 和 0.5c 高度位置

表 4.4 15 次独立重构结果中原子柱厚度与高度的最大绝对误差，单位为一个原子间距（0.384 nm）

Cell Para.	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2	C3	C4	C5
Thickness	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Height	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	2	1	1

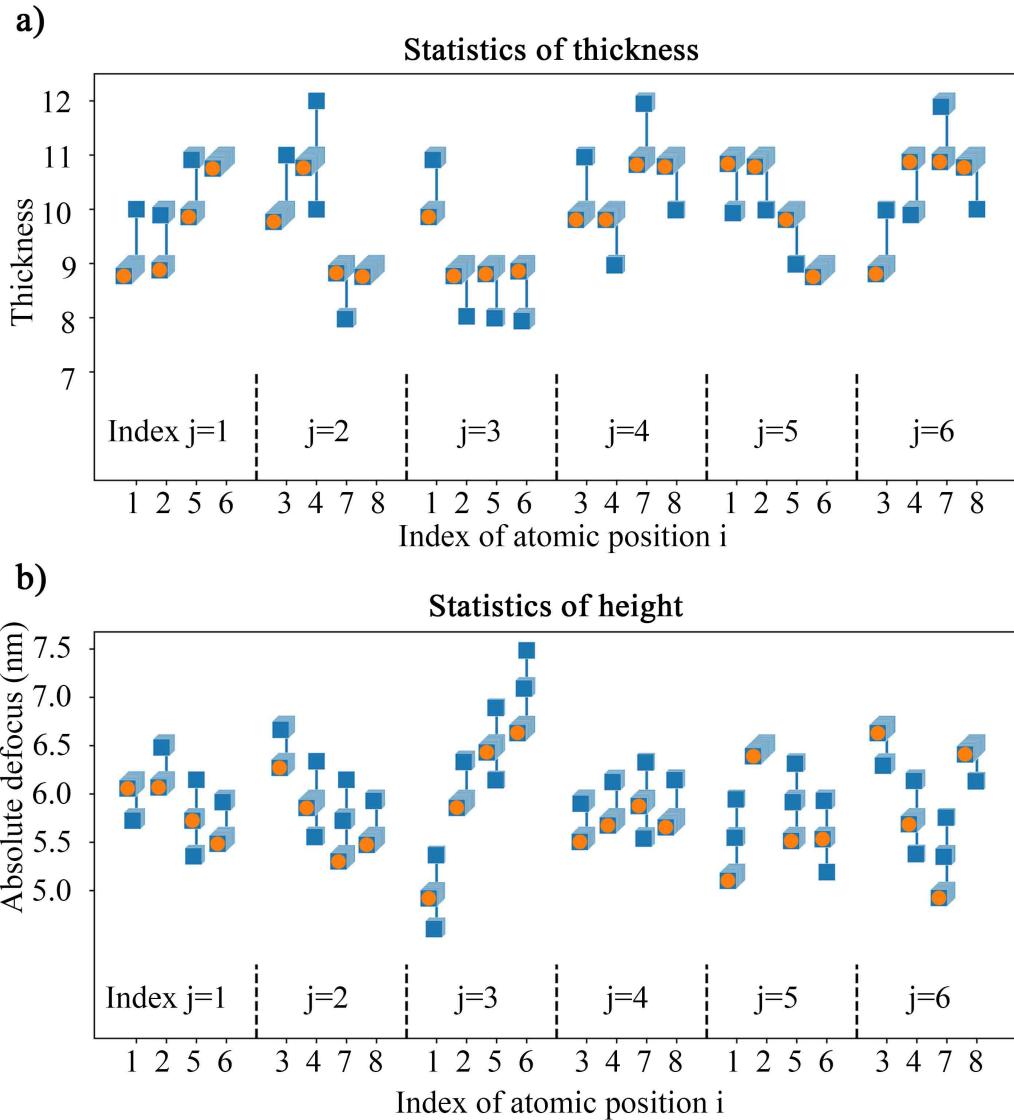


图 4.18 各原子柱的重构结果统计

a) 原子柱厚度的统计结果; b) 原子柱高度的统计结果; 橙色标记的是最终的平均结果, 原子柱的索引与图 4.16c 一致

为了估算此次 Si[110] 样品的三维重构的置信度, 图 4.19a-c 展示了最终重构结果的高分辨模拟像 (图 2.18a), 感兴趣区域的实验图像 (图 2.18b) 以及两图像之间的误差 (图 4.19c)。图 4.19c 的平均相对误差是 3.76%, 且从中可见, 较大的误差发生在原子柱位置之间。进一步对比各原子柱位置的图像强度的结果如图 4.19d 和 e 所示。其中, 原子柱位置的图像强度是原子柱位置周围 5×5 像素的平均强度值。模拟像中的原子柱位置的图像强度与实验像中原子柱位置的图像强度吻合度很高。原子柱位置的平均误差 E_{column} 仅为 0.91%。所以, 根据公式 (4.6) 可得本次重构的置信度为 95.33%。尽管许多不可控的因素将导致随机误差, 但是非晶污染是主要的误差来源。在此基础上, 根据图 4.13 中晶体厚度为 4 nm 时的误差曲线, 估算此 Si[110] 样品表面覆盖的非晶层厚度为 0.5 nm。

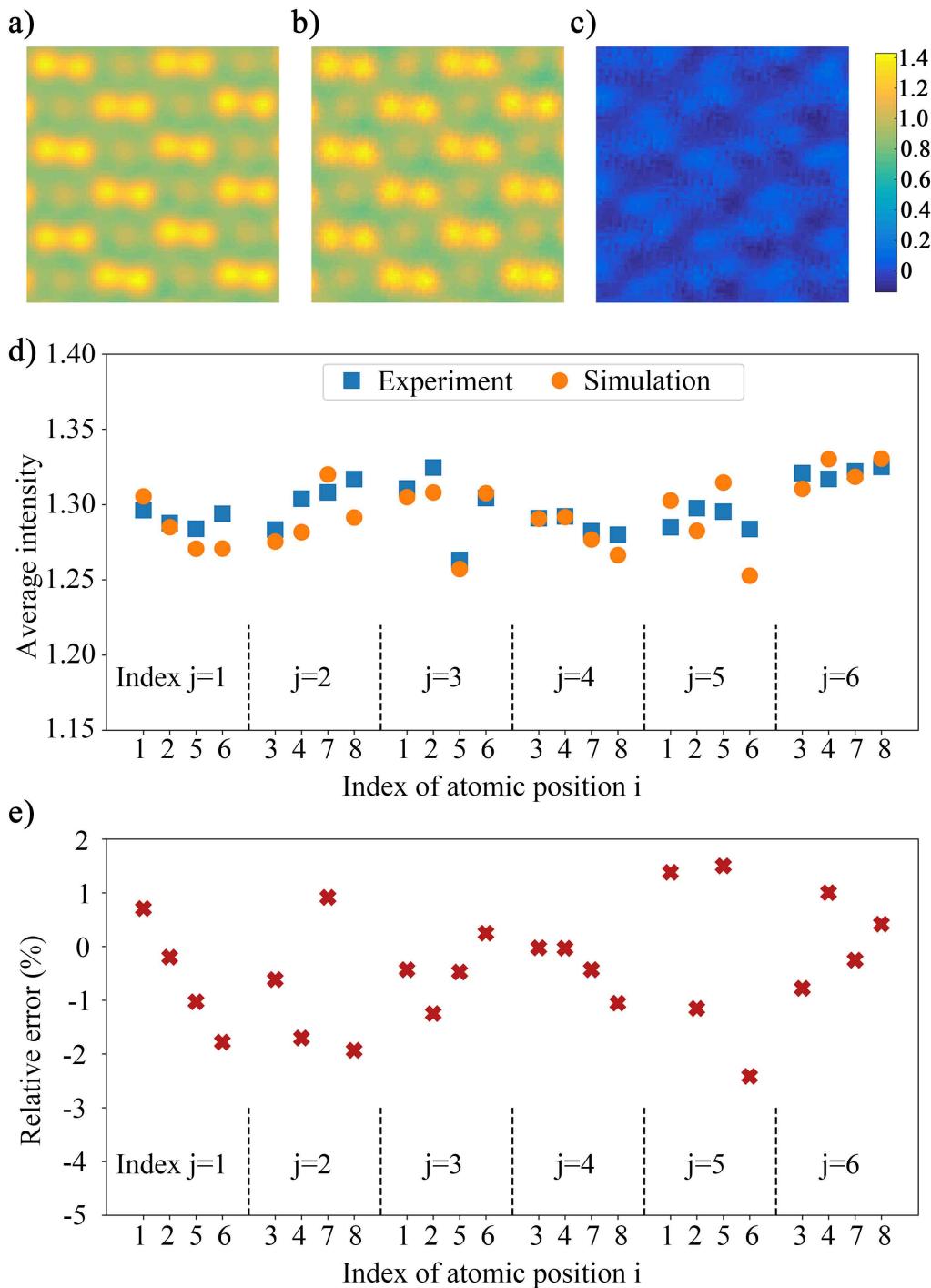


图 4.19 重构结果与实验图像的对比

a) 平均重构结果的模拟像; b) 感兴趣区域的实验像; c) 图 a 和图 b 的差; d) 原子柱位置的平均强度的散点图; e) 重构的模拟像与实验像原子柱位置图像强度的相比误差; 图d)和e)中原子柱的索引与图 4.17c 一致

最后, 图 4.20a 和 b 展示了平均重构结果的表面原子形貌。图 4.20c 进一步统计了每一个原子柱的厚度(原子个数)和高度(欠焦量), 并展示了它们在上表面以及下表面的分布情况。该样品的上下表面不是完全平滑的, 而是在原子尺度上存在起伏。尽管不同原子柱的欠焦量不尽相同, 但是样品的平均欠焦量为 +5.9 nm (图

4.20c 中下方的黑色虚线所示), 这与 NCSI 技术下的最佳成像条件下的欠焦量 (根据最佳相位衬度条件^[147]计算, 为 +5.88 nm) 非常吻合。另外, 样品的平均厚度为 3.84 nm (原子柱中包含 10 个原子)。因为 Si[110] 样品的表面 Si(110) 晶面不是低能量的晶面, 所以重构所得样品的晶体表面参差不齐且有非晶覆盖的状态较为合理。而且, 在目前的制样方法下, 也很有可能产生这种不平整的样品表面状态。

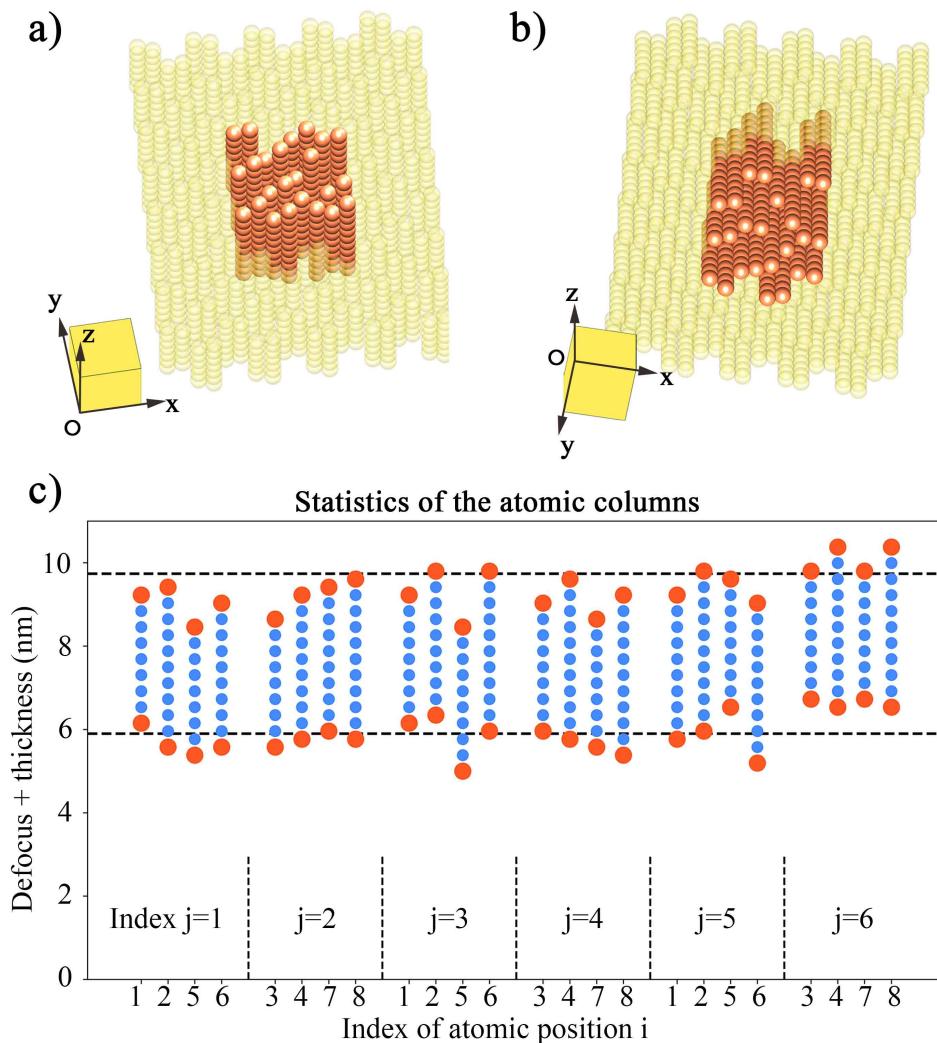


图 4.20 重构结果的三维形貌

a, b) Si[110] 的 15 次重构的平均结果的上表面与下表面的示意图; c) 平均结果中每一个原子的空间绝对位置示意图, 其中原子柱的索引与图 4.17c 一致

4.5 本章小结

本章提出了一种基于单张二维原子分辨率高分辨 TEM 照片重构材料三维原子形貌的方法。该方法利用了全局匹配算法定量对比实验像与模型像。研究中使用了模拟和实验的图像来测试该方法, 从测试结果可以得出以下结论:

(1) 为了在原子分辨率下从单张二维图像重构一般的晶体材料的表面, 必须采取全局匹配算法和自洽性验证方案。这个方案采取若干次独立的三维重构的平均重

构结果作为三维重构的最终结果。三维重构的分辨率可以定义为多次独立重构的重构结果之间的最大误差。同时，高于 90% 的置信度也是保证三维重构可靠性的一个重要的指标。置信度可以通过定量对比重构结果的模拟像与原始实验图像来确定。

(2) 三维重构的分辨率与置信度，与实验图像的质量密切相关。而实验图像的质量往往最容易受非晶污染的影响。如果实际样品表面覆盖的非晶厚度小于 1 nm，则三维重构的结果较可靠。

结 论

得益于先进的电子显微学理论和精密加工技术，现代 TEM 能够在原子尺度观察材料的结构。TEM 中的三维重构技术是探究材料结构的有力手段。本文通过理论研究、编程模拟、实验验证等手段，对 TEM 三维重构技术中存在的一些问题进行了探讨，主要围绕神经网络算法抑制缺失锥假象、纳米尺度景深对 3DET 的影响、基于单张 TEM 原子像的三维重构新方法三个方面开展了方法与理论研究。本文得到的主要结论如下：

1) 开发了一种 ART 型的神经网络 3DET 重构算法以抑制缺失锥假象。该算法利用神经网络的高维度优势进行拟合优化，解决较低维度的 3DET 图像重建问题。该算法可以大幅度地抑制缺失锥假象，在一定频率范围内恢复出样品缺失的信息。该算法不同于其他抑制缺失锥假象的算法，它在重构过程中不借助任何先验知识。算法中使用了“多次平均”的方式达到求平滑解的目的，相比于使用正则化等方法而言，这种方式使算法对噪音更加稳健。算法在一些缺失锥假象严重，或假象与噪音混合的情况下，更能显示其优势。这解决了一些陶瓷材料基体的强度比内部的相或者孔隙强所导致的严重的缺失锥假象的问题。

2) 当 STEM 入射电子束的景深达到纳米尺度，小于样品的厚度时，HAADF-STEM 像仍然可用于倾转系列三维重构。但此时只有样品内部局部区域的原子能被正确地重构。正确重构的区域位置、厚度和重构的质量，和入射电子束斑的会聚半角、加速电压、聚焦位置以及其与倾转轴的相对位置有关。保证电子束斑聚焦在与倾转轴同一样品深度，能够最大程度地获得高质量的重构结果。此外，因重元素原子静电势对电子束的作用而带来的提前聚焦现象会干扰对电子束实际束斑位置的精确控制。要保证足够的三维重构分辨率以分辨原子，不仅要考虑电子束的分辨率与景深，还要考虑样品尺寸和样品的元素的影响。本工作在理论上揭示了原子分辨率的三维重构与一般块体材料的三维重构的差别，对实验具有指导意义。

3) 提出了一种切实可行的通过单张高分辨 TEM 原子像的定量分析重建一般晶体表面的原子分辨率三维重构技术。要在原子分辨率下从单张二维图像重构一般的晶体材料的表面，必须采取全局匹配算法和自收敛验证方案。在该方案中，重构结果应是多次独立重构的平均结果。三维重构的分辨率与置信度，与实验图像的质量密切相关。而实验图像的质量往往最容易受非晶污染的影响。如果实际样品表面覆盖的非晶厚度小于 1 nm，则三维重构的结果较可靠。

本论文的主要创新点和工作展望

1. 本论文的创新点

- 1) 提出了一种 ART 型的神经网络三维重构算法。该算法不引入任何先验知识来引导重构结果，能够有效抑制缺失锥假象，具有广泛的适用性。不同于一般的正则化方法，该算法通过“多次平均”的方式获得平滑数值解，这种方式不易与实验噪音互相干扰，具有良好的抗噪音能力。在研究中使用了复杂的 SiC 样品的倾转系列像来验证该算法的实际适用性。在于其他方法进行对比后，结果表明只有该方法能够正确重构 SiC 样品的形貌，并大幅度抑制缺失锥效应。这种方法可以广泛地应用于一些陶瓷、复合材料的重构，同时重构基体与第二相（或孔洞）。
- 2) 通过理论模拟，探究了纳米尺度景深下原子分辨率三维重构的可行性。研究发现，当景深小于样品厚度时，三维重构技术只能正确重构样品中的局部区域。另外，研究还发现实际正确重构的区域相对于电子束名义聚焦位置偏上，即存在提前聚焦现象。重元素原子的静电势更强，更容易使电子束提前汇聚，所以重构重元素样品时提前聚焦现象更明显，正确重构的区域更易提前。电子束斑的实际聚焦位置与倾转轴之间的相对关系，决定图像包含的样品信息的具体位置，从而决定重构的质量。这些现象和一般块体材料的重构不同，对实验具有指导意义。
- 3) 提出了一种切实可行的通过单张高分辨透射电子显微镜照片定量分析重建一般晶体表面的原子分辨率三维重构技术。该技术采取全局匹配算法和自收敛验证方案，能够估计和定义三维重构的分辨率，并引入置信度来定量探究非晶对重构结果的影响。在研究中使用了该方法重构了 Si[110] 晶体样品的二维原子分辨率透射电镜照片，并且测得该重构的结果在原子柱的高度（欠焦量）和厚度（原子个数）方面的分辨率都是一个原子间距（0.384 nm），其表面覆盖的非晶层厚度小于 1 nm。

2. 工作展望

- 1) NNART 算法的“多次平均”方案耗费大量计算时间，需要寻找一种更好的得到平滑解方法，既不需要重复运算，又能获得高质量的重构，抑制缺失锥假象。
- 2) 尽管 NNART 能够很好地避免实验噪音对重构结果的干扰，但是并不能够降低或去除噪音。所以还需要研究更好的降噪算法。不过降噪的方法并不需要局限于 3DET 算法之内。
- 3) 将论文中的方法应用到广泛的材料科学的研究中，解决实际的材料科学问题。

参考文献

- [1] Knoll M, Ruska E. Das elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 1932, 78:318–339
- [2] Haider M, Uhlemann S, Schwan E, et al. Development of a spherical corrected 200 kV TEM: current state of this project and results obtained so far. *European Journal of Cell Biology*, 1997, 74:7–7
- [3] Frank J. *Electron Tomography*. New York: Springer, 2006
- [4] Van Aarle W, Palenstijn W J, De Beenhouwer J, et al. The ASTRA toolbox: a platform for advanced algorithm development in electron tomography. *Ultramicroscopy*, 2015, 157:35–47
- [5] Heidari H, Van Den Broek W, Bals S. Quantitative electron tomography: the effect of the three-dimensional point spread function. *Ultramicroscopy*, 2013, 135:1–5
- [6] Koning R I, Kutchnoukov V G, Hagen C W, et al. Nanofabrication of a gold fiducial array on specimen support for electron tomography. *Ultramicroscopy*, 2013, 135:99–104
- [7] Fakron O M, Field D P. 3D image reconstruction of fiber systems using electron tomography. *Ultramicroscopy*, 2015, 149:21–25
- [8] Baumeister W, Grimm R, Walz J. Electron tomography of molecules and cells. *Trends in Cell Biology*, 1999, 9:81–85
- [9] McEwen B F, Marko M. The emergence of electron tomography as an important tool for investigating cellular ultrastructure. *The Journal of Histochemistry & Cytochemistry*, 2001, 49(5):553–563
- [10] McIntosh J R. Electron microscopy of cells: a new beginning for a new Century. *The Journal of Cell Biology*, 2001, 153(6):F25–F32
- [11] Nellist P D, Pennycook S J. The principles and interpretation of annular dark-field Z-contrast imaging. Elsevier, 2000
- [12] Kubel C, Voigt A, Schoenmakers R, et al. Recent advances in electron tomography: TEM and HAADF-STEM tomography for materials science and semiconductor applications. *Microscopy and Microanalysis*, 2005, 11(5):378–400
- [13] Zhong Z, Goris B, Schoenmakers R, et al. A bimodal tomographic reconstruction technique combining EDS-STEM and HAADF-STEM. *Ultramicroscopy*, 2017, 174:35–45

- [14] Alania M, Altantzis T, De Backer A, et al. Depth sectioning combined with atom-counting in HAADF STEM to retrieve the 3D atomic structure. *Ultramicroscopy*, 2017, 177:36–42
- [15] Lefebvre W, Hernandez-Maldonado D, Moyon F, et al. HAADF-STEM atom counting in atom probe tomography specimens: towards quantitative correlative microscopy. *Ultramicroscopy*, 2015, 159(Part 2):403–412
- [16] Zhou J H, Yang Y, Yang Y, et al. Observing crystal nucleation in four dimensions using atomic electron tomography. *Nature*, 2015, 570(7762):500–503
- [17] Chen C C, Zhu C, White E R, et al. Three-dimensional imaging of dislocations in a nanoparticle at atomic resolution. *Nature*, 2013, 496(7443):74
- [18] Miao J W, Ercius P, Billinge S J. Atomic electron tomography: 3D structures without crystals. *Science*, 2016, 353(6306):aaf2157
- [19] Zhu C, Chen C C, Du J, et al. Towards three-dimensional structural determination of amorphous materials at atomic resolution. *Physical Review B*, 2013, 88(10):100201
- [20] Xu R, Chen C C, L W, et al. Three-dimensional coordinates of individual atoms in materials revealed by electron tomography. *Nature Materials*, 2015, 14(11):1099–1103
- [21] Scott M C, Chen C C, Mecklenburg M, et al. Electron tomography at 2.4-angstrom resolution. *Nature*, 2012, 483(7390):444–447
- [22] Wang C Y, Duann H C, Chen C J, et al. Three-dimensional atomic structure of grain boundaries resolved by atomic-resolution electron tomography. *Matter*, 2020, 3(6):1999–2011
- [23] Persson M, Bone D, Elmqvist H. Total variation norm for three-dimensional iterative reconstruction in limited view angle tomography. *Physics in medicine and biology*, 2001, 46:853–866
- [24] Lu X Q, Sun Y, Bai G F. Adaptive wavelet-Galerkin methods for limited angle tomography. *Image and Vision Computing*, 2010, 28(4):696–703
- [25] Aganj I, Bartesaghi A, Borgnia M, et al. Regularization for inverting the radon transform with wedge consideration. In: Proc of IEEE International Symposium on Biomedical Imaging: From Nano To Macro. 2007, 217–220
- [26] Paavolainen L, Acar E, Tuna U, et al. Compensation of missing wedge effects with sequential statistical reconstruction in electron tomography. *Plos One*, 2014, 9(10):e108978
- [27] Yau S F, Wong S H. Limited angle tomography using artificial neural network. *Neural Networks Image Process*, 1996, 2664:170–181

- [28] Trampert P, Chen D, Bogachev S, et al. Dictionary-based filling of the missing wedge in electron tomography. *Microscopy and Microanalysis*, 2016, 22(S3):554–555
- [29] Kovacik L, Kereiche S, Hoog J L, et al. A simple Fourier filter for suppression of the missing wedge ray artefacts in single-axis electron tomographic reconstructions. *Journal of Structural Biology*, 2014, 186(1):141–152
- [30] Kupsch A, Lange A, Hentschel M P, et al. Missing wedge computed tomography by iterative algorithm DIRECTT. *Journal of Microscopy (Oxford, United Kingdom)*, 2015, 261(1):36–45
- [31] Lee E, Fahimian B P, Iancu C V, et al. Radiation dose reduction and image enhancement in biological imaging through equally-sloped tomography. *Journal of Structural Biology*, 2008, 164(2):221–227
- [32] Ress D, Harlow M L, Schwarz M, et al. Automatic acquisition of fiducial markers and alignment of images in tilt series for electron tomography. *Journal of Electron Microscopy*, 1999, 48(3):277–287
- [33] Jones S D, Härtig M. A new correlation based alignment technique for use in electron tomography. *Ultramicroscopy*, 2013, 135:56–63
- [34] Díez D C, Seybert A, Frangakis A S. Tilt-series and electron microscope alignment for the correction of the non-perpendicularity of beam and tilt-axis. *Journal of Structural Biology*, 2006, 154(2):195–205
- [35] Printemps T, Mula G, Sette D, et al. Self-adapting denoising, alignment and reconstruction in electron tomography in materials science. *Ultramicroscopy*, 2016, 160:23–34
- [36] Chen F R, Kisielowski C, Van Dyck D. Prospects for atomic resolution in-line holography for a 3D determination of atomic structures from single projections. *Advanced structural and chemical imaging*, 2017, 3(1):8
- [37] Chen F R, Van Dyck D, Kisielowski C. In-line three-dimensional holography of nanocrystalline objects at atomic resolution. *Nature Communications*, 2016, 7:10603
- [38] Jia C L, Mi S B, Barthel J. Determination of the 3D shape of a nanoscale crystal with atomic resolution from a single image. *Nature Materials*, 2014, 13(11):1044–1049
- [39] Van Dyck D, Jinschek J R, Chen F R. 'Big Bang' tomography as a new route to atomic-resolution electron tomography. *Nature*, 2012, 486(7402):243–246
- [40] Van Aert S, Batenburg K J, Rossell M D, et al. Three-dimensional atomic imaging of crystalline nanoparticles. *Nature*, 2011, 470(7334):374–377
- [41] Rudenberg R. Three-dimensional atomic imaging of crystalline nanoparticles. Germany. DE, 906737. 1931-05-30

- [42] Crewe A V, Isaacson M, Johnson D. A simple scanning electron microscope. *Review of Scientific Instruments*, 1969, 40(241):241–246
- [43] Kisielowski C, Freita B, Bischoff M, et al. Detection of single atoms and buried defects in three dimensions by aberration-corrected electron microscope with 0.5-Å information limit. *Microscopy and Microanalysis*, 2008, 14(5):469–477
- [44] Linck M, Hartel P, Uhlemann S, et al. Chromatic aberration correction for atomic resolution TEM imaging from 20 to 80 kV. *Physical Review Letters*, 2016, 117(7):076101
- [45] Buckingham J D. Thermionic emission properties of a lanthanum hexaboride/rhenium cathode. *British Journal of Applied Physics*, 1965, 16(12):1821
- [46] Garbrecht M, Spiecker E, Tillmann K, et al. Quantitative atom column position analysis at the incommensurate interfaces of a $(\text{PbS})_{1.14}\text{NbS}_2$ misfit layered compound with aberration-corrected HRTEM. *Ultramicroscopy*, 2011, 111(3):245–250
- [47] Op De Beeck M, Van Dyck D. Direct structure reconstruction in HRTEM. *Ultramicroscopy*, 1996, 64(1-4):153–165
- [48] Lynch D F. Effects in dynamic electron diffraction intensities from gold. *Acta Crystallographica*, 1971, A27:399–407
- [49] Wang Z L. Multiple inelastic xcattering in high-energy electron diffraction and imaging. *Acta Crystallographica*, 1991, A47:686–698
- [50] Wang Z L, Li D C. Dynamical diffraction of double-inelastically scattered electrons. *Philosophical Magazine Part B*, 1995, 71(2):201–219
- [51] Spence J C H. Direct inversion of dynamical electron diffraction patterns to structure factors. *Acta Crystallographica*, 1991, A54:7–18
- [52] Cowley J M, Pogany A P. Diffuse scattering in electron diffraction patterns. I. General theory and computational methods. *Acta Crystallographica*, 1968, A24:109–116
- [53] Howie A, Whelan M J. Diffraction contrast of electron microscope images of crystal lattice defects. II. The development of a dynamical theory. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1961, 263(1313):217–237
- [54] Chen J H, Wang Y M, Luo X J, et al. An improved multislice method for calculating high-energy electron diffraction and imaging under conditions of inclined illumination. *Philosophical Magazine Letters*, 1995, 71(1):33–37
- [55] Gómez-Rodríguez A, Beltrán-delRío L M, Herrera-Becerra R. SimulaTEM: multislice simulations for general objects. *Ultramicroscopy*, 2010, 110(2):95–104

- [56] Kirkland E J. On the optimum probe in aberration corrected ADF-STEM. Ultramicroscopy, 2011, 111(11):1523–1530
- [57] Chen J H, Zandbergen H W, Van Dyck D. Atomic imaging in aberration-corrected high-resolution transmission electron microscopy. Ultramicroscopy, 2004, 98(2-4):81–97
- [58] Chang L Y, Kirkland A I, Titchmarsh J M. On the importance of fifth-order spherical aberration for a fully corrected electron microscope. Ultramicroscopy, 2006, 106(4-5):301–306
- [59] Xin H L, Muller D A. Aberration-corrected ADF-STEM depth sectioning and prospects for reliable 3D imaging in S/TEM. Journal of Electron Microscopy, 2009, 58(4):157–165
- [60] Bosch E G T, Lazić I. Analysis of HR-STEM theory for thin specimen. Ultramicroscopy, 2015, 156:59–72
- [61] Ma X, Zhang Z, Yao M, et al. Spatially-incoherent annular illumination microscopy for bright-field optical sectioning. Ultramicroscopy, 2018, 195:74–84
- [62] Gao P, Kumamoto A, Ishikawa R, et al. Picometer-scale atom position analysis in annular bright-field STEM imaging. Ultramicroscopy, 2017, 184:177–187
- [63] Kim Y M, Pennycook S J, Borisevich A Y. Quantitative comparison of bright field and annular bright field imaging modes for characterization of oxygen octahedral tilts. Ultramicroscopy, 2017, 181:1–7
- [64] Findlay S D, Shibata N, Sawada H, et al. Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy. Ultramicroscopy, 2010, 110(7):903–923
- [65] Hillyard S, Loane R F, Silcox J. Annular dark-field imaging: resolution and thickness effects. Ultramicroscopy, 1993, 49:14–25
- [66] Hillyard S, Silcox J. Detector geometry, thermal diffuse scattering and strain effects in ADF STEM imaging. Ultramicroscopy, 1995, 58(1):6–17
- [67] Loane R F, Xu P R, Silcox J. Incoherent imaging of zone axis crystals with ADF STEM. Ultramicroscopy, 1992, 40:121–138
- [68] Van Den Broek W, Rosenauer A, Goris B, et al. Correction of non-linear thickness effects in HAADF STEM electron tomography. Ultramicroscopy, 2012, 116:8–12
- [69] Midgley P A, Weyland M. 3D electron microscopy in the physical sciences: the development of Z-contrast and EFTEM tomography. Ultramicroscopy, 2003, 96(3-4):413–431
- [70] Wang Z L, Bentley J. Z-contrast imaging of bulk crystal surfaces in scanning reflection electron microscopy. Ultramicroscopy, 1991, 37:39–49

- [71] Treacy M M J. Coherence and multiple scattering in “Z-contrast” images. Ultramicroscopy, 1993, 52:31–53
- [72] Batson P E. Simultaneous STEM imaging and electron energy-loss spectroscopy with atomic-column sensitivity. Nature, 1993, 366(6457):727–728
- [73] Fink J, Müller-Heinzerling T, Pflüger J, et al. Investigation of hydrocarbon-plasma-generated carbon films by electron-energy-loss spectroscopy. Physical Review B, 1983, 30(8):4713
- [74] Kimoto K, Asaka T, Nagai T, et al. Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS. Nature, 2007, 450(710):702–704
- [75] Cowley J M, Moodie A F. The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. Acta Crystallographica, 1957, 10:609–669
- [76] Cai C Y, Zeng S J, Liu H R, et al. Computational comparison of the conventional multislice method and the real space multislice method for simulating exit wavefunctions. Micron, 2009, 40(3):313–319
- [77] Cai C Y, Chen J H. An accurate multislice method for low-energy transmission electron microscopy. Micron, 2012, 43(2-3):374–379
- [78] Chen J H, Van Dyck D. Accurate multislice theory for elastic electron scattering in transmission electron microscopy. Ultramicroscopy, 1997, 70(1-2):29–44
- [79] Ming W Q, Chen J H. Validities of three multislice algorithms for quantitative low-energy transmission electron microscopy. Ultramicroscopy, 2013, 134(0):135–143
- [80] Chen J H, Op De Beeck M, Van Dyck D. Can the multislice method be used to calculate HOLZ reflections in high-energy electron diffraction and imaging? Microscopy Microanalysis Microstructures, 1996, 7:27–47
- [81] 蔡灿英. 电子动力衍射模拟计算的新方法: [湘潭大学博士学位论文]. 湘潭大学, 2008
- [82] 明文全. 现代电子显微学中的几个基础问题研究: [湖南大学博士学位论文]. 湖南大学, 2017
- [83] Van Dyck D. Fast computational procedures for the simulation of structure images in complex or disordered crystals : a new approach. Journal of Microscopy, 1980, 119(Pt 1):141–152
- [84] Coene W, Van Dyck D. The real space method for dynamical electron diffraction calculations in high resolution electron microscopy ll. Critical analysis of the dependency on the input parameters. Ultramicroscopy, 1984, 15:41–50
- [85] Van Dyck D, Coene W. The real space method for dynamical electron diffraction calculations in high resolution electron microscopy l. Principles of the method. Ultramicroscopy, 1984, 15:29–40

- [86] Coene W, Van Dyck D. The real space method for dynamical electron diffraction calculations in high resolution electron microscopy III. A computational algorithm for the electron propagation with its practical applications. *Ultramicroscopy*, 1984, 15:287–300
- [87] 明文全, 陈江华, 牛凤姣, 等. 一种基于改进的多层法和 GPU 加速的透射电镜图像模拟算法和程序. *电子显微学报*, 2018, 37(5):427–435
- [88] Kirkland E J. Advanced computing in electron microscopy. New York: Springer US, 2010
- [89] Hÿtch M J, Stobbs W M. Quantitative comparison of high resolution TEM images with image simulations. *Ultramicroscopy*, 1994, 53:191–203
- [90] Thust A. High-resolution transmission electron microscopy on an absolute contrast scale. *Physical Review Letters*, 2009, 102(22):220801
- [91] Van Den Broek W, Van Aert S, Van Dyck D. Fully automated measurement of the modulation transfer function of charge-coupled devices above the Nyquist frequency. *Microscopy and Microanalysis*, 2012, 18(2):336–342
- [92] Kak A C, Slaney M. Principles of computerized tomographic imaging. United States of America: Society of Industrial and Applied Mathematics, 1988
- [93] Liu X, Peng D. Regularized iterative weighted filtered back-projection for few-view data photoacoustic imaging. *Computational and Mathematical Methods in Medicine*, 2016, 2016:1–8
- [94] Cho Z H, Wu E X, Hilal S K. Weighted backprojection approach to cone beam 3D projection reconstruction for truncated spherical detection geometry. *IEEE Transactions on Medical Imaging*, 1994, 13(1):110–121
- [95] Gordon R, Bender R, Herman G T. Algebraic reconstruction techniques (ART) for three-dimensional electron microscopy and X-ray photography. *Journal of Theoretical Biology*, 1970, 29(3):471–481
- [96] Gregor J, Benson T. Computational analysis and improvement of SIRT. *IEEE Transaction on Medical Imaging*, 2008, 27(7):918–924
- [97] Okariz A, Guraya T, Iturronobeitia M, et al. A methodology for finding the optimal iteration number of the SIRT algorithm for quantitative Electron Tomography. *Ultramicroscopy*, 2017, 173:36–46
- [98] Jiang M, Wang G. Convergence of the simultaneous algebraic reconstruction technique (SART). *IEEE Transactions on Image Processing*, 2003, 12(8):957–961
- [99] Andersen A H, Kak A C. Simultaneous algebraic reconstruction technique (SART): a superior implementation of the ART algorithm. *Ultrasonic Imaging*, 1984, 6(1):81–94

- [100] Garces D H, Rhodes W T, Peña N M. Projection-slice theorem: a compact notation. *Journal of the Optical Society of America A*, 2011, 28(5):766–769
- [101] Bracewell R N. Numerical transforms. *Science*, 1990, 248(4956):697–704
- [102] Miao J W, Förster F, Levi O. Equally sloped tomography with oversampling reconstruction. *Physical Review B*, 2005, 72(5):052103
- [103] Mao Y, Fahimian B P, Osher S J, et al. Development and optimization of regularized tomographic reconstruction algorithms utilizing equally-sloped tomography. *IEEE Transaction on Image Processing*, 2010, 19(5):1259–1268
- [104] Hovden R, Ercius P, Jiang Y, et al. Breaking the crowther limit: combining depth-sectioning and tilt tomography for high-resolution, wide-field 3D reconstructions. *Ultramicroscopy*, 2014, 140:26–31
- [105] Radon J. Über die bestimmung von funktionen durch ihre integralwerte längs gewisser mannigfaltigkeiten. *Mathematisch-Physische Klasse*, 1917, 69:262–277
- [106] Wolf D, Lubk A, Lichte H. Weighted simultaneous iterative reconstruction technique for single-axis tomography. *Ultramicroscopy*, 2014, 136:15–25
- [107] Kaczmarz S. Angenäherte auflösung von systemen linearer gleichungen. *Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres*, 1937, 35:355–357
- [108] Averbuch A, Coifman R R, Donoho D L, et al. Fast and accurate polar fourier transform. *Applied and Computational Harmonic Analysis*, 2006, 21(2):145–167
- [109] Green P J. Bayesian reconstructions from emission tomography data using a modified EM algorithm. *IEEE Transaction on Medical Imaging*, 1990, 9:84–93
- [110] Batenburg K J, Bals S, Sijbers J, et al. 3D imaging of nanomaterials by discrete tomography. *Ultramicroscopy*, 2009, 109(6):730–740
- [111] Bals S, Batenburg K J, Verbeeck J, et al. Quantitative three-dimensional reconstruction of catalyst particles for bamboo-like carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2007, 7(12):3669–3674
- [112] Biermans E, Molina L, Batenburg K J, et al. Measuring porosity at the nanoscale by quantitative electron tomography. *Nano Letters*, 2010, 10(12):5014–5019
- [113] Bals S, Batenburg K J, Liang D D, et al. Quantitative three-dimensional modeling of zeotile through discrete electron tomography. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131:4769–4773
- [114] Zurner A, Doblinger M, Cauda V, et al. Discrete tomography of demanding samples based on a modified SIRT algorithm. *Ultramicroscopy*, 2012, 115:41–49
- [115] Zhuge X D, Jinnai H, Dunin-Borkowski R E, et al. Automated discrete electron tomography - Towards routine high-fidelity reconstruction of nanomaterials. *Ultramicroscopy*, 2017, 175:87–96

- [116] Srinivasan V, Han Y K, Ong S H. Image reconstruction by a Hopfield neural network. *Image and Vision Computing*, 1993, 11(5):278–282
- [117] Ma X F, Fukuhara M, Takeda T. Neural network CT image reconstruction method for small amount of projection data. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Selection A*, 2000, 449(1):366–377
- [118] Deming R W. Reconstruction of time-varying objects in computerized tomography using a model-based neural network. In: Proc of STIS'98: Joint Conf. Science and Tech. Intelligent Sys. (ISIC/CIRA/ISAS). 1998, 422–427
- [119] Cichocki A, Unbehauen R, Lendl M, et al. Neural networks for linear inverse problems with incomplete data especially in applications to signal and image reconstruction. *Neurocomputing*, 1995, 8(1):7–41
- [120] Wang J, Meng J, Huang X, et al. Neural-network approach for optical tomography. *Signal Processing*, 2006, 86(9):2495–2502
- [121] Teranishi M. Improved neural network tomography by initial learning with coarse reconstructed image. *Neurocomputing*, 2016, 172:399–404
- [122] Ding G L, Liu Y T, Zhang R, et al. A joint deep learning model to recover information and reduce artifacts in missing-wedge sinograms for electron tomography and beyond. *Scientific Reports*, 2019, 9:12803
- [123] Pelt D M, Batenburg K J. Fast tomographic reconstruction from limited data using artificial neural networks. *IEEE Transaction on Image Processing*, 2013, 22(12):5238–5251
- [124] Bladt E, Pelt D M, Bals S, et al. Electron tomography based on highly limited data using a neural network reconstruction technique. *Ultramicroscopy*, 2015, 158:81–88
- [125] Yang F, Pham T A, Gupta H, et al. Deep-learning projector for optical diffraction tomography. *Optics Express*, 2020, 28(3):3905–3921
- [126] Brandt S, Heikkonen J, Engelhardt P. Multiphase method for automatic alignment of transmission electron microscope images using markers. *Journal of Structural Biology*, 2001, 133(1):10–22
- [127] Gontard L C. Removing the effects of the “dark matter” in tomography. *Ultramicroscopy*, 2015, 154(0):64–72
- [128] Ishikawa R, Lupini A R, Hinuma Y, et al. Large-angle illumination STEM: toward three-dimensional atom-by-atom imaging. *Ultramicroscopy*, 2015, 151:122–129
- [129] Nellist P D, Cosgriff E C, Behan G, et al. Imaging modes for scanning confocal electron microscopy in a double aberration-corrected transmission electron microscope. *Microscopy and Microanalysis*, 2007, 14(1):82–88

- [130] Crowther R A, De Rosier D J, Klug A. The reconstruction of a three-dimensional structure from projections and its application to electron microscopy. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 1970, 317(1530):319–340
- [131] Jacobsen C. Relaxation of the Crowther criterion in multislice tomography. *Optics Letters*, 2018, 43(19):4811–4814
- [132] Ming W Q, Chen J H, He Y T, et al. An improved iterative wave function reconstruction algorithm in high-resolution transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2018, 195:111–120
- [133] Ishizuka K. Phase retrieval from image intensities: why does exit wave restoration using IWFR work so well? *Microscopy (Oxford, England)*, 2013, 62 Suppl 1:S109–118
- [134] Allen L J, McBride W, O’Leary N L, et al. Exit wave reconstruction at atomic resolution. *Ultramicroscopy*, 2004, 100(1-2):91–104
- [135] Haigh S J, Jiang B, Alroyeau D, et al. Recording low and high spatial frequencies in exit wave reconstructions. *Ultramicroscopy*, 2013, 133(0):26–34
- [136] Morgan A J, Martin A V, D’Alfonso A J, et al. Direct exit-wave reconstruction from a single defocused image. *Ultramicroscopy*, 2011, 111(9-10):1455–1460
- [137] Thust A, Coene W, Op De Beeck M, et al. Focal-series reconstruction in HRTEM: simulation studies on non-periodic objects. *Ultramicroscopy*, 1996, 64(1-4):211–230
- [138] Op De Beeck M, Van Dyck D, Coene W. Wave function reconstruction in HRTEM: the parabola method. *Ultramicroscopy*, 1996, 64:167–183
- [139] Zandbergen H W, Tang D, Jansen J, et al. The use of through focus exit wave reconstruction in the structure determination of several intermetallic superconductors. *Ultramicroscopy*, 1996, 64:231–247
- [140] Coene W, Janssen G, Op De Beeck M, et al. Phase retrieval through focus variation for ultra-resolution in field-emission transmission electron microscopy. *Physical Review Letters*, 1992, 69(26):3743–3746
- [141] Coene W, Thust A, Op De Beeck M, et al. Maximum-likelihood method for focus-variation image reconstruction in high resolution transmission electron microscopy. *Physical Review Letters*, 1996, 64(1-4):109–135
- [142] Chen F R, Kisielowski C, Van Dyck D. 3D reconstruction of nanocrystalline particles from a single projection. *Micron*, 2015, 68(0):59–65
- [143] Wang A, Chen F R, Van Aert S, et al. Direct structure inversion from exit waves. Part II: A practical example. *Ultramicroscopy*, 2012, 116(0):77–85

- [144] Wang A, Chen F R, Van Aert S, et al. Direct structure inversion from exit waves: Part I: Theory and simulations. *Ultramicroscopy*, 2010, 110(5):527–534
- [145] Jia C L, Nagarajan V, He J Q, et al. Unit-cell scale mapping of ferroelectricity and tetragonality in epitaxial ultrathin ferroelectric films. *Nature Materials*, 2006, 6(1):64–69
- [146] Jia C L, Urban K W. Atomic-resolution measurement of oxygen concentration in oxide materials. *Science*, 2006, 303(26):2001–2004
- [147] Urban K W, Jia C L, Houben L, et al. Negative spherical aberration ultrahigh-resolution imaging in corrected transmission electron microscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society, A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, 2009, 367(1903):3735–3753
- [148] Jia C L, Lentzen M, Urban K W. Atomic-resolution imaging of oxygen in perovskite ceramics. *Science*, 2003, 299:870–873
- [149] Jia C L, Thust A. Investigation of atomic displacements at a $\Sigma 3\{111\}$ twin boundary in BaTiO₃ by means of phase-retrieval electron microscopy. *Physical Review Letters*, 1999, 82(25):5052–5055
- [150] Weyland M. Electron tomography of catalysts. *Topics in Catalysis*, 2002, 21(4):175–183
- [151] Yang X B, Chen J H, Liu J Z, et al. A high-strength AlZnMg alloy hardened by the T-phase precipitates. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 610:69–73
- [152] Malladi S K, Xu Q, Van Huis M A, et al. Real-time atomic scale imaging of nanosstructural evolution in aluminum alloys. *Nano Letters*, 2014, 14(1):384–389
- [153] Yu X W, Chen J H, Ming W Q, et al. Revisiting the hierarchical microstructures of an Al–Zn–Mg alloy fabricated by pre-deformation and aging. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2020, 33:1518–1526
- [154] Dahlberg P D, Saurabh S, Sartor A M, et al. Cryogenic single-molecule fluorescence annotations for electron tomography reveal *in situ* organization of key proteins in *Caulobacter*. *PNAS*, 2020, 117(25):13937–13944
- [155] Rudin L I, Osher S, Fatemi E. Nonlinear total variation based noise removal algorithms. *Physica D*, 1996, 60:259–268
- [156] Goris B, Van denBroek W, Batenburg K J, et al. Electron tomography based on a total variation minimization reconstruction technique. *Ultramicroscopy*, 2012, 113:120–130
- [157] Jiang Y, Padgett E, Hovden R, et al. Sampling limits for electron tomography with sparsity-exploiting reconstructions. *Ultramicroscopy*, 2018, 186:94–103

- [158] Yang F, Pham T A, Gupta H, et al. Deep-learning projector for optical diffraction tomography. *Optical Express*, 2020, 28(3):3905–3921
- [159] Rumelhart D E, Hinton G E, Williams R J. Learning representations by back-propagating errors. *Nature*, 1986, 323:533–536
- [160] Skoglund U, Öfverstedt L G, Burnett R M, et al. Maximum-entropy three-dimensional reconstruction with deconvolution of the contrast transfer function: a test application with adenovirus. *Journal of Structural Biology*, 1986, 117(3):173–188
- [161] Abadi M, Barham P, Chen J M, et al. A system for large-scale machine learning. In: Proc of 12th USENIX Symposium on Operating Systems Design and Implementation. 2016, 265–283
- [162] Zhang Y, Wu C L, Wang Y D, et al. A detailed study of the microstructure and thermal stability of typical SiC fibers. *Materials Characterization*, 2018, 146:91–100
- [163] Haider M, Rose H, Uhlemann S, et al. A spherical-aberration-corrected 200 kV transmission electron microscope. *Ultramicroscopy*, 1998, 75:53–60
- [164] Hosokawa F, Sawada H, Kondo Y, et al. Development of Cs and Cc correctors for transmission electron microscopy. *Microscopy (Oxford, England)*, 2013, 62(1):23–41
- [165] Lu X, Gao W, Zuo J, et al. Atomic resolution tomography reconstruction of tilt series based on a GPU accelerated hybrid input-output algorithm using polar Fourier transform. *Ultramicroscopy*, 2015, 149(0):64–73
- [166] Azubel M, Koivisto J, Malola S, et al. Electron microscopy of gold nanoparticles at atomic resolution. *Science*, 2014, 345(6199):909–912
- [167] Yang H, Lozano J G, Pennycook T J, et al. Imaging screw dislocations at atomic resolution by aberration-corrected electron optical sectioning. *Nature Communications*, 2015, 6:7266
- [168] Borisevich A Y, Lupini A R, Travagli S, et al. Depth sectioning of aligned crystals with the aberration-corrected scanning transmission electron microscope. *Journal of Electron Microscopy*, 2006, 55(1):7–12
- [169] Bosch E G T, Lazić I. Analysis of depth-sectioning STEM for thick samples and 3D imaging. *Ultramicroscopy*, 2019, 207:112831
- [170] Aveyard R, Rieger B. Tilt series STEM simulation of a $25 \times 25 \times 25$ nm semiconductor with characteristic X-ray emission. *Ultramicroscopy*, 2016, 171:96–103
- [171] Tanaka N, Hu J J, Baba N. An “on-line” correction method of defocus and astigmatism in HAADF-STEM. *Ultramicroscopy*, 1999, 78:103–110
- [172] Wang Z L. The ‘frozen-lattice’ approach for incoherent phonon excitation in electron scattering. How accurate is it? *Acta Crystallographica*, 1998, 54:460–467

- [173] Alania M, Lobato I, Van Aert S. Frozen lattice and absorptive model for high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy: a comparison study in terms of integrated intensity and atomic column position measurement. *Ultramicroscopy*, 2018, 184(Pt A):188–198
- [174] Born M, Wolf E. Principles of optics:electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Pergamon, 1980
- [175] Lee S, Oshima Y, Hosono E, et al. Reversible contrast in focus series of annular bright field images of a crystalline LiMn₂O₄ nanowire. *Ultramicroscopy*, 2013, 125:43–48
- [176] Intaraprasongk V, Xin H L, Muller D A. Analytic derivation of optimal imaging conditions for incoherent imaging in aberration-corrected electron microscopes. *Ultramicroscopy*, 2008, 108(11):1454–1466
- [177] Sinkler W, Marks L D. A simple channelling model for HREM contrast transfer under dynamical conditions. *Journal of Microscopy*, 1999, 194(Pt 1):112–123
- [178] 沈若涵, 明文全, 何玉涛, 等. 景深对 HAADF-STEM 原子分辨率三维重构的影响. *电子显微学报*, 2020, 39(5):526–535
- [179] De Rosier D J, Klug A. Reconstruction of three dimensional structures from electron micrographs. *Nature*, 1968, 217(5124):130–134
- [180] Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts. *Science*, 2007, 317(5834):100–102
- [181] Chen J H, Costan E, Van Huis M A, et al. Atomic pillar-based nanoprecipitates strengthen AlMgSi alloys. *Science*, 2006, 312(5772):416–419
- [182] Xin H L, Intaraprasongk V, Muller D A. Depth sectioning of individual dopant atoms with aberration-corrected scanning transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(1):013125
- [183] Borisevich A Y, Lupini A R, Pennycook S J. Depth sectioning with the aberration-corrected scanning transmission electron microscope. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(9):3044–3048
- [184] Van Den Broek W, Van Aert S, Van Dyck D. A model based reconstruction technique for depth sectioning with scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2010, 110(5):548–554
- [185] Shen R H, Ming W Q, Chen J H, et al. Feasible atomic-resolution electron tomography for general crystal surfaces by quantitative reconstruction from a high-resolution image. *Ultramicroscopy*, 2019, 205:27–38

- [186] Chen J H, Van Dyck D, Op De Beeck M, et al. Computational comparisons between the conventional multislice method and the third-order multislice method for calculating high-energy electron diffraction and imaging. *Ultramicroscopy*, 1997, 69(4):219–240
- [187] Chen J H, Van Dyck D, Op De Beeck M, et al. Modification of the multislice method for calculating coherent STEM images. *Physica Status Solidi*, 1995, 150(1):13–22
- [188] Chen J H, Van Dyck D, Op De Beeck M, et al. Multislice method for large beam tilt with application to HOLZ effects in triclinic and monoclinic crystals. *Acta Crystallographica*, 1997, A53:576–589
- [189] Ishizuka K. Contrast transfer of crystal images in TEM. *Ultramicroscopy*, 1980, 5(1):55–65
- [190] Frank J. The envelope of electron microscopic transfer functions for partially coherent illumination. *Optik*, 1973, 38(5):519–536
- [191] Garland M, Grand S L, Nickolls J, et al. Parallel computing experiences with CUDA. *IEEE Micro*, 2008, 28(4):13–27
- [192] Jansen J, Otten M T, Zandbergen H W. Towards automatic alignment of a crystalline sample in an electron microscope along a zone axis. *Ultramicroscopy*, 2013, 125:59–65
- [193] Grieb T, Tewes M, Schowalter M, et al. Quantitative HAADF STEM of SiGe in presence of amorphous surface layers from FIB preparation. *Ultramicroscopy*, 2018, 184(Pt B):29–36
- [194] Kilaas R. Optimal and near-optimal filters in high-resolution electron microscopy. *Journal of Microscopy* (Oxford, United Kingdom), 1998, 190(1-2):45–51
- [195] Liu C H, Chen J H, Li C, et al. Multiple silicon nanotwins formed on the eutectic silicon particles in Al-Si alloys. *Scripta Materialia*, 2011, 64(4):339–342
- [196] Zhang Q, Zhang L Y, Jin C H, et al. CalAtom: A software for quantitatively analysing atomic columns in a transmission electron microscope image. *Ultramicroscopy*, 2019, 202:114–120
- [197] Gao H X, Peng L M. Parameterization of the temperature dependence of the Debye-Waller factors. *Acta Crystallographica*, 1999, 55(5):926–932

致 谢

感谢我的博士生导师陈江华教授在我七年的读博生涯中给予我的谆谆教诲。陈老师曾教导我，对事要知行合一，格物致知，对人要灵活变通，辩证统一。我在他对这些道理的践行中，逐渐地领会和成长。无论外界是如何地风雨飘摇，他都尽全力给我们打造起一座象牙塔，让我们所有人都能在略微富余的条件下从事研究工作。同时，他用严谨的治学态度鞭策每一个人，让我们不断地突破能力上限。陈老师的心里也许憧憬着一个对酒当歌人生几何的侠义江湖。他常常将我们比喻成在少林寺习武的比丘，凡要下山闯荡江湖，必先过其十八铜人试炼。他说人外有人，山外有山，在江湖里，还有许多比他内力更深的“老和尚”，他对我们的严格把关如何不是对我们最大的爱护和期盼。而江湖儿女们所崇尚的义字当先、肝胆相照的精神，也正是我们当代青年所欠缺的。在这个精致利己主义横行的时代，我们要如何守住底线，不随波逐流？我相信，总有一天，在“深山老林”里修炼过的我们能找到答案。总有一天，陈老师与我们的“江湖梦”会梦想成真。

感谢伍翠兰教授。伍老师是我们本科材料物理班的班主任，我通过伍老师了解高分辨电镜中心，成为陈老师的学生。伍老师是一个充满激情和正能量的人，我每天都能听到她用嘹亮的嗓音与急促的语言和学生们讨论问题。她嫉恶如仇，当学生利益遭受损失时，她总是如电光火石般地为学生讨公道。我想大概是她的能量非常充盈，能够把母爱散发到每个学生身上。

感谢师兄明文全老师。明师兄是我们电子显微学小组的大师兄，是我们每个人的榜样。他工作认真负责，一丝不苟，全心全意带领师弟师妹从事研究工作。在我读博的七年中，他是我接触最频繁的人之一。他为人异常地沉稳，出生于 90 年的他，常常开玩笑说自己是 89 后，他总是在辛勤奋斗，积极进取。而身为一个“天真烂漫”的 90 后，在和他相处的七年之中，我确实与他发生过很多次的摩擦和观念上的冲突。但最终，我发现，80 后或 90 后只是一个标签，社会对我们每个人的要求都是一样地严苛。也许他比我更早地懂得了这个道理，所以才能前进地如此之迅速。

感谢师姐赖玉香老师。赖师姐是继明文全师兄之后，又一个值得大家学习的榜样。我一度以为，她拥有异于我们常人的基因，所以她能像铁打的一般通宵工作，能把高浓度的烧酒一口吞下。她对待研究的态度非常的严谨和踏实，同时又非常平易近人，这是我和她关系非常融洽的一个重要原因。她活得从容、很谦卑，但在面对工作时会立马筑起铜墙铁壁，一丝漏洞都无法通行。我深深地知道，她是心有猛虎，细嗅蔷薇。她用小小的身体，扛起大大的责任，追逐大大的理想。

感谢课题组的每一位老师和同学。特别地，感谢徐先东教授对我的指导与鼓励；

感谢赵新奇、杨丽、刘珍老师对课题组的付出；感谢茶丽梅、袁定旺、尹美杰、杨修波、凡头文、刘凌红、谢盼老师对我的指导；感谢张勇师兄对我的多次帮助、指导以及合作；感谢王时豪、朱东晖、陶冠辉、陈敬、刘路、尹炎祺、陈兴岩师兄，冯佳妮、顾媛师姐在我刚进入课题组时对我的帮助和指导；感谢洪悦、余雄伟师兄、牛凤姣、刘力梅师姐对我的帮助；感谢何玉涛与我一起探索三维重构和神经网络；感谢邵秦、李石勇、黄家莹、冯思雨、刘瑶与我共同度过许许多多欢乐的时光；感谢我们小组的其余成员席海辉、何忆、陈志达、陈桂森，他们孜孜不倦的身影同样给予过我很大的激励。

感谢西安交通大学的米少波教授、马传生老师对我科研上的帮助和合作。

感谢我父母对我的养育之恩，感谢他们的理解、支持、陪伴、期待，对他们我无以为报。同样感谢爷爷奶奶外公外婆对我的抚养。感谢所有亲朋好友。特别地，感谢舅公莫国繁先生、大姨王芳芳女士、姑姑施娟峰女士对我的关爱。

感谢给予我帮助的所有人！

沈若涵

2020年12月于湖南大学

附录 A 发表论文和参加科研情况说明

(一) 发表的学术论文

- [1] **Shen R H**, He Y T, Ming W Q, Zhang Y, Xu X D, Chen J H. Electron tomography for sintered ceramic materials by a neural network algebraic reconstruction technique. *Journal of Materials Science & Technology*, Accepted.
- [2] **Shen R H**, Ming W Q, Chen J H, He Y T, Mi S B, Ma C S. Feasible atomic-resolution electron tomography for general crystal surfaces by quantitative reconstruction from a high-resolution image. *Ultramicroscopy*, 2019, 205: 27-38.
- [3] 沈若涵, 明文全, 何玉涛, 陈志達, 席海辉, 何忆, 陈江华. 景深对 HAADF-STEM 原子分辨率三维重构的影响. *电子显微学报*, 2020, 39(5): 526-535.
- [4] Yu X W, Chen J H, Ming W Q, Yang X B, Zhao T T, **Shen R H**, He Y T, Wu C L. Revisiting the hierarchical microstructures of an Al-Zn-Mg alloy fabricated by pre-deformation and aging, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2020, 33: 1518–1526.
- [5] Ma Q, Hu W M, Peng D C, **Shen R H**, Xia X H, Chen H, Chen Y X, Liu H B. Freestanding core-shell Ni(OH)₂@MnO₂ structure with enhanced energy density and cyclic performance for asymmetric supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 803(30): 866-874.
- [6] 明文全, 陈江华, 牛凤姣, 沈若涵, 何玉涛, 陈志達. 一种基于改进的多层法和GPU加速的透射电镜图像模拟算法和程序. *电子显微学报*, 2018, 37(5): 427-435.
- [7] Ming W Q, Chen J H, Allen C S, Duan S Y, **Shen R H**. A quantitative method for measuring small residual beam tilts in high-resolution transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2018, 184: 18-28.
- [8] Ming W Q, Chen J H, He Y T, **Shen R H**, Chen Z K. An improved iterative wave function reconstruction algorithm in high-resolution transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2018, 195: 111-120.
- [9] Xie P, Han M, Wu C L, Yin Y Q, Zhu k, **Shen R H**. A high-performance TRIP steel enhanced by ultrafine grains and hardening precipitates. *Materials & Design*, 2017, 127: 1-7.

(二) 参与的科研项目

- [1] 透射电子显微镜定量化原子成像技术及分析仪器平台系统, 国家重大科研仪器

研制项目（No.11427806）