

利用电子显微学方法测量常见 铁性序参量的研究

(申请清华大学工学博士学位论文)

培养单位: 材料学院
学 科: 材料科学与工程
研 究 生: 李 根
指 导 教 师: 朱 静 教 授

二〇一九年六月

The Research on the Measurement of Ferroic-Order Parameters with Electron Microscopy Technique

Dissertation Submitted to
Tsinghua University
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in
Materials Science and Engineering

by
Li Gen

Dissertation Supervisor: Professor Zhu Jing

June, 2019

摘要

铁性材料包括铁电材料、铁磁材料、反铁电材料和反铁磁材料等，它们作为功能材料被广泛应用于电容器、非易失存储器、储能元件和磁电耦合等领域。本论文以球差校正电子显微学为基础，以铁序参量的测定为主线，首先分析了维纳滤波对铁电序参量测量的影响，而后测定了铁磁性 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 薄膜体系纳米尺度的磁参数。接下来分析了反铁电铌酸银的微观结构，在此基础上给出了约化反铁电序参量的定义，并利用它研究了钽掺杂铌酸银体系的储能性能。

现代电子显微学可定量测量铁电材料体系中的局域离子铁电位移，但图像处理中的滤波过程会在多大程度上影响测量结果目前尚无确定结论。我们结合定性分析和模拟实验论证了当所用参数合适时，维纳滤波不会降低非周期性位移的测量精度。具体的模拟实验表明，当非晶层厚度不超过 4nm 时，位移测量的平均相对长度偏差在 12% 以下，平均角度偏差在 5° 以内。

EMCD 技术是一种新型的基于电子显微学的磁性测量技术，其优点众多但磁矩分辨率还有待提高。通过充分考虑衍射动力学效应并优化数据处理过程，我们利用 EMCD 技术在纳米尺度上对磁性较弱的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 薄膜进行了研究，并求出了相应的磁参数，证明了其对较弱磁性体系测量的可行性与有效性。

研究者们此前对反铁电材料结构的认识主要集中在介观尺度，而缺乏微观层面的了解。我们利用球差校正 STEM 技术得到了反铁电材料铌酸银的 HAADF 图像，发现其阳离子在相反的两个 $\pm[1\bar{1}0]_c$ 方向存在位移并形成波浪状的 $(1\bar{1}0)_c$ 原子面，并发现了 90° 反铁电畴壁和反相畴界两类典型缺陷。结合漫散射线我们发现 B 位铌离子在 $\pm[001]_c$ 方向上也存在位移并形成了一系列位移微区，其典型尺度约为 10nm。每一微区中铌离子的 $\pm[001]_c$ 位移方向相同，且最大位移量约 10pm。

在此基础上，我们定义了基于实验图像的约化反铁电序参量，其适用于以铌酸银为代表的一系列复杂氧化物体系。我们借助寻峰和高斯拟合技术得到了钽元素掺杂前后铌酸银的约化反铁电序参量，发现掺杂后体系的约化反铁电序参量小幅下降。接下来在唯象理论的框架内，我们论证了反铁电序参量的增加和顺电相电容率的降低均能有效提高储能密度，而钽元素掺杂使得体系储能密度提高的主要原因是掺杂后高温顺电相的电容率显著减小。最后在以上分析工作的基础上，我们给出了一种设计高性能静电储能材料的思路。

关键词：序参量；维纳滤波；EMCD；铌酸银；反铁电材料

Abstract

Ferroic-materials, which include ferroelectric materials, ferromagnetic materials, antiferroelectric materials and antiferromagnetic materials, are widely used as functional materials in the research of capacitors, nonvolatile memories, energy storage components and magnetoelectric coupling. Based on the spherical aberration corrected electron microscopy, this thesis mainly focuses on the measurement of order parameters of ferroic-materials. Firstly, the influence of Wiener filter on the measurement of ferroelectric polarization is analyzed, then the magnetic parameters of ferromagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ thin film system is determined on the nanoscale. Next, the atomic-structure of antiferroelectric silver niobate is analyzed, the definition of reduced antiferroelectric parameters is given on the basis of it, and the energy storage performance of tantalum-doped silver niobate system is studied.

Modern electron microscopy can quantitatively measure the local ionic ferroelectric displacement in ferroelectric materials, but in which extent will Wiener Filter affects the measurement accuracy has not yet been determined. Combining qualitative analysis and simulation experiments, it is found that Wiener Filter does not reduce the measurement accuracy of non-periodic displacement when using appropriate parameters. As shown in our synthetic experiment, when the thickness of the amorphous layer is not more than 4 nm, the average relative length deviation of the displacement measurement is less than 12%, and the average angular deviation is within 5°.

EMCD is a new magnetic measurement technique based on electron microscopy, which has many advantages but the magnetic moment resolution needs to be improved. By fully considering the dynamical diffraction effect and optimizing the data processing process, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ thin film with weak ferromagnetism was studied on the nanoscale with EMCD technique, and corresponding magnetic parameters were obtained. Such results proved that it is feasible and effective to analyze weak magnetic system with EMCD technique.

Researchers have already had a good understanding of the structure of antiferroelectric materials on the mesoscale, but the knowledge of structures in the microscopic view is still absent. Using spherical aberration-corrected STEM technique, HAADF images of antiferroelectric silver niobate were obtained. It is found that each

Abstract

kind of cation deviates along two opposite $\pm[1\bar{1}0]_c$ directions and such an atomic arrangement eventually forms wavy $(\bar{1}\bar{1}0)_c$ atomic planes, and two main defects, namely 90° antiferroelectric domain boundary and antiphase domain wall were also found. Combined with diffuse scattering lines, we found that the B-site niobium ions also have displacements along $\pm[001]_c$ directions and form a series of displacement nanoregions with a typical scale 10 nm. All the niobium ions in each nanoregion move along one identical direction, which can be either one of the two directions of $\pm[001]_c$, and the maximum displacement value is about 10 pm.

Furthermore, we defined the reduced antiferroelectric order parameter based on experimental images, which is suitable for a series of complex oxide systems represented by silver niobate. With the help of peak finding and Gaussian fitting technique, the antiferroelectric order parameters of silver niobate before and after tantalum doping were obtained. It was found that the reduced antiferroelectric order parameter decreased slightly after doping. Next, in the framework of phenomenological theory, it is demonstrated that both the increase of antiferroelectric order parameter and the decrease of the permittivity of paraelectric phase can effectively increase the energy storage density. The main reason for the improvement of energy storage density after tantalum doping is that the permittivity of the high-temperature paraelectric phase decreases significantly. Finally, based on the analysis above, we gave a strategy to design new electrostatic energy storage materials with high performance.

Keywords: order parameter; Wiener Filter; EMCD; silver niobate; antiferroelectric materials

目 录

第1章 绪论	1
1.1 铁磁体与铁电体.....	1
1.1.1 铁磁体.....	1
1.1.2 铁电体.....	3
1.2 反铁电材料研究现状.....	5
1.2.1 瞬结构研究.....	6
1.2.2 磁电耦合与压电性能研究.....	7
1.2.3 储能性能研究.....	7
1.2.4 锰酸银研究概况.....	8
1.3 唯象理论简介.....	9
1.3.1 朗道的连续相变理论.....	9
1.3.2 金茨堡和德文希尔的推广.....	11
1.3.3 Kittel 的早期反铁电模型.....	12
1.3.4 Tolédano 的反铁电模型.....	13
1.4 论文研究目的、思路及研究内容.....	17
1.4.1 研究目的.....	17
1.4.2 研究内容.....	17
第2章 电镜理论与实验方法	19
2.1 球差校正透射电子显微学.....	19
2.1.1 透射电子显微镜基本结构.....	19
2.1.2 像差简介.....	20
2.1.3 球差校正透射电镜基本原理.....	21
2.2 扫描透射电子显微学.....	24
2.2.1 STEM 理论基础.....	25
2.2.2 明场像与环形明场像.....	27
2.2.3 暗场像.....	28
2.2.4 理想的线性成像.....	28
2.3 常用分析电子显微学方法.....	32
2.3.1 选区电子衍射.....	32
2.3.2 会聚束电子衍射.....	33

目 录

2.3.3 X 射线能量色散谱	33
2.3.4 电子能量损失谱	34
2.4 宏观测试方法	35
2.4.1 X 射线衍射	35
2.4.2 超导量子干涉仪	36
2.5 实验仪器与试样	36
2.5.1 实验设备	36
2.5.2 样品来源	37
2.5.3 试样制备方法	37
2.5.4 计算机平台	38
第 3 章 维纳滤波对包含非周期位移图像的影响	39
3.1 本章引论	39
3.2 理论分析	40
3.2.1 维纳滤波的基本原理	40
3.2.2 非周期性位移在频域的体现	41
3.3 模拟实验	44
3.3.1 模型构建	44
3.3.2 图像模拟	45
3.3.3 数据分析	46
3.4 本章小结	50
第 4 章 LSMO 薄膜磁参数的 EMCD 测量	51
4.1 本章引论	51
4.2 EMCD 技术的原理、发展与应用	52
4.2.1 EMCD 理论基础	52
4.2.2 EMCD 方法的应用和发展	56
4.3 LSMO 室温磁参数的 EMCD 测量	59
4.4 本章小结	63
第 5 章 反铁电相铌酸银的原子尺度结构	64
5.1 本章引论	64
5.2 铌酸银中的反铁电位移与两类主要缺陷	65
5.2.1 反铁电位移	65
5.2.2 反铁电畴界	66

目 录

5.2.3 反相畴壁.....	68
5.3 钮原子的 $\pm[001]_c$ 位移微区	69
5.4 本章小结.....	75
第 6 章 钽掺杂铌酸银储能性能增强的分析	76
6.1 本章引论.....	76
6.2 约化反铁电序参量.....	77
6.3 钽掺杂铌酸银储能性能增强的分析	78
6.3.1 实验结果.....	78
6.3.2 数据分析.....	81
6.4 本章小结.....	84
第 7 章 结论	85
附录 A EMCD 谱图处理的 MATLAB 代码	86
附录 B EELS 散射截面的推导	92
附录 C EMCD 分析用到的布洛赫波理论	95
附录 D 含动力学因子的 EELS 二次微分散射截面	100
参考文献	103
致 谢	115
声 明	116
个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果	117

主要符号对照表

ABO_3	钙钛矿结构 (Perovskite Structure)
ABF	环形明场像 (Annular Bright Field)
ADF	环形暗场像 (Annular Dark Field)
AFE	反铁电性 (Antiferroelectricity)
ANO	铌酸银 (Silver Niobate)
BF	明场像 (Bright Field)
BTO	钛酸钡 (BaTiO_3 , BTO)
COM	质心 (Center of Mass)
CTF	衬度传递函数 (Contrast Transfer Function)
DPC	微分相位衬度 (Differential Phase Contrast)
EDS	X 射线能量色散谱 (Energy Dispersion Spectrum)
EELS	电子能量损失谱 (Electron Energy Loss Spectrum)
ELNES	电子能量损失近边结构 (Energy Loss Near Edge Structure)
EMCD	电子磁手性二向色性 (Electron Magnetic Chiral Dichroism)
HAADF	高角环形暗场像 (High Angle Annular Dark Field)
LSMO	镧锶锰氧 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSMO)
SAED	选区电子衍射 (Selected Area Electron Diffraction)
STEM	扫描透射电子显微镜 (Scanning Transmission Electron Microscope)
STO	钛酸锶 (SrTiO_3)
Ta-ANO	钽掺杂铌酸银 (Ta-doped Silver Niobate)
TEM	透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope)
$\text{PMN-}x\text{PT}$	铌镁酸铅-钛酸铅固溶体 ($(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$)
PNR	极化微区 (Polar Nano Region)
PZO	锆酸铅 (PbZrO_3)
SNR	信噪比 (Signal-Noise Ratio)
SQUID	超导量子干涉仪 (Superconducting Quantum Interference Device)
$V(\mathbf{r})$	晶体势函数
VSM	振动样品磁强计 (Vibrating Sample Magnetometer)

主要符号对照表

XAS	X 射线吸收谱 (X-ray Absorption Spectrum)
XANES	X 射线吸收近边结构 (X-ray Absorption Near Edge Structure)
XMCD	X 射线磁圆二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism)
XRD	X 射线衍射 (X-ray Diffraction)
$\psi(\mathbf{r})$	实空间电子波函数
$\psi(\mathbf{k})$	倒空间电子波函数
$\varphi(\mathbf{r})$	实空间相位改变函数
*	卷积
\otimes	互关联函数

第1章 绪论

1.1 铁磁体与铁电体

本节主要系统介绍铁磁体和铁电体的基本理论，并简要介绍研究者利用透射电子显微镜对它们微观结构与性能所作的研究。

1.1.1 铁磁体

根据狄拉克方程^[1]，电子具有内禀的自旋磁矩 m_s ；另一方面，电子在原子中的运动会产生轨道磁矩 m_L ，这两者可通过 L-S 耦合或者 j-j 耦合而构成原子磁矩^[2]。磁矩具有大小和方向，是一个矢量。

当材料中各原子磁矩在空间中随机取向时，根据材料在外磁场中磁化率的不同，可将材料分为顺磁性材料和抗磁性材料；而若晶体材料中各原子磁矩有序排列，就形成了宏观的磁结构。按照磁矩排列方式的不同，可以将材料的磁有序分为铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性，其晶格中原子磁矩分别表现为平行排列、反平行排列且完全抵消、反平行排列但不完全抵消。金属铁、钴、镍都是典型的铁磁材料，也有部分非晶具有铁磁性，例如 CoFeB；磁铁(Fe₃O₄)、镍铁氧体(NiFe₂O₄)、石榴石(Y₃Fe₅O₁₂)等铁氧体是典型的亚铁磁材料；而反铁磁材料多见于氧化物，如 MnO^[3]。

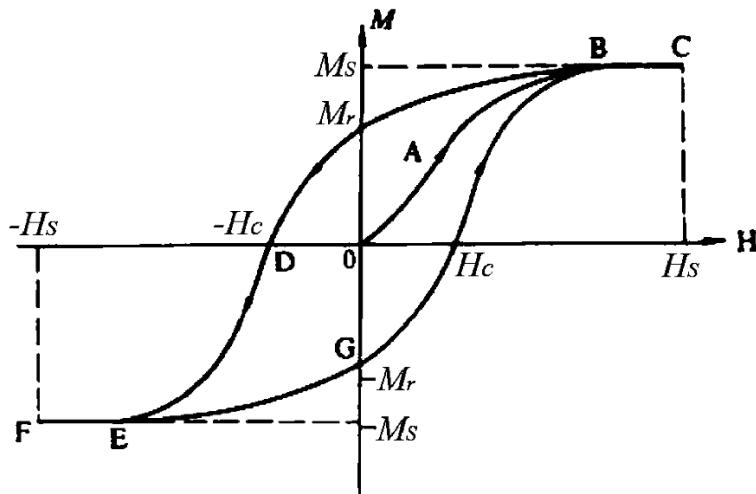


图 1.1 铁磁材料的磁滞回线示意图。

在交变的外磁场 H 中，铁磁材料（以及亚铁磁材料）磁化强度 M 的变化会滞后于 H 的变化。若在连续改变外磁场 H 时测量铁磁体的磁化强度 M ，会得到所谓的磁滞回线，如图 1.1 所示。磁滞回线与横轴的交点 H_c 称为该磁性材料的矫顽场，

其表征了材料抵抗外磁场变化的能力；磁滞回线中 M 的最大值 M_s 称为饱和磁化强度，它对应于材料中各原子磁矩完全平行排列的情形。一般说来，具有铁磁性的物质需包含具有未填满的 3d 轨道的过渡金属原子或 4f 轨道的稀土金属原子，因为它们具有较大的磁量子数。铁磁材料的磁化强度 M 反映了材料中磁矩排列的有序程度，因此常用作铁磁体的序参量，它等于材料中各原子磁矩的矢量和。

磁性理论研究的核心问题是，在无外磁场时材料中各原子磁矩如何实现有序化，亦即为什么相邻的原子磁矩会平行排列。早期人们提出了唯象的分子场理论，其认为材料中的原子会受到材料内部某个极大的磁场，亦即分子场的影响，但分子场的具体成因当时的研究者们并不清楚。直到量子力学建立后，人们才意识到，磁性的来源其实是原子间的交换相互作用 $-2J_A S_1 \cdot S_2$ ，其中 J_A 是交换积分， S_1 和 S_2 是相邻两个原子的磁矩。当 J_A 大于零时， S_1 和 S_2 会平行排列以降低体系能量，此时体系表现为铁磁性，这就是所谓的 Slater 铁磁性判据^[3]。交换相互作用能可以在形式上写成原子磁矩与某个很大的磁场（量级为几百到几千 Tesla）的乘积，后者即为此前提到的分子场。而如何在不同磁性材料体系中建立起有效的交换相互作用，就成了此后研究者们所提出的一系列不同的理论模型的核心。

为解释 3d 过渡金属以及它们的合金所形成的铁磁体，人们提出了 Stoner 模型，它试图以能带模型为基础来解释金属及其合金的铁磁性。当体系满足著名的 Stoner 铁磁性判据，即 $2J_A n(\varepsilon_F) > 1$ 时，金属或合金将表现为铁磁性。这里 n 为费米面处的态密度， J_A 为向上和向下自旋之间的交换作用能。

然而对于稀土金属来说，Stoner 模型并不适用。这是因为稀土金属的磁性一般来源于 4f 电子，但 4f 电子的轨道半径大约只有近邻原子间距的十分之一，相邻原子的 4f 电子很难发生直接交换作用。为解决这一困难，Ruderman、Kittel、Kasuya 和 Yoshida 四位科学家提出了以他们名字命名的 RKKY 理论。该理论认为，4f 电子首先与原子外层的 5d 和 6s 电子产生交换作用而将外层巡游电子磁化，而后这些被磁化的巡游电子再将不同原子的 4f 电子的磁矩有序化，这意味着稀土金属中的 4f-4f 相互作用是一种借助巡游电子完成的间接交换作用。

Stoner 模型和 RKKY 理论主要解释了过渡金属和稀土金属的磁性。但在氧化物磁性体系中，氧原子非但对磁矩没有贡献，而且还隔离开了近邻的磁性原子使得它们难以发生直接交换作用，因此 Stoner 模型和 RKKY 理论都不能给出很好的解释。通常研究者们使用超交换作用和双交换作用来解释氧化物体系的磁有序，它们均认为相邻磁性原子之间的氧原子对于磁结构的形成具有重要作用。

超交换作用可用于解释简单配比氧化物体系，例如岩盐结构的 MnO 和钙钛矿结构的锰酸镧（LaMnO₃, LMO）中的有序磁结构。以 MnO 为例，氧原子的 2p_x 轨

道和 B 位锰原子的 3d 轨道存在杂化，此时电子可以在氧原子和锰原子之间转移。若锰原子之间无关联作用，则对于 Mn1-O-Mn2 的体系来说，两个锰原子自旋平行或是反平行时体系能量相等。另一方面，氧 2p_x 轨道的两电子 e1 和 e2 自旋方向相反，不妨设 e1 自旋向上，e2 自旋向下。当 Mn1 的 3d 电子自旋向下时，e1 可短暂迁移到 Mn1 的 3d 轨道，同时自旋向下的 e2 仍会与 Mn2 的 3d 电子产生交换耦合。若该交换积分为负值，则 Mn2 的 3d 电子将被强行排列为自旋向上，进而导致 Mn1 与 Mn2 的 3d 电子自旋反平行排列而形成反铁磁构型。

双交换作用则主要用来解释钙钛矿结构固溶体体系，例如 LSMO 中的铁磁性，其中固溶原子主要占据 B 位。与超交换作用不同的是，此时 B 位原子 3d 轨道要进一步考虑为 E_g 和 T_{2g} 两个能级。以 LSMO 为例，Mn³⁺ 的 3d 轨道占据态为 T_{2g}3E_g1，而 Mn⁴⁺ 为 T_{2g}3E_g0，因此氧原子的 2p 电子可迁移到该未被占据的空 E_g 轨道上，进而 Mn³⁺ 的 E_g 电子可以进入氧原子的 2p 轨道中，这样就产生了传导电子而使体系具有导电性。仿照 RKKY 模型，这些传导电子可通过交换耦合与局域 T_{2g} 电子发生作用，使得不同锰原子的局域磁矩平行排列，从而形成宏观铁磁性。可以认为，钙钛矿氧化物固溶体体系中同时存在超交换作用和双交换作用，体系表现为哪种磁性序则取决于这两种作用的竞争结果。

作为一门成熟的物理分支学科，磁学的宏观测量手段非常丰富，常见的例如超导量子干涉仪（SQUID）、振动样品磁强计（VSM）、磁光克尔效应、XMCD 等，它们可对宏观试样给出高精度的磁学参数，而且 XMCD 还兼具元素分辨能力。而磁性的微观测量方法主要包括透射电镜中的电子全息技术和洛伦兹显微技术^[4]，以及近些年来快速发展的 EMCD 技术^[5]等，而后者也是本论文工作的核心之一。相比于种种宏观测量手段，EMCD 技术具有更高的空间分辨率；而电子全息技术^[6]和洛伦兹显微技术^[7]的缺点在于它们均需要使用洛伦兹模式（物镜关闭或励磁电流极小），而且只能得到试样平面内的磁信息。和它们相比，EMCD 技术在通常的工作状态下即可使用，能得到平行于电子束方向的磁信息，具有元素分辨和占位分辨能力^[8]，而且能方便地与电镜中其他分析技术协同工作，因而具有良好的前景，其唯一的弱点是信号偏弱不易采集，因而在探测较小的磁矩时存在困难。可以想见，如果能够在保持高空间分辨率的同时，进一步提高 EMCD 技术的磁矩分辨率，则 EMCD 技术将获得更为广大的发展和应用空间。

1.1.2 铁电体

一般认为，铁电物理的研究始于 1920 年对酒石酸钾钠（NaKC₄H₄O₆·4H₂O）晶体介电性能的研究^[9]，此后一百年间铁电物理的研究一直保持着较好的发展态势。

在实验方面，人们发现了诸多优异的铁电材料，它们普遍具有良好的介电和压电性能，因而在实际生产生活中大量用于制造陶瓷电容器、压电马达等器件，其中最为典型的是钛酸钡 (BaTiO_3)^[10]、锆钛酸铅 ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$)^[11]、铌镁酸铅-钛酸铅 ((1- x) $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$)^[12] 等陶瓷材料，但研究者们在某些分子体系如三甘氨酸硫酸盐^[13]、二异丙基溴化铵^[14]，以及聚合物如聚偏二氟乙烯 (PVDF) 及其共聚物^[15]等材料体系中也发现了铁电性，而且聚合物铁电体通常具有极高的矫顽场；在理论层面，研究者也提出了唯象理论和软模理论等一系列理论来解释实验现象。

最近一两年，铁电领域更是成果斐然，研究者们不仅在包含 PbO-PbTiO_3 两相共格的薄膜中发现了高达 $236\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的铁电极化^[16]，在 Sm 掺杂的 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_{3-0.30}\text{PbTiO}_3$ 体系中成功实现了 $3400\sim4100\text{pC/N}$ 这样巨大的压电系数^[17]，更是在二维材料^[18]和不包含金属离子的有机钙钛矿体系^[19]中发现了显著的铁电行为，彻底颠覆了此前人们对铁电材料的认知。

所谓铁电性指材料具有自发的电极化特性，且在施加交变外电场下，材料的电极化强度 P 与外电场 E 之间存在类似于铁磁体磁化强度 M 与外磁场 H 的滞回关系。在铁电晶体中，各单胞均具有自发的电偶极矩，而根据其产生机制又可以将铁电体分为位移型铁电体与有序-无序型铁电体两种。位移型铁电体的自发极化比后者要大许多，因此在实际生产生活中应用更为广泛。

当许多电偶极矩平行或近平行排列时，它们会在偶极子周围的空间产生电场，同时在体系两端形成等量反号的束缚面电荷。束缚面电荷产生的电场强度与两端面间距无关，且该电场方向与偶极子方向相反，这就是所谓的退极化场。若体系沿偶极子方向的晶胞数目较少，偶极子产生的电场将可能弱于退极化场，此时偶极子的正负电荷中心倾向于重合而使体系表现为顺电性，这就是铁电体尺寸效应的定性解释。

当体系很大时，若所有偶极子仍沿同一方向排列，则偶极子叠加产生的电场强度很高，体系总静电能亦将很大。此时晶体会自发改变某些区域中的铁电极化方向以降低晶体内的总场强，进而降低总静电能，但这样也会使晶格应变能增加。人们将这些较小的均匀极化区域称为铁电畴，并将畴之间的区域称为畴壁。一般说来，铁电体中通常具有多畴结构，其宏观上表现出其顺电原型相的对称性，这可认为是晶格应变能和静电能互相竞争的结果。铁电畴的尺寸与材料厚度有关，其近似正比于厚度的平方根。

铁电畴的畴壁一般利用两侧极化矢量的夹角来命名，常见的如 180° 畴壁、四方相中的 90° 畴壁、菱方相中的 71° 畴壁和 109° 畴壁等等。 180° 畴壁两侧的极化方向反平行，此时两侧晶格完全匹配，不会出现额外的应变能。而对于非 180° 畴壁

来说，畴壁面的取向应使该界面两侧满足应力适配条件；另一方面，畴壁两侧的极化矢量多为首尾相接的所谓“头对尾”构型，这可使得畴壁处无净电荷，从而进一步降低畴内部的退极化场。对于常见的赝立方结构铁电晶体，当畴壁为非 180° 畴壁且畴壁处无净电荷积累时，可以证明畴壁面的取向服从如下规则：

在赝立方晶格坐标系下，若相邻两个铁电畴的极化矢量分别为 $[u_1 v_1 w_1]$ 和 $[u_2 v_2 w_2]$ ，那么其畴壁面的晶面指数为 $(u_1 + u_2, v_2 + v_1, w_1 + w_2)$ （可适当约化）。

铁电物理中一个重要的概念是铁电居里温度 T_C ，一般人们将它定义为铁电材料自发极化消失的温度，超过此温度则材料对外表现为顺电性，不过这个说法还不够准确，因为在一阶铁电相变中存在热滞现象。更精确的说法是，居里温度是铁电相与顺电相自由能相等时的温度。

值得注意的是，居里温度 T_C 和铁电体的居里-外斯温度 T_0 并不同，后者与顺电相直流电容率的居里-外斯定律有关^[20]：

$$\varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) + \frac{C}{T - T_0} \simeq \frac{C}{T - T_0} \quad (1.1)$$

其中 C 称为居里常量。式 (1.1) 意味着，顺电相的直流电容率近似反比于测量温度与居里-外斯温度之差。

经过近一百年的发展，铁电物理已经发展成为了一门内容丰富且自成体系的学科。但所谓万变不离其宗，铁电体的本质特征在于其具有自发的电极化强度 P ，且极化方向可随外电场改变，而电极化强度 P 也就是铁电体的序参量。对于常见的位移型铁电体来说，其单胞的电偶极矩主要来自正负电荷中心之间存在的相对位移。若能直接观察并测量得到晶体中各原子的位置，即可计算出单胞的电偶极矩，然后除以该单胞的体积就可求出该单胞的局域电极化强度 P ，进而能够分析试样各处的电极化强度与其相界面、铁电畴壁等局域结构的关系。事实上，近年来已有许多研究者在这方面做出了大量出色的工作^[21-27]。

但另一方面，我们也要注意到，电镜图像中不可避免地会存在非晶等因素带来的噪音，因此实验者常常选择借助滤波技术提高图像信噪比进而改善测量精度，但滤波过程本身会给原始图像带来多大的影响或者畸变，则很少有人讨论。我们相信，弄清这个问题，对铁电序参量的电子显微学测量，以及铁电物理的研究均有着重要的意义。

1.2 反铁电材料研究现状

前面已经提到，反铁磁体与铁磁体的区别在于其晶格中各原子磁矩反平行排列

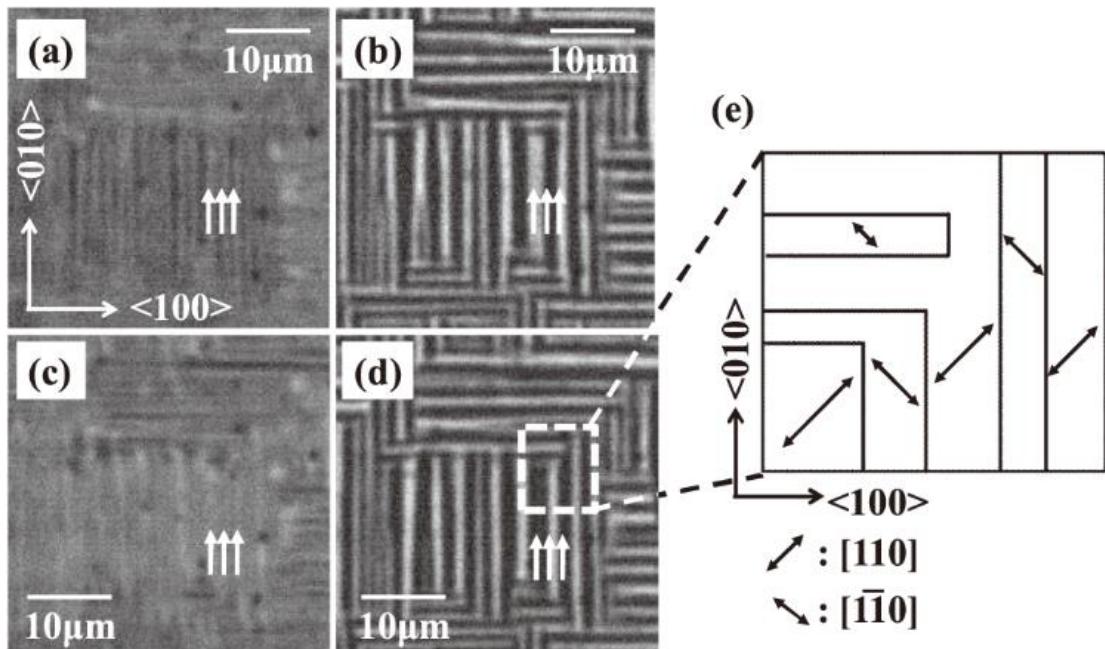
且完全抵消。若铁电晶体相邻两单胞的电偶极矩亦取反平行排列，就得到了一种本节所要介绍的反铁电晶体。当然在实际研究中，反铁电晶体的结构往往比该模型更复杂，其超单胞中可能会具有多个局域电偶极矩，但它们能够相互抵消而使净电极化强度依然保持为零。

反铁电材料是一类重要的功能材料，目前对其研究主要集中在磁电耦合性能、压电性能和储能性能方面。在零场下反铁电材料的理论极化强度为零。外电场增强时，其宏观极化强度起初增长缓慢；而当达到某个临界电场 E_c 后，极化强度会迅速增长并很快达到饱和值 P_m ，同时材料变为铁电相。当外场减小时，其极化强度先缓慢减小；而当外场降到某个临界场强 E_A 时极化迅速减小然后缓慢归零，当外场反向增大时亦发生类似过程。因此一般将反铁电材料的 $P-E$ 曲线称为双电滞回线，这也是它最典型的特征之一。值得注意的是，虽然理论上反铁电材料的 $P-E$ 曲线均应表现为双电滞回线，但它的逆命题并不成立。换言之，某种材料的 $P-E$ 曲线表现为双电滞回线是该材料属于反铁电材料的必要而非充分条件。

在这一小节中，我们将介绍研究者们对反铁电材料在其畴结构、压电性能、磁电耦合以及储能性能方面所作的研究，并详细介绍铌酸银这一典型无铅反铁电材料的研究概况，它也是本论文中的一个重要研究对象。

1.2.1 畴结构研究

和铁电材料类似，反铁电材料中也存在畴结构，一般人们认为非 180° 反铁电畴也是铁弹畴^[28]。利用偏光显微镜^[29, 30]、透射电子显微镜^[31-35]、激光共聚焦扫描显微镜^[36-38]和压电力显微镜^[39]等仪器，研究者们已经在锆酸铅（PbZrO₃, PZO）^[29, 34]、铌酸钠（NaNbO₃, NNO）^[35-38]等材料中观察到了反铁电畴的存在，并发现其中相邻反铁电畴之间的极化方向夹角多为 90° 和 60° ^[29, 34, 35]，图 1.2 所示即为研究者们利用激光扫描显微镜观察到的铌酸钠[001]带轴下的反铁电畴结构。需要指出的是，这些工作均只是在介观的微米尺度上分析材料特性，而并未直接给出反铁电材料在微观尺度上的结构特征。

图 1.2 铌酸钠[001]带轴下的反铁电畴结构^[37]。

1.2.2 磁电耦合与压电性能研究

当外加电场较大时，反铁电材料会从反铁电相转变为铁电相，它伴随着较大应变。若将反铁电材料和铁磁材料制备成异质结，即可借助应变耦合来实现电控磁，在这方面研究者们已经开展了不少工作^[40-43]，目前已经可以通过外电场来调节铁磁相的矫顽场^[42]、磁矩方向^[43]和磁矩大小^[44]；而其逆效应，即改变外磁场来调节反铁电材料的极化和应变^[44]，甚至诱导反铁电相转变为铁电相也已经实现^[45]。在工程应用方面，应变较大的反铁电材料可用来制造微机电系统中的促动器^[46, 47]。另外某些反铁电材料，例如准同型相界附近的 Sm 掺杂 BiFeO₃ 也有望作为压电材料而得到大规模应用^[48, 49]。

1.2.3 储能性能研究

虽然反铁电材料的研究在磁电耦合和压电领域都取得了一系列进展，但迄今为止，其最主要的应用还是在静电储能领域。目前最受关注的反铁电储能材料是锆酸铅(PbZrO₃, PZO)^[50]及其系列掺杂产物，例如锶掺杂锆酸铅(Pb_{1-x}Sr_xZrO₃, PSZ)^[51]，镧掺杂锆酸铅^[52]，铕掺杂锆酸铅^[53]，镧锡钛共掺杂锆酸铅((Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{1-x-y}Sn_xTi_y)O₃, PLZST)^[54-56]和铌锡钛共掺杂锆酸铅(Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.57}Sn_{0.43})_{1-y}Ti_y]_{0.98}O₃, PNZST)^[57]等，它们储能密度普遍很高，例如 3mol%Eu 掺杂的锆酸铅储能密度可达 18.8J/cm³^[53]，其 P-E 曲线如图 1.3 所示。

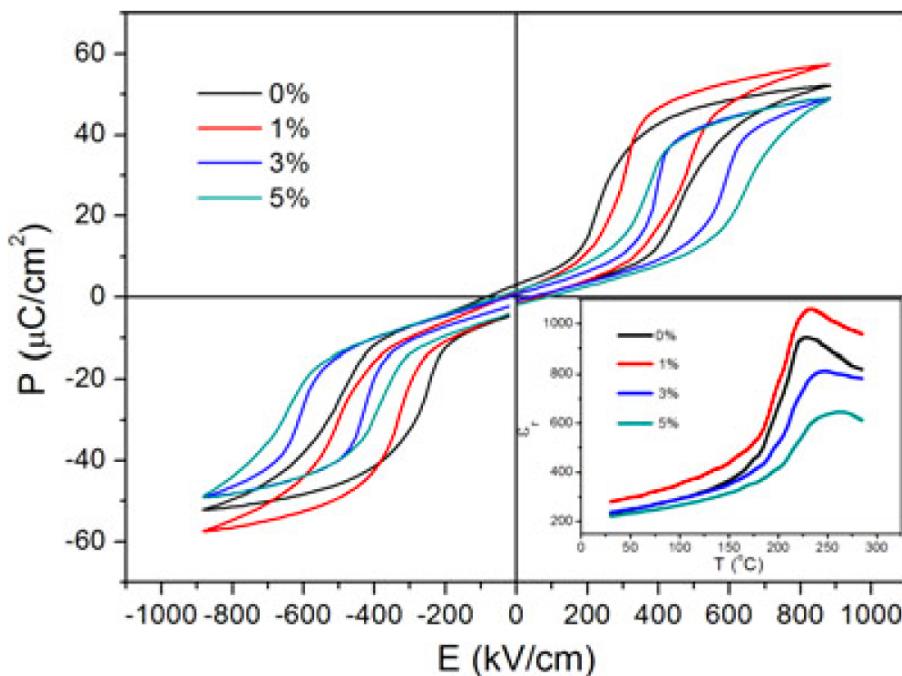


图 1.3 3mol%Eu 掺杂的锆酸铅的 P - E 曲线^[53]。

1.2.4 铌酸银研究概况

由于锆酸铅等常见的反铁电材料均包含对人体和环境有害的铅元素，因此研究者们希望在无铅体系中也能实现良好的储能特性，铌酸银就是其中的典型代表。

铌酸银 (AgNbO_3) 具有 ABO_3 型钙钛矿结构，其 A 位银原子和 B 位铌原子均在赝立方两个 $\pm[1\bar{1}0]_c$ 晶向上出现位移，使得在与之垂直的 $[001]_c$ 晶向上晶格常数变为原来的四倍^[58]。铌酸银最早在上世纪五十年代被合成^[59]，但此后的研究主要集中于利用各种实验手段分析其结构与相变过程^[60-69]。进入二十一世纪后，也有若干研究者试图借助第一性原理计算来进行分析^[70-74]。概括说来，目前研究者们普遍认为，铌酸银在 340K 以下同时存在反铁电相 Pbcm 与亚铁电相 $\text{Pmc}2_1$ ，340K-626K 为反铁电相 Pbcm ，626K 之上则随着温度升高分别为正交 Cmcm ，四方 $\text{P}4/\text{mbm}$ 和立方 $\text{Pm}3\text{m}$ 相。

铌酸银电学性能研究的热潮始于 2007 年，当时 Fu 等人首次合成了高质量的铌酸银陶瓷，发现其 P - E 曲线表现为双电滞回线，并测得了高达 $52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的饱和极化强度^[66]。近年来，研究者们在铌酸银体系的储能研究中取得了不少进展：2016 年，Tian 等人在纯铌酸银中实现了 $2.1\text{J}/\text{cm}^3$ 的储能密度^[75]，之后人们通过掺入 Mn、Bi、W 等元素，将储能密度逐步提高到 $2.5\text{J}/\text{cm}^3$ 、 $3.0\text{J}/\text{cm}^3$ 和 $3.3\text{J}/\text{cm}^3$ ^[76-78]。2017 年，Zhao 等人通过钽元素掺杂将体系储能密度提高了一倍，达到 $4.2\text{J}/\text{cm}^3$ ^[79]，而最近 Gao 等人则在掺杂镧元素后实现了 $4.4\text{J}/\text{cm}^3$ 的储能密度^[80]，这进一步提升了

铌酸银作为未来储能材料的可能。此前人们一般将该现象解释为掺杂后材料的反铁电性增强^[78, 79]，以及掺杂引起晶粒细化而提高了陶瓷的耐击穿性能。不过较为遗憾的是，这些解释均为对宏观测量结果的诠释，材料储能密度提高背后的微观本质研究者们目前仍不清楚。

1.3 唯象理论简介

在铁电、铁磁和反铁电领域中，唯象理论对材料的研究和分析均有着重要的指导作用，本论文中也将用唯象理论来分析反铁电材料的储能性能。在这一节里，我们将详细介绍几种唯象理论的基本知识。

1.3.1 朗道的连续相变理论

相变过程分析中的一个重要概念是所谓序参量，它用来描述体系内部的有序化程度，例如前文中我们已经提到，铁磁相变的序参量是磁化强度 M ，而铁电相变的序参量则是电极化强度 P 。如果从对称性角度来考察铁性材料的相变过程，则通常会发现从高温相到低温相的过程中，体系的有序化程度会提高，同时伴随着对称性的降低，其在序参量上则通常表现为高温相的序参量为零，而低温相的序参量为某个非零值。

更细致地来说，二级相变的序参量在相变过程中会连续变化，相变过程中不出现两相共存。而在一级相变过程中，序参量的变化可以不连续，因此存在热滞效应，可以出现两相共存，而且高、低温相的对称性无确定联系。

由于二级相变中序参量连续变化，因此在相变点附近高、低温相的自由能差别不大。朗道将体系自由能在相变点附近对序参量作幂级数展开，发展了一套普适的二级相变理论，取得了很大的成功^[81-83]。

作为例子，我们取铁电极化矢量 P 作为序参量来分析二级铁电相变（二级铁磁相变的分析完全类似），并且只考虑单一方向的铁电极化 P ，那么铁电相自由能可展开为如下形式：

$$G = G_0 + AP + BP^2 + CP^3 + \dots \quad (1.2)$$

其中 G_0 是相应顺电相的自由能。

另一方面， P 与 $-P$ 对应着等价的铁电极化状态，它们的自由能相等，因此式 (1.2) 中 P 的奇次项系数应为零。一般说来，幂次越高的项贡献越小，对于二级相变来说一般只需考虑幂级数的前两项，即^[20]：

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 \quad (1.3)$$

当自由能取极小值时系统稳定，此时需满足如下两个条件：

$$\begin{cases} \frac{\partial G}{\partial P} = P(\alpha + \beta P^2) = 0 \\ \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \alpha + 3\beta P^2 > 0 \end{cases} \quad (1.4)$$

高温时顺电相 $P=0$ 为稳定相，说明高温时 $\alpha>0$ ；铁电相存在稳定的非零 P 值，说明低温时 $\alpha<0$ ，因此温度的影响体现在式 (1.3) 中 α 的取值上，而由低温时二阶偏导大于零可推知该模型中 β 亦为正值。

一种简单的取法是令

$$\alpha = a(T - T_0) \quad (1.5)$$

其中 T_0 为 α 变号时的温度，由于二级相变过程中序参量连续，因此这个 T_0 也就是二级铁电相变的居里温度 T_C 。 a 为正值常数，而式 (1.3) 中其余系数均与温度无关。根据式 (1.4) 可以解出温度低于 T_0 时的自发极化强度

$$P = \pm [a(T_0 - T)/\beta]^{1/2} \quad (1.6)$$

当存在外电场 E 时，式 (1.3) 中需要加入静电能项：

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 - EP \quad (1.7)$$

此时稳定性条件式 (1.4) 变为

$$\begin{cases} \frac{\partial G}{\partial P} = P(\alpha + \beta P^2 - E) = 0 \\ \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \alpha + 3\beta P^2 > 0 \end{cases} \quad (1.8)$$

在原相变温度 T_0 处 α 为零，容易看出此时有

$$P = (E/\beta)^{1/2} \quad (1.9)$$

这意味着加外场后，极化消失的温度将上升。注意到式 (1.9) 中 P 为单值函数，这是因为在外场下体系倾向于演化到 P 与 E 平行的情形。容易看出，在相变点处，体系的极化率

$$\chi(T_0) = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{P}{E} = \lim_{E \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\beta E} \right)^{1/2} \quad (1.10)$$

在零场极限下趋于正无穷，即极化率发散。

1.3.2 金茨堡和德文希尔的推广

朗道的连续相变理论对二级相变取得了很大的成功，但不少铁电相变属于一级相变，此时连续相变理论不能直接适用。如今唯象理论能处理部分一阶铁电相变，主要归功于金茨堡和德文希尔的一系列工作^[84-87]。

前面已经提到，在一级铁电相变过程中，序参量的变化并不连续。如果仍然试图将自由能对电极化 P 作幂级数展开，就需要引入序参量的六次项，即将自由能函数写成如下形式：

$$G = G_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 \quad (1.11)$$

其中 G_0 是相同温度下顺电相的自由能，此时 β 为负， γ 为正。需要注意的是，这里的 T_0 不再是一级相变的居里温度，而是体系的一个特征参量。

首先来求居里温度 T_C 处的铁电极化强度 P_C ，此时 $G=G_0$ ，因此有：

$$\begin{cases} \frac{1}{2}a(T_c - T_0)P_c^2 + \frac{1}{4}\beta P_c^4 + \frac{1}{6}\gamma P_c^6 = 0 \\ a(T_c - T_0)P_c + \beta P_c^3 + \gamma P_c^5 = 0 \end{cases} \quad (1.12)$$

容易解出

$$\begin{cases} P_C = \pm \left(-\frac{3\beta}{4\gamma} \right)^{1/2} \\ T_C = T_0 + \frac{3\beta^2}{16a\gamma} \end{cases} \quad (1.13)$$

式 (1.13) 告诉我们，居里点处的极化强度 P 只与幂级数展开式中四次项和六次项的系数有关，另外居里温度比参量 T_0 稍高。

下面我们来看看 T_0 温度的意义。事实上当 $T=T_0$ 时，体系的稳定条件为

$$\begin{cases} \frac{\partial G}{\partial P} = \beta P^3 + \gamma P^5 = 0 \\ \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = 3\beta P^2 + 5\gamma P^4 > 0 \end{cases} \quad (1.14)$$

满足上述方程组的解只有

$$P = \pm \left(-\frac{\beta}{\gamma} \right)^{1/2} \quad (1.15)$$

$P=0$ 时, 式 (1.14) 中的二阶偏导为零, 这意味着 T_0 温度是顺电相能成为亚稳相的下临界温度, 事实上它也是体系的居里-外斯温度。

类似地, 我们可以讨论铁电相能成为亚稳相的上临界温度 T_1 , 此时自由能曲线恰好只有一个稳定的极小值, 这意味着如下方程只有一个 $P=0$ 一个实根:

$$\frac{\partial G}{\partial P} = a(T_1 - T_0)P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0 \quad (1.16)$$

式 (1.16) 恰好只有一个实根的条件是判别式为零:

$$\Delta = \beta^2 - 4a(T_1 - T_0)\gamma = 0 \quad (1.17)$$

进而可以解出

$$T_1 = T_0 + \frac{\beta^2}{4a\gamma} \quad (1.18)$$

对比式 (1.18) 和式 (1.13) 即可看出 $T_1 > T_C$, 即在居里温度以上的的确可以存在亚稳定的铁电相。在 (T_0, T_1) 温度区间内, 可以实现顺电、铁电两相的共存。也正是由于 T_0 和 T_1 温度的存在, 体系在变温过程中到达居里温度 T_C 时并不会立即发生相变, 这也就解释了一阶铁电相变的热滞现象。

1.3.3 Kittel 的早期反铁电模型

以上对铁电材料的唯象分析中, 一个单胞只有一个电偶极矩 P , 因此可以直接将电极化强度 P 作为体系的序参量来讨论问题。而对于反铁电相来说, 其在一个晶胞中具有不止一个电偶极矩, 且在零场下这些电偶极矩的矢量和为零, 因此如何选取恰当的序参量来作唯象分析就是一个新的问题。在这方面, Kittel 于 1954 年作出了第一次尝试^[88]。

为了简单起见, Kittel 只考虑了一个单胞中有两个等大反向电偶极矩 P_1 和 P_2 的情况。他将 P_1 和 P_2 视为两个独立的序参量来考虑, 于是对于二级反铁电相变, 单位体积中的自由能可写成对序参量的幂级数展开^[88]:

$$G(P_1, P_2, T) = G_0 + f(P_1^2 + P_2^2) + gP_1P_2 + h(P_1^4 + P_2^4) \quad (1.19)$$

而当考虑一级反铁电相变时，自由能展开式中需包含序参量的六次项，从而写成了如下形式^[88]：

$$G(P_1, P_2, T) = G_0 + f(P_1^2 + P_2^2) + gP_1P_2 + h(P_1^4 + P_2^4) + j(P_1^6 + P_2^6) \quad (1.20)$$

通过这样的展开，Kittel 得到了一些与实验结果相符的结论，例如二级反铁电-顺电相变在居里点附近的介电常数随温度变化连续，而一级反铁电-顺电相变中介电常数在居里点附近有突变。不过该模型也存在一些问题，例如其允许体系在无外电场时出现铁电相，但这与反铁电材料的本质相矛盾。因此，Kittel 的反铁电模型还需要进一步改进。

1.3.4 Tolédano 的反铁电模型

将 P_1 和 P_2 取为两个独立的序参量虽然能推导出一些与实验相符的结论，但我们更希望通过序参量的取值直接看出体系的状态。例如在铁电体中， $P=0$ 代表顺电相，而 $P \neq 0$ 则代表铁电相。但是在反铁电材料中，随着温度和外电场的变化，体系可能存在四种相：顺电相、铁电相、反铁电相和亚铁电相。因此若要通过序参量是否为零来刻画体系状态，至少需要定义两个独立的序参量 η 和 P ：当 $\eta=0$, $P=0$ 时，体系为顺电相；当 $P=0$, $\eta \neq 0$ 时，体系为反铁电相；当 $\eta=0$, $P \neq 0$ 时，体系为铁电相；而当 $\eta \neq 0$, $P \neq 0$ 时则为亚铁电相。这也是 2016 年 Tolédano 提出的反铁电模型的核心思想之一^[89]。在此基础上，作者进一步认为这两个序参量之间的最低阶耦合决定了反铁电材料中电场诱导出铁电相的稳定性和对称性。

当不考虑铁弹转变、铁弹电转变和铁双弹转变等过程时，序参量 η 与 P 之间最重要的耦合项为 $\eta^2 P^2$ 项。存在外电场 E 时，体系的自由能可展开为幂级数^[89]：

$$G(\eta, P, T) = G_0(T) + \frac{1}{2}a(T - T_c)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta^6 + \frac{P^2}{2\chi_0} + \frac{1}{2}\delta\eta^2 P^2 - EP \quad (1.21)$$

式 (1.21) 中各参数均为常数。记 $a(T - T_c) = \alpha$ ，并假定参数 δ 为正。按照此前对铁电相变的讨论，若零场下顺电-反铁电相变为一级相变，则 β 为负， γ 为正；而若顺电-反铁电相变为二级相变，则 β 取正值且 $\gamma=0$ 。下面主要讨论二级相变的情形。

体系稳定的条件是自由能对两序参量的一阶偏导均为零，即

$$\begin{cases} \frac{\partial G}{\partial \eta} = \eta(\alpha + \beta\eta^2 + \delta P^2) = 0 \\ \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{P}{\chi_0} + \delta\eta^2 P - E = 0 \end{cases} \quad (1.22)$$

由式(1.22)的第二个式子有

$$P(1 + \delta\chi_0\eta^2) = \chi_0 E \quad (1.23)$$

由式(1.23)可知,无外场时恒有 $P=0$,因此零场下只可能为顺电相或反铁电相,而不可能存在铁电相,这也是 Tolédano 模型相对于 Kittel 模型的一大进步。

又因为高温下系数 α 为正,由式(1.22)第一式可知此时 $\eta=0$,体系为顺电相;而降温到居里点 T_C 以下后, η 不为零而变为反铁电相。由式(1.23)可以求出反铁电相的电极化率:

$$\chi(T) = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{P}{E} = \frac{\chi_0}{1 + \delta\chi_0\eta^2} = \frac{\chi_0}{1 + \delta\chi_0 \frac{\alpha(T_c - T)}{\beta}} \quad (1.24)$$

由式(1.24)可见二级相变中极化率的变化连续,且在居里点以下,温度越低极化率越低,这与铁电二级相变在居里点处极化率发散有本质区别。

当存在外电场 E 且 $T > T_C$ 时,容易看出此时仍有 $\eta=0$,即体系变为铁电相。

而当 $T < T_C$ 时,由式(1.22)第一式可得

$$\eta^2 = -\frac{1}{\beta}(\alpha + \delta P^2) \quad (1.25)$$

将式(1.25)代入(1.22)第二式,即可得到

$$\frac{\delta^2}{\beta} P^3 - \left(\frac{1}{\chi_0} - \frac{\alpha\delta}{\beta} \right) P + E = 0 \quad (1.26)$$

这是一个关于 P 的三次方程,其至少有一个实根。

从式(1.25)和式(1.26)可以看出,当温度略低于居里温度 T_C 时,外场 E 会在体系中诱导出一个较小的极化 P ,此时 η 不为零,体系为亚铁电相;而当 P 增加到 $P = \pm(-\alpha/\delta)^{1/2}$ 时, η 变为零而进入铁电相,此时亚铁电-铁电相变的临界场强为

$$E = \pm \frac{1}{\chi_0} \left(-\frac{\alpha}{\delta} \right)^{1/2} \quad (1.27)$$

但在上面的讨论中,我们默认了进入铁电相的前提条件是序参量 η 连续变为零,亦即认为亚铁电-铁电相变为二级相变,但序参量 η 也可能在外电场 E 变化时突变为零。为求出此时的临界外场,只需考虑临界情形,即此时 (η, P) 为自由能

函数的鞍点而非极小值点，这相当于自由能函数的 Hesse 矩阵的行列式为零：

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial \eta \partial P} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial \eta} & \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha + 3\beta\eta^2 + \delta P^2 & 2\delta\eta P \\ 2\delta\eta P & \frac{1}{\chi_0} + \delta\eta^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (1.28)$$

展开并利用式 (1.25) 消去 η ，可以得到

$$\frac{3\delta^3}{\beta} P^4 + \delta P^2 \left(\frac{4\delta\alpha}{\beta} - \frac{1}{\chi_0} \right) + \alpha \left(\frac{\delta\alpha}{\beta} - \frac{1}{\chi_0} \right) = 0 \quad (1.29)$$

式 (1.29) 是关于 P 的四次方程，若有实根则必为两正两负或一正一负。当 P 取两个正根 P_1, P_2 时，由式 (1.26) 可知它们分别对应外场 E_{c1}, E_{c2} ，在 (E_{c2}, E_{c1}) 区间内体系应处于类似一级铁电相变在 (T_0, T_1) 温度区间内的热滞状态。 P 恰好只有一个正根的情形则对应于体系的某个临界温度 T_0 ，此时式 (1.29) 的判别式必为零：

$$\Delta = \delta^2 \left(\frac{4\delta\alpha}{\beta} - \frac{1}{\chi_0} \right)^2 - \frac{12\alpha\delta^3}{\beta} \left(\frac{\delta\alpha}{\beta} - \frac{1}{\chi_0} \right) = 0 \quad (1.30)$$

由上式可解出

$$T_0 = T_c - \frac{\beta}{2\delta\alpha\chi_0} \quad (1.31)$$

相应的临界场强为

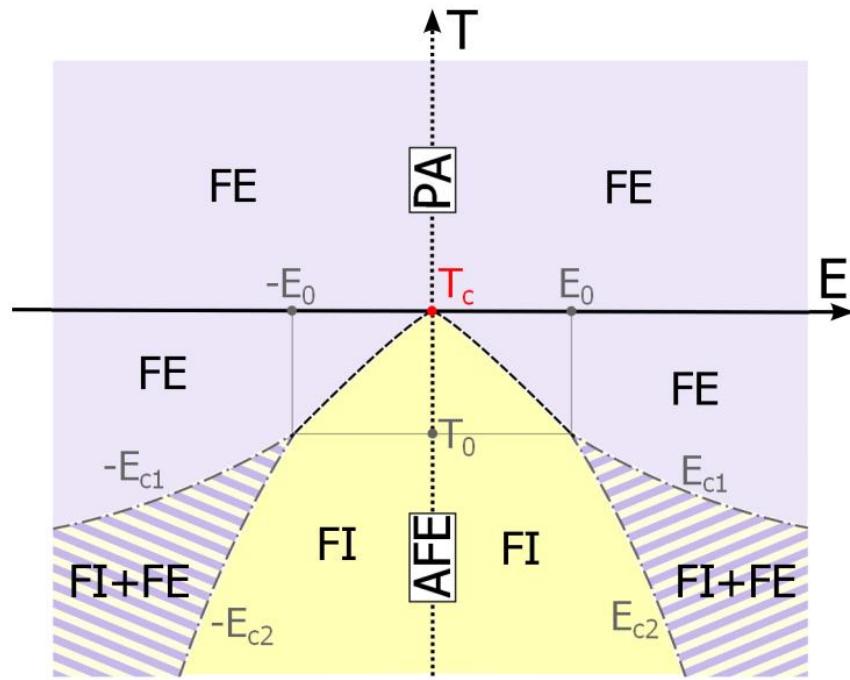
$$E_0 = \frac{1}{\chi_0} \left[\frac{-a(T_0 - T_c)}{\delta} \right]^{1/2} = \frac{1}{\chi_0} \left(\frac{\beta}{2\delta^2\chi_0} \right)^{1/2} \quad (1.32)$$

至此我们可以简要概括该模型随外电场演化的图景：

$T \geq T_c$ ，加外场后体系从顺电相变为铁电相；

$T_0 \leq T < T_c$ ，外场较小时体系从反铁电相变为亚铁电相，外场超过临界场强后发生二级亚铁电-铁电相变，转变为铁电相；

而当 $T < T_0$ ，外场小于 E_{c1} 时，体系从反铁电相变为亚铁电相；外场在 (E_{c2}, E_{c1}) 区间内时，亚铁电相和铁电相可以共存；外场超过 E_{c2} 后体系则为铁电相。图 1.4 给出的相图很好地描述了反铁电体系在外电场 E 和温度 T 变化时的行为。

图 1.4 二级反铁电相变体系的相图^[89]。

最后我们来定性讨论较弱外场下，两相自由能与外电场强度之间的关系。记 G_E 、 G_A 为铁电相、反（亚）铁电相的自由能，则近似有

$$G_A \approx G_0(T) - \frac{\alpha^2}{4\beta} - \frac{3\beta}{2\alpha\delta} E^2 \quad (1.33)$$

$$G_E = G_0(T) - \frac{1}{2} \chi_0 E^2 \quad (1.34)$$

推导上面两式时我们略去了 P 的高阶项，式 (1.33) 在 $E=0$ 时表示反铁电相，在 $E \neq 0$ 时表示亚铁电相。从式 (1.33) 和式 (1.34) 的形式可以看出，零场下铁电相自由能与顺电相相同，而反铁电相的自由能低于顺电相，因此反铁电相较为稳定。当外电场 E 增大时，铁电相的自由能降低；而对于亚铁电相来说，由于系数 α 为负，外电场增大时体系自由能将升高，因此会在外电场足够大时变为铁电相。

由以上分析可以看出，相比于 Kittel 的反铁电模型，Tolédano 模型可以更好地描述反铁电体系在变温和加外场条件下的行为，而 Tolédano 等人也成功地利用该模型解释了 PbZrO_3 、 NaNbO_3 等材料的反铁电行为^[90]。有鉴于此，本论文中借助唯象理论对反铁电材料所作的讨论，均在 Tolédano 模型的框架下进行。

1.4 论文研究目的、思路及研究内容

1.4.1 研究目的

综上所述，在过去几十年间，研究者们已经在宏观和介观尺度上对常见的铁磁、铁电和反铁电这三种铁性材料开展了系统而完备的研究，并形成了较系统的认识。而在微观尺度上，受制于实验仪器和技术的发展速度，直到本世纪初人们才能够借助电子显微镜在纳米尺度上来定量测量铁电和铁磁体这两类主流铁性材料的局域序参量，并对某些特定的情形分析材料的序参量与其局域结构以及宏观性能的联系。而对于反铁电材料来说，由于其结构复杂且研究热度较低，人们甚至还未给出在实验中具有明确意义的序参量定义。

考虑到序参量对材料研究的重要性，本论文试图借助现代的球差校正电子显微镜平台，对这三类铁性材料的序参量作更深入的研究，进而推动人们在微观尺度上对这三类铁性材料的认识。具体来说，针对已有较多研究工作的铁电和铁磁两类序参量，我们主要从测量方法和数据处理角度入手，希望在现有的仪器水平上得到更高精度的测量结果，这也就可以为之后研究者们在电镜中对磁电耦合作原位的精确测量提供技术保障；而对于研究较少的反铁电材料，我们则希望能够首先弄清楚反铁电材料的普遍微观结构，并定义一个与实验结果相自洽的有效反铁电序参量，然后以其为工具来进一步讨论反铁电材料微观结构与其宏观性能的联系，最后在此基础上尝试提出一种设计新型高储能密度反铁电材料的方案。

1.4.2 研究内容

本论文第一章为绪论，主要概述了铁磁、铁电、反铁电这三种铁性材料的基本知识和研究现状，之后介绍了一系列铁电与反铁电物理中的唯象理论。

第二章为研究方法，着重介绍了像差校正透射电子显微学与扫描透射电子显微学的基本理论，以及若干常用的分析电子显微学方法和宏观测试方法，最后介绍了本论文中所用到的实验仪器与试样制备方法。

第三章中，我们通过定性理论分析和一系列模拟实验，讨论了维纳滤波对包含非周期铁电位移的图像的影响，发现选用合适的滤波参数可以提高图像信噪比，同时不降低位移测量的精度。该结果也给我们此后定量测量反铁电序参量提供了理论支持。

第四章中，我们借助计算模拟选择了合适的实验条件，优化了数据处理方法，然后在此基础上成功测量了 LSMO/STO 薄膜的磁参数，提高了 EMCD 方法对磁矩的探测灵敏度。

第五章中，我们利用球差校正 STEM 技术，系统分析了反铁电 Pbcm 相铌酸银在原子尺度上的一系列新奇结构，例如波浪状的原子面、反铁电畴壁、反相畴壁等。

第六章中，我们在 Tolédano 反铁电唯象理论的基础上，推广了反铁电序参量的定义并利用其解释了钽掺杂使得铌酸银储能性能提高的原因，然后给出了设计新型反铁电储能材料的一种思路。

最后第七章为结论。

第2章 电镜理论与实验方法

2.1 球差校正透射电子显微学

本节主要介绍球差校正透射电子显微学，它已经成为现代材料分析中一种重要的方法，在分析材料微结构方面具有得天独厚的优势。

2.1.1 透射电子显微镜基本结构

透射电子显微镜主要包括三大系统：电子枪系统、成像系统和图像记录系统，此外还有真空系统、电源系统等^[91]。分析电子显微镜还常常配有X射线能谱仪(EDS)和电子能量损失谱仪(EELS)^[91,92]，其主要结构如下图2.1所示。

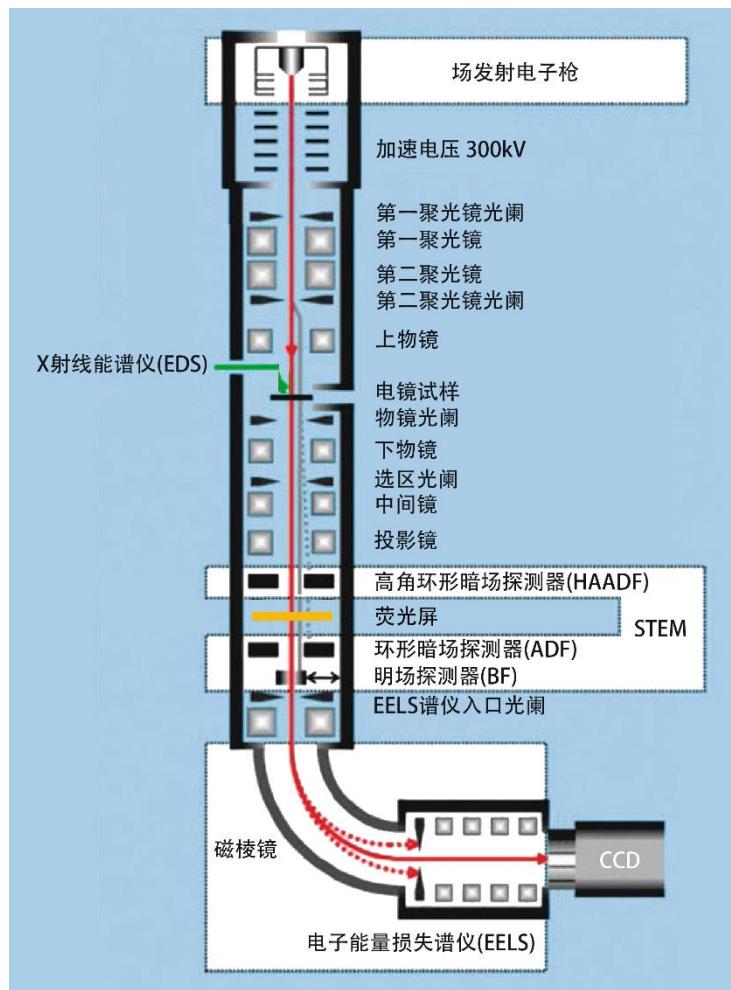


图2.1 分析电子显微镜的主要结构^[92]。

2.1.2 像差简介

像差是电子透镜的固有缺陷，从物理直观的角度上来说，像差源自电场和磁场的非线性离轴项。理论上如果我们能够任意设计光学系统中空间各点的折射率分布，那么就可以在像平面处得到理想的像。然而对于实际的电子显微镜来说，因为在电子束经过的真空区域内各点的电势 $\varphi(x, y, z)$ 和磁标势 $\psi(x, y, z)$ 必须满足拉普拉斯方程 $\Delta\varphi=0, \Delta\psi=0$ ，所以空间各点的折射率不能任意取值，进而在像平面上会产生像差^[93]。

像差可分为几何像差和色差两大类。几何像差又称单色像差，即在单一波长的光线照明下成像系统所存在的像差。对实际使用的圆磁透镜来说，几何像差主要包括五种：球差、彗差、场曲、像散和畸变^[94, 95]。一般说来这些像差很少单独出现，只不过对于某一给定情形，不同像差的影响程度不同。

三阶几何像差可以统一用以下公式描述^[93]：

$$u_i^{(3)}/u_{\gamma i} = C_3 \omega^2 \bar{\omega} + 2K_3 \omega \bar{\omega} w_o + \bar{K}_3 \omega^2 \bar{w}_o + F_3 \omega w_o \bar{w}_o + A_{f3} \bar{\omega} w_o^2 + D_3 w_o^2 \bar{w}_o \quad (2.1)$$

上式右侧的各个单项式中，字母 C 代表球差， K 代表彗差， F 代表场曲， A 代表像散， D 代表畸变， ω 代表光线出射时与光轴的复数夹角， w_o 代表光线出射时横向位置的复数坐标，上加横线代表复共轭。上式左侧的 $u_{\gamma i}$ 代表理想成像条件下光线的轨迹，它与像平面的交点即为理论上像点的位置；而 $u_i^{(3)}$ 则代表由于像差的存在，实际光线轨迹相对于理论轨迹 $u_{\gamma i}$ 的偏离量。

色差则是在不同波长的光线照明时成像系统存在的像差。一般说来，磁透镜对低能电子束的偏折能力较强，因此不同波长，或者说不同能量的电子将会聚在光轴的不同位置，从而在特定的像平面上无法得到明锐的像点，而只能得到一个弥散的圆盘。

对于透射电子显微镜来说，场强和畸变只在极低倍数下才有可观测的效应，因此无需考虑。球差、彗差、像散和色差对高分辨成像都有着较大的影响，不过彗差和像散可以通过引入合适的光路设计和补偿器来消除。而 Scherzer 理论指出，圆磁透镜的球差系数和色差系数恒正^[96]，因此在由一系列圆磁透镜组成的电子显微镜中，球差和色差不可避免，而它们也成为了限制电子显微镜成像分辨率难以突破 0.1 nm 的主要因素。

这个问题在上世纪九十年代得到解决。Rose、Haider 和 Urban 教授提出了利用非圆对称的多极校正镜来补偿球差的设计思路^[97-99]，他们也因此获得了 2011 年的沃尔夫物理奖。此后球差校正器很快在商用电镜中得到大规模应用，如今它已成为商用高端电子显微镜的标准配置。图 2.2 给出了一种典

型的球差校正器光路图。

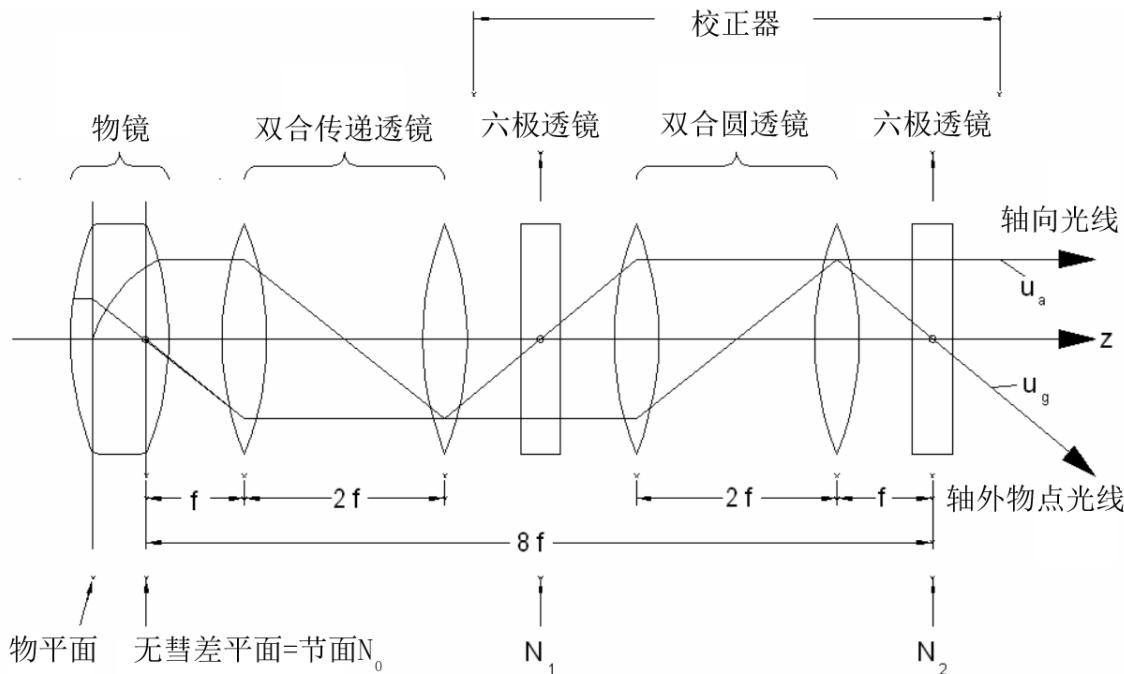


图 2.2 一种典型的球差校正器光路图^[93]。

此外研究者们还发现，球差系数并非越接近零越好，适当调节球差系数反而可以获得更好的成像效果，这就是下一小节将要介绍的负球差成像理论。

2.1.3 球差校正透射电镜基本原理

在高分辨成像模式下，入射电子束可视为平行束，因此可将进入试样前的电子波函数写为一平面波 $\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ ，或者可以直接取为 $\psi(\mathbf{r}) = 1$ （因为此时相位的绝对值没有明确意义）。此时它在倒空间（或称为频域）内表示为狄拉克 δ 函数 $\psi(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k})$ 。

电子束穿过试样时会与试样内部晶格势场 $V(\mathbf{r})$ 发生作用。当样品较薄时，可认为出射面上各点的电子波函数仅有相位发生改变，而振幅不变，这就是所谓的相位体近似：

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(-i\varphi(\mathbf{r})) \quad (2.2)$$

这里的相位改变函数 $\varphi(\mathbf{r})$ 与试样各点处的厚度和原子种类有关。

而如果进一步强化条件，认为此时相位改变函数 $\varphi(\mathbf{r})$ 的值很小，那么则可以对上式作泰勒展开并保留到一阶项，这就是所谓的弱相位体近似^[100]：

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(-i\varphi(\mathbf{r})) \approx 1 - i\varphi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

它在频域的对应为

$$\psi(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k}) - i\varphi(\mathbf{k}) \quad (2.4)$$

这里的 $\varphi(\mathbf{k})$ 为相位改变函数 $\varphi(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换，可以认为它包含了各不同衍射束的信息。

出射电子波函数经过物镜后，其在频域中会受到衬度传递函数（Contrast Transfer Function, CTF） $\chi(k)$ 的调制，后者一般用来描述光学系统的性质。通常情况下，透射电子显微镜的衬度传递函数可以写成光阑函数、包络函数和像差函数的乘积。

光阑函数的形式很简单，其值在光阑之内为 1，之外为 0。包络函数代表了在最终成像中不同空间频率信息的振幅与初始振幅的比值，它是一个在频域原点处为 1，而随着空间频率 k 增大而单调递减到 0 的函数。人们通常将包络函数值 $1/e^2$ 对应的频率值 k_{\max} 称为信息分辨极限空间频率，它表征了电子光学系统的信息分辨率。包络函数的形式直接决定于电子枪的类型和构造，一般说来场发射枪的 k_{\max} 要比六硼化镧（LaB₆）电子枪高不少。

以上三项中最重要的是像差函数，对于高分辨成像来说它通常包含球差和离焦两者的贡献：

$$\chi(k) = \pi\Delta f \lambda k^2 + \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 k^4 \quad (2.5)$$

这里的 Δf 为离焦量， λ 为电子波长， C_s 为球差系数。此时频域中电子波函数表达式为

$$\psi(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k}) - i\varphi(\mathbf{k}) \exp(i\chi) \quad (2.6)$$

容易看出，当 $\exp(i\chi)$ 这一项为 i 或者 $-i$ 时，即有 $\psi(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k}) \pm \varphi(\mathbf{k})$ ，相应地在实空间内有 $\psi(\mathbf{r}) = 1 \pm \varphi(\mathbf{r})$ ，如此即可实现理想成像。这一条件等价于要求像差函数 $\chi(k)$ 在尽可能宽的通频带内取 $\pi/2$ 或者 $-\pi/2$ 。

当电镜未配置像差校正器时，球差系数 C_s 恒为正，此时可选择合适的欠焦量来让 $\chi(k)$ 在尽可能宽的通频带内接近 $-\pi/2$ 。一个常用的判据是令 $\chi(k)$ 的极小值 χ_m 为 $-3\pi/4$ ，这样可导出所谓的 Scherzer 欠焦条件：

$$\Delta f_{\text{Sch}} = -\sqrt{\frac{3}{2} C_s \lambda} = -1.22 \sqrt{C_s \lambda} \quad (2.7)$$

在 Scherzer 欠焦条件下，所得的图像可写为电子波函数的模方：

$$I(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = 1 - 2\varphi(\mathbf{r}) + \varphi^2(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

可见式(2.8)的线性项的系数为负。这说明当球差为正时，原子柱的衬度较之背底为弱，此时图像呈现为黑色的原子像。

而当球差为负值时，可令 Δf 为正值来使像差函数 $\chi(k)$ 在尽可能宽的通频带内近似取 $\pi/2$ ，此时 $\psi(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k}) + \varphi(\mathbf{k})$ ，在实空间内有 $\psi(\mathbf{r}) = 1 + \varphi(\mathbf{r})$ ，相应的图像为：

$$I(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = 1 + 2\varphi(\mathbf{r}) + \varphi^2(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

容易看出，式(2.9)中线性项的系数为正，这说明在负球差条件下，原子柱的衬度比背底要强，此时表现为白色的原子像。进一步对比式(2.8)和式(2.9)可以发现，正球差条件下线性项和二次项对衬度的贡献反号，而负球差条件下这两者对衬度的贡献同号，因此使用负球差条件可以得到衬度更加显著的原子像^[101]。该理论最早由 Jia 等人提出，并在钛酸锶体系中得到了最早的负球差结构像^[102]。

为获得最佳成像效果，除了使用负球差成像外，还需要考虑的另一个重要因素是离域效应。理论上，当离焦量取所谓的 Lichte 欠焦时，成像时出现的衬度离域效应最小：

$$\Delta f_L = -\frac{3}{4}C_s\lambda^2 k_{\max}^2 \quad (2.10)$$

此时的衬度离域值为

$$R_L = \frac{1}{4}C_s\lambda^3 k_{\max}^3 \quad (2.11)$$

如果在负球差条件下，选择合适的球差系数和欠焦量，使得 Scherzer 欠焦和 Lichte 欠焦相等，则可以获得衬度良好且离域效应很弱的图像。联立式(2.7)和式(2.10)即可导出所谓的 Lentzen 条件^[103]：

$$\begin{cases} C_s = -\frac{64}{27\lambda^3 k_{\max}^4} \\ \Delta f = \frac{16}{9\lambda k_{\max}^2} \end{cases} \quad (2.12)$$

对于现代的场发射电子枪来说，其 k_{\max} 一般大于 10nm^{-1} 。若取加速电压为 300kV ，则容易估计出此时物镜的离焦量约为几纳米，衬度离域值为几十皮米，而球差系数约为十几微米。普通电子显微镜的物镜球差系数通常为 $1\sim 2\text{mm}$ ，因此 Lentzen 条件只有在配有球差校正器的前提下才能实现。

2.2 扫描透射电子显微学

虽然在球差校正器发明后，透射电子显微镜的发展迎来了巨大的飞跃，研究者们也借助它做出了许多漂亮的结果，但它依然存在着对试样厚度要求苛刻（10nm以下）、图像解释不够直观等缺点。与此同时，随着机械设计水平的提升，电镜镜筒和样品杆的稳定性越来越好，这使得采用逐行扫描成像方法的扫描透射电子显微镜也能够获得低漂移高质量的图像，从而受到了研究者们的普遍欢迎。在这一节我们主要介绍扫描透射电子显微学（Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM）的相关内容。

从直观上来说，STEM 的工作原理并不复杂，其硬件部分主要包括扫描线圈和探头两大部分，如图 2.3 所示。扫描线圈可控制电子束在试样表面逐行扫描，而探头则用来对电子计数，它通常在荧光屏附近，可以是圆形或环形。

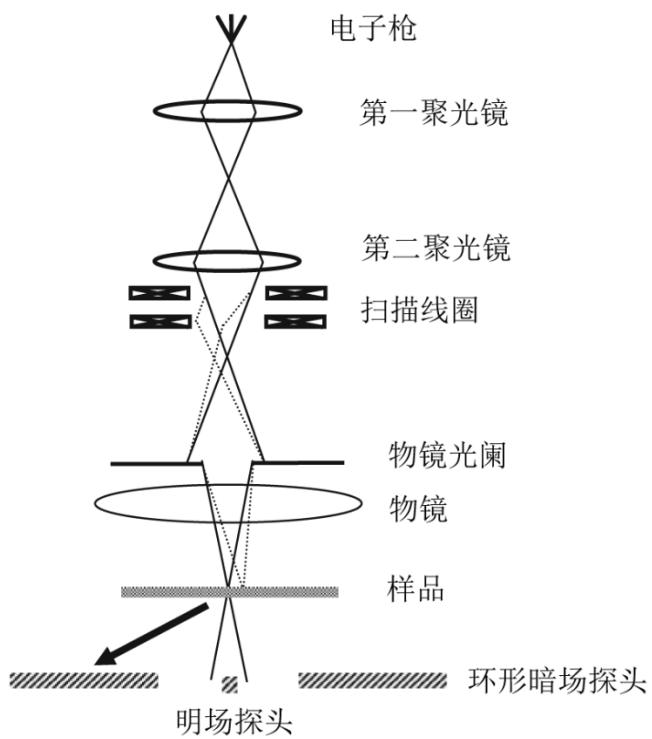


图 2.3 STEM 工作原理示意图^[104]。

电子枪发出的电子束经聚光镜系统形成一个实心锥（文献中常称为探针，probe）会聚在试样表面。在衍射模式下，荧光屏上所得为试样该点的会聚束电子衍射花样，其中透射盘又称 Ronchigram 图，实验时应使 Ronchigram 图与探头同心。扫描过程中每一时刻探头的总电子计数即为试样该点在 STEM 图像上的亮度，全部扫描结束后即可得到试样的 STEM 图像。

2.2.1 STEM理论基础

传统的教科书在介绍 STEM 时，大多会提到倒易原理。当非弹性散射的影响可以忽略时，电子显微镜中的倒易原理可简单表述如下：A 处的点源发出的电子波经散射体 P 散射后，在 B 处测得的电子波振幅，等于 B 处的相同点源发出的电子波经散射体 P 散射后，在 A 处测得的电子波振幅^[100]。利用倒易原理可将解释 TEM 图像衬度的方法应用到解释 STEM 图像中来，而且借助它也能够帮助我们理解如下事实：因为在 STEM 光路中的等效成像透镜是聚光镜，所以影响 STEM 成像质量的主要因素是聚光镜像差。

但在实际应用中，STEM 光路的入射角、出射角等参数和常规 TEM 光路不能严格对应，并且倒易原理严格成立的前提条件是电子源完全不具有相干性^[100]，而相干性良好的场发射电子枪如今已成为主流，因此我们对 STEM 成像机制的理解不能仅仅停留在倒易原理层面，而需作严格的数学描述。

设聚光镜后焦面处的电子波函数为 $\psi(\mathbf{k})$ ，若认为电子枪具有完美的相干性，则电子波函数可由光阑函数 $A(\mathbf{k})$ 和像差函数 $\chi(\mathbf{k})$ 表示出来^[105]：

$$\psi(\mathbf{k}) = A(\mathbf{k}) \exp[-i\chi(\mathbf{k})] \quad (2.13)$$

当电子束聚焦在试样上表面时，根据阿贝成像原理，此时的入射波函数为后焦面处电子波函数的傅里叶变换^[106]：

$$\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) = F[\psi(\mathbf{k})] \quad (2.14)$$

试样与电子束的相互作用可表达为对入射波函数乘以一个透射函数，后者反映了波函数振幅和相位的改变。以下我们只考虑足够薄的非磁性试样，此时透射函数不包含振幅项，可简单地写为：

$$T(\mathbf{r}) = \exp[i\varphi(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

这里的 $\varphi(\mathbf{r})$ 代表经过试样各处时电子束相位的改变量，它具有如下的形式：

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sigma V(\mathbf{r}) = -\frac{2\pi me\lambda}{h^2} \int E_z(\mathbf{r}, z) dz \quad (2.16)$$

其中 $\sigma = 2\pi me\lambda/h^2$ 是相互作用常数， m 为电子质量， e 为电子电荷， λ 为电子波长， $V(\mathbf{r})$ 是样品平面内各处沿 z 方向（亦即电镜光轴方向）的投影电势，它等于样品内电场强度沿 z 方向积分值的相反数。

当电子束位于 \mathbf{r}_p 位置时，试样下表面的出射波函数可写为^[105]

$$\psi_{\text{out}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p) = \psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) T(\mathbf{r} + \mathbf{r}_p) = \psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) \exp[i\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}_p)] \quad (2.17)$$

STEM 探头位于光路的远场区域。按照阿贝成像原理，探头处的电子波函数 $\psi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p)$ 为样品下表面出射波函数的傅里叶变换，亦即^[105]

$$\begin{aligned}\psi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p) &= F[\psi_{\text{out}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p)](\mathbf{k}) = F\{\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) \exp[i\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}_p)]\}(\mathbf{k}) \\ &= \iint \psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) \exp[i\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}_p) - 2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] d^2 \mathbf{r}\end{aligned}\quad (2.18)$$

引入辅助函数 $\zeta(\mathbf{r}) = 1 - \exp[i\varphi(\mathbf{r})] = 1 - \cos\varphi(\mathbf{r}) - i\sin\varphi(\mathbf{r})$ 后^[105]， $\psi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p)$ 可写为如下形式：

$$\psi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p) = \iint [1 - \zeta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_p)] \psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d^2 \mathbf{r} \quad (2.19)$$

但在实验中，探头只能探测到电子波函数的强度分布 $I_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p)$ ，事实上这就是 CBED 衍射花样的强度分布^[105]：

$$I_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p) = |\psi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p)|^2 = \psi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p) \bullet \overline{\psi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p)} \quad (2.20)$$

上加横线表示复共轭。该 CBED 中心透射盘的半径为

$$k_{\text{BF}} = \alpha/\lambda \quad (2.21)$$

其中 α 为电子束在样品下表面处的出射半角。值得指出的是，可以证明对于通常的 STEM 成像模式，例如明场像、环形明场像、环形暗场像等，其分辨率上限为 $2k_{\text{BF}} = 2\alpha/\lambda$ ，详细证明过程可参见 Lazic 等人于 2017 年发表的综述的附录 A^[105]，但近年来快速发展的电子叠层衍射（Ptychography）技术则在理论上可以打破该分辨率上限^[107]，目前已报道过的最佳分辨率为 39pm^[108]。

STEM 成像的核心是利用实验中测得的 $I_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p)$ ，来复原出电子束经过试样各点后的相位改变 $\varphi(\mathbf{r})$ 。考虑到实际的 STEM 探头尺寸有限，我们可引入一个探测窗函数 $W(\mathbf{k})$ 来将实验中的 STEM 图像表达为关于探测窗函数的积分^[105]：

$$\begin{aligned}I^{\text{STEM}}(\mathbf{r}_p) &= \int_{-\infty}^{+\infty} W(\mathbf{k}) I_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p) d^2 \mathbf{k} = \int_{-\infty}^{+\infty} W(\mathbf{k}) |\psi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p)|^2 d^2 \mathbf{k} \\ &= \iint \iint \iint \iint (1 - \zeta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_p)) \left(1 - \overline{\zeta(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_p)}\right) \psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) \\ &\quad \times \overline{\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}')} W(\mathbf{k}) \exp[-2\pi i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] d^2 \mathbf{r} d^2 \mathbf{r}' d^2 \mathbf{k} \\ &= \iint W(\mathbf{k}) |F[\psi_{\text{in}}(\mathbf{r})](\mathbf{k})|^2 d^2 \mathbf{k} \\ &\quad - \iint \zeta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_p) \bullet \psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) F\{W(\mathbf{k}) F^{-1}[\overline{\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}')}] (\mathbf{k})\}(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r} \\ &\quad - \iint \zeta(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_p) \bullet \overline{\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}')} F^{-1}\{W(\mathbf{k}) F[\overline{\psi_{\text{in}}(\mathbf{r})}] (\mathbf{k})\}(\mathbf{r}') d^2 \mathbf{r}' \\ &\quad + \iint \iint \iint \zeta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_p) \overline{\zeta(\mathbf{r}' + \mathbf{r}_p)} \psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) \overline{\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}')} F[W(\mathbf{k})](\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^2 \mathbf{r} d^2 \mathbf{r}'\end{aligned}\quad (2.22)$$

按照如下方式定义两个函数 $f(\mathbf{r}')$ 与 $g(\mathbf{r}')$ 的互关联积分^[105]:

$$[f(\mathbf{r}') \otimes g(\mathbf{r}')](\mathbf{r}) = \iint \overline{f(\mathbf{r}')} g(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d^2 \mathbf{r}' \quad (2.23)$$

需注意它和卷积的定义式有区别:

$$[f(\mathbf{r}') * g(\mathbf{r}')](\mathbf{r}) = \iint f(\mathbf{r}') g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^2 \mathbf{r}' \quad (2.24)$$

利用式(2.22)定义的互关联积分并将辅助函数 $\zeta(\mathbf{r})$ 展开后, 可将 STEM 实验图像的表达式整理为如下的最终形式^[105]:

$$\begin{aligned} I^{\text{STEM}}(\mathbf{r}_p) = & \iint W(\mathbf{k}) |F[\psi_{\text{in}}(\mathbf{r})](\mathbf{k})|^2 d^2 \mathbf{k} \\ & + \left(i \left(\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) \bullet F \left\{ W(\mathbf{k}) F^{-1} [\overline{\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}')}](\mathbf{k}) \right\}(\mathbf{r}) \right. \right. \\ & \left. \left. - \overline{\psi_{\text{in}}(\mathbf{r})} \bullet F^{-1} \left\{ W(\mathbf{k}) F [\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}')](\mathbf{k}) \right\}(\mathbf{r}) \right) \otimes \sin \varphi(\mathbf{r}) \right)(\mathbf{r}_p) \\ & - \left(\left(\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) \bullet F \left\{ W(\mathbf{k}) F^{-1} [\overline{\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}')}](\mathbf{k}) \right\}(\mathbf{r}) \right. \right. \\ & \left. \left. + \overline{\psi_{\text{in}}(\mathbf{r})} \bullet F^{-1} \left\{ W(\mathbf{k}) F [\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}')](\mathbf{k}) \right\}(\mathbf{r}) \right) \otimes (1 - \cos \varphi(\mathbf{r})) \right)(\mathbf{r}_p) \\ & + \iint (\zeta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_p) \psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) \otimes \zeta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_p) \psi_{\text{in}}(\mathbf{r}))(\mathbf{r}') \bullet F[W(\mathbf{k})](\mathbf{r}') d^2 \mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2.25)$$

上式可分为四项, 其中第一项与电子束位置 \mathbf{r}_p 无关, 因此表现为恒定的背底; 第二项和第三项分别是与 $\sin \varphi(\mathbf{r})$ 和 $1 - \cos \varphi(\mathbf{r})$ 相关的互关联项, 它们在很大程度上决定了 STEM 明场像的衬度; 而第四项最为复杂, 它唯一决定了 STEM 暗场像的强度分布。

2.2.2 明场像与环形明场像

STEM 中的明场像 (Bright Field, BF) 指利用明场探头采集到的信号经处理后得到的图像。明场探头呈圆形, 实验时应调节透射盘位置使其与探头同心。若记 k_{BF} 为透射盘的半径, k_{\min} 和 k_{\max} 为探头半径的下界和上界, 则对明场探头来说, 其探测窗函数 $W(\mathbf{k})$ 的有效取值范围为 $0 = k_{\min} \leq k \leq k_{\max} = w k_{\text{BF}}$ (其中 $w < 1$)。

STEM 中还有一种成像模式称为环形明场像 (Annular Bright Field, ABF), 其探头为环形, 而探测窗函数 $W(\mathbf{k})$ 的有效取值范围为 $w k_{\text{BF}} = k_{\min} \leq k \leq k_{\max} = k_{\text{BF}}$ (其中 $w < 1$)^[105]。

在 STEM 成像表达式(2.25)中, 明场像与环形明场像的强度分布与后三项均有关系, 由于第二项和第三项分别是与 $\sin \varphi(\mathbf{r})$ 和 $1 - \cos \varphi(\mathbf{r})$ 相关的互关联项, 这意味着图像强度与电子束经过试样各点后的相位改变 $\varphi(\mathbf{r})$ 之间存在较复杂的非线性关系。但另一方面, 由于(2.25)的第二项是与 $\sin \varphi(\mathbf{r})$ 相关的互关联项, 当 $\varphi(\mathbf{r})$

较小时该项可近似视为与 $\varphi(\mathbf{r})$ 存在线性关系，因此 STEM 明场像与环形明场像能够对轻元素，甚至最轻的氢元素给出能够分辨的衬度^[109]。

2.2.3 暗场像

STEM 中的暗场像通常包括环形暗场像（Annular Dark Field, ADF）和高角环形暗场像（High Angle Annular Dark Field, HAADF）两种。当环形探头的半径 k 满足 $k_{BF} \leq k < 5k_{BF}$ 时，所得的图像称为环形暗场像。而当环形探头的内径大于透射盘半径的五倍时，所得的图像就称为高角环形暗场像。在 STEM 成像表达式（2.25）中，暗场像的强度分布仅与最后一项有关，但这一项分析起来最为复杂。可以证明，暗场像的强度近似与 $\varphi(\mathbf{r})$ 的平方成正比^[105]。

Rayleigh 在其 1896 年发表的一篇文章中指出，非相干成像的空间分辨率要比相干成像更高^[110]。在暗场成像的过程中，电子与试样中的原子发生卢瑟福散射而破坏了相干性，而且散射角越大相干性越弱，因此暗场像相比于明场像反而能给出更高的分辨率，Cowley 在 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 中的实验结果也证明了这一点^[104]。

高角环形暗场像是 STEM 成像模式中使用最为广泛的一种，其原因主要有以下三点：

- (1) HAADF 成像条件不苛刻，对试样厚度和样品取向不敏感，因此实验操作较为简便；
- (2) HAADF 成像可视为良好的非相干成像，因此 HAADF 图像直接反映了样品的本来面貌，解释图像时无需过多的计算模拟来辅助，此外还具有较高的空间分辨率；
- (3) HAADF 图像衬度近似正比于试样各位置处原子序数的平方^[111]，因此 HAADF 可用来区分试样中原子序数有显著差异的不同元素。

但需要指出的是，也正是因为 HAADF 的图像衬度强烈依赖于原子序数，所以它对轻元素的探测能力极弱，在 STEM 中观察轻元素通常需要使用其他成像模式。

2.2.4 理想的线性成像

在 2.2.1 节中我们已经提到，STEM 成像的实质是用探测到的实验信号来复原出电子束经过试样各点后的相位改变 $\varphi(\mathbf{r})$ ，而理想的成像条件则是实验图像中的像点强度与对应位置处电子波函数的相位改变 $\varphi(\mathbf{r})$ 呈线性关系。事实上，这样的成像模式的确存在，这就是下面要介绍的 iCOM 成像。

首先在试样平面内定义一个二维的横向电场^[105]

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} E_z(\mathbf{r}, z) dz = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

它也是试样平面内各点投影电势 $V(\mathbf{r})$ 的负梯度。这里 Δz 为试样厚度, \mathbf{r} 是试样平面内的二维位置矢量。

从唯象的角度来看, 电子经过试样时会受到该横向电场的作用而发生偏转, 相应的偏转角为^[105]

$$\alpha(r_p) = \frac{e\Delta z}{2U_0} E(r_p) \quad (2.27)$$

其中 U_0 为电子的动能。

由于存在该偏转角, STEM 的透射盘在荧光屏上相对于未放置试样时会发生一个很小的位移:

$$r(r_p) = l\alpha(r_p) = \frac{el\Delta z}{2U_0} E(r_p) \quad (2.28)$$

上式中 l 为相机常数。

可以看出, 该位移正比于试样处的局域横向电场矢量。测出电子经过 r_p 处时透射盘的位移即可求出投影电势, 然后由式 (2.16) 求出相位改变量 $\varphi(\mathbf{r})$ 。不过事实上, 电子与试样的作用远不止这么简单, 存在试样时 STEM 的透射盘除了发生位移之外, 内部强度也会发生显著变化, 因此需要用量子力学的方法来考虑。

电子束偏转的实质是电子与电场作用后具有了横向动量, 其横向波矢的平均值为

$$\langle \mathbf{k} \rangle(r_p) = \langle \psi_D | \mathbf{k} | \psi_D \rangle(r_p) = \iint \mathbf{k} |\psi_D(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p)|^2 d^2 \mathbf{k} \quad (2.29)$$

另一方面, STEM 透射盘的质心位置矢量 (Center of Mass, COM) 定义为^[105]

$$\mathbf{I}^{\text{COM}}(r_p) = \frac{\iint \mathbf{k} |\psi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p)|^2 d^2 \mathbf{k}}{\iint |\psi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p)|^2 d^2 \mathbf{k}} = \frac{\langle \mathbf{k} \rangle(r_p)}{\iint |\psi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p)|^2 d^2 \mathbf{k}} = \langle \mathbf{k} \rangle(r_p) \quad (2.30)$$

其中最后一步利用了波函数的归一化条件。可以证明, 利用式 (2.23) 定义的互关联函数, 式 (2.30) 可改写为如下形式^[105]:

$$\mathbf{I}^{\text{COM}}(r_p) = \frac{1}{2\pi i} \iint \nabla \psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) \cdot \overline{\psi_{\text{in}}(\mathbf{r})} d^2 \mathbf{r} + \frac{1}{2\pi} \left(|\psi_{\text{in}}(\mathbf{r})|^2 \otimes \nabla \varphi(\mathbf{r}) \right)(r_p) \quad (2.31)$$

上式等号右端第一项的积分与电子束位置无关, 因此只提供一个常数背底, 而右端第二项为入射波函数与 $\nabla \varphi(\mathbf{r})$ 的互关联函数。又因为 $\nabla \varphi(\mathbf{r}) = -\sigma E(\mathbf{r})$, 因

此根据质心的位置矢量即可得到电子束所在处的横向电场，忽略式（2.31）的常数背底，并对其作傅里叶变换后即可看出这一点^[105]：

$$F\{I^{\text{COM}}(\mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}_p) = \frac{1}{2\pi} \overline{F\{\|\psi_{\text{in}}(\mathbf{r})\|^2\}(\mathbf{k}_p)} \cdot F\{-\sigma E(\mathbf{r})\}(\mathbf{k}_p) \quad (2.32)$$

式（2.31）和式（2.32）即为所谓 COM 成像的基本公式。需要注意的是 $\mathbf{I}^{\text{COM}}(\mathbf{r}_p)$ 实质上是一个矢量场，当电子束扫描试样表面的每一个位置时其均有两个分量，因此 COM 成像时会同时给出两张图，它们分别代表了横向电场在两个互相正交方向上的强度。

矢量场 $\mathbf{I}^{\text{COM}}(\mathbf{r}_p)$ 可被写为标量场 $I^{\text{iCOM}}(\mathbf{r}_p)$ 的梯度，而它的散度也有意义：

$$\mathbf{I}^{\text{COM}}(\mathbf{r}_p) = \nabla I^{\text{iCOM}}(\mathbf{r}_p), \mathbf{I}^{\text{dCOM}}(\mathbf{r}_p) = \nabla \cdot \mathbf{I}^{\text{COM}}(\mathbf{r}_p) \quad (2.33)$$

利用傅里叶变换的微分性质 $F\{\nabla \varphi(\mathbf{r})\} = 2\pi i k F\{\varphi(\mathbf{r})\}$ 可给出以下结果^[105]：

$$\begin{cases} F\{I^{\text{iCOM}}(\mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}_p) = \frac{\mathbf{k}_p \cdot F\{I^{\text{COM}}(\mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}_p)}{2\pi i k_p^2} \\ F\{I^{\text{dCOM}}(\mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}_p) = 2\pi i k_p \cdot F\{I^{\text{COM}}(\mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}_p) \end{cases} \quad (2.34)$$

这里的 $\mathbf{I}^{\text{iCOM}}(\mathbf{r}_p)$ 被称为 iCOM 成像，它可以线性反映电子束透过试样后的相位变化 $\varphi(\mathbf{r})$ ，这可理解为电场是电势的负梯度；而 $\mathbf{I}^{\text{dCOM}}(\mathbf{r}_p)$ 则被称为 dCOM 成像，它反映了试样各点的电荷密度，这可理解为电荷密度是电场强度的散度。

虽然理论上 iCOM 就是研究者们一直希望的理想 STEM 成像模式，但在实验中即时采集 COM 信号难度很大，因为这需要一块尺寸足够大且动态范围足够宽的 CCD，而且这种 CCD 在空间上也似乎和传统的 STEM 探头不太兼容。

为解决这一问题，研究者们设计了非圆对称探测器，常见的方法是将 ADF 探头等分为四个扇区，且各扇区能分别对电子计数。将上面提到的 dCOM/COM/iCOM 成像理论应用于这种四扇区式探测器时，就是近年来成为研究热点的 dDPC/DPC/iDPC 成像。可以证明，它们是前述三种理想成像模式很好的近似。

DPC 全称为微分相位衬度（differential phase contrast, DPC），它可以反映试样平面内的横向电场分布^[112]。若将四个扇区得到的电子计数按顺序分别记为 I_1 、 I_2 、 I_3 和 I_4 ，并假定扇区 1、3 位于 x 方向，扇区 2、4 位于 y 方向，则 DPC 成像时矢量场 $\mathbf{I}^{\text{DPC}}(\mathbf{r}_p)$ 的分量可写为：

$$\begin{cases} \mathbf{I}^{\text{COM}_x}(\mathbf{r}_p) = I_1(\mathbf{r}_p) - I_3(\mathbf{r}_p) \\ \mathbf{I}^{\text{COM}_y}(\mathbf{r}_p) = I_2(\mathbf{r}_p) - I_4(\mathbf{r}_p) \end{cases} \quad (2.35)$$

iDPC 全称为积分微分相位衬度 (integrated differential phase contrast, iDPC) , 它可以很好地实现线性成像, 特别是可以对轻元素良好成像^[105, 113, 114]。得到 DPC 图像后, iDPC 图像可经下式求得^[105]:

$$F\{I^{\text{iDPC}}(\mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}_p) = \frac{\mathbf{k}_p \cdot F\{I^{\text{DPC}}(\mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}_p)}{2\pi ik_p^2} \quad (2.36)$$

和 iCOM 类似, iDPC 图像可以很好的反映电子束经过试样后的相位改变。

dDPC 则是对 DPC 的结果进一步求散度^[105]:

$$F\{I^{\text{dDPC}}(\mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}_p) = 2\pi ik_p \cdot F\{I^{\text{DPC}}(\mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}_p) \quad (2.37)$$

和 dCOM 类似, dDPC 图像可以反映空间的电荷分布, 更准确地说是试样电荷密度在 z 方向上的积分值。

最后, 我们来直观地认识一下不同 STEM 工作模式的图像特征。图 2.4 给出了 NdGaO₃/La_{1-x}Sr_xMnO₃ 界面在不同模式下得到的电镜图像, 其中各子图的上半部分为实验图, 下半部分为相应的模拟图, 坚直虚线则代表界面的位置。不难发现在 HAADF 和 ADF 图像中氧原子柱不可见, 而在 ABF、iDPC 和负球差 TEM 图像中则均能看到氧原子柱的投影, 这说明 STEM 暗场像更适合观察重元素。

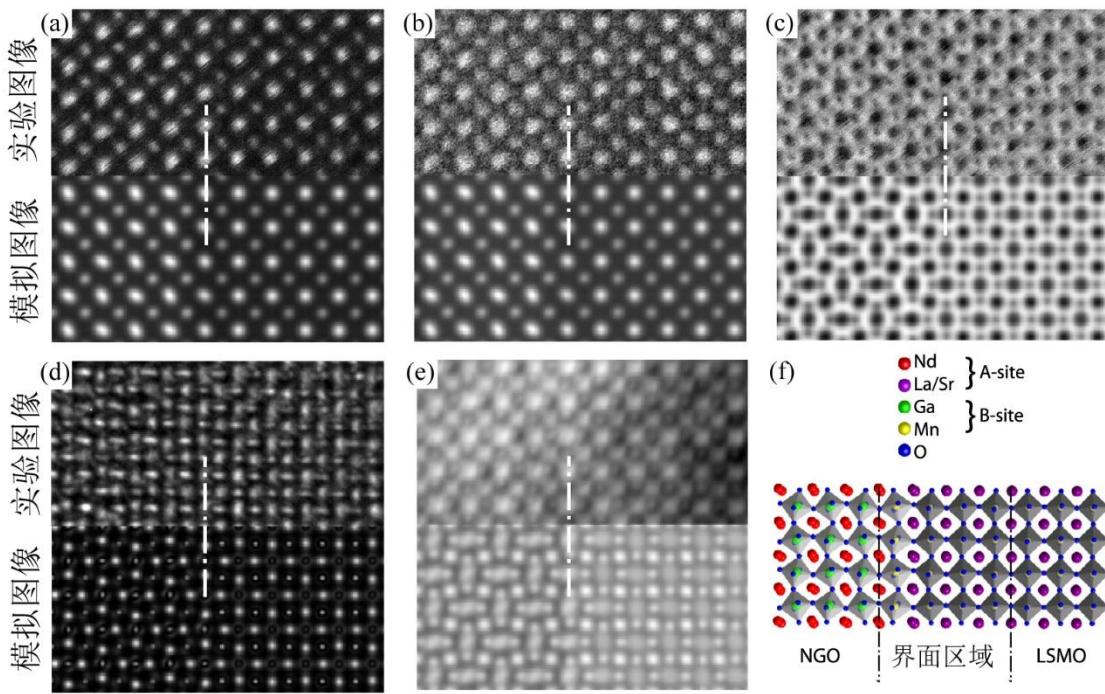


图 2.4 不同 STEM 工作模式的图像特征^[115], 各子图的上半部分为实验图像, 下半部分为相应的模拟图。(a) STEM-HAADF 图像, 收集角 44~190mrad; (b) STEM-ADF 图像, 收集角 22~136mrad; (c) STEM-ABF 图像, 收集角 8~17mrad; (d) TEM 模式下的负球差成像结果; (e) STEM-iDPC 图像, 收集角 5~27mrad; (f) 为图像模拟时所用的 NdGaO₃-La_{1-x}Sr_xMnO₃ 界面原子模型。

2.3 常用分析电子显微学方法

除了成像之外，电子显微镜更重要的工作是对材料的局域成分、结构和理化性质作系统的分析，这也是分析电子显微学的主要内容。本节我们主要介绍分析电子显微学中的一些常用方法，包括选区电子衍射、会聚束电子衍射、X射线能量色散谱，以及电子能量损失谱。

2.3.1 选区电子衍射

按照阿贝成像原理，平行电子束穿过试样后，会在物镜后焦面处形成试样的衍射花样，而在物镜的像平面处形成试样的像。通过改变中间镜的励磁电流即可选择物镜后焦面或者像平面作为中间镜的物平面，进而在荧光屏上得到试样的衍射花样或放大的实像^[91]，一般也将这两种状态称为衍射模式和成像模式。

而若在光路中插入选区光阑，使得只有经过试样某个特定局部的电子束不被阻挡，那么此时在衍射模式下所得的衍射花样即为该试样局部的衍射花样，这就是选区电子衍射（Selected Area Electron Diffraction, SAED），它也是电子显微学中最常用的分析方法。利用选区电子衍射可以有效分析试样不同区域的结构和取向^[116]。但需要注意的是，由于单一带轴下的衍射花样只给出了二维信息，为确定未知晶体的结构，至少需要给出三个不同带轴下的衍射谱。另外受限于选区光阑的尺寸，选区电子衍射的空间分辨率通常在 100nm 左右，若需更高空间分辨率则可考虑使用下一小节介绍的会聚束电子衍射技术或者微衍射技术^[100]。

在上世纪八十年代初，朱静和 J. Cowley 在国际上率先发展了微衍射技术，并利用它分析了 Cu₃Au 中的反相畴界^[117]，此后人们进一步将其应用于堆垛层错、孪晶和 G-P 区等一系列局域结构的高空间分辨分析之中^[118-120]。而若将微衍射技术与 STEM 技术结合起来，就得到了所谓的微探针 STEM 模式，它在分析多相共存体系时有着重要作用。简而言之，每个扫描位置处对应的微衍射花样告诉了我们该处的样品结构信息，将这些信息综合起来即可得知试样不同区域的相结构分布^[49]。

选区电子衍射分析中的另一个重要内容是漫散射线。通常来说，完整晶格的衍射谱是一系列分立的明锐衍射斑点，而当晶格的周期平移对称性被破坏时，衍射谱中就可能出现漫散射线，它对我们分析材料的微结构有着很大的帮助。在铁电物理的研究中，研究者们曾利用漫散射线分析过弛豫铁电体铌镁酸铅（PbMg_{1/3}Nb_{2/3}, PMN）中的反铁电畴界^[121]，铌镁酸铅^[122]、铌锌酸铅（PbZn_{1/3}Nb_{2/3}, PZN）^[123, 124]、钛酸铋钠-钛酸钡（Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_{3-x}BaTiO₃, NBT-xBT）^[125]和钛锡酸钡（BaTi_{1-x}Sn_xO₃, BTS）^[126]等材料中的化学有序区和极化微区。漫散射的详细理论分析方法可以参考郭可信先生于上世纪六十年代发表的论文《不完整晶体的漫散衍射》^[127]。

2.3.2 会聚束电子衍射

在会聚束电子衍射模式中，入射的电子束不再是平行束，而呈实心圆锥状，因此得到的衍射花样不再是一系列明锐的斑点，而是一系列圆形的衍射盘。相比于常规的选区电子衍射，会聚束电子衍射至少具有两大优点。

一方面，会聚束电子衍射的空间分辨率很高。现代电子显微镜可将电子束会聚到尺度只有几纳米甚至几埃的区域中，这意味着会聚束电子衍射具有纳米级的空间分辨率。

另一方面，较之选区电子衍射，会聚束电子衍射可以给出更多关于试样对称性的信息，或者说关于试样第三维度（也就是厚度方向）的信息，它们主要体现在会聚束衍射盘内部的强度分布上。利用会聚束电子衍射可以判断试样结构所属的空间群，精确测定试样厚度和消光距离，以及分析试样的应力状态^[100]，若结合定量电子晶体学的方法还可进一步测定晶体内部的电荷密度分布^[128, 129]。

一般说来，在作会聚束电子衍射时多使用正带轴入射条件，但在精确测定试样厚度时需使用双束衍射条件，此时衍射盘内会因为动力学衍射效应而产生一系列平行的暗线。测得这些暗线的间距后，即可借助回归分析方法求出试样的厚度和消光距离。

2.3.3 X射线能量色散谱

X射线能量色散谱（Energy Dispersion Spectrum, EDS）是分析电子显微学中最常用的工具，通常简称为X射线能谱，或进一步简称为能谱。其原理可简述如下：

电子枪发出的高能电子在穿过样品时，会和样品原子中的电子发生相互作用，其中一种作用是给处于束缚态的内层电子传递足够多的能量而使之成为自由电子逸出。此时电子云的内层存在一个空位进而使得体系不再稳定，外层电子会向下跃迁到该空位并放出一个X光子^[100]。对特定种类的元素来说，原子各电子层的能级分立，因此X光子的能量也只能取若干特定的分立值。如果使用探测器记录下电子束与试样作用过程中发射的各X光子能量和数目，即可迅速分析出试样中所包含的元素及其相对含量。

由于以上过程是原子被电离后的弛豫行为，属于二次过程，因此EDS谱仪的探测效率较低。另一方面，EDS谱仪的能量分辨率很低，故其更适合探测重元素，而对轻元素的探测下限为五号元素硼。若将锰K_a峰的半高宽定义为仪器能量分辨率，那么对传统的锂漂移硅探头来说，其能量分辨率极限可算得为108eV。需要指出的是，在EDS谱仪中不同元素的能量分辨率不同。若以 ΔE 和 E 代表某种元素的EDS峰的半高宽和能量，则它们存在以下关系^[100]：

$$\Delta E^2 = 2.5(E - E_{\text{Mn}}) + \Delta E_{\text{Mn}}^2 \quad (2.38)$$

这里的 ΔE_{Mn} 和 E_{Mn} 表示锰元素 K_{α} 峰的半高宽和能量，因此对于轻元素（如碳氢氧）来说，其能量分辨率要更高一些。

为提高探测效率主要有两种方法，一是从基本工作原理出发，重新设计硬件以提高探测器的能量分辨率并降低噪音，近年来硅漂移探测器（Silicon Drift Detectors, SDD）发展迅速，其能量分辨率更高，而且使用方便，无需长期保持在液氮温度，已经在很多场合取代了传统的锂漂移硅探测器。另一种方法则是增大探测器的有效收集立体角以提高信噪比，例如将多个探头放置在试样四周以收集不同方向出射的 X 射线信号。本论文中使用的 FEI Titan-Themis 60-300 电镜所配置的 EDS 能谱仪具有四个探头，在 STEM 模式下可以得到原子级的 EDS 面分布结果。

2.3.4 电子能量损失谱

电子能量损失谱（Electron Energy Loss Spectrum, EELS）是分析电子显微学中一种强有力的工具。和 X 射线能谱类似，它也主要来自于电镜中快电子对试样内层电子的激发。但和 X 射线能谱不同的是，电子能量损失谱探测的是穿过样品后快电子能量与其初始能量（通常是 200keV 或 300keV）的差值，该过程属于一次过程，因此理论上来说 EELS 的探测效率要比 EDS 高^[100]。不过在实际操作中，EELS 信号采集的立体角远小于 EDS，故两者探测效率相当。

EELS 谱仪通常置于电镜荧光屏下方，它包括一个圆弧状的磁棱镜。谱仪的入口光阑位于磁棱镜前方，它用于选择进入谱仪的电子。损失了不同能量的电子具有不同的速度，它们在磁场中的偏转半径存在差异。行进 1/4 圆周后，这些电子将在磁棱镜的径向发生能量色散^[130]。此时若沿磁棱镜径向放置一系列数据通道（实际上就是 CCD）来记录各处的电子计数，并标定出各通道对应的电子能量损失值，就得到了一份电子能量损失谱。

一般说来，电子能量损失谱包括零峰、低能损失区域（50eV 以下）和高能损失区域（50eV 以上）。低能损失区域主要是等离子损失峰，它与高能电子在样品中引起的等离子振荡有关，借助它我们可以方便地估计试样厚度^[100]：

$$t = L_p \frac{P(1)}{P(0)} \quad (2.39)$$

这里的 L_p 为等离子振荡平均自由程，其量级一般为 100nm， $P(1)$ 和 $P(0)$ 分别代表第一个等离子峰和零峰的积分强度。

高能损失区域的数据主要用于作元素分析，它又可进一步分为背底、电

离边、近边精细结构（ELNES）和广延精细结构（EXELFS）。电离边的能量值反映了元素种类^[130]；近边精细结构与样品的电子结构、化学状态和晶体学状态有关^[131-133]，通过分析过渡金属 EELS 中 L₂、L₃ 边的化学位移和白线比可以得到元素价态信息^[134, 135]；广延精细结构则可提供试样中近邻原子间距的信息，在研究非晶等包含短程序的材料中往往有着重要作用^[136]。

电子能量损失谱的能量分辨率比 EDS 高得多，现代电镜普遍可以做到 1eV 左右，校正像差并经过特殊设计后甚至可以做到 meV 的量级。在 TEM 模式下，借助 EELS 谱仪可以实现能量过滤成像（EFTEM），其可用于提高图像和衍射花样的对比度，亦可给出不同元素在纳米尺度上的面分布；而在 STEM 模式下，利用 EELS 谱仪可对试样作点分析、线分析和面分析，此时空间分辨率可达亚埃级别，这些都给研究工作带来了极大的方便和灵活性。

2.4 宏观测试方法

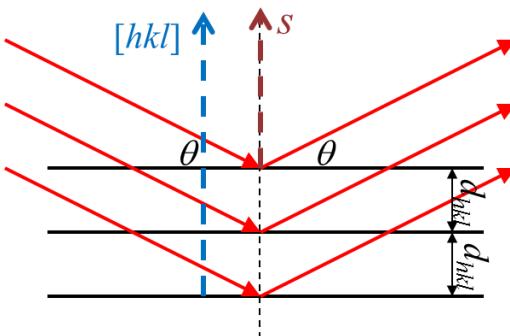
2.4.1 X射线衍射

我们知道，在三个维度上具有周期平移对称性的晶体可视为三维光栅，而且在大多数晶体中，原子间距与 X 射线波长有着相同的数量级。因此当 X 射线照射到晶体并与晶体内的原子发生散射之后，它们会相互干涉而在某些方向上得到加强，从而产生明显的衍射现象。XRD 分析方式包括对称 θ - 2θ 扫描、 ω 扫描（摇摆曲线）、 φ 扫描和极图等，下面主要介绍实验中所用的对称 θ - 2θ 扫描。

X 射线衍射分析的基础是布拉格公式：

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.40)$$

其中 λ 为 X 射线波长， d_{hkl} 为晶面间距， θ 为入射角，而 n 可取任意正整数，如图 2.5 所示，此时衍射光会出现在几何光学的反射方向。实验时应始终保持探测器转动的角度是入射角的两倍。记录下不同入射角 θ 对应的衍射线的强度后，即可根据所得的 XRD 谱得到样品的物相、晶面间距、晶胞大小、应力大小等信息。

图 2.5 X 射线衍射对称 θ - 2θ 扫描示意图。

实验中我们使用日本理学 (Rigaku) 的 Rigaku-H2500 衍射仪，其配有前置 $K_{\alpha 1}$ 单色器，所用的 $Cu K_{\alpha}$ 线波长为 1.5418 \AA ，工作电压为 40 kV ，工作电流为 200 mA 。

2.4.2 超导量子干涉仪

超导量子干涉仪 (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) 建立在超导体的宏观量子干涉效应上^[137]，其物理基础是磁通量子化和约瑟夫森效应，研究者们常用它来精确测量材料的磁化强度等磁学参数。我们在实验中使用美国 Quantum Design 公司生产的 SQUID-VSM 超导量子干涉仪，其灵敏度为 $1 \times 10^{-8} \text{ emu}$ 。测量时我们将膜面与外磁场方向平行放置，并设定外磁场的场强先由 10000 Oe 逐渐减至 -10000 Oe ，然后逐渐增加至 10000 Oe 。

2.5 实验仪器与试样

2.5.1 实验设备

本论文中用到的主要实验设备如下：

(1) 电子显微镜：FEI Titan Themis 60-300 像差校正高分辨透射电子显微镜，其配备物镜、聚光镜球差校正器，使用单色器时 EELS 能量分辨率可达 0.2 eV ；FEI Titan 80-300 像差校正高分辨透射电子显微镜，其配备物镜球差校正器，EELS 能量分辨率为 0.7 eV ；JEOL 2010F 场发射透射电子显微镜；FEI Tecnai G²20 透射电子显微镜。以上显微镜均属于清华大学北京电子显微镜中心。

(2) 试样制备：SYJ-150 型低速锯，MODEL 150 型低速金刚石锯，Allied MultiPrep 型研磨抛光机，Gatan 657 型凹坑仪，Gatan PIPS II 型离子减薄仪，BAL-TEC RES101 型离子减薄仪，Gatan Model 682 精密刻蚀沉积系统。

(3) 辅助设备：CT-946 型电热板，KQ2200DE 型数控超声波清洗器，DHG-9015A 型电热恒温干燥箱，Fischione 1020 型等离子清洗机，Gatan 682 型蒸镀仪，

SZ660 系列连续变倍体视显微镜, Leica DM2500M 型光学显微镜。

2.5.2 样品来源

本论文中使用的 PMN-0.33PT 单晶试样由上海硅酸盐研究所罗豪甦教授提供。

本论文中使用的 AgNbO_3 和钽掺杂 AgNbO_3 陶瓷样品由清华大学材料学院李敬锋教授课题组提供。 AgNbO_3 和钽掺杂 AgNbO_3 陶瓷均由传统固相反应方法制得, 所用原料为 Ag_2O ($\geq 99.7\%$)、 Nb_2O_5 ($\geq 99.99\%$) 和 Ta_2O_5 ($\geq 99.99\%$)。制样时, 在具有氧化锆球的球磨罐中将这些氧化物粉末与无水乙醇混合, 并以 250rpm 的转速球磨 24h。随后将干燥的粉末混合物压制成直径 20mm, 厚度 2mm 的圆盘, 于氧气气氛中 900°C 下煅烧 6 小时。将煅烧的粉末再次研磨, 压制成直径 8mm、厚度 1.2mm 的圆盘, 随后在 220MPa 下冷等静压 1.5 分钟, 再于 1100°C 下烧结 6 小时, 烧结时使用氧气气氛以防止氧化银在高温下分解。

本论文中所用的 LSMO/STO 薄膜由清华大学北京电子显微镜中心的李志鹏博士使用脉冲激光沉积仪 (PLD) 制备。所用靶材的化学式配比为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, 样品生长在 5mm×5mm 的钛酸锶基底上。薄膜生长时使用的氧分压为 26Pa, 加热温度 720°C, 激光频率 10Hz, 生长速率约 7pm/pulse, 生长时间为 25min, 沉积结束后在 300Pa 的氧分压条件下缓慢退火冷却。

2.5.3 试样制备方法

制备 LSMO/STO 薄膜截面样品时, 所用制样步骤如下:

(1) 对粘切片: 取两块面积相等的薄膜样品 (长 2~3 mm, 宽约 1mm), 经超声清洗后, 将两块样品的薄膜面用胶水对粘, 放入夹具中加压固定, 此后在烘箱中恒温 130°C 固化 1 h, 冷却后取出。

(2) 机械研磨: 将冷却好的试样用石蜡粘在磨样台上, 并固定在自动磨样机上作机械研磨, 研磨过程中分别使用粒度为 15μm、6μm、3μm、1μm 和 0.5μm 的抛光碟以逐步消除表面的划痕和残余应力。第一面研磨完成后, 将磨样台置于电热板上加热使石蜡熔化。翻转试样使第一面紧贴磨样台, 待石蜡凝固后继续研磨第二面, 并控制研磨进度使得厚度为 30μm 左右时第二面研磨恰好结束。

(3) 粘铜环: 将磨好的样品用 AB 胶粘到直径为 3 mm 的铜环上, 此后在烘箱中恒温 105°C 固化 1 h, 最后用丙酮浸泡 30min, 使带铜环的试样与磨样台分离。

(4) 离子减薄: 该步骤使用 Gatan PIPS 695 型离子减薄仪。实验中一般先在 5kV 下减薄一段时间, 使得样品表面出现较为明显的等厚干涉条纹, 然后逐步降低加速电压使试样出现孔洞, 并精修孔洞周围的薄区。

制备 AgNbO_3 和 $\text{Ta}-\text{AgNbO}_3$ 陶瓷的电镜试样的步骤如下：

(1) 机械研磨：将陶瓷样品切割成大小合适的薄片，用石蜡粘在磨样台上，并固定在自动磨样机上作机械研磨，研磨过程中分别使用粒度为 $15\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 和 $0.5\mu\text{m}$ 的抛光碟以逐步消除表面的划痕和残余应力。因为陶瓷易碎，第一面研磨完成后即可将磨好的样品用 AB 胶粘到直径为 3 mm 的铜环上，并在烘箱中恒温 105°C 固化 1 h 。此后继续研磨第二面，并控制研磨进度使得厚度为 $30\mu\text{m}$ 左右时第二面研磨恰好结束。

(2) 凹坑：将带铜环的试样用石蜡粘在凹坑仪的试样台上。先装上金属轮并在轮上均匀涂好研磨膏，设定凹坑仪配重为 20g ，凹坑深度约 $20\mu\text{m}$ ，控制研磨进程使得该步骤结束后坑底厚度约 $10\mu\text{m}$ ；此后换上毛毡轮，设定配重 10g ，使用二氧化硅胶体作为研磨剂抛光，直至试样表面在光学显微镜下无明显划痕。

(3) 离子减薄：该步骤使用 BAL-TEC RES101 型离子减薄仪。实验中一般先在 4kV 下使样品表面出现孔洞，然后逐步降低加速电压精修孔洞四周的薄区，一般选择用 3kV 、 2kV 和 1kV 的加速电压各精修 5min ，使样品薄区对电子束透明。

制备 $\text{PMN}-0.33\text{PT}$ 单晶试样时，所用步骤与制备 AgNbO_3 陶瓷试样的步骤基本一致，但在使用电镜观察前需先在试样表面镀上 $2\sim 3\text{nm}$ 的非晶碳层以防止观察时试样荷电。

2.5.4 计算机平台

本论文中第三章中高分辨像的模拟计算，以及第五章、第六章中铌酸银晶体衍射花样的模拟均由实验室 Apple 工作站上的 MacTempas 软件完成，第六章中基于第一性原理的玻恩有效电荷计算则使用清华大学超算中心的 VASP (Vienna Ab-initio Software Package) 软件包完成。所有实验图像的滤波、寻峰、高斯拟合、序参量定量计算以及相应的数据统计工作均使用自编 MATLAB 程序完成。

本论文第四章中 EMCD 原始谱图的数据处理由 MATLAB 程序完成，程序代码见附录 A；衍射平面上 EMCD 信号的面分布由 MTAS 软件 (modified automatic term selection algorithm, MATS) 计算得到，其由 Jan Rusz 研究组开发。相比于之前的算法如 SRA 和 WGBS 等，该软件所用的算法可以在获得更高精度的计算结果的同时，将所用的 CPU 时间降低一两个量级，因而能够在短时间内处理包含数百支布洛赫波的问题^[138]。

第3章 维纳滤波对包含非周期位移图像的影响

3.1 本章引论

进入二十一世纪以来，像差校正技术的发展将透射电镜的分辨率推进到了亚埃尺度。借助先进的电子显微镜以及高斯寻峰技术，人们甚至可以实现皮米精度的位置测量，这使我们得以在原子尺度上定量分析材料的局域结构，特别是非周期结构，例如氧化物的表面重构^[139-142]，锆钛酸铅^[22, 143]、铁酸铋^[144]、钛酸铅^[145, 146]等材料中铁电畴壁附近的局域结构，自发的涡旋状铁电畴^[23, 24, 27, 147]、弛豫铁电体中的极化微区^[26, 148, 149]，以及厚度和局域结构对铁电极化的影响^[16, 21, 25]等。这些结果给了我们以全新的视角来研究材料，同时大大加深了人们对于材料结构与性能之间关系的认识。

一般说来，当照片的信噪比（Signal-Noise Ratio）较低时，在定量测量前可以适当作滤波来改善图片质量。常用的滤波方法可分为空间滤波和频域滤波两大类，空间滤波主要指高斯模糊（Gauss smearing）和均值滤波，而频域滤波则包括维纳滤波（Wiener Filter）和平均背底扣除滤波（Average Background Subtraction Filter）等^[150]，其中维纳滤波最为常用。空间滤波着眼于图像各点的小邻域，因此图像中亮点的分布情况不会改变，但对于带有较强噪音的图像来说滤波效果不太好；频域滤波可处理更强的噪音，但它也强化了原始图像中的周期性信号，因此在滤波过程中可能带来畸变。

然而某些铁电材料，例如 $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3-x}\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 等在电子束辐照下极其容易荷电，这会引起样品漂移甚至断裂。为避免荷电，研究者们通常选择在试样表面镀 2~3nm 的导电非晶碳层^[151]，它会给实验图像带来额外的强噪声，故此时滤波处理很有必要。从这一层面来说，研究清楚维纳滤波在非周期结构可能带来的畸变，对于定量分析高分辨照片，特别是定量测量原子位移具有重要意义。

在本章中，我们将首先回顾维纳滤波的基本原理，并从理论上分析维纳滤波在非周期结构中产生畸变的原因；然后我们构建了三个包含了非周期晶格和非晶层的假想实验体系，并在其中进行模拟实验来半定量估计滤波对非周期原子位移测量的影响。

3.2 理论分析

3.2.1 维纳滤波的基本原理

对于同时包含晶体和非晶层的薄试样，当满足弱相位体近似时，试样下表面处的出射电子波函数为

$$\psi(\mathbf{r}) = 1 - i\sigma(V_c(\mathbf{r})t_c + V_a(\mathbf{r})t_a) \quad (3.1)$$

这里的 V_c 和 V_a 是晶体和非晶的投影势， t_c 和 t_a 是晶体和非晶各自的厚度，而 $\sigma = 2\pi me\lambda/h^2$ 是相互作用常数。

经过物镜后，频域中会有像差引起的附加相位因子 $\chi(\mathbf{k})$ ，它也包含了像差的贡献。此时相应的波函数可写为

$$\phi(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k}) - i\sigma(V_c(\mathbf{k})t_c + V_a(\mathbf{k})t_a)e^{i\chi(\mathbf{k})} \approx \delta(\mathbf{k}) + \sigma(V_c(\mathbf{k})t_c + V_a(\mathbf{k})t_a) \quad (3.2)$$

式 (3.2) 中近似成立的要求是 $\sin \chi \approx 1$ 。对于现代的高分辨透射电镜来说，使用负球差成像条件时，该近似在满足如下 Lentzen 条件时成立：

$$\Delta f = \sqrt{\frac{4}{3}|C_s|\lambda} \quad (3.3)$$

这里的 C_s 是球差系数， λ 是电子波长。

此时像空间波函数为

$$\psi(\mathbf{r}) = 1 + \sigma(V_c(\mathbf{r})t_c + V_a(\mathbf{r})t_a) \quad (3.4)$$

记录到的图像是空间波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 与其复共轭的乘积：

$$I(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \approx 1 + 2\sigma(V_c(\mathbf{r})t_c + V_a(\mathbf{r})t_a) = 1 + I_c(\mathbf{r}) + I_a(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

它的傅里叶变换具有以下形式

$$F(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k}) + 2\sigma(V_c(\mathbf{k})t_c + V_a(\mathbf{k})t_a) \equiv \delta(\mathbf{k}) + F_c(\mathbf{k}) + F_a(\mathbf{k}) \quad (3.6)$$

需要注意的是，这里的 $F(\mathbf{k})$ 是一个复函数。当进行维纳滤波时， $\delta(\mathbf{k})$ 这一项仅在原点有非零值，因此只需考虑后面两项。

维纳滤波的核心思想是找到这样一个估计函数 $\Theta(\mathbf{k})$ ，并记

$$F_c^{est}(\mathbf{k}) = F(\mathbf{k})\Theta(\mathbf{k}) \quad (3.7)$$

作为晶体试样信号傅里叶变换 $F_c(\mathbf{k})$ 的估计，同时希望这个估计值与试样晶体信号 $F_c(\mathbf{k})$ 的差距尽可能小。在维纳滤波中，所使用的判据是残差平方和最小，亦即要求

$$\sum_u |F_c^{\text{est}}(\mathbf{k}) - F_c(\mathbf{k})|^2 = \sum_u |(F_c(\mathbf{k}) + F_a(\mathbf{k}))\Theta(\mathbf{k}) - F_c(\mathbf{k})|^2 \quad (3.8)$$

取最小值。

可以证明，在该判据下对应的估计函数为^[150]:

$$\Theta_{\text{WF}}(\mathbf{k}) = \frac{|F_c(\mathbf{k})|^2}{|F_c(\mathbf{k})|^2 + |F_a(\mathbf{k})|^2} \quad (3.9)$$

一般认为 $F_c(\mathbf{k})$ 和 $F_a(\mathbf{k})$ 在频域接近正交，因此有如下近似

$$|F(\mathbf{k})|^2 \approx |F_c(\mathbf{k})|^2 + |F_a(\mathbf{k})|^2 \quad (3.10)$$

于是式 (3.8) 可以写为

$$\Theta_{\text{WF}}(\mathbf{k}) \approx \frac{|F(\mathbf{k})|^2 - |F_a(\mathbf{k})|^2}{|F(\mathbf{k})|^2} = \Theta_{\text{ABSF}} \frac{|F(\mathbf{k})| + |F_a(\mathbf{k})|}{|F(\mathbf{k})|} \quad (3.11)$$

相应地，维纳滤波对频域各点的估计值为^[150]

$$F_c^{\text{est}}(\mathbf{k}) = F(\mathbf{k})\Theta_{\text{WF}}(\mathbf{k}) = F(\mathbf{k}) \frac{|F(\mathbf{k})|^2 - |F_a(\mathbf{k})|^2}{|F(\mathbf{k})|^2} \quad (3.12)$$

剩下的工作是估计频域各点非晶的贡献 $|F_a(\mathbf{k})|$ 。事实上，由于 $F_c(\mathbf{k})$ 强烈局域在频域的某些亮点（相当于衍射斑）附近，因此这些亮点之间的强度主要由 $F_a(\mathbf{k})$ 贡献。忽略 n 阶像差后，可认为 $F_a(\mathbf{k})$ 在频域具有圆对称性。

考虑频域中一个半径为 $|\mathbf{k}|$ 的窄圆环。我们可以很容易地作出该圆环中各像素点亮度的分布直方图，其中最亮的像素点对应于衍射斑（如果该圆环的确经过某些衍射斑），而暗淡的像素点则主要来自非晶的贡献。两种合理的选择是使用圆环上各点亮度的平均值 $\langle |F(\mathbf{k})| \rangle$ 或者亮度分布直方图某个合适的分位数，例如中位数，来作为 $|F_a(\mathbf{k})|$ 的估计。本论文中，我们选择了 30% 分位数、50% 分位数（亦即中位数）和 90% 分位数来分别作为 $|F_a(\mathbf{k})|$ 的估计，它们分别对应 MacTempas 软件里面“弱”、“中等”和“强”这三种滤波模式。

3.2.2 非周期性位移在频域的体现

以上我们介绍了频域滤波的一些基本原理，下面我们来定性分析当试样晶体包含非周期信号时，相应的傅里叶变换会如何变化。

将某个完美晶格的图像强度记为 $I(\mathbf{r})$ ，其傅里叶变换记为 $F(\mathbf{k})$ ，并假定图

像 $I(\mathbf{r})$ 里各原子像的强度分布均服从高斯函数 $g(\mathbf{r}) = \exp(-ar^2)$, 则相应的傅里叶变换为 $G(\mathbf{k}) = \exp(-k^2/4a)$ 。

在以下讨论中, 我们只考虑所谓“弱扰动”的情形, 这意味着图像中各原子的位置仅仅轻微偏离其在完美晶格中的位置, 而且不考虑诸如位错和堆垛层错等缺陷。由于任一位移分布总能写成一个周期分布与一个总位移为零的非周期性分布之和, 因此讨论总位移为零的非周期性条件是一种合理的考虑。

为简单起见, 假定有一对处于中心对称位置的原子发生了等大反向的位移, 即 \mathbf{R}_m 处的原子移到了 \mathbf{R}_n 处, 同时 $-\mathbf{R}_m$ 处的原子移动到了 $-\mathbf{R}_n$ 处。此时新图像为

$$\begin{aligned} I'(\mathbf{r}) &= I(\mathbf{r}) - g(\mathbf{r}) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) + g(\mathbf{r}) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \\ &\quad - g(\mathbf{r}) * \delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) + g(\mathbf{r}) * \delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \\ &= I(\mathbf{r}) - g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) + g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) - g(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) + g(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \end{aligned} \quad (3.13)$$

这里的*表示两个函数的卷积。

该图像的傅里叶变换为

$$\begin{aligned} F'(\mathbf{k}) &= F(\mathbf{k}) - \exp(2\pi i \mathbf{R}_m \cdot \mathbf{k}) G(\mathbf{k}) + \exp(2\pi i \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k}) G(\mathbf{k}) \\ &\quad - \exp(-2\pi i \mathbf{R}_m \cdot \mathbf{k}) G(\mathbf{k}) + \exp(-2\pi i \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k}) G(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

记 $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_m + \mathbf{d}$, 这里 \mathbf{d} 为原子的位移矢量, 其长度一般为晶胞边长十分之一的量级。那么式 (3.14) 可化简为

$$\begin{aligned} F'(\mathbf{k}) &= F(\mathbf{k}) + 2 \cos[2\pi(\mathbf{R}_m + \mathbf{d}) \cdot \mathbf{k}] G(\mathbf{k}) - 2 \cos[2\pi \mathbf{R}_m \cdot \mathbf{k}] G(\mathbf{k}) \\ &= F(\mathbf{k}) - 4 \sin[2\pi(\mathbf{R}_m + \mathbf{d}/2) \cdot \mathbf{k}] \sin(\pi \mathbf{d} \cdot \mathbf{k}) G^2(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

于是我们可以得到傅里叶变换的强度图

$$|F'(\mathbf{k})| \approx |F(\mathbf{k})| - 4 \sin[2\pi(\mathbf{R}_m + \mathbf{d}/2) \cdot \mathbf{k}] \sin(\pi \mathbf{d} \cdot \mathbf{k}) G^2(\mathbf{k}) = |F(\mathbf{k})| - F_d(\mathbf{k}) \quad (3.16)$$

式 (3.16) 中的 $|F(\mathbf{k})|$ 是原始傅里叶变换的图像强度, 而 $F_d(\mathbf{k})$ 则代表原子位移带来的强度变化, 其值可能为正也可能为负。前面已经提到, 由于 $|F_a(\mathbf{k})|$ 具有圆对称性, 可取等 $|\mathbf{k}|$ 圆上各点的平均强度或某个分位数作为 $|F_a(\mathbf{k})|$ 的估计, 但 $F_d(\mathbf{k})$ 并不具有这种圆对称性。如果 $F_d(\mathbf{k})$ 在等 $|\mathbf{k}|$ 圆上的环路积分为零, 那么对 $|F'(\mathbf{k})|$ 的积分也便是对 $|F_a(\mathbf{k})|$ 的积分, 这意味着在滤波过程中非晶的贡献 $F_d(\mathbf{k})$ 将被扣除, 而 $|F(\mathbf{k})|$ 和 $F_d(\mathbf{k})$ 则在滤波过程中得以保留, 进而滤波后的图像仅包含晶格信号和位移信号。而若 $F_d(\mathbf{k})$ 的环路积分不为零, 则位移的贡献将在滤波过程中被部分扣除, 也就是说部分位移信息将会丢失。

从这个角度来看, 一种合理的定性分析方法是使用参量

$$\eta = \frac{\int_{|\mathbf{k}|=k_0} F_d(\mathbf{k}(\theta)) d\theta}{\int_{|\mathbf{k}|=k_0} |F_d(\mathbf{k}(\theta))| d\theta} \quad (3.17)$$

来描述经过维纳滤波后非周期位移信息丢失的程度。 η 越接近于 0，则说明滤波对非周期性信息的影响越小。

下面作一个简单的估计。假定原始图像为立方晶格，取 $d = 0.1\mathbf{a}_x + 0.1\mathbf{a}_y$ ，
 $\mathbf{k} = (u_0 \cos \theta \mathbf{k}_x, u_0 \sin \theta \mathbf{k}_y)$ ，
 $\mathbf{R}_m = (R_0 \cos \alpha \mathbf{a}_x, R_0 \sin \alpha \mathbf{a}_y)$ ，其中 \mathbf{a}_x 和 \mathbf{a}_y 是两个方向的晶格矢量， \mathbf{k}_x 和 \mathbf{k}_y 是频域两个对应方向的单位矢量，而 k_0 和 R_0 为标量。对一给定的 α ，容易求出相应的 η 值；而为了考虑 \mathbf{R}_m 的不同方向对 η 值的影响，就需求出不同 α 角下 η 的平均值 $\bar{\eta}$ 。在以下数值计算中，参量取值范围为 $\theta \in (0, 2\pi)$ ， $\alpha \in (0, \pi)$ ， R_0 取值为 1~10， k_0 取值为 0.5~5，所得的 $\bar{\eta}$ 如下表 3.1 所示：

表 3.1 不同 R_0 和 k_0 下相应的 $\bar{\eta}$ 值

	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
1	0.35	-0.13	0.030	0.035	-0.080	0.11	-0.13	0.15	-0.16	0.16
2	-0.23	-0.090	-0.020	0.025	0.058	0.081	0.097	0.11	0.11	0.115
3	0.18	-0.071	0.016	0.021	-0.047	0.066	-0.080	0.089	-0.094	0.095
4	-0.15	-0.061	-0.014	0.018	0.041	0.058	0.070	0.077	0.082	0.083
5	0.13	-0.054	0.012	0.016	-0.037	0.052	-0.063	0.070	-0.073	0.074
6	-0.12	-0.049	-0.011	0.015	0.034	0.047	0.057	0.064	0.067	0.068
7	0.11	-0.045	0.0098	0.014	-0.031	0.044	-0.053	0.059	-0.062	0.063
8	-0.10	-0.042	-0.0091	0.013	0.029	0.041	0.050	0.055	0.058	0.059
9	0.096	-0.039	0.0086	0.012	-0.028	0.039	-0.047	0.052	-0.055	0.056
10	-0.09	-0.037	-0.0081	0.012	0.026	0.037	0.045	0.050	0.052	0.053

从表 3.1 可以看出，仅当 k_0 很小 ($k_0 = 0.5$) 时， $\bar{\eta}$ 的绝对值才较大，其他情况下 $\bar{\eta}$ 的绝对值都没有超过 0.16；另外，在 k_0 和 R_0 增大时， $\bar{\eta}$ 的绝对值总体上呈减少趋势。因此对既含噪声又含非周期性位移的图像进行频域滤波时，后者将得到一定程度的保留，其中低频信息损失较多。而若要进一步研究滤波对非周期位移信息造成的畸变，则需进行一系列模拟实验。

3.3 模拟实验

3.3.1 模型构建

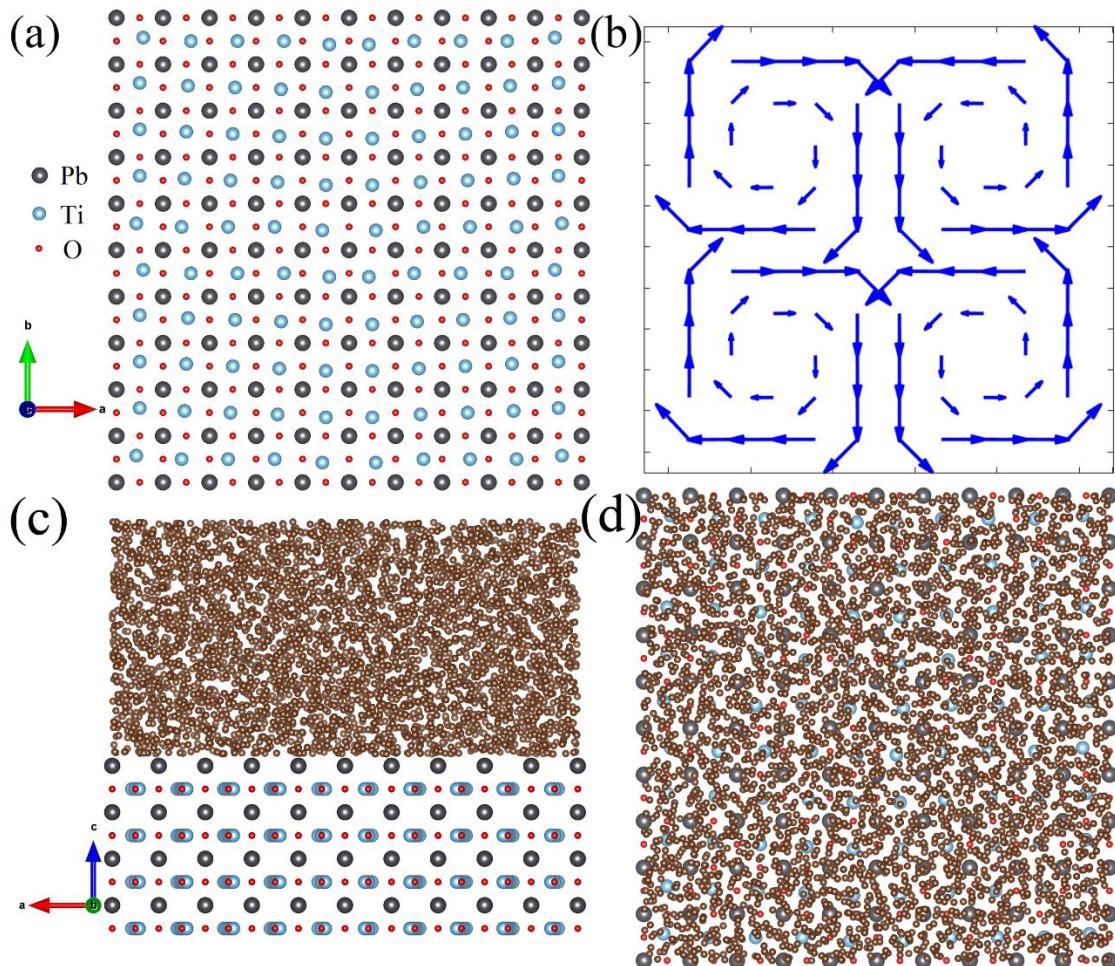


图 3.1 模拟实验中所用的超单胞。 (a) 模拟实验中所用超晶格的俯视图; (b) 图 1 (a) 中 B 位 Ti 离子预设的位移分布图; (c) 覆盖 2nm 非晶碳层后, 模拟实验中所用超晶格的侧视图; (d) 覆盖 2nm 非晶碳层后, 模拟实验中所用超晶格的俯视图。

我们首先构建了一个由 1600 个原子构成的虚拟超单胞, 如图 3.1 (a) 所示, 其中黑色原子为铅原子, 蓝色原子为钛原子, 红色原子为氧原子。该超单胞的基本组成单元是类似钙钛矿结构的立方晶格, 边长为 0.4nm, 但我们去掉了与钛原子在 [001] 方向共线的氧原子, 以便得到清晰的原子像, 否则在 (001) 面内未发生位移的氧原子会与 B 位的钛原子在投影方向上部分重叠, 而使钛原子在模拟图中呈现为拉长的椭圆状。之后将该立方晶格在 *a* 方向重复 10 次, 在 *b* 方向重复 10 次, 在 *c* 方向重复 4 次而得到一包含 1600 个原子的超单胞。为体现出非周期性位移, 受文献^[27]的启发, 我们为 B 位的钛原子加上了大小和方向均不同的铁电位移, 其位移

分布形成顺时针与逆时针相对的涡旋结构。如图 3.1 (b) 所示, 这些原子位移矢量之和为零, 而最大的位移量为 40pm, 然后我们再在该超晶格上表面覆盖厚度分别为 2nm、4nm 和 6nm 的非晶碳层以模拟实际情形。在建立厚度为 4nm 的非晶碳超单胞时, 首先将其在约 10000K 的高温下平衡 50ps 以获得无序结构, 然后淬火到 298K 并保持 10ps 以微调原子位置^[152]。厚度为 2nm 和 6nm 的非晶模型则由厚度为 4nm 的非晶超单胞经切割和拼接得到。图 3.1 (c) 和图 3.1 (d) 分别为覆盖了 2nm 非晶碳层的超晶格的侧视图和俯视图。

3.3.2 图像模拟

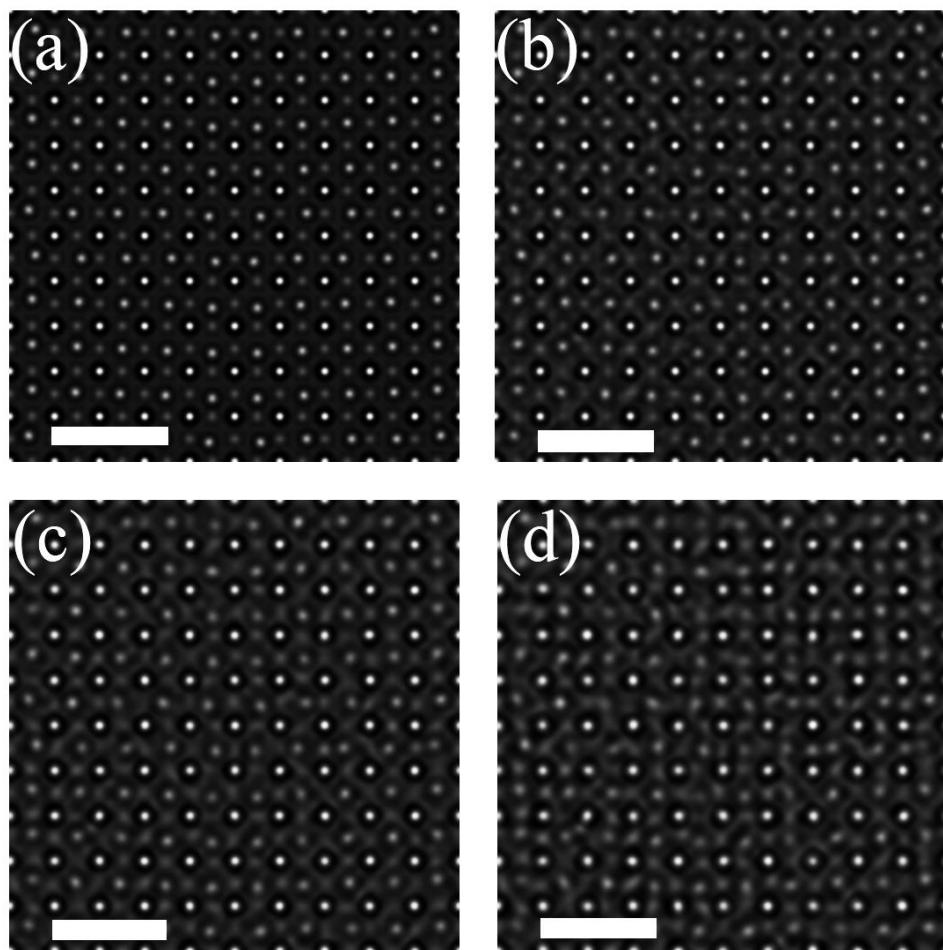


图 3.2 (a) 超晶格的模拟图像; (b) – (d) 覆盖 2 nm、4 nm 和 6 nm 非晶碳层后的模拟图。白色标尺为 1nm。

我们使用 MacTempas 软件来模拟不同厚度和欠焦量下的 TEM 图像, 所用最佳成像条件如下: 球差系数 $C_3 = -0.0136\text{mm}$, 物镜过焦量 $\Delta f = 5\text{nm}$, 这对应于式(3.3)中负球差成像的 Lentzen 条件。在该成像条件下, 图像背底为黑色而原子点为明锐的白色, 因此衬度良好, 容易借助高斯拟合确定原子位置。模拟结果如图 3.2 所示,

这里图 3.2 (a) 是原始超晶格的模拟图, 而图 3.2 (b) – (d) 则分别是覆盖了 2 nm、4 nm 和 6 nm 非晶层后的模拟结果。所有模拟图像均使用多片层法得到, 电子束首先穿过非晶层, 然后再经过晶体。模拟图的像素尺寸为 512×512 , 其中每个像素点大小约为 8 pm, 这和实验中的条件基本相当。为控制变量起见, 在我们的模拟中只使用了最优的参数, 而并未考虑诸如带轴倾转或者像散等因素的影响。

3.3.3 数据分析

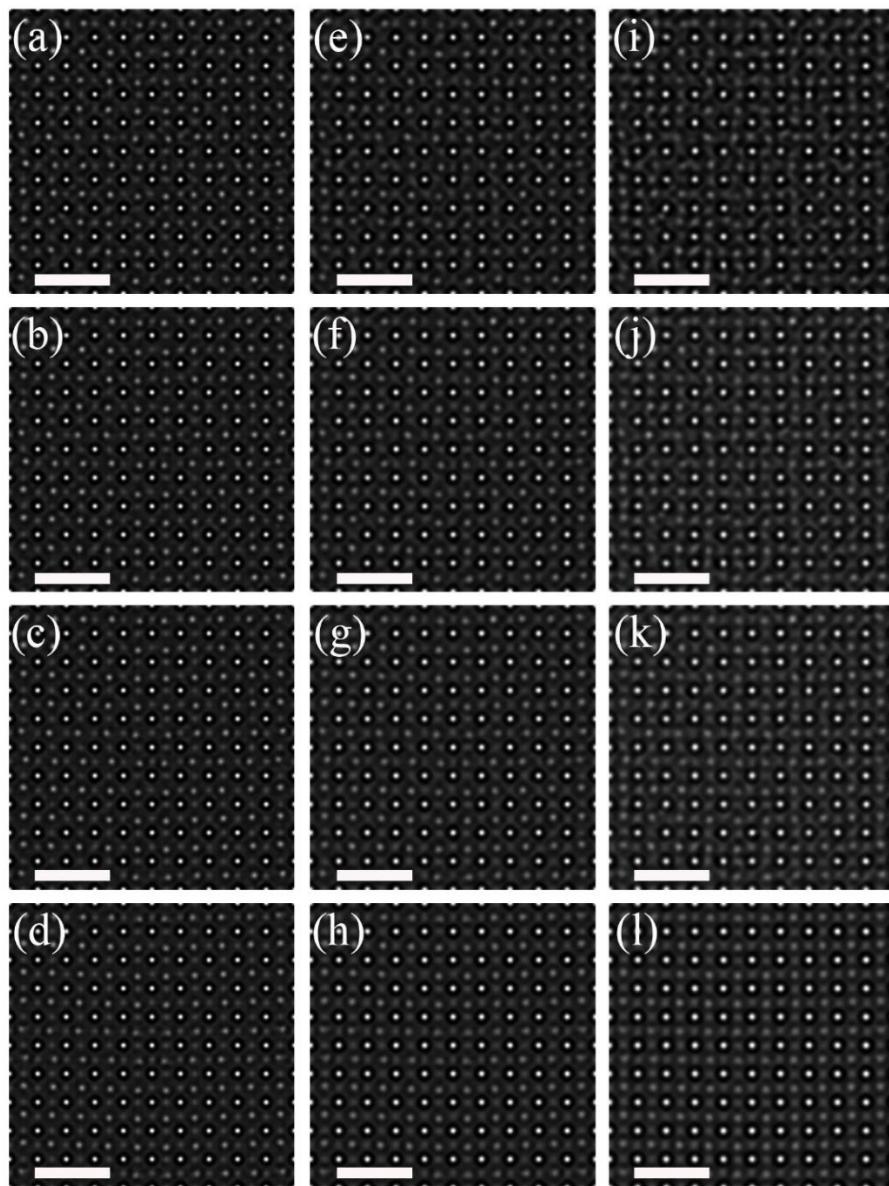


图 3.3 维纳滤波后的图像。 (a) – (d) 覆盖 2 nm 非晶碳层模型的维纳滤波结果; (e) – (h) 覆盖 4 nm 非晶碳层模型的维纳滤波结果; (i) – (l) 覆盖 6 nm 非晶碳层模型的维纳滤波结果。1–4 行分别对应维纳滤波估值分位数 0、30%、50% 和 90%。白色标尺为 1 nm。

我们使用 MacTempas 软件来对包含非晶碳层噪音的图像作维纳滤波，之后通过高斯寻峰来确定原子位置。在维纳滤波中分别使用了三种估值参数，亦即亮度分布直方图的 30%、50% 和 90% 分位数来作为 $|F_a(\mathbf{u})|$ 的估计，相应的滤波结果如图 3.3 所示。从图中可以看出，当非晶碳层较薄时，像点呈明锐的圆形；当非晶碳层较厚时，像点开始模糊且出现畸变；而经过维纳滤波后，图像质量得以显著提高。

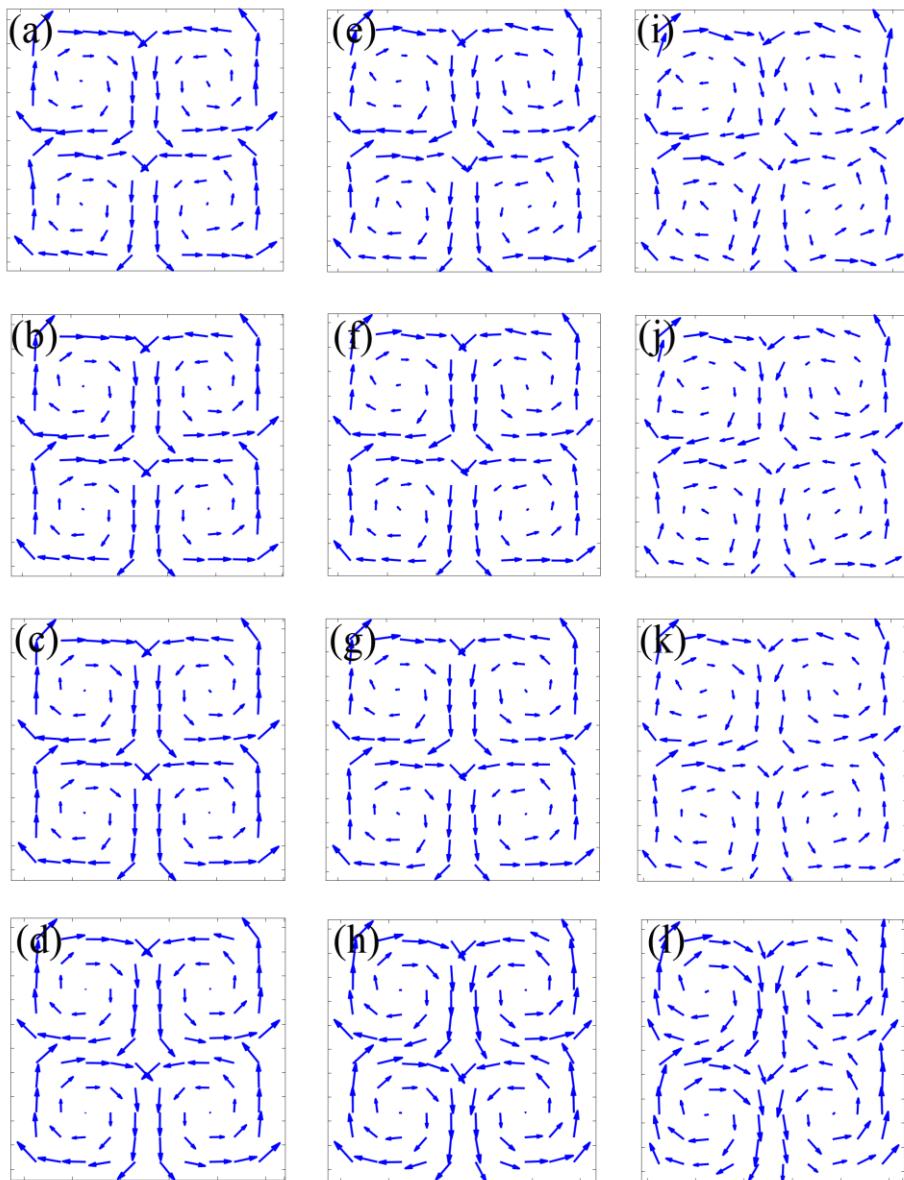


图 3.4 相应于图 3.3 各子图中 B 位离子的位移分布。(a) – (d) 覆盖 2 nm 非晶碳层模型的维纳滤波结果；(e) – (h) 覆盖 4 nm 非晶碳层模型的维纳滤波结果；(i) – (l) 覆盖 6 nm 非晶碳层模型的维纳滤波结果。1–4 行分别对应维纳滤波估值分位数 0、30%、50% 和 90%。

更进一步，我们可以利用 MATLAB 软件来作出 B 位离子相对近邻四个 A 位离子中心位移的面分布图，以直观描绘经维纳滤波后位移分布的畸变状况，如图 3.4 所示。因为图 3.1(b) 反映的是在我们模拟实验中预设的位移，它可被视为标准的无畸变分布，所以图 3.4 中的结果偏离图 3.1(b) 越多，则表明维纳滤波造成的畸变越大。直观上看，加入非晶碳层后，根据模拟图计算出的位移分布的确出现了畸变，且非晶层越厚时畸变越大。另外当使用 90% 分位数作为估值参数时，畸变程度也会显著增加。

现在我们已经对这类体系中维纳滤波的效果有了基本的了解。为了定量比较不同参数下维纳滤波的效果，有必要进一步定义几个统计参量。

对于第 i 行第 j 列的 B 位离子 (i, j) ，若将其位移矢量记为 $\mathbf{P}_{ij} = (P_{ijx}, P_{ijy})$ ，则其长度 L_{ij} 和角度 A_{ij} 可由下式算出：

$$L_{ij} = \sqrt{P_{ijx}^2 + P_{ijy}^2}, \quad A_{ij} = \arctan\left(\frac{P_{ijy}}{P_{ijx}}\right) \quad (3.18)$$

记 L_{ij}^* 和 A_{ij}^* 为无非晶碳层的原始模型中离子 (i, j) 位移的长度和角度，那么我们可以定义如下三个统计参量：

$$\begin{cases} \overline{L_a} = \frac{1}{100} \sum_{i,j} |L_{ij} - L_{ij}^*| \\ \overline{L_r} = \frac{1}{100} \sum_{i,j} \frac{|L_{ij} - L_{ij}^*|}{L_{ij}^*} \\ \overline{A} = \frac{1}{100} \sum_{i,j} |A_{ij} - A_{ij}^*| \end{cases} \quad (3.19)$$

这里 $\overline{L_a}$ 、 $\overline{L_r}$ 和 \overline{A} 分别是平均绝对长度偏差（单位是 pm）、平均相对长度偏差和平均角度偏差。下面的表 3.2 给出了相应的统计结果：

表 3.2 不同条件下 B 位离子平均位移长度和角度的偏差

非晶厚度	$\overline{L_a}$ (pm)				$\overline{L_r}$ (%)				\overline{A} (°)			
	0	30%	50%	90%	0	30%	50%	90%	0	30%	50%	90%
2nm	2.7	2.5	2.6	4.6	7.9	7.3	7.7	13.3	4.9	3.5	3.1	3.6
4nm	4.0	3.6	3.9	7.9	12.6	11.2	12.0	21.9	7.6	5.6	4.8	6.4
6nm	7.7	7.0	7.5	14.8	22.9	20.9	22.1	42.2	15.4	11.3	10.0	12.6

由表 3.2 可见，当用较小的估值参数，例如 30% 和 50% 分位数来进行维纳滤波时，相比于未经滤波处理的图像，滤波后位移的平均长度偏差和平均角度偏差均有

小幅减小，这可解释为维纳滤波削弱了非晶层的贡献。然而，使用诸如90%分位数这种较大的估值参数时，滤波反而会产生较大的畸变，这是因为大的分位数意味着频域中只有一小部分信息得以保留，反映在图像中就是原始晶格信息的大量丢失。

在实际的实验中，非晶层通常不会特别厚，因而噪音也不会特别强。当考虑带有非周期铁电位移的HRTEM图像时，如果将4nm作为非晶碳层厚度的上限则可以发现，若使用合适的估计参数来作维纳滤波，那么位移矢量的平均相对长度偏差可控制在12%以内，而平均角度偏差则小于5°。

这里我们来简单讨论一下该工作的意义。首先，我们的模拟实验表明，当使用合适的估计参数时，维纳滤波不会降低位移测量的精度，这不同于我们通常的认识，同时也对分析带有非晶层的实验体系提供了帮助；其次，该工作为测定HRTEM图像中的原子位移提供了误差棒，这对于定量分析很重要，例如它可以作为判断原位实验中局域铁电极化是否改变的判据。根据以上讨论分析，经维纳滤波后原子位移定量测量的误差棒可估计为12%，如果外电场改变前后测得的原子位移的平均相对长度改变 \bar{L}_r 大于 $\sqrt{2} \times 12\% \approx 17\%$ ，那么我们可以合理地断言此时外电场的确改变了局域的铁电状态，反之亦然。

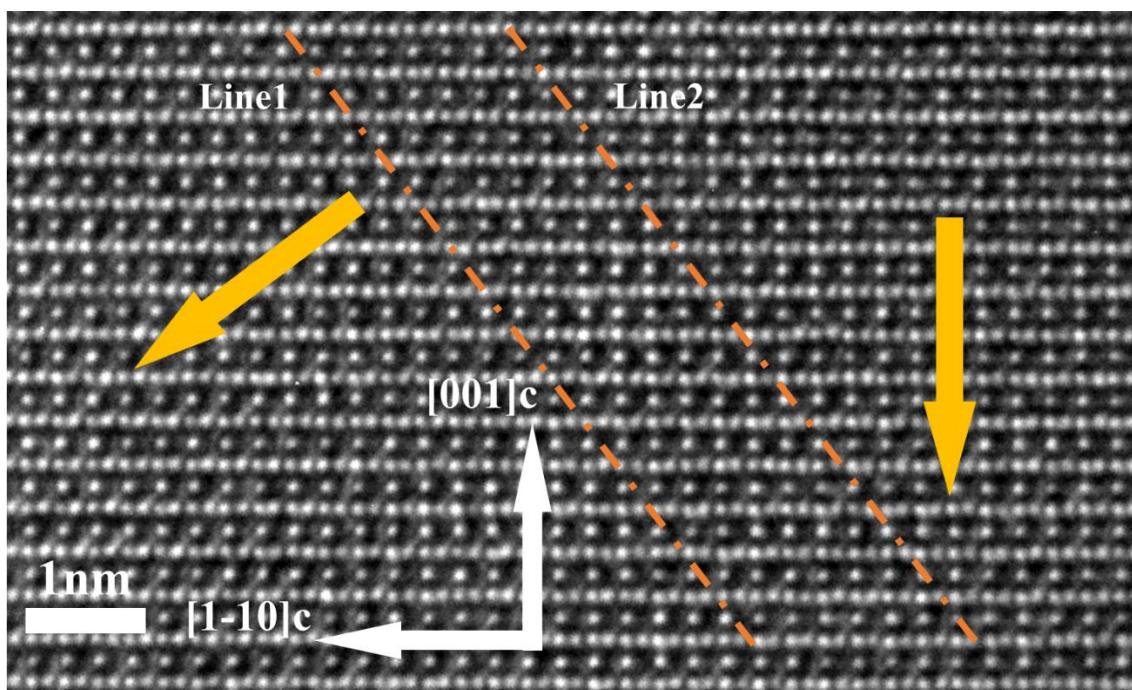


图3.5 PMN-0.33PT[110]_c带轴下经维纳滤波后的HRTEM图像。

图3.5为弛豫铁电体PMN-0.33PT在[110]_c带轴下用50%分位数作维纳滤波后所得的HRTEM图像，此处PMN-0.33PT的晶格为菱方结构。实验前为防止试样在电子束辐照下荷电，我们在试样表面镀上了约3nm的非晶碳层，因此需作滤波

处理以减少非晶碳层噪音带来的影响。

在图 3.5 中可以观察到, Line1 左侧的晶格中, B 位原子相对于左右两个氧原子连线的中点的位移沿 $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ 方向; Line2 右侧的晶格中, B 位原子相对于左右两个氧原子连线的中点的位移沿图中的 $[00\bar{1}]_c$ 方向, 考虑到晶格对称性, 其真实位移方向应当是 $[1\bar{1}1]_c$ 或者 $[1\bar{1}\bar{1}]_c$ 方向; 而在 Line1 和 Line2 中间区域里, B 位原子的位移并不太明显。综合以上因素我们能够分析出, 图 3.5 所示为菱方相 PMN-0.33PT 中的一处 71° 铁电畴界, 畴壁面为 $(10\bar{1})_c$ 或 $(011)_c$ 晶面, 但其与 $[110]_c$ 带轴并不平行, 故我们无法准确测定畴壁的宽度, 但可以根据此时 Line1 和 Line2 的间距给出其上界约为 2nm。

3.4 本章小结

在本章中我们结合定性分析和模拟实验, 对于同时包含非周期离子位移和非晶层的体系, 论证了当所用参数合适时, 维纳滤波能显著提高信噪比, 同时不会降低非周期位移的测量精度, 这意味着非周期位移信息得到了很好的保留。我们的模拟实验表明, 当非晶层厚度不超过 4nm 时, 经维纳滤波后位移测量的平均相对长度偏差在 12% 以下, 平均角度偏差在 5° 以内。这些结果可用来估计 HRTEM 图像中铁电位移的定量测量误差, 亦可指导基于原子尺度观察的实验, 例如外电场作用下的原位分析等。

第4章 LSMO 薄膜磁参数的 EMCD 测量

4.1 本章引论

在前一章中，我们分析了利用电子显微学方法测量铁电序参量时的误差大小。而在本章中，我们将介绍电子显微学方法在铁磁序参量测量中的应用。

我们选择的研究对象是 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)，其为凝聚态物理中常见的钙钛矿结构磁性氧化物，被广泛应用于近些年热门的磁电耦合研究领域之中^[153-159]。随着 A 位掺杂 Sr 的固溶度不同，其可呈现出铁磁、反铁磁等一系列不同的磁性状态，而研究最多的化学式配比为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 或 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 。由于 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在费米面附近的自旋极化率很高^[160]，因而其常应用于自旋电子学器件中，例如自旋阀、自旋注入或者多铁隧道结等^[161]。掺杂+2 价的 Sr 元素之后，为保证电荷守恒，Mn 元素将呈现+3 价和+4 价两种价态，而进一步在 Mn-O-Mn 之间通过氧离子产生双交换作用，通过调整元素配比甚至可以表现出室温铁磁性，目前报道的居里温度最高可达 370K^[162, 163]。

因为 LSMO 的磁性与其化学键和电子密度密切相关，所以可以推测在薄膜的不同区域，其磁性状态会有所差异。如果能在纳米尺度对 LSMO 薄膜不同位置的磁性进行细致的表征，这一问题就将得到简明而直接的回答。不过常见的磁性分析手段如 SQUID, VSM 等都只能给出块体的磁学性质。虽然基于同步辐射的 XMCD 方法的表面灵敏度高达 5nm，但横向分辨率依旧处在亚微米量级。

然而幸运的是，近些年来发展的电子能量损失磁手性二向色性技术，亦即 EMCD 技术使得我们能够借助电子显微镜的高空间分辨率在纳米尺度上对材料磁性进行表征^[5]。不仅如此，EMCD 技术对物镜状态无特殊要求，能得到平行于电子束方向的磁信息，还能方便地与电镜中其他分析技术协同工作，因而具有良好的应用前景，也成为了我们测量 LSMO/STO 薄膜磁参数的首选方法。

在本章中，我们将首先详细说明 EMCD 技术的原理、发展和应用，然后介绍我们在透射电镜中利用 EMCD 技术测量 LSMO/STO 薄膜磁参数的结果。

4.2 EMCD技术的原理、发展与应用

本节介绍 EMCD 技术的理论基础和实际应用，以及近些年来研究者们对 EMCD 技术所作的一系列推广和发展。

4.2.1 EMCD理论基础

在传统的意义上来说，二向色性指的是吸收截面依赖于光子的偏振情况（如 XMCD）。例如在各向异性样品中，EELS/XANES 的交互作用截面取决于样品取向。它可以由如下事实理解：自由原子的能级是简并的，但在固体中会劈裂，从而不同的轨道对应不同的能级和不同的晶格取向。但此处讨论的磁二向色性并非源于样品晶体场的轴向分量，因而也与样品取向无关，而是来源于样品的磁性。

当使用 X 射线照射样品时，我们可以使用量子力学来计算左旋、右旋圆偏振光照射下电子的跃迁概率，进而得到相应 X 射线吸收谱的强度。计算结果表明，对于给定的不同初末态，尽管在两种偏振光作用下相应子跃迁的强度（即跃迁矩阵元）不同，然而各跃迁矩阵元之和，亦即跃迁的总强度相同。但是我们也知道，根据费米黄金定则，跃迁概率不仅取决于跃迁的强度，还与末态的态密度有关^[164]，所以左旋与右旋圆偏振 X 射线吸收谱 L₃ 和 L₂ 峰的强度差异主要源自磁性原子 3d 能带自旋向上与向下的空穴数目不同。

另一方面，因为吸收圆偏振光子会改变电子的轨道角动量但不改变自旋角动量，所以特定旋光性的光子在 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 两个子能级中所激发的电子自旋方向相反，这意味着如果它的吸收谱在 L₃ 峰处增强，那么在 L₂ 峰处就必定减弱。人们将这种吸收强度与试样磁性相关的效应称为磁二向色性。

精确的计算给出，在 XAS 中，原子对能量为 E 的光子的吸收截面为：

$$\sigma_{\text{abs}} = \sum_{i,f} 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \left| \langle i | \boldsymbol{\epsilon}_q \cdot \mathbf{R} e^{i\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{R}} | f \rangle \right|^2 \times \delta(E + E_i - E_f) \quad (4.1)$$

此处 i 和 f 分别代表系统的初态和末态，E_i 和 E_f 分别为初态和末态的能量， $\alpha = e^2 / (4\pi\epsilon_0\hbar c) = 1/137$ 为精细结构常数， $\boldsymbol{\epsilon}_q$ 为 X 射线入射方向的单位电场矢量。当 X 射线为左、右圆偏振光时，有

$$\boldsymbol{\epsilon}_{q=\pm 1} = \mu \frac{1}{\sqrt{2}} (\boldsymbol{e}_x \pm \boldsymbol{e}_y) \quad (4.2)$$

而当 X 射线为线偏振光时则有 $\boldsymbol{\epsilon}_{q=0} = \boldsymbol{e}_z$ 。这里的 q = ±1, 0 分别代表左旋、右旋圆偏振光和线偏振光。

引入偶极近似后，对 X 射线有

$$\sigma = \sum_{i,f} 4\pi^2 \hbar \alpha \omega |\langle i | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{R} | f \rangle|^2 \times \delta(E + E_i - E_f) \quad (4.3)$$

而在 EELS 实验中，对于非弹性散射的电子束，其二次微分散射截面如下式所示：

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q \partial E} = \left[\frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4} \right] \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,f} |\langle i | i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | f \rangle|^2 \times \delta(E + E_i - E_f) \quad (4.4)$$

式 (4.4) 的详细推导见附录 B。

对比式 (4.3) 和式 (4.4) 可以看到，它们在形式上非常相近，这暗示这两者之间也许存在某种相似性。事实上，对于线二色性，线偏振的光子等价于具有确定波矢转移的非弹性电子散射，它已经在 TEM 上得到了实现。但在电镜上产生圆偏振的电子束则很困难，因此需要想办法将电子微分散射截面中的 \mathbf{q} 变成一个旋转矢量。

2003 年，Hebert 和 Schattschneider 率先在国际上提出，可以通过测量衍射平面内非弹性散射信号的分布来研究元素的磁性，并将这种方法命名为 EMCD^[165]。他们认为，在特定的双束或者三束衍射几何下，将 EELS 谱仪的入口光阑分别置于衍射平面一组对应的正负位置处，此时由于原子磁矩的存在，这两个位置上相应的非弹性散射截面会有所区别，将两次采得的谱相减即可得到 EMCD 信号。三年之后，该想法终于被 Schattschneider 和 Rusz 等人证实，他们在 GaAs (001) 表面生长了 Fe 薄膜，并成功利用透射电镜结合 EELS 谱仪采得了合适的信号^[5]，如图 4.1 所示。

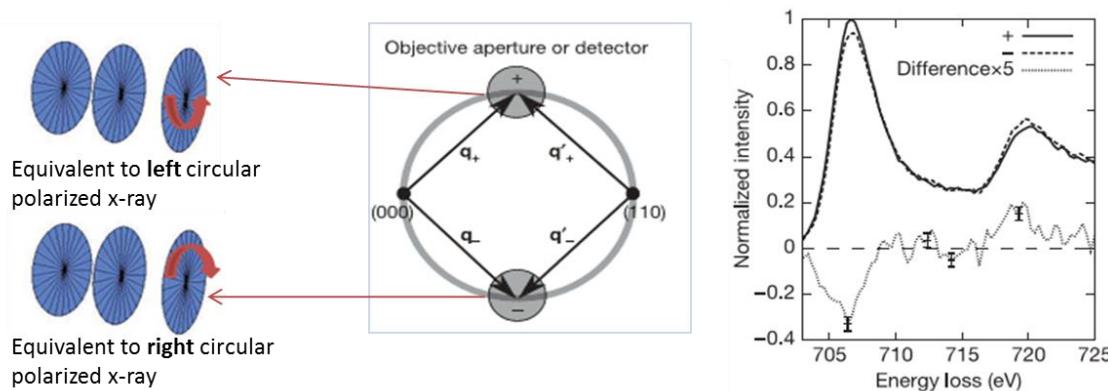


图 4.1 Fe 薄膜的 EMCD 采谱示意图及其信号^[5, 165]。

由于 XMCD 实验需要大型的同步光源方可开展，EMCD 技术在实验上获得成功后，立即以其高空间分辨率和对仪器要求相对较低的优势吸引了广

泛的注意，短短几年间即在磁性金属^[166, 167]、铁氧体^[168, 169]、哈斯勒合金^[170]等功能氧化物材料中得到了广泛使用，展现出了巨大的应用前景。

而为了从 EMCD 的实验结果中分析出材料的具体磁学信息，就需要建立一套有效的理论，在这些方面世界上不少研究组都做出了贡献，例如 Rusz 等建立起了计算 EMCD 信号面分布的理论框架^[171]，有效地指导了实验中最佳采谱位置的选择；Calmels 等推导出了适用于分析 3d 过渡金属 EMCD 信号的加和定则，使得人们可以直接从 EMCD 谱图中直接获得定量的磁参数信息^[172]；此后 Fu 等人则进一步给出了适用于分析 4f 稀土金属 EMCD 信号的加和定则^[173]。下面我们将对 EMCD 的理论框架作初步介绍。

因为电子束在晶体中以布洛赫波的形式存在，所以 EMCD 理论应当建立在动力学电子衍射理论之上，后者与 EMCD 理论相关的内容详见附录 C。在动力学衍射条件下，散射截面中存在入射束同衍射束的干涉项，其由混合动力学因子描述，它与非弹性散射电子密度矩阵的非对角元相关。此时散射截面的表达式可以展开为两个直接项与一个干涉项之和：

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q \partial E} &= \left[\frac{4\gamma^2}{a_0^2} \right] \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,f} \left[\frac{|\langle i | e^{iq \cdot R} | f \rangle|^2}{q^4} + \frac{|\langle i | e^{-q \cdot R} | f \rangle|^2}{q'^4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\langle i | e^{iq \cdot R} | f \rangle \langle f | e^{-q' \cdot R} | i \rangle}{q^2 q'^2} + \frac{\langle i | e^{-q' \cdot R} | f \rangle \langle f | e^{iq \cdot R} | i \rangle}{q^2 q'^2} \right] \delta(E_i - E_f + E) \quad (4.5) \\ &= \left[\frac{4\gamma^2}{a_0^2} \right] \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,f} \left[\frac{S(q, q, E)}{q^4} + \frac{S(q', q', E)}{q'^4} + 2 \operatorname{Im} \left(\frac{S(q, q', E)}{q^2 q'^2} \right) \right] \end{aligned}$$

其中

$$S(q, q', E) = \sum_{i,f} \langle i | e^{iq \cdot R} | f \rangle \langle f | e^{-iq' \cdot R} | i \rangle \delta(E_i - E_f + E) \quad (4.6)$$

即为上面提到的混合动力学因子。需要注意的是，该结果仅适用于单原子散射情形。而对于实验中观察的晶体材料，可以证明在衍射平面的一对正负位置处，相应的 EELS 二次微分散射截面由如下的式 (4.7) 给出，其详细证明参见附录 D。

$$\begin{aligned} \sigma_{\pm} &= \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q \partial E} \right)_{\pm} = \sum_u [\mu_+(E) + \mu_-(E) + \mu_0(E)] \times \frac{2}{3} \sum_q \sum_{q'} \frac{q_x q'_x + q_y q'_y + q_z q'_z}{q^2 q'^2} \operatorname{Re}(A_{q,q'}) \\ &\quad \pm \sum_u [\mu_+(E) - \mu_-(E)] \times \sum_q \sum_{q' \neq q} \frac{q_x q'_y - q_y q'_x}{q^2 q'^2} \operatorname{Im}(A_{q,q'}) \quad (4.7) \end{aligned}$$

这里的 $\mu_+(E)$ 、 $\mu_-(E)$ 、 $\mu_0(E)$ 可以视为样品晶体在左旋圆偏振、右旋圆偏振和平行于波矢方向偏振这样三种X射线的照射下，所得到的归一化的X射线吸收谱。

我们将式(4.7)中的两个大求和式 $\frac{2}{3}\sum_q\sum_{q'}\frac{q_xq'_x+q_yq'_y+q_zq'_z}{q^2q'^2}\text{Re}(A_{q,q'})$ 和

$\sum_q\sum_{q' \neq q}\frac{q_xq'_y-q_yq'_x}{q^2q'^2}\text{Im}(A_{q,q'})$ 称为动力学系数。前者与各向同性信号有关，通常用希腊字母 α 、 β 表示，后者与各向异性信号有关，通常用英文字母 a 、 b 表示。

对于单质晶体（如金属Fe、Co、Ni等），式(4.7)可以简单写为

$$\sigma_{\pm}=\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E}\right)_{\pm}=\alpha(\mu_++\mu_-+\mu_0)\pm a(\mu_+-\mu_-) \quad (4.8)$$

于是可以定义EMCD信号

$$EMCD=\sigma_+-\sigma_-=2a(\mu_+-\mu_-) \quad (4.9)$$

并进一步定义相对信号强度

$$I=\frac{\sigma_+-\sigma_-}{\sigma_++\sigma_-}=\frac{a(\mu_+-\mu_-)}{\alpha(\mu_++\mu_-+\mu_0)}=\frac{a}{\alpha}\frac{(\mu_+-\mu_-)}{(\mu_++\mu_-+\mu_0)}=\frac{a}{\alpha}I_{XMCD} \quad (4.10)$$

上式表明，相比于XMCD（可视为本征信号），EMCD的相对信号强度与之相差了一个系数 a/α ，这也就是文献中通常会提到的动力学系数 K 。通过计算求出这个系数的值后，即可根据实验谱得到本征谱，然后便可以通过下面的公式，即所谓的加和定则求出3d过渡金属的一系列磁信息^[8, 172]，包括磁性原子的轨道磁矩、自旋磁矩和轨道-自旋比：

$$\begin{cases} \frac{\int_{L_3}(\sigma_2-\sigma_1)dE-2\int_{L_2}(\sigma_2-\sigma_1)dE}{\int_{L_3+L_2}(\sigma_2+\sigma_1)dE}=\left(\frac{2}{3}\frac{\langle S_z \rangle}{N_h}+\frac{7}{3}\frac{\langle T_z \rangle}{N_h}\right)\approx\frac{2}{3}\frac{\langle S_z \rangle}{N_h} \\ \frac{\int_{L_3+L_2}(\sigma_2-\sigma_1)dE}{\int_{L_3+L_2}(\sigma_2+\sigma_1)dE}=\frac{1}{2}\frac{\langle L_z \rangle}{N_h} \\ \frac{\int_{L_3}(\sigma_2-\sigma_1)dE-2\int_{L_2}(\sigma_2-\sigma_1)dE}{\int_{L_3+L_2}(\sigma_2-\sigma_1)dE}=\frac{4\langle S_z \rangle+14\langle T_z \rangle}{3\langle L_z \rangle}\approx\frac{4\langle S_z \rangle}{3\langle L_z \rangle} \end{cases} \quad (4.11)$$

而对于稀土磁体来说，其磁性主要来自4f电子。在求得本征谱后，相应的加和定则由下式给出^[173]：

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2 \int_{M_5} (\sigma_2 - \sigma_1) dE - 3 \int_{M_4} (\sigma_2 - \sigma_1) dE}{\int_{M_5+M_4} (\sigma_2 + \sigma_1) dE} = \frac{4 \langle S_z \rangle}{3 N_h} + 4 \frac{\langle T_z \rangle}{N_h} \\ \frac{\int_{M_5+M_4} (\sigma_2 - \sigma_1) dE}{\int_{M_5+M_4} (\sigma_2 + \sigma_1) dE} = \frac{1}{3} \frac{\langle L_z \rangle}{N_h} \\ \frac{2 \int_{M_5} (\sigma_2 - \sigma_1) dE - 3 \int_{M_4} (\sigma_2 - \sigma_1) dE}{\int_{M_5+M_4} (\sigma_2 - \sigma_1) dE} = \frac{4 \langle S_z \rangle + 12 \langle T_z \rangle}{\langle L_z \rangle} \end{array} \right. \quad (4.12)$$

在式(4.11)和式(4.12)中， $\sigma_1 = (\partial^2 \sigma / \partial E \partial \Omega)_{\text{pos1}}$ 和 $\sigma_2 = (\partial^2 \sigma / \partial E \partial \Omega)_{\text{pos2}}$ 分别是正负位置处的二次微分散射截面^[172]； $\langle S_z \rangle$ 、 $\langle L_z \rangle$ 和 $\langle T_z \rangle$ 分别为自旋角动量算符、轨道角动量算符、磁偶极子磁矩算符对应的本征值， N_h 为d轨道或f轨道的空穴数。值得注意的是，由于稀土元素具有强烈的自旋-轨道耦合，式(4.12)中磁偶极子磁矩算符 $\langle T_z \rangle$ 不能忽略。

最后还需要指出的是，以上介绍的基于布洛赫波的理论分析体系只是当下人们对EMCD技术的一种主流理解，事实上也有一些研究者试图将EMCD技术建立在其它基本理论框架之上，并给出了一些可与实验数据互相印证的模拟结果^[174]。

4.2.2 EMCD方法的应用和发展

在EMCD理论框架不断完善的同时，人们也做了大量的EMCD实验工作。在2006年第一份实验工作发表后，研究者们很快提出了会聚束衍射^[175]、能量过滤像^[176]， q - E 图^[177]以及扫描透射电子显微术(STEM)^[169]等一系列信号采集模式，将EMCD技术的空间分辨率推进到了2 nm^[175]。更重要的是，研究人员成功实现了对同种元素不同自旋状态的测量，并打破了样品必须是单晶的限制，对EMCD技术的发展作出了重要贡献。

2013年，朱静研究组在EMCD技术的基础上，将电子衍射中已经发展成熟的原子局域通道增强微分析技术(ALCHEMI)与EMCD技术相结合，发展了占位分辨EMCD技术^[8]：通过调节入射条件和出射条件，选择性地加强反尖晶石结构NiFe₂O₄中四面体或者八面体占位的Fe原子(图4.2a, 4.2b)，

并结合详细的衍射动力学计算，最终解出了同种元素不同晶体学占位下的磁性信息（图 4.2c），完成了 XMCD 技术所无法完成的任务。简单地说，以镍铁氧体为例，Fe 元素的能量微分散射截面可以写为：

$$\sigma_{\pm} = \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q \partial E} \right)_{\pm} = \alpha(\mu_+ + \mu_- + \mu_0)_{oct,Fe} + \beta(\mu_+ + \mu_- + \mu_0)_{tet,Fe} \quad (4.13)$$

$$\pm a(\mu_+ - \mu_-)_{oct,Fe} \pm b(\mu_+ - \mu_-)_{tet,Fe}$$

相应地有

$$EMCD = \sigma_+ - \sigma_- = 2a(\mu_+ - \mu_-)_{oct,Fe} + 2b(\mu_+ - \mu_-)_{tet,Fe} \quad (4.14)$$

可定义相对信号强度

$$I = \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\sigma_+ + \sigma_-} = \frac{2a(\mu_+ - \mu_-)_{oct,Fe} + 2b(\mu_+ - \mu_-)_{tet,Fe}}{2\alpha(\mu_+ + \mu_- + \mu_0)_{oct,Fe} + 2\beta(\mu_+ + \mu_- + \mu_0)_{tet,Fe}} \quad (4.15)$$

$$\approx \frac{a-b}{\alpha+\beta} \frac{(\mu_+ - \mu_-)_{oct,Fe}}{(\mu_+ + \mu_- + \mu_0)_{oct,Fe}} = \frac{a-b}{\alpha+\beta} I_{XMCD}$$

它相对于单质 Fe 的式子只是改变了动力学系数。选择不同面通道加强条件，并计算出相应的动力学系数后，便可由实验数据解出不同占位铁原子对应的本征谱，进而求出其磁矩值等一系列磁性信息。可以说，占位分辨定量 EMCD 技术是对电子显微镜磁性表征手段的一个重要补充，它可以有效实现磁结构和磁参数的定量测量。

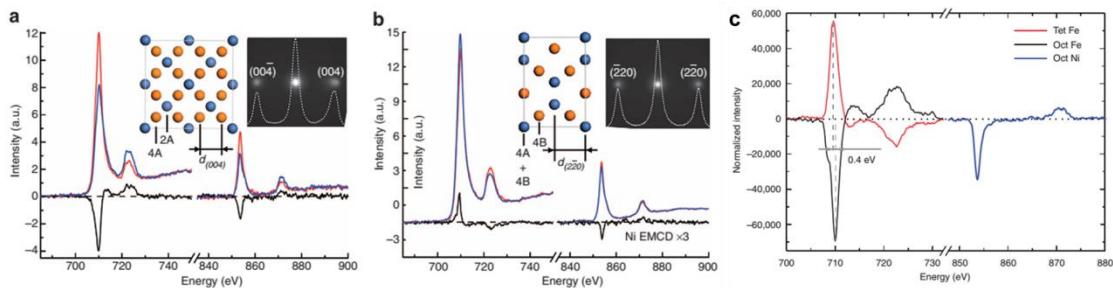


图 4.2 NiFe₂O₄ 体系的占位分辨 EMCD 采谱示意图^[8]。

2014 年，Muto 等^[178]在多晶 Fe 中，基于非磁性信号在随机取向采谱条件下相互抵消的思想，使用统计学手段打破了之前 EMCD 技术对单晶材料的严格限制，如图 4.3 所示。作者对于采集得到的 EMCD 信号进行了低通滤波（low-pass filter）处理，并通过改变滤波带宽的方法作外推，定量解出了 Fe 的轨道-自旋比，与此前报道的实验结果相一致。

对衍射动力学的充分考虑和研究使得 EMCD 技术发展成为了一门能够

对复杂磁结构实现精确定量测量的实验技术。在此基础上，研究者们的工作重点集中到了两大主题上来：拓宽 EMCD 方法的应用范围，和进一步提高 EMCD 方法的空间分辨率。

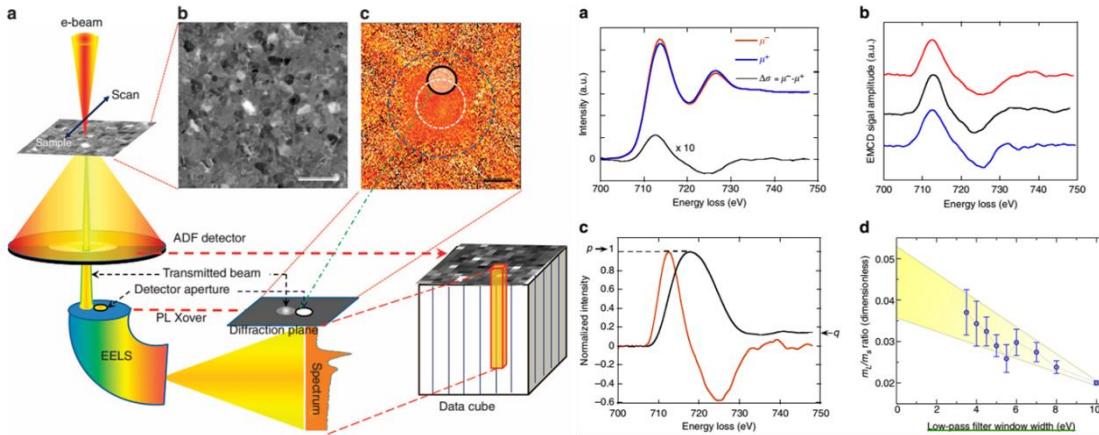


图 4.3 多晶 Fe 薄膜 EMCD 采谱示意图及其信号^[178]。

在增强 EMCD 普适性方面，研究者们分析了衍射几何不对称性对信号面分布的影响^[179]，打破了晶体学结构对占位分辨 EMCD 实验的限制^[180]，并成功实现了 YIG/Pt 界面附近晶格常数、元素价态、磁参数等多种参量的协同测量^[181]。此外，研究者们还打破了面通道条件的局限，以定量模拟计算为基础成功在轴通道条件下开展了 EMCD 实验^[182]；为了利用 EMCD 测量面内磁信号，Song 等人论证了在洛伦兹模式下，可通过特定的衍射几何设计来采集面内的 EMCD 信号，并在实验中成功测量了 Co 纳米片的面内磁参数^[183]；Lin 等人通过在非晶样品上覆盖一片薄单晶的方法，获得了具有相位差的透射束和衍射束，并在此基础上成功利用 EMCD 方法测得了非晶 FeO_x 材料的相关磁参数^[184]。

在提高 EMCD 空间分辨率方面，Rusz 提出了基于 STEM-EELS 模式的相移（phase-shift）EMCD 技术，它能实现原子层分辨，但信噪比较低^[185]；Zhong 等人创造性地将电子能量损失谱纵剖成像技术引入 EMCD 实验中，并利用色差校正电镜平台，在平行束入射条件下采集到了具有原子面分辨能力的 EMCD 信号^[186]。这些工作极大地推广了 EMCD 的应用范围，使其获得了越来越广泛的应用前景，更详细的介绍可参见最近发表的两篇综述^[187, 188]。

自然，EMCD 技术的发展目前还有一些待改善的问题，例如信噪比和磁参数测量精度还不够高，其定量计算受动力学系数影响严重等，这一系列复杂问题都是其在发展成为普适的纳米尺度磁性表征手段时所不可回避的问题，值得我们深入研究。

4.3 LSMO室温磁参数的EMCD测量

之前, EMCD 研究者们工作的重点都放在了 Fe、Co、Ni 这几种磁性元素上, 因为这些元素在其合金^[5, 166, 167, 172, 175-177, 189]或者化合物^[8, 168, 169, 179-181]中的磁矩较大, 而 Mn 元素的相关研究很少: 2008 年 Rubino 等人讨论了不同温度下 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中 Mn 元素的 EMCD 信号, 发现只有铁磁温度区间中 EMCD 的 L_3 边信号较强^[190]; 2010 年 Schattschneider 等人给出了哈斯勒合金 Co_2MnSi 中 Mn 元素和 Co 元素的 EMCD 信号^[191]; 2011 年 Ennen 等人研究了哈斯勒合金 Ni_2MnSn 中 Mn 元素与 Ni 元素的 EMCD 信号, 但这两者的信号均有较大的背景噪声^[170]; Fu 等人利用 EMCD 研究了六方 MnAs , 并利用加和定则求出其中 Mn 元素的轨道-自旋磁矩之比为 0.07 ± 0.05 ^[192]。这些工作成功地将 EMCD 的应用范围拓宽到了锰元素的化合物中, 但也存在着 EELS 谱图噪音很大, 多数只有 L_3 边信号较强, L_2 边的信号较弱甚至难以同背景噪声区分开来的问题。另外, 以上工作中均未给出 Mn 元素磁矩的定量结果。这主要有两方面的原因。

一方面, 我们在提取 EMCD 信号时, 需要先在能量损失边前扣除指数背底, 然后在边后对正负谱作归一化, 最后作差得到 EMCD 谱。通常情况下, Fe、Mn、O 的能量吸收边分别在 708eV、640eV 和 532eV 处, 且 O 的 EELS 信号在 K 边之后较宽的一段能量范围内均有分布。容易看出, Fe 的 $\text{L}_{2,3}$ 边离 O 的 K 边距离很大, 因此扣除背底时可供拟合的区间比较宽, 相应扣除背底的精度较高; 而 Mn 的 $\text{L}_{2,3}$ 边离 O 的 K 边距离小, 拟合背底所用的区间很窄, 这就使得扣除背底的精度下降。

另一方面, 室温下 LSMO 中 Mn 的磁信号很弱。此前研究者们已经系统分析了不同厚度 LSMO 薄膜的磁性与温度的关系, 文献数据显示, 随着薄膜厚度降低, 其磁性随之下降^[193, 194]。此外, 室温下锰元素磁矩也只有 0K 下磁矩值的 20%-40%^[193-199]。因此, Mn 元素的 EMCD 信号很容易淹没在 EELS 的噪音中。除此之外, 某些非磁性的原子或离子在晶体中电子结构发生改变时也可能被诱导出微弱的磁矩^[200]。如果能将 EMCD 方法的探测极限进一步推进, 使之能用于定量测量更弱的磁性信号, 则将进一步拓宽 EMCD 方法的适用范围。

首先, 我们对实验中所用的 LSMO/STO 薄膜体系作了详细的表征, 其 XRD 谱图和宏观磁滞回线如图 4.4 (a) 和图 4.4 (b) 所示。图 4.4 (a) 中, LSMO(002)衍射峰位于 STO(002)衍射峰的右侧约 1 度处, 两者峰形均较为明锐; 进一步分析可以求出 LSMO(001)面间距为 3.844 Å (块体值 3.87 Å),

说明 LSMO 薄膜中存在面内张应力。图 4.4 (b) 为 LSMO 薄膜的 M-H 曲线，其表现出了典型的铁磁性特征。图 4.4 (c) 为 LSMO/STO 外延薄膜体系的 TEM 高分辨图像及相应的衍射花样，可见 LSMO 薄膜在 STO 基体上外延良好，实验中采集 EMCD 信号的区域则在图中用黄色圆圈标出。

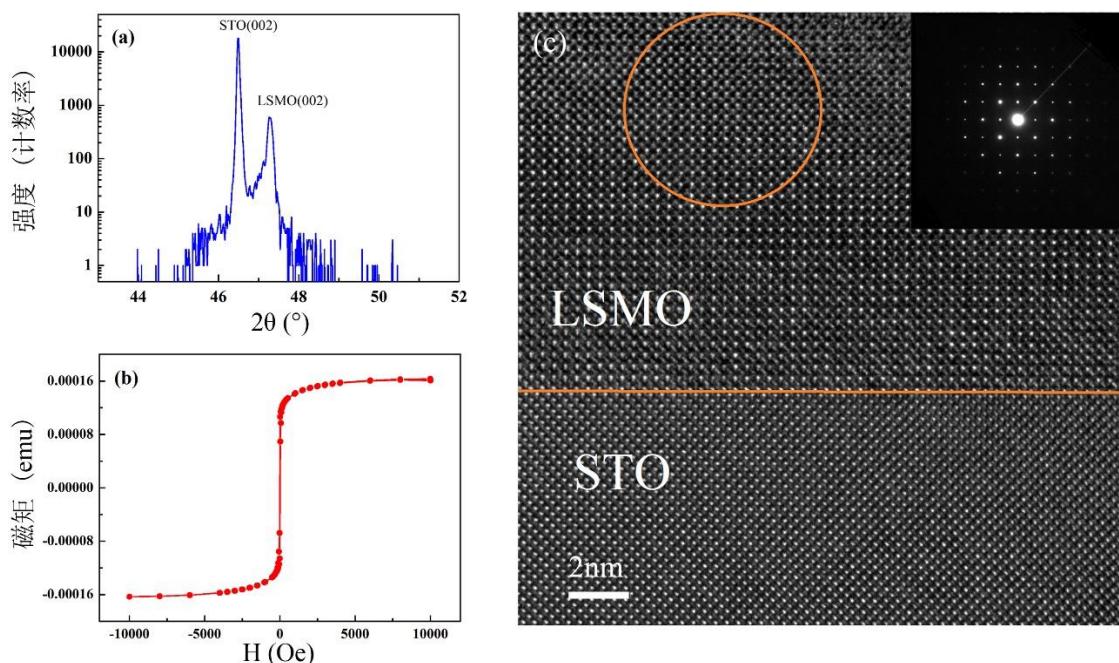


图 4.4 (a) LSMO/STO 薄膜的 XRD 结果，可见 LSMO(002)衍射峰与 STO(002)衍射峰两者的峰形均较为明锐，并可求出 LSMO(001)面间距为 3.844 \AA （块体值为 3.87 \AA ）；(b) LSMO 薄膜的 M-H 曲线；(c) LSMO/STO 外延薄膜体系的 TEM 高分辨图像及相应的衍射花样，黄色圆圈所示区域为实验中采集 EMCD 信号的区域。

由于 EMCD 信号的强度与衍射动力学效应有着紧密联系，所以选择合适的动力学衍射条件对获得高信噪比的定量结果十分重要。图 4.5 (a)、图 4.5 (c) 和图 4.5 (d) 分别给出了(200)双束、(200)三束和(220)双束三种条件下衍射动力学系数面分布的计算结果。可以看出，(200)双束条件下衍射动力学系数的最大值要大于(220)双束条件和(200)三束条件下的最大值，另外三束条件下衍射动力学系数最大值的位置离透射斑较远，在实验上存在困难。因此尽管在(200)双束条件下，衍射动力学系数在正负位置处的不对称性更高，我们仍然选择(200)双束条件作为实验条件。实验中入口光阑置于 EMCD 信号最强的位置，如图 4.5 (b) 所示。

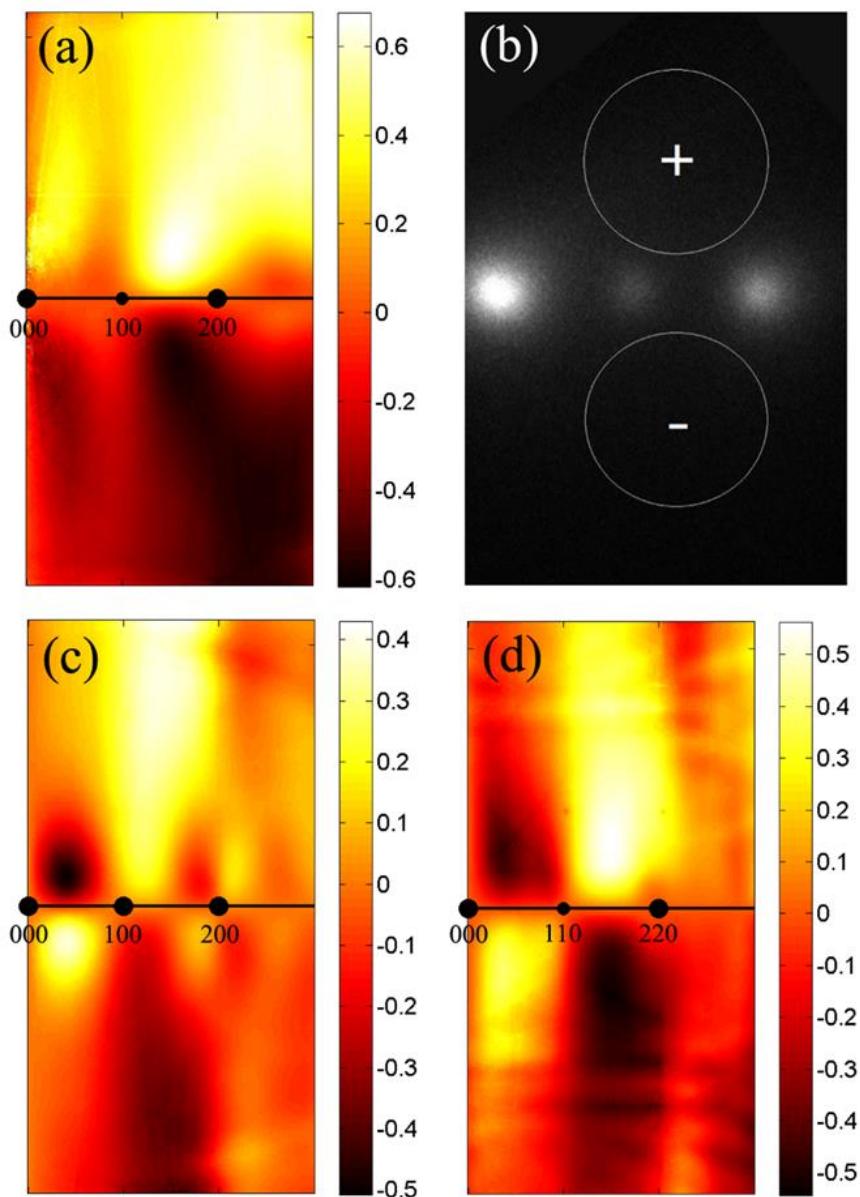


图 4.5 (a) (200)双束条件下的 EMCD 信号面分布; (b) 实验中 EELS 谱仪入口光阑位置的示意图。 (c) (200)三束条件下的 EMCD 信号面分布; (d) (220)双束条件下的 EMCD 信号面分布。

除了通过优化衍射动力学条件来提高信噪比之外，还需要优化 EELS 谱采集过程中的实验参数。实验谱图数据的信噪比正比于计数率的平方根，因此受到 CCD 计数范围的限制。在实验中我们使用连续曝光来进一步提高信噪比，每张实验谱均由连续曝光十次的结果叠加而成，每次曝光 2 秒，如此可得到更加平滑的谱图。而为了减小处理大量谱图数据时的人为误差，我们编写了 MATLAB 程序来对所有谱图作标准化处理，包括边前扣背底、解卷积、边后归一化、对齐能量峰位、扣除能量损失吸收边处的阶梯函数等。

实验中我们在 FEI Titan 80-300 电镜上采集了五组 EELS 数据，所用入射束的会聚角小于 0.5mrad，收集角约 3.4mrad，照射区域直径约 50nm。实验时先从[001]带轴出发，将样品倾转约 9.5 度达到三束条件，然后借助菊池线进一步倾转样品约 5mrad，即 0.3 度以实现双束条件。经数据处理后，最终所得的 EMCD 结果如图 4.6 所示。可以看出 EMCD 信号在 L₂ 边与 L₃ 边的符号相反。相比于之前报道的 Mn 元素的 EMCD 信号，该结果中 EMCD 信号强度明显高于背景噪音，因而提高了最终定量计算的可信度。由于我们在模拟计算中已经考虑了衍射动力学效应，因此所得的 EMCD 信号为本征信号。在此基础上，利用公式（4.11）所描述的加和定则，即可定量求出 Mn 元素的相关磁参数，如表 4.1 所示。计算时 d 轨道空穴数按照平均价态近似取为 6.3^[201, 202]。

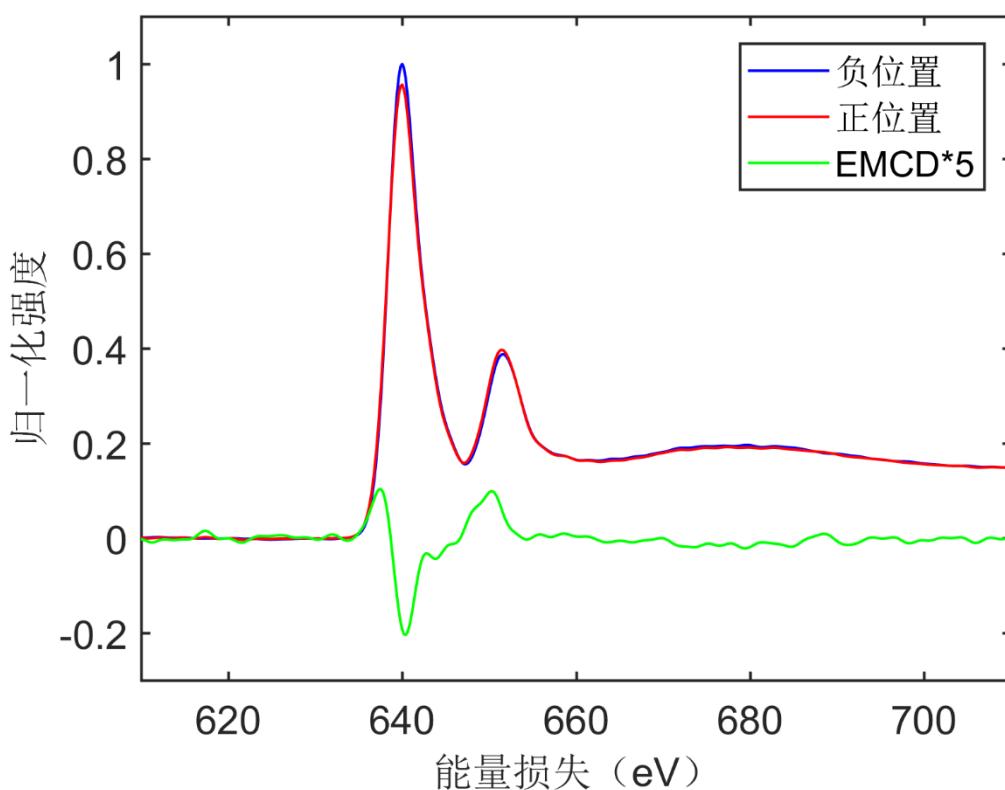


图 4.6 归一化后的正负位置 EELS 谱以及作差后的 EMCD 信号。

表 4.1 室温下 LSMO/STO 薄膜中锰离子的磁参数^①

磁参数	轨道-自旋比	轨道磁矩 (μ_B)	自旋磁矩 (μ_B)
测量值	(-0.04, 0)	(-0.03, 0)	0.67±0.24

^① 此处给出的结果与我们之前在 Applied Physics Letters, 2016, 108(24): 242414 上所报道的结果略有不同，其原因是此前处理 EELS 谱图时所编写的 MATLAB 解卷积函数所用参数不当，在本论文中已更正。

定量计算时，我们考虑的误差项包括各单次测量的标准差，衍射动力学系数的不确定度，谱图噪音以及最后数值积分时的一些误差。通过计算可以发现，轨道-自旋比的不确定度主要来自谱图噪音和数值计算的误差，这里误差限大于比值本身的原因是此时的轨道磁矩由于轨道角动量淬灭而非常接近于零，难以精确探测。在这种情况下，给出轨道-自旋比的上下界（-0.04, 0）是更加合理的做法，同理可以给出此时轨道磁矩的值落在（-0.03, 0） μ_B 这一区间之中。另一方面，自旋磁矩的不确定度主要来自衍射动力学系数的不确定度。

为证明我们在实验中测得的自旋磁矩的精确性，可将其与宏观磁性测量结果作对比。将图 4.1 (b) 中所示的饱和磁化强度对薄膜体积作归一化后，可求出 LSMO 单胞中平均每一单胞的磁矩约为 $0.45\mu_B$ ，它仅仅略高于 EMCD 测定的自旋磁矩 $0.67\pm0.24\mu_B$ 的下界，这可以由界面附近磁矩减小，亦即存在所谓的磁性死层得到解释。因为 LSMO 薄膜单胞平均磁矩随厚度降低而减小^[193, 194]，所以界面附近 LSMO 单胞的磁矩比远离界面处要小，进而拉低了宏观测量所得的薄膜磁矩的平均值。在我们的实验中电子束探测的区域并非在界面附近，所以 EMCD 技术给出的自旋磁矩 $0.67\pm0.24\mu_B$ 是合理的结果。

4.4 本章小结

在本章中，基于本课题组此前发展的动力学衍射增强 EMCD 技术，我们选择了磁性较弱的 LSMO/STO 薄膜体系作为研究对象。在借助计算模拟选择了合适动力学衍射条件，并优化数据处理方法之后，成功对 LSMO 薄膜中锰元素采集了具有纳米尺度空间分辨率的 EMCD 信号，并求出了其相应的磁参数：室温下 LSMO 薄膜中锰元素的自旋磁矩为 $0.67\pm0.24\mu_B$ ，而轨道磁矩与自旋磁矩的比值则落在区间（-0.04, 0）内。在前人一系列研究结果的基础上，我们的工作进一步推进了 EMCD 技术的磁矩测量灵敏度，其有望在对较弱磁性体系的分析中得到更广泛的应用。

第5章 反铁电相铌酸银的原子尺度结构

5.1 本章引论

迄今为止，研究者们已经在介观尺度对铌酸银等反铁电材料作了大量研究。不过相比于铁电材料微结构分析的日益成熟，研究者们在微观层面上对反铁电材料的分析仍为数甚少。

以铌酸银为例，Levin 等人曾经在系统分析了 AgNbO_3 体系的电子衍射花样中的漫散射线之后，推测其结构在微观层面上应当存在 $\pm[001]_c$ 方向的位移有序，并认为此时铌酸银晶格由两种链状结构无规混合得到，而每种结构均由若干赝立方单胞在 $[001]_c$ 方向连接而成^[68,69]，如下图 5.1 所示。这里蓝色三角双锥代表 NbO_6 八面体，红色箭头代表铌离子的位移方向。

在第一种结构中，B 位原子位移方向为 $[\pm 1 \mp 1m]_c$ ($m \leq 1$)，而第二种结构中 B 位原子的位移方向则为 $[\pm 1 \mp 1-m]_c$ ($m \leq 1$)。由于铌酸银的宏观结构是这两种链状结构的随机组合，故 B 位铌离子在宏观测量中不表现出沿 $[001]_c$ 方向的位移^[68]。但受限于当时的电镜水平，Levin 等人并未能给出这种分布的直接证据。

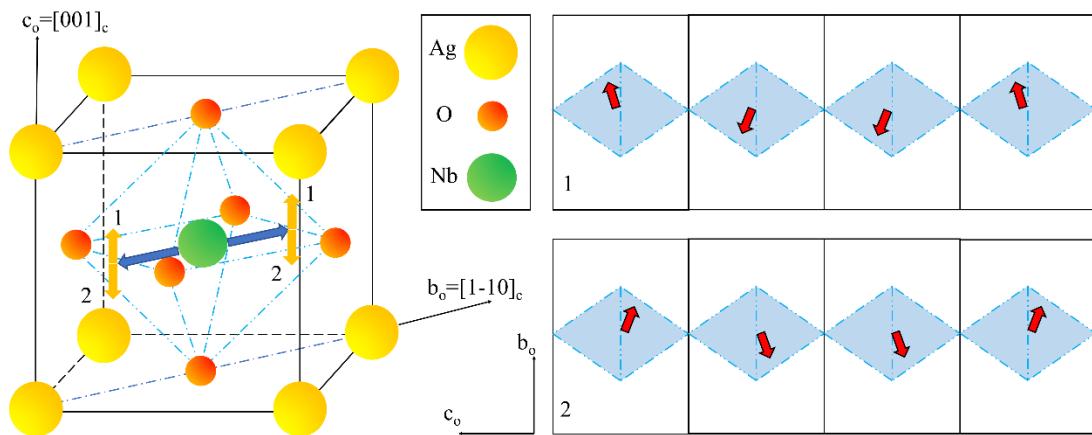


图 5.1 室温下铌酸银中 B 位铌离子两种位移模式的示意图。

随着近些年像差校正电镜的大规模应用，人们可以直观地在实空间中观察物质的微观原子结构。而作为无铅反铁电储能材料典型代表的铌酸银，便是一个极其合适的研究对象。在本章中，我们将利用现代电子显微学技术直接观察铌酸银的原子尺度结构，并以其作为代表来揭示反铁电材料中若干具有普遍性的结构特点。

5.2 铌酸银中的反铁电位移与两类主要缺陷

5.2.1 反铁电位移

此前人们通过大量的研究已经确认，铌酸银只有两种可能的室温相：反铁电态 $Pbcm$ 相和亚铁电态 $Pmc2_1$ 相^[61, 62]。目前的研究结果倾向于认为室温下这两相共存，但 $Pmc2_1$ 相占百分比较小^[66, 75]。这两相的原子结构极为相似，唯一的区别是 $Pbcm$ 相中 Nb、Ag 两种原子均存在两个方向上的位移，且大小相等、方向相反；而 $Pmc2_1$ 相中 Nb、Ag 两种原子各自在两个方向上位移的大小不相等，因而出现了非常小的净极化强度^[58]。

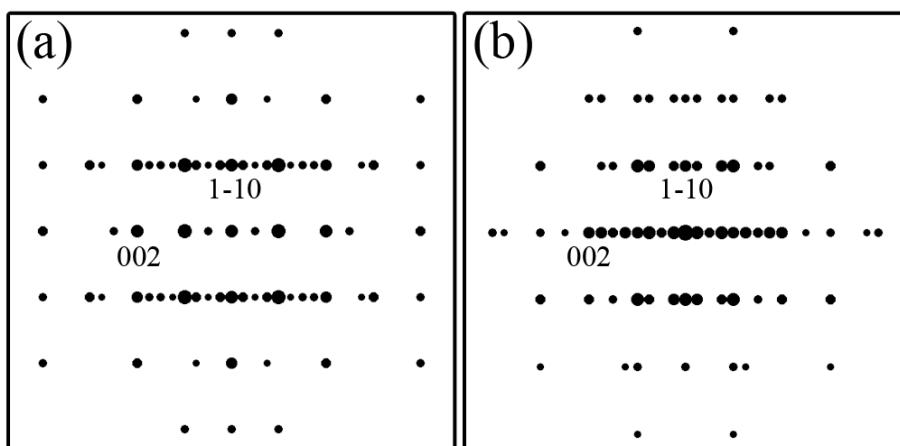


图 5.2 (a) $Pbcm$ 相与 (b) $Pmc2_1$ 相铌酸银在 $[110]_c$ 带轴下衍射花样模拟图。

在实验中，唯一能区分开这两相的方法是在某个特定 $[110]_c$ 带轴下作选区电子衍射或者对相应带轴下的高分辨图像作傅里叶变换。我们利用多片层法分别模拟了厚度为 30nm 的 $Pbcm$ 相与 $Pmc2_1$ 相铌酸银在 $[110]_c$ 带轴下的衍射花样，如图 5.2 所示。可以看出，相比于图 5.2 (a) 所示的 $Pbcm$ 相，图 5.2 (b) 所示的 $Pmc2_1$ 相在倒空间过原点的 $[001]_c$ 方向会多出一些暗弱的衍射点。

在此基础上，我们借助球差校正电镜技术获得了纯 $Pbcm$ 相铌酸银样品在赝立方 $[110]_c$ 带轴下的高分辨 HAADF 图像，如下图 5.3 所示。实验中我们将 STEM 扫描的快速扫描方向（即图片的横向）设置为与原子位移方向垂直，因此对同一行原子来说所用的扫描时间很短，样品漂移带来的影响很小^[203]。

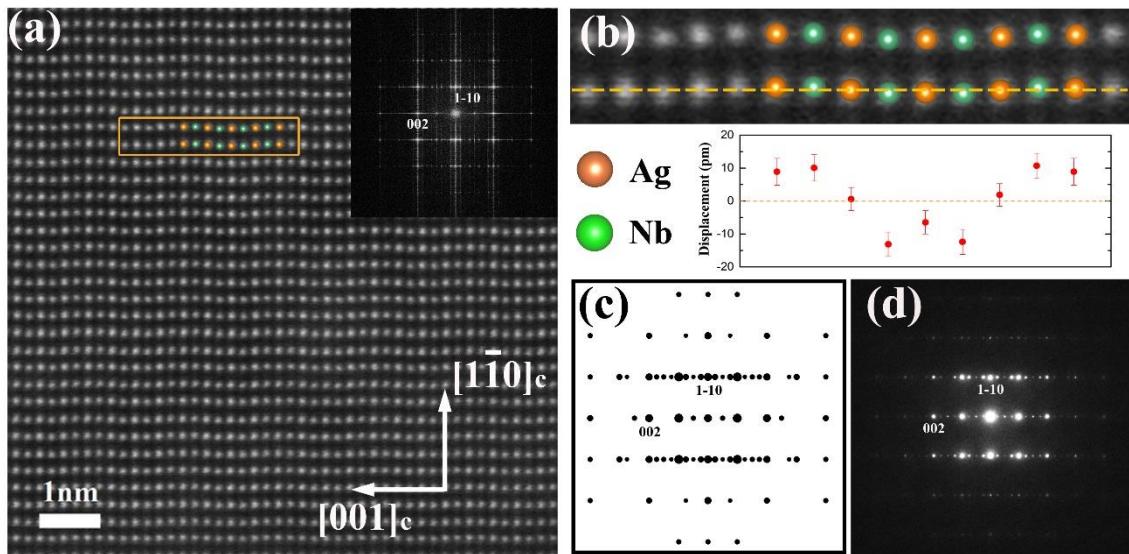


图 5.3 纯铌酸银的衍射模拟与 HAADF 图像分析。(a) 纯铌酸银中 Pbcm 结构铌酸银 $[1\bar{1}0]_c$ 带轴下的 HAADF 图像, 插图为图像的快速傅里叶变换; (b) 为 (a) 中橙色矩形区域的放大图, 并给出了阳离子位移的测量值; (c) Pbcm 结构铌酸银的衍射花样模拟图; (d) 实验中 Pbcm 结构铌酸银的衍射花样。

图 5.3 是纯 Pbcm 相铌酸银的衍射模拟与图像分析。图 5.3 (c) 与 5.3 (d) 分别是 Pbcm 结构铌酸银的衍射花样模拟图, 以及实验中得到的衍射花样; 图 5.3(a) 是纯铌酸银的 HAADF 图像, 其右上角为其快速傅里叶变换, 它和图 5.3 (c)、图 5.3 (d) 均符合良好, 说明图 5.3 (a) 所在区域的铌酸银晶格为反铁电 Pbcm 结构。图 5.3 (a) 中用彩图示意了一个单胞, 其中橙色为银原子, 绿色为铌原子, 该单胞及其周围的区域放大后如图 5.3 (b) 所示。图 5.3 (a) 体现了反铁电材料原子排列的典型特征: 材料中同种阳离子存在方向相反的位移, 而这样的排列最终会形成波浪状的 $(1\bar{1}0)_c$ 原子面。在图 5.3 (a) 中, 银和铌原子在 $[1\bar{1}0]_c$ 方向分别存在位移, 相应的在 $[001]_c$ 方向产生波动, 其中每八个原子, 四个相邻的银原子和铌原子对组成为一个重复单元, 即波动周期是八个原子点, 相当于 15.6 埃, 于是形成了一个 $4a_c \times \sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c$ 的超单胞。

5.2.2 反铁电畴界

此前我们已经在绪论中提到, 反铁电材料中也存在和铁电畴类似的反铁电畴结构, 而且研究者们已经利用偏光显微镜^[29, 30]、透射电子显微镜^[31-35]、激光共聚焦扫描显微镜^[36-38]和压电力显微镜^[39]等仪器, 在锆酸铅 (PZO)^[29, 34]、铌酸钠 (NNO)^[35-38]等材料中观察到了反铁电畴的存在。然而需要指出的是, 这些方法均只能在介观尺度上分析反铁电畴, 若想给出反铁电材料结构的微观图像, 则需要使用现代的电子显微学技术。

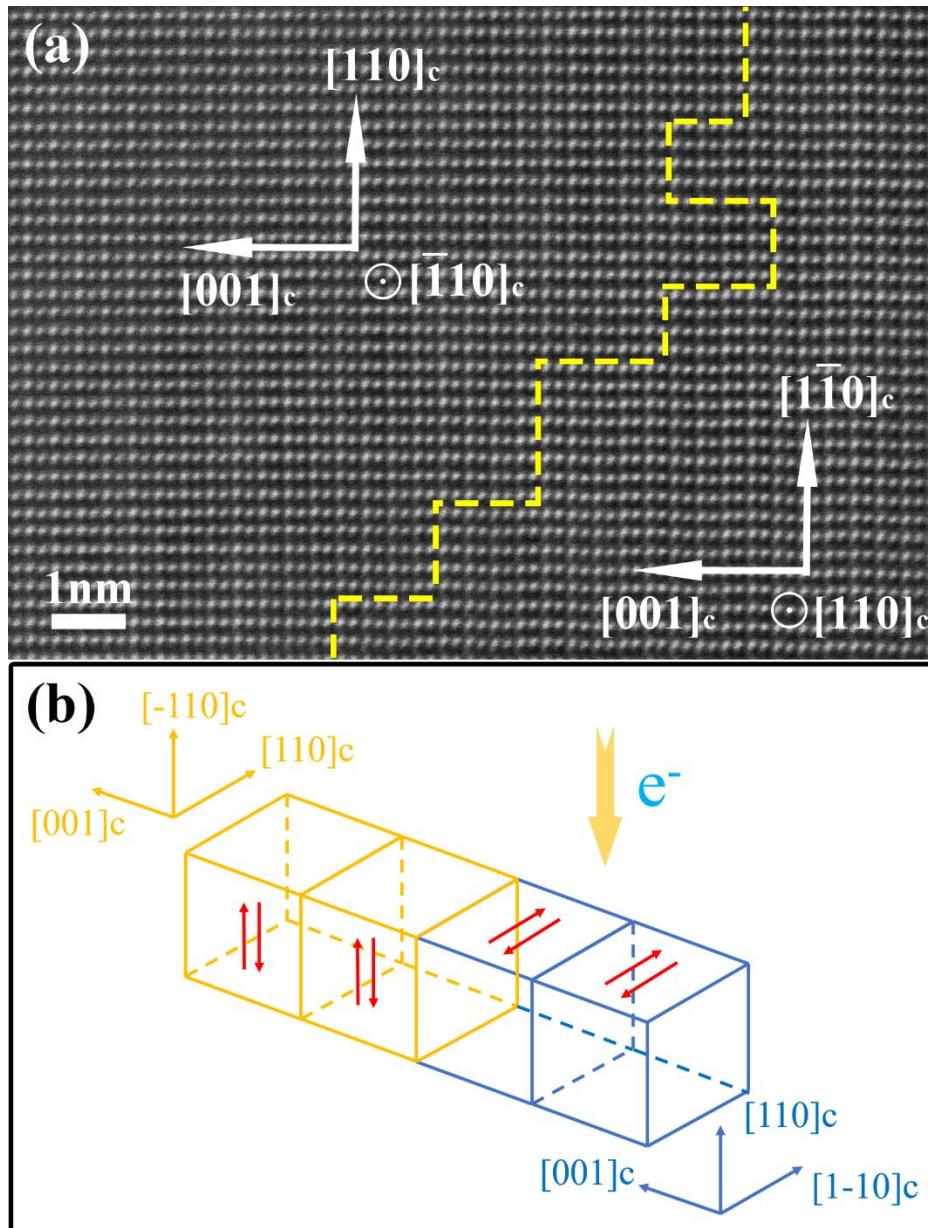


图 5.4 铌酸银中的 90° 反铁电畴界。(a) 畴界附近的高分辨 HAADF 图像; (b) 畴界附近区域的三维结构示意图。

图 5.4 (a) 为铌酸银中一处典型的 90° 反铁电畴界, 其中畴界位置用黄色虚线示出, 可见虚线左右两侧区域的微结构明显不同, 同时畴界并非一条直线, 而是具有很多转折。虚线左侧区域 $[001]_c$ 方向的原子排列平直, 而右侧区域的 $[001]_c$ 方向的原子则具有图 5.3 (a) 中的波浪状排列, 这可由 90° 反铁电畴来解释。

在铌酸银晶体中, 原子的反铁电位移仅出现在 $[1\bar{1}0]_c$ 方向, 而在其它方向如 $[110]_c$ 则正常排列。图 5.4 (a) 右侧区域中, 电子束沿 $[110]_c$ 带轴入射, 因此能观察到明显的反铁电位移; 而左侧区域的晶格相对于右侧区域绕 $[001]_c$ 轴旋转了 90°,

这使得电子束照射在左侧区域时，实际入射带轴为 $\bar{[110]}_c$ ，此时晶格中的反铁电位移方向与电子束入射方向平行（反平行），因此在左侧无法观察到反铁电位移特征。

以上解释可以在图5.4(b)中得以更直观地体现，它是图5.4(a)所示区域的三维结构示意图。在图5.4(b)中，橙色长方体代表图5.4(a)左侧的晶格，蓝色长方体代表右侧晶格，成对的红色箭头则代表反铁电位移的方向。很明显，蓝色长方体中的反铁电位移方向和电子束方向垂直，而橙色晶格相对于蓝色晶格绕 $[001]_c$ 带轴扭转90°后，其中的反铁电位移方向和电子束方向平行（反平行），因此在投影平面上看不到晶格中原子的反铁电位移。

5.2.3 反相畴壁

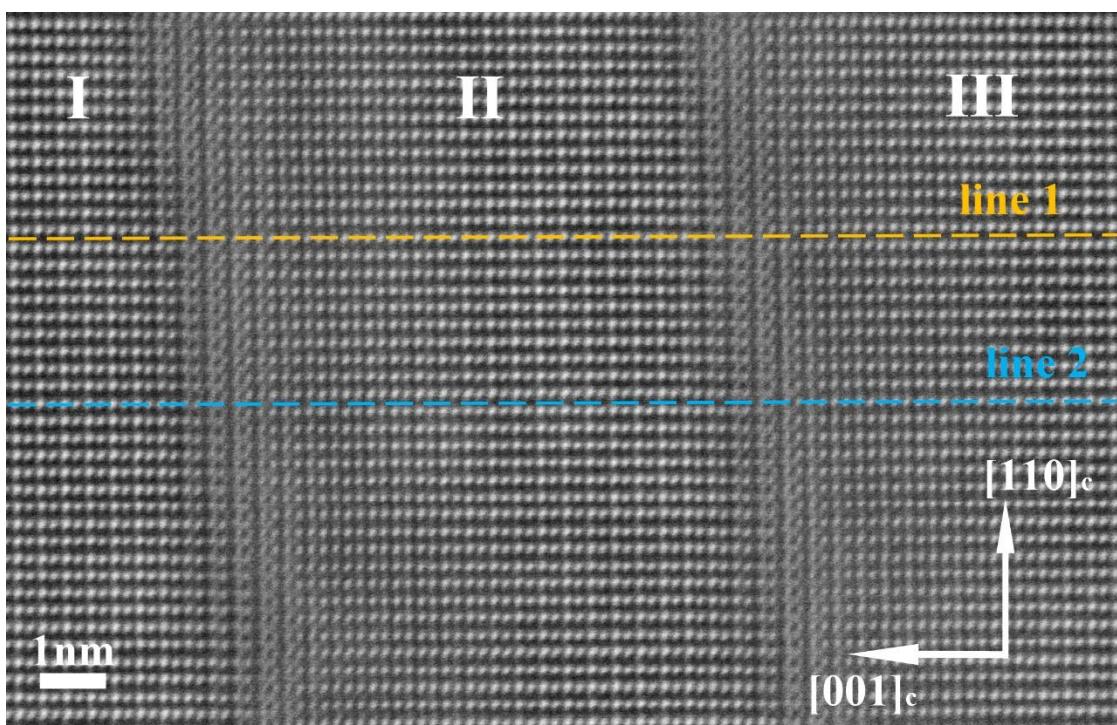


图5.5 铌酸银中的反相畴壁。

除了上面提到的反铁电畴界之外，铌酸银中还存在着其他类型的缺陷，例如图5.5所示即为铌酸银中的一种典型缺陷结构。容易发现，图5.5的区域I与II之间，区域II与III之间均存在过渡区域，其中晶格结构十分模糊。图中相邻区域的晶格之间存在 $[110]_c/4$ 的错位：图中橙色虚线代表的line1处于区域I和III的原子行之间，同时正好落在区域II的原子行上；而蓝色虚线代表的line2则与之完全相反，它落在区域I和III的原子行上，但处于区域II的原子行之间。可以推测，此类缺陷为材料中的反相畴壁。

5.3 铌原子的 $\pm[001]$ 位移微区

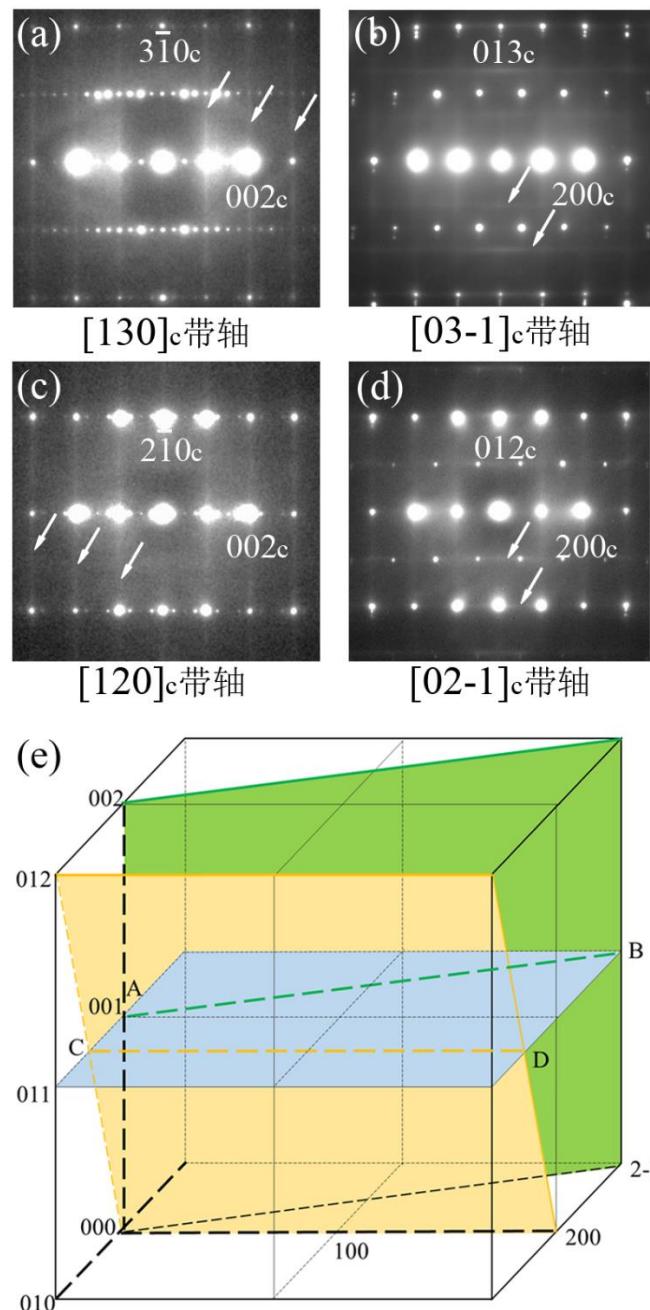


图 5.6 (a) – (d) 分别为铌酸银在 $[130]_c$ 、 $[03\bar{1}]_c$ 、 $[120]_c$ 和 $[02\bar{1}]_c$ 带轴下的衍射花样，箭头所指处为漫散射线；(e) 漫散射线在倒易空间中分布的示意图。

我们在实验中分别采集了铌酸银在 $[130]_c$ 、 $[03\bar{1}]_c$ 、 $[120]_c$ 和 $[02\bar{1}]_c$ 四个带轴下的衍射花样，如图 5.6 (a) – (d) 所示。因为漫散射强度很弱，实验时我们在每个带轴下均连续采集了 16 张衍射图，每次曝光 0.5 秒，然后用 Digital Micrograph 软件将这些衍射图像叠加起来以提高信噪比。图 5.6 的各子图中均用白色小箭头标出了

漫散射线的位置，其与 Levin 等人此前报道的结果相符^[68]。不难看出，图 5.6 (a) 和图 5.6 (c) 中的一系列漫散射线均垂直于衍射空间中的 $[00p]_c$ ($p \in \mathbb{Z}$ 且 $p \neq 0$) 矢量，而图 5.6 (b) 和图 5.6 (d) 中的漫散射线则分别垂直于衍射空间中的 $q[013]_c/3$ ($q \in \mathbb{Z}$ 且 $q \neq 0$) 和 $r[012]_c/2$ ($r \in \mathbb{Z}$ 且 $r \neq 0$) 矢量。

由于衍射谱只是试样倒易空间的某一个截面，因此将各衍射平面嵌入三维倒易空间能够更好地分析试样的结构特征。图 5.6 (e) 为试样衍射空间的示意图，其中黑色粗虚线代表倒易空间的三个主轴方向，绿色平面为图 5.6 (c) 中的衍射平面，而黄色平面为图 5.6 (d) 中的衍射平面。图 5.6 (c) 中垂直于 $[001]_c$ 的漫散射线在图 5.6 (e) 中用绿色粗虚线 AB 表示，而图 5.6 (d) 中垂直于 $[012]_c/2$ 的漫散射线在图 5.6 (e) 中则为黄色粗虚线 CD，它们均落在倒易空间 $(001)_c$ 面上。同理我们可以证明，图 5.6 (a) – (d) 中所有的漫散射线均落在倒易空间的一系列 $(00t)_c$ ($t \in \mathbb{Z}$ 且 $t \neq 0$) 面上。

从倒易关系出发不难想到，此时实空间中的原子排布在 $[001]_c$ 晶向上应该发生了变化。而为了更深入地讨论这种漫散射与试样微结构的关系，下面我们将首先从衍射的基本物理理论出发作一些分析，然后利用现代的电子显微技术对试样微结构作直接观察。

我们首先来建立一个坐标系，使得其三个坐标轴 x, y, z 分别沿赝立方的 $[110]_c, [\bar{1}\bar{1}0]_c$ 和 $[001]_c$ 晶向。按照 Levin 等人的观点，铌酸银的微结构可视为两种链状结构的随机混合，每种链状结构中的各铌原子均具有沿 z 或者 $-z$ 方向的位移分量，因此可以将这些链状结构视为一个个位移微区。为简单起见，假定晶体 $I(\mathbf{r})$ 中每一个铌原子的散射因子服从高斯分布 $g(\mathbf{r}) = \exp(-ar^2)$ ，则其相应的傅里叶变换为 $G(\mathbf{k}) = \exp(-k^2/4a)$ 。然后我们可将完美反铁电铌酸银晶体的散射因子记为 $I(\mathbf{r})$ ，并将其傅里叶变换记为 $F(\mathbf{k})$ 。

不失一般性，我们先来考虑某一个中心位于坐标系原点的位移微区，并假定微区内各铌原子具有相同的位移 $\mathbf{d} = d\mathbf{e}_z$ 。这些铌原子的位置可记为 \mathbf{R}_i ($i = 1, 2, \dots$)，并用 $t(\mathbf{r})$ 表示这一系列位置所组成的子晶格，于是可将铌酸银的晶格写为

$$\begin{aligned} I'(\mathbf{r}) &= I(\mathbf{r}) - g(\mathbf{r}) * \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + g(\mathbf{r}) * \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}) \\ &= I(\mathbf{r}) - \sum_i g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \sum_i g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}) \end{aligned} \quad (5.1)$$

其相应的傅里叶变换为

$$\begin{aligned}
 F'(\mathbf{k}) &= F(\mathbf{k}) - \sum_i G(\mathbf{k}) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{k}) + \sum_i G(\mathbf{k}) \cdot \exp[2\pi i (\mathbf{R}_i + \mathbf{d}) \cdot \mathbf{k}] \\
 &= F(\mathbf{k}) + G(\mathbf{k}) \sum_i \exp(2\pi i \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{k}) [\exp(2\pi i d k_z) - 1] \\
 &= F(\mathbf{k}) + G(\mathbf{k}) T(\mathbf{k}) [\exp(2\pi i d k_z) - 1]
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

这里 $G(\mathbf{k})T(\mathbf{k})[\exp(2\pi i d k_z) - 1]$ 代表漫散射的贡献，其中 $T(\mathbf{k}) = \sum_i \exp(2\pi i \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{k})$ 是 $t(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换，它的值在倒易格点 \mathbf{k}_i 附近显著增大。当 $k_z = 0$ 时，式 (5.2) 的最后一项 $[\exp(2\pi i d k_z) - 1]$ 为零，因此在过倒易原点且与倒易矢 $[001]_c$ 垂直的平面上，漫散射强度为零。

当试样中存在一系列位移微区时，我们可将它们中心所在的位置记为 \mathbf{R}_j ($j = 1, 2, \dots$)，并记这一系列位置 \mathbf{R}_j 组成的子晶格为 $p(\mathbf{r})$ 。若进一步假设各微区的形状和内部原子的位移分布相同，那么使用和上面类似的方法，即可得到此时倒易空间的强度分布如下：

$$\begin{aligned}
 F'(\mathbf{k}) &= F(\mathbf{k}) + G(\mathbf{k}) \sum_{i,j} \exp[2\pi i (\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j) \cdot \mathbf{k}] [\exp(2\pi i d k_z) - 1] \\
 &= F(\mathbf{k}) + G(\mathbf{k}) \sum_j \exp(2\pi i \mathbf{R}_j \cdot \mathbf{k}) T(\mathbf{k}) [\exp(2\pi i d k_z) - 1] \\
 &= F(\mathbf{k}) + G(\mathbf{k}) P(\mathbf{k}) T(\mathbf{k}) [\exp(2\pi i d k_z) - 1]
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

此处 $P(\mathbf{k})$ 是 $p(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换。考虑到傅氏变换的性质我们不难发现，若 $t(\mathbf{r})$ 的尺度在 x 和 y 方向减小，则在倒易平面 $(00k)_c$ ($k \in \mathbb{Z}$ 且 $k \neq 0$) 内，漫散射分布区域将展宽；而当 $t(\mathbf{r})$ 的尺度在 z 方向增大时，漫散射将会进一步局域在 $(00k)_c$ 倒易平面附近。

在图 5.6 的各子图中，漫散射线都延展得很长，这意味着在倒易平面 $(00k)_c$ ($k \in \mathbb{Z}$ 且 $k \neq 0$) 中心附近的很大一部分区域内都有较强的漫散射分布，因此从理论上来说，此时样品内应具有一系列细长棒状的位移微区，且微区的长轴应沿着实空间的 $[001]_c$ 方向。而为了验证这一假设，最直接的方法就是在原子分辨 STEM 的基础上，测量图像中各铌原子沿 $\pm [001]_c$ 方向的位移。

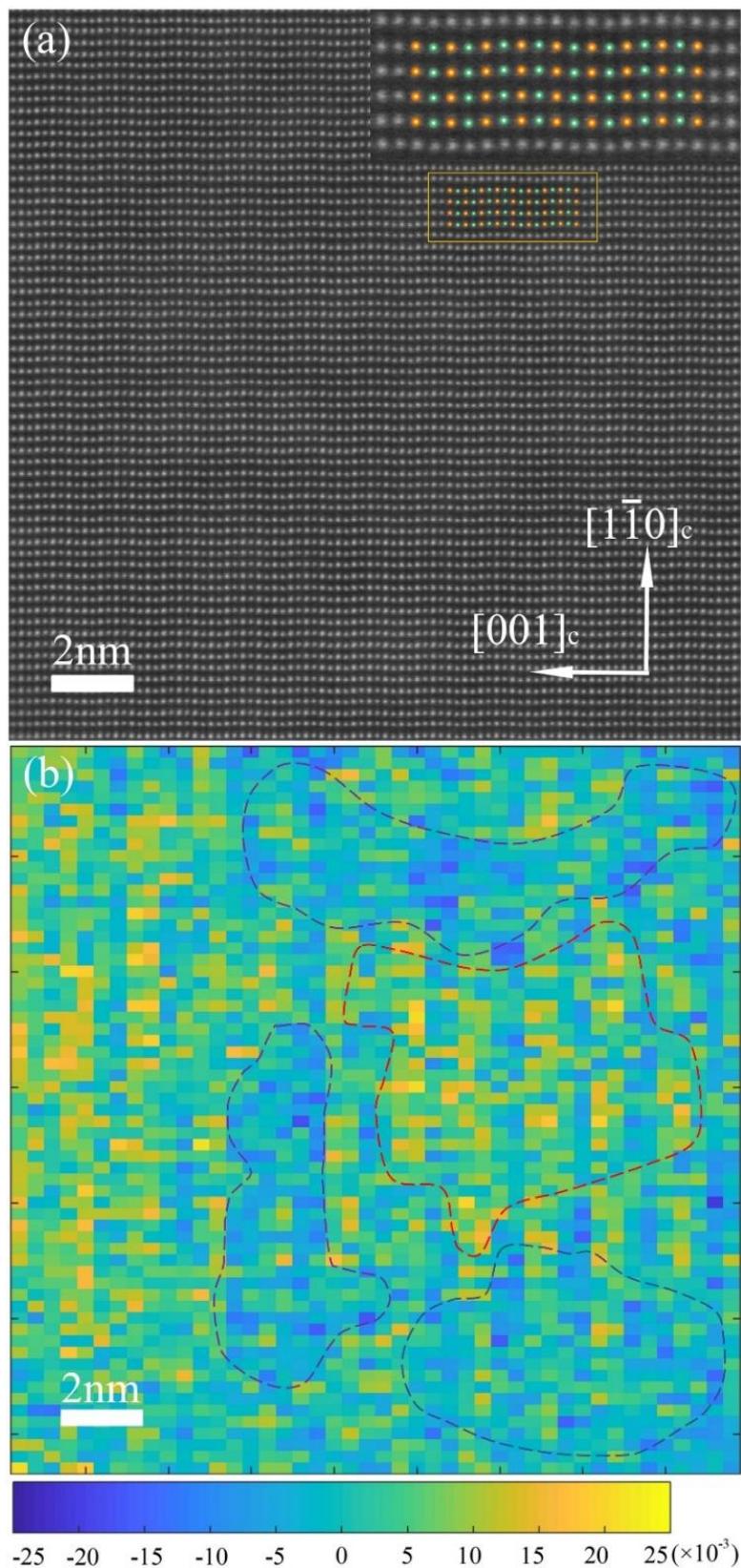


图 5.7 (a) 铌酸银的 HAADF 图像, 其中右上角为橙色矩形区域的放大图, 橙色和绿色圆点分别代表银原子和铌原子; (b) B 位铌原子 $\pm[001]_c$ 位移的面分布图。

图 5.7 (a) 所示为铌酸银的 STEM-HAADF 图像, 对其寻峰并作高斯拟合后, 可定量得到各原子的坐标位置, 进而计算原子在 $\pm[001]_c$ 方向上的位移。实验中 STEM 的快速扫描方向与 $[001]_c$ 方向平行, 亦即与晶格中原子排列 A-B-A 方向平行, 这可在测定 B 位原子相对于邻近两个 A 位原子的位移时尽可能减小试样漂移造成的影响^[203], 进而提高分析精度。而为了更直观地显示图像中各处铌原子 $\pm[001]_c$ 位移的大小和方向, 我们定义了一个辅助参量 ζ :

首先, 我们将图像中每连续三个沿 $[001]_c$ 方向排列的 Ag-Nb-Ag 原子视为一个分析单元, 因此每个分析单元中仅包含一个 B 位的铌原子。如果记这三个原子在 $[001]_c$ 方向的位置坐标从左到右分别为 x_{A1} 、 x_B 和 x_{A2} , 那么参量 ζ 定义为:

$$\zeta = \frac{x_B - x_{A1}}{x_{A2} - x_{A1}} - \frac{1}{2} \quad (5.4)$$

当 $\zeta > 0$ 时, 相对于该分析单元的中心, 亦即左右两个 A 位的银原子连线中心来说, B 位的铌原子会向右移动; 而当 $\zeta < 0$ 时 B 位铌原子则具有向左的位移。对 HAADF 图像作寻峰和高斯拟合后, 可求出每个铌原子的位移参量 ζ , 然后可作出相应 $\pm[001]_c$ 位移的面分布, 如图 5.7 (b) 所示, 其中黄绿色代表位移偏右, 蓝紫色代表位移偏左。

容易看出, 在图 5.7 (b) 中紫色虚线框所围的三个区域内, B 位铌原子的位移方向均向左; 而在与其相邻的红色虚线框所围区域内, B 位铌原子的位移方向均向右。这种局域同向的位移行为和弛豫铁电体中的极化微区非常相似^[26, 148, 149], 我们可根据其中位移的方向将它命名为 $\pm[001]_c$ 位移微区。如果将微区中距离最远的两点的间距定义为微区的直径, 那么从上到下三个向左的位移微区的直径分别约为 12nm、9nm 和 8nm, 而向右的位移微区直径约为 9nm。

为了证明实验中观察到的这种 $\pm[001]_c$ 位移微区具有普遍性, 我们进一步采集了一系列来自不同区域的 HAADF 图像, 并按相同方法作了处理, 所得结果如下图 5.8 所示, 其中各子图左下角的白色标尺为 2nm。可以看出, 这些图像中均存在类似图 5.7 (b) 中虚线框所示的 $\pm[001]_c$ 位移微区, 但这些微区的形状不规则, 也没有特定的取向。另外, 体系中也存在没有 $\pm[001]_c$ 位移的区域, 这些区域形成了 $\pm[001]_c$ 位移微区之间的界面。

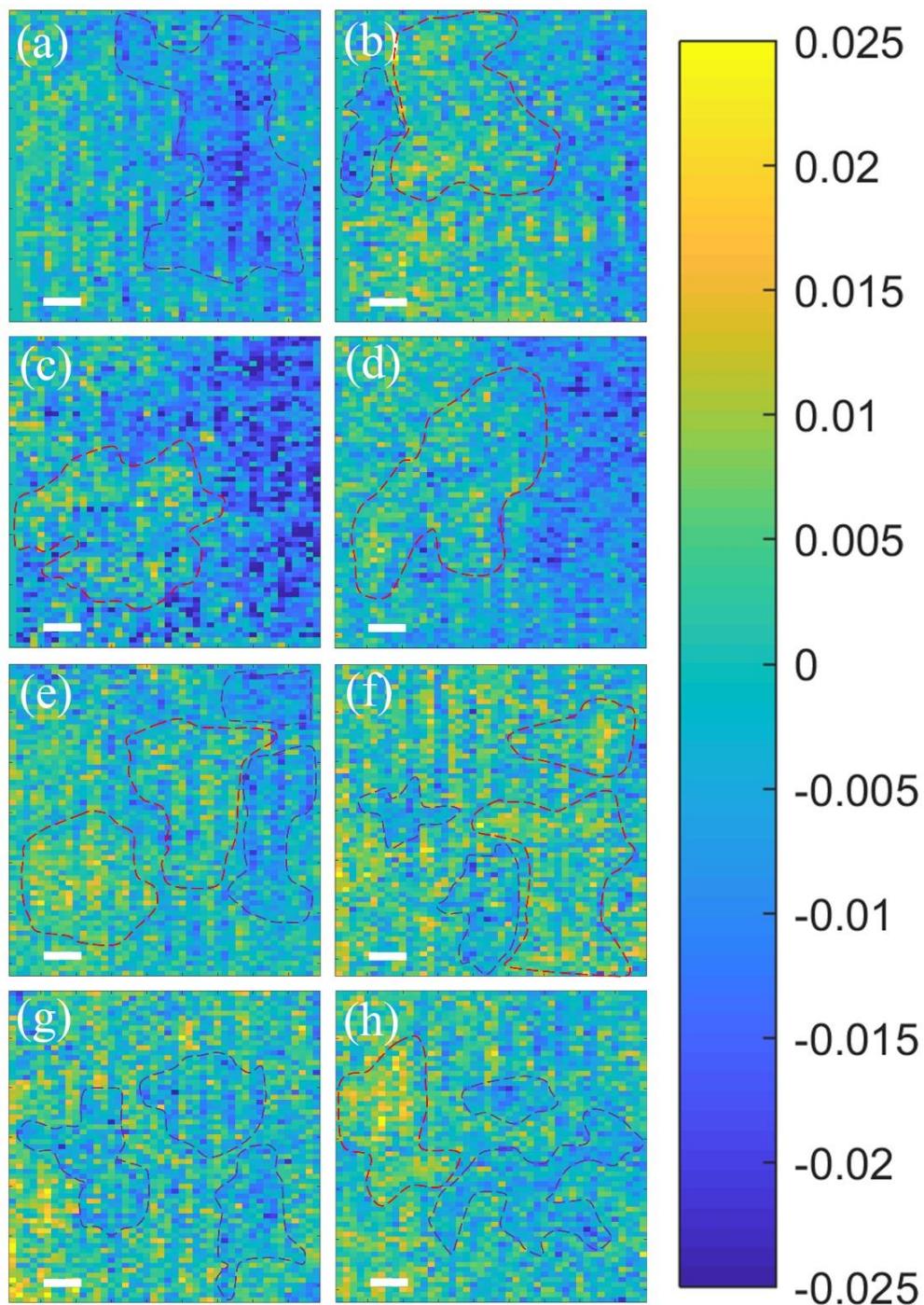


图 5.8 铌酸银中 B 位离子 $\pm[001]_c$ 位移的分布图, 其中红色和紫色虚线框分别代表向右和向左的位移微区。各子图中左下方白色标尺长度为 2nm。

在图 5.8 所示的实验结果中, 各位移微区的直径主要落在 (5nm, 16nm) 的区间内, 而直径在 10nm 附近的微区数目最多, 因此我们可将 10nm 作为室温下铌酸银 B 位离子 $\pm[001]_c$ 位移微区的典型尺度。另外, 在我们的测量过程中参量 ζ 绝对值的最大值约为 0.025, 这意味着 B 位离子 $\pm[001]_c$ 位移幅度的最大值约为 10pm。

然而我们 also 需要注意到, 图 5.7 和 5.8 中所给出的位移微区形状和我们此前基于理论分析所得到的结果并不完全相符, 后者要求微区形状细长且具有特定取向, 但我们的实验结果并未体现出这一点。这种情况的产生可能与试样存在一定的厚度有关, 即观察到的微区可能是若干空间上互不相交的细长的微区在电子束方向上的投影, 因而微区看起来将会显著展宽。不过我们可以确信的是, 在铌酸银体系中, B 位的铌原子除了具有沿着 $\pm[1\bar{1}0]_c$ 方向的反铁电位移外, 也的确具有沿 $\pm[001]_c$ 方向的位移。

5.4 本章小结

在本章中, 我们利用球差校正 STEM-HAADF 技术, 分析了以铌酸银为代表的反铁电材料, 发现材料中各阳离子均在相反的两个 $\pm[1\bar{1}0]_c$ 方向存在位移并形成波浪状的 $(1\bar{1}0)_c$ 原子面, 同时发现了 90° 反铁电畴壁和反相畴界两类典型缺陷。通过对实验图像作寻峰和高斯拟合, 我们进一步发现 B 位铌离子在与反铁电位移方向垂直的 $\pm[001]_c$ 方向上也存在位移, 它在材料中以一系列位移微区的形式存在, 这种微区的典型尺度约为 10nm 。在每一微区中, 各铌离子的 $\pm[001]_c$ 位移方向都相同, 且最大位移量约 10pm 。

第6章 钇掺杂铌酸银储能性能增强的分析

6.1 本章引论

随着社会的发展，能源问题日益受到人们的重视，因此高效率储能材料成为了研究热点之一。一般来说，储能材料包括化学储能材料与静电储能材料两大类，前者通过器件中发生的电化学反应来储存能量，结构较为复杂；后者则通过静电场储能，结构相对简单，亦有不错的应用前景^[204]，其储能密度可视为其 $P-E$ 曲线与纵轴所围成的面积。

我们知道，铁电材料的剩余极化与饱和极化差别不大，因此其 $P-E$ 曲线与纵轴围成的面积较小；顺电材料的 $P-E$ 曲线斜率很小，亦非良好的静电储能材料。而反铁电材料的 $P-E$ 曲线表现为双电滞回线，它与纵轴所围的面积可近似写为 P_m 与 E_A 的乘积，因此其储能密度可以很大。而为了提高储能密度主要有两种思路，一是提高饱和极化强度 P_m ，另一种则是增大临界场强 E_A 。

作为一种具有高储能密度的无铅反铁电材料，铌酸银在最近十余年间受到了国际上广泛的关注。纯铌酸银的储能密度约为 $2.1\text{J}/\text{cm}^3$ ^[75]，在掺杂 Mn、W、Bi 等元素后，相应的储能密度分别提高到 $2.5\text{J}/\text{cm}^3$ 、 $3.0\text{J}/\text{cm}^3$ 和 $3.3\text{J}/\text{cm}^3$ ^[76-78]。而铌酸银储能研究的一大突破出现在 2017 年，Zhao 等人通过钽元素掺杂将体系储能密度提高了一倍，达到 $4.2\text{J}/\text{cm}^3$ ^[79] 的新高，下图 6.1 所示即为纯铌酸银与钽元素掺杂铌酸银的 $P-E$ 曲线^[79]。

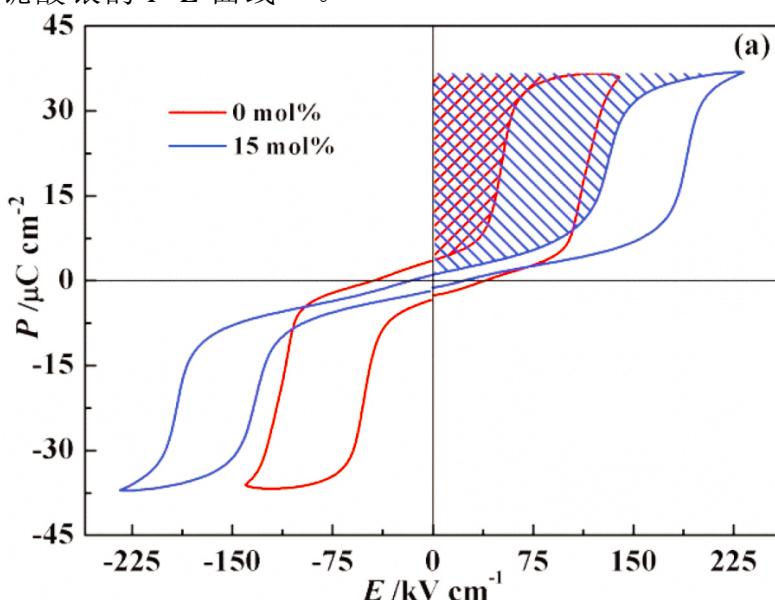


图 6.1 纯铌酸银与钽元素掺杂铌酸银的 $P-E$ 曲线^[79]。

可以发现，钽元素掺杂前后，试样的饱和极化强度基本不变，都是约 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，而临界场强 E_A 则显著增加，纯铌酸银的 E_A 为 $52\text{kV}/\text{cm}$ ，而掺杂15%钽元素后则提高到了 $130\text{kV}/\text{cm}$ ，提高了一倍还多。此前人们一般将该现象解释为掺杂后材料的反铁电性增强^[78, 79]，以及掺杂使得陶瓷晶粒细化而增强了耐击穿性能。但这些都只是对宏观测量结果的诠释，并未从微观层次来认识材料特性。若能从微观结构入手，从原子尺度阐明储能密度提高的机理，则将给人们设计新型反铁电储能材料带来启发和指导。

6.2 约化反铁电序参量

在绪论中我们已经介绍过，相比于 Kittel 的反铁电唯象模型，2016 年 Tolédano 等人提出的反铁电模型选择了新的序参量，在用于分析反铁电材料性能时有着更大的优势。通过在自由能函数中引入恰当的耦合项，Tolédano 等人的模型可以很好地解释反铁电体在外电场中的双电滞回线，这也从侧面证明了该模型的成功。

然而我们也要注意到，早期的 Kittel 唯象模型考虑的对象是一个单胞内只具有一对电偶极子的反铁电体。在零场下，它们大小相等，方向相反，因此材料对外不表现出宏观电极化。但事实上，很多氧化物反铁电材料例如锆酸铅、铌酸银等，结构都比较复杂，它们的一个单胞内往往具有多个局域电偶极矩。Tolédano 等新近提出的模型虽然给出了新的反铁电序参量 η ，但并未给出可用于对实验结果，例如原子尺度高分辨电镜图像作定量分析的显式表达式。因此，我们有必要对反铁电序参量给出一个合适的定义。

在上一章中，我们已经得到了纯铌酸银陶瓷的原子尺度 HAADF 图像，并且清楚地观察到了银原子和铌原子在 $[1\bar{1}0]_c$ 方向（即图片竖直方向）的反铁电位移。考虑到电极化强度定义为单胞中电偶极矩与单胞的比值，而电偶极矩正比于离子的电荷量和位移，我们可以在原子尺度高分辨图像的基础上，定义如下的约化反铁电序参量。

记第 i 个单胞中第 j 列原子在 $[1\bar{1}0]_c$ 方向（即图 5.3 竖直方向）的坐标为 y_{ij} ，由于银原子和铌原子的位移均发生在图像中的 $[1\bar{1}0]_c$ 方向，那么对第 i 个单胞来说，其约化反铁电序参量可以用下式来表示：

$$\eta(i) = \frac{d}{n_i \Delta x_i} \sum_j |y_{ij} - \bar{y}_{ij}| V_{ij} \quad (6.1)$$

其中 n_i 为第 i 个单胞的原子数目； V_{ij} 为原子价态，对 Ag 来说为+1，对

Nb 来说为+5; Δx_i 为[001]_c 方向（即图片水平方向）上近邻原予以像素为单位的横向间距，而 d 是[001]_c 方向上近邻原予以皮米为单位的实际间距。需要指出的是，因为此处 V_{ij} 为无量纲的数，所以这里 $\eta(i)$ 的单位是皮米，这样可使得后续的数学处理较为简便。

式(6.1)的物理意义很明显：阳离子偏离顺电相平衡位置产生的这个局部电偶极矩正比于阳离子位移和其电荷量，也就是价态的乘积^[27]。对单胞中各局部电偶极矩绝对值求和即为单胞的反铁电序参量 η 。显然，当一个单胞中只包含两个等大反向的电偶极矩时，式(6.1)式定义的约化反铁电序参量就是这两个电偶极矩绝对值之和。

需要指出的是，我们之所以将上面定义的 $\eta(i)$ 称为约化反铁电序参量，而未直接称为反铁电序参量，是因为从 HAADF 实验图像中只能测量出阳离子的位移。一般说来，在不考虑存在空间电荷的情况下，材料的极化强度包含阳离子、阴离子的位移极化和电子位移极化三部分的贡献，因此将从阳离子位移出发得到的式(6.1)直接称为反铁电序参量并不合适。但另一方面，阳离子位移和阴离子位移之间具有正相关关系^[27]，而电子位移极化相对于前两者来说很小，因此式(6.1)的结果和物理上真正的反铁电序参量之间亦存在正相关。

为提高精度，我们可以对不同单胞的约化反铁电序参量 $\eta(i)$ 作进一步的统计。记同种样品寻峰所得的单胞数为 m ，那么可将各单胞约化反铁电序参量 $\eta(i)$ 的平均值定义为材料的约化反铁电序参量 η :

$$\eta = \overline{\eta(i)} = \frac{1}{m} \sum_i \frac{d}{n_i \Delta x_i} \sum_j |y_{ij} - \bar{y}_{ij}| V_{ij} \quad (6.2)$$

下面我们将从以上定义的约化反铁电序参量 η 出发，来分析钽元素掺杂前后铌酸银陶瓷的变化。

6.3 钽掺杂铌酸银储能性能增强的分析

6.3.1 实验结果

我们在实验中获得了铌酸银和钽掺杂铌酸银在[110]_c 带轴下的高分辨 HAADF 图像，如图 6.2 和图 6.3 所示。实验中 STEM 扫描的快速扫描方向（即图片的水平方向）与原原子位移方向垂直，这样可有效降低样品漂移对位移测量的影响^[203]。

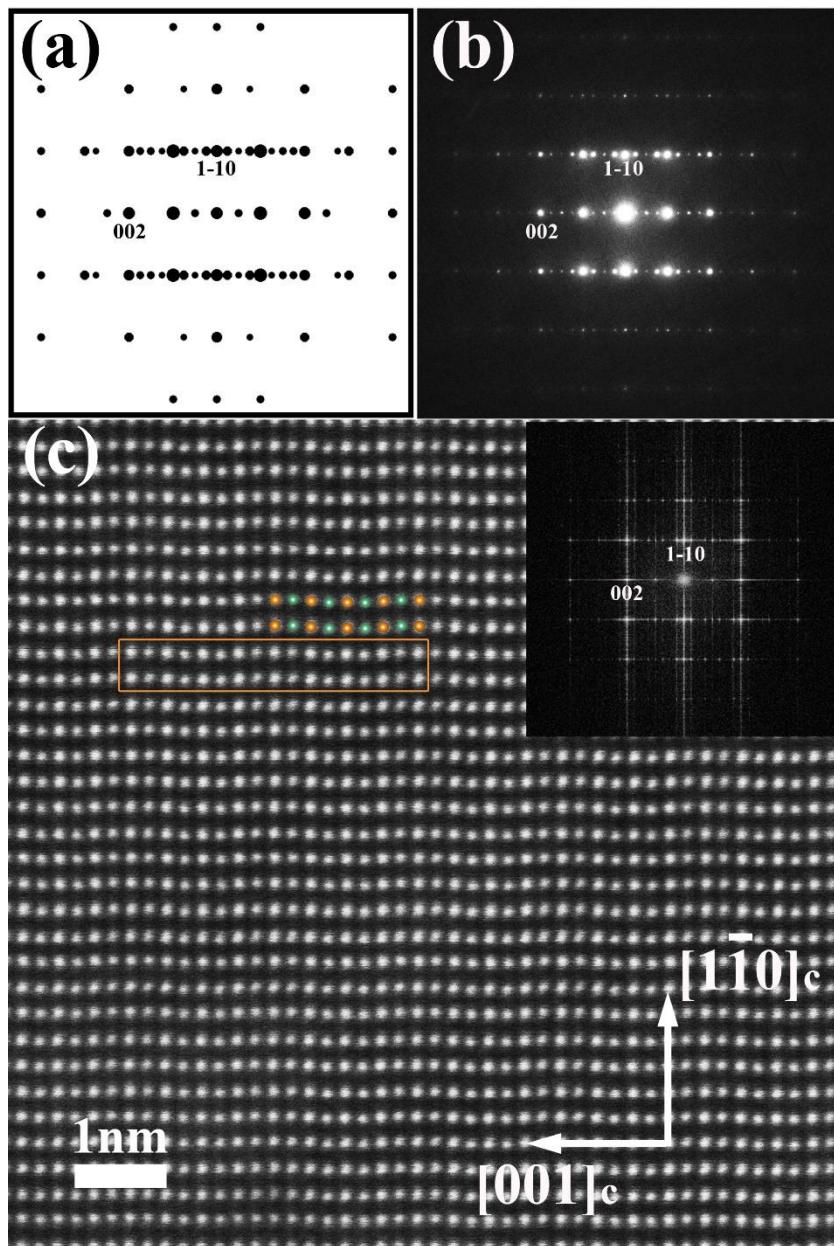


图 6.2 (a) $[110]_c$ 带轴下 Pbcm 结构铌酸银的衍射花样模拟图; (b) $[110]_c$ 带轴下 Pbcm 结构铌酸银的衍射花样实验图; (c) Pbcm 结构铌酸银在 $[110]_c$ 带轴下的 HAADF 图像。

图 6.2 (a) 和图 6.2 (b) 是 Pbcm 结构铌酸银在 $[110]_c$ 带轴下衍射花样的模拟图和实验图; 图 6.2 (c) 则是该带轴下铌酸银的 HAADF 图像, 右上角插图为其实验结果图 6.2 (b) 和模拟结果图 6.2 (a) 均符合, 证明图 6.2 (c) 的相结构确为 Pbcm 。图 6.2 (c) 中用彩图示意了一个铌酸银单胞, 其中橙色和绿色圆点分别代表银原子和铌原子。

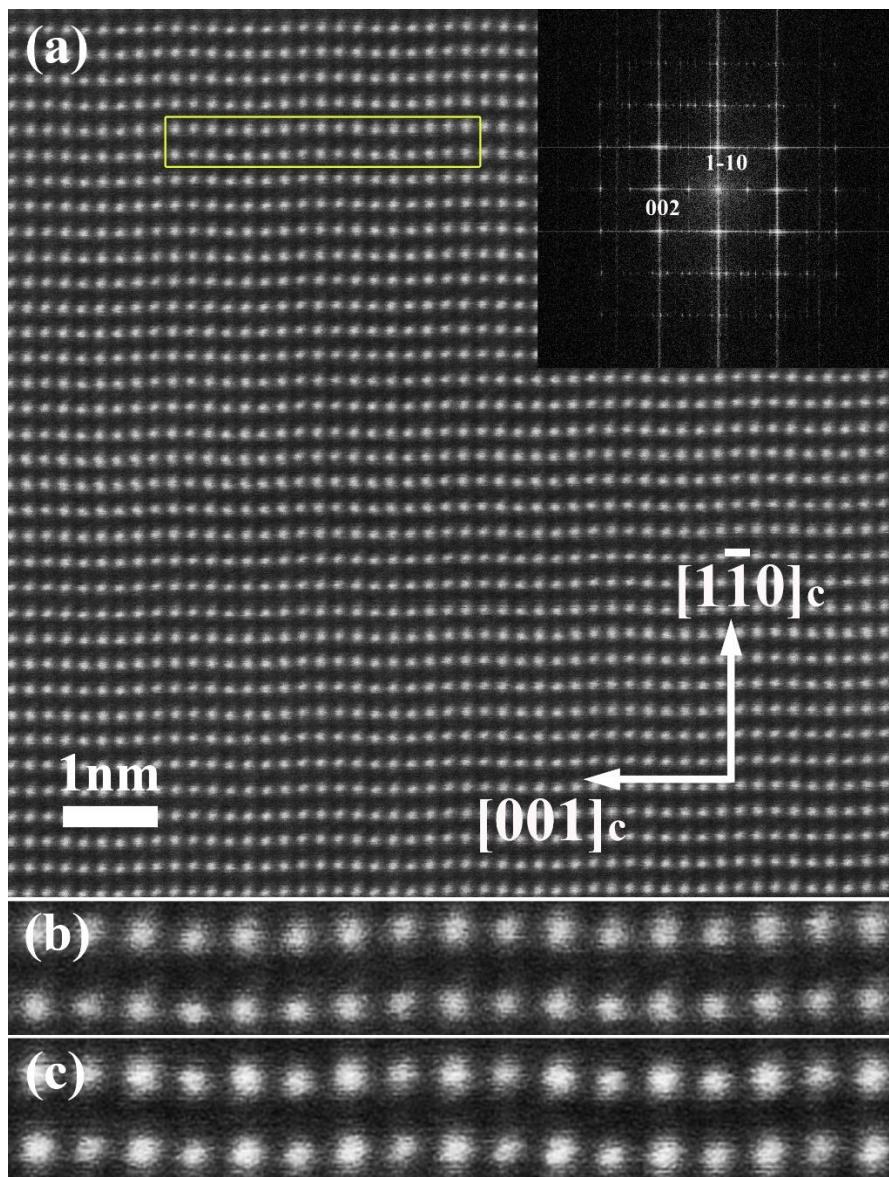


图 6.3 (a) 钽掺杂铌酸银的 HAADF 图像及其傅里叶变换; (b) 为图 6.3 (a) 中黄色区域的放大图; (c) 为图 6.2 (c) 中橙色区域的放大图。

图 6.3 (a) 为钽掺杂铌酸银的 HAADF 图像及其傅里叶变换, 可见其与图 6.2 (c) 中 Pbcm 相铌酸银的结果相一致, 这说明我们实验中观察到的钽掺杂铌酸银亦为 Pbcm 相。由于钽和铌离子价态相同, 半径相当, 因此掺杂后钽离子会占据铌离子的位置。图 6.3 (b) 和 6.3 (c) 分别为图 6.3 (a) 中黄色区域和图 6.2 (c) 中橙色区域的放大图。不难看出, 图 6.3 (b) 中 $(\bar{1}\bar{1}0)_c$ 面的起伏程度要略弱于 6.3 (c) 中 $(\bar{1}\bar{1}0)_c$ 面的起伏程度。另外值得指出的一点是, 钽原子的核电荷数高于铌原子, 这将增强 B 位原子柱对电子的散射, 从而使得图 6.3 (a) 中 A、B 位原子柱的亮度差异显著小于图 6.2 (c) 中 A、B 位原子柱的亮度差异。

6.3.2 数据分析

我们在实验中获得了纯铌酸银和钽掺杂铌酸银两种试样的一系列 HAADF 图像, 此后在纯铌酸银图像中统计了约六千个单胞, 而在钽掺杂铌酸银图像中统计了近一万个单胞。这两种试样中各单胞的约化反铁电序参量 $\eta(i)$ 的频率分布直方图如图 6.4 所示, 而相应的平均约化反铁电序参量 η 分别为 33.0 pm 和 25.7 pm。

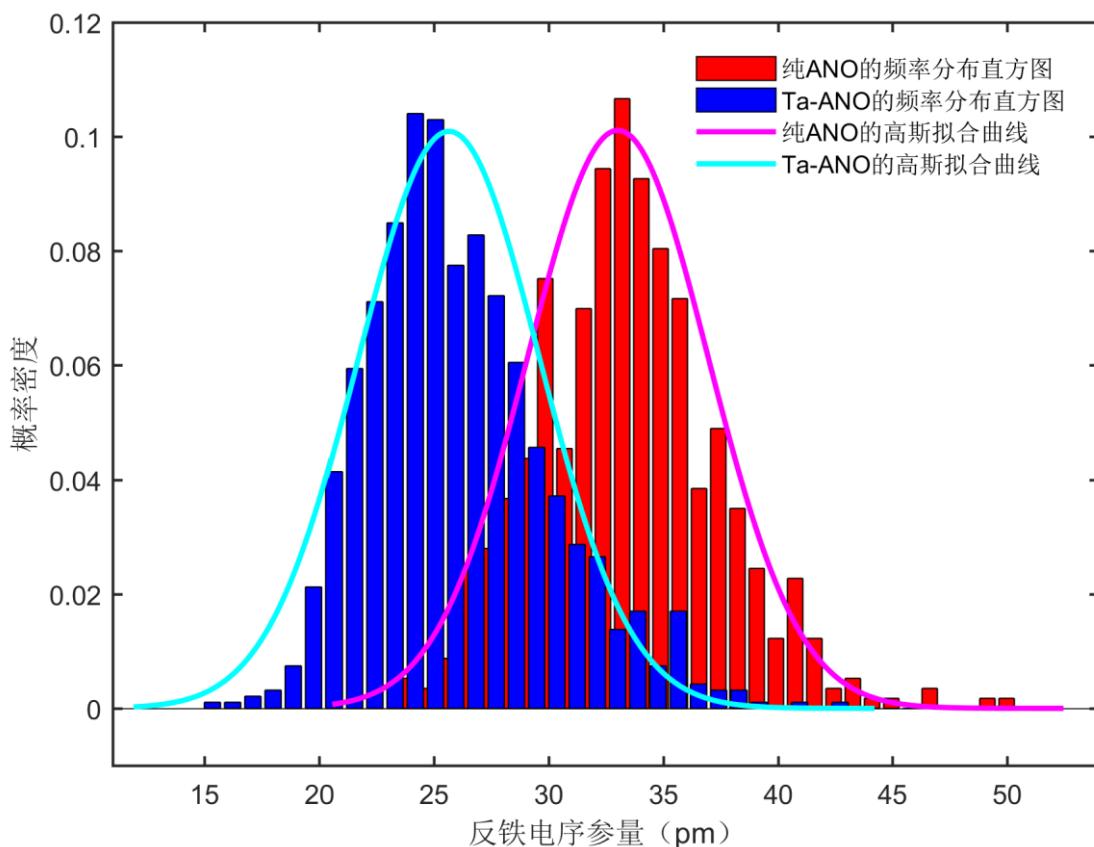


图 6.4 纯铌酸银和钽掺杂铌酸银约化反铁电序参量的频率分布直方图和高斯拟合结果, 其中每一频率分布直方图包含 32 个区间。

图 6.4 给出了纯铌酸银和钽掺杂铌酸银这两种材料中约化反铁电序参量的频率分布直方图和相应的高斯拟合结果, 这里每一频率分布直方图均包含 32 个区间, 其中红色的直方图代表纯铌酸银, 而蓝色的直方图代表钽掺杂铌酸银。容易看出, 掺杂后平均约化反铁电序参量 η 减小, 这也与此前 Levin 等人的研究相一致。他们发现, 相比于纯 AgNbO_3 和 AgTaO_3 体系, Nb 和 Ta 原子在 $\text{AgNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ 中的位移均有所减小^[69]。虽然在我们的研究中掺杂率为 15%, 其低于 $\text{AgNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ 中 50% 的掺杂率, 但它们的离子位移均有着相同的减弱趋势。在以上这些实验结果的基础上, 我们可以从反铁电的唯象理论出发, 来进一步讨论掺杂对铌酸银储能性能的影响。

当 Tolédano 自由能 $G(\eta, P, T) = G_0(T) + \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{P^2}{2\chi_0} + \frac{1}{2}\delta\eta^2 P^2 - EP$ 对两序参量的一阶偏导均为零时，体系处于稳定状态^[89]，进而有

$$\begin{cases} \frac{\partial G}{\partial \eta} = \eta(\alpha + \beta\eta^2 + \delta P^2) = 0 \\ \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{P}{\chi_0} + \delta\eta^2 P - E = 0 \end{cases} \quad (6.3)$$

由此可以求出稳定状态下参量 η 与 P 的大小：

$$P(1 + \delta\chi_0\eta^2) = \chi_0 E \quad (6.4)$$

$$\eta^2 = -\frac{1}{\beta}(\alpha + \delta P^2) \quad (6.5)$$

当体系为铁电态时，显然有 $P = \chi_0 E$ ；而当体系为反铁电态时，则有

$$\eta_0^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (6.6)$$

当外场 E 较小时，有 $\delta\chi_0\eta^2 \gg 1$ ，对式 (6.4) 作近似可得

$$P \approx \frac{E}{\delta\eta^2} \approx -\frac{\beta E}{\alpha\delta}, \quad \frac{dP}{dE} \approx -\frac{\beta}{\alpha\delta} \quad (6.7)$$

前面我们已经提到，对于反铁电材料来说，其储能密度可近似写为其铁电相的饱和极化强度 P_s 与反铁电-铁电相变临界场强 E_A 之积，而钽元素掺杂的主要作用是使临界场强 E_A 显著增加。

在 Tolédano 模型中，反铁电材料 $P-E$ 图的双电滞回线仅在临界温度

$$T_0 = T_c - \frac{\beta}{2\delta\alpha\chi_0} \quad (6.8)$$

以下出现，而不同温度下对应的反铁电-铁电相变的临界场强 E_A 和 E_F 均应大于体系的某个临界值

$$E_0 = \frac{1}{\chi_0} \left[\frac{-\alpha(T_0 - T_c)}{\delta} \right]^{1/2} = \frac{1}{\chi_0} \left(\frac{\beta}{2\delta^2\chi_0} \right)^{1/2} \quad (6.9)$$

利用式 (6.6) 和式 (6.7)，我们可以推出

$$\delta \approx \frac{1}{\eta_0^2 \frac{dP}{dE}} \quad (6.10)$$

进而可以将式 (6.9) 重新表达为

$$E_0 \approx \frac{dP}{dE} \frac{\eta_0^2 \beta^{1/2}}{\chi_0^{3/2} 2^{1/2}} \quad (6.11)$$

观察式 (6.11) 可以发现, E_0 值正比于零场下反铁电序参量 η_0 的平方, 正比于 $P-E$ 图原点附近的斜率, 同时反比于顺电相电容率的 $3/2$ 次方, 这说明反铁电序参量的增加有利于提高静电储能性能, 而较高的顺电相电容率则会导致储能密度下降。在铌酸银体系中掺杂钽元素后, $P-E$ 图原点附近的斜率和零场下反铁电序参量 η_0 均有小幅下降, 但顺电相电容率下降明显^[205], 因此总体来说 E_0 值仍然会显著上升, 进而带动临界电场 E_A 的显著上升。

从以上分析中, 我们也可以提炼出一种设计高性能静电储能材料的思路: 首先找到一种零场下反铁电序参量较大的材料, 然后通过掺杂等手段在保证反铁电序参量下降不多的前提下, 尽量降低其顺电状态的电容率。这样就可以显著提高其反铁电-铁电相变的临界场强, 进而提高材料的储能密度。

最后, 我们试图从成键的角度结合计算来定性分析掺杂前后的差别。众所周知, 玻恩有效电荷张量可有效表征材料中原子外层电子转移情况和成键状态, 在铁电材料研究中起着重要的作用。它定义为单胞中第 i 个原子在发生沿 x 方向的位移 u 时, 单胞极化 P 在 y 方向的改变量^[206], 亦可表示为原子所受的力 F 对宏观外电场 E 的偏导, 其中 Ω_0 为单胞体积:

$$Z_{i,yx}^* = \Omega_0 \frac{\partial P_y}{\partial u_{ix} (\mathbf{q} = \mathbf{0})} = \frac{\partial F_{i,x}}{\partial E_y} \quad (6.12)$$

为了分析钽离子与氧离子之间的杂化状态, 我们建立了一个包含 120 个原子的超单胞, 其中铌原子 20 个, 钽原子 4 个。利用密度泛函微扰理论方法, 我们计算出了 Nb 和 Ta 元素原子的平均玻恩有效电荷, 如下表 6.1 所示。玻恩有效电荷张量的主对角分量 Z_{11} 、 Z_{22} 和 Z_{33} 分别沿晶胞的赝立方[001]_c、[110]_c 和 [110]_c 方向, 其中 Z_{33} 分量对应存在反铁电位移的[110]_c 方向:

表 6.1 Nb 与 Ta 原子的平均玻恩有效电荷

	Z_{11}	Z_{22}	Z_{33}
Nb	+8.7917	+7.9170	+7.0095
Ta	+8.6971	+8.0237	+7.3052

从表 6.1 可以看出, 在反铁电位移方向上, 钽元素的玻恩有效电荷比 Nb 元素更大, 这说明在该方向上 Ta 原子与 O 原子之间的作用更强。当受到外电场作用时, Ta 原子回到顺电相的平衡位置并发生反向移动需克服的能量更高, 这就使得该离子位移反向所需的电场亦随之增大, 表现在 $P-E$ 图中即为转变至铁电相的临

界电场 E_A 和 E_F 更高，这就定性解释了掺杂钽元素后体系储能密度增加的原因。另一方面，钽元素的电负性数值 1.5 要略低于 Nb 元素的 1.6，这也说明 Ta-O 间作用要比 Nb-O 间作用略强一些。

6.4 本章小结

在本章中，考虑到传统反铁电唯象理论的局限性，我们以在原子尺度实验结果为基础，将反铁电序参量的定义推广到了以铌酸银为代表的复杂氧化物体系里，并得到了纯铌酸银和钽掺杂铌酸银的约化反铁电序参量，发现掺杂后体系的约化反铁电序参量有小幅下降。接下来在唯象理论的框架内，我们论证了反铁电序参量的增加和顺电相电容率的降低均能有效提高储能密度；而在掺杂钽元素后，体系储能密度增大的主要原因则是掺杂后高温顺电相的电容率显著减小。最后在此基础上，我们给出了一种设计高性能静电储能材料的新思路。

第7章 结论

本论文在球差校正电子显微技术的基础上，以铁性序参量的测定为主线，首先结合模拟实验分析了维纳滤波对铁电序参量测量的影响，而后应用 EMCD 技术测定了铁磁性 LSMO/STO 薄膜体系纳米尺度的磁参数。接下来在反铁电铌酸银体系中得到了原子尺度的 HAADF 图像，以其为基础给出了基于实验结果的约化反铁电序参量的定义，并利用它研究了钽掺杂铌酸银体系的储能性能，总结如下：

1. 结合定性分析和模拟实验论证了当所用参数合适时，维纳滤波不会降低非周期性位移的测量精度。我们的模拟实验表明，当非晶层厚度不超过 4nm 时，位移测量的平均相对长度偏差在 12% 以下，平均角度偏差在 5° 以内，这可用来对 TEM 定量测量的结果作误差估计。
2. 使用动力学衍射增强的定量 EMCD 技术，在纳米尺度上对磁性较弱的 LSMO/STO 薄膜进行了研究，并求出了相应的磁参数。该结果提出了增强定量 EMCD 技术灵敏度的方法，证明了 EMCD 技术对较弱磁性体系测量的可行性与有效性。
3. 将球差校正 STEM-HAADF 技术应用于以铌酸银为代表的反铁电材料分析中，发现阳离子均在相反的两个 $\pm[1\bar{1}0]_c$ 方向存在位移并形成波浪状的 $(1\bar{1}0)_c$ 原子面，同时发现了 90° 反铁电畴壁和反相畴界两类典型缺陷，丰富了研究者们对反铁电材料的认识。此外，B 位铌离子在 $\pm[001]_c$ 方向上也存在位移，它在材料中表现为一系列位移微区，其典型尺度约为 10nm。在每一微区中，铌离子的 $\pm[001]_c$ 位移方向相同，且最大位移量约 10pm。
4. 在 HAADF 实验图像的基础上，我们定义了基于实验图像的约化反铁电序参量，其适用于以铌酸银为代表的一系列复杂氧化物体系。利用寻峰和高斯拟合技术得到了钽元素掺杂前后铌酸银的反铁电序参量，发现掺杂后体系的约化反铁电序参量有小幅下降。接下来在唯象理论的框架内，我们论证了反铁电序参量的增加和顺电相电容率的降低均能有效提高储能密度；而在掺杂钽元素后，体系储能密度增加的主要原因则是掺杂后高温顺电相的电容率显著减小。

在此基础上，我们给出了一种设计高性能静电储能材料的思路：首先找到一种零场下反铁电序参量较大的材料，然后通过掺杂等手段在保证掺杂后反铁电序参量下降不多的前提下，尽量降低其顺电状态的电容率。这样可以显著提高其反铁电-铁电相变的临界场强，进而提高储能密度。

附录 A EMCD 谱图处理的 MATLAB 代码

以下为利用 MATLAB 处理 EMCD 谱图的代码。这里假设处理前原始谱图已用 MATLAB 保存为.mat 的格式，且同一组正负谱已命名为诸如“spec1p.msa.mat”和“spec1m.msa.mat”的形式。

1、主程序脚本（需调用一系列预编函数）

```
clear
clc
syms t;
t=1; % 谱图序号
load(['spec' num2str(t) 'p.msa.mat'])
B=edge;
load(['spec' num2str(t) 'm.msa.mat'])
B(:,3)=edge(:,2);
N=2048; % 谱图能量轴窗口数，手动输入
m=690,n=865,l=0.1,ni=730,nf=790; FWHM=3;
% m,n 为边前背底拟合区间(为行数)，l 为 EELS 能量轴步长的一半，ni 和 nf 为边后归一化的区间（单位为 eV），FWHM 为零峰半高宽。
x=B(m:n,1);
y1=B(m:n,2);
y2=B(m:n,3); % 取合适区间准备拟合

xx=log(x);
yy1=log(y1);
yy2=log(y2); % 线性拟合预处理

e1=polyfit(xx,yy1,1);
e2=polyfit(xx,yy2,1); % 作线性拟合

A=zeros(2048,3);
A(1:2048,1)=B(1:2048,1);
```

```

A(m:2048,2)=B(m:2048,2)-exp(e1(2))*A(m:2048,1).^(e1(1));
A(m:2048,3)=B(m:2048,3)-exp(e2(2))*A(m:2048,1).^(e2(1));

Y1=fft(A(:,2),N);Y2=fft(A(:,3),N); % 以下解卷积
load('speclow1.msa.mat')% 读取零峰的 EELS 谱
D=edge;
D2=D(:,2);
bg=(D2(1)+D2(2)+D2(3)+D2(4)+D2(5))/5;% 用前五个值的平均作为背底
D1=D2-bg*ones(N,1);% 扣除零峰前背底

a1=max(D1);% 找能量峰值
a2=find(D1==a1);% 峰值对应的位置

i=a2;
while D1(i+1) < D1(i)
    i=i+1;
end
a3=i; a4=2*a2-a3; d=0.2;
I0=sum(D1(a4:a3));% 零峰的积分强度

d1=round(a2-1);% 相应列上移的格数
x3=zeros(N,1);
for i=1:N-d1
    x3(i,1)=D1(i+d1);
end
for j=N-d1+1:N
    x3(j,1)=D1(j-N+d1);% 将低能峰的峰位移到零点
end
x3;
% 以下将负值清零
for i=1:N
    if x3(i)<0
        x3(i)=0;
    end
end

```

```

else
    x3(i)=x3(i);
end
end
x3;
Y3=fft(x3,N);

G=zeros(N,1);
for i=1:N/2
    G(i,1)=I0*exp(-(pi^2)*(FWHM/1.665)^2*((i-1)/N/(2*l))^2));
    % 解卷积前的预处理，控制噪声
end
for i=N/2+1:N
    G(i,1)=G(N-i+1,1);
end
G;
F1=G.*Y1./Y3;F2=G.*Y2./Y3;
A(:,2)=real(ifft(F1,N));A(:,3)=real(ifft(F2,N)); % 此为解卷完成后的谱图

% 以下作中点插值
L1=EELSexpand([A(:,1) A(:,2)],l);
L2=EELSexpand([A(:,1) A(:,3)],l);
L1=L1';
L2=L2';
AA=[L1 L2(:,2)];

% 以下对齐峰位
p=640;% 这是 Mn 元素 L3 边的峰位
a1=max(AA(1700:2000,2));
b1=max(AA(1700:2000,3));% 能量峰值
a2=find(AA==a1)-2*N+1;
b2=find(AA==b1)-4*N+2;
a=AA(a2,1);b=AA(b2,1);% 定位相应能量值

```

```

d1=round((p-a)/l);d2=round((p-b)/l);% 相应列移动格数
u=max(abs(d1),abs(d2)); % 最大偏移量
a3=zeros(2*N-1,1);b3=zeros(2*N-1,1);
for i=u+1:2*N-u-1
    a3(i,1)=AA(i-d1,2);
    b3(i,1)=AA(i-d2,3);
end
AA(:,2)=a3;AA(:,3)=b3;
AA;

% 以下作边后归一化
AAA(:,1)=AA(:,1);
factor1=EELSsum2([AA(:,1) AA(:,2)],ni,nf);
AAA(:,2)=AA(:,2)/factor1*factor1;
factor2=EELSsum2([AA(:,1) AA(:,3)],ni,nf);
AAA(:,3)=AA(:,3)/factor2*factor1; % normilzed
% 第二次归一化
EMCD(:,1)=AAA(:,1);
factorplus=EELSsum2([AAA(:,1) AAA(:,2)],ni,nf);
EMCD(:,2)=AAA(:,2)/factorplus*factorplus;
factorminus=EELSsum2([AAA(:,1) AAA(:,3)],ni,nf);
EMCD(:,3)=AAA(:,3)/factorminus*factorplus;
EMCD(:,4)=EMCD(:,2)-EMCD(:,3);

% 区间提取
EMCDextract(:,1:2)=EELSextract(EMCD(:,1:2),580,770);
CC=EELSextract([EMCD(:,1) EMCD(:,3)],580,770);
DD=EELSextract([EMCD(:,1) EMCD(:,4)],580,770);
EMCDextract(:,3:4)=[CC(:,2) DD(:,2)];
plot(EMCDextract(:,1),EMCDextract(:,2:4)) % 作出正负谱和 EMCD 谱

```

2、EELSenergyshift 函数

```
function y=EELSenergyshift(spec,E)
```

```
spec=spec';
num=size(spec);
num=num(2);
for i=1:num
    spec(1,i)=spec(1,i)+E;
end
y=spec;
```

3、EELSexpand 函数

```
function y=EELSexpand(spec,div)
spec=spec';
num=size(spec);
num=num(2);
for i=1:(2*num-1)
    if abs(((i+1)/2)-floor((i+1)/2))<0.000001
        spectro(1,i)=spec(1,(i+1)/2);
        spectro(2,i)=spec(2,(i+1)/2);
    else
        spectro(1,i)=(spec(1,i/2)+spec(1,(i+2)/2))/2;
        spectro(2,i)=(spec(2,i/2)+spec(2,(i+2)/2))/2;
    end
end
y=spectro;
```

4、EELSextract 函数

```
function y=EELSextract(spec,a,b)
spec=spec';
num=size(spec);
num=num(2);
dispersion=spec(1,2)-spec(1,1);
down=1;
up=1;
for i=1:num
```

```

if abs(spec(1,i)-a)<0.00001
    Sdown=down;
else
    down=down+1;
end
end
for i=1:num
    if abs(spec(1,i)-b)<0.00001
        Sup=up;
    else
        up=up+1;
    end
end
range=((b-a)/dispersion+1);
if range-floor(range)>0.9999;
    range=floor(range)+1;
else
    range=floor(range);
end
for i=1:range
    spectro(1,i)=a+(i-1)*dispersion;
    S=Sdown+(i-1);
    spectro(2,i)=spec(2,S);
end
y=spectro';

```

5、EELSsum2 函数

```

function y=EELSsum2(f,a,b)
delta=f(2,1)-f(1,1);
c=floor((a-f(1,1))/delta+1.1);
d=floor((b-f(1,1))/delta+1.1);
g=f(c:d,2);
y=sum(g);

```

附录 B EELS 散射截面的推导

本节内容为正文中式 (4.4) 的推导, 其主要内容整理自 Sakurai 所著的 *Modern Quantum Mechanics* 一书^[207]。

EELS 主要研究如下情形: 高能电子与一个原子发生散射而失去部分能量, 同时自身发生小角度的偏转, 而原子中的一个电子跃迁到较高能级上。最初包含入射电子和原子基态的体系可以写为 $|k_i, 0\rangle$, 这里 k_i 是入射电子的波矢, 0 代表原子基态。对平面波作归一化之后, 相应的波函数为

$$\frac{1}{L^{3/2}} e^{ik_i \cdot x} \psi_0(x_1, x_2, \dots, x_z) \quad (\text{B.1})$$

若末态的电子具有确定的波矢 k_f , 那么末态及相应的波函数可以写为

$$|k_f, n\rangle = \frac{1}{L^{3/2}} e^{ik_f \cdot x} \psi_n(x_1, x_2, \dots, x_z) \quad (\text{B.2})$$

这里 $n=0$ 时表示弹性散射, 不为零时表示非弹性散射。

在含时微扰理论的框架中, 电子由内壳层跃迁到外壳层填充态的跃迁概率由费米黄金定则给出:

$$\omega_{if} = \frac{4\pi^2}{h} \left| \langle k_f n | V | k_i 0 \rangle \right|^2 \rho_f(E_f) \quad (\text{B.3})$$

这里的 V 为相互作用势函数。在箱归一化条件下, 末态能级的态密度为:

$$\rho_f = \frac{\gamma m_e L^3}{2\pi h^2} k_f d\Omega \quad (\text{B.4})$$

跃迁概率 ω_{if} 与散射截面 $\sigma(\theta, \varphi)$ 之间存在关系^[100]:

$$\omega_{if} = \sigma(\theta, \varphi) \cdot j_i d\Omega \quad (\text{B.5})$$

其中 j_i 为入射电子流的概率流密度^[100]:

$$j_i = \frac{hk_i}{2\pi\gamma m_e L^3} \quad (\text{B.6})$$

而一阶微分散射截面与总散射截面之间存在关系^[100]:

$$d\sigma_{ij} = \sigma(\theta, \varphi) d\Omega = \frac{\omega_{ij}}{j_i} \quad (\text{B.7})$$

然后可以写出微分散射截面的表达式：

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{d\Omega}(0 \rightarrow n) &= \frac{1}{\left(\frac{\hbar k_i}{\gamma m_e L^3}\right)} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}_f, n | V | \mathbf{k}_i, 0 \rangle|^2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{\gamma k_f m_e}{\hbar^2}\right) \\ &= \left(\frac{k_f}{k_i}\right) L^6 \left| \frac{1}{4\pi} \frac{2\gamma m_e}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}_f, n | V | \mathbf{k}_i, 0 \rangle \right|^2\end{aligned}\quad (\text{B.8})$$

我们知道，入射电子可以与原子核以及核外电子发生库仑相互作用，因此势函数 V 可以写成如下形式：

$$V = -\frac{Ze^2}{r} + \sum_i \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|} \quad (\text{B.9})$$

对于相对论性快电子（例如透射电镜中的电子束），其在动量空间中与原子基态电子的交叠很小，因此我们可以忽略入射电子的全同性。矩阵元的具体表达式如下：

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{k}_f, n | V | \mathbf{k}_i, 0 \rangle &= \frac{1}{L^3} \int d^3x e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \langle n | -\frac{Ze^2}{r} + \sum_i \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|} | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{L^3} \int d^3x e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \prod_i \int d^3x_i \psi_n^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_z) \left[-\frac{Ze^2}{r} + \sum_i \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|} \right]\end{aligned}\quad (\text{B.10})$$

这里 $\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ 为动量转移。

矩阵元的第一项 $-Ze^2/r$ （这里的 r 指的是 $|\mathbf{x}|$ ）表示入射电子与原子核之间的势能，与原子中电子坐标无关，因此可以从积分 $\prod_i \int d^3x_i$ 中提出 来，又因为 $\langle n | 0 \rangle = \delta_{n0}$ ，因此仅弹性散射有贡献，我们只需求 $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}/r$ 对 \mathbf{x} 的积分，这实质上就是对库仑势作傅里叶变换：

$$\int d^3x \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}}{r} = \lim_{\mu \rightarrow 0} \int \frac{d^3x e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x} - \mu r}}{r} = \frac{4\pi}{q^2} \quad (\text{B.11})$$

为计算矩阵元的第二项，我们需要考虑 $1/|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|$ 的傅里叶变换。作坐标变换 $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{x}_i$ 后有：

$$\sum_i \int \frac{d^3x e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|} = \sum_i \int \frac{d^3x e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{x}_i)}}{|\mathbf{x}|} = \frac{4\pi}{q^2} \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i} \quad (\text{B.12})$$

这相当于在库仑势傅里叶变换的基础上，再乘上如下电子密度的傅里叶变换：

$$\rho_{atom}(\mathbf{x}) = \sum_i \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \quad (\text{B.13})$$

我们定义激发 $|0\rangle \rightarrow |n\rangle$ 的形状因子 $\mathbf{F}_n(\mathbf{q})$ 为

$$F_n(\mathbf{q}) \equiv \frac{1}{Z} \langle n | \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i} | 0 \rangle \quad (\text{B.14})$$

当 $n=0$ 时，若 $q \rightarrow 0$ 则有

$$\frac{1}{Z} \langle n | \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i} | 0 \rangle \rightarrow 1 \quad (\text{B.15})$$

在 $n=0$ 的弹性散射情形下形状因子趋于 1；当 n 不为 0，即发生非弹性散射时由于 $|n\rangle$ 与 $|0\rangle$ 态正交， $q \rightarrow 0$ 时则有 $F_n(\mathbf{q}) \rightarrow 0$ ，故矩阵元可以写为

$$\int d^3x e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \langle n | -\frac{Ze^2}{r} + \sum_i \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|} | 0 \rangle = \frac{4\pi Ze^2}{q^2} [-\delta_{n0} + F_n(\mathbf{q})] \quad (\text{B.16})$$

在非弹性散射情形下， $\delta_{n0} = 0$ 。引入玻尔半径 $a_0 = \hbar^2/e^2 m_e$ 后，我们可将微分散射截面表达式写为如下形式：

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(0 \rightarrow n) = 4Z^2 \gamma^2 a_0^2 \left(\frac{k_f}{k_i} \right) \frac{1}{(a_0 q)^4} |F_n(\mathbf{q})|^2 = \frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4} \frac{k_f}{k_i} \left| \langle n | \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i} | 0 \rangle \right|^2 \quad (\text{B.17})$$

实验中，我们测定的是散射到不同立体角中不同能量值的电子信号的强度，因此我们需要求出散射到立体角 $d\Omega$ 内，能量损失值为 E 到 dE 范围内的二次微分散射截面。在单体近似下有：

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4} \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,f} |\langle i | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} | f \rangle|^2 \times \delta(E + E_i - E_f) \quad (\text{B.18})$$

这里引入 δ 函数以保证能量守恒。

在散射理论中，若入射波长远大于内壳层电子轨道半径，即 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \ll 1$ 时，体系中的电磁相互作用可全部视为电偶极作用，这就是电偶极近似：

$$|\langle i | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} | f \rangle|^2 \approx |\langle i | 1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | f \rangle|^2 = |\langle i | i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | f \rangle|^2 \quad (\text{B.19})$$

此时矩阵元 $|\langle i | V | f \rangle|^2$ 有唯一正比于 \mathbf{R} 的部分，且与指数函数展开级次无关。

这样对电子束就有

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \left[\frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4} \right] \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,f} |\langle i | i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} | f \rangle|^2 \times \delta(E + E_i - E_f) \quad (\text{B.20})$$

上式即为 EELS 分析中非弹性散射电子的散射截面表达式 (4.4)。

附录 C EMCD 分析用到的布洛赫波理论

本节内容主要整理自 Williams 和 Carter 所著 *Transmission Electron Microscopy:A Textbook for Materials Science* 一书^[92]，以及 Rusz 等人于 2007 年发表在 *Physical Review B* 上的文章“First principles theory of chiral dichroism in electron microscopy applied to 3d ferromagnets”^[171]。

考虑不含时薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + A(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{C.1})$$

以下规定电子电量 $q=-e$, e 为正; 加速电压 $-E$ 为负; 晶体势 $V(\mathbf{r})$ 在晶体内部为正且在原子核附近取极大，在晶体外为零。上式可写为

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \frac{8\pi^2 me}{\hbar^2} [E + V(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{C.2})$$

晶体势为实数，且具有周期性。若再假定晶体具有中心对称性，则有

$$V(\mathbf{r}) = V^*(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (\text{C.3})$$

这里 \mathbf{R} 代表任意的晶格矢量。

周期势 $V(\mathbf{r})$ 可以写成傅里叶级数和，求和遍历倒空间的所有格点。为使计算简化，我们可对原始的傅里叶分量除以一个系数 $\hbar^2/2me$ ，进而写成

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2me} \sum_g U_g e^{2\pi i g \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{C.4})$$

这里 U_g 是 $V(\mathbf{r})$ 的傅里叶系数，它也满足性质

$$U_g = U_g^* = U_{-g} \quad (\text{C.5})$$

周期势中的电子波函数也应满足晶体对称性，因此薛定谔方程的解为所谓的布洛赫波函数，每个布洛赫波都是平面波，具有单值波矢 \mathbf{k}_i ，它定义为

$$\psi^{(j)}(\mathbf{r}) = b(\mathbf{k}^{(j)}, \mathbf{r}) = b^{(j)}(\mathbf{r}) \quad (\text{C.6})$$

这里我们规定，以后只要出现上标(j)，即表示该函数随着 $\mathbf{k}^{(j)}$ 而变化，亦即其表达式中含有 $\mathbf{k}^{(j)}$ 。

对于任一特定的物理情境，均存在不止一支布洛赫波。布洛赫的理论指出，周期势场中这样的波函数可以写为

$$b^{(j)}(\mathbf{r}) = b(\mathbf{k}^{(j)}, \mathbf{r}) = \mu(\mathbf{k}^{(j)}, \mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{k}^{(j)} \cdot \mathbf{r}} = \mu^{(j)}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{k}^{(j)} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{C.7})$$

这里的 $\mu^{(j)}(\mathbf{r})$ 为布洛赫函数，其亦为 \mathbf{r} 的周期函数，因此它可以表达为傅里叶级数

$$\mu^{(j)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} C_g^{(j)}(\mathbf{k}^{(j)}) e^{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{C.8})$$

我们将 $C_g^{(j)}$ 称为 j-sub-g 平面波振幅，它依赖于 $\mathbf{k}^{(j)}$ ，但不依赖于 \mathbf{r} 。于是可以写出 b 关于 j 的表达式：

$$b^{(j)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} C_g^{(j)}(\mathbf{k}^{(j)}) e^{2\pi i (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} = C_0^{(j)} e^{2\pi i \mathbf{k}^{(j)} \cdot \mathbf{r}} + C_g^{(j)} e^{2\pi i (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} + \dots \quad (\text{C.9})$$

可以看出，每一支布洛赫波只与一个波矢 $\mathbf{k}^{(j)}$ 有关，但它是 \mathbf{r} 的连续函数。每支布洛赫波都遍历了倒空间所有点求和，因此可以说每一支布洛赫波都与所有的 \mathbf{g} 相关。

现在可以写出总波函数 ψ^{tot} ：

$$\psi^{tot} = \sum_{j=1}^n \varepsilon^{(j)} \psi^{(j)} = \sum_{j=1}^n \varepsilon^{(j)} b(\mathbf{k}^{(j)}, \mathbf{r}) \quad (\text{C.10})$$

上式中 $\varepsilon^{(j)}$ 称为布洛赫波激发系数，它由样品类型、样品取向等一系列条件决定，可以告诉我们每一支布洛赫波的相对激发强度等信息。

现在我们来讨论薛定谔方程的解。方程可以整理为

$$\frac{1}{4\pi^2} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \left[\frac{2me}{h^2} E + \sum_{\mathbf{g}} U_{\mathbf{g}} e^{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \right] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{C.11})$$

定义样品内快电子的波矢 K ：

$$K^2 = \frac{2meE}{h^2} + U_0 = \chi^2 + U_0 \quad (\text{C.12})$$

其中 χ 是晶体外的波矢。我们将晶体平均内势 U_0 项从对所有 \mathbf{g} 求和的项中单列出来，这样方便考虑不同的 \mathbf{g} 矢量：

$$\frac{1}{4\pi^2} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + K^2 \psi(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{g}} U_{\mathbf{g}} e^{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{C.13})$$

对 $b^{(j)}(\mathbf{r})$ 进行二次微分：

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} C_g^{(j)} \nabla^2 \left(e^{2\pi i (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \right) = -4\pi^2 \sum_{\mathbf{g}} |\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}|^2 C_g^{(j)} e^{2\pi i (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{C.14})$$

代入化简后的薛定谔方程：

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4\pi^2} \left(-4\pi^2 \sum_g |\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}|^2 C_g^{(j)} e^{2\pi i (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \right) + K^2 \sum_g C_g^{(j)} e^{2\pi i (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \\ & + \sum_{\mathbf{h} \neq 0} U_h e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \sum_g C_g^{(j)} e^{2\pi i (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

这里我们将对 U_g 中 \mathbf{g} 的求和换成了对 \mathbf{h} 的求和，这两者都是哑标。

将式 (C.15) 中的下标按如下方式置换：

$$\sum_g \sum_{\mathbf{h} \neq 0} U_h C_g^{(j)} e^{2\pi i (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} U_h C_{\mathbf{g}-\mathbf{h}}^{(j)} e^{2\pi i (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{C.16})$$

将式 (C.16) 代入式 (C.15)，并合并式 (C.15) 中的指数项，得到

$$\sum_g \left(\left\{ -|\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}|^2 + K^2 \right\} C_g^{(j)} + \sum_{\mathbf{h} \neq 0} U_h C_{\mathbf{g}-\mathbf{h}}^{(j)} \right) e^{2\pi i (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} = 0 \quad (\text{C.17})$$

上式称为久期方程，因此应该有

$$\left\{ -|\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}|^2 + K^2 \right\} C_g^{(j)} + \sum_{\mathbf{h} \neq 0} U_h C_{\mathbf{g}-\mathbf{h}}^{(j)} = 0 \quad (\text{C.18})$$

再次作指标置换，将 \mathbf{h} 换成 $\mathbf{g}-\mathbf{h}$ ，这样有

$$\left\{ -|\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}|^2 + K^2 \right\} C_g^{(j)} + \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{g}} U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} C_{\mathbf{h}}^{(j)} = 0 \quad (\text{C.19})$$

这里的 $U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}}$ 项为晶体内势，它将布拉格束与倒格矢 \mathbf{g} 、 \mathbf{h} 耦合起来； $C_g^{(j)}$ 项为布洛赫波的振幅。

现在我们将上式改写成矩阵形式

$$\mathbf{T}^{(j)} \left\{ \mathbf{C}_g^{(j)} \right\} = \mathbf{0} \quad (\text{C.20})$$

这里的 $\left\{ \mathbf{C}_g^{(j)} \right\}$ 为列向量，需要注意的是它对应的变量是不同平面波分量 \mathbf{g} ，而不是各色散面对应的布洛赫波上标 i ，这意味着对每一个上标 i ，我们都可以写出一个对应的方程组式 (C.20)。 $\mathbf{T}^{(j)}$ 的矩阵元定义如下：

$$\begin{cases} a_{gg} = K^2 - |\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}|^2 = a_g \\ a_{gh} = U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} \end{cases} \quad (\text{C.21})$$

以波束 $-\mathbf{g}$ 、 $\mathbf{0}$ 、 \mathbf{g} 、 $2\mathbf{g}$ 和 $3\mathbf{g}$ 为例，此时矩阵可以写成

$$T = \begin{pmatrix} a_{-g} & U_{-g} & U_{-2g} & U_{-3g} & U_{-4g} \\ U_g & a_0 & U_{-g} & U_{-2g} & U_{-3g} \\ U_{2g} & U_g & a_g & U_{-g} & U_{-2g} \\ U_{3g} & U_{2g} & U_g & a_{2g} & U_{-g} \\ U_{4g} & U_{3g} & U_{2g} & U_g & a_{3g} \end{pmatrix} \quad (C.22)$$

理论上利用线性方程组有非零解的条件，亦即久期方程的系数行列式 $\det|T|$ 为零，我们可以得到一个 n 次多项式方程，求出其 n 个互不相同的解就可以求出不同的布洛赫波波矢 $\mathbf{k}^{(j)}$ 。但当 n 较大时， n 次多项式方程求解很困难。

Rusz 等人提出，可以将上面的公式写为本征方程的形式。若设 \mathbf{n} 为垂直晶体表面的单位矢量，那么布洛赫波的波矢可以表示为：

$$\mathbf{k}^{(j)} = \chi + \gamma^{(j)} \mathbf{n} \quad (C.23)$$

高能极限下，久期方程会从 $\gamma^{(j)}$ 的二次方程退化为一次本征值问题：

$$M \left\{ \mathbf{C}_g^{(j)} \right\} = \gamma^{(j)} \left\{ \mathbf{C}_g^{(j)} \right\} \quad (C.24)$$

这里 $\left\{ \mathbf{C}_g^{(j)} \right\}$ 为本征向量，波矢 $\mathbf{k}^{(j)}$ 为本征值，而 M 为非厄米矩阵^[171]：

$$M_{gh} = \frac{K^2 - (\chi + g)^2}{2(\chi + g) \cdot n} \delta_{gh} + (1 - \delta_{gh}) \frac{U_{g-h}}{2(\chi + g) \cdot n} \quad (C.25)$$

引入如下的对角阵 D ^[171]

$$D_{gh} = \delta_{gh} \left(1 + \frac{g \cdot n}{\chi \cdot n} \right) \quad (C.26)$$

这样本征值问题成为厄米的^[171]：

$$(D^{1/2} M D^{1/2}) \times \left(D^{1/2} \hat{\mathbf{C}}_g^{(j)} \right) = \gamma^{(j)} \left(D^{1/2} \hat{\mathbf{C}}_g^{(j)} \right) \quad (C.27)$$

可以将其记为^[171]

$$A \hat{\mathbf{C}}_g^{(j)} = \gamma^{(j)} \hat{\mathbf{C}}_g^{(j)} \quad (C.28)$$

这里的 A 是厄米阵^[171]：

$$A_{gh} = \frac{K^2 - (\chi + g)^2}{2(\chi + g) \cdot n} \delta_{gh} + (1 - \delta_{gh}) \frac{U_{g-h}}{2\sqrt{[(\chi + g) \cdot n][(\chi + h) \cdot n]}} \quad (C.29)$$

于是原布洛赫波系数可以由下式得到^[171]:

$$C_g^{(j)} = \hat{C}_g^{(j)} \left/ \sqrt{1 + \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}}{\chi \cdot \mathbf{n}}} \right. \quad (\text{C.30})$$

解此本征值方程即可将快电子波函数写成本征函数的线性组合。

下面我们来求布洛赫波激发系数 $\varepsilon^{(j)}$ 。设电子在晶体表面由单个平面波描述，且表面由 $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} = t_0$ 定义，则由边界条件可得^[171]:

$$\varepsilon^{(j)} = C_0^{(j)*} e^{-i\gamma^{(j)} t_0} \quad (\text{C.31})$$

于是我们可以写出电子在试样内不同位置处的波函数如下:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{jg} C_0^{(j)*} C_g^{(j)} e^{i\gamma^{(j)}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} - t_0)} e^{i(\chi + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{C.32})$$

最后，对于简单的双束情形容易写出

$$\begin{cases} \left(K^2 - |\mathbf{k}^{(j)}|^2 \right) C_0^{(j)} + U_{-\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}}^{(j)} = 0 \\ U_{\mathbf{g}} C_0^{(j)} + \left(K^2 - |\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}|^2 \right) C_{\mathbf{g}}^{(j)} = 0 \end{cases} \quad (\text{C.33})$$

因此有

$$\frac{C_{\mathbf{g}}^{(j)}}{C_0^{(j)}} = \frac{|\mathbf{k}^{(j)}|^2 - K^2}{U_{-\mathbf{g}}} \approx \frac{2K(|\mathbf{k}^{(j)}| - K)}{U_{-\mathbf{g}}} \quad (\text{C.34})$$

双束下波函数的形式为

$$\psi(\mathbf{r}) = A^{(1)} b^{(1)}(\mathbf{r}) + A^{(2)} b^{(2)}(\mathbf{r}) \quad (\text{C.35})$$

其中

$$\begin{cases} A^{(1)} = \cos \frac{\beta}{2} \\ A^{(2)} = \sin \frac{\beta}{2} \\ b^{(1)}(\mathbf{k}^{(1)}, \mathbf{r}) = C_0^{(1)} e^{2\pi i \mathbf{k}^{(1)} \cdot \mathbf{r}} + C_{\mathbf{g}}^{(1)} e^{2\pi i (\mathbf{k}^{(1)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \\ b^{(2)}(\mathbf{k}^{(2)}, \mathbf{r}) = C_0^{(2)} e^{2\pi i \mathbf{k}^{(2)} \cdot \mathbf{r}} + C_{\mathbf{g}}^{(2)} e^{2\pi i (\mathbf{k}^{(2)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \end{cases} \quad (\text{C.36})$$

附录 D 含动力学因子的 EELS 二次微分散射截面

本节内容为正文式 (4.7) 的推导。

在基于单原子散射的式 (4.6) 基础上, 若要考虑实际晶体材料, 首先应将此时的总二次微分散射截面写成对各原子位置求和的形式^[171]:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q \partial E} = \frac{4\gamma^2}{a_0^2} \frac{k_f}{k_i} \sum_a X_{ghg'h'}^{jj'l'}(\mathbf{a}) \frac{S_a(q, q', E)}{q^2 q'^2} \quad (\text{D.1})$$

这里的 $X_{ghg'h'}^{jj'l'}(\mathbf{a})$ 是快电子波函数各平面波系数的乘积, \mathbf{a} 代表发生非弹性散射的原子位置。作加和时, 我们需要考虑单胞中不同位置处原子具有的附加相位因子, 因此有^[171]

$$X_{ghg'h'}^{jj'l'}(\mathbf{a}) = C_0^{(j)*} C_g^{(j)} D_0^{(l)} D_h^{(l)*} C_0^{(j')} D_{g'}^{(l')*} D_{h'}^{(l')} \times \exp\left[i(\gamma^{(l)} - \gamma^{(l')})t\right] \times e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{a}} \quad (\text{D.2})$$

其中有^[171]

$$\begin{cases} \mathbf{q} = \mathbf{k}^{(l)} - \mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{h} - \mathbf{g} \\ \mathbf{q}' = \mathbf{k}^{(l')} - \mathbf{k}^{(j')} + \mathbf{h}' - \mathbf{g}' \end{cases} \quad (\text{D.3})$$

这里的 $\mathbf{a} = \mathbf{R} + \mathbf{u}_0$, 即晶格矢与基矢之和。

首先讨论在所有晶格矢上的求和^[171]:

$$\frac{1}{N} \sum_a e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{a}} = \frac{1}{N_u} \sum_u e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{u}} \cdot \frac{1}{N_R} \sum_R e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}} \quad (\text{D.4})$$

且有^[171]

$$\mathbf{q} - \mathbf{q}' = \left[(\gamma^{(j)} - \gamma^{(j')}) - (\gamma^{(l)} - \gamma^{(l')}) \right] \mathbf{n} + \mathbf{h} - \mathbf{h}' + \mathbf{g} - \mathbf{g}' \quad (\text{D.5})$$

以下记 $\Delta = (\gamma^{(j)} - \gamma^{(j')}) - (\gamma^{(l)} - \gamma^{(l')})$ 。因为 \mathbf{g} 、 \mathbf{h} 的代数和为倒格矢 \mathbf{G} 且满足 $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$, 那么可以得到^[171]

$$\sum_R e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}} = \sum_R e^{i\Delta n \cdot \mathbf{R}} \quad (\text{D.6})$$

当 \mathbf{n} 为任意取向时求和困难, 若只考虑 $\mathbf{n} // \mathbf{e}_z$ 的情形则有^[171]

$$\sum_R e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}} = N_R e^{i\Delta t/2} \frac{\sin \Delta(t/2)}{\Delta(t/2)} \quad (\text{D.7})$$

这里 t 是试样的厚度。进一步对所有原子求和后有^[171]

$$\frac{1}{N} \sum_a e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot \mathbf{a}} = e^{i\Delta t/2} \frac{\sin \Delta(t/2)}{\Delta(t/2)} \frac{1}{N_u} \sum_u e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot \mathbf{u}} \quad (\text{D.8})$$

此时总二次微分散射截面的表达式为^[171]

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q \partial E} = \frac{4\gamma^2}{a_0^2} \frac{k_f}{k_i} \sum_{ghg'h'} \frac{1}{N_u} \sum_u \frac{S_u(q, q', E)}{q^2 q'^2} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot \mathbf{u}} \sum_{jlj'l'} Y_{ghg'h'}^{jlj'l'} T_{jlj'l'}(t) \quad (\text{D.9})$$

其中

$$\begin{cases} Y_{ghg'h'}^{jlj'l'} = C_0^{(j)*} C_g^{(j)} D_0^{(l)} D_h^{(l)*} C_0^{(j')} C_{g'}^{(j')} D_0^{(l')*} D_{h'}^{(l')} \\ T_{jlj'l'}(t) = e^{i\Delta t/2} \frac{\sin \Delta(t/2)}{\Delta(t/2)} \end{cases} \quad (\text{D.10})$$

这里 $Y_{ghg'h'}^{jlj'l'}$ 仅与入射和出射束本征矢有关, 而 $T_{jlj'l'}(t)$ 依赖于厚度和本征值。

下面来计算混合动力学因子, 其严格计算十分复杂。在电偶极近似下引入算符 $r_+ = \frac{x+iy}{\sqrt{2}}$ 、 $r_- = \frac{x-iy}{\sqrt{2}}$ 和 $r_0 = z$ 后, 可将混合动力学因子写成以下形式^[168]:

$$\begin{aligned} S(q, q', E) = & \frac{q_x q'_x + q_y q'_y}{2} [\mu_+(E) + \mu_-(E)] + q_z^2 \mu_0(E) \\ & + i \frac{q_x q'_y - q_y q'_x}{2} [\mu_+(E) - \mu_-(E)] \end{aligned} \quad (\text{D.11})$$

其中

$$\begin{cases} \mu_+(E) = \sum_f \left| \langle f | \frac{x+iy}{\sqrt{2}} | i \rangle \right|^2 \delta(E - E_f + E_i) \\ \mu_-(E) = \sum_f \left| \langle f | \frac{x-iy}{\sqrt{2}} | i \rangle \right|^2 \delta(E - E_f + E_i) \\ \mu_0(E) = \sum_f |\langle f | z | i \rangle|^2 \delta(E - E_f + E_i) \end{cases} \quad (\text{D.12})$$

这里的 $\mu_+(E)$ 、 $\mu_-(E)$ 和 $\mu_0(E)$ 可以视为样品晶体在左旋圆偏振、右旋圆偏振和平行于波矢方向偏振这样三种 X 射线的照射下, 所得到的归一化的 X 射线吸收谱。现在, 我们再定义一个新的量^[8]

$$\begin{aligned} A_{q,q'} &= \sum_{\substack{jlj'l' \\ ghg'h'}} Y_{ghg'h'}^{jlj'l'} T_{jlj'l'}(t) \\ &= \sum_{\substack{jlj'l' \\ ghg'h'}} C_0^{(j)*} C_g^{(j)} D_0^{(l)} D_h^{(l)*} C_0^{(j')} C_{g'}^{(j')} D_0^{(l')*} D_{h'}^{(l')} e^{i\Delta t/2} \frac{\sin \Delta(t/2)}{\Delta(t/2)} \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

此时二次微分散射截面为^[168]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q \partial E} \right)_{\pm} = & \sum_u [\mu_+(E) + \mu_-(E)] \times \left[\sum_q \left(\frac{q_x^2 + q_y^2}{2q^4} A_{q,q} + \frac{q_x'^2 + q_y'^2}{2q'^4} A_{q',q'} \right) \right. \\ & + \sum_q \sum_{q'} \frac{q_x q_x' + q_y q_y'}{q^2 q'^2} \operatorname{Re}(A_{q,q'}) \Big] \\ & + \sum_u \mu_0(E) \times \left[\sum_q \left(\frac{q_z^2}{q^4} A_{q,q} + \frac{q_z'^2}{q'^4} A_{q',q'} \right) + \sum_q \sum_{q' \neq q} \frac{2q_z^2}{q^2 q'^2} \operatorname{Re}(A_{q,q'}) \right] \\ & \pm \sum_u [\mu_+(E) - \mu_-(E)] \times \sum_q \sum_{q' \neq q} \frac{q_x q_y' - q_y q_x'}{q^2 q'^2} \operatorname{Im}(A_{q,q'}) \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

再作近似

$$\mu_0(E) \approx \frac{1}{3} [\mu_+(E) + \mu_-(E) + \mu_0(E)] \quad (\text{D.15})$$

可以将上式化简为

$$\begin{aligned} \sigma_{\pm} = & \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q \partial E} \right)_{\pm} = \sum_u [\mu_+(E) + \mu_-(E) + \mu_0(E)] \times \frac{1}{3} \sum_q \left(\frac{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2}{q^4} A_{q,q} + \frac{q_x'^2 + q_y'^2 + q_z'^2}{q'^4} A_{q',q'} \right) \\ & + \sum_u [\mu_+(E) + \mu_-(E) + \mu_0(E)] \times \frac{2}{3} \sum_q \sum_{q'} \frac{q_x q_x' + q_y q_y' + q_z q_z'}{q^2 q'^2} \operatorname{Re}(A_{q,q'}) \\ & \pm \sum_u [\mu_+(E) - \mu_-(E)] \times \sum_q \sum_{q' \neq q} \frac{q_x q_y' - q_y q_x'}{q^2 q'^2} \operatorname{Im}(A_{q,q'}) \end{aligned} \quad (\text{D.16})$$

注意到上式中相应于 $\mu_+(E) + \mu_-(E) + \mu_0(E)$ 的三个求和式可以合并, 从而有^[8]

$$\begin{aligned} \sigma_{\pm} = & \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial Q \partial E} \right)_{\pm} = \sum_u [\mu_+(E) + \mu_-(E) + \mu_0(E)] \times \frac{2}{3} \sum_q \sum_{q'} \frac{q_x q_x' + q_y q_y' + q_z q_z'}{q^2 q'^2} \operatorname{Re}(A_{q,q'}) \\ & \pm \sum_u [\mu_+(E) - \mu_-(E)] \times \sum_q \sum_{q' \neq q} \frac{q_x q_y' - q_y q_x'}{q^2 q'^2} \operatorname{Im}(A_{q,q'}) \end{aligned} \quad (\text{D.17})$$

式(D.17)即为衍射平面内一对正负位置处的 EELS 二次微分散射截面, 亦即正文中的式 (4.7)。

参考文献

- [1] 汪克林. 高等量子力学. 北京: 科学出版社, 2013.
- [2] 姜寿亭, 李卫. 凝聚态磁性物理. 北京: 科学出版社, 2003.
- [3] 金汉民. 磁性物理. 北京: 科学出版社, 2013.
- [4] 近藤大辅, 及川哲夫. 材料评价的分析电子显微学方法. 刘安生, 译. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [5] Schattschneider P, Rubino S, Hébert C, et al. Detection of magnetic circular dichroism using a transmission electron microscope. *Nature*, 2006, 441(7092):486-488.
- [6] Tonomura A, Matsuda T, Endo J. Direct Observation of Fine Structure of Magnetic Domain Walls by Electron Holography. *Physical Review Letters*, 1980, 44(21):1430-1435.
- [7] Ishizuka K, Allman B. Phase measurement of atomic resolution image using transport of intensity equation. *Journal of Electron Microscopy*, 2005, 54(3):191-197.
- [8] Wang Z Q, Zhong X Y, Yu R, et al. Quantitative experimental determination of site-specific magnetic structures by transmitted electrons. *Nature Communications*, 2013, 4: 1395.
- [9] Valasek J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. *Physical Review*, 1921, 17(4):475-481.
- [10] Wull B. Barium Titanate: a New Ferro-Electric. *Nature*, 1946, 157(3998):808.
- [11] Jaffe B, Roth R S, Marzullo S. Piezoelectric Properties of Lead Zirconate - Lead Titanate Solid - Solution Ceramics. *Journal of Applied Physics*, 1954, 25(6):809-810.
- [12] Choi S W, Shrout T R, Jang S J, et al. Dielectric and pyroelectric properties in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system. *Ferroelectrics*, 1989, 100(1):29-38.
- [13] Lurio A, Stern E. Dielectric Behavior of Single Crystals of Tri - Glycine Sulfate (TGS) from 1 kc to 2500 Mc. *Journal of Applied Physics*, 1960, 31(6):1125-1126.
- [14] Fu D, Cai H, Liu Y, et al. Diisopropylammonium Bromide Is a High-Temperature Molecular Ferroelectric Crystal. *Science*, 2013, 339(6118):425-428.
- [15] Lovinger A J. Ferroelectric Polymers. *Science*, 1983, 220(4602):1112-1121.
- [16] Zhang L, Chen J, Fan L, et al. Giant polarization in super-tetragonal thin films through interphase strain. *Science*, 2018, 361(6401):494-497.
- [17] Li F, Cabral M J, Xu B, et al. Giant piezoelectricity of Sm-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals. *Science*, 2019, 364(6437):264-268.
- [18] Fei Z, Zhao W, Palomaki T A, et al. Ferroelectric switching of a two-dimensional metal. *Nature*, 2018, 560(7718):336-339.
- [19] Ye H, Tang Y, Li P, et al. Metal-free three-dimensional perovskite ferroelectrics. *Science*, 2018, 361(6398):151-155.
- [20] 钟维烈. 铁电体物理学. 北京: 科学出版社, 1996.

- [21] Jia C, Nagarajan V, He J, et al. Unit-cell scale mapping of ferroelectricity and tetragonality in epitaxial ultrathin ferroelectric films. *Nature Materials*, 2007,6(1):64-69.
- [22] Jia C, Mi S, Urban K, et al. Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films. *Nature Materials*, 2008,7(1):57-61.
- [23] Nelson C T, Winchester B, Zhang Y, et al. Spontaneous Vortex Nanodomain Arrays at Ferroelectric Heterointerfaces. *Nano Letters*, 2011,11(2):828-834.
- [24] Jia C L, Urban K W, Alexe M, et al. Direct Observation of Continuous Electric Dipole Rotation in Flux-Closure Domains in Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃. *Science*, 2011, 331(6023):1420-1423.
- [25] Li Y, Yu R, Zhou H, et al. Direct Observation of Thickness Dependence of Ferroelectricity in Freestanding BaTiO₃ Thin Film. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015,98(9):2710-2712.
- [26] Shi T, Xie L, Gu L, et al. Why Sn doping significantly enhances the dielectric properties of Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃. *Scientific Reports*, 2015,5: 8606.
- [27] Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, et al. Observation of polar vortices in oxide superlattices. *Nature*, 2016,530(7589):198-201.
- [28] Tan X, Frederick J, Ma C, et al. Electric-field-induced antiferroelectric to ferroelectric phase transition in mechanically confined. *Physical Review B*, 2010,81(1):14103.
- [29] Jona F, Shirane G, Pepinsky R. Optical Study of PbZrO₃, and NaNbO₃ Single Crystals. *Physical Review*, 1955,97(6):1584-1593.
- [30] Sawada A, Mase Y, Takagi Y. Microscopic Observation of Antiferroelectric Domains of NH₄H₂PO₄. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1970,29(4):969-972.
- [31] Moritake H, Shigeno N, Ozaki M, et al. Optical and dielectric properties of antiferroelectric liquid crystals and their surface effects. *Liquid Crystals*, 1993,14(5):1283-1293.
- [32] Anwar S, Lalla N P. Electron microscopic studies of the antiferroelectric phase in Sr_{0.60}Ca_{0.40}TiO₃ ceramic. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008,181(5):997-1004.
- [33] Viehland D. Transmission electron microscopy study of high-Zr-content lead zirconate titanate. *Physical Review B*, 1995,52(2):778-791.
- [34] Tanaka M, Saito R, Tsuzuki K. Electron Microscopic Studies on Domain Structure of PbZrO₃. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1982,21(Part 1, No. 2):291-299.
- [35] Chen J, Feng D. TEM Study of Phases and Domains in NaNbO₃ at Room Temperature. *physica status solidi (a)*, 1988,109:171-185.
- [36] Yamazoe S, Sakurai H, Saito T, et al. Observation of domain structure in 001 orientated NaNbO₃ films deposited on (001)SrTiO₃ substrates by laser beam scanning microscopy. *Applied Physics Letters*, 2010,96(9):92901.
- [37] Yamazoe S, Kohori A, Sakurai H, et al. Laser beam scanning microscope and piezoresponse force microscope studies on domain structured in 001-, 110-, and 111-oriented NaNbO₃ films. *Journal of Applied Physics*, 2012,112(5):52007.

- [38] Fujii I, Wada T. Domain observation of potassium-modified NaNbO₃ epitaxial films by confocal laser scanning microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016,55:10T-12T.
- [39] Zhuo F, Li Q, Zhou Y, et al. Large field-induced strain, giant strain memory effect, and high thermal stability energy storage in (Pb,La)(Zr,Sn,Ti)O₃ antiferroelectric single crystal. *Acta Materialia*, 2018,148:28-37.
- [40] Sun N X, Srinivasan G. Voltage Control of Magnetism in Multiferroic Heterostructures and Devices. *Spin*, 2012,02(03):1240004.
- [41] Liu J M, Wang K F, Wang Y, et al. Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnets with antiferroelectric and antiferromagnetic orders. *Computational Materials Science*, 2004,30(3-4):389-396.
- [42] Zhou Z, Zhang X Y, Xie T F, et al. Strong non-volatile voltage control of magnetism in magnetic/antiferroelectric magnetoelectric heterostructures. *Applied Physics Letters*, 2014,104(1):12905.
- [43] Mirshekarloo M S, Yakovlev N, Wong M F, et al. Magneto-optical Kerr effect investigation on magnetoelectric coupling in ferromagnetic/antiferroelectric multilayer thin film structures. *Applied Physics Letters*, 2012,101(17):172905.
- [44] Zhou J, Chen X, Lv L, et al. Magnetoelectric coupling in antiferroelectric and magnetic laminate composites. *Applied Physics A*, 2011,104(1):461-464.
- [45] Mirshekarloo M S, Yao K, Sritharan T. Ferroelastic Strain Induced Antiferroelectric-Ferroelectric Phase Transformation in Multilayer Thin Film Structures. *Advanced Functional Materials*, 2012,22(19):4159-4164.
- [46] Pan W, Zhang Q, Bhalla A, et al. Field-Forced Antiferroelectric-to-Ferroelectric Switching in Modified Lead Zirconate Titanate Stannate Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989,72(4):571-578.
- [47] Sharifzadeh Mirshekarloo M, Zhang L, Yao K, et al. Electromechanical properties and fatigue of antiferroelectric (Pb, La) (Zr, Sn, Ti)O₃ thin film cantilevers fabricated by micromachining. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2012,187:127-131.
- [48] Liao Z, Xue F, Sun W, et al. Reversible phase transition induced large piezoelectric response in Sm-doped BiFeO₃ with a composition near the morphotropic phase boundary. *Physical Review B*, 2017,95(21): 214101.
- [49] Liao Z, Sun W, Zhang Q, et al. Microscopic origin of the high piezoelectric response of Sm-doped BiFeO₃ near the morphotropic phase boundary. *Journal of Applied Physics*, 2019,125(17):175113.
- [50] Bharadwaja S S N, Krupanidhi S B. Dielectric and dc electrical studies of antiferroelectric lead zirconate thin films. *Materials Science & Engineering B*, 2000,78(1):1-10.
- [51] Hao X, Zhai J, Yao X. Improved Energy Storage Performance and Fatigue Endurance of Sr-Doped PbZrO₃ Antiferroelectric Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009,92(5):1133-1135.

- [52] Parui J, Krupanidhi S B. Enhancement of charge and energy storage in sol-gel derived pure and La-modified PbZrO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 2008,92(19):192901.
- [53] Ye M, Sun Q, Chen X, et al. Effect of Eu Doping on the Electrical Properties and Energy Storage Performance of PbZrO₃ Antiferroelectric Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011,94(10):3234-3236.
- [54] Sharifzadeh Mirshekarloo M, Yao K, Sritharan T. Large strain and high energy storage density in orthorhombic perovskite (Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{1-x-y}Sn_xTi_y)O₃ antiferroelectric thin films. *Applied Physics Letters*, 2010,97(14):142902.
- [55] Xu B, Moses P, Pai N G, et al. Charge release of lanthanum-doped lead zirconate titanate stannate antiferroelectric thin films. *Applied Physics Letters*, 1998,72(5):593-595.
- [56] Zhang H, Chen X, Cao F, et al. Charge-Discharge Properties of an Antiferroelectric Ceramics Capacitor Under Different Electric Fields. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010,93(12):4015-4017.
- [57] Young S E, Zhang J Y, Hong W, et al. Mechanical self-confinement to enhance energy storage density of antiferroelectric capacitors. *Journal of Applied Physics*, 2013,113(5):54101.
- [58] Yashima M, Matsuyama S, Sano R, et al. Structure of Ferroelectric Silver Niobate AgNbO₃. *Chemistry of Materials*, 2011,23(7):1643-1645.
- [59] Francombe M H, Lewis B. Structural and electrical properties of silver niobate and silver tantalate. *Acta Crystallographica*, 1958,11(3):175-178.
- [60] Kania A, Roleder K, Bukaszewski M. The ferroelectric phase in AgNbO₃. *Ferroelectrics*, 1984,52(1):265-269.
- [61] Verwerft M, van Tendeloo G, van Landuyt J, et al. Trial Model for the Tilting Scheme in AgNbO₃ Derived by Electron Diffraction and Imaging. *physica status solidi (a)*, 1988,109:67-78.
- [62] Verwerft M, van Dyck D, Brabers V A M, et al. Electron Microscopic Study of the Phase Transformations in AgNbO₃. *physica status solidi (a)*, 1989,112:451-466.
- [63] Kania A. An additional phase transition in silver niobate AgNbO₃. *Ferroelectrics*, 1998,205(1):19-28.
- [64] Fabry J, Zikmund Z, Kania A, et al. Silver niobium trioxide, AgNbO₃. *Acta Crystallographica Section C-Structural Chemistry*, 2000,C56:916-918.
- [65] Ratuszna A, Pawluk J, Kania A. Temperature Evolution of the Crystal Structure of AgNbO₃. *Phase Transitions*, 2003,76(6):611-620.
- [66] Fu D, Endo M, Taniguchi H, et al. AgNbO₃: A lead-free material with large polarization and electromechanical response. *Applied Physics Letters*, 2007,90(25):252907.
- [67] Sciau P, Kania A, Dkhil B, et al. Structural investigation of AgNbO₃ phases using x-ray and neutron diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004,16:2795.
- [68] Levin I, Krayzman V, Woicik J C, et al. Structural changes underlying the diffuse dielectric response in AgNbO₃. *Physical Review B*, 2009,79(10):104113.

- [69] Levin I, Woicik J C, Llobet A, et al. Displacive Ordering Transitions in Perovskite-Like $\text{AgNb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(17):4987-4995.
- [70] Grinberg I, Rappe A M. Ab initio study of silver niobate [C]. *AIP Conference Proceedings*. New York: AIP Publishing, 2003, 677: 130-138. <https://doi.org/10.1063/1.1609946>.
- [71] Niranjan M K, Asthana S. First principles study of lead free piezoelectric AgNbO_3 and $(\text{Ag}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ solid solutions. *Solid State Communications*, 2012, 152(17):1707-1710.
- [72] Moriwake H, Fisher C A J, Kuwabara A, et al. A First-Principles Study of the Ferroelectric Phase of AgNbO_3 . *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, 51:2L-9L.
- [73] Yashima M, Matsuyama S. Origin of the Ferrielectricity and Visible-Light Photocatalytic Activity of Silver Niobate AgNbO_3 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(47):24902-24906.
- [74] Moriwake H, Konishi A, Ogawa T, et al. Polarization fluctuations in the perovskite-structured ferroelectric AgNbO_3 . *Physical Review B*, 2018, 97(22): 224104.
- [75] Tian Y, Jin L, Zhang H, et al. High energy density in silver niobate ceramics. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(44):17279-17287.
- [76] Zhao L, Liu Q, Zhang S, et al. Lead-free AgNbO_3 anti-ferroelectric ceramics with an enhanced energy storage performance using MnO_2 modification. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(36):8380-8384.
- [77] Tian Y, Jin L, Zhang H, et al. Phase transitions in bismuth-modified silver niobate ceramics for high power energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(33):17525-17531.
- [78] Zhao L, Gao J, Liu Q, et al. Silver Niobate Lead-Free Antiferroelectric Ceramics: Enhancing Energy Storage Density by B-Site Doping. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1):819-826.
- [79] Zhao L, Liu Q, Gao J, et al. Lead-Free Antiferroelectric Silver Niobate Tantalate with High Energy Storage Performance. *Adv Mater*, 2017, 29(31).
- [80] Gao J, Zhang Y, Zhao L, et al. Enhanced antiferroelectric phase stability in La-doped AgNbO_3 : perspectives from the microstructure to energy storage properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(5):2225-2232.
- [81] Landau L. The Theory of Phase Transitions. *Nature*, 1936, 138(3498):840-841.
- [82] Ландау. К теории фазовых переходов I. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1937, 7:19-32.
- [83] Ландау. К теории фазовых переходов II. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1937, 7:627.
- [84] Devonshire A F. XCVI. Theory of barium titanate. —Part I. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1949, 40(309): 1040-1063.
- [85] Гинзбург. О поляризации и пьезоэффекте титаната бария вблизи точки сегнетоэлектрического перехода. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1949, 19(1):36-41.

- [86] Devonshire A F. CIX. Theory of barium titanate.—Part II. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1951,42(333):1065-1079.
- [87] Devonshire A F. Theory of ferroelectrics. Advances in Physics, 1954, 3(10): 85-130.
- [88] Kittel C. Theory of Antiferroelectric Crystals. Physical Review, 1951,82(5):729-732.
- [89] Toledano P, Guennou M. Theory of antiferroelectric phase transitions. Physical Review B, 2016,94:14107.
- [90] Tolédano P, Khalyavin D D. Symmetry-determined antiferroelectricity in PbZrO_3 , NaNbO_3 , and PbHfO_3 . Physical Review B, 2019,99(2):24105.
- [91] 章晓中. 电子显微分析. 北京: 清华大学出版社, 2006.
- [92] Williams D B, Carter C B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. New York: Springer, 2009.
- [93] Rose H. Gaussian Optics and Correction of Aberration of Light and Electron Lenses[手稿]. 2018.
- [94] 华中一, 顾昌鑫. 电子光学. 上海: 复旦大学出版社, 1993.
- [95] 杜秉初, 汪健如. 电子光学. 北京: 清华大学出版社, 2002.
- [96] Von O. Scherzer. Über einige Fehler von Elektronenlinsen. Zeitschrift für Physik, 1936, 101(9-10):593-603.
- [97] Haider M, Uhlemann S, Schwan E, et al. Electron microscopy image enhanced. Nature, 1998,392:768-769.
- [98] Haider M, Rose H, Uhlemann S, et al. Towards 0.1 nm resolution with the first spherically corrected transmission electron microscope. Journal of Electron Microscopy, 1998,47(5):395-405.
- [99] Urban K, Kabius B, Haider M, et al. A way to higher resolution: spherical-aberration correction in a 200 kV transmission electron microscope. Journal of Electron Microscopy, 1999,48(6):821-826.
- [100] 朱静, 叶恒强, 王仁卉, 等. 高空间分辨分析电子显微学. 北京: 科学出版社, 1987.
- [101] Jia C L, Houben L, Thust A, et al. On the benefit of the negative-spherical-aberration imaging technique for quantitative HRTEM. Ultramicroscopy, 2010,110(5):500-505.
- [102] Jia C L, Lentzen M, Urban K. Atomic-resolution imaging of oxygen in perovskite ceramics. Science, 2003,299(5608):870-873.
- [103] Lentzen M, Jahnens B, Jia C L, et al. High-resolution imaging with an aberration-corrected transmission electron microscope. Ultramicroscopy, 2002,92(3-4):233-242.
- [104] Pennycook S J, Nellist P D. Scanning Transmission Electron Microscopy: imaging and analysis. New York: Springer, 2011.
- [105] Lazic I, Bosch E G T. Analytical Review of Direct Stem Imaging Techniques for Thin Samples. Advances in Imaging and Electron Physics, 2017,199:75-184.
- [106] Lazić I, Bosch E G T, Lazar S. Phase contrast STEM for thin samples: Integrated differential phase contrast. Ultramicroscopy, 2016,160:265-280.

- [107] Rodenburg J M. Ptychography and Related Diffractive Imaging Methods. *Advances in Imaging and Electron Physics*, 2008(150):87-184.
- [108] Jiang Y, Chen Z, Han Y, et al. Electron ptychography of 2D materials to deep sub-ångström resolution. *Nature*, 2018,559(7714):343-349.
- [109] Ishikawa R, Okunishi E, Sawada H, et al. Direct imaging of hydrogen-atom columns in a crystal by annular bright-field electron microscopy. *Nature Materials*, 2011,10(4):278-281.
- [110] Rayleigh. On the theory of optical images, with special reference to the microscope. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1896,42(255):167-195.
- [111] Pennycook S J. Z-Contrast Transmission Electron Microscopy: Direct Atomic Imaging of Materials. *Annual Review of Materials Science*, 1992,22:171-195.
- [112] Shibata N, Findlay S D, Kohno Y, et al. Differential phase-contrast microscopy at atomic resolution. *Nature Physics*, 2012,8(8):611-615.
- [113] Bosch E G T, Lazic I, Lazar S. Integrated Differential Phase Contrast (iDPC) STEM: A New Atomic Resolution STEM Technique To Image All Elements Across the Periodic Table. *Microscopy and Microanalysis*, 2016,22(S3):306-307.
- [114] Lazic I, Bosch E G T, Lazar S, et al. Integrated Differential Phase Contrast (iDPC) - Direct Phase Imaging in STEM for Thin Samples. *Microscopy and Microanalysis*, 2016,22(S3):36-37.
- [115] Gauquelin N, van den Bos K H W, Béché A, et al. Determining oxygen relaxations at an interface: A comparative study between transmission electron microscopy techniques. *Ultramicroscopy*, 2017,181:178-190.
- [116] 郭可信. 电子衍射图在晶体学中的应用. 北京: 科学出版社, 1983.
- [117] Zhu J, Cowley J M. Microdiffraction from Antiphase Domain Boundaries in Cu₃Au. *Acta Crystallogr A*, 1982,38(5):718-724.
- [118] Zhu J, Cowley J M. Microdiffraction from Stacking Faults and Twin Boundaries in FCC Crystals. *J. Appl. Cryst.*, 1983,16(2):171-175.
- [119] 朱静, Cowley J. M. $\mu\mu$ -衍射的分析原理及 G-P(I)区的 $\mu\mu$ -衍射强度分布的解析表达式. *钢铁研究总院学报*, 1984,4(3):315-322.
- [120] Zhu J, Ye H Q, Cowley J M. Effect of antiphase domain boundaries on microdiffraction computer simulation. *Ultramicroscopy*, 1985,18(1-4):111-116.
- [121] Miao S, Zhu J, Zhang X, et al. Electron diffraction and HREM study of a short-range ordered structure in the relaxor ferroelectric PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃. *Physical Review B*, 2001,65:52101.
- [122] Paściak M, Welberry T R, Kulda J, et al. Polar nanoregions and diffuse scattering in the relaxor ferroelectric PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃. *Physical Review B*, 2012,85(22): 224109.
- [123] Welberry T R, Goossens D J. Chemical origin of nanoscale polar domains in PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃. *Physical Review B*, 2006,74:224108.

- [124] Ye Z G, Bing Y, Zhong Z, et al. Electric-field-induced redistribution of polar nano-regions in a relaxor ferroelectric. *Nature Materials*, 2006,5(2):134-140.
- [125] Ge W, Luo C, Devreugd C P, et al. Direct evidence of correlations between relaxor behavior and polar nano-regions in relaxor ferroelectrics: A case study of lead-free piezoelectrics $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$. *Applied Physics Letters*, 2013,103(24):241914.
- [126] Shi T, Gu L, Zhu J. Explanation of diffuse scattering mechanism based on the structure of polar nanoregions in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$. *Journal of Applied Physics*, 2016,120:124103.
- [127] 郭可信. 不完整晶体的漫散衍射: 全国第二届金属物理学术会议, 上海, 1962[C]. 全国第二届金属物理学术会议论文集编辑委员会. X射线学及电子显微术的进展. 上海: 上海科学技术出版社, 1966: 27-75.
- [128] 朱静. 定量电子晶体学——硼对 Ni_3Al 的电荷密度分布的影响. *材料研究学报*, 1997,11(6):639-648.
- [129] Zhu J, Miao Y, Guo J T. The effect of Boron on charge density of Ni_3Al . *Acta Mater*, 1997,45(5):1989-1994.
- [130] Egerton R F. Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope. 段晓峰, 高尚鹏, 张志华, et al, 译. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [131] Tatsumi K, Muto S. Local electronic structure analysis by site-selective ELNES using electron channeling and first-principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009,21(10):104213.
- [132] Tatsumi K, Muto S, Nishida I, et al. Site-specific electronic configurations of Fe 3d states by energy loss by channeled electrons. *Applied Physics Letters*, 2010,96(20):201911.
- [133] Hitchcock A P. Near Edge Electron Energy Loss Spectroscopy: Comparison to X-ray Absorption. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993,32(S2):176.
- [134] van Aken P A, Liebscher B. Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals: new evaluation schemes of Fe L_{2,3} electron energy-loss near-edge spectra. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2002,29(3):188-200.
- [135] Shah A B, Ramasse Q M, Zhai X, et al. Probing Interfacial Electronic Structures in Atomic Layer LaMnO_3 and SrTiO_3 Superlattices. *Advanced Materials*, 2010,22(10):1156-1160.
- [136] Schulmeister K, Mader W. TEM investigation on the structure of amorphous silicon monoxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003,320(1-3):143-150.
- [137] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 2015.
- [138] Rusz J, Muto S, Tatsumi K. New algorithm for efficient Bloch-waves calculations of orientation-sensitive ELNES. *Ultramicroscopy*, 2013,125:81-88.
- [139] Yu R, Hu L H, Cheng Z Y, et al. Direct subangstrom measurement of surfaces of oxide particles. *Physical review letters*, 2010,105(22):226101.
- [140] He M, Yu R, Zhu J. Subangstrom Profile Imaging of Relaxed $\text{ZnO}(10\bar{1}\bar{0})$ Surfaces. *Nano Letters*, 2012,12(2):704-708.

- [141] Deng S, Cheng S, Xu C, et al. Atomic Mechanism of Hybridization-Dependent Surface Reconstruction with Tailored Functionality in Hexagonal Multiferroics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017,9(32):27322-27331.
- [142] Liu L, Sun Y, Cheng Z, et al. Subsurface reconstruction and saturation of surface bonds. *Science Bulletin*, 2018,63(23):1570-1575.
- [143] Gao P, Britson J, Jokisaari J R, et al. Atomic-scale mechanisms of ferroelastic domain-wall-mediated ferroelectric switching. *Nature Communications*, 2013,4: 2791.
- [144] Seidel J, Martin L W, He Q, et al. Conduction at domain walls in oxide multiferroics. *Nature Materials*, 2009,8(3):229-234.
- [145] Catalan G, Lubk A, Vlooswijk A H, et al. Flexoelectric rotation of polarization in ferroelectric thin films. *Nature Materials*, 2011,10(12):963-967.
- [146] Tang Y L, Zhu Y L, Wang Y J, et al. Atomic-scale mapping of dipole frustration at 90° charged domain walls in ferroelectric PbTiO₃ films. *Scientific Reports*, 2014,4: 4115.
- [147] Tang Y L, Zhu Y L, Ma X L, et al. Observation of a periodic array of flux-closure quadrants in strained ferroelectric PbTiO₃ films. *Science*, 2015,348(6234):547-551.
- [148] Xie L, Li Y L, Yu R, et al. Static and dynamic polar nanoregions in relaxor ferroelectric Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ system at high temperature. *Physical Review B*, 2012,85(1):14118.
- [149] Li F, Lin D, Chen Z, et al. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design. *Nature Materials*, 2018,17(4):349-354.
- [150] Kilaas R. Optimal and near-optimal filters in high-resolution electron microscopy. *Journal of Microscopy*, 1998,190(1-2):45-51.
- [151] Wang H, Zhu J, Zhang X W, et al. Hierarchical Domain Structure of Adaptive MB Phase in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-32%PbTiO₃ Single Crystal. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008,91(7):2382-2384.
- [152] Yu R, Lentzen M, Zhu J. Effective object planes for aberration-corrected transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2012,112(1):15-21.
- [153] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006,442(7104):759-765.
- [154] Ma Y G, Cheng W N, Ning M, et al. Magnetoelectric effect in epitaxial Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ / La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ composite thin film. *Applied Physics Letters*, 2007,90(15):152911.
- [155] Vaz C A, Hoffman J, Segal Y, et al. Origin of the magnetoelectric coupling effect in Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ Multiferroic heterostructures. *Physical Review Letters*, 2010,104(12):127202.
- [156] Vaz C A F, Segal Y, Hoffman J, et al. Temperature dependence of the magnetoelectric effect in Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃/ La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ multiferroic heterostructures. *Applied Physics Letters*, 2010,97(4):42506.
- [157] Yu P, Lee J S, Okamoto S, et al. Interface ferromagnetism and orbital reconstruction in BiFeO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructures. *Physical Review Letters*, 2010,105(2):27201.

- [158] Li T X, Zhang M, Yu F J, et al. Effect of misfit strain on multiferroic and magnetoelectric properties of epitaxial La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/BaTiO₃ bilayer. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012,45(8):85002.
- [159] Li T, Hu Z, Zhang M, et al. Frequency dependence of magnetoelectric effect in epitaxial La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/BaTiO₃ bilayer film. *Applied Surface Science*, 2012,258(10):4558-4562.
- [160] Park J H, Vescovo E, Kim H J, et al. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, 1998,392:794-796.
- [161] Mao H J, Miao P X, Cong J Z, et al. Interface-modification-enhanced tunnel electroresistance in multiferroic tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, 2014,116(5):53703.
- [162] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, et al. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance. *Physical Review B*, 1995,51(20):14103-14109.
- [163] Ju H L, Kwon C, Li Q, et al. Giant magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃ films near room temperature. *Applied Physics Letters*, 1994,65(16):2108-2110.
- [164] 郭玉献. XMCD 实验技术及其在铁磁薄膜中的应用[博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2007.
- [165] Hébert C, Schattschneider P. A proposal for dichroic experiments in the electron microscope. *Ultramicroscopy*, 2003,96(3-4):463-468.
- [166] Warot-Fonrose B, Gatel C, Calmels L, et al. Magnetic properties of FeCo alloys measured by energy-loss magnetic chiral dichroism. *Journal of Applied Physics*, 2010,107(9):9D-301D.
- [167] Che R C, Liang C Y, He X, et al. Characterization of magnetic domain walls using electron magnetic chiral dichroism. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2011,12(2):25004.
- [168] Calmels L, Rusz J. Momentum-resolved EELS and EMCD spectra from the atomic multiplet theory: Application to magnetite. *Ultramicroscopy*, 2010,110(8):1042-1045.
- [169] Salafranca J, Gazquez J, Pérez N, et al. Surfactant Organic Molecules Restore Magnetism in Metal-Oxide Nanoparticle Surfaces. *Nano Letters*, 2012,12(5):2499-2503.
- [170] Ennen I, Löffler S, Kübel C, et al. Site-specific chirality in magnetic transitions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012,324(18):2723-2726.
- [171] Rusz J, Rubino S, Schattschneider P, et al. First principles theory of chiral dichroism in electron microscopy applied to 3d ferromagnets. *Physical Review B*, 2007,75(21):214425.
- [172] Calmels L, Houdellier F, Warot-Fonrose B, et al. Experimental application of sum rules for electron energy loss magnetic chiral dichroism. *Physical Review B*, 2007,76(6): 060409.
- [173] Fu X, Warot-Fonrose B, Arras R, et al. Quantitative moment study and coupling of 4f rare earth and 3d metal by transmitted electrons. *Physical Review B*, 2016,94(14):140416.
- [174] Barthel J, Mayer J, Rusz J, et al. Understanding electron magnetic circular dichroism in a transition potential approach. *Physical Review B*, 2018,97(14):144103.
- [175] Schattschneider P, Stöger-Pollach M, Rubino S, et al. Detection of magnetic circular dichroism on the two-nanometer scale. *Physical Review B*, 2008,78(10):104413.

- [176] Lidbaum H, Rusz J, Liebig A, et al. Quantitative magnetic information from reciprocal space maps in transmission electron microscopy. *Physical Review Letters*, 2009,102(3):37201.
- [177] Schattschneider P, Hébert C, Rubino S, et al. Magnetic circular dichroism in EELS: Towards 10nm resolution. *Ultramicroscopy*, 2008,108(5):433-438.
- [178] Muto S, Rusz J, Tatsumi K, et al. Quantitative characterization of nanoscale polycrystalline magnets with electron magnetic circular dichroism. *Nature Communications*, 2014,5: 3138.
- [179] Song D, Wang Z, Zhu J. Effect of the asymmetry of dynamical electron diffraction on intensity of acquired EMCD signals. *Ultramicroscopy*, 2015,148:42-51.
- [180] Song D, Li G, Cai J, et al. A general way for quantitative magnetic measurement by transmitted electrons. *Scientific Reports*, 2016,6: 18489.
- [181] Song D, Ma L, Zhou S, et al. Oxygen deficiency induced deterioration in microstructure and magnetic properties at $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ /Pt interface. *Applied Physics Letters*, 2015,107(4):42401.
- [182] Song D, Rusz J, Cai J, et al. Detection of electron magnetic circular dichroism signals under zone axial diffraction geometry. *Ultramicroscopy*, 2016,169:44-54.
- [183] Song D, Tavabi A H, Li Z, et al. An in-plane magnetic chiral dichroism approach for measurement of intrinsic magnetic signals using transmitted electrons. *Nature Communications*, 2017,8:15348.
- [184] Lin J, Zhong X Y, Song C, et al. Detection of magnetic circular dichroism in amorphous materials utilizing a single-crystalline overlayer. *Physical Review Materials*, 2017,1(7):71404.
- [185] Rusz J, Muto S, Spiegelberg J, et al. Magnetic measurements with atomic-plane resolution. *Nature Communications*, 2016,7: 12672.
- [186] Wang Z, Tavabi A H, Jin L, et al. Atomic scale imaging of magnetic circular dichroism by achromatic electron microscopy. *Nature Materials*, 2018,17(3):221-225.
- [187] Song D, Wang Z, Zhong X, et al. Quantitative measurement of magnetic parameters by electron magnetic chiral dichroism. *Chinese Physics B*, 2018,27(5):56801.
- [188] Song D, Wang Z, Zhu J. Magnetic measurement by electron magnetic circular dichroism in the transmission electron microscope. *Ultramicroscopy*, 2019,201:1-17.
- [189] Schneider S, Pohl D, Löffler S, et al. Quantifying Magnetism on the nm Scale: EMCD on Individual FePt Nanoparticles. *Microscopy and Microanalysis*, 2016,22(S3):1674-1675.
- [190] Rubino S, Schattschneider P, Stöger-Pollach M, et al. Energy-loss magnetic chiral dichroism (EMCD): Magnetic chiral dichroism in the electron microscope. *Journal of Materials Research*, 2008,23(10):2582-2590.
- [191] Schattschneider P, Ennen I, Löffler S, et al. Circular dichroism in the electron microscope: Progress and applications (invited). *Journal of Applied Physics*, 2010,107(9):9D-311D.
- [192] Fu X, Warot-Fonrose B, Arras R, et al. Energy-loss magnetic chiral dichroism study of epitaxial MnAs film on GaAs(001). *Applied Physics Letters*, 2015,107(6):62402.
- [193] Tebano A, Aruta C, Sanna S, et al. Evidence of orbital reconstruction at interfaces in ultrathin $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ films. *Physical Review Letters*, 2008,100(13):137401.

- [194] Sandiumenge F, Santiso J, Balcells L, et al. Competing misfit relaxation mechanisms in epitaxial correlated oxides. *Physical review letters*, 2013,110(10):107206.
- [195] O'Donnell J, Andrus A E, Oh S, et al. Colossal magnetoresistance magnetic tunnel junctions grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 2000,76(14):1914-1916.
- [196] Kavich J J, Warusawithana M P, Freeland J W, et al. Nanoscale suppression of magnetization at atomically assembled manganite interfaces: XMCD and XRMS measurements. *Physical Review B*, 2007,76(1): 014410.
- [197] Huijben M, Martin L W, Chu Y H, et al. Critical thickness and orbital ordering in ultrathin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films. *Physical Review B*, 2008,78(9):94413.
- [198] Lee J S, Arena D A, Yu P, et al. Hidden magnetic configuration in epitaxial $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films. *Physical Review Letters*, 2010,105(25):257204.
- [199] Boschker H, Kautz J, Houwman E P, et al. High-temperature magnetic insulating phase in ultrathin $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ films. *Physical Review Letters*, 2012,109(15):157207.
- [200] Duan C, Jaswal S S, Tsymbal E Y. Predicted magnetoelectric effect in Fe/BaTiO₃ multilayers: ferroelectric control of magnetism. *Physical review letters*, 2006,97(4):47201.
- [201] Carra P, Thole B T, Altarelli M, et al. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Physical Review Letters*, 1993,70(5):694-697.
- [202] O'Brien W L, Tonner B P. Orbital and spin sum rules in x-ray magnetic circular dichroism. *Physical review B*, 1994,50(17):12672-12681.
- [203] Ophus C, Ciston J, Nelson C T. Correcting nonlinear drift distortion of scanning probe and scanning transmission electron microscopies from image pairs with orthogonal scan directions. *Ultramicroscopy*, 2016,162:1-9.
- [204] Sherrill S A, Banerjee P, Rubloff G W, et al. High to ultra-high power electrical energy storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011,13(46):20714-20723.
- [205] Valant M, Axelsson A, Alford N. Review of Ag(Nb, Ta)O₃ as a functional material. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007,27(7):2549-2560.
- [206] Gonze X, Lee C. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 1997,55(16):10355-10368.
- [207] Sakurai J J. Modern Quantum Mechanics Revised Edition. 北京: 世界图书出版公司北京公司, 2006.

致 谢

衷心感谢导师朱静教授对我的悉心指导。朱静老师对科学的热情，治学时的严谨态度，以及对劳动人民发自内心的关注，一直以来都潜移默化地激励着我努力奋进，希望能在未来为国家和民族做一点实事。在我读博的这五年间，朱静老师不仅在选择课题、设计实验、撰写文章等一系列方面给了我大量的帮助，更是一直通过言传身教引导我去分析，去思考什么问题才是好的科学问题，怎样才能成为好的科研工作者。如果说我对现代科学研究有了哪怕一点点不算浅薄的认识，那它必定与朱静老师的教导密不可分。

衷心感谢北京电子显微镜中心的于荣教授、章晓中教授、钟虓龔副研究员、程志英老师、周惠华老师、闫允杰老师和申玉田老师在我博士期间对我工作的指导和帮助。和诸位老师的讨论让我在理论和实验两方面都有了长足的进步，逐步收获了成为一名合格博士生所需的知识和技能。

感谢赵炯、谢琳、戴升、吴浩、李月亮、黄鸣、闫星旭、施韬、杨宏平、廖振宇、程少博、宋东升、黄静露、汤玉玲、邓世清、张曜、李江昊、王晓波、江翰博、何秉伦等已经毕业或即将毕业的同学。在我研究陷入低谷或迷茫时，和你们的交流总是能给我全新的启发，帮助我克服一个又一个难关。

感谢刘海、喻竹平、高绍轩、巴优、高静、张琪琪、梁世友、徐坤、尹思琪、张扬及其他师弟师妹们。学无分长幼，我作为师兄没有给你们带来太多的帮助，反而我的不少工作是有了你们的合作才能顺利完成。

衷心感谢上海硅酸盐研究所罗豪甦教授、清华大学物理系赵永刚教授和清华大学材料学院李敬锋教授提供样品并给予指导。感谢清华大学材料学院韦丹教授和清华大学物理系的宁传刚教授，和你们的讨论让我受益良多。感谢 R. Kilaas 教授，和您的通信让我对维纳滤波的工作原理有了更深的认识。

特别感谢中国科学院自然科学史研究所的俞月圆同学在我撰写论文时的指导和帮助，以及对我学习和生活的关心。

最后还要感谢我的家人，感谢他们一直以来对我的支持和鼓励，以及对我兴趣的包容。这里特别要感谢我的奶奶王孝兰女士。“我希望你去读博士不是为了赚钱，而是学会用一种全新的角度去看待这个世界。”这句话我会永远记住。

本课题承蒙国家科学自然基金、国家 973 项目和国家重大研发专项资助，特此致谢。

声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名： _____ 日 期： _____

个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果

个人简历

1992 年 10 月 23 日出生于湖北省荆州市。

2010 年 8 月考入清华大学材料科学与工程系，2014 年 7 月本科毕业并获工学学士学位。

2014 年 8 月免试进入清华大学材料学院攻读工学博士学位至今。

发表的学术论文

- [1] **Li G**, Song DS, Li ZP, Zhu J. Determination of magnetic parameters in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ thin films using EMCD. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(24): 242414. (SCI 收录, 检索号 000379037200045, IF=3.495)
- [2] **Li G**, Liu H, Zhao L, Gao J, Li JF, Yu R, Zhu J. Atomic-scale structure characteristics of antiferroelectric silver niobate. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(24): 242901. (SCI 收录, 检索号 000453223900019, IF=3.495)
- [3] **Li G**, Liu H, Zhao L, Gao J, Liang SY, Li JF, Zhu J. Antiferroelectric order and Ta-doped AgNbO_3 with higher energy storage density. *Journal of Applied Physics*, 2019, 125(20): 204103. (SCI 收录, IF=2.176)
- [4] **Li G**, Song DS, Liao ZY, Zhu J. Will Wiener Filter decrease the accuracy of displacement measurement of aperiodic structures in HRTEM? *Journal of the Korean Physical Society*. Accepted. (SCI 收录, IF=0.493)
- [5] Song DS, **Li G**, Cai JW, Zhu J. A general way for quantitative magnetic measurement by transmitted electrons. *Scientific reports*, 2016, 6: 18489. (SCI 收录, IF=4.122)
- [6] Shi T, **Li G**, Zhu J. Compositional design strategy for high performance ferroelectric oxides with perovskite structure. *Ceramics International*, 2017, 43(3): 2910-2917. (SCI 收录, IF=3.057)
- [7] Li Q, Liu HY, **Li G**, Zeng F, Pan F, Luo JT, Qian LR. Growth and Characterization of Polyimide-Supported AlN Films for Flexible Surface Acoustic Wave Devices. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(6): 2702-2709. (SCI 收录, IF=1.566)

- [8] Zhang Y, Zhang J, Yuan L, **Li G**, Zhang X, Yue Z, Li L. Synthesis and microwave magnetic properties of magnetite nanowire arrays in polycarbonate templates. *Ceramics International*, 2017, 43: S403-S406. (SCI 收录, IF=3.057)
- [9] Li JH, Xue XT, Fan YH, Zhu F, **Li G**, Ma LW, Zou SM, Xie Z, Zhang ZJ. Zigzag Localized Surface Plasmon Resonance Wavelength Shift of Asymmetric V-Shape Ag Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(30): 17400-17405. (SCI 收录, IF=4.484)
- [10] Han JH, Shi GY, Zhou XJ, Yang QH, Rao YH, **Li G**, Zhang HW, Pan F, Song C. Vertical spin Hall magnetoresistance in $Ta_{1-x}Pt_x/YIG$ bilayers. *Physical Review B*, 2016, 94(13): 134406. (SCI 收录, IF=3.836)