



# 同步辐射技术和透射电镜技术以及密度泛函理论相结合的综合表征方法及其应用

郑金成<sup>1,2\*</sup>, 王惠琼<sup>1,2\*</sup>

1. 厦门大学物理科学与技术学院物理学系, 半导体光电材料及其高效转换器件协同创新中心, 福建省半导体材料及应用重点实验室, 厦门 361005;

2. Department of Physics, Xiamen University Malaysia, Sepang 43900, Malaysia

\*联系人, 郑金成, E-mail: [jc Zheng@xmu.edu.cn](mailto:jc Zheng@xmu.edu.cn); 王惠琼, E-mail: [hq Wang@xmu.edu.cn](mailto:hq Wang@xmu.edu.cn)

收稿日期: 2020-11-02; 接受日期: 2020-12-28; 网络出版日期: 2021-02-01

国家自然科学基金(编号: U1232110, U1332105)和厦门大学马来西亚分校研究经费XMUM Research Fund (编号: XMUMRF/2019-C3/IORI/0001, XMUMRF/2019-C3/IORI/0002)资助项目

**摘要** 同步辐射技术和透射电镜技术是研究材料的重要表征手段, 广泛应用于物理、化学、材料、环境与能源等学科的前沿研究领域. 这两种技术方法, 其物理原理是光子和电子与材料的相互作用, 包括光子在材料中的散射与吸收, 电子的衍射与能量损失等, 从而演化出各种具体表征手段. 从物理本质看, 基于量子力学的密度泛函理论, 其本征函数可以与同步辐射X射线的衍射和透射电镜电子的衍射得到的电荷密度相对应, 而其本征值则可以与同步辐射X射线的吸收谱和光电子谱以及透射电镜电子的能量损失谱得到的能级或能带信息相对应. 这些对应关系使得这两种技术手段和理论计算方法可以互相验证也可以互相补充, 从而对材料的结构和电子信息分析更为全面细致. 本文综述了同步辐射技术和透射电镜技术的进展, 通过典型材料表征进行举例说明, 这两种技术结合密度泛函理论, 能够深入分析功能材料的晶体结构信息以及各种物理化学性能. 最后展望了这三种方法相结合的未来发展趋势.

**关键词** 同步辐射, 透射电镜, 密度泛函理论

**PACS:** 07.85.Qe, 61.05.C-, 61.05.cj, 61.05.J-, 71.15.Mb

## 1 引言

同步辐射是一种先进光源, 基于同步辐射光源的大科学仪器装置提供了前沿科技研究的先进实验平台<sup>[1]</sup>. 由于同步辐射光源来自磁场中高速运动的电子

偏转时所产生的辐射, 具有诸多优点. 如亮度比通常光源高数个量级、能量在红外( $\sim$ eV)到硬X射线( $\sim 10^5$  eV)区间内连续可调、光束扩散角极小、偏振度很高、脉冲宽度小等特点. 基于同步辐射的光谱学可以获得很高的能量、动量、空间、时间分辨能力. 同

**引用格式:** 郑金成, 王惠琼. 同步辐射技术和透射电镜技术以及密度泛函理论相结合的综合表征方法及其应用. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 030007

Zheng J C, Wang H Q. Principles and applications of a comprehensive characterization method combining synchrotron radiation technology, transmission electron microscopy, and density functional theory (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 030007, doi: [10.1360/SSPMA-2020-0441](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0441)

步辐射的应用基础是基于光与材料的相互作用, 包括光的吸收和光的散射, 以及这些过程中的物质激发后的退激发射. 从这些原理出发, 研究人员研发出了几十种同步辐射应用技术, 包括同步辐射X射线光电子能谱(X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS或Photoemission Spectroscopy, PES)、角分辨光电子能谱(Angle Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES)、自旋分辨光电子能谱(Spin Resolved Photoelectron Spectroscopy, SRPS)、X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)、同步辐射X射线吸收谱(X-Ray Absorption Fine Structure, XAFS; 包括两部分: X射线吸收近边结构(X-Ray Absorption Near Edge Structure, XANES)和扩展X射线吸收精细结构谱(Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS))、同步辐射X射线小角散射(Small Angle X-Ray Scattering, SAXS)、同步辐射X射线反射(X-Ray Reflectivity, XRR)、同步辐射X射线形貌术(X-Ray Tomography, XRT)、同步辐射X射线荧光分析(X-Ray Fluorescence, XRF), 等等<sup>[1-3]</sup>. 同步辐射装置已经历了从第一代到当前第三代先进光源以及正在建造中的第四代光源的发展历程.

电子显微镜是使用电子来展示物件的内部或表面的显微镜, 用电子束作光源, 电磁场作透镜. 透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)是一种先进的显微镜技术. 电子束透射穿过超薄样品(厚度通常小于100 nm), 电子与样品相互作用而成像. 由于电子具有较短的德布罗意波长, 透射电子显微镜能够比光学显微镜获得更高的图像分辨率, 从而获得亚埃级的原子层面的精细结构. 透射电子显微镜已成为物理、化学、能源、环境和生物等众多科学领域的重要分析手段<sup>[4]</sup>.

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)<sup>[5]</sup>是将多电子体系问题转化为单电子问题进行求解的量子力学理论. 基于DFT的第一性原理计算(或称从头算)方法已成为物理、化学、材料等多个领域的研究工具<sup>[6]</sup>.

这两类典型的实验分析技术以及理论计算方法, 除了在各自领域的技术发展越来越深入, 同时由于这些技术和方法的关联和互补, 也有很明显的联合应用的趋势.

本文综述了同步辐射技术和透射电镜技术的发展, 特别是多种同步辐射光散射技术和电子散射技术

以及密度泛函理论计算的综合表征方法. 阐述了这三种研究手段在物理本质上的相关性和互补性. 通过举例说明, 展示了综合表征方法在功能材料与纳米能源材料等多方面的应用.

## 2 同步辐射技术和高级透射电镜技术的发展

同步辐射光的通量或亮度的数量级提升, 构成了同步辐射光源更新换代的基础. 随着亮度的提升, 能量分辨(达到meV级别)、高动量分辨、高空间分辨(nm级别)、高时间分辨(ps甚至fs级别)等高分辨能力的进展, 出现了各种新的同步辐射表征技术. 这些新技术包括了微纳衍射、微纳X射线吸收精细谱学、微荧光谱学、微纳尺度断层分析、纳米分辨光电子发射显微术、纳米角分辨光电子谱学、微纳成像、纳米磁学、纳衍射显微学、纳米-皮秒分辨的快速过程研究等<sup>[1]</sup>. 上海同步辐射光源(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF)是一台世界先进的第三代同步辐射光源, 其电子储存环电子束能量为3.5 GeV ( $35 \times 10^8$  eV). 先进性包括宽波长范围、高强度、高亮度、高准直性、高偏振与准相干性、可准确计算、高稳定性等. 此外, 该光源装置也具有灵活性和前瞻性. 利用该装置的高亮度、短波长的同步辐射光在空间分辨和时间分辨上的优势, 可从事众多前沿学科基础研究的深入探索和高新科技应用的实验研究(<http://ssrf.sinap.cas.cn/gysrf/shgyjs/>). 高能同步辐射光源(High Energy Photon Source, HEPS), 是中国正在建设中的国际领先的第四代同步辐射光源, 其先进指标包括电子能量为6 GeV, 发射度 $\leq 0.06$  nm rad. 其高能量、高亮度、高光谱光度的特性以及空间分辨、时间分辨、能量分辨的显著优势, 将在很大程度上促进多学科在分子、原子、电子、自旋水平上的基础研究, 从而实现实时、多层次、多尺度的多维调控<sup>[7]</sup>(<http://www.ihep.cas.cn/dkxzz/HEPS/xmgk/>).

高级电镜的发展主要体现在两方面: 一方面是空间分辨率的提升, 另一方面是功能的提升和拓展. 空间分辨率从光学显微镜到TEM以及到球差校正透射电镜(Aberration-Corrected Electron Microscopy, AC-TEM)随着技术的发展提升很快<sup>[8]</sup>. 球差校正透射电镜的空间分辨率已经达到埃(即 $10^{-10}$  m)以下(即亚埃级

别)<sup>[9]</sup>. 由于分辨率的提升, 球差校正的扫描透射电镜 (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) 已经可以观测到更轻的元素, 如Li原子等, 是研究锂电池材料以及各种纳米能源材料的有力工具<sup>[10]</sup>. 电镜的拓展, 除了上面提到的球差校正透射电镜和扫描透射电镜以外, 还包括低压透射电镜 (Low-Voltage Electron Microscopy, LVEM)、冷冻电镜 (Cryogenic Electron Microscopy, Cryo-EM)、原位透射电镜 (*In-situ* TEM)、超快透射电镜 (Ultrafast TEM) 等, 极大地丰富了材料的微观表征手段.

### 3 同步辐射X射线和电子的散射与密度泛函理论的内在关联

从物理本质看, 同步辐射X射线和电子的散射可以很方便地同密度泛函理论对应起来, 体现出这些技术的内在关联和方法互补的特征. 密度泛函理论<sup>[5,6]</sup>可以用如下的本征方程表示:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\text{ei}} + V^{\text{H}}[\rho] + V^{\text{XC}}[\rho]\right)\phi_\alpha(r) = E_\alpha\phi_\alpha(r), \quad (1)$$

式中, 第一项 $-\frac{1}{2}\nabla^2$ 是动能项,  $V^{\text{ei}}$ ,  $V^{\text{H}}[\rho]$ 和 $V^{\text{XC}}[\rho]$ 分别是电子与原子核的相互作用、电子-电子相互作用的Hartree分量、交换关联势.  $\phi_\alpha(r)$ 是本征波函数,  $E_\alpha$ 是本征能级. 本征波函数可以进一步构建电荷密度:

$$\rho(r) = \sum_\alpha |\phi_\alpha(r)|^2. \quad (2)$$

密度泛函理论的核心是通过数值求解本征方程(1)得到本征函数和本征能级, 对应着材料的电荷密度分布和电子能级(对晶体而言对应于能带结构). 通过本征方程求解的第一性原理计算(或从头计算)方法, 可以很好地解决材料的物理化学问题.

同步辐射X射线在材料中的散射因子 $f^{(\text{x})}(s)$ 可以表达为电荷密度 $\rho(r)$ 的傅里叶变换<sup>[11]</sup>:

$$f^{(\text{x})}(s) = \int \rho(r)\exp(i2\pi\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\mathbf{d}\mathbf{r}, \quad (3)$$

其中, 散射角度 $s=|\mathbf{s}|=\sin\theta/\lambda$ ,  $\mathbf{q}=2\mathbf{s}$ . 散射因子 $f^{(\text{x})}(s)$ 的表达式清楚表明了X射线在材料中受到电荷密度 $\rho(r)$ 的散射, 检测到的是材料中晶体总的电荷分布. 而透射电子在材料中的散射因子 $f^{(\text{e})}(s)$ 可以表达为

$$f^{(\text{e})}(s) = K \int \phi(r)\exp(i2\pi\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})\mathbf{d}\mathbf{r}, \quad (4)$$

其中,  $\phi(r)$ 是晶体势,  $K$ 是系数. 晶体势 $\phi(r)$ 可以通过泊松方程与电荷密度 $\rho(r)$ 联系起来. 电子散射因子和X射线散射因子可以通过Mott公式<sup>[12]</sup>对应起来:

$$f^{(\text{e})}(s) = A[Z - f^{(\text{x})}(s)]/s^2, \quad (5)$$

其中,  $A$ 是系数,  $Z$ 是原子的核电荷数. X射线衍射测量的是晶体总的电荷密度, 而电子衍射(ED)测量的是晶体的静电势. 晶体的静电势主要受价电子的影响, 电子散射测量的是外层电子的波动 $Z - f^{(\text{x})}(s)$ , 因而对价电子更为敏感, 如图1(a)所示. 通过方程(5)可以看到, 在小角度散射下,  $s$ 接近于0,  $f^{(\text{x})}(s)$ 的细微变化通过 $1/s^2$ 放大后会引起很大的变化. 因此, 在小角度散射下电子衍射比X射线衍射对价电子分布的变化更敏感<sup>[13]</sup>.

为进一步量化比较电子散射因子和X射线散射因子对电子分布变化的敏感度, 我们分别定义了X射线散射因子的敏感度和电子散射因子的敏感度, 并进行细致的比较分析<sup>[13]</sup>. 假设电子分布改变了 $d\rho(\mathbf{r})$ , 其相应的X射线散射因子的变化为 $df^{(\text{x})}(s)$ , 电子散射因子的变化为 $df^{(\text{e})}(s)$ . X射线散射因子的敏感度 $\zeta_x(s)$ 定

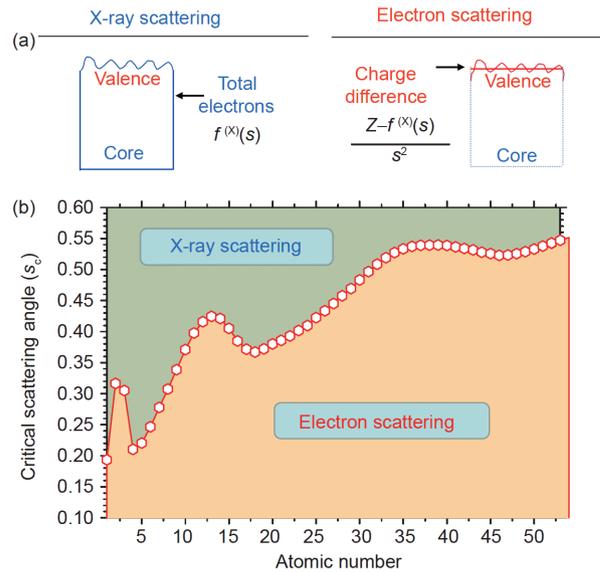


图1 (网络版彩图) (a) X射线散射检测到材料中晶体的总电荷和电子散射检测到价电子的变化示意图; (b) X射线散射与电子散射的敏感度分界所对应的临界散射角度随着元素核电荷数的变化规律. 基于文献<sup>[13]</sup>

Figure 1 (Color online) (a) Schematic diagram of the total charge of the crystal in the material detected by X-ray scattering and the change of valence electrons detected by electron scattering. (b) The critical scattering angle corresponding to the sensitivity boundary between X-ray scattering and electron scattering varies with the atomic numbers. Adapted from ref. <sup>[13]</sup>.

义为

$$\zeta_x(s) = \mathrm{d}f^{(x)}(s) / f^{(x)}(s). \quad (6)$$

电子散射因子的敏感度 $\zeta_e(s)$ 定义为

$$\zeta_e(s) = \mathrm{d}f^{(e)}(s) / f^{(e)}(s). \quad (7)$$

为方便比较 $\zeta_x(s)$ 和 $\zeta_e(s)$ , 我们进一步把电子散射因子的敏感度 $\zeta_e(s)$ 用 $\mathrm{d}f^{(x)}(s)$ 和 $f^{(x)}(s)$ 表示,

$$\begin{aligned} \zeta_e(s) &= [\partial f^{(e)}(s) / \partial f^{(x)}(s)] \mathrm{d}f^{(x)}(s) / f^{(e)}(s) \\ &= -\mathrm{d}f^{(x)}(s) / [Z - f^{(x)}(s)]. \end{aligned} \quad (8)$$

X射线散射因子的敏感度和电子散射因子的敏感度的比值为

$$\zeta_e(s) / \zeta_x(s) = -f^{(x)}(s) / [Z - f^{(x)}(s)]. \quad (9)$$

如果 $|\zeta_e(s) / \zeta_x(s)| > 1$ , 说明电子散射因子的敏感度高于X射线散射因子, 但在 $|\zeta_e(s) / \zeta_x(s)| < 1$ 的情况下, 电子散射因子的敏感度低于X射线散射因子. 在早期的工作中, 我们定义了临界散射矢量( $\mathbf{s}_c$ )的概念<sup>[13]</sup>, 即敏感度的比值在 $\mathbf{s}_c$ 时等于1:

$$|\zeta_x(\mathbf{s}_c) / \zeta_e(\mathbf{s}_c)| = 1. \quad (10)$$

$\mathbf{s}_c$ 可以通过X射线散射因子或电子散射因子的数据库<sup>[13-15]</sup>数值计算得到. 图1(b)展示了元素从H到Xe的 $\mathbf{s}_c$ . 晶体中的X射线结构因子和电子结构因子的 $\mathbf{s}_c$ 也可以做类似的定义<sup>[13]</sup>, 并通过散射因子的求和或积分计算得到, 也可以通过DFT计算的结构因子来确定. 在散射角超过 $\mathbf{s}_c$ 的区域, X射线的散射比电子的散射更敏感, 而在小于 $\mathbf{s}_c$ 的区域内, 电子的散射对电荷密度的变化更敏感.

从技术特征来看, XRD测量高指数结构因子具有较高的精度, 但低指数结构因子的测量由于消光效应影响精度降低. 相反, ED能以很高的精度测量低指数结构因子<sup>[16]</sup>. 无论是从理论上的敏感度对比还是从实际测量的精度对比, 都说明了X射线的散射与电子的散射是互补的<sup>[13]</sup>. 因此, 可以通过结合ED和XRD测量得到的结构因子构建比较准确的电荷分布<sup>[13,16,17]</sup>. 通过精确测量的低指数电子结构因子(或转换的X射线结构因子)可以验证DFT计算得到的电荷密度分布, 并做必要的修正.

为了精确测定电子结构因子, 需要会聚电子束进行衍射. 通过会聚束电子衍射(Convergent Beam Elec-

tron Diffraction, CBED)技术, 把电子束聚集在样品上, 测量物镜背焦面上的衍射盘信息. 通过拟合衍射盘精细结构, 得到电子结构因子. Zhu等人<sup>[18-21]</sup>发展了一种基于阴影像的会聚束电子衍射技术, 称为PARODI (Parallel Recording of Oscillating Diffraction Intensities)技术, 能够同时记录许多衍射束的强度变化, 适用于大单胞晶体, 辐射损伤比CBED小, 但精度更高(每支衍射束具有不同厚度的独立数据点, 信息量更大). PARODI技术可以精确测定材料价电子分布和界面点阵位移<sup>[18-21]</sup>.

对应于密度泛函理论, 如上所述, 同步辐射X射线的衍射和透射电镜电子的衍射可以对应到本征函数信息(电荷密度信息). 如果对X射线和电子的衍射进行定量分析(比如CBED<sup>[17]</sup>或PARODI<sup>[18-21]</sup>), 就能够得到材料的电荷密度信息, 进而分析材料的性能. 此外, 除了光子和电子, 中子也可以作为一种工具来研究材料的微观结构<sup>[22]</sup>. 中子散射对材料中电子的自旋状态很敏感. 结合XRD, ED和中子散射以及DFT计算, 可以对晶体结构以及电荷密度分布了解得更完整. 总而言之, XRD, ED和中子散射以及DFT计算的优势互补在于以下几个方面: (1) 定量XRD检测的是材料的总体电荷密度, ED检测的是静电势的变化(主要是价电子的变化), 中子散射对磁性敏感, DFT可以计算电荷密度、静电势和磁性, 这4种技术手段的结合可以更全面更精确地确定材料微观结构的电荷分布; (2) 测量高指数结构因子XRD具有较高的精度, 测量低指数结构因子ED具有很高的精度, 二者结合可以使全范围的指数结构因子的测量更加精确<sup>[13]</sup>. 一些新型纳米功能材料难于制备大尺度单晶, 不容易测到精确的X射线结构因子. 由于ED具有原子级别的空间分辨率, 可以准确测到纳米晶粒的低指数结构因子. 缺少的高指数X射线结构因子可以通过DFT计算得到的高指数结构因子替代, 从而构建全指数结构因子, 分析电荷密度分布, 研究材料的电子性质<sup>[13]</sup>.

值得指出的是, 目前为止, 无论在电镜图像的模拟, 还是定量衍射分析中, 研究者通常采用球形对称的电子散射因子作为基础. 考虑到未来电镜分辨率的进一步提升, 原子本征的非球形对称形状(也就是有方向性的成键轨道的存在)可以被观测到, 并可能因此提升对材料中化学键的分析能力, 非球形电子轨道的电子散射因子会越来越重要. 鉴于此, 我们提出了一套

元素的非球形电子轨道的电子散射因子的计算方法, 并提供了从H到Xe等54个元素的非球形电子散射因子的参数<sup>[11]</sup>. 这些结果为同步辐射X射线衍射和电子衍射的定量分析提供了理论模型和参数数据库, 对本文提到的理论与实验结合提供了很好的数值分析基础.

除了上述的本征函数, 同步辐射XANES和PES以及透射电镜电子能量损失谱(EELS), 可以对应本征值的信息(能级或能带). 这些对应关系使这两种技术手段和理论计算方法可以互相验证也可以互相补充, 从而对材料的结构和电子信息的分析更为全面细致. 这里分别从材料的结构信息和电子信息两部分列举典型表征手段并进行比较说明.

(1) 材料的结构信息表征(XRD, EXAFS, TEM和ED等)

XRD是利用晶体形成的X射线衍射, 对物质进行内部原子在空间分布状况结构分析的方法. XRD能够精确测定晶体的晶格常数, 可以给出材料的整体结晶情况, 测定应力和晶格畸变的情况. 扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)的表征技术主要是指X射线吸收精细结构图谱中吸收边高能侧约30–1000 eV范围出现的振荡, 可以通过调节X射线的能量, 研究材料中原子的周围环境, 给出很多结构信息, 如吸收原子近邻配位原子的种类、配位数、键长、键角和无序度等. 同步辐射成像可以给出多尺度三维结构. TEM的高分辨原子图像和微区ED能够给出材料局域的原子的排列信息和局域应变场等. EXAFS相对于XRD的优势在于EXAFS对局域微结构更敏感, 给出的局域结构信息更丰富. EXAFS相对于电镜的优势在于EXAFS是无损测量, 而电镜的样品制备需要对薄膜减薄, 破坏薄膜的形态. 结合EXAFS, XRD、同步辐射成像和电镜测量, 再结合第一性原理的计算和分子动力学模拟得到的稳定性结构的能量稳定分析和结构细节分析, 能够把材料整体和局域的结构解析得比较清楚.

(2) 材料的电子信息表征(PES, XANES, EELS技术)

PES利用X射线、紫外光源激发待研究材料的芯能级或者价带电子, 测量这些光致发射电子的能量及动量. PES可以分辨待研究材料中的元素构成, 以及各元素所处的化学环境. 在电子信息的表征方法中, XANES是指吸收边附近约50 eV范围以内的吸收谱精细结构. 可以确定价态, 表征导带特性, 测定配位电荷,

提供包括轨道杂化、配位数和对称性等结构信息. EELS给出的信息类似XANES, 只是能量范围和空间、能量分辨率不同. PES可以提供电子能态的信息. 把XANES和EELS以及PES结合起来, 再加上第一性原理的计算, 可以从多方面给出更完整的材料的电子组态信息.

## 4 综合表征方法的应用案例

本节我们将介绍上述的综合表征方法应用于多种功能材料(如介电材料)、纳米能源材料等方面的研究案例.

### 4.1 介电材料的局域结构和纳米尺度的无序度及其巨介电效应的机理研究

通过结合同步辐射XAFS, XRD, ED和第一原理计

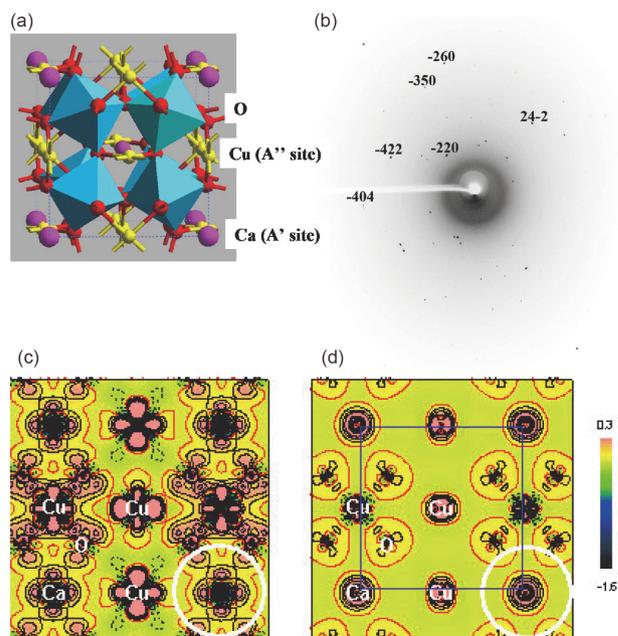


图 2 (网络版彩图) (a)  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO)的晶体结构图; (b) 同步辐射X射线的衍射图; (c) 通过定量电子衍射(QED)分析得到电子结构因子以及通过定量X射线衍射测量得到的X射线结构因子联合确定CCTO的电荷密度分布图; (d) 基于DFT的第一性原理完全势计算的电荷密度分布图<sup>[23,24]</sup>

**Figure 2** (Color online) (a) Crystal structure of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO); (b) synchrotron radiation X-ray diffraction pattern; (c) the charge density distribution map of CCTO, determined by electronic structure factor (obtained by quantitative electron diffraction (QED) analysis) and X-ray structure factors (measured by quantitative X-ray diffraction); (d) the charge density distribution map obtained by the first-principles full potential calculations [23,24].

算等方法, 我们与合作者详细分析了钙铜钛氧化物  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) (图2(a))在纳米尺度的几何结构和电子结构<sup>[23]</sup>. 之后我们进行了更为细致的分析研究, 采用了多种表征手段联合使用的方式, 针对同一个问题从多方面多层次进行表征分析<sup>[24]</sup>. 比如, (1) 通过TEM和ED以及同步辐射XRD (图2(b))确定晶体结构和局域原子排列; (2) 通过定量ED分析得到电子结构因子与通过定量XRD测量得到的X射线结构因子联合确定CCTO的电荷密度分布(图2(c)), 并与基于DFT的第一性原理完全势计算的电荷密度分布(图2(d))比较; (3) EXAFS的测量和多重散射理论拟合, 确定CCTO的金属与氧(如Ca-O, Cu-O, Ti-O等)的键长和配位数; (4) XANES的测量确定导带电子信息; (5) 中子散射谱确定PDF信息; (6) 应用第一性原理计算确定CCTO改变金属组分之后的稳定性和电子性质. 通过把如上罗列方法(同步辐射EXAFS, XANES和XRD, ED和中子散射以及DFT计算)结合, 详细分析过渡金属氧化物  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 在纳米尺度的几何结构和电子结构, 发现这类材料存在着Ca和Cu原子在纳米尺度上的无序, 而且这种Ca与Cu原子的无序极大地影响了  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  复合氧化物的介电性质. 这个研究厘清了  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  的局域结构和纳米尺度的无序度与其巨介电效应的内在关联机制<sup>[24]</sup>, 解决了当时广泛争议的  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  巨介电效应的起源机理问题. 该研究让我们认识到同步辐射XRD与透射ED结合其他表征手段及理论计算对复杂问题的探索研究具有很大的优越性.

#### 4.2 过渡金属氧化物反常磁相变问题

过渡金属氧化物表现出多种新奇性质, 成为目前凝聚态物理学研究的重要对象<sup>[25]</sup>.  $\text{LaCoO}_3$ 是其中一种典型代表, 表现出奇异的反常磁相变. 在温度100 K以下, 体材料 $\text{LaCoO}_3$ 没有铁磁性, 处于无磁绝缘态. 在温度超过100 K以后, 体材料 $\text{LaCoO}_3$ 变成了顺磁并具有半导体性质. 如果温度继续提高到500 K以上, 体材料 $\text{LaCoO}_3$ 金属性就会出现<sup>[26,27]</sup>. 而外延生长的 $\text{LaCoO}_3$ 薄膜在低温下表现出铁磁性, 其居里临界温度接近85 K<sup>[28,29]</sup>, 跟体材料有极大的差异. 与此同时, 人们发现 $\text{LaCoO}_3$ 呈现出相分离、电子轨道有序、巨磁阻、巨热电效应等现象. 以 $\text{LaCoO}_3$ 为代表的过渡金属氧化物所呈现的这些新奇性质难以用经典的理论所解释, 其起源问题成为基础研究的热点. 同时以 $\text{LaCoO}_3$

为代表的过渡金属氧化物也具备广泛的应用前景, 例如, 利用电子强关联效应<sup>[30]</sup>, 通过调制钴氧化物的晶格-电荷-自旋-轨道之间的相互作用, 有望提升 $\text{LaCoO}_3$ 的塞贝克系数以提高热电转换效率. 鉴于此, 以 $\text{LaCoO}_3$ 为代表的过渡金属氧化物不仅成为基础研究的热点也是应用研究的热点.

$\text{LaCoO}_3$ 呈现出跟其他过渡金属氧化物不同的特性, 与Co的d电子数目和Co-O之间的p-d轨道杂化等因素有关. 通常而言, 具有钙钛矿结构的钴氧化物的电子自旋态主要由晶体场分裂效应和洪特(Hund)交换作用的竞争结果决定. 在晶体场下,  $\text{Co}^{3+}$ 的d电子轨道会分裂为 $e_g$ 态和 $t_{2g}$ 态, 低自旋态比较稳定; 然而在洪特交换作用下, 过渡金属离子倾向处于高自旋态. 在这两种相互竞争的作用下, 钴氧化物的电子自旋态对 $e_g$ 态和 $t_{2g}$ 态之间的带隙相当敏感. 这个带隙可以表达为 $\Delta = \Delta_{CF} - W/2$ . 其中 $\Delta_{CF}$ 是晶体场分裂, 跟Co-O键长有关;  $W$ 是 $\text{Co}^{3+}$ 的d电子 $e_g$ 态轨道和氧离子2p轨道的交叠, 跟Co-O键长和Co-O-Co键角有关<sup>[31,32]</sup>. 因此, 人们可以通过掺杂或施加外场压力来调节Co-O键长和Co-O-Co键角, 从而改变晶体场分裂效应和p-d轨道交叠, 进而影响钴氧化物的磁相变, 即调制钴氧化物的非磁-顺磁的相变温度. 因此电子自旋态的相变来源于 $\text{Co}^{3+}$ 的电子组态的变化. 比如,  $\text{Co}^{3+}$ 从低温区的 $t_{2g}^6 e_g^0$ 电子组态(低自旋态, 总自旋为 $S=0$ )到中温区间变为 $t_{2g}^5 e_g^1$ 电子组态(中自旋态, 总自旋为 $S=1$ ), 再到高温区的 $t_{2g}^4 e_g^2$ 电子组态(高自旋态, 总自旋为 $S=2$ ). 但是 $\text{Co}^{3+}$ 电子组态的实际物理图像及其变化的物理机制还不是很清楚.

我们曾经与合作者利用透射电镜EELS结合第一性原理完全势的计算, 研究了 $\text{LaCoO}_3$ 在不同温度下的磁相变问题<sup>[26]</sup>.  $\text{LaCoO}_3$ 在80 K附近其磁化率表现出异常, 与 $\text{Co}^{3+}$ 的自旋热激发跃迁相关. 研究结果表明, EELS对 $\text{Co}^{3+}$ 自旋态的相变敏感, 并且发现氧的K边前峰可以作为 $\text{LaCoO}_3$ 在不同温度下的 $\text{Co}^{3+}$ 自旋态的直接测量依据. EELS的实验测量和理论计算, 都表明了 $\text{LaCoO}_3$ 在80 K附近发生了从低自旋态到中自旋态(而不是高自旋态)的相变, 解决了当时存在的自旋态相变的争议<sup>[26]</sup>.

#### 4.3 典型钙钛矿光电材料的电子结构和相变研究

早在1999年, 我们就应用变温X射线光电子谱

(XPS)和紫外光电子谱(UPS)的实验结合第一性原理计算研究了CsSnBr<sub>3</sub>随温度的立方-四方结构的相变问题<sup>[33]</sup>,并详细分析了CsSnBr<sub>3</sub>在不同温度下不同结构相的电子能带结构的变化规律.第一性原理计算表明,CsSnBr<sub>3</sub>是直接带隙半导体,最小带隙在R的k点上.我们的DFT计算结果给出了各个k点的带隙值:Γ点是219 eV,X点是2.08 eV,M点是168 eV,R点是042 eV.由于DFT-LDA(局域密度近似)计算通常低估了带隙值,真正的带隙值需要通过准粒子GW计算修正,或者采用杂化交换关联泛函来提升.但我们的结果清楚表明了CsSnBr<sub>3</sub>是半导体,而不是早期报道的半金属<sup>[33]</sup>.

钙钛矿材料CsSnBr<sub>3</sub>在温度大于292 K时是立方结构.当温度下降,c轴会拉长,从而出现立方-四方结构相变.DFT计算表明,当出现立方-四方结构相变,其电子能带结构会展示各向异性的电子相变,即,直接带隙(在立方结构的布里渊区R点或四方结构的A点)随着c/a的增大而降低,如从0.42 eV(c/a=1.00)降低到0.35 eV(c/a=1.04).但在布里渊区的Z点,其带隙反而会变大.光电子谱学实验和DFT计算表明,Br 4p和Cs 5p态密度的相对变化对立方-四方相变的敏感度不同.这些说明了立方-四方相变的特殊电子变化特征,特别是带隙的变化,对其光电性能会有影响.

#### 4.4 第三代半导体的界面性质研究

现代多功能微电子器件的制备涉及多层薄膜材料的集成,界面物理的研究显得尤其重要<sup>[34-37]</sup>.其中,具有不同对称结构的材料的界面耦合通常对器件性能产生重要的影响<sup>[34-37]</sup>.以氧化锌(ZnO)为例,当ZnO中心对称性破坏后,由于衬底耦合平面取向的改变可使器件性能得到改善,从而可成为优化器件设计的途径之一.本课题组对六方ZnO半导体与立方功能氧化物材料的界面耦合特性进行了深入的研究<sup>[38-45]</sup>.通过分子束外延技术,在立方氧化镁(MgO)衬底上异质外延生长了光电性能与体材料接近的六方ZnO薄膜,并结合先进的扫描透射电子显微镜、X射线衍射、同步辐射吸收谱和第一性原理计算,揭示了六方ZnO/立方MgO主要的界面模型以及界面的形成机制,同时,详细阐述了极性和非极性六方ZnO薄膜在同一立方体基底上进行调控制备的生长条件.该项工作对不同对称结构的功能材料的界面集成具有指导意义,并且通过可控生长的设计,有助于进一步拓展ZnO作为第三代宽禁带

半导体的应用领域.

此外,我们利用大科学装置——北京同步辐射装置的光电子能谱线实验站的集成分子束外延系统研究了NiO-ZnO的界面耦合行为,在具有六方纤锌矿结构的半导体氧化锌衬底上外延生长出立方NiO薄膜,并原位采集了所生长的NiO薄膜的X射线吸收谱和光电子能谱,从而研究了NiO薄膜的导带和价带结构随薄膜厚度的演变过程<sup>[45]</sup>.X射线衍射结果发现,六方ZnO衬底上生长的立方NiO薄膜呈现三种旋转畴域,与理论预测相符;高分辨的透射电镜图显示了六方衬底过渡到立方薄膜的原子排列.通过基于原位同步加速器的X射线光电子能谱、紫外光电子能谱、X射线吸收能谱和基于透射电子显微镜的电子能量损失能谱相结合,深入研究了六方ZnO与立方NiO界面电子态(如图3所示).这项工作进一步展示了基于光子的同步辐射表征技术和基于电子的透射电镜表征技术的有机集成,可以很好地用于探索复杂界面的界面态.

#### 4.5 锂电池材料的热稳定性机理研究

锂离子电池作为可充放电的电源已经大量使用在手机、手提电脑和其他移动通讯设备上.锂离子电池同时也在电动车以及航空航天、军用通讯等领域有很广阔的应用前景.锂离子电池中典型的正极材料是LiCoO<sub>2</sub>,存在的问题是价格贵且热稳定性差.目前国际上通过采用含镍的LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>和LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>替换LiCoO<sub>2</sub>正极材料,可以提升能量密度并降低成本.不良的热稳定性极大地限制了LiCoO<sub>2</sub>及其相关正极材料的应用,特别是在电动车和航空航天等对稳定性、安全性要求高的领域.如何提升锂离子电池正极材料的热稳定性成为一个既有重要的科学研究意义更有迫切现实意义的课题.吴力军等人<sup>[46]</sup>通过结合原位同步辐射技术、高分辨透射电镜分析技术以及高性能计算等综合手段对LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>和LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>等锂电池正极材料的热稳定性从微观机制方面做了分析.

过充的Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>和Li<sub>x</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>锂电池正极材料在变温条件下的同步辐射XRD图谱可以分析这两种材料的相变情况.Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>正极材料具有斜方六面体(Rhombohedral)的晶体结构,其晶格常数c=1.386 nm.在温度171°C左右,斜方六面体到spinel结构的相变刚刚开始,在温度207°C左右这

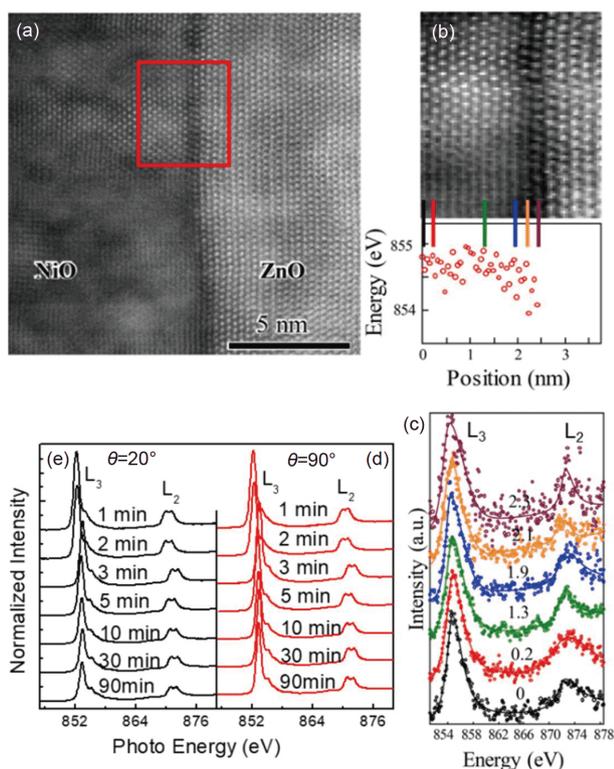


图3 (网络版彩图) (a) NiO-ZnO界面的扫描隧道显微镜图像; (b) 展示了(c)中Ni L<sub>3,2</sub>边的电子能量损失谱所对应的NiO-ZnO界面位置; (d), (e) 分别是基于同步辐射的垂直入射和掠入射的Ni L<sub>3,2</sub>边X射线吸收谱<sup>[45]</sup>

Figure 3 (Color online) (a) STEM image of the NiO-ZnO interface; (b) the corresponding positions at the NiO-ZnO interface where the 2D EELS spectra of Ni L<sub>3,2</sub> edges in (c) were acquired; (d), (e) the X-ray absorption spectra of Ni L<sub>3,2</sub> edges obtained based on synchrotron radiation, with normal and grazing incidence, respectively [45].

个相变结束. 从spinel结构到岩盐结构(Rock-salt)的相变在262°C左右开始, 335°C左右结束. Li<sub>x</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>电池正极材料的同步辐射XRD图谱也展示了一些不同的相变行为. 从斜方六面体到spinel结构的相变在210°C开始, 在347°C左右结束. Li<sub>x</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>电池正极材料的相变温度明显高于Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>正极材料的相变温度.

在进行同步辐射分析之后, 也对Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>和Li<sub>x</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>电池正极材料用高分辨透射电镜进行原位分析. 在电镜下, 这两种材料样品中都可以看到各种尺寸的颗粒, 从几百纳米到几个微米的颗粒都可以观察到. 电镜分析同样发现了从斜方六面体到spinel结构的相变. XRD给出的是整体样品的统计信息, 而电镜给出的是局域的信息. 因此XRD和

电镜分析的结合能够给出更为清晰的微观图像. 电镜分析结果跟XRD的结果非常类似, 都说明了在Li<sub>x</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>电池正极材料中M<sub>3</sub>O<sub>4</sub>型的spinel结构的形成. 在这种结构中, tetrahedral的位置(8a)被Ni, Co和Mn离子占据. 这种结构虽然在晶型上与LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>类似, 但是精细晶体结构不同. 在LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的spinel晶体中, tetrahedral的位置(8a)被Li离子占据. 由于M<sub>3</sub>O<sub>4</sub>型的spinel结构的形成, 推高了rock-salt结构的晶体形成温度, 从而提高了电极材料的热稳定性. 分析比较Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>样品和Li<sub>x</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>样品的化学组分, 可以发现主要是Ni和Mn的含量不同. 因为Ni<sup>4+</sup>很不稳定, 容易转变成Ni<sup>2+</sup>形成NiO. 但是Mn<sup>4+</sup>很稳定, 如自然存在4价态的MnO<sub>2</sub>. 在Li<sub>x</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>材料中, Mn基本上处于Mn<sup>4+</sup>状态. 所以在过充的情况下, 即使所有的Ni和Co离子都变成2价, 整个体系还保持在spinel结构, 类似于M<sub>3</sub>O<sub>4</sub>型的晶体.

为了进一步深化对Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>样品和Li<sub>x</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>样品相变过程和热稳定性的不同理解, 我们做了大量的基于密度泛函理论的第一性原理计算. 高性能计算中涉及的晶体结构如图4所示. 还计算了跟相变过程紧密相关的反应过程:

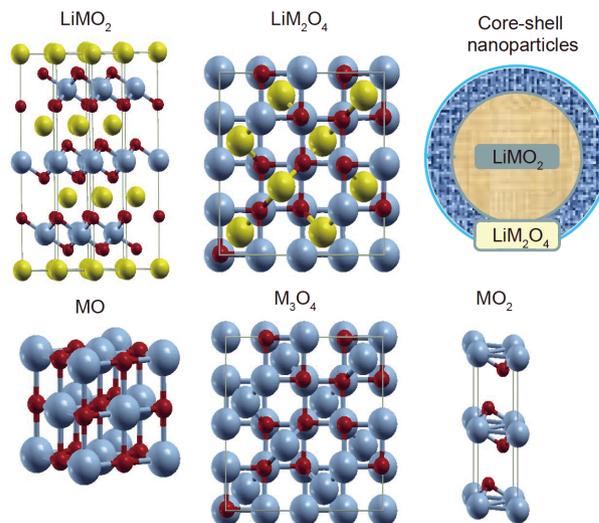
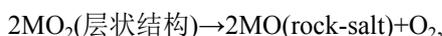


图4 (网络版彩图) Li<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>锂离子电池正极材料演化过程涉及的晶体结构. 其中M=Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>或者M=Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>

Figure 4 (Color online) The crystal structures involved in the evolution of Li<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> lithium ion battery cathode material. M=Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub> or M=Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>.

其中, M代表过渡金属如Ni, Co和Mn或者这些元素的合金. 反应的焓可以表达为:  $\Delta H=2E(\text{MO})+E(\text{O}_2)-2E(\text{MO}_2)$ . 其中 $E(\text{MO})$ ,  $E(\text{O}_2)$ ,  $E(\text{MO}_2)$ 分别是MO,  $\text{O}_2$ ,  $\text{MO}_2$ 的形成能. 经过大量的第一性原理计算, 得到 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的平均反应焓 $\Delta H\sim-0.8\text{ eV/O}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的平均反应焓 $\Delta H\sim+1\text{ eV/O}_2$ . 这些计算结果说明, 从热力学角度看,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在不高的温度下容易转化为rock-salt结构, 而 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 则需要更高的温度(能量)才能转化为rock-salt结构. 换句话说,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 比 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 具有更高的热稳定性.  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 如果转化为rock-salt结构, 会带来严重的安全问题. 因为从 $\text{MO}_2$ 到MO的相变过程中, 失去的部分氧将跑到电解液中, 发生连锁反应, 可能造成电池燃烧甚至爆炸.

#### 4.6 其他功能材料的研究

本文提到的三种研究技术手段, 在各自领域的发展日新月异, 三者相互结合进行材料的综合表征已是一种趋势. 提到的几个案例仅是冰山一角, 主要是起到抛砖引玉的作用. 这里我们进一步简要介绍相关的综合表征方法及其在其他功能材料中的应用, 以期让读者对该方法的应用领域和前景有更为完整的了解.

随着同步辐射光源的进步, 同步辐射成像技术<sup>[47]</sup>得到飞跃式发展, 其空间分辨率和时间分辨率都得到很大的提高. 近年来发展的同步辐射纳米成像技术, 包括纳米分辨全场成像、纳米分辨探针扫描成像和纳米分辨相干衍射成像等技术, 可应用在不同的能量范围, 分析样品的多尺度三维结构、化学组分和动态行为等信息<sup>[48]</sup>.

高压同步辐射X射线衍射在高压研究中的应用越来越普及, 近几十年来取得丰硕成果<sup>[7,49,50]</sup>. 最近林哲帅课题组<sup>[51,52]</sup>采用北京光源的同步辐射高压X射线衍射方法结合拉曼光谱、红外光谱、紫外可见漫反射光谱以及理论计算(如第一性原理计算方法和有限元仿真), 研究了硼酸盐中的线性压缩性质, 发现了具有“鲁班凳”结构的无密度硼酸盐( $\text{CaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ )中的零线性可压缩性<sup>[51]</sup>, 以及 $\text{LiBO}_2$ 具有反常的机械性能<sup>[52]</sup>.

综合表征方法在能源材料中的应用越来越广泛. 林峰等人<sup>[53]</sup>综述了用于充电电池的材料电化学研究的同步辐射X射线分析技术. 采用透射X射线断层扫描

结合电池分析技术以及第一性原理计算方法, 通过探索三维组成异质性, 为钠离子电池多组分正极材料赋能<sup>[54]</sup>. 结合同步辐射与电镜以及DFT计算, 在富锂层状氧化物中观察到异常金属偏析, 并为稳定锂离子电池正极提出了理论概念和实用设计规则<sup>[55]</sup>. 结合电化学电镜和DFT计算, 分析了准二维催化剂的电催化活性<sup>[56]</sup>. 将综合表征手段与电化学性能分析结合, 研究了表面改性的松果型分级结构的氟化碳纳米材料, 实现了超快放电并改善了其电化学性能<sup>[57]</sup>; 探索了提升超级电容器性能的途径<sup>[58,59]</sup>. 结合电镜分析和热电输运实验以及理论计算, 研究了纳米材料的热电性能<sup>[60,61]</sup>. 扫描电镜、热学测量以及理论分析和有限元仿真的结合, 探索了由微结构细胞生物形态材料设计高效热整流器的途径<sup>[62]</sup>; 实现了六方氮化硼纳米片层材料的高导热性, 有望应用在电子器件的散热中<sup>[63]</sup>.

随着信息科学技术的快速升级迭代, 综合表征技术包括同步辐射技术和透射电镜技术与信息科技(如大数据和人工智能)表现出很强的融合趋势. 比如, 忻获麟课题组<sup>[64]</sup>提出的深度学习方法在精确的电镜多维重构技术中的应用, 同步辐射大数据<sup>[48]</sup>、电镜大数据、材料基因工程等等.

## 5 结论与展望

本文综述了同步辐射技术和透射电镜技术的发展, 阐述了X射线、电子和中子与材料的相互作用在很多方面(如散射与吸收)可以跟基于密度泛函理论的本征函数和本征值对应起来, 表明了这些技术的相关性和互补性. 多种高级表征技术的交叉联合, 并结合理论计算而形成的综合表征方法, 具有在多方面多层次揭示材料内在机制的优势. 本文通过典型的综合方法在多种功能材料、能源材料的应用举例, 说明该方法解决问题的能力. 随着纳米科技、量子力学以及信息科学的发展, 同步辐射技术和透射电镜技术的拓展和进步, 这些前沿技术手段在新材料、新能源等多学科领域将能大展身手.

同时, 我们也期望更精细的量子力学考虑, 如非球形对称的X射线和电子的散射因子, 在可见的未来, 可以应用在探测轨道有序的散射现象中. 最后, 我们也注意到同步辐射技术和透射电镜技术与信息科技(如大数据和人工智能)的融合趋势.

随着同步辐射亮度的进一步提升(如第四代同步辐射光源), 能量分辨、高动量分辨、高空间分辨、高时间分辨等能力的上升; 高级电镜技术的升级和拓展;

高性能计算的快速发展, 必将促进新的表征技术的诞生或多种技术的升级与联合, 将会极大地促进高新科技的发展.

## 参考文献

- 1 Xian D C. Present status and development of synchrotron radiation (in Chinese). *Bull Natl Nat Sci Found China*, 2005, 6: 321 [冼鼎昌. 同步辐射的现状和发展. *中国科学基金*, 2005, 6: 321]
- 2 Ma L D, Yang F J. Introduction to Synchrotron Radiation Application (in Chinese). Shanghai: Fudan University Press, 2001 [马礼敦, 杨福家. 同步辐射应用概论. 上海: 复旦大学出版社, 2001]
- 3 Watanabe M, Sato S, eds. Watanabe M, Ding J, Qiao S, et al., transl. Introduction to Synchrotron Radiation Research (in Chinese). Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2010 [渡边诚, 佐藤繁, 主编. 渡边诚, 丁剑, 乔山, 等, 译. 同步辐射科学基础. 上海: 上海交通大学出版社, 2010]
- 4 Li X D. Progress of transmission electron microscopy I. Development of transmission electron microscope and related equipments (in Chinese). *J Chin Electron Microscopy Soc*, 2004, 3: 269–277 [李斗星. 透射电子显微学的新进展I. 透射电子显微镜及相关部件的发展及应用. *电子显微学报*, 2004, 3: 269–277]
- 5 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev*, 1965, 140: A1133–A1138
- 6 Parr R G, Yang W. Density-functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford University Press, 1989
- 7 Li X D, Yuan Q X, Xu W, et al. Introduction of fourth-generation high energy photon source HEPS and the beamlines for high-pressure research (in Chinese). *Chin J High Pres Phys*, 2020, 34: 050101 [李晓东, 袁清习, 徐伟, 等. 第四代高能同步辐射光源HEPS及高压相关线站建设. *高压物理学报*, 2020, 34: 050101]
- 8 Pennycook S J, Varela M, Hetherington C J D, et al. Materials advances through aberration-corrected electron microscopy. *MRS Bull*, 2011, 31: 36–43
- 9 Erni R, Rossell M D, Kisielowski C, et al. Atomic-resolution imaging with a sub-50-pm electron probe. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 096101
- 10 Tong Y X, Zhang Q H, Gu L. Scanning transmission electron microscopy: A review of high angle annular dark field and annular bright field imaging and applications in lithium-ion batteries. *Chin Phys B*, 2018, 27: 066107
- 11 Zheng J C, Wu L, Zhu Y. Aspherical electron scattering factors and their parameterizations for elements from H to Xe. *J Appl Crystlogr*, 2009, 42: 1043–1053
- 12 Mott N F, Massey H S W. The Theory of Atomic Collisions. Oxford: Clarendon, 1965
- 13 Zheng J C, Zhu Y, Wu L, et al. On the sensitivity of electron and X-ray scattering factors to valence charge distributions. *J Appl Crystlogr*, 2005, 38: 648–656
- 14 Rez D, Rez P, Grant I. Dirac-Fock calculations of X-ray scattering factors and contributions to the mean inner potential for electron scattering. *Acta Crystlogr A Found Crystlogr*, 1994, 50: 481–497
- 15 Peng L M, Ren G, Dudarev S L, et al. Robust parameterization of elastic and absorptive electron atomic scattering factors. *Acta Crystlogr A Found Crystlogr*, 1996, 52: 257–276
- 16 Wu L, Zhu Y, Taftø J. Towards quantitative measurements of charge transfer in complex crystals using imaging and diffraction of fast electrons. *Micron*, 1999, 30: 357–369
- 17 Zuo J M, O’Keeffe M, Rez P, et al. Charge density of MgO: Implications of precise new measurements for theory. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4777–4780
- 18 Zhu Y, Taftø J. Measurement of charge transfer in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> using a novel electron diffraction method. *Philos Mag B*, 1997, 75: 785–791
- 19 Taftø J, Zhu Y, Wu L. A new approach towards measuring structure factors and valence-electron distribution in crystals with large unit cells. *Acta Crystlogr A Found Crystlogr*, 1998, 54: 532–542
- 20 Wu L, Zhu Y, Taftø J. Test of first-principle calculations of charge transfer and electron-hole distribution in oxide superconductors by precise measurements of structure factors. *Phys Rev B*, 1999, 59: 6035–6038
- 21 Wu L J, Zheng J C, Zhu Y M. A novel electron diffraction technique to accurately measure valence electron distribution and interfacial lattice

- displacement (in Chinese). *J Chin Electr Microsc Soc*, 2007, 26: 513 [吴力军, 郑金成, 朱溢眉. 一种用来精确测定材料价电子分布和界面点阵位移的电子衍射技术. *电子显微学报*, 2007, 26: 513]
- 22 Han S B, Liu Y T, Chen D F. Large-scale scientific facility at China Advanced Research Reactor for neutron scattering (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2068–2078 [韩松柏, 刘蕴韬, 陈东风. 中国先进研究堆中子散射大科学装置. *科学通报*, 2015, 60: 2068–2078]
- 23 Zhu Y, Zheng J C, Wu L, et al. Nanoscale disorder in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : A new route to the enhanced dielectric response. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 037602
- 24 Zheng J C, Frenkel A I, Wu L, et al. Nanoscale disorder and local electronic properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : An integrated study of electron, neutron, and X-ray diffraction, X-ray absorption fine structure, and first-principles calculations. *Phys Rev B*, 2010, 81: 144203
- 25 Heber J. Materials science: Enter the oxides. *Nature*, 2009, 459: 28–30
- 26 Klie R F, Zheng J C, Zhu Y, et al. Direct measurement of the low-temperature spin-state transition in  $\text{LaCoO}_3$ . *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 047203
- 27 Sterbinsky G E, Ryan P J, Kim J W, et al. Local atomic and electronic structures of epitaxial strained  $\text{LaCoO}_3$  thin films. *Phys Rev B*, 2012, 85: 020403
- 28 Mehta V V, Liberati M, Wong F J, et al. Ferromagnetism in tetragonally distorted  $\text{LaCoO}_3$  thin films. *J Appl Phys*, 2009, 105: 07E503
- 29 Klie R F, Yuan T, Tanase M, et al. Direct measurement of ferromagnetic ordering in biaxially strained  $\text{LaCoO}_3$  thin films. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 082510
- 30 Wang Y, Sui Y, Ren P, et al. Strongly correlated properties and enhanced thermoelectric response in  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$  ( $\text{M}=\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ , and  $\text{Cu}$ ). *Chem Mater*, 2010, 22: 1155–1163
- 31 Zhou J S, Yan J Q, Goodenough J B. Bulk modulus anomaly in  $\text{RCoO}_3$  ( $R=\text{La}$ ,  $\text{Pr}$ , and  $\text{Nd}$ ). *Phys Rev B*, 2005, 71: 220103
- 32 Tachibana M, Yoshida T, Kawaji H, et al. Evolution of electronic states in  $\text{RCoO}_3$  ( $R=\text{rare earth}$ ): Heat capacity measurements. *Phys Rev B*, 2008, 77: 094402
- 33 Zheng J C, Huan C H A, Wee A T S, et al. Electronic properties of  $\text{CsSnBr}_3$ : Studies by experiment and theory. *Surf Interface Anal*, 1999, 28: 81–83
- 34 Wang H Q, Gao W, Altman E I, et al. Studies of the electronic structure at the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{NiO}$  interface. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2004, 22: 1675–1681
- 35 Wang H Q, Altman E I, Henrich V E. Measurement of electronic structure at nanoscale solid-solid interfaces by surface-sensitive electron spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 012118
- 36 Wang H Q, Altman E I, Henrich V E. Interfacial properties between  $\text{CoO}$  (100) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (100). *Phys Rev B*, 2008, 77: 085313
- 37 Wang H Q, Altman E, Broadbridge C, et al. Determination of electronic structure of oxide-oxide interfaces by photoemission spectroscopy. *Adv Mater*, 2010, 22: 2950–2956
- 38 Zhou H, Wang H Q, Wu L, et al. Wurtzite  $\text{ZnO}$  (001) films grown on cubic  $\text{MgO}$  (001) with bulk-like opto-electronic properties. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 141917
- 39 Zhou H, Wang H Q, Liao X X, et al. Tailoring of polar and nonpolar  $\text{ZnO}$  planes on  $\text{MgO}$  (001) substrates through molecular beam epitaxy. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7: 184
- 40 Zhou H, Wang H Q, Li Y, et al. Evolution of wurtzite  $\text{ZnO}$  films on cubic  $\text{MgO}$  (001) substrates: A structural, optical, and electronic investigation of the misfit structures. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 13823–13832
- 41 Shen X, Zhou H, Li Y, et al. Structural and optical characteristics of the hexagonal  $\text{ZnO}$  films grown on cubic  $\text{MgO}$  (001) substrates. *Opt Lett*, 2016, 41: 4895
- 42 Zhou H, Wu L, Wang H Q, et al. Interfaces between hexagonal and cubic oxides and their structure alternatives. *Nat Commun*, 2017, 8: 1474
- 43 Li Y, Wang H Q, Zhou H, et al. Tuning the surface morphologies and properties of  $\text{ZnO}$  films by the design of interfacial layer. *Nanoscale Res Lett*, 2017, 12: 551
- 44 Yuan X, Zhou H, Wang H Q, et al. Interface structures of inclined  $\text{ZnO}$  thin film on (011)- $\text{MgO}$  substrate with bulk-like optical properties. *Appl Surf Sci*, 2020, 509: 144781
- 45 Li Y, Wang H Q, Ibrahim K, et al. Interfacial electronic states of misfit heterostructure between hexagonal  $\text{ZnO}$  and cubic  $\text{NiO}$ . *Phys Rev Mater*, 2020, 4: 124601
- 46 Wu L, Nam K W, Wang X, et al. Structural origin of overcharge-induced thermal instability of Ni-containing layered-cathodes for high-energy-density lithium batteries. *Chem Mater*, 2011, 23: 3953–3960

- 47 Horowitz P, Howell J A. A scanning X-ray microscope using synchrotron radiation. *Science*, 1972, 178: 608–611
- 48 Yuan Q X, Deng B, Guan Y, et al. Novel developments and applications of nanoscale synchrotron radiation microscopy (in Chinese). *Physics*, 2019, 48: 205 [袁清习, 邓彪, 关勇, 等. 同步辐射纳米成像技术的发展与应用. *物理*, 2019, 48: 205]
- 49 Li X D, Li H, Li P S. High pressure single-crystal synchrotron X-ray diffraction technique (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2017, 66: 036203 [李晓东, 李晖, 李鹏善. 同步辐射高压单晶衍射实验技术. *物理学报*, 2017, 66: 036203]
- 50 Liu J. High pressure X-ray diffraction techniques with synchrotron radiation. *Chin Phys B*, 2016, 25: 076106
- 51 Jiang X, Yang Y, Molokeev M S, et al. Zero linear compressibility in nondense borates with a “Lu-Ban Stool”-like structure. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801313
- 52 Jiang X, Molokeev M S, Dong L, et al. Anomalous mechanical materials squeezing three-dimensional volume compressibility into one dimension. *Nat Commun*, 2020, 11: 5593
- 53 Lin F, Liu Y, Yu X, et al. Synchrotron X-ray analytical techniques for studying materials electrochemistry in rechargeable batteries. *Chem Rev*, 2017, 117: 13123–13186
- 54 Rahman M M, Xu Y, Cheng H, et al. Empowering multicomponent cathode materials for sodium ion batteries by exploring three-dimensional compositional heterogeneities. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2496–2508
- 55 Lin R, Hu E, Liu M, et al. Anomalous metal segregation in lithium-rich material provides design rules for stable cathode in lithium-ion battery. *Nat Commun*, 2019, 10: 1650
- 56 Sun T, Wang D, Mirkin M V, et al. Direct high-resolution mapping of electrocatalytic activity of semi-two-dimensional catalysts with single-edge sensitivity. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 11618–11623
- 57 Dai Y, Fang Y, Cai S, et al. Surface modified pinecone shaped hierarchical structure fluorinated mesocarbon microbeads for ultrafast discharge and improved electrochemical performances. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A1–A7
- 58 Yan H, Li Y, Guo X, et al. Synergistic supercritical water “wet” activated biomass carbon as high performances electrode materials for supercapacitor. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: A2075–A2083
- 59 Yan H, Wang J, Fang Y, et al. Porous carbon anchored titanium carbonitride for high-performance supercapacitor. *Electrochim Acta*, 2019, 304: 138–145
- 60 Wu L, Meng Q, Jooss C, et al. Origin of phonon glass-electron crystal behavior in thermoelectric layered cobaltate. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 5728–5736
- 61 He J, Zhao L D, Zheng J C, et al. Role of sodium doping in lead chalcogenide thermoelectrics. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 4624–4627
- 62 Li X J, Li N, Ren F, et al. Route to design highly efficient thermal rectifiers from microstructured cellular biomorphic materials. *J Mater Sci*, 2018, 53: 13955–13965
- 63 Zheng J C, Zhang L, Kretinin A V, et al. High thermal conductivity of hexagonal boron nitride laminates. *2D Mater*, 2016, 3: 011004, arXiv: 1512.04586
- 64 Wang C, Ding G, Liu Y, et al. 0.7 Å resolution electron tomography enabled by deep-learning-aided information recovery. *Adv Intelligent Syst*, 2020, 2: 2000152

# Principles and applications of a comprehensive characterization method combining synchrotron radiation technology, transmission electron microscopy, and density functional theory

ZHENG JinCheng<sup>1,2\*</sup> & WANG HuiQiong<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Fujian Provincial Key Laboratory of Semiconductors and Applications, Collaborative Innovation Center for Optoelectronic Semiconductors and Efficient Devices, Department of Physics, College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

<sup>2</sup> Department of Physics, Xiamen University Malaysia, Sepang 43900, Malaysia

Synchrotron radiation and transmission electron microscopy (TEM) technologies are important characterization methods of materials and are widely used in the frontier research fields of physics, chemistry, materials, environment, and energy. Both methods exploit the interaction of photons and electrons with materials, including the scattering and absorption of photons in the material and the diffraction and energy loss of electrons. Through these techniques, various specific characterization methods have evolved. In the density functional theory (DFT) which is based on quantum mechanics, the eigenfunction can be related to the charge density obtained from the synchrotron radiation X-rays diffraction and electron diffraction in TEMs, and the eigenvalue corresponds to the energy level or band structure obtained from the photoelectron emission spectra/absorption spectra of synchrotron radiation and the electron energy loss spectra of TEM. With these corresponding relations, the two techniques and theoretical calculations can verify and/or complement each other, providing detailed analyses of the structure and electronic information of materials. This article reviews the progress of synchrotron radiation and transmission electron microscopy technologies and their applications to typical material characterization. The article emphasizes how the spatial and temporal resolutions of both technologies have advanced through nanotechnology and quantum mechanics developments. Such cutting-edge technology will promote the discovery of new functional materials.

**synchrotron radiation, transmission electron microscope, density functional theory**

**PACS:** 07.85.Qe, 61.05.C-, 61.05.cj, 61.05.J-, 71.15.Mb

**doi:** [10.1360/SSPMA-2020-0441](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0441)