



皮米尺度电子显微学对功能材料功能性起源的探索

拱越¹, 谷林^{1,2,3*}

1. 中国科学院物理研究所先进材料与结构分析实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049;

3. 松山湖材料实验室, 东莞 523808

* 联系人, E-mail: l.gu@iphy.ac.cn

2021-02-08 收稿, 2021-03-11 修回, 2021-03-16 接受, 2021-03-17 网络版发表

中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDB-SSW-JSC035)、国家自然科学基金(51672307, 51421002, 52025025, 52002396)和博士后创新人才支持计划(BX20190362)资助

摘要 功能材料功能性起源于场和局域对称性. 物质科学中局域对称性由晶格、电荷、轨道和自旋4个自由度来描述. 认识和利用对称性破缺下原子最近邻、次近邻结构扭曲所带来的丰富物性, 要求我们在皮米尺度掌握物质的精细结构. 本文将晶格自由度分为多面体的膨胀收缩、多面体的弯曲旋转和阳离子偏离平衡位置这3种情况, 评述了皮米尺度电子显微方法对功能材料功能性起源的探索. 在电子结构层次对皮米尺度晶格结构下的电荷结构进行了评述, 并对轨道和自旋结构的电子显微学研究进行了展望.

关键词 皮米尺度, 电子显微学, 功能材料精细结构, 功能性起源, 局域对称性

功能材料在人类社会中的意义不言而喻. 从石器时代、青铜器时代、铁器时代, 直到现在以半导体材料、储能材料、催化材料等为物质基础的信息时代, 功能材料的发展历程堪称一部人类物质文明的发展史. 我们的物质生活 and 精神文明的发展离不开功能材料的存在和进步. 顾名思义, 功能材料的意义在于其功能性, 从构-效关系出发, 探索和理解功能材料功能性起源的关键在于破译功能材料的结构. 从原子学说开始, 我们逐渐认识到物质由原子组成, 原子又由原子核和核外电子组成, 原子核又由质子和中子组成. 不同种原子之间相互组合形成了整个物质世界.

理论和预言的最终证实离不开科学实验的验证支撑, 而科学实验的推进主要依靠的是科研仪器的不断发展和进步. 对物质结构的探索见证了光学显微镜、X射线衍射、透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM; 简称“透射电镜”)、扫描隧道显微镜、

角分辨光电子能谱等众多精密科学仪器的粉墨登场与大展身手. 眼见为实, 实空间的分辨率至关重要. 在众多结构表征手段中, 透射电子显微学凭借其极高的实空间分辨能力在功能材料的研究中占据了重要位置^[1]. 与光学显微镜原理类似, 透射电镜利用电子束代替光束, 利用电子的波粒二象性进行成像. 电子的波长可以通过加速电压进行调节, 从而达到远小于可见光的波长. 根据瑞利判据可以知道, 使用电子源可以制造更高分辨率的显微镜. 从带电粒子在磁场中的运动特性出发, 利用电磁透镜可以实现电子束的汇聚, 进一步通过真空系统的不断完善, 透射电镜可以轻松达到埃米尺度的空间分辨率. 电子显微镜通常有两种成像模式, 分别为平行束作用于样品表面的透射模式TEM和汇聚束作用于样品的扫描透射模式(scanning transmission electron microscopy, STEM). TEM模式又可以分为像模式和衍射模式, 通过改变中间镜的强度, 使物镜的像

引用格式: 拱越, 谷林. 皮米尺度电子显微学对功能材料功能性起源的探索. 科学通报, 2021, 66: 3100–3110

Gong Y, Gu L. Picometer scale electron microscopy exploration for the functionality origin of functional materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3100–3110, doi: [10.1360/TB-2021-0168](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0168)

平面和焦平面进行成像. STEM模式中根据汇聚角和接收角的不同, 可以分别接受含有特定信息和空间位置的信号. 但是受限于电磁透镜的球差、色差、像散等像差, 长时间以来透射电镜难以表征具有皮米精度原子分辨的局域对称性变化^[2]. 近20年来, 球差校正(aberration correction, AC)技术的发展和运用使得透射电镜的空间分辨率达到了亚埃水平^[3,4], 能够在皮米尺度解析功能材料的微观结构, 极大地推动了功能材料的研究^[5,6]. 特别是在STEM领域, 利用非相干成像方法的高角环形暗场成像(high angle annular dark field, HAADF)和环形明场成像(annular bright field, ABF)方法的成熟^[7], 使得如功能氧化物、储能材料、非晶材料和单原子催化剂等材料的研究取得了长足的进步^[8-11].

1 功能材料的功能性起源

功能材料功能性起源大致分为两类, 分别由局域对称性和场决定. 其中, 局域对称性可分为晶格、电荷、轨道和自旋4个基本自由度. 这4个基本自由度又对应着功能材料的结构活性、热活性、光活性、磁活性和电活性等^[12]. 因此, 可以利用皮米尺度的电子显微方法, 从晶格、电荷、轨道和自旋这4个基本自由度出发探索功能材料的功能性起源. 其中, 在晶格层次利用皮米尺度电子显微学方法对功能材料功能性起源的解析已经取得了显著的成果, 是功能材料原子结构表征的重要方式之一. 在电荷层次, 结合如电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)和X射线能谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)等分析方法, 建立了皮米尺度晶格结构与元素分析的关联^[13,14]. 利用电子显微分析方法在轨道和自旋领域的研究, 目前仍然处于基础研究的攻关阶段, 已经出现了诸多振奋人心的进步. 例如在轨道结构的研究中, 利用会聚束电子衍射方法(convergent beam electron diffraction, CBED)和高能量分辨率单色器, 可以获得局域的轨道结构、振动谱和带宽等信息^[15-17]. 在自旋结构的探索中, 利用洛伦兹电镜和电子能量损失磁圆二色性谱(electron-energy-loss magnetic circular dichroism, EMCD)探测局域自旋结构, 也在提高信号强度和空间分辨率上取得了突破^[18,19]. 综上所述, 本文将以皮米尺度电子显微方法在功能材料功能性起源的研究为主题, 按照晶格、电荷、轨道和自旋这4个基本自由度展开讨论. 内容分为原子结构和电子结构两大类, 以论述晶

格和电荷层次的功能性起源为主, 并对轨道和自旋结构的研究进行展望.

2 皮米尺度晶格结构

长久以来, 人们对固体材料的理解往往从周期性势场出发, 利用对称性简化模型在动量空间描述其电子结构. 但在实际情况中, 特别是在材料表面与界面处, 原子往往偏离格点位置, 基于周期性所作出的解释都无法准确描述材料的真实状态. 因此, 理解局域对称性的改变对功能材料功能性起源的认知非常重要. 传统解析手段如X射线衍射、角分辨光电子能谱以及第一性原理计算等从动量空间出发的方法对微观结构扭曲并不敏感. 高空间分辨率的球差校正透射电子显微镜在解析低对称性材料和复杂化学体系材料的结构上起到了越来越重要的作用. 在凝聚态物理研究中, 超导材料、磁性材料、铁电材料、电极材料、拓扑材料、非晶材料等在一定程度上都可以看作是由多面体这一基本结构单元所组成. 因此, 在晶格层次讨论功能材料的功能性起源, 可以分为多面体各向同性和各向异性的膨胀收缩、多面体的弯曲和旋转以及阳离子偏离平衡位置这3种情况^[20]. 本节将按照多面体膨胀收缩、弯曲旋转和阳离子偏离平衡位置这3种情况, 讨论皮米尺度电子显微方法在解析功能材料功能性起源领域发挥的作用.

2.1 多面体的膨胀和收缩

在多面体膨胀和收缩的情况中, 具有代表性的是呼吸模型和杨-泰勒效应导致的晶格畸变. 其中, 在锂离子电池材料中, 呼吸模型指的是在层状电极材料中脱锂时锂离子从锂层脱出, 导致相邻氧离子层的斥力增加, 使得 c 方向层间距增加. 同时, 过渡金属价态升高造成过渡金属和氧组成的八面体收缩, 使得 a 和 b 方向晶胞参数降低. 反之在嵌锂过程中, 由于锂离子重新回到锂层, 使得 c 方向晶胞参数减小, 同时 a 和 b 方向的晶胞参数上升. 层状O3结构的钴酸锂(LiCoO_2)正极材料^[21]是典型的呼吸模型材料体系, 但是随着循环次数的积累和充电电压的提高, 电极材料的性能会发生不可逆的损耗, 出现“呼吸不畅”. 利用原子分辨STEM-HAADF和ABF方法, Lu等人^[22]对处在不同充放电状态下的 LiCoO_2 正极材料进行表征, 发现表面和体相存在层间距差异的不均匀结构, 以及特定锂含量状态下锂离子和锂空位的有序排列结构, 并且首次直接观测到

具有O2结构(图1(a))亚稳中间相. 这些结果的发现直接填补了对 LiCoO_2 这一重要锂电池正极材料相变过程的空白, 对理解 LiCoO_2 正极材料的行为提供了直接证据. 此外, 高电压状态下的 LiCoO_2 结构对理解高压失效机理和提高锂电池的实际使用容量具有重要意义. 我们通过发展原子分辨的原位电子显微方法学(*in-situ* TEM), 在微米尺度搭建了 LiCoO_2 为正极材料的微观全固态电池^[23]. 通过原位高倍率、高电压脱锂发现, 为适应不均匀的固-固接触和界面应力, 微米尺度的单晶 LiCoO_2 正极材料会转变为由孪晶界和反向界面组成的纳米多晶结构(图1(b)). 通过理论计算发现, 新形成的界面结构在能量上更加稳定, 可以为正极材料内部的锂离子输运提供新的通道. 以上微观结构的发现为理解锂

电池材料在工作状态中的行为和设计更好性能的电极材料提供了结构依据. 通过对呼吸模型的调控也可实现对结构稳定性的调节. Zhou等人^[24]发现, 在 Li_2MoO_3 材料中, 随着锂离子的脱出和嵌入, Mo离子会可逆地迁入和迁出锂空位(图1(c)), 使得 Li_2MoO_3 正极材料的晶胞参数在脱嵌锂过程中保持相对稳定, 从而抑制晶胞呼吸. 该结构的发现为设计稳定结构的层状电极材料提供了新的策略.

杨-泰勒效应^[25]描述了基态时具有多个简并态在退简并时伴随发生的结构畸变. 这种效应通常出现在过渡金属氧化物中. 在过渡金属离子和氧离子组成的八面体中, 5个d轨道可以分成 t_{2g} (包括轨道 d_{xy} 、 d_{zx} 和 d_{yz})和 e_g (包括轨道 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$)两类, 其中 e_g 轨道的能量比

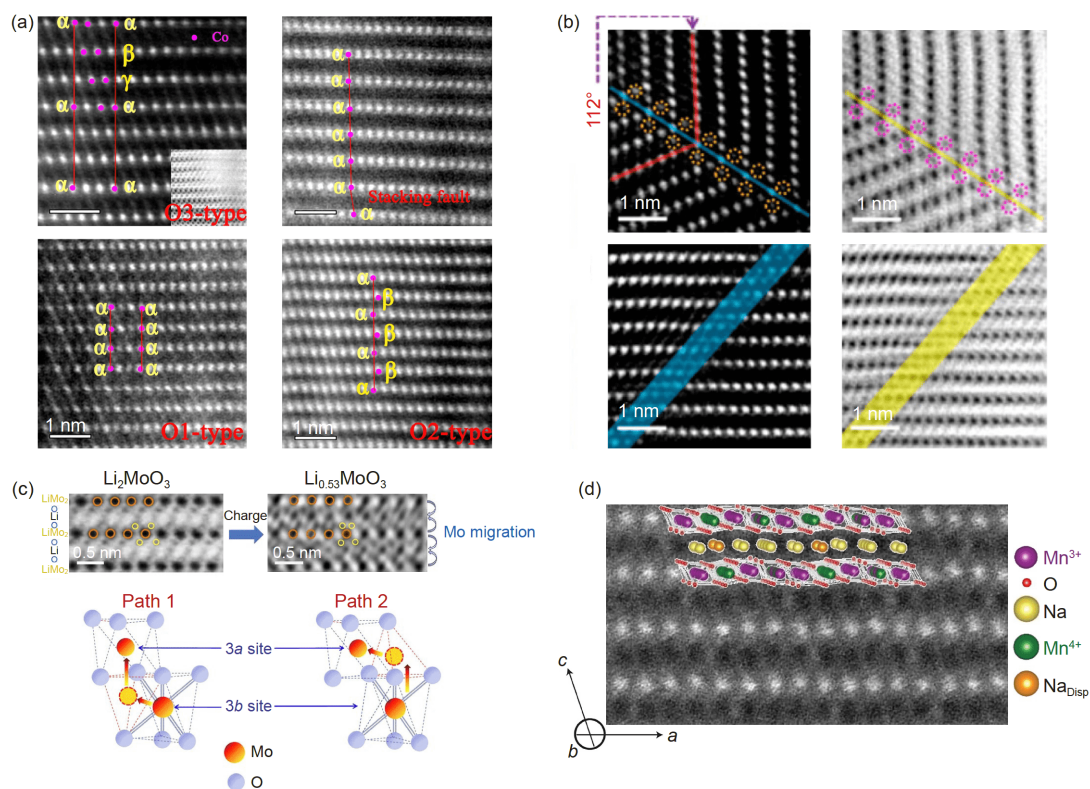


图 1 多面体膨胀收缩下的皮米尺度晶格结构. (a) $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 正极材料的不同相结构^[22]. Copyright © 2012 American Chemical Society. (b) LiCoO_2 正极材料高电压、高倍率原位脱锂后形成的由孪晶界和反相界面相连接的纳米多晶结构^[23]. Copyright © 2017 American Chemical Society. (c) Li_2MoO_3 的晶胞呼吸模型结构, 在充电过程中 Mo 离子会迁移至 Li 空位, 进而提升电极材料的结构稳定性^[24]. Copyright © 2014 Macmillan Publishers Limited. (d) $\text{Na}_{5/8}\text{MnO}_2$ 中由杨-泰勒效应主导的 Na 空位有序、Na/Mn 电荷有序结构^[26]. Copyright © 2014 Macmillan Publishers Limited

Figure 1 Picometer-scale lattice structure with expansion and contraction of the polyhedron. (a) Different phase structures of $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ cathode material^[22]. Copyright © 2012 American Chemical Society. (b) A nano-polycrystalline structure formed by *in-situ* delithiation of LiCoO_2 cathode material at high voltages and high rates, which is connected by twin boundaries and anti-phase boundaries^[23]. Copyright © 2017 American Chemical Society. (c) The unit cell breathing model structure of Li_2MoO_3 . During the charging process, Mo ions will migrate to Li vacancies, thereby improving the structural stability of the electrode material^[24]. Copyright © 2014 Macmillan Publishers Limited. (d) The Na vacancy order and Na/Mn charge order structure dominated by the Jahn-Teller effect in $\text{Na}_{5/8}\text{MnO}_2$ ^[26]. Copyright © 2014 Macmillan Publishers Limited

t_{2g} 轨道高一些. 低自旋态中, t_{2g} 轨道被占满后电子才会去占据 e_g 轨道. 而在高自旋态下, e_g 中的每个轨道在 t_{2g} 中的任一个占满两个电子之前将分别占据一个电子. 因此, 为了消除简并, 八面体会沿着轴向扭曲. Li等人^[26]利用AC-STEM在 $\text{Na}_{5/8}\text{MnO}_2$ 材料中直接观测到了由杨-泰勒效应主导的Na空位有序、Na/Mn的电荷有序结构(图1(d)), 为理解杨-泰勒效应主导下的复杂功能材料(如储能材料、高温超导材料等)的功能性起源提供了指导.

2.2 多面体的弯曲旋转

异质界面因其具有的新奇物性在近几十年来受到了凝聚态物理领域和材料科学领域的广泛关注. 晶格、电荷、轨道和自旋这4个基本自由度之间互相耦合, 产生了拥有高温超导、磁电阻、反铁磁、多铁以及金属绝缘体转变等性质的强关联材料体系^[27~29]. 在异质界面处, 由于晶胞尺寸不匹配, 会发生局域的对称性改变, 这种改变通过多面体的弯曲旋转实现, 体现在金属离子和氧离子之间的键长和键角变化, 进而衍生出丰富的功能性.

Jia等人^[30]在皮米尺度观测了 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面, 发现 LaAlO_3 中旋转的八面体透过界面传播到立方相的 SrTiO_3 层中(图2(a)), 实现了对八面体旋转的调控. 这种结构的发现为设计和调控功能材料的电、磁等功能性提供了思路. BiFeO_3 (BFO)是一种室温下的多铁材料, 根据不同的外界条件拥有一系列的结构转变. Kim等人^[31]通过STEM-HAADF和BF像, 在实空间皮米尺度直接观测到BFO铁电相和非极性相的明锐界面(图2(b)), 证实了通过调控外延生长的起始原子面, 可以改变异质界面处八面体的倾转状态, 进而生成稳定的反铁磁相BFO. Moon等人^[32]通过调控以 MnO_6 八面体旋转作为标志的超晶格结构(图2(c)), 实现了对居里温度的调控, 创新地提供了以多面体旋转作为变量调控功能材料功能性的新思路.

通过使样品中的多面体发生弯曲旋转可以产生诸多新奇物性, 反之, 如果能够实现对多面体弯曲旋转的人为控制, 那么就离完全可控地调控新奇物性更近了一步. 在自旋电子学器件的研究中, 实现人为调控自旋方向是研究者追求的重要目标之一. Lin等人^[33]通过加盖超薄的 LaNiO_3 层, 成功地控制了外延生长在 SrTiO_3

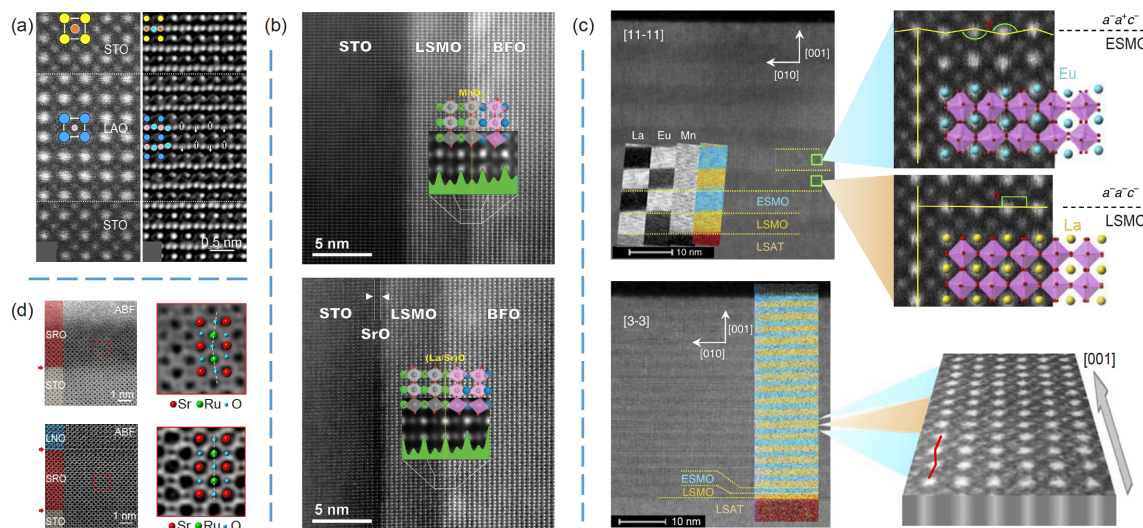


图 2 多面体弯曲旋转下的皮米尺度晶格结构. (a) $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面皮米尺度结构, LaAlO_3 中旋转的八面体透过界面传播到立方相的 SrTiO_3 层中^[30]. Copyright © 2009 The American Physical Society. (b) 外延生长的起始原子面调控界面处八面体的倾转, MnO 面和 LaSrO 面对 BFO 中八面体倾转起到不同程度的调控^[31]. Copyright © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) MnO_6 八面体旋转作为标志的超晶格结构^[32]. Copyright © 2014 Macmillan Publishers Limited. (d) LaNiO_3 盖层对 Ru-O 八面体倾转的调控, 盖层的存在能够有效抑制 Ru-O 八面体的倾转^[33]. Copyright © 2020 American Physical Society

Figure 2 Picometer-scale lattice structure with the tilt and rotation of the polyhedron. (a) Picometer scale structure of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. The rotating octahedron in LaAlO_3 propagates through the interface to the cubic phase SrTiO_3 layer^[30]. Copyright © 2009 The American Physical Society. (b) The initial atomic plane of the epitaxial growth regulates the tilt of the octahedron at the interface. Different degrees of octahedral tilt in the BFO starting from MnO plane and LaSrO plane^[31]. Copyright © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) Superlattice structure marked by MnO_6 octahedral rotation^[32]. Copyright © 2014 Macmillan Publishers Limited. (d) The LaNiO_3 cap layer regulates the tilting of the Ru-O octahedron. The existence of the cap layer can effectively suppress the tilting of the Ru-O octahedron^[33]. Copyright © 2020 American Physical Society

衬底上SrRuO₃薄膜的Ru-O八面体倾转(图2(d)), 实现了对界面结构和对称性的调控, 为人工调控和设计局域磁结构提供了思路。

2.3 阳离子偏离平衡位置

提到阳离子偏离平衡位置, 首先想到的就是铁电材料。铁电性是由于正负电荷中心不重合而产生电效应, 因其电极化和电场强度间存在与铁磁性材料中磁化强度和磁场强度间相似的滞回关系而得名。除利用压电效应而广泛应用于生产生活中的压电材料外, 铁电材料未来最令人期待的就是利用其拓扑结构制造出

高容量的非易失存储材料。但是, 长期以来受限于实验观测能力, 理论预言的涡旋闭合结构的表征成为一大难题。随着皮米尺度电子显微学的发展, 一系列畴结构的发现使理论预言变为现实^[34]。Jia等人^[35]在PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃材料中直接观测到了由180°和90°畴构成的类涡旋闭合结构(图3(a)), 极大地促进了铁电拓扑结构的研究, 为发现和设计涡旋畴结构提供了思路。Tang等人^[36]通过设计纳米尺度异质结构, 成功地在Gd-ScO₃(GSO)衬底上生长了PbTiO₃/SrTiO₃(PTO/STO)多层薄膜, 发现在绝缘性STO层的夹持下, PTO层中出现了由90°和180°畴构成的全闭合结构涡旋(图3(b))。自此开始, 在模型

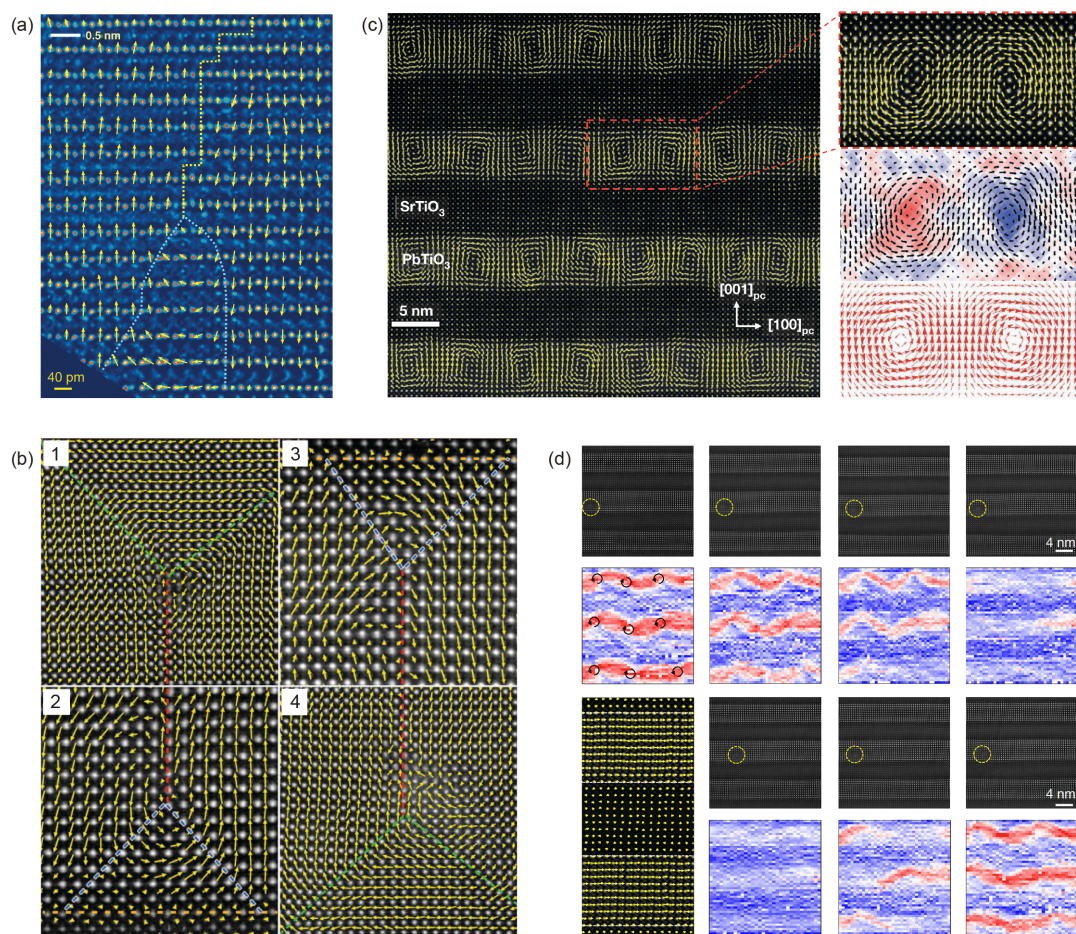


图3 阳离子偏离平衡位置下的皮米尺度晶格结构。(a) PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃材料中由180°和90°畴构成的类涡旋闭合结构^[35]。Copyright © 2011, American Association for the Advancement of Science。(b) PTO层中出现了由90°和180°畴构成的全闭合结构涡旋^[36]。Copyright © 2015, American Association for the Advancement of Science。(c) 大尺度涡旋畴阵列^[37]。Copyright © 2016 Macmillan Publishers Limited。(d) 涡旋畴结构在应力场作用下的结构演化过程^[39]

Figure 3 Picometer-scale lattice structure with cations displacement. (a) The flux-closure structure composed of 180° and 90° domains in PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ material^[35]. Copyright © 2011, American Association for the Advancement of Science. (b) A fully closed structure vortex composed of 90° and 180° domains in the PTO layer^[36]. Copyright © 2015, American Association for the Advancement of Science. (c) Large-scale vortex domain array^[37]. Copyright © 2016 Macmillan Publishers Limited. (d) The structural evolution process of the vortex domain structure under the action of the stress field^[39]

材料体系和皮米尺度表征方法的共同推进下, 涡旋拓扑结构的研究丰富了起来. Yadav等人^[37]在较大拉应变的DSO衬底上生长了(PTO)10/(STO)10超晶格, 获得了大尺度的涡旋阵列(图3(c)), 为创造新的物质状态提供了指引, 将拓扑性质的应用推向现实.

原位电镜技术的发展在调控铁电材料中的拓扑结构和探索拓扑结构起源的研究中也发挥了重要的作用. Li等人^[38]利用原子分辨原位电子显微镜方法, 研究了通量全闭合畴在电场和应力场作用下的结构演化, 发现通量全闭合畴结构能够可控地在拓扑态和常规铁电态之间可逆变换. 此外, Chen等人^[39]利用同样的原位方法研究了涡旋畴结构在应力场作用下的结构演化过程, 发现了压应力作用下涡旋畴结构与a畴之间的可逆转换(图3(d)). 畴结构可逆调控的发现极大地促进了新型铁电材料作为高容量存储设备的应用.

3 电子结构的电子显微学分析

电子结构是决定功能材料光学、电学、热学、化学等宏观功能特性的核心因素, 揭示微观电子结构是理解宏观现象的前提和基础. 基于单电子近似的能带理论在描述具有周期性固体材料的电子结构与物理性质上取得了巨大成功, 奠定了当前微纳电子器件工作的基础. 近年来, 随着功能材料生长技术的发展, 低维和复杂化学体系等材料不断涌现. 虽然空间限域、维度降低、外延应变、离子嵌入等外部调控手段赋予了功能材料丰富的物性, 但同时也带来了皮米尺度上表面原子位移以及多面体结构扭曲导致的局部平移对称性破缺, 使得基于周期性简化的能带理论作出的解释往往难以准确地描述材料真实的电子态^[40]. 与此同时, 功能材料中的晶格、电荷、轨道、自旋往往存在复杂的相互作用和竞争, 产生一系列低能激发态或相互竞争的基态, 对局域结构、缺陷、掺杂、多面体构型、外场等参数的变化非常敏感. 外部参量的微小变化会改变这些相互作用, 衍生出非常规的、新奇的物理态^[41-43]. 因此, 精确地获取局域原子结构扭曲下的电子组态信息, 对深入理解微观电子结构以及局域效应相互作用导致集体激发行为, 进而最终揭示功能材料宏观物性起源非常重要.

3.1 电荷结构

通常情况下, 我们得到的皮米尺度电子显微镜图像都是一系列灰度图片, 反映了样品在投影方向的原

子结构信息, 但是无法直接读取元素种类、含量和价态信息. 这在一些多组分功能材料的研究中至关重要, 特别是在含有相界面、元素掺杂、离子迁移、单原子和团簇等功能材料体系中^[44].

通过对皮米尺度晶格结构的论述可知, 功能氧化物通过界面调控会拥有一系列丰富的物性, 其实在单相材料中同样内有乾坤. Wang等人^[45]在单相的 $\text{La-TiO}_{3.4}$ 材料中发现了具有准一维量子限制结构的类钙钛矿层状结构, 通过结合AC-STEM皮米尺度结构和EELS电子结构发现, 其功能性起源于自身的局域结构扭曲和元素价态的浮动(图4(a)). 在功能氧化物材料中, 对氧空位及其迁移动力学过程的研究具有广泛意义, 在调控材料电学、磁学及光电性质方面具有重要作用. Zhang等人^[46]利用原位电场调控, 将皮米尺度晶格信息与EELS探测的电荷信息相关联, 克服了氧元素的低原子散射因子, 直接观测到了氧空位迁移导致的原子结构突变, 将电场下氧空位迁移过程的表征推进到皮米尺度(图4(b)).

在锂电池电极材料的工作过程中, 过渡金属的变价伴随着Li离子的脱出与嵌入. 因此, 对锂电池材料中过渡金属价态的表征对理解电池的性能至关重要. 具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 因其良好的电化学性能和循环稳定性被认为是重要的负极材料之一, 但是对其储锂机制和产气问题一直未有直接的实验证据作为支撑. Lu等人^[47,48]结合皮米尺度电子显微方法与EELS, 发现了Li离子在放电态和充电态分别占据不同位置和原子尺度共格两相界面存在的结构特性, 并通过原子分辨的EELS发现了体相和表面Ti离子局域价态各向异性的行为(图4(c)), 成功破译了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极性能的结构起源, 为进一步改善其性能提供了指导. 传统电子显微镜表征结果为二维的投影图, 而真实材料皆具有3个维度的结构信息, 二维表征的结果往往就意味着一个维度结构信息的缺失. 由此出发, 我们完善了原子尺度原位电子显微镜方法^[49], 从多个晶体取向观测有序相尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料在全固态电池中的结构演化, 还原了其三维原子尺度结构与电子结构的演化, 为该材料的研究补充了重要的结构信息. 通过多角度观测, 发现了隐藏在[112]方向过渡金属迁移和结构演化的不均匀性, 结合EELS分析还原了Ni、Mn、O离子在不同结构处各自的电荷变化和各向异性的迁移特性(图4(d)). 该方法的建立将传统原位电子显微镜方法的视野扩展至三维, 通过更多盲区信息的发现, 功能材料

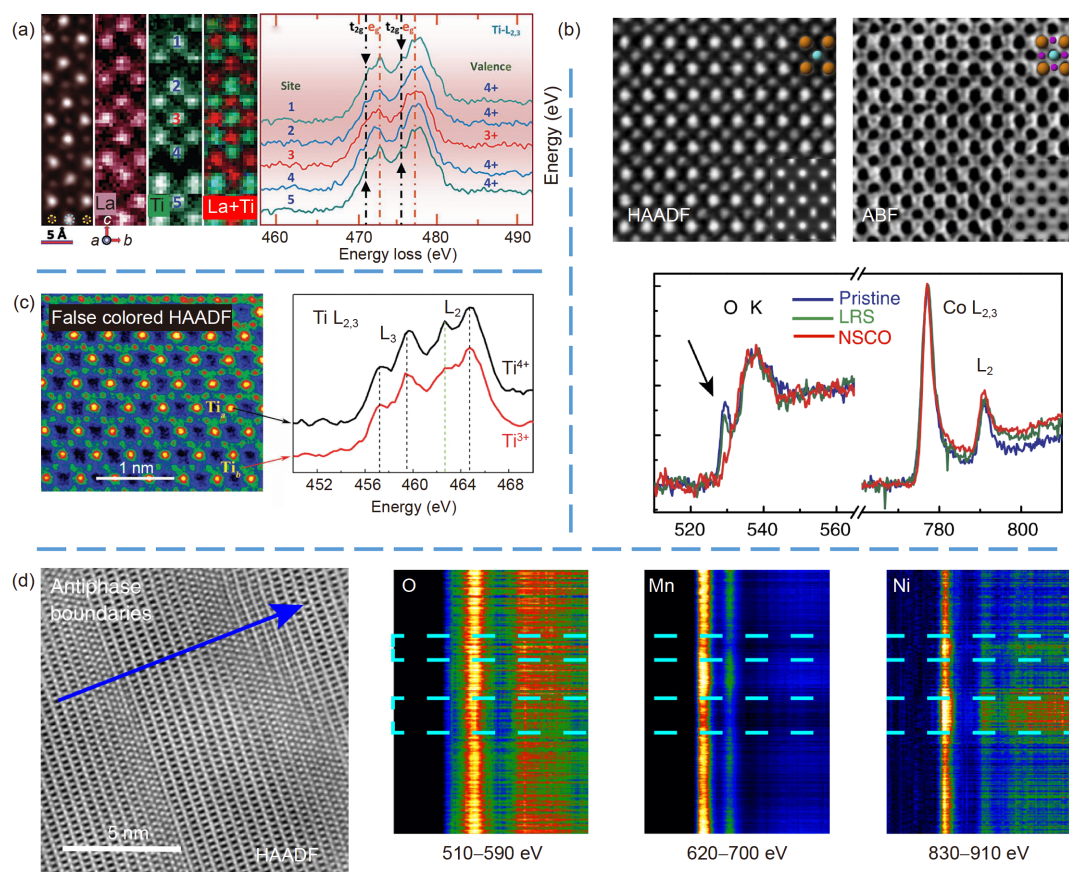


图 4 皮米尺度下的电荷结构. (a) $\text{LaTiO}_{3.4}$ 材料中 Ti 离子的局域变价. 通过 Ti 离子的 e_g 和 t_{2g} 峰的情况可以判断不同 Ti 原子柱的价态情况^[45]. Copyright © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) 原位调控下的氧离子迁移, 通过 EELS 中氧离子的前置峰情况确定氧空位的迁移情况^[46]. (c) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中 Ti 离子局域价态各向异性的分布^[47]. Copyright © 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (d) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料脱锂过程中的 O、Mn、Ni 元素迁移和变价^[49]. **Figure 4** Charge structure at picometer scale. (a) The localized valence of Ti ions in $\text{LaTiO}_{3.4}$ material. The valence states of different Ti atomic columns can be judged by the e_g and t_{2g} peaks of Ti ions EELS spectrum^[45]. Copyright © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) *In-situ* control of the oxygen ion migration. The oxygen vacancy migration is determined by the pre-peak of oxygen ions in EELS^[46]. (c) The distribution of local valence anisotropy of Ti ions in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[47]. Copyright © 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (d) The migration and valence of O, Mn and Ni elements in the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material after delithiation^[49].

的构-效关系网将会逐步完善.

3.2 轨道结构和自旋结构

众所周知, 除电荷属性外, 电子同时具有轨道和自旋属性, 从轨道角度出发有望进一步拓宽人们对材料的认识, 丰富性能调控手段. 电子轨道是电子波函数形状的直观体现, 反映了电子出现概率的空间分布. 轨道的空间排列和轨道上电子分布直接影响磁交换作用的方式、金属-绝缘体相变、巨磁阻效应, 而轨道选择性相变进一步突出了轨道自由度的核心作用. 同时, 电子自旋与轨道的耦合在反常量子霍尔效应、拓扑绝缘体、磁性斯格明子等新奇的物理现象中时常起到四两

拨千斤的作用, 丰富了轨道物理的研究内涵.

目前对轨道的探测主要集中于动量空间, 利用同步辐射的 X 射线散射技术鉴定电荷的空间分布. 但是, 从动量空间出发的研究方法对局域对称破缺下的轨道组态并不敏感. 因此, 迫切需要发展从实空间出发的高空间分辨、高灵敏度、高精度的轨道探测手段. 拥有高空间分辨率的电子显微镜结合高能量分辨率的单色器, 在能量分辨率上已经可以达到几个 meV 的水平^[50]. 因此, 利用球差校正技术和单色器技术可以实现高空间分辨的带宽和振动谱等精细电子结构的测量^[16], 但是由于局域效应和不确定性原理带来的谱线展宽, 无法准确确定高空间分辨率下的能量变化^[51]. CBED 利

用高能电子与晶体内部势场的相互作用, 能有效地避免传统X射线衍射存在的系统消光问题, 实现在较高的空间分辨下精确测量低阶结构因子. 结合同步辐射X射线衍射得到的高阶结构因子, 可高精度地测定功能材料的电荷密度和价电子在实空间的分布(图5(a))^[15]. 因此, 探索晶格/电荷与轨道的相互作用是未来利用电子显微镜研究局域轨道结构的重要方向之一.

电子的自旋结构直接决定了磁性这一重要的功能性, 自旋的排列方式定义了磁性材料的磁结构. 因此, 探测功能材料的磁结构本质上大概有两种方式: 一种是通过探测磁性或与磁性相关的其他外显性质(如电场)来反推自旋结构, 而非直接探测自旋结构本身; 另外一种就是利用自旋极化的探测源直接对自旋结构进行探测. 得益于电子显微镜的高空间分辨率, 目前利用电子显微学探测微观磁结构是电子显微镜领域的一大重要发展方向^[52]. 发展至今, 利用电子显微学研究磁结构已经有多种方法, 包括洛伦兹电子显微镜^[18,53]、EMCD(图5(b))^[19]和电子能量损失磁线二色性谱(elec-

tron-energy-loss magnetic linear dichroism, EMLD, 图5(c))^[54,55]. 这些方法都不属于对自旋结构的直接探测, 而且受限于如信号强度不够、信噪比低和分析操作复杂等因素影响, 难以达到高空间分辨率的高效分析. 未来, 通过发展电子源技术实现自旋极化电子的成像, 有望在自旋结构的表征上取得突破进展.

4 总结与展望

功能材料功能性起源于局域对称性和场. 在凝聚态物理研究中, 局域对称性由晶格、电荷、轨道和自旋这4个自由度决定. 由此出发, 本文主要在晶格和电荷两个层次讨论了功能材料精细结构与物性之间的关联, 并对轨道和自旋结构的电子显微学研究进行了展望. 其中, 在晶格自由度又分为多面体各向同性和各向异性的膨胀和收缩、多面体的弯曲和旋转以及阳离子偏离平衡位置这3种情况, 讨论了功能性起源与皮米尺度精细结构之间的关联. 实际材料中, 晶格、电荷、轨道和自旋这4个自由度之间并不独立, 而是存在着相互

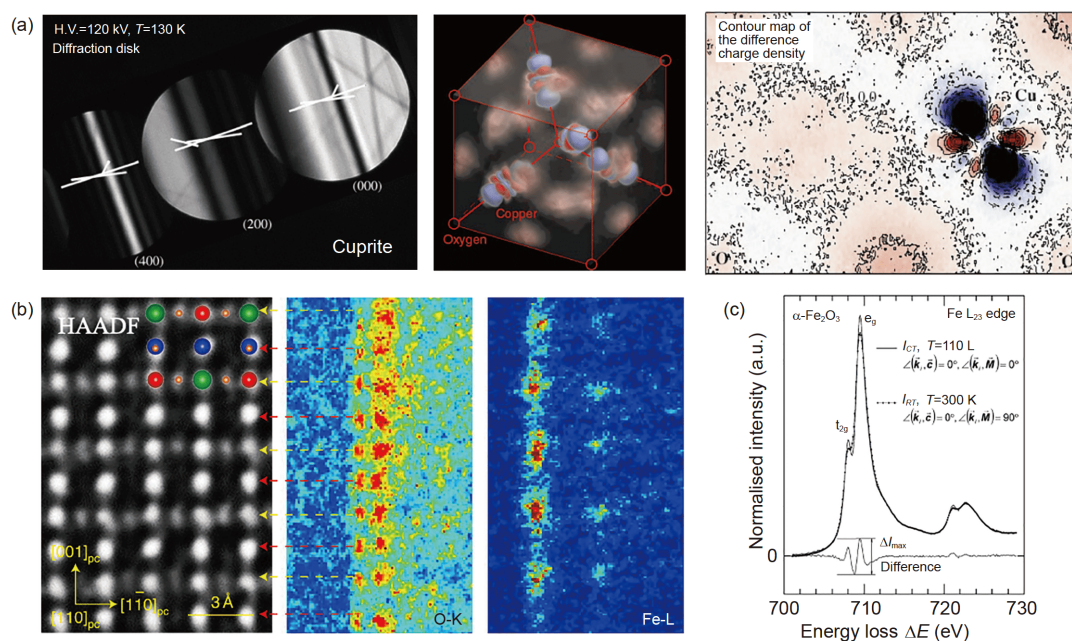


图 5 轨道和自旋结构的电子显微学分析. (a) CBED方法对 Cu_2O 的轨道结构表征, 通过测量衍射盘中的精细结构, 拟合得到了Cu周围的非球对称电荷分布^[15]. Copyright © 1999 Macmillan Magazines Ltd. (b) 原子尺度下的EMCD表征, 得到了具有原子面尺度分辨的自旋结构^[19]. Copyright © 2018 Macmillan Publishers Limited, part of Springer Nature. (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的EMLD谱图. 通过测量不同条件下 e_g 和 t_{2g} 峰的变化, 探测反铁磁材料的自旋轴方向^[55]. Copyright © 2003 Springer-Verlag

Figure 5 Electron microscopy analysis of orbital and spin structures. (a) The CBED method is used to characterize the orbital structure of Cu_2O . By measuring the fine structure in the diffraction disk, the asymmetric charge distribution around Cu is obtained^[15]. Copyright © 1999 Macmillan Magazines Ltd. (b) EMCD characterization at the atomic scale, and the spin structure with atomic plane resolution is obtained^[19]. Copyright © 2018 Macmillan Publishers Limited, part of Springer Nature. (c) EMLD spectrum of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. By measuring the changes of e_g and t_{2g} peaks under different conditions, the direction of the spin axis of the antiferromagnetic material is detected^[55]. Copyright © 2003 Springer-Verlag

关联. 原子结构和电子结构互相关联产生了一系列的新奇物性, 要求在表征原子结构的同时解析电子结构. 因此, 本文在电子结构表征方面介绍了皮米尺度晶格结构下的电荷结构研究, 同时针对与功能性密切相关的轨道和自旋结构的研究进行了展望.

近20年来, 透射电子显微学的发展极大地促进了功能材料的研究进程, 皮米尺度的结构得以被直观地看到, 由局域结构扭曲带来的功能性起源得到证实. 仪器的更新换代是为了更好地服务于科学研究. 随着电子显微学的不断发展进步, 皮米精度的探测已经变为

现实, 空间分辨率已不再是限制的因素和追求的热点. 更丰富的探测能力、简单高效的分析、无损的检测、原位多场的调控、可控的电子源、高效的探测器等是人们对于电子显微学的期望. 本质上讲, 电子显微学的优势在于高空间分辨率, 如何将空间分辨率的优势扩展至更为广泛的研究对象和更多的基本自由度是电子显微学的发展方向. 因此, 未来将更强大的原位技术和低损伤探测等推向皮米尺度, 以及进一步在皮米尺度晶格结构和电荷结构基础上同时获得局域的轨道和自旋结构是我们的目标.

参考文献

- Knoll M, Ruska E. Das elektronenmikroskop. *Zeitschrift Physik*, 1932, 78: 318–339
- Scherzer O. The theoretical resolution limit of the electron microscope. *J Appl Phys*, 1949, 20: 20–29
- Haider M, Rose H, Uhlemann S, et al. A spherical-aberration-corrected 200 kV transmission electron microscope. *Ultramicroscopy*, 1998, 75: 53–60
- Krivanek O L, Dellby N, Lupini A R. Towards sub-Å electron beams. *Ultramicroscopy*, 1999, 78: 1–11
- Jia C L, Lentzen M, Urban K. Atomic-resolution imaging of oxygen in perovskite ceramics. *Science*, 2003, 299: 870–873
- Hawkes P W. Aberration correction past and present. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, 2009, 367: 3637–3664
- Pennycook S J. Seeing the atoms more clearly: STEM imaging from the Crewe era to today. *Ultramicroscopy*, 2012, 123: 28–37
- Jia C L, Urban K. Atomic-resolution measurement of oxygen concentration in oxide materials. *Science*, 2004, 303: 2001–2004
- Gu L, Zhu C, Li H, et al. Direct observation of lithium staging in partially delithiated LiFePO_4 at atomic resolution. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4661–4663
- Wang C, Yang Z Z, Ma T, et al. High stored energy of metallic glasses induced by high pressure. *Appl Phys Lett*, 2017, 110: 1–5
- Li Z, Chen Y, Ji S, et al. Iridium single-atom catalyst on nitrogen-doped carbon for formic acid oxidation synthesized using a general host-guest strategy. *Nat Chem*, 2020, 12: 764–772
- Xiao D, Gu L. Origin of functionality for functional materials at atomic scale. *Nano Sel*, 2020, 1: 183–199
- Muller D A. Structure and bonding at the atomic scale by scanning transmission electron microscopy. *Nat Mater*, 2009, 8: 263–270
- Ding Q, Zhang Y, Chen X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys. *Nature*, 2019, 574: 223–227
- Zuo J M, Kim M, O’Keeffe M, et al. Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu_2O . *Nature*, 1999, 401: 49–52
- Hachtel J A, Huang J, Popovs I, et al. Identification of site-specific isotopic labels by vibrational spectroscopy in the electron microscope. *Science*, 2019, 363: 525–528
- Gu L, Sroog V, Sigle W, et al. Band-gap measurements of direct and indirect semiconductors using monochromated electrons. *Phys Rev B*, 2007, 75: 195214
- Yu X Z, Onose Y, Kanazawa N, et al. Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal. *Nature*, 2010, 465: 901–904
- Wang Z, Tavabi A H, Jin L, et al. Atomic scale imaging of magnetic circular dichroism by achromatic electron microscopy. *Nat Mater*, 2018, 17: 221–225
- Herklotz A, Wong A T, Meyer T, et al. Controlling octahedral rotations in a perovskite via strain doping. *Sci Rep*, 2016, 6: 26491
- Hou P Y, Chu G, Gao J, et al. Li-ion batteries: Phase transition. *Chin Phys B*, 2016, 25: 016104
- Lu X, Sun Y, Jian Z L, et al. New insight into the atomic structure of electrochemically delithiated $\text{O}_3\text{-Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) nanoparticles. *Nano Lett*, 2012, 12: 6192–6197
- Gong Y, Zhang J, Jiang L, et al. *In situ* atomic-scale observation of electrochemical delithiation induced structure evolution of LiCoO_2 cathode in a working all-solid-state battery. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4274–4277
- Zhou Y N, Ma J, Hu E, et al. Tuning charge-discharge induced unit cell breathing in layer-structured cathode materials for lithium-ion batteries. *Nat Commun*, 2014, 5: 5381
- Jahn H A, Teller E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy. *Proc R Soc London Ser A-Math Phys*

- [Eng Sci](#), 1937, 161: 220–235
- 26 Li X, Ma X, Su D, et al. Direct visualization of the Jahn-Teller effect coupled to Na ordering in $\text{Na}_{5/8}\text{MnO}_2$. [Nat Mater](#), 2014, 13: 586–592
 - 27 Yu P, Chu Y H, Ramesh R. Oxide interfaces: Pathways to novel phenomena. [Mater Today](#), 2012, 15: 320–327
 - 28 Chakhalian J, Millis A J, Rondinelli J. Whither the oxide interface. [Nat Mater](#), 2012, 11: 92–94
 - 29 Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, et al. Emergent phenomena at oxide interfaces. [Nat Mater](#), 2012, 11: 103–113
 - 30 Jia C L, Mi S B, Faley M, et al. Oxygen octahedron reconstruction in the $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ heterointerfaces investigated using aberration-corrected ultrahigh-resolution transmission electron microscopy. [Phys Rev B](#), 2009, 79: 2–5
 - 31 Kim Y M, Kumar A, Hatt A, et al. Interplay of octahedral tilts and polar order in BiFeO_3 films. [Adv Mater](#), 2013, 25: 2497–2504
 - 32 Moon E J, Colby R, Wang Q, et al. Spatial control of functional properties via octahedral modulations in complex oxide superlattices. [Nat Commun](#), 2014, 5: 5710
 - 33 Lin S, Zhang Q, Roldan M A, et al. Switching magnetic anisotropy of SrRuO_3 by capping-layer-induced octahedral distortion. [Phys Rev Appl](#), 2020, 13: 034033
 - 34 Wang Y J, Geng W R, Tang Y L, et al. Construction of novel ferroelectric topological structures and their structural characteristics at sub-ångström level (in Chinese). [Acta Phys Sin](#), 2020, 69: 216801 [王宇佳, 耿皖荣, 唐云龙, 等. 新型铁电拓扑结构的构筑及其亚埃尺度结构特性. [物理学报](#), 2020, 69: 216801]
 - 35 Jia C L, Urban K W, Alexe M, et al. Direct observation of continuous electric dipole rotation in flux-closure domains in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. [Science](#), 2011, 331: 1420–1423
 - 36 Tang Y L, Zhu Y L, Ma X L, et al. Observation of a periodic array of flux-closure quadrants in strained ferroelectric PbTiO_3 films. [Science](#), 2015, 348: 547–551
 - 37 Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, et al. Observation of polar vortices in oxide superlattices. [Nature](#), 2016, 530: 198–201
 - 38 Li X, Tan C, Liu C, et al. Atomic-scale observations of electrical and mechanical manipulation of topological polar flux closure. [Proc Natl Acad Sci USA](#), 2020, 117: 18954–18961
 - 39 Chen P, Zhong X, Zorn J A, et al. Atomic imaging of mechanically induced topological transition of ferroelectric vortices. [Nat Commun](#), 2020, 11: 1840
 - 40 Queisser H J, Haller E E. Defects in semiconductors: Some fatal, some vital. [Science](#), 1998, 281: 945–950
 - 41 Okamoto S, Millis A J. Electronic reconstruction at an interface between a Mott insulator and a band insulator. [Nature](#), 2004, 428: 630–633
 - 42 Ohtomo A, Hwang H Y. A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface. [Nature](#), 2004, 427: 423–426
 - 43 Tsukazaki A, Ohtomo A, Kita T, et al. Quantum Hall effect in polar oxide heterostructures. [Science](#), 2007, 315: 1388–1391
 - 44 Zhou W, Oxley M P, Lupini A R, et al. Single atom microscopy. [Microsc Microanal](#), 2012, 18: 1342–1354
 - 45 Wang Z, Gu L, Saito M, et al. Spontaneous structural distortion and quasi-one-dimensional quantum confinement in a single-phase compound. [Adv Mater](#), 2013, 25: 218–222
 - 46 Zhang Q, He X, Shi J, et al. Atomic-resolution imaging of electrically induced oxygen vacancy migration and phase transformation in $\text{SrCoO}_{2.5-\sigma}$. [Nat Commun](#), 2017, 8: 104
 - 47 Lu X, Zhao L, He X, et al. Lithium storage in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel: The full static picture from electron microscopy. [Adv Mater](#), 2012, 24: 3233–3238
 - 48 Lu X, Gu L, Hu Y S, et al. New insight into the atomic-scale bulk and surface structure evolution of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode. [J Am Chem Soc](#), 2015, 137: 1581–1586
 - 49 Gong Y, Chen Y, Zhang Q, et al. Three-dimensional atomic-scale observation of structural evolution of cathode material in a working all-solid-state battery. [Nat Commun](#), 2018, 9: 3341
 - 50 Krivanek O L, Dellby N, Hachtel J A, et al. Progress in ultrahigh energy resolution EELS. [Ultramicroscopy](#), 2019, 203: 60–67
 - 51 Grogger W, Hofer F, Kothleitner G, et al. An introduction to high-resolution EELS in transmission electron microscopy. [Top Catal](#), 2008, 50: 200–207
 - 52 Cheong S W, Fiebig M, Wu W D, et al. Seeing is believing: Visualization of antiferromagnetic domains. [npj Quantum Mater](#), 2020, 5: 1–10
 - 53 He M, Peng L C, Zhu Z Z, et al. Realization of zero-field skyrmions with high-density via electromagnetic manipulation in Pt/Co/Ta multilayers. [Appl Phys Lett](#), 2017, 111: 202403
 - 54 Yuan J, Menon N K. Magnetic linear dichroism in electron energy loss spectroscopy. [J Appl Phys](#), 1997, 81: 5087–5089
 - 55 van Aken P A, Lauterbach S. Strong magnetic linear dichroism in Fe L_{23} and O K electron energy-loss near-edge spectra of antiferromagnetic hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. [Phys Chem Miner](#), 2003, 30: 469–477

Summary for “皮米尺度电子显微学对功能材料功能性起源的探索”

Picometer scale electron microscopy exploration for the functionality origin of functional materials

Yue Gong¹ & Lin Gu^{1,2,3*}¹ Laboratory of Advanced Materials & Electron Microscopy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;² School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;³ Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China* Corresponding author, E-mail: l.gu@iphy.ac.cn

The functionality of functional materials originates from field and local symmetry. The local symmetry in matter science is described by four degrees of freedom: Lattice, charge, orbit and spin. To understand and use the rich physical properties brought by the structural distortion of atomic nearest neighbors and second nearest neighbors under symmetry breaking, we need to grasp the fine structure of matter at the picometer scale. This paper reviews the exploration of the origin of functional materials by picometer scale electron microscopy in the three cases in the lattice degree of freedom, the expansion and contraction of the polyhedron, the tilt and rotation of the polyhedron and the cation displacement. In the expansion and contraction of the polyhedron degree of freedom, we use picometer scale scanning transmission electron microscopy (STEM) studies of lithium ion battery materials, which can be classified as the unit cell breathing model and Jahn-Teller effect, to illustrate the relationship between functionalities and structural origins. In the tilt and rotation of the polyhedron degree of freedom, we mainly focus on the heterointerface among functional oxides. The emergent phenomena arising from this heterointerface form most of the topics of modern condensed matter physics, such as high temperature superconductivity, magnetoresistance, antiferromagnetic, multiferroics, etc. Lattice mismatch caused polyhedron tilt and rotation alter the local symmetry of the oxides, and hence various functionalities are created. In terms of cation displacement degree of freedom, ferroelectricity is the typical example to show the structure-property relationship. The most exciting future of ferroelectric material is the potential to be the next generation memory material because of its topological property. With the help of aberration corrected (AC)-STEM, flux closure type and vortex type ferroelectric domain were directly observed at picometer accuracy. Furthermore, through *in-situ* mechanical and electric force studies, reverse transition from topological and normal ferroelectric state was observed, which paves the way of the application of the ferroelectric material as future memory material system. At the electronic structure level, the charge structure under the picometer-scale lattice structure is reviewed. Through the simultaneously recorded EELS data, we can know the valence state and content fluctuation of certain element. For example, in lithium ion battery materials, atomic and electronic structure changes all the time during the whole working duration. It is crucial to know the local valence state of the transition metal elements. AC-STEM and electron energy loss spectroscopy (EELS) can help us to solve this problem under one time acquisition. And future perspectives of the electron microscopy research on the orbit and spin structure with high spacial resolution are discussed, such as monochromatic EELS, electron-energy-loss magnetic circular dichroism (EMCD), electron-energy-loss magnetic linear dichroism (EMLD) and convergent beam electron diffraction (CBED). CBED is considered to be the best way to discover the orbit structure with high spacial resolution. In terms of spin structure, EMCD and EMLD are not the direct methods to detect the electron spin, which limits the resolution and signal to noise ratio of acquired results. In the future, spin polarized electron source is considered as the proper way to discover the spin structure with high spacial resolution. Nowadays, spacial resolution is not the limit of the TEM. The ability of accessing more kinds of materials, powerful *in-situ* method and acquiring orbit and spin structure with picometer resolution are goals for us.

picometer scale, electron microscopy, fine structure of functional material, functionality origin, local symmetrydoi: [10.1360/TB-2021-0168](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0168)