通过扫描电子衍射对铁电畴、畴壁和涡旋进行成像与结构分析

Ursula Ludacka[1], Jiali He[1], Shuyu Qin[2,3], Manuel Zahn[1,4], Emil Frang Christiansen[5], Kasper A. Hunnestad[1], Zewu Yan[6,7], Edith Bourret[7], István Kézsmárki[4], Antonius T. J. van Helvoort[5], Joshua Agar[2,3], Dennis Meier[1]

电子邮箱：dennis.meier@ntnu.no，jca92@drexel.edu

[1]材料科学与工程系，挪威科技大学，特隆赫姆，挪威[2]计算机科学与工程系，理海大学，伯利恒，美国[3]机械工程与力学系，德雷塞尔大学，费城，美国[4]实验物理学 V，奥格斯堡大学，奥格斯堡，德国[5]物理系，挪威科技大学，特隆赫姆，挪威[6]物理系，苏黎世联邦理工学院，苏黎世，瑞士。[7]材料科学部，劳伦斯伯克利国家实验室，伯克利，美国。

扫描透射电子显微镜中的直接电子探测器，为纳米尺度结构分析带来了前所未有的可能性。在电子材料和量子材料中，这项新能力能够探测例如支撑其功能性质的新兴手性结构和对称性破缺畸变。然而，要以具有统计显著性的方式量化纳米尺度结构特征，却因动态衍射的复杂性以及多种衬度机制并存而颇具挑战；这往往会导致信噪比较低，且多个信号相互叠加，难以解卷积。在此，我们采用扫描电子衍射，研究单轴铁电体 $Er(Mn,Ti)O_3$中的局域极性畸变。通过使用定制的卷积自编码器及专门设计的正则化方法，我们证明，铁电畴、畴壁和涡旋纹理散射特征的细微差异可以轻松地以具有统计显著性的方式加以区分，并与例如样品厚度或弯曲变化所导致的外部贡献分离。本研究展示了一种定量测量大面积范围内对称性破缺畸变的途径，可在纳米尺度空间分辨率下绘制界面和拓扑结构中的结构变化。

引言

高能电子穿过物质时，对局域结构[1],高度敏感，能够收集有关晶格缺陷和应变[2], 、电学和磁学性质[3], 以及化学组成和电子结构[4]的大量信息。透射电子显微镜（TEM）利用这种敏感性研究结构-性质关系，并持续致力于提高分辨率、加快成像速度以及实现新的成像模式[5]。高动态范围直接电子探测器（DED）的出现引发了真正的范式转变，因为这类探测器不再依赖将电子转换为光子[6-8]。DED 可实现空间分辨衍射成像，为高分辨率测量带来新机遇，这类测量称为四维扫描透射电子显微镜（4D-STEM）[8-10]。4D-STEM 的一项显著优势是其极高的信息密度；在每个探针位置都会采集一幅动态散射电子图像。因此，需要先进的分析工具来解卷积各种导致电子散射的丰富现象[10-13]。值得注意的是，DED 的低噪声水平使弱散射事件（例如晶体学缺陷引起的漫散射[14,15]）得以量化。然而，4D-STEM 数据分析常受制于经验模型的缺乏：现有模型无法充分解释多种动态散射过程，同时信噪比也各不相同。近年来，机器学习的进展为以更高的统计显著性从多模态纳米尺度光谱成像中分离特征提供了方法[16-18]。通过精心设计机器学习架构和定制的正则化策略，如今已能从多模态成像中，以纳米尺度空间分辨率对功能材料的结构性质进行统计区分和解读[19-21]。

在此，我们应用四维扫描透射电子显微镜研究单轴铁电氧化物中的畴、畴壁和涡旋结构，利用电子散射同时实现高

分辨率成像和局域结构分析。通过采用具有定制正则化的卷积自编码器（对应分析），我们对衍射图样中的特征进行统计解耦，这些特征与铁电畴和畴壁中不同的结构畸变以及畴壁电荷态相关。基于特定的散射性质，我们可以轻松获得铁电畴、畴壁及其涡旋状交汇点的实空间图像，其分辨率受聚焦电子束的光斑尺寸限制（此处为 2 nm）。我们的方法将纳米尺度成像与结构解卷积相结合，提供了一种强有力的手段，为提升结构—性质关联、提高保真度及实现自动化科学实验开辟了道路。

结果与讨论

在铁电性模型材料 $Er(Mn_{1-x},Ti_x)O_3(x = 0.002)$上进行四维扫描透射电子显微镜实验，以下记作 $Er(Mn,Ti)O_3$ 。$Er(Mn,Ti)O_3$ 是一种单轴铁电体，会自然形成 180° 畴壁，畴壁处的自发电极化 P 发生反转[22-25]。铁电畴壁的宽度与晶胞大小相当[26],，其基本结构[27]，、电学[26,28]，和磁学性质[29] 已得到充分了解，因此它是探索局部电子散射事件的理想模型体系。研究已证实，畴壁两侧的极化重取向与 MnO_5 双锥体周期性倾斜图样的变化以及驱动电序的 Er 离子位移相吻合（即非本征铁电性）[24]。畴壁处的结构变化会改变电子相对于体材料中的散射过程。反过来，预计这种差异会改变扫描电子衍射（SED）测量所获得的局部电子衍射图样中记录的散射强度。然而，目前尚无良好的分析方法能够区分结构散射机制与外在散射机制（例如与厚度和取向相关的机制），尤其是在存在噪声时。

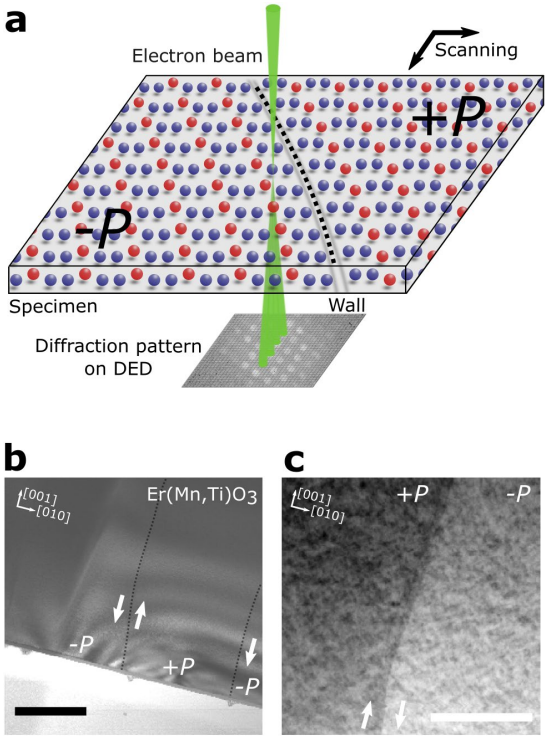

图 1 | Er(Mn,Ti)O 中铁电畴的扫描电子衍射$_3$。 **a,** 我们的四维扫描透射电子显微镜方法示意图。图中显示电子束（绿色）如何沿黑色虚线所示方向扫描过畴壁，并在衍射仪的固定位置采集衍射图样。红色/蓝色球体的上上下一列和下下上一列分别代表 +*P* 畴和 -*P* 畴中 Er 原子的特征位移模式。**b,** 总览虚场暗场图像，显示两条以黑色虚线标示的铁电畴壁。底部部分（浅灰色）为非晶碳层，其上带有铂标记；这些标记用于从感兴趣区域切取薄片。白色箭头表示不同畴的极化方向。比例尺，250 nm。**c,** 在**b**中所示右侧畴壁处采集的高分辨率虚场暗场图像。比例尺，100 nm。

SED 测量的一般工作原理如图 **1a** 所示。聚焦电子束在电子透明薄片上进行栅格扫描，该薄片是使用聚焦离子束（FIB，详细信息参见方法部分）从 Er(Mn,Ti)O_3 单晶中提取的。在扫描区域的每个探针位置都会记录一幅衍射图样，其中包含有关局域结构的信息。此外，通过对采集到的各个衍射图样的强度进行积分和选择性滤波，可以计算出虚拟实空间图像。图 **1b** 展示了这样一幅虚拟暗场（VDF）图像。为了计算 VDF，我们按照文献 ref.[27] 中所述，选取并积分完整衍射图样的强度。The

成像区域包含两个铁电 180° 畴壁（以黑色虚线标记），它们将 *+P* 和 *-P* 畴分隔开。在从感兴趣区域提取薄片之前，基于扫描电子显微镜和压电响应力显微镜的相关测量结果（未显示），确定了各畴内部的极化方向。图 **1c** 展示了其中一个畴壁的高分辨率虚场暗场图像，可以清晰地观察到两个畴之间的对比度。图 **1c** 中的数据是在图 **1b** 所示区域之外采集的，以尽量减少电子束照射（下文称为数据集1，DS1）。

我们首先讨论 SED 结果，并对图 **1c** 所示区域内完整的衍射图样堆栈进行质心（COM）分析。质心（COM）分析结果汇总于图 **2a** 和 **b**。通常，电子探针的动量变化可表示为二维倒易空间中一个矢量的方向。与样品相互作用时，动量方向会发生变化；四维扫描透射电子显微镜质心成像正是利用这一变化来确定内建电场[28] 或磁场[30] 。为评估数据集中的质心分布，我们将每个衍射图样的质心位置绘制为倒易空间中的一个点。整个数据集的结果如图 **2a** 所示，可以观察到散射强度沿晶体学[001]轴发生显著重新分布（$P \parallel [001]$）。我们发现，质心偏移对 $Er(Mn,Ti)O_3$, 中的局域极化取向很敏感，因此 *-P* 畴（红色）和 *+P* 畴（蓝色）的色散线出现分裂，如图 **2b** 所示。图 **2b** 展示了这两种贡献的空间起源，与图 **1c** 中虚场暗场图像所解析出的铁电畴结构相吻合。

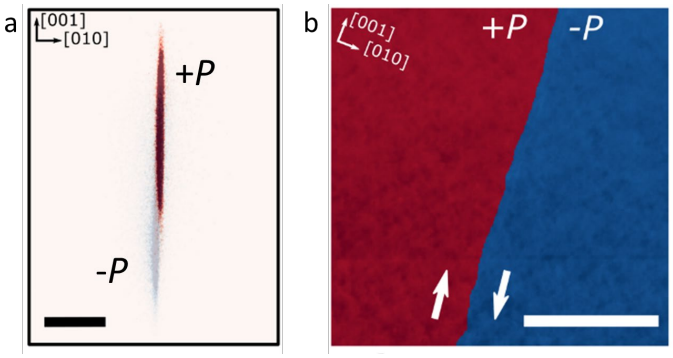

图2 | 电子的畴依赖散射。a, DS1 中每个衍射图样的质心（COM）分析显示，相对于几何中心，沿晶体学 [001] 轴，*-P*（*+P*）畴分别出现显著的向上（向下）偏移。比例尺：0.1 $Å^{-1}$。 **b**，与*-P* （红色）和 *+P*（蓝色）畴相关的衍射图样的质心（COM）分析。比例尺：100 nm。

为了更详细地分析依赖于畴的散射，我们采用定制CA。自编码器由不同的块组成，如图3**a-c**所示。CA接收输入的衍射图样，并通过一系列卷积块和残差块学习图像的低维统计表示。在每个残差块中，最大池化（MaxPool）层会降低图像的维度。当图像维度充分降低后，二维图像会被展平为一个特征向量。这个倒数第二层的瓶颈层会进一步压缩到低维潜在空间中，并使用调度式自定义正则化器将结构的统计特征解缠结。学习得到的潜在表示会被重塑为二维图像，并在解码器中通过一系列上采样残差块进行解码，直至图像重建至原始分辨率。模型采用基于动量的随机梯度下降（ADAM）进行训练，以最小化衍射图像的均方重建误差，并将正则化约束加入损失函数。

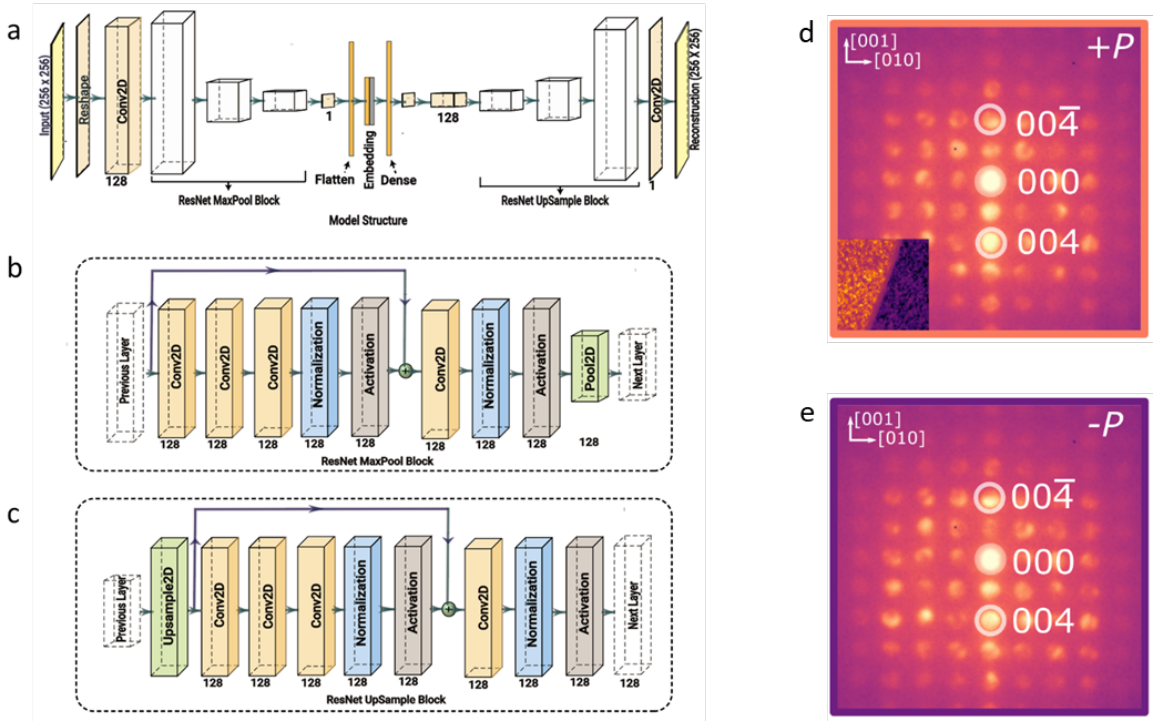

图 3 | 定制CA的结构。a, 主体结构，由编码器（从输入到展平层）、嵌入和解码器（从全连接层到重建）组成。编码器通过将每张输入图像的尺寸从 256 x 256 像素缩减至 8 x 8 像素，并经由一个全连接层进一步缩减至嵌入，从而降低其维度。嵌入控制通道数量，以便在实空间中生成单个畴和畴壁。解码器将嵌入中的向量还原至输入图像的尺寸。**b,** ResNet最大池化模块的详细结构。该模块由四个卷积层、两个层归一化层、两个ReLU激活层以及一个带快捷连接的二维最大池化层组成。**c,** ResNet上采样模块的详细结构。该模块包含一个二维上采样层、四个卷积层、两个层归一化层以及两个带快捷连接的ReLU激活层。**d,** 数据集DS1中一个+*P*畴的平均衍射图样，与插图中CA嵌入所示的左侧畴（橙色）相对应。**e,** 插图中CA嵌入内的-*P*畴（紫色）的平均衍射图样，与**d**相对应。

我们对嵌入层施加各种约束，以促进潜在空间中铁电畴的可解释解缠结。首先，我们添加修正线性激活（ReLu），以确保激活值非负。所有神经网络的损失函数均基于均方重建误差 $MSE(y,\hat{y}) = \frac{1}{D}\sum_{i=1}^{D}(y_i - \hat{y}_i)^2$，其中 y 和 $\hat{y}$ 分别表示神经网络的 D 维输出和输入（$D = 256^2 = 65{,}536$）。为实现稀疏性（激活通道数量有限），

我们引入额外的活动正则化 $L_1(a) = \sum_{i=1}^{d} |a_i|$，从而得到总损失函数

$$L = MSE(y, \hat{y}) + \lambda_{\text{act}} L_1(a); \qquad (1)$$

其中，d是嵌入层的维度，a_i 是嵌入层中的激活值，λ_{act} 是一个超参数。这样做的效果是尝试使大多数激活值归零，同时仅让学习过程所必需的激活值保持非零。由于所需稀疏程度依赖于数据集，因此采用正则化调度来调整λ_{act}，以实现可解释程度的解缠结。

为展示对应分析的效率，我们分析了图**1c**（DS1）中可见的含有两个铁电畴区域的四维扫描透射电子显微镜数据。模型使用大小为32的过完备嵌入层进行训练。训练后，活跃通道数减少至9（见补充说明1和图S1）。大多数嵌入解缠结了与扫描几何相关的成像模式偏差、样品厚度变化，以及由样品弯曲导致的取向变化；此外，与畴壁相关的特征也被解缠结，我们将在后文讨论。一个通道显示出180°畴之间的鲜明衬度，表明存在显著的衬度机制（图**3d**插图）。该图表示一个神经元的激活值，因此是反映衍射图样中特定特征的加权图。为阐明该衬度机制的性质，我们遍历神经网络潜在空间。图**3d,e**展示了潜在空间中涵盖+*P*畴和-*P*畴所生成的衍射图样。

对应分析揭示了扫描区域中沿 [001] 轴最强衍射斑点（即 004 和 004 衍射斑点）的两种畴态之间的差异（请注意，强度分布会随样品厚度而变化）。与通过无监督非负矩阵进行信号分解等方法相比，基于CA的方法具有一项显著优势。

因式分解的优势在于，它不会产生类似于衍射图样的人为成分。相反，对应分析会根据嵌入通道中的散射特征对每个衍射图样进行评分。因此，通过在特定通道内选取并平均处于特定激活范围内的衍射图样，可以轻松地将此方法用作倒易空间中的虚拟孔径，利用图样的多个区域将统计识别出的结构特征与散射性质相关联。

为证明图**3d,e** 中的衍射图样确实具有局域极化取向特异性，并将其与 $Er(Mn,Ti)O_3$，的原子尺度结构联系起来，我们使用 Python 多层切片代码[31]模拟了 *+P* 畴和 *-P* 畴预期产生的衍射图样。作为一个示例，图**4a**展示了 *+P* 畴的晶胞结构，该结构表现为 Er 原子[32]形成的上-上-下排列模式。相应的模拟衍射图样如图**4b**所示，其中考虑的样品厚度为75 nm。图**4b**显示，004和004衍射斑点存在不对称性，这与图**3d**中的衍射数据一致。为了更系统地比较实验衍射图样与模拟衍射图样，我们计算了两个畴的图样之间的归一化互相关 Δ(*+P*、*-P*)，如图**4c** （模拟结果）和图**4d** （实验结果）所示。在这两种情况下，只要所比较的两个图样出现最显著的变化，变异图就会显示出最高的强度。正如预期的那样，这些变化主要出现在004（004）衍射斑点处，其次较不明显地出现在002（002）衍射斑点处。这一观察结果进一步证实了基于对应分析的分析对扫描电子衍射数据的解释，将衍射图样强度的变化与原子位移及其所产生的极化方向联系起来。

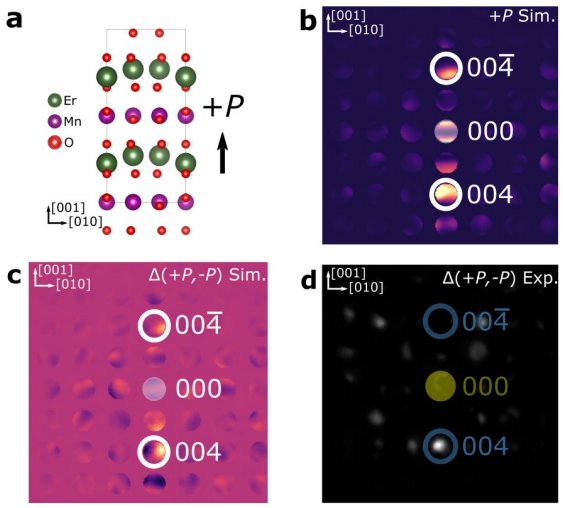

图 4 | 实测与模拟 SED衍射图样的比较。a, 展示 *+P* 畴原子结构的示意图，其中显示了 Er 原子的特征性上-上-下位移模式。插入的坐标系标出了晶体学 [001] 和 [010] 轴。**b,** 针对**a**中的结构模拟得到的衍射图样。白色圆圈标出了 004 和 004̄ 衍射斑点。**c, –***P*和 *+P* 畴的模拟（**d,** 实验，DS1）衍射图样之间的归一化互相关，Δ(*+P*，*-P*), 表明最大变化出现在 004 衍射斑点处。

在证明我们的方法对 $Er(Mn,Ti)O_3$, 中的极性畸变敏感且能够提取畴之后，我们讨论源于更精细结构变化的衍射图样强度的局域变化。图5**a** 展示了与图3**d**插图中相同的嵌入图，其中显示了两个极化方向相反的铁电畴。图5**b**展示了第二个嵌入图，表明畴壁位置处的散射变化（另见补充说明1和图S1）。后者体现了对应分析在畴相关研究之外更广泛的适用性。为探究在畴壁处也研究局域结构变化的可能性，我们对一个具有多条畴壁、且这些畴壁在一个特征性的六重交汇点相遇的样品进行了额外测量，由此形成结构涡旋图样[23,26,29,33]，如图5**c-f** 所示（称为 DS2）。已有研究证实，这类涡旋有助于稳定 久久精品

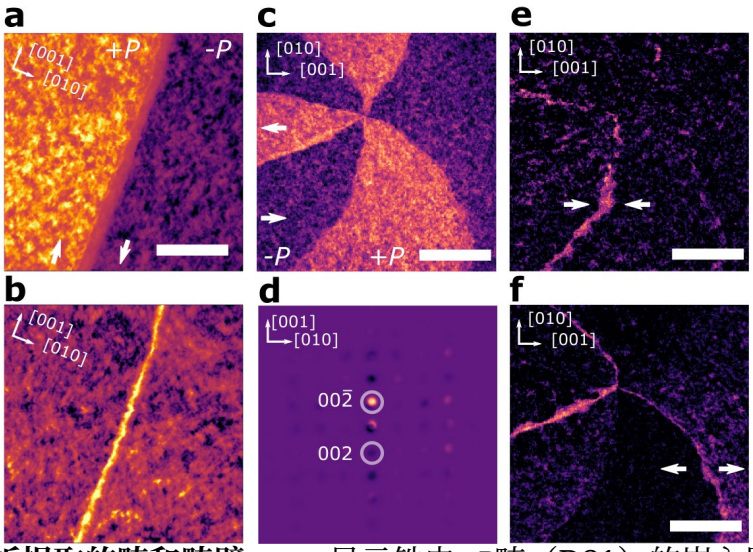

图 5 | 通过对应分析提取的畴和畴壁。a, 显示铁电±*P*畴（DS1）的嵌入图。比例尺为 75 nm。白色箭头表示极化方向（与图 2**c**中的插图相同）。**b,** 显示分隔**a**中各畴的畴壁的嵌入图。**c,** 来自第二个样品（DS2）的嵌入图。比例尺为 90 nm。**d**，**c**中+*P*畴与-*P*畴之间的衍射图样差异。**e, f,** 对应分析的两幅嵌入图，分别分离出**c**中涡旋所属的头对头（**e**）和尾对尾（**f**）畴壁。

不同类型的畴壁[34], ，这使我们能够测试 4D-STEM 方法用于分析具有不同物理性质的铁电畴壁结构的可行性。

由于畴壁的统计分布与畴内的不同，统一的稀疏度指标无法很好地解缠结这些特征。因此，为了提升模型的性能，我们在损失函数中增加了两个额外的正则化参数，以促进稀疏性和解缠结。首先，我们将嵌入 L_{sim} 的对比相似性正则化项加入损失函数。该正则化项计算一个嵌入向量批次中每对非零向量 a_i 和 a_j 之间的余弦相似度，其中 N_{batch} 是批次大小，λ_{sim} 是用于设定其对损失函数相对贡献的超参数。

$$L_{sim} = \frac{\lambda_{sim}}{2N_{batch}} \sum_{i=1}^{N_{batch}} \left(\left[\sum_{j=1}^{N_{batch}} \frac{a_i \cdot a_j}{||a_i|| \cdot ||a_j||} \right] - 1 \right) .$$

由于激活值均为非负，余弦相似度的范围为 [0,1], ，其中 0 表示正交向量，1 表示平行向量。我们减去 1，使相似的稀疏向量不对损失函数产生贡献，而非稀疏向量之间的不相似性会降低损失，从而得到鼓励。

其次，我们在损失函数中加入激活散度正则化 L_{div}，其中$a_{i,\ j}$, $a_{i,\ k}$ 是一个批次的潜在嵌入中i^{th} 向量的分量。该项的贡献大小由超参数 λ_{div} 调节：

$$L_{div} = \frac{\lambda_{div}}{2N_{batch}} \sum_{i=1}^{N_{batch}} \left(\sum_{j=1}^{d} \sum_{k=1}^{d} |a_{i,j} - a_{i,k}| \right) .$$

这一项的作用是确保每个嵌入向量都具有稀疏性，并包含一个易于解释的主导分量。我们使用超参数 λ_{div} ，确保该项的贡献大小远小于重构误差。应用这些自定义正则化策略后，得到的激活值能够解缠域结构中更细微的特征。

如图5**c**所示，该模型能够轻松区分 +*P*和-*P*畴态，揭示出交替排列的±*P*畴形成的六重交汇点。利用对应分析作为生成器，可以确定两种畴态之间的差分图样。为此，我们计算图5**c**中 +*P*（橙色）和-*P*（紫色）畴中处于最高5%分位数的图样均值，得到图5**d**（相应的颜色直方图见补充图S2）。与图4一致，在004（004）和002（002）衍射斑点处，+*P*和-*P*畴之间呈现出显著的强度变化。然而，与在第一个样品上采集的数据（图4）相比，图5**d**显示002（002）衍射斑点处的变化更强，我们将其归因于样品厚度的差异。

有趣的是，神经网络为图**5c**中的畴壁生成了不同的嵌入图，表明其散射行为存在差异。具体而言，我们分辨出统计特征，揭示出两组畴壁的存在，分别如图**5e**、**f**所示（更多嵌入图见补充图S2）。根据相邻畴的极化方向，我们可以将这两组畴壁识别为带负电的尾对尾畴壁（图**5e**）和带正电的头对头畴壁（图**5f**）。这种基于极化构型的区分十分显著，因为它表明我们的方法对畴壁的晶体学结构及其由畴壁束缚电荷定义的电子电荷态[33]均敏感。

总之，我们的研究展示了一种在纳米尺度上对铁电材料进行成像和表征的新途径。通过将定制设计的对应分析（CA）应用于从模型体系 $Er(Mn,Ti)O_3$, 中获得的扫描电子衍射（SED）数据，我们证明了在同一次实验中可以分离不同的散射特征。后者包括铁电畴、畴壁和新兴涡旋结构，以及外禀特征（例如弯曲和厚度变化），从而能够同时获取局域结构和静电学信息。这些发现可以轻松推广至其他体系，以基于扫描电子衍射数据定位、识别弱散射特征，并将其与结构变化相关联。通过构建采用定制正则化方法以促进解缠结的对应分析（CA），可以利用统计方法解析结构畸变的细微光谱特征，并实现纳米尺度的空间精度。这种方法有望实现自动化，加速对功能材料中起关键作用的缺陷、第二相、边界及其他结构畸变的无偏发现。此外，该方法还为将实验设计扩展至更大的成像尺寸、更高的帧率，以及更广泛地应用于自动化实验和最终实现控制开辟了可能性。

参考文献

1 Ehrhardt, K. M., Radomsky, R. C. & Warren, S. C. 使用基于透射电子显微镜的衍射量化纳米晶体、玻璃和界面的局域结构。《材料化学》**33**, 8990-9011 (2021).

2 Goris, B. 等 通过电子显微镜测量三维晶格应变。《纳米快报》 **15**, 6996-7001 (2015)。

3 Möller, M., Gaida, J. H., Schäfer, S. & Ropers, C. 使用超快洛伦兹显微术追踪电流驱动的磁涡旋轨道，精度达数纳米。《通讯物理》 **3**, 36 (2020)。

4 Mundy, J. A., Mao, Q., Brooks, C. M., Schlom, D. G. & Muller, D. A. 通过电子能量损失谱进行氧的局部键合环境的原子分辨率化学成像。*Applied Physics Letters* **101**, 042907 (2012)。

5 Agar, J. 等 研讨会报告：通过开发新型电子显微镜方法，推动能源与量子材料领域的变革性进展。（美国国家科学基金会，2021）。

6 Pennycook, T. J.等 使用像素化探测器在扫描透射电子显微镜中实现高效相衬成像。第 1 部分：原子分辨率下的实验演示。《超显微术》 **151**, 160-167 (2015)。

7 Yang, H., Pennycook, T. J. & Nellist, P. D. 使用像素化探测器在扫描透射电子显微镜中实现高效相衬成像。第二部分：成像条件的优化。《超显微术》 **151**, 232-239 (2015)。

8 Zeltmann, S. E.等 用于高精度四维扫描透射电子显微镜布拉格测量的图案化探针。《超显微术》 **209**，112890（2020）。

9 Ophus, C. 四维扫描透射电子显微镜（4D-STEM）：从扫描纳米衍射到叠层成像及其他应用。《显微镜学与微量分析》 **25**，563-582（2019）。

10 Bustillo, K. C. 等 对束流敏感材料进行四维扫描透射电子显微镜成像。《化学研究述评》 **54**, 2543-2551（2021年）。

11 LeBeau, J. M., Findlay, S. D., Allen, L. J. & Stemmer, S. 位置平均会聚束电子衍射：理论与应用。《超显微术》 **110**, 118-125（2010年）。

12 Yu, C.-P., Friedrich, T., Jannis, D., Van Aert, S. & Verbeeck, J. 用于四维扫描透射电子显微镜的实时质心积分（riCOM）重建。《显微镜学与微量分析》 **28**, 1526-1537（2022）。

13 Pollock, J. A., Weyland, M., Taplin, D. J., Allen, L. J. & Findlay, S. D. 使用单参数度量法从位置平均会聚束电子衍射图样中测定厚度的准确度与精密度。《超显微术》 **181**, 86-96（2017年）。

14 Wehmeyer, G., Bustillo, K. C., Minor, A. M. & Dames, C. 使用扫描透射电子显微镜测量温度依赖的热漫散射。*Applied Physics Letters* **113**, 253101（2018年）。

15 Shao, Y. T. 等 用倒易变换扫描透射电子显微镜成像表征严重晶格畸变。《超显微术》 **231**, 113252（2021）。

16 Holstad, T. S. 等 将长短期记忆网络用于解卷积带电铁电畴壁处的电导贡献。*npj ComputationalMaterials* **6**, 163（2020）。

17 Agar, J. C.等 利用深度循环神经网络揭示铁电开关特性。《自然·通讯》 **10**, 4809（2019）。

18 Agar, J. C. 等人。通过机器检测 $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ 薄膜中增强的机电能量转换。*Advanced Materials* **30**，1800701（2018年）。

19 De La Mata, M. & Molina, S. I. 用于半导体表征的扫描透射电子显微镜工具：超越高分辨率成像。*Nanomaterials* **12**, 337（2022）。

20 Munshi, J.等 利用深度学习解缠多重散射：应用于基于电子衍射图样的应变映射。*npj Computational Materials* **8**，254（2022）。

21 Kalinin, S. V. 等 电子显微镜与扫描探针显微镜的深度学习：从材料设计到原子级制造。*MRS Bulletin* **47**, 931-939（2022）。

22 Holstad, T. S. 等 $ErMnO_3$ 中的电子体相与畴壁性质。*PhysicalReview B* **97**, 085143（2018年）。

23 Jungk, T., Hoffmann, Á., Fiebig, M. & Soergel, E. $YMnO_3$中铁电畴的静电拓扑。*Applied Physics Letters* **97**, 012904（2010年）。

24 Van Aken, B. B., Palstra, T. T. M., Filippetti, A. & Spaldin, N. A. 磁电性 $YMnO_3$ 中铁电性的起源。*Nature Materials* **3**, 164-170（2004年）。

25 Choi, T. 等 多铁性 $YMnO_3$ 中绝缘互锁铁电与结构反相畴壁。*Nature Materials* **9**, 253-258（2010年）。

26 Holtz, M. E. 等 六方锰氧化物中的拓扑缺陷：内部结构与涌现静电学。《纳米快报》**17**, 5883-5890 （ 2017 年）。

27 Meng, Y. & Zuo, J.-M. 使用扫描电子纳米衍射记录的大型衍射数据集进行三维纳米结构测定。国际晶体学联合会 **3**, 300-308 (2016年)。

28 Beyer, A. 等《纳米尺度电场的定量表征：通过动量分辨扫描透射电子显微镜实现》。《纳米快报》 **21**, 2018-2025（2021年）。

29 Geng, Y., Lee, N., Choi, Y. J., Cheong, S.-W. 和 Wu, W. 多铁性涡旋畴壁处的集体磁性。《纳米快报》12, 6055-6059 (2012)。

30 Yücelen, E., Lazić, I. 和 Bosch, E. G. T. 在衬度和分辨率极限下对轻原子和重原子进行相衬扫描透射电子显微镜成像。《科学报告》 **8**，2676（2018年）。

31 Brown, H. G. 等人. 一种用于单一样品取向扫描透射电子显微镜数据的三维重建算法，《显微镜学与微量分析》**28**, 1632 (2022).

32 Aken, B. B. V., Meetsma, A. & Palstra, T. T. M. 六方 $YMnO_3$。《晶体学报 C 辑：晶体结构通讯》57，230-232（2001）。

33 Holtz, M. E. 等。六方锰氧化物中的拓扑缺陷：内部结构与涌现静电学。《纳米快报》*17*，5883-5890（2017年）。

34 Kumagai, Y. & Spaldin, N. A. 极性六方锰氧化物中的结构畴壁。《自然·通讯》**4**, 1540（2013年）。

35 Paszke, A. 等。PyTorch：一种命令式风格的高性能深度学习库，载于：33rd 神经信息处理系统国际会议论文集，Curran Associates Inc.，雷德胡克，美国（2019年）。

36 Diederik P. Kingma, J. B. Adam：一种用于随机优化的方法。载于：国际学习表征会议（ICLR），圣迭戈，美国（2015年）。

37 Kramer, B. & Bosman, J. Plan S 背景下的开放获取潜力与采用情况——部分差距分析 *Zenodo*，数字对象标识符：10.5281/zenodo.3549020（2019 年）。

38 Särkkä, M. 等。变异致病性预测器缺失数据处理方法的比较（1.0）[数据集]。*Zenodo*，数字对象标识符：10.5281/zenodo.6656616（2022 年）。

致谢

U.L.感谢Muhammad Z. Khalid协助展示晶体结构。D.M.、U.L.和J.H.感谢欧洲研究理事会（ERC）通过欧盟地平线2020研究与创新计划（拨款协议编号863691）提供资助。D.M.感谢挪威科技大学通过昂萨格研究员计划和杰出学术研究员计划提供支持。谨此感谢挪威研究理事会对挪威微纳制造设施Nor-Fab（项目编号295864）以及挪威透射电子显微镜中心NORTEM的支持（197405）。S.Q.感谢National Science Foundation通过拨款TRIPODS + X:RES-1839234以及美国能源部科学数据缩减奖“科学极端边缘实时数据缩减协同设计”提供的支持。J.C.A. 感谢美国陆军/陆军研究实验室通过分层敏捷响应材料协作项目（CHARM）及合作协议W911NF-19-2-0119提供的支持，并感谢National Science Foundation提供的拨款 OAC:DMR:CSSI - 2246463。M.Z.感谢德国人民学术基金会提供的博士生奖学金，以及巴伐利亚州提供的玛丽安娜·普莱恩奖学金。

作者贡献

U.L. 在 D.M. 的指导下，并在 E.F.C. 和 A.T.v.H 的协助下进行了四维扫描透射电子显微镜测量；J.H. 进行了扫描探针显微镜和扫描电子显微镜测量，并制备了用于扫描电子衍射实验的薄片。S.Q. 在 J.C.A. 的指导下设计、训练并分析了卷积自编码器，并得到 U.L. 和 M.Z. 的协助（M.Z. 由 D.M. 和 I.K. 指导）。K.A.H. 在 U.L. 的协助下模拟了衍射图样；Z.Y. 和 E.B. 提供了本研究所用的单晶。D.M. 发起并协调了该项目。U.L.、M.Z.、J.C.A. 和

D.M. 撰写了稿件。所有作者均讨论了研究结果，并参与完成稿件的最终版本。

方法

样品制备。 使用赛默飞世尔科技 G4 UX DualBeam 聚焦离子束，从 $Er(Mn,Ti)O_3$ 单晶中制备透射电子显微镜薄片。离子铣削在 90 pA 下进行，最后以 2 kV 电压和 0.2 nA 电流进行电子束抛光，以尽量减轻束流损伤。通过沉积碳和铂标记畴壁的位置。制得的薄片厚度最大为 75 nm，该厚度是在聚焦离子束制备过程中根据样品衬度确定的。

衍射数据采集。 衍射实验在 200 kV 下使用 Jeol 2100F 透射电子显微镜进行，扫描由 Nanomegas P1000 扫描引擎控制。采集衍射图样时，我们使用了 Quantum detectors 的 Merlin 1S 直接电子探测器，其工作阈值下限为 40 kV，上限不设限。电子束聚焦成直径为 2 nm、会聚角为 9 mrad 的探针。总扫描网格包含 256 x 256 个探针位置（步长为 1.4 nm），每个束流位置的探针驻留时间为 50 ms。

卷积自编码器（对应分析，CA）。使用 PyTorch[35] 构建的 CA 对四维扫描透射电子显微镜数据进行分析。训练前，对原始四维扫描透射电子显微镜数据取对数，以获得非线性程度较低的图像。可学习参数的数量为 4,700,770。CA 由三个部分组成：编码器、嵌入层和解码器。编码器由三个具有不同特征尺寸的 ResNet 块、一个含单个滤波器的卷积层和一个展平层组成。每个 ResNet 块由一个残差卷积块和一个恒等块组成。每个残差卷积块包含三个依次连接的卷积层，每层有 128 个滤波器，并连接一个归一化层和一个修正线性单元（ReLU）激活层。输入与块的输出之间设有跳跃连接

，可在图像处理后保留输入图像的信息。每个恒等块包含一个含 128 个滤波器的卷积层，并连接一个归一化层和一个 ReLU 激活层。每个 ResNet 块之后均设有一个二维最大池化层，用于缩减图像尺寸。编码器中各 ResNet 块的输入图像尺寸依次为（256 × 256）、（64 × 64）、（16 × 16）。嵌入部分由一个线性层和一个 ReLU 激活层组成。解码器由一个线性层、一个含 128 个滤波器的卷积层、三个 ResNet 块以及一个含 1 个滤波器的卷积层组成。每个 ResNet 块之前均设有一个上采样层，以重建输入图像。损失函数基于输入图像与生成图像之间的均方重建误差（均方误差，MSE）。解码器中各 ResNet 块的输入图像尺寸依次为（8 × 8）、（16 × 16）、（64 × 64）。损失函数还包含对嵌入的 L_1 活性正则化。在图 5e 和 5f 中生成畴壁时，我们还加入对比相似性正则化和激活散度正则化，使输出嵌入稀疏且具有唯一性。

模型在一台配备 4 张 A100 GPU 的服务器上训练。为生成图 5a 中的畴以及图 5b 中的畴壁，我们设置系数 $\lambda_{\mathrm{act}} = 1 \cdot 10^{-5}$，并使用 ADAM 优化算法[36]（学习率为 $3 \cdot 10^{-5}$）训练模型 377 个训练轮次。为生成涡旋状畴图案（图5c），我们设置系数 $\lambda_{\mathrm{act}} = 1 \cdot 10^{-5}$，使用 ADAM 优化算法（学习率为 $3 \cdot 10^{-5}$）训练模型 225 个训练轮次，随后将λ_{act} 提高至 $5 \cdot 10^{-4}$，并使用学习率循环再训练模型 60 个训练轮次（在 15 个训练轮次内从 $3 \cdot 10^{-5}$ 增至 $5 \cdot 10^{-5}$，然后在接下来的 15 个训练轮次内从 $5 \cdot 10^{-5}$ 降至 $3 \cdot 10^{-5}$）。为生成图 5e 和 5f 中对应的畴壁，除在损失函数中使用系数为 $\lambda_{\mathrm{act}} = 5 \cdot 10^{-3}$ 的 L_1 正则化外，我们还加入了系数为 $\lambda_{\mathrm{sim}} = 5 \cdot 10^{-5}$ 的对比相似性正则化，以及系数为 $\lambda_{\mathrm{div}} = 2 \cdot 10^{-4}$ 的活动散度正则化，使输出嵌入变得稀疏并

具有唯一性。我们使用 ADAM 优化算法（学习率为 $3{\cdot}10^{-5}$）训练模型 18 个训练轮次。训练完成后，提取嵌入层的输出。这是对样品畴中重要特征的紧凑表征。为可视化单个通道编码的衍射图样变化，我们计算了目标通道激活值最高 5% 和最低 5% 所对应的所有衍射图样的均值之差。利用该差值生成了图**3c, d**、图**4d,**、图**5d**以及补充图S2第三行中的投影。完整细节见可复现的源代码。

数据可用性：

所有数据和可复现代码均依据 BSD-2 许可证公开提供。原始四维扫描透射电子显微镜数据已通过数字对象标识符 10.5281/zenodo.7837986 发布在 Zenodo 上。源代码作为 M3-Learning[37] 的一部分构建。部分核心模块可通过命令 `pip install m3_learning` 安装。完整版本已通过数字对象标识符 10.5281/zenodo.7844268 发布在 Zenodo[38] 上。为提高可访问性，现提供 Jupyter Notebook。

补充信息

通过扫描电子衍射对铁电畴、畴壁和涡旋进行成像与结构分析

Ursula Ludacka[1], Jiali He[1], Shuyu Qin[2,3], Manuel Zahn[1,4], Emil Frang Christiansen[5], Kasper A. Hunnestad[1], Zewu Yan[6,7], Edith Bourret[7], István Kézsmárki[4], Antonius T. J. van Helvoort[5], Joshua Agar[2,3], Dennis Meier[1]

电子邮箱：dennis.meier@ntnu.no，jca92@drexel.edu

[1]挪威科技大学材料科学与工程系，特隆赫姆，挪威[2]理海大学计算机科学与工程系，伯利恒，美国[3]德雷塞尔大学机械工程与力学系，费城，美国[4]奥格斯堡大学实验物理学 V，奥格斯堡，德国[5]挪威科技大学物理系，特隆赫姆，挪威[6]苏黎世联邦理工学院物理系，苏黎世，瑞士。[7]劳伦斯伯克利国家实验室材料科学部，伯克利，美国。

补充说明1：卷积自编码器数据分析

卷积自编码器（CA）的输入是包含 256^2 = 65,536 个衍射图样的原始数据集，它生成了表征样品散射特征的活跃嵌入通道。特定区域的共同散射特征通过包含 200 个分箱的颜色直方图进行可视化。补充图 S1 和 S2 的顶行展示了正文所涉及的两个数据集中的所有活跃嵌入；补充图 S1 的底行展示了相应的嵌入激活值直方图。补充图S2的第二行展示了一个低嵌入激活值的选定嵌入特征的平均衍射图样。补充图S2的第三行展示了对应通道中高、低嵌入激活值之间的差分图样。我们通过对特征性嵌入激活值周围的衍射图样取平均，得到了散射特征的相应图样（源自畴和

畴壁）。对于显示畴对比度的嵌入，其直方图（右下方）显示出两个明显的峰。此时，了解特定样品特征所呈现的散射特征十分重要，例如源自样品倾斜的特征（补充图S2中的嵌入通道2）或厚度变化的特征（补充图S2中的嵌入通道5）。随后便可将这些特征与正确的嵌入通道及模拟结果相关联，例如畴间差异的情况。

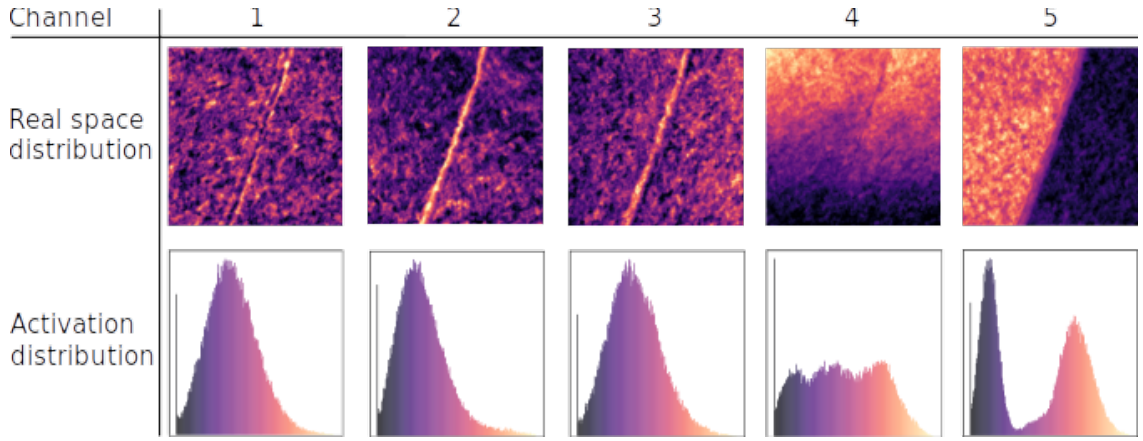

图 S1 | 活跃嵌入通道——中性畴壁（DS1）。所得通道，显示常见电子散射特征的实空间评分图；嵌入强度直方图显示在底部一行。

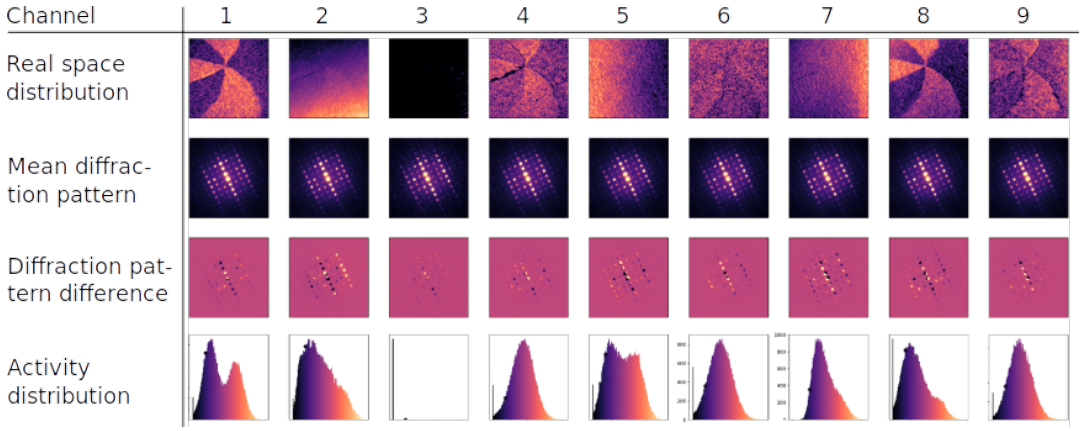

图 S2 | 活跃嵌入通道——涡旋结构（DS2）。数据集 DS2 在低 L_1 活性正则化下得到的活跃嵌入。平均衍射图样是对 5% 的衍射图样取平均得到的，其中包括目标嵌入通道内激活程度最低的图样。