弹道传播介导的超分辨轻元素成像：原位追踪动态氢迁移

Zhiyao Liang，[1,7] Feng Liu，[1,7] Linyuan Chen，[1,7] Zhiwei Lv，[1] Shiya Chen，[2] Xinyu Liao，[1] Yuzhou He，[3] Yi Wang，[1] Pengpeng Liu，[1] Hua Bing Tao，[1] Nianpeng Lu，[3] Changlin Zheng，[4] Yang Sun，[2] Qinghua Zhang，[3]Rafal E. Dunin-Borkowski，[5] Xian-Kui Wei[1,5,6]*

[1]厦门大学化学与化工学院，厦门，中国，361005[2]厦门大学物理系，中国厦门，361005[3]北京凝聚态物理国家实验室，中国科学院物理研究所，北京，100190[4]表面物理国家重点实验室与复旦大学物理系，上海，200433，中国[5]恩斯特·鲁斯卡电子显微镜与光谱中心，于利希研究中心，于利希，52428，德国[6]福建省能源材料科学与技术创新实验室（IKKEM），厦门，361005，中国[7]这些作者贡献相同：Zhiyao Liang、Feng Liu、Linyuan Chen

通讯作者电子邮箱：xkwei@xmu.edu.cn

摘要

具有数皮米波长的透射电子在理论上能够分辨固体中的所有原子。然而，受透镜像差、Z对比度依赖性和较差时间分辨率等因素限制，扫描透射电子显微镜（STEM）无法应对原子尺度氢动态这一长期挑战。在此，我们通过实验指导的模拟揭示，与由基于波的成像过程主导的重原子成像不同，类粒子电子在Cs校正透射电子显微镜中的弹道传播能够实现轻原子的超分辨率成像（SRI），分辨率可达14 pm，并获得稳健的氢对比度~24%。我们的原位超分辨率成像研究不仅揭示了TiH_x和$H\text{-}LaAlO_3$中的多聚氢聚集，还观察到了氢物种的位点间迁移、旋转位移以及由集体氢隧穿诱导的氧化物极化突增。通过利用新颖的电子-物质相互作用，我们的研究为探测氢动态以及在多种功能材料中建立准确的结构-性能关系提供了无与伦比的方法。

透射电子显微镜（TEM）具有前所未有的时空分辨率，在推动物理、化学、能源、材料及工程科学领域微纳尺度结构研究方面发挥着关键作用。借助先进的像差校正光学系统、方法学的发展、原位外场刺激，以及在气体和液体环境中的操作条件下反应监测，其表征能力得到了进一步提升。得益于此，近年来取得的显著研究进展包括：通过原子电子断层成像确定原子级三维纳米结构[1]，借助电子叠层成像实现14 pm空间分辨率[2, 3]，通过高角环形暗场成像在液体环境中跟踪单铂原子[4]，利用集成差分相位衬度对沸石限域单分子进行原子成像[5]。在这些技术中，原子序数Z衬度扫描透射电子显微镜（STEM）是解析结构基元并建立结构-性能关系的有力平台。

为了实现优异的材料功能，探测轻元素离子在重原子框架中的迁移动力学，对于揭示能量存储、转换及性能演变背后的实时微观机制至关重要。电池和燃料电池中由电荷介导的Li、氢和氧物种传输就是典型例子[6, 7, 8, 9]。然而，这一实际需求恰恰凸显了扫描透射电子显微镜成像的局限性及其固有瓶颈。主要原因在于，重元素会严重削弱轻元素的对比度，这是由原子对入射电子的散射能力取决于原子序数所致。金属氢化物和氧化物中观测到的微弱、弥散的氢对比度便是例证[10, 11, 12]，e.g., ~ 4% in PdH_x[13]。固有的对比度局限还因时间分辨率差、图像信噪比低而进一步加剧。因此，关于原子尺度氢动力学的基本问题仍未得到解答，而与氢诱导性能调控相关的谜团，例如催化中的氢溢流和金属脆化[14, 15]，，仍是有待破解的黑箱问题。

与扫描透射电子显微镜不同，单次曝光TEM成像在实现高时间分辨率方面具有天然优势[16, 17, 18]。然而，其分辨氢的能力尚未得到验证。除了电子束与氢之间相互作用较弱这一问题外，另一项核心挑战是分辨投影间距为≤ 70 pm的相邻氢原子柱，而仪器分辨率本身仅为70 pm。因此，克服分辨率障碍对于揭示氢物种的动态行为至关重要。过去几十年来，显微学界一直面临一个称为

分辨率困境的问题，即杨氏条纹分辨率（d_{YF}）始终低于信息极限（d_{info}）[19], ，例如在300 kV下分别为70 pm和~50 pm[20], ，尽管二者是在相同条件下测得的。另一个违反直觉的现象是，即使原子间距大于上述任一数值，也不一定能够分辨出来，即便样品厚度仅有几纳米[21]。这种不一致表明，我们对电子-物质相互作用的基本原理尚未充分理解。

为解决这些难题，我们首先利用像差校正透射电子显微镜（Cs-TEM）采集的 $DyScO_3$结构图像，对结构基元进行定量分析。出乎意料的是，我们发现，可分辨的氧-氧分裂，而非更大的镝-镝间距，决定了实验中的d_{info}。基于这一发现，我们对 TiH_x、H-$LaAlO_3$ 及其不含氢的对应材料开展了对比实验，证实轻原子对于提升信息极限以及$d_{info} < d_{YF}$ 关系具有关键作用。不同于传统对重原子衬度的波动描述，我们的研究阐明，轻原子微弱的库仑吸引增强了电子的粒子性，而电子沿轻原子柱的弹道传播使超分辨率成像成为可能。凭借稳定的图像质量和氢原子衬度，我们的原位超分辨率成像研究揭示了 H-$LaAlO_3$中的位点间迁移、氢的旋转位移，以及集体氢隧穿诱发的极化突增。本研究为探索多种功能材料中氢的场驱动动力学提供了一种强有力的技术途径。

重原子和氧的有限分辨率与超分辨率成像

正交晶系 $DyScO_3$（Pbnm 空间群）[22] 的特征是 Dy-Dy 分裂，分裂量为S_{Dy} = 70pm，且有在后相小面体旋转（a^-a^+）（图1a）。在我们的实验中，使用d_{info} = 70pm 的 Cs-TEM，在[illegible]

[illegible]

[illegible]

补充图 S1）。这些结果表明，Cs-TEM 能够实现氧的超分辨率成像（SRI），而d_{info} 可归因于分裂的 O–O柱。

为探究超分辨率成像能力的起源，我们进行了基于量子力学的多重切片图像模拟。在

。

随着将S_{Dy} 从70 pm减小至0 pm，消光点向上移动，最终V形图案转变为O形链（OSC）

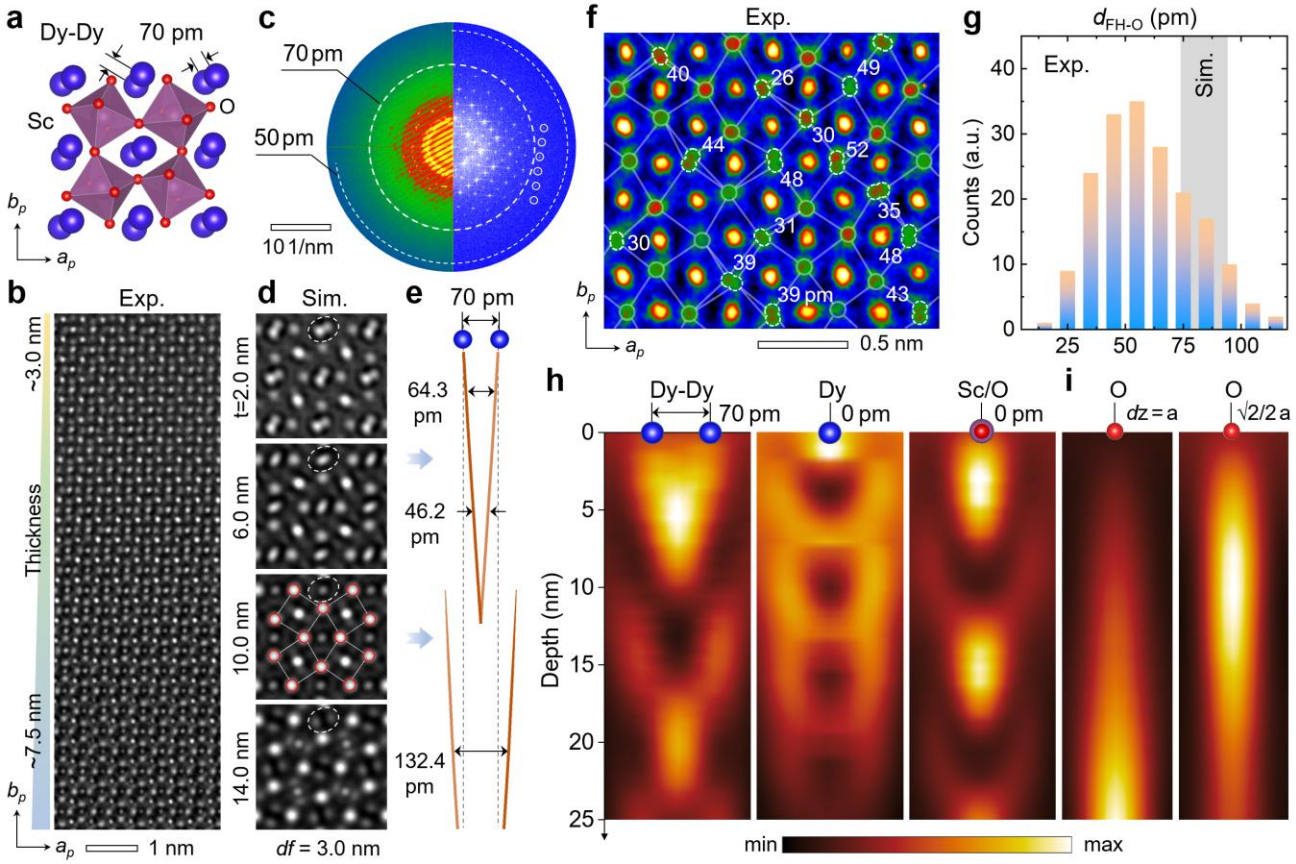


图 **1**| $DyScO_3$中的元素依赖的有限分辨率与超分辨率成像。a，$DyScO_3$ 的晶体结构，其中显示了Dy-Dy 分裂（S_{Dy} = 70 pm）和反相八面体旋转（$a^-a^-c^+$ 型）。b，取自具有厚度梯度区域的[001]取向原子分辨率 Cs-TEM 图像。c，显微镜在 300 kV 下测得的杨氏条纹衍射图（左），以及（b）的快速傅里叶变换（FFT）图像（右），其中标出了 70 pm 和 50 pm 分辨率环。d、e，模拟图像，Cs = -10 um，离焦 df = 3 nm，厚度 t = 2.0 ~ 14.0 nm；分别通过变化的 Dy-Dy 间距体现 Dy-Dy 原子的分层聚焦。f，实验超分辨率氧成像，并标注了氧-氧分裂距离（单位为 pm）。g，d_{FH-O}的统计直方图，峰值约为 56 pm，测量自（b）以及图像模拟结果（灰色阴影）。h、i，Dy-Dy（S_{Dy} = 70，0 pm）、Sc-O（S_{Sc-O} = 0 pm）和 O（dz = a，√2/2a）原子的沟道电子深度依赖的干涉图样。

超分辨率氢成像

为验证轻原子在超分辨率成像中的作用，我们对Ti和TiH_x开展了对比实验，后者是将Ti薄片样品置于H_2-气体环境中，经高温（200 ℃）氢化制得的。我们的选区电子衍射实验表明，氢注入导致晶格膨胀~5.4%（图2a、b及补充图 S4a、b）。比较它们的衍射图后，我们发现Ti中的d_{info} 为66.1 pm（15.13 1/nm），并急剧增大至d_{info} =

55.7 pm（17.96 1/nm），对应 TiH_x （图 2c）。相对于金属中的 Ti原子排列，在 TiH_x 的结构图像中可以清楚地观察到氢原子衬度：它在相邻 Ti 原子行之间更强（H_T 位点），而在相邻 Ti 原子柱之间较弱（H_B 位点）（图 2d、e）。因此，Ti-Ti 距离d_S分别从 0.144 nm 增至 0.150 nm，d_L 从 0.148 nm 增至 0.155 nm（标准差为 ≈ 0.005 nm）。

除了观察到$d_{H\text{-}H}$ = 20.8 ~ 26.3 pm 的 H-H 二聚体外，这些结果也证实了氢在实现超分辨率成像中的关键作用。统计结果显示，$d_{FH\text{-}H}$ 的 MP 值出现在$d_{FH\text{-}H\text{-}MP}$ = 37.3 pm 处（图 2f、g）。这与模拟图像中的$d_{FH\text{-}H}$ ≈ 112 pm 形成鲜明对比（补充图 S3f）。具体而言，我们发现有效氢对比度定义为原子柱峰强度之比，即$R_{H/X} = (I_H - I_{V_H})/(I_X - I_{V_H}) \times 100\%$（$V_H$ 表示无氢等效位点），其高达 $R_{H/Ti}$ = 23.6 ± 6.8%，是通过电子叠层成像在 TiH_2 中获得的氢衬度的 ~ 5 倍[25]。这凸显了 Cs-TEM 在实现高对比度氢成像方面的显著优势。

作为氢插层的进一步证据，我们的电子能量损失谱（EELS）实验显示，与金属Ti相比，TiH_x 中的Ti-$L_{2,3}$ 边蓝移了0.42 eV。这表明，氢化通过Ti向H的电荷转移提高了Ti价态。相应地，我们还观察到TiH_x中的体等离激元峰蓝移了1.4 eV。参考此前关于TiH_x $(0 \le x \le 2.0)$ [26, 27], 的EELS研究，根据等离激元峰位移与H含量之间的关系，得出我们的样品中$x \approx 0.6$（补充图S4c-e）。关于最小可分辨的$d_{H\text{-}H}$与d_{info}之间的差异，值得强调的是，衍射图中只能呈现规则且周期性的原子排列。当此类原子间距呈随机取向时，更精细的结构基元（例如$d_{H\text{-}H} \approx 20$ pm）无法反映在衍射图中。

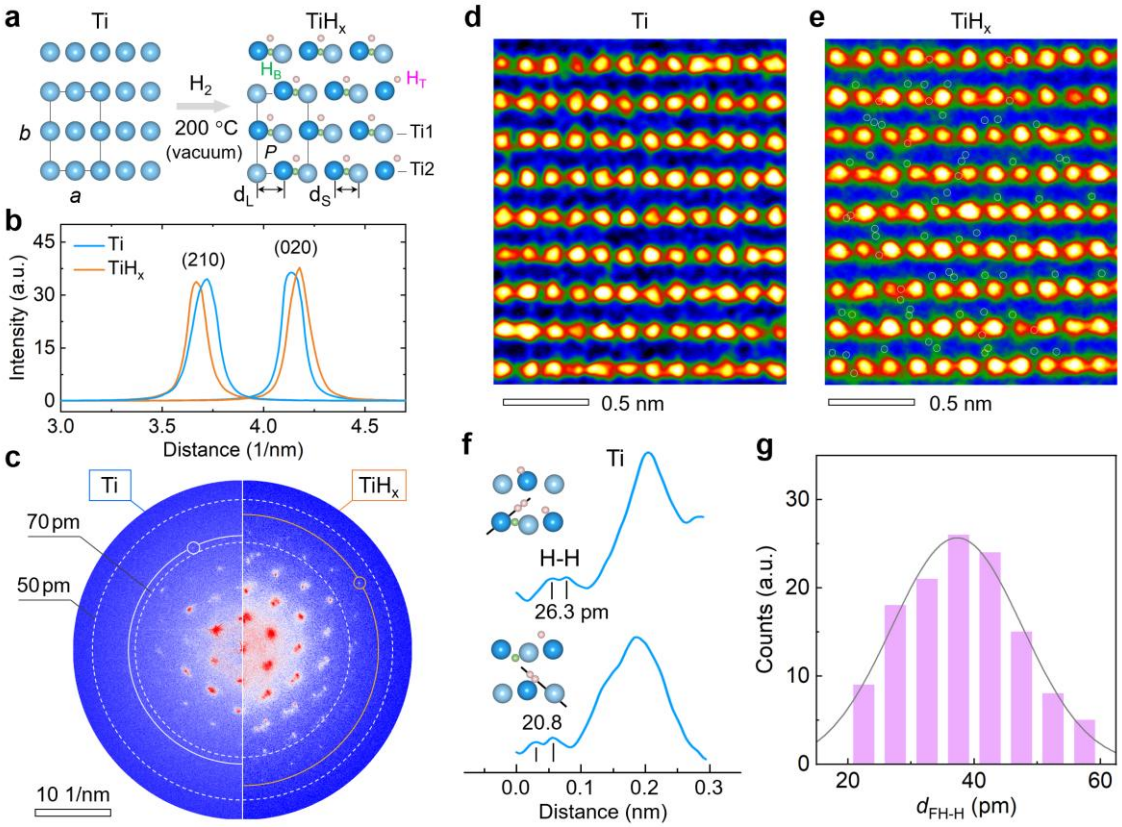


图 2| 超分辨　　率氢成像于 TiH_x。a，Ti 转化为 TiH_x 的示意图

在H_2 气氛中于200 ℃进行氢化。标注了键长（d_S、d_L）、Ti1和Ti2位点，以及H_T （粉色）和H_B （绿色）位点。**b**，Ti和TiH_x的（210）和（020）衍射强度剖面，依据**a**中的四方结构进行标定。**c**，Ti（左）和TiH_x （右）的原子分辨率TEM图像衍射图，分别以实心圆标出其空间截止频率15.1和18.0 nm^{-1}。**d**、**e**，沿[001] 方向拍摄的Ti和TiH_x局部原子分辨率Cs-TEM图像；在**e**中以白色圆圈标出氢原子。**f**，H-H-Ti原子柱的代表性强度剖面及相应的亚晶胞结构。**g**，氢原子柱d_{FH-H} 的直方图，其最大概率值对应$d_{FH-H-MP}$ = 37.3 pm。

粒子性主导的超分辨率成像

上述结果表明，Cs-TEM能够实现轻原子的SRI。对于重元素Dy、Sc/O和Ti物种，通过结构图像测得的最大概率 d_{FH-MP} 值可以通过多层切片图像模拟很好地再现（图3a和补充图S2a-f、S4f）。然而，对于轻元素氧和氢原子，情况并非如此。随着Z减小，实验d_{FH-MP}值从56.1 pm（氧）降低至37.3 pm（氢）。与此相反，它们的模拟值却增加

从~85 pm（氧）增加至~104 pm（氢）（补充图 S3）。由于结构图像是在基于波的成像理论框架内进行解读的，而该理论建立在德布罗意的物质波假说之上，因此，再现实验中轻元素的d_{FH} 值这一挑战，促使我们重新审视成像电子的粒子性。

众所周知，当波长（λ）远大于物体的特征尺寸（d）时，即 $\lambda/d >> 1$，波动性占主导地位，双缝干涉和低能电子衍射就是典型例子（图 S5a）。然而，对于在 300 kV 下运行的 Cs-TEM，$\lambda/d << 1$关系（$\lambda = 1.97$ pm，$d \approx 20 \sim 400$ pm）表明，电子的粒子性不可忽视。通过使用近乎平行的入射束（半径为 ~4.3 nm）探测传播路径，我们发现，电子沿着原子柱弹道传播，直至到达消光点（图 3b 和补充图 S5b）。具体而言，弹道传播的特点是 d_{FH}值非常小。以 z 方向的 O-O 间距为变量，当dz 从a减小至$a/4$（$a = 0.4$ nm）时，可见$d_{FH\text{-}O}$ 处于 29.6 至 46.6 pm 的范围内。由于电子粒子的传播不受物镜对比度传递函数（CTF）调制的影响，这为实现氧的超分辨率成像提供了一条可行途径（图 3h）。

与我们的实验观测相似，当 H-H 距离从$dz = a$减小至$a/8$ 时，可以发现弹道电子传播也会产生小得多的$d_{FH\text{-}H}$ 值。以$dz_{H\text{-}H} = a/8$ 的情况为例，我们发现，将$d_{FH\text{-}H} \approx 35.6$ pm 保持在近乎恒定的值，与实验$d_{FH\text{-}H\text{-}MP}$ 值吻合良好时，峰值强度$I(z)$ 可表示为

$$I(z) = A \cdot \sin^2(\pi \cdot z/\xi) + B \cdot \sin(2\pi \cdot z/\xi) + C. \quad (1)$$

在此，我们拟合得到$A \approx 0.024$、$B \approx 0.003$、$C = 0.035$, $\xi_H = 36$ nm（补充图 S6）。根据既定的成像理论[28], , 可以得出结论：与直接透射（C）相关的、由二次项描述的弹道电子传播主导了原子柱的振幅衬度[23], , 且随着dz 减小而增强（补充图 S5c- e）。对于线性交干涉项，~13.5% 的二次项，它不可避免地会增大 H 柱的$d_{FH\text{-}H}$ 值，且这一比例会随dz 增大而增大（图 3c）。

通过比较实验、多层切片模拟和粒子传播得到的d_{FH} 值，估算出氧和氢的波粒比分别为 $R_{WP} \approx 1/2$ 和 0（图1f、2g）。这表明，与可用基于波的成像理论描述的强重原子-电子相互作用（图 3f 和补充图 S1a-d）不同，轻原子的微弱库仑吸引

凸显了电子的粒子性。在此基础上，我们模拟了一对$dz_{O\text{-}O} = 2a$的氧原子柱，它们之间的相对位移为$\Delta dz = a$（图3d、g）。随着$dx_{O\text{-}O}$ 间距从 70 pm 变化至 40 pm，xy平面内可实现的O-O分辨率为~45 pm，与我们在 $DyScO_3$ 上的实验结果（图1f）吻合良好。对于一对dz =2Δ$dz = 3a/16 = 75$ pm 的 H 柱，也观察到了类似的分辨率指标；随着$dx_{H\text{-}H}$ 变化，深度分辨率同样有所降低（图3e、g）。

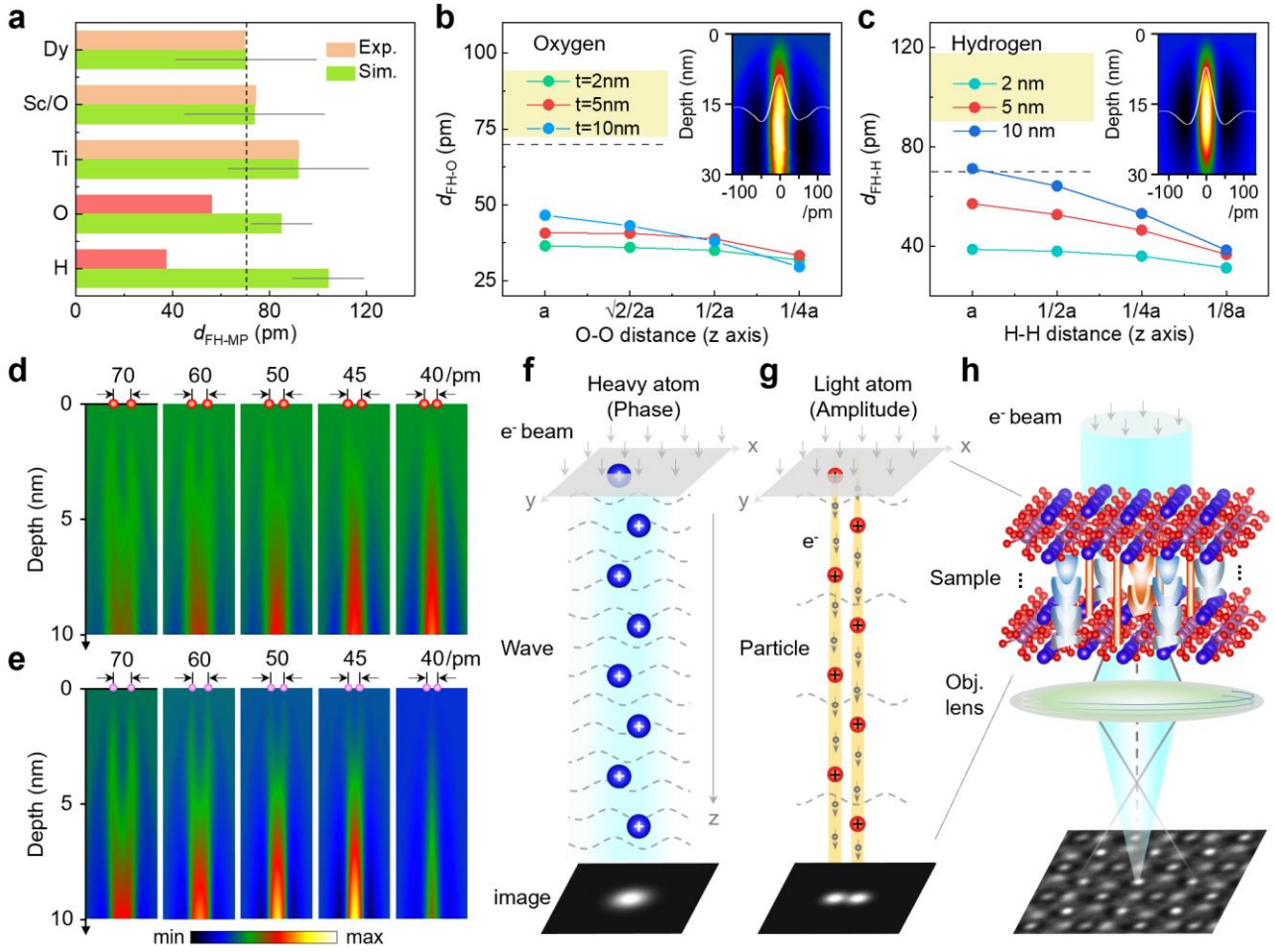


图 3| 弹道传播　介导的轻元素超分辨率成像。a，比较$d_{FH\text{-}MP}$ 值根据实验和多层切片模拟图像测得。虚线标示 d_{YF}。b、c，在不同厚度下与 dz 相关的 $d_{FH\text{-}O}$ 和 $d_{FH\text{-}H}$ 值，以及电子沿氧（插图：$dz_{O\text{-}O} = a\sqrt{2}/2$，a = 0.4 nm）柱和氢（插图：$dz_{H\text{-}H}$ = a/8）柱传播的代表性传播路径图。黄色阴影表示基于波的模拟中的 d_{FH} 范围。$d_{FH\text{-}H}$ 对 dz 的强依赖性归因于 I(z) 中线性交干涉项 $\sin(2\pi z/\xi)$ 相对于弹道传播项 $\sin^2(\pi z/\xi)$ 所占比例的增加（补充图 S6）。d、e，分别为一对 O-O 柱（dz = 2Δdz = 2a）和 H-H柱（dz = 2Δdz = 3a/16）的电子传播路径图，其中 dx 从 70 pm 减小至 40 pm。它们的 z方向周期分别为 2a 和 3a/16,

分别为 2a 和 3a/16。**f-h**，分别示意 Cs-TEM 中重原子的基于波的有限分辨率成像和轻原子的粒子型超分辨率成像。

钙钛矿氧化物中的超分辨率氢成像

作为进一步验证，我们对复杂钙钛矿 $LaAlO_3$ 和 H-$LaAlO_3$, 进行了对比 Cs-TEM 实验，其中质子通过离子液体栅控引入（补充图 S7a）。对于纯 $LaAlO_3$, ，薄区衍射图显示 d_{info} 为 51.8 pm（19.31 1/nm）。对于 H-$LaAlO_3$, ，d_{info} 增至 44.8 pm（21.85 1/nm），进一步证实了氢在提高信息分辨率方面的关键作用（图 4a 及插图）。在原子尺度上，$LaAlO_3$ 的 Cs-TEM 结构图像显示，除镧原子消光外，氧原子柱还呈现椭圆形延伸（椭圆度 ~1.25），这是由氧-氧分裂（$a^-a^-a^-$）导致的（图 4b）。而在 H-$LaAlO_3$, 中，氢化使非极性的 $R\bar{3}c$ 相转变为极性单斜相[29]。具体而言，氧原子柱和 La 原子柱相对于 Al/O原子柱的极性位移测得分别为 $\delta x_{O\text{-}Al/O} \approx$ -10.6 pm 、 $\delta y_{O\text{-}Al/O} \approx$ -2.5 pm，以及 $\delta x_{La\text{-}Al/O} \approx$ 6.9 pm 、 $\delta y_{La\text{-}Al/O} \approx$ 1.4 pm，对应于 $P_x \approx$ 33.1 和 $P_y \approx$ 9.8 μC cm^{-2} （图 4c 和补充图 S8a-c ）。我们的第一性原理计算证实了这一结果：含量为每晶胞 ~ 2.0 个氢的氢倾向于位于 Al-O（001）平面内（图 4g-DFT 和补充图 S7b,c）。电子能量损失谱实验进一步揭示，La-$M_{4,5}$ 边红移了 0.20 eV，且 M_5/M_4 峰比从 0.88 增至 0.95，表明质子注入使镧价态略微降低[30] （图 4h）。

具体而言，我们在结构图像中清晰地分辨出位于不同间隙位点的氢原子柱（白色圆圈），它们主要沿垂直平面分布在镧原子柱和氧原子柱周围。尤其值得关注的是，我们观察到氢在局部晶胞中聚集形成二聚体、三聚体，甚至聚合物（图 4d）。定量而言，有效氢对比度 $R_{H/X}$ 的范围为 19.3% 至 25.3%（补充图 S8d-f），为通过电子叠层成像获得的金属氢化物中有效氢对比度的 ~ 5 倍[13]。与此同时，统计分析显示，$d_{H\text{-}H}$、 $d_{H\text{-}H\text{-}MP}$ 和 $d_{FH\text{-}H\text{-}MP}$的最小值分别为 14 pm、32.8 pm 和 39.3 pm（图 4d、f 及补充图 S9a-d）。通过分别对 $LaAlO_3$ 和氢进行波动模拟与基于粒子的模拟，我们重现了 H-$LaAlO_3$ 的实验图像（图 4d、e）。在可分辨浓度为每个晶胞 ~0.5 个氢原子的情况下，我们发现氢原子柱强度随 t 振荡，这是重原子消光所致，其中

可解析样品厚度最高可达 ~25 nm。由于成像伪影的影响，这一厚度上限在 TiH_x 中降至 ~ 15 nm（补充图 S10、S11）。

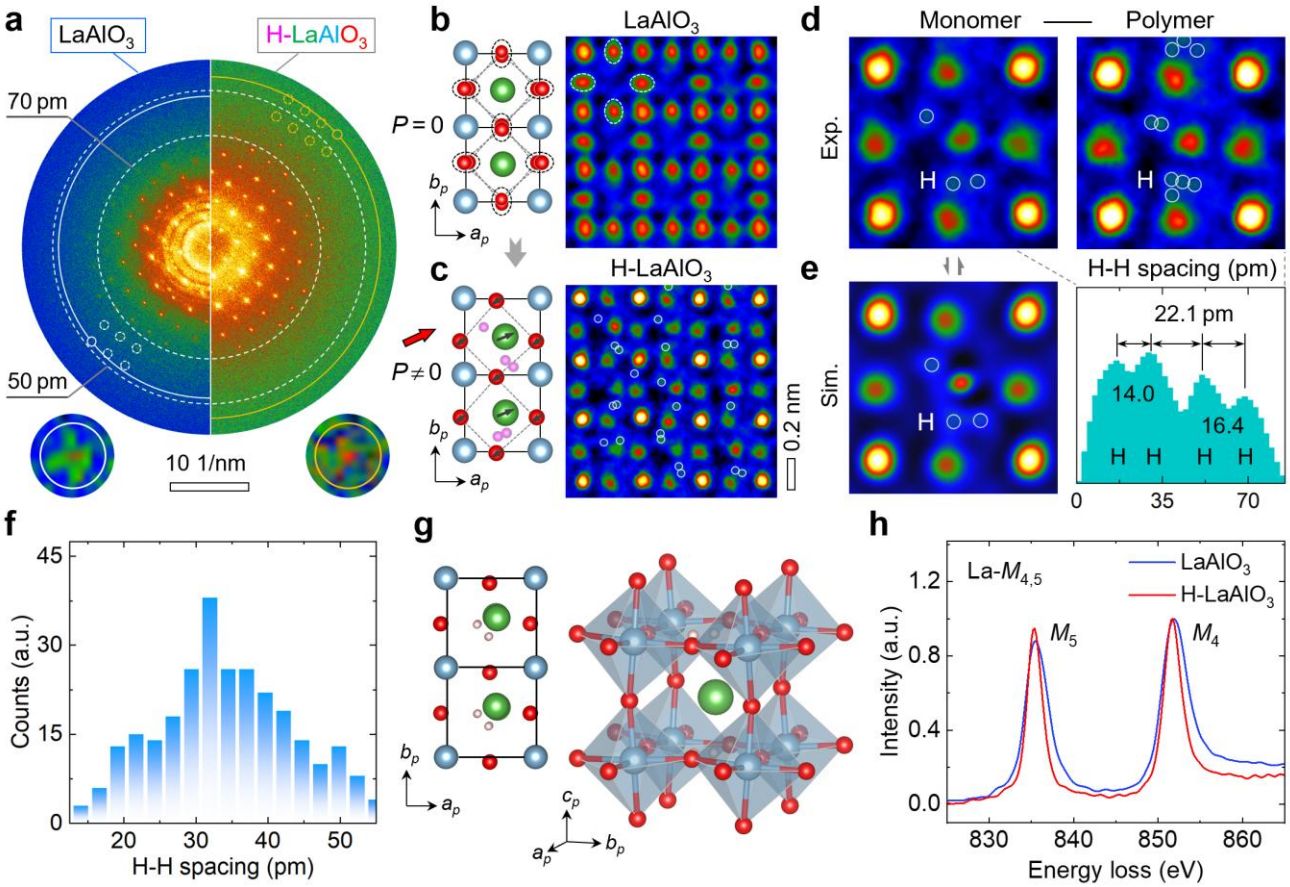


图 4| 超　　-分辨率氢成像 H　　-$LaAlO_3$. a，$LaAlO_3$（左）和 H 的衍射图　　-$LaAlO_3$（右）的衍射图及其空间截止频率（实心圆，插图）分别为 19.31 和 21.85 nm^{-1}。**b**、**c**，非极性 $LaAlO_3$ 和极性 H-$LaAlO_3$ 沿 [001] 方向的示意结构（左）及其结构图像（右）。原子类型分别为镧（绿色）、铝/氧（蓝色）、氧（红色）、氢（粉色）和白色圆圈。**d-f**，以镧为中心的实验图像、基于波粒二象性的模拟图像（*Cs* = -5.5 nm，*t* = 4.9 nm，*df* = 2.3 nm）、氢-氢强度剖面及氢-氢间距的统计直方图。每个位点含 ~0.8 个氢时，**(c)**中的氢含量为每个晶胞 ~2.0 个。**g**，$H_{2.0}LaAlO_3$ 的第一性原理计算，突出显示氢的位置及八面体位移诱导的结构相变。 **h**，$LaAlO_3$ 与 H-$LaAlO_3$的 La-$M_{4,5}$ EEL 光谱比较。

复杂氧化物中的氢迁移动力学

由于 Cs-TEM 具有出色的时间分辨率，我们获取了时间依赖快照，以研究 H-$LaAlO_3$ 中氢的迁移动力学。随着电子束辐照时间的增加，

我们发现了一系列有趣的局部氢迁移行为。这包括通过添加质子柱实现的二聚体到三聚体的转变，即在 ($i = 5, j = 3$) 处的 (12 $\rightarrow$ 24 s)；在 ($i = 1, j = 7$) 处的瞬态氢聚集，(24 $\rightarrow$ 36 s)；位点间迁移、旋转位移和重组，即在 ($i = 3, j = 2$) 处的 (36 $\rightarrow$48 s)；以及沿水平方向，最多跨越 4 个晶胞、达 ~1.54 nm 的氢隧穿，即在 ($i = 1$ to 5, $j = 8$) 处的 (36 $\rightarrow$ 48 s)。在这里，与 La^{3+} 和 O^{2-} 离子紧邻的氢原子可粗略地分别归类为 H^- (绿色) 和 H^+ (粉色)，而 H^0 (白色) 物种可作为电荷转移中间体，连接其在晶格中的动态迁移（图 5a-c）。

更有趣的是，我们的研究揭示，电子束可通过 H 隧穿驱动集体H−占据态转变。$t_0 = 0$ 和 12 s 时的统计极坐标图显示，大多数氢原子位于下侧 La-O_e 键和 La-Al/O键的间隙位（第四象限，Q4），其余氢原子则分别靠近 La（Q2）和 Al/O 原子（Q1）（图 5d）。在$t_0 = 24$ s 时，H 占据态突然从下侧 La-O_e 键之间转移到上侧 La-O_e 键之间，并转移至 Q3 中 La-Al/O 键之间（图 5e）。这表明，分数入射电子沿 H 柱传播时，被 H^+-到-H^0和 H^0-到-H^- 转变所捕获。在$t_0 = 48$ 和 60 s 时，H 占据态恢复至初始状态（图 5f）。在$t_0 = 12 \rightarrow 24$ s 的转变过程中，晶格变化可忽略不计，而 La 和 O_a 原子分别突然进一步向右移动 $\Delta\delta_{La} \approx 15.6$ pm，并向左下方移动 $\Delta\delta_{Oa} \approx 17.2$ pm（补充图 S12）。这使晶胞极化骤升至$P_x \approx 64.3$ 和$P_y \approx 26.5$ μC cm^{-2}，约为初始状态的两倍（图 5g）。这种剧烈变化可归因于绝缘体 H-$LaAlO_3$中静电能[31]的瞬态储存。

分析 H-X键的变化可发现，随着$t_0 = 12$ s 时 H-H键增长，La-H键和 O-H键共同从$t_0 = 0$ s 时的 ~76 pm 增至$t_0 = 24$ s 时的 ~ 95 pm（图 5h,i）。随后，La-H 键长逐步降至$t_0 = 60$ s 时的 79.9 pm，而 H-H 键长再次波动至较大值。因此，我们注意到，数个 La 原子柱的对比度增强了（上方虚线圆圈和方框）。我们的图像模拟表明，这种变化可归因于 LaH_x 物种从样品中脱离（补充图 S13）。从随时间变化的结构图像中可以观察到这一动态过程，例如，($i = 4, j = 7$) 处的（24 $\rightarrow$ 36 s）、($i = 1, j = 7$) 处的（36 $\rightarrow$ 48 s），以及($i = 3, j = 3$) 处的图像。相比之下，在这一过程中，氧原子不易脱离。

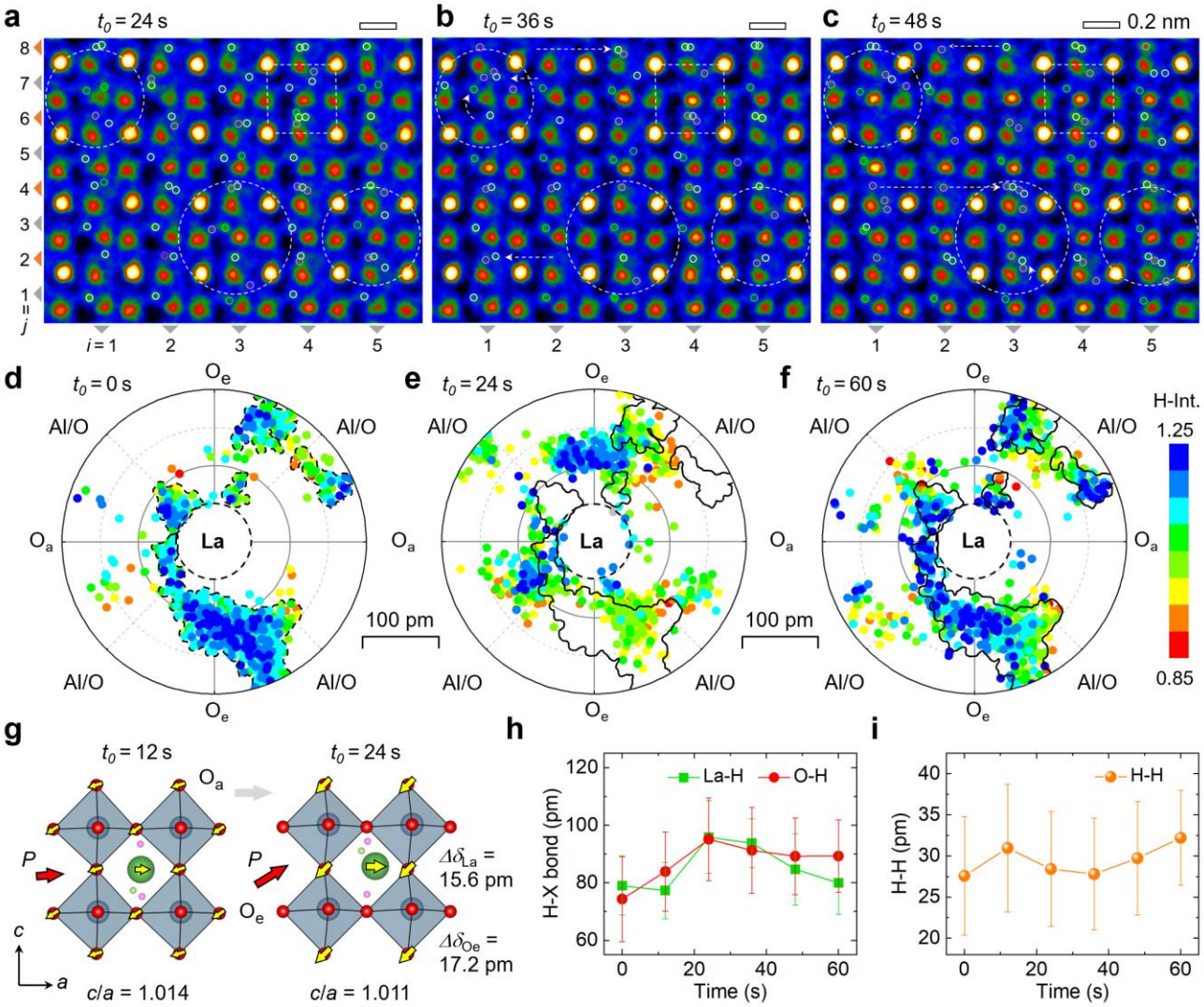


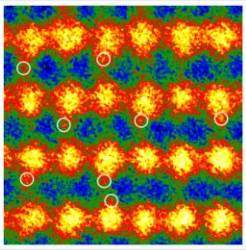
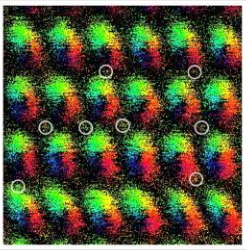
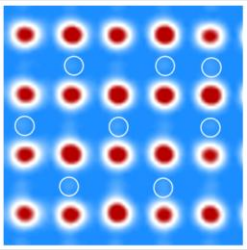
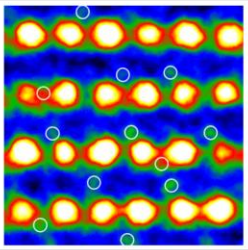
图 5| H-LaAlO 中的氢迁移动力学[3]。**a-c**，分别为在剂量率为 8.8 × 10^4 eÅ^{-2}s^{-1}的条件下，使用 Cs-TEM 沿 [001] 方向在t_0 = 24、36 和 48 s 时获取的时间分辨结构图像。小粉色、绿色和白色圆圈分别标记可能的 H^+、H^- 和 H^0 物种及其动态活动，包括特定晶胞（虚线圆圈和方框）内的位点间迁移、旋转位移和隧穿（箭头）。**d-f**，在t_0 = 0、24 和 60 s 时，以La原子为中心的伪立方晶胞内 H−原子分布的时间分辨统计演变。**g**，示意图展示了电子俘获诱导的氢占位转变：H^+/H^0转变为H^0/H^-，状态由低能态（t_0 = 0、12 s）转变为高能态（t_0 = 24 s）；同时，集体氢隧穿诱导额外的原子位移（粗黄色箭头）和极化突增（红色箭头）。 **h,i**，La-H、O-H、H-H键长随时间的变化。

讨论与展望

长期以来，d_{YF} 和d_{info} 常常被混为一谈。自采用像差校正器以来，涉及重原子动力学散射的非线性电子-物质相互作用[32]

曾被用来调和两者之间的差异。本文阐明，d_{YF} 实际上评估的是电子波的成像能力；事实上，测量中的分辨率指标取决于元素。对于仅含重原子的样品，显微镜分辨率可由经典波成像理论很好地描述。而当涉及轻原子时，电子粒子主导成像绕过了对比传递函数的调制，产生d_{info}。由于衍射图中未编码非周期性原子间距，因此只能从实空间结构图像中提取更精细的结构细节，而超分辨率成像的分辨率由最小原子间距决定。

表1. TiH_x中相衬 STEM 技术与 Cs- TEM 的氢原子成像效果比较。

Category	ABF	DPC	Ptychography	Cs-TEM (This work)
Ease of identification	★★½☆☆	★☆☆☆☆	★★½☆☆	★★★★★
SNR	6.30	2.48	—	147.45
H-atom contrast	0.21 ± 0.14	0.22 ± 0.16	0.03 ± 0.01	0.24 ± 0.06
Location accuracy	~6.0 pm	~8.0 pm	~4.0 pm	~3.0 pm
d_{FH-H}/ pm	36.8 ± 10.6	40.9 ± 14.3	52.6 ± 7.9	37.5 ± 6.7
Temporal resolution	~ 8 s	~ 5 s	2 ~ 60 s	0.001 ~ 10 s
Thick. endurance	~10 nm [10,11]	≤ ~ 5 nm [33]	~ 20 nm [25]	~15 nm
Typical image of TiH_x ($x \approx 0.6$)				

为展示 Cs-TEM 在氢成像方面的优势，我们采集了 TiH_x 的环形明场、差分相位衬度和四维扫描透射电子显微镜数据集进行比较。定量图像分析表明，扫描引起的噪声会大幅降低环形明场和差分相位衬度图像的信噪比，其信噪比比 Cs-TEM 低两个数量级。因此，这不仅妨碍了氢原子柱的识别，也降低了测量精度（补充图 S14）。值得注意的是，环形明场和差分相位衬度图像中的氢原子柱对比度和 d_{FH-H} 值与 Cs-TEM 图像中的结果非常接近，表明氢成像具有共同的机制。与此形成鲜明对比的是，我们的叠层成像

研究得出的 $R_{H/Ti} \approx 3\%$ 和 $d_{FH\text{-}H} \approx 52.6$ pm，与另一项 TiH_2[25]叠层成像研究报告的 $R_{H/Ti} \leq 5\%$ 和 $d_{FH\text{-}H} \approx 63.6$ pm 相符。结合厚度耐受性[10, 11, 33] 和时间分辨率（表1和补充文本 1），这些定量指标凸显了 Cs-TEM 在探测原子尺度氢动力学方面无可比拟的优势。通过比较复杂 H-$LaAlO_3$ 体系的环形明场、差分相位衬度扫描透射电子显微镜和 Cs-TEM 数据，这一结论进一步得到印证（补充图 S15）。

结论

通过解决长期存在的分辨率困境，我们的系统研究证明，Cs-TEM 可实现轻元素的超分辨率成像。本质上，这是由轻原子微弱的库仑吸引增强的类粒子电子弹道传播所致；这一过程绕过了物镜透镜传递函数的限制，并突破了电子波动性所施加的分辨率极限。得益于稳健的图像衬度，不受非晶层噪声影响，且在常规剂量率下仍保持稳定[34, 35]，Cs-TEM 可获得高达 ~24% 的超高氢对比度，H-H 间距的分辨率低至 14 pm。与此形成鲜明对比的是，重原子与电子之间的强相互作用，包括动力学散射、衍射和干涉，可由成像电子的波动性很好地描述。随着 Z 值降低，例如从 Z = 8 （O）降至 1（H），波粒比也随之降低。这一利用电子-物质相互作用的变革性进展，不仅突破了动态氢成像长期面临的技术障碍，也为相位衬度扫描透射电子显微成像提供了新的见解。

在此基础上，我们对 H-$LaAlO_3$ 开展的原位Cs-TEM研究首次揭示了聚合氢聚集、动态氢迁移以及集体氢隧穿诱导的大幅重原子位移和极化突增。对氢迁移动力学和客体-主体相互作用的直接观测，为构建精确的结构-性质关系树立了范式。相比之下，受多重限制的相衬 STEM 技术，Cs-TEM中的SRI具有更高的时间分辨率；在AI图像模拟器的辅助下（见方法），图像解读更加便捷，且数据量更小，为其广泛应用铺平了道路。当与光谱学、三维断层成像以及外场刺激（热、电、机械和光）相结合时，我们坚信，SRI有望揭示一系列新兴的

现象和机制，覆盖多种功能材料和能源材料。这些现象和机制包括但不限于金属氢脆、催化溢流、超导性以及燃料电池中的质子传输[14, 36, 37, 38]。

参考文献

1. Yang, Y., Zhou, J., Zhu, F., Yuan, Y., Chang, D. J., Kim, D. S., et al. 确定非晶固体的三维原子结构。*Nature* **592**, 60-64 (2021). 2. Yang, W., Sha, H., Cui, J., Mao, L., Yu, R. 用于超高分辨率成像的局域轨道叠层成像。*Nat. Nanotechnol.* **19**, 612-617 (2024). 3. Chen, Z., Jiang, Y., Shao, Y.-T., Holtz, M. E., Odstrčil, M., Guizar-Sicairos, M., et al. 电子叠层成像实现了由晶格振动决定的原子分辨率极限。*Science* **372**, 826-831 (2021). 4. Clark, N., Kelly, D. J., Zhou, M., Zou, Y. C., Myung, C. W., Hopkinson, D. G., et al. 在透射电子显微镜中追踪液体里的单个吸附原子。*Nature* **609**, 942-947 (2022). 5. Shen, B., Wang, H., Xiong, H., Chen, X., Bosch, E. G. T., Lazic, I., et al. 通过电子显微镜对沸石限域单分子进行原子成像。*Nature* **607**, 703-707 (2022). 6. Bian, W., Wu, W., Wang, B., Tang, W., Zhou, M., Jin, C., et al. 通过酸蚀使质子陶瓷电池中的界面重焕活力。*Nature* **604**, 479-485 (2022). 7. Schneemann, A., White, J. L., Kang, S., Jeong, S., Wan, L. F., Cho, E. S., et al. 用于储氢的纳米结构金属氢化物。*Chem. Rev.* **118**, 10775-10839 (2018). 8. Cui, J., Zou, R., Zhang, W., Wen, H., Liu, J., Wang, S., et al. 一种室温可充电全固态氢化物离子电池。*Nature* **646**, 338-342 (2025). 9. Lu, D., Li, R., Rahman, M. M., Yu, P., Lv, L., Yang, S., et al. 配体通道促进的超快锂离子传导。*Nature* **627**, 101-107 (2024). 10. Ishikawa, R., Okunishi, E., Sawada, H., Kondo, Y., Hosokawa, F., Abe, E. 通过环形明场电子显微镜直接成像晶体中的氢原子柱。 *Nat. Mater.* **10**, 278-281 (2011). 11. de Graaf, S., Momand, P., Mitterbauer, C., Lazar, S., Kooi, B. J. 分辨金属-金属氢化物界面处的氢原子。*Sci. Adv.* **6**, eaay4312 (2020). 12. Wei, X.-K., Liu, F., Wang, Y., Liang, Z., Liu, P., Zhou, Y., et al. N-H共注入钙钛矿锰酸盐中的准二维铁电性及多种可切换极化态。*Sci. Adv.* **11**, eadx3747 (2025). 13. Shi, Z., Li, Q., Mishra, H., Ma, D., Abruña, H. D., Muller, D. A. 电子叠层成像揭示氢化钯纳米颗粒中的氢原子超晶格和三维非均匀性。*J.Am. Chem. Soc.* **147**, 39020-39025 (2025). 14. Karim, W., Spreafico, C., Kleibert, A., Gobrecht, J., VandeVondele, J., Ekinci, Y., et al. 催化剂载体对氢溢流的影响。*Nature* **541**, 68-71 (2017). 15. Zhao, H., Chakraborty, P., Ponge, D., Hickel, T., Sun, B., Wu, C.-H., et al. 高强度铝合金中的氢捕获与脆化。*Nature* **602**, 437-441 (2022).

16. Wang, L., Zhang, Y., Zeng, Z., Zhou, H., He, J., Liu, P., et al. 在原子尺度追踪晶界滑移。Science 375, 1261–1265 (2022). 17. Crozier, P. A., Leibovich, M., Haluai, P., Tan, M., Thomas, A. M., Vincent, J., et al. 深度去噪助力观察纳米颗粒表面动力学与不稳定性。Science 387, 949-954 (2025). 18. Frey, H., Beck, A., Huang, X., van Bokhoven, J. A., Willinger, M. G. 氧化还原条件下金属纳米颗粒与氧化物载体之间的动态相互作用。Science 376, 982–987 (2022). 19. Barthel, J., Thust, A. 透射电子显微镜信息极限的定量分析。Phys. Rev. Lett. 101, 200801 (2008). 20. Tiemeijer, P. C., Bischoff, M., Freitag, B., Kisielowski, C. 使用单色器将透射电子显微镜的分辨率提高至低于0.5Å。第一部分：产生高度相干的单色照明。《Ultramicroscopy》114, 72-81 (2012). 21. Jin, L., Barthel, J., Jia, C. L., Urban, K. W. 使用色差和球差校正的 PICO电子显微镜对 $YAlO_3$: Ce 进行原子分辨成像。《Ultramicroscopy》176, 99-104 (2017). 22. Liferovich, R. P., Mitchell, R. H. 三元镧系正钪酸盐钙钛矿的结构研究。J. Solid State Chem. 177, 2188-2197 (2004). 23. Urban, K. W., Barthel, J., Houben, L., Jia, C.-L., Jin, L., Lentzen, M., et al. 原子分辨率像差校正常规透射电子显微镜（CTEM）的进展。Prog. Mater. Sci. 133, 101037 (2023). 24. Chen, L., Ma, X., Liang, Z., Wang, Y., Liu, F., Ma, Y., et al. 中心对称绝缘钙钛矿氧化物 $DyScO_3$ 中反尺寸标度铁电性。《Advanced Materials》37, 2413708 (2024). 25. Li, P., Dong, Z., Su, Z., Liu, T., Cai, C., Shen, H., Gu, L., Chen, Z. 通过电子叠层成像对金属氢化物中的氢进行原子尺度定量。Sci. Adv. 12, aed5872 (2026). 26. Zhou, X.-Y., Lu, W., Peng, X., Zhuang, X., Wang, M., Yang, X.-S., et al. 剖析氢化钛在原子尺度上的相变机制。Acta Mater. 288, 120856 (2025). 27. Li, J., Li, X., Sui, M. 工业纯钛中氢化物析出的形成机制。J. Mater. Sci. Technol. 81, 108-116 (2021). 28. Lentzen, M. 通过离焦和可变球差调节泽尼克相位板及其在高分辨透射电子显微成像中的应用。《Ultramicroscopy》99, 211-220 (2004). 29. Wei, X.-K., Jia, C.-L., Sluka, T., Wang, B.-X., Ye, Z.-G., Setter, N. 铁电 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 单晶中的类 Néel 畴壁。Nat. Commun. 7, 12385 (2016). 30. Manoubi, T., Colliex, C., Rez, P. 稀土氧化物 M_{45}边的定量电子能量损失谱分析。J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 50, 1-18 (1990). 31. Wei, X.-K., Jia, C. L., Du, H. C., Roleder, K., Mayer, J., Dunin-Borkowski, R. E. 储能反铁电 $PbZrO_3$ 中具有旋轮线极化序的非传统瞬态相。《Advanced Materials》32, 1907208 (2020). 32. Van Aert, S., Chen, J. H., Van Dyck, D. 高分辨透射电子显微镜中线性与非线性结构信息极限的比较。《Ultramicroscopy》110, 1404-1410 (2010). 33. Müller-Caspary, K., Krause, F. F., Grieb, T., Löffler, S., Schowalter, M., Beche, A., et al. 利用扫描透射电子显微镜，根据平均动量传递测量原子电场和电荷密度。《Ultramicroscopy》178, 62-80 (2017). 34. Barthel, J., Thust, A., Lentzen, M. 电子剂量率对高分辨率透射电子显微镜图像衬度的影响。《Ultramicroscopy》176, 37-45 (2017).

35. Jia, C. L., Houben, L., Thust, A., Barthel, J. 负球差成像技术对定量高分辨率透射电子显微镜的益处。《*Ultramicroscopy*》**110**，500-505（2010年）。36. Jiang, S., Xu, Y., Wang, R., Chen, X., Guan, C., Peng, Y., 等。结构复杂的相工程实现耐氢铝合金。*Nature* **641**，358-364（2025年）。37. Allendorf, M. D., Stavila, V., Snider, J. L., Witman, M., Bowden, M. E., Brooks, K., 等。开发用于氢运输和储存的材料所面临的挑战。《*Nat. Chem.*》 **14**，1214-1223（2022年）。38. Kang, H., Park, Y. J., Baek, S. Y., Kim, J., Ahn, S., Lim, I., 等。质子陶瓷燃料电池阴极领域的最新突破：材料功能化与未来展望。《*InfoMat*》 **7**，e70025（2025年）。

方法

材料制备

采用脉冲激光沉积系统，在单晶衬底上生长了 $NdNiO_3/LaAlO_3$，外延薄膜，$NdNiO_3$ 层的厚度为 ~20 nm。生长条件分别优化为：温度 600 °C，氧气氛压力 10 Pa。激光能量（KrF，$\lambda = 248$ nm）保持在 2.0 J cm^{-2}，重复频率为 3Hz。薄膜生长完成后，在 300 mbar 环境中以 10°C min^{-1} 的速率冷却至室温，以防止过度氧化。通过 X射线反射计量测量确定薄膜厚度，测量结果及其他物理性质已在其他文献中报道 [39]。用于 TEM 研究的 TiH_x 样品通过对 Ti 薄片样品进行氢化制备；该 Ti 薄片样品由聚焦离子束（ FIB ）系统制备，并在高温 H_2-气体环境中完成氢化。

目标材料的氢化

将通过 FIB 制备的 Ti 薄片样品置于 5 vol% H_2 Ar 混合气氛（0.15 MPa）中，在 200 °C 下进行热退火；退火腔室经过数次吹扫，以去除气体污染。氢还原后，TiH_x 薄片样品在 H_2-Ar 气氛中冷却至室温，以便进行 TEM 研究。为对氧化物进行定向注氢，在薄膜边缘涂上银胶作为底电极；用银胶固定在导电电极上的铂丝则用作栅电极。滴加少量离子液体（DEME-TFSI），使其覆盖薄膜表面和拧紧的铂丝。底电极与栅电极之间的电压在数分钟内从 0 V 逐步升至 3 V。对 $NdNiO_3/LaAlO_3$ [39] 系统完成氢注入需要数十分钟。

截面薄片样品制备

薄片样品采用聚焦离子束（FIB，卡尔蔡司 CrossBeam 350）系统制备。 将样品提取并焊接到 Omni-probe 网格上后，使用镓离子对样品进行减薄。在此过程中，电压从 30 kV 降至 5 kV，离子束流从 2.8 nA 降至 90 pA。随后，使用工作电压为

500 V 的 NanoMill 1040（Fischione）进一步减薄样品，并在液氮温度下去除表面污染。

像差校正透射电子显微镜实验

原子分辨率像差校正透射电子显微镜实验在 JEOL JEM- ARM300F2 显微镜上进行，该显微镜配备冷场发射枪（工作电压为 300 kV）、用于物镜和聚光镜的双球差校正器、一台 OneView 相机、一套用于电子能量损失谱（EELS）的 GIF 系统，以及一套用于 X 射线能量色散谱的超大面积（316 mm^2）硅漂移探测器系统。形貌和电子衍射实验在 JEOL JEM-F200 显微镜上进行。采集原子分辨率Cs-TEM图像前，将显微镜调至最佳成像条件，包括 $Cs \approx$ -10 μm、$A1 < 2$ nm、$A2$ 和 $B2$ <30 nm 等；每帧图像的采集时间设为 0.6 s。测量原子位置时，基于最大似然估计法对原子柱峰值进行二维高斯拟合。使用 Dr. Probe 在扫描透射电子显微镜模式下进行电子传播路径模拟。与透射电子显微镜成像类似，近乎平行的入射束半会聚角为 0.28 mrad，并使用直径为 ~ 4.3 nm 的束流，收集电子沿原子柱传播的情况。

基于波和基于粒子的图像模拟

我们使用 Python 开发了一种基于人工智能的迭代图像匹配算法，以快速确定实验成像条件。结合使用 Vesta 和 CrystalKit 进行结构建模，该算法通过扫描成像参数生成模拟图像集，其中多层切片模拟由 Dr. Probe 执行，并纳入了 OneView 相机的调制传递函数。原子定量过程主要包括三个步骤。首先，为了进行定量比较，我们将实验图像和模拟图像归一化至统一的灰度强度范围。这消除了绝对强度差异带来的偏差，避免其在后续相似度评估中造成虚假的亮度偏差。其次，我们引入了一种动态加权方案，以平衡准确性和计算效率，并根据统计分析调整亮度$l(x_i, y_i)$、对比度$c(x_i, y_i)$和结构相似度$s(x_i, y_i)$的权重。这种自适应耦合确保 SSI_M 指标[40] 能够可靠地反映具有物理意义的参数变化，并以SSI_M 值最大时对应的条件作为最佳成像条件。第三，将最佳拟合的原子柱峰值强度与经均值归一化的实验对应值相关联，从而得出全局强度校正因子。

通过结合结构模型精修（包括德拜-沃勒因子），基于波的图像模拟可以很好地重现无氢实验图像。得益于此，图像模拟效率提高了两个数量级，从约一个月缩短至数小时。对于多切片模拟图像$I_a(x,y)$，我们注意到其平均值约为 1，且与任何成像参数无关。同样，仅包含氢原子柱的单次电子传播模拟图像$I_b(x,y)$也具有固定的平均值。在……之后

将$I_b(x,y)$归一化至其平均值并减去 1 后，将净 H 强度叠加到基于波的模拟图像上。通过调整结构模型中的氢原子数量及相应强度，我们通过第三步重现了实验超分辨率图像，并得到了每个模拟晶胞中的氢浓度。结果为每个晶胞 ~ 2.5 个氢原子，与 $SrCoO_{2.5}$ 中报道的每个晶胞 ~2.2 个氢原子相符；该数值由飞行时间二次离子质谱测得[41]。

探针校正扫描透射电子显微镜和 EELS实验

环形明场、差分相位衬度、电子叠层成像和电子能量损失谱实验均在 JEOL JEM-ARM300F2 显微镜上进行，工作电压为 300 kV。会聚半角为 24 mrad 时，环形明场和差分相位衬度的信号收集范围约为 10 ~20 mrad；每帧的采集时间分别为 8.39 s（驻留时间为 2μs/像素，2048 × 2048 像素）和 5.24 s（5 μs/像素，1024 × 1024 像素）。利用 STEMx 模块，通过 Gatan-K3 相机在 128 × 128 扫描网格上采集叠层成像数据集，束流为 ~7 pA，步长为 0.04 nm，采集时间为 49 s（驻留时间为 3 ms/像素）。在过聚焦条件 df = 10 nm 下，估算中心束重叠为 ~91.7%。衍射图样由 256 × 256 像素阵列探测器记录。我们使用带有多层前向模型[42]的 PtyRAD 算法重构数据集。总计将样品切分为 27 层，每层厚度为 1.5 nm。能量色散为每通道 0.18 eV 时，电子能量损失谱信号的收集时间设为每像素 0.3 ms，并将扫描周期总数设为 30，以提高信噪比。

飞行时间二次离子质谱

TOF-SIMS 数据由 IONTOF M6 仪器获取，其质量分辨率为 ~ 200原子质量单位。采用 Cs-ion sputtering beam（1 keV）制备尺寸约为 500 μm × 500 μm 的溅射坑，并从中心分析区域（100 μm × 100 μm）采集负二次离子，以尽量减少溅射坑边缘带来的干扰。以 AlO 物种为参照，评估原始 $LaAlO_3$晶体与 H-$LaAlO_3$ 晶体之间氢浓度的变化。

极化估算

H-$LaAlO_3$ 中的自发极化使用公式计算：$P_s = \frac{1}{V}\sum_i \delta_i Z_i$，其中 V、δ_i 和Z_i 分别为晶胞体积、第i个原子的位移以及第i个原子的玻恩有效电荷。计算中使用的有效电荷为 Z_{La} = 4.45、Z_{Al}= 2.91、Z_{Oa} = Z_{Oe}= -2.44 [43]，其中 Oa 和 Oe 分别表示顶端氧位点和赤道氧位点。偏心位移 δ_i 是相对于 A 位原子而言的，极化估算中未考虑氢的贡献。

第一性原理计算

晶体 str　　通过密度泛函理论（DFT calculations）计算优化结构，所用方法为

VASP 代码 [44, 45]采用投影缀加波（PAW）方法[46, 47]。交换-相关能采用 r^{2}SCAN meta-广义梯度近似（meta-GGA）泛函[48]处理。La、铝、氧和氢采用 PAW-PBE 势。采用动能截断为 520 eV 的平面波基组，并将总能量收敛判据设为 10^{-6} eV。采用 Monkhorst-Pack 采样进行布里渊区积分[49], , 结构弛豫的 k 点间距为 $2\pi \times 0.033$ Å^{-1} ，后续自洽计算的 k 点间距为 $2\pi \times 0.025$ Å^{-1} 。结构弛豫过程中，在固定晶胞形状约束下优化所有原子坐标和晶胞体积，力收敛判据为 0.01 eV Å^{-1}。在含有八个 $LaAlO_3$ 化学式单元的超胞中，我们发现，当氢含量达到每个晶胞 2H 时，H-$LaAlO_3$ 的实验极性结构可以得到良好再现，此时 H-H 键长为 ~ 0.75 Å。在此基础上，计算得到的能带结构显示，带隙从 $LaAlO_3$, 中的 4.4 eV（低于实验值 ~5.6 eV）[50], 减小至 H-$LaAlO_3$中的 3.06 eV。

数据可用性

评估本文结论所需的所有实验和模拟数据均已包含在本文或补充信息中。

参考文献

39. Gao, L., Wang, H., Meng, F., Peng, H., Lyu, X., Zhu, M., et al. 揭示氢化钙钛矿镍酸盐中的强离子-电子-晶格耦合与电子反掺杂。《*Advanced Materials*》 **35**, 2300617 (2023年)。40. Bakurov, I., Buzzelli, M., Schettini, R., Castelli, M., Vanneschi, L. 重新审视结构相似性指数（SSIM）：一种数据驱动方法。《*Expert Systems with Applications*》 **189**, 116087 (2022年)。41. Li, H. B., Lou, F., Wang, Y., Zhang, Y., Zhang, Q., Wu, D.*, et al.* 电场调控的多步质子演化及 $H_xSrCoO_{2.5}$ 中 H-H 二聚体的形成。《*Advanced Science*》 **6**, 1901432 (2019)。42. Lee, C.-H., Zeltmann, S. E., Yoon, D., Ma, D., Muller, D. A. PtyRAD：一个具备自动微分功能的高性能、灵活的叠层成像重建框架。《*Microscopy and Microanalysis*》 **31**, ozaf070 (2025年)。43. Kresse, G., Furthmüller, J. 使用平面波基组进行第一性原理总能量计算的高效迭代方案。《*Physical Review B*》 **54**, 11169 (1996)。44. Kresse, G., Furthmüller, J. 使用平面波基组对金属和半导体进行第一性原理总能量计算的效率。《*Computational Materials Science*》 **6**, 15-50 (1996)。45. Blöchl, P. E. 投影缀加波方法。《*Physical Review B*》 **50**, 17953-17979 (1994)。46. Kresse, G., Joubert, D. 从超软赝势到投影缀加波方法。《*Physical Review B*》 **59**, 1758 (1999)。47. Furness, J. W., Kaplan, A. D., Ning, J., Perdew, J. P., Sun, J. 精确且数值高效的 r^{2}SCAN 元广义梯度近似。《*The Journal of Physical Chemistry Letters*》 **11**, 8208-8215 (2020年)。

48. Monkhorst, H. J., Pack, J. D. 布里渊区积分的特殊点。《*Physical Review B*》 **13**, 5188- 5192 (1976)。49. El-Mellouhi, F., Brothers, E. N., Lucero, M. J., Bulik, I. W., Scuseria, G. E. 使用屏蔽杂化泛函研究金属氧化物钙钛矿 $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, 和 $LaTiO_3$ 的结构相变。《*Physical Review B*》 **87**, 035107 (2013)。50. Vali, R. $LaAlO_3$的声子与热容。《*Computational Materials Science*》 **44**, 779-782 (2008年)。

致谢

本研究得到国家高层次青年人才计划（资助编号：0040/X2450224、0040/K2923004）、厦

作者贡献

X.-K.W.提出研究构想并统筹本研究。Z.Liang、F.L.和L.C.开展了透射电子显微镜实验、定量

利益冲突

作者声明不存在任何利益冲突。

补充信息

补充信息。

补充材料

弹道传播介导的超分辨轻元素成像：原位追踪动态氢迁移

Zhiyao Liang,[1,7] Feng Liu,[1,7] Linyuan Chen,[1,7] Zhiwei Lv,[1] Shiya Chen,[2] Xinyu Liao,[1] Yuzhou He,[3] Yi Wang,[1] Pengpeng Liu,[1] Hua Bing Tao,[1] Nianpeng Lu,[3] Changlin Zheng,[4] Yang Sun,[2] Qinghua Zhang,[3]Rafal E. Dunin-Borkowski,[5] Xian-Kui Wei[1,5,6]*

[1]厦门大学化学与化工学院，中国厦门361005[2]厦门大学物理系，中国厦门361005[3]中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室，中国北京100190[4]复旦大学表面物理国家重点实验室和物理系，中国上海200433[5]恩斯特·鲁斯卡电子显微镜与光谱中心，于利希研究中心，德国于利希52428[6]福建省能源材料科学与技术创新实验室（IKKEM），中国厦门361005[7]这些作者贡献相同：Zhiyao Liang、Feng Liu、Linyuan Chen

通讯作者电子邮箱：xkwei@xmu.edu.cn

补充信息

此 PDF 文件包括：

补充文本1 补充图1-15 补充
参考文献1-12

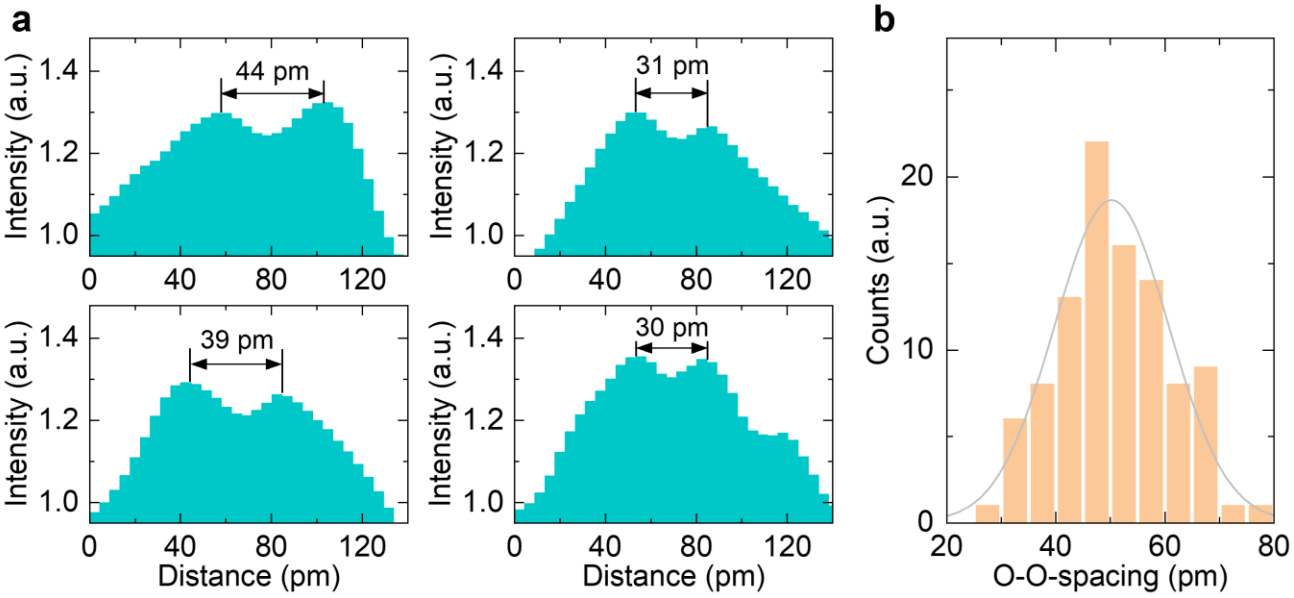
补充文本

1. STEM 与 TEM 成像机制比较

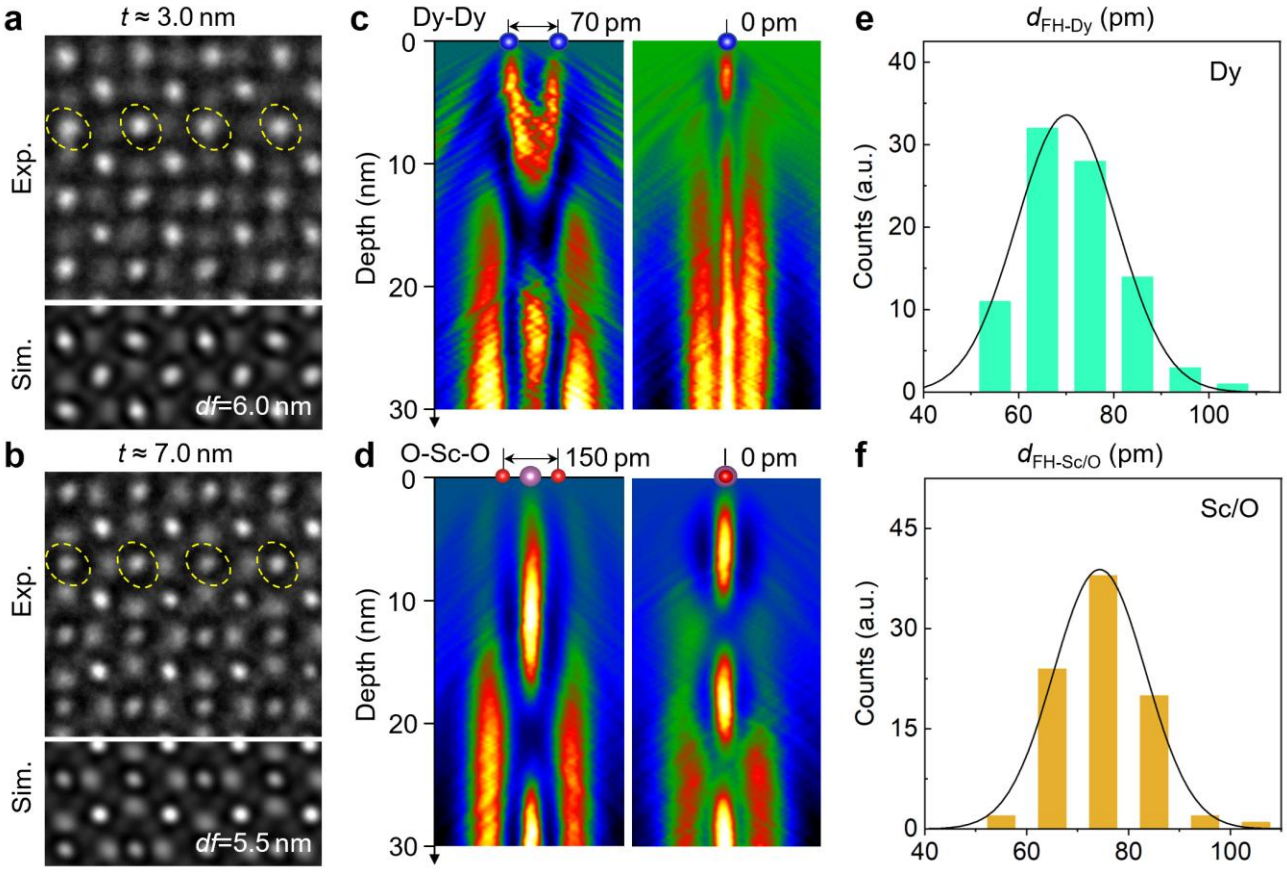
对于相位衬度扫描透射电子显微成像技术而言，信号收集方式的差异导致原子衬度对 Z 和样品厚度的依赖性不同。就金属氢化物而言，据报道，ABF-STEM 中的重原子和轻原子衬度分别源于非相干热漫散射和电子沟道效应[1]。在原子衬度依赖于 $Z^{1/3}$ 的情况下，氢原子成像厚度极限为 ~ 10 nm[2, 3]。对于 DPC-STEM，其直接成像原子柱的投影电场，该电场依赖于 Z^{1}，可解析样品厚度为 ≤ 5nm[4]。由于消除了动力学散射效应，叠层成像中可解析的氢原子衬度最高可达 ~ 20 nm，其中原子衬度同样遵循 Z^{1} 关系[5, 6]。

在负球差成像模式下，Cs-TEM 能够提供特别高且稳定的图像衬度[7]。这是通过将相位衬度与振幅衬度叠加实现的，而振幅衬度源于电子的衍射沟道效应[8, 9]。在本研究中，我们揭示了轻原子与电子之间微弱的库仑吸引能够促进类粒子电子的弹道传播。该效应与重原子和电子之间的强库仑相互作用共存，后者可通过基于波的成像过程进行良好描述。因此，增强的振幅衬度产生了超窄的d_{FH} 值以及轻原子的超分辨率成像。具体而言，一方面，重原子可能在有效探测厚度内（最高达 ~15 nm）湮灭，即原子衬度大致遵循 Z^{-1} 关系，从而相应地凸显轻原子衬度。另一方面，负球差成像模式不受表面非晶层[7]产生的噪声信号以及相对较低电子剂量率[10]的影响。因此，Cs-TEM 在开展氢动态研究方面提供了无与伦比且全方位的技术优势。

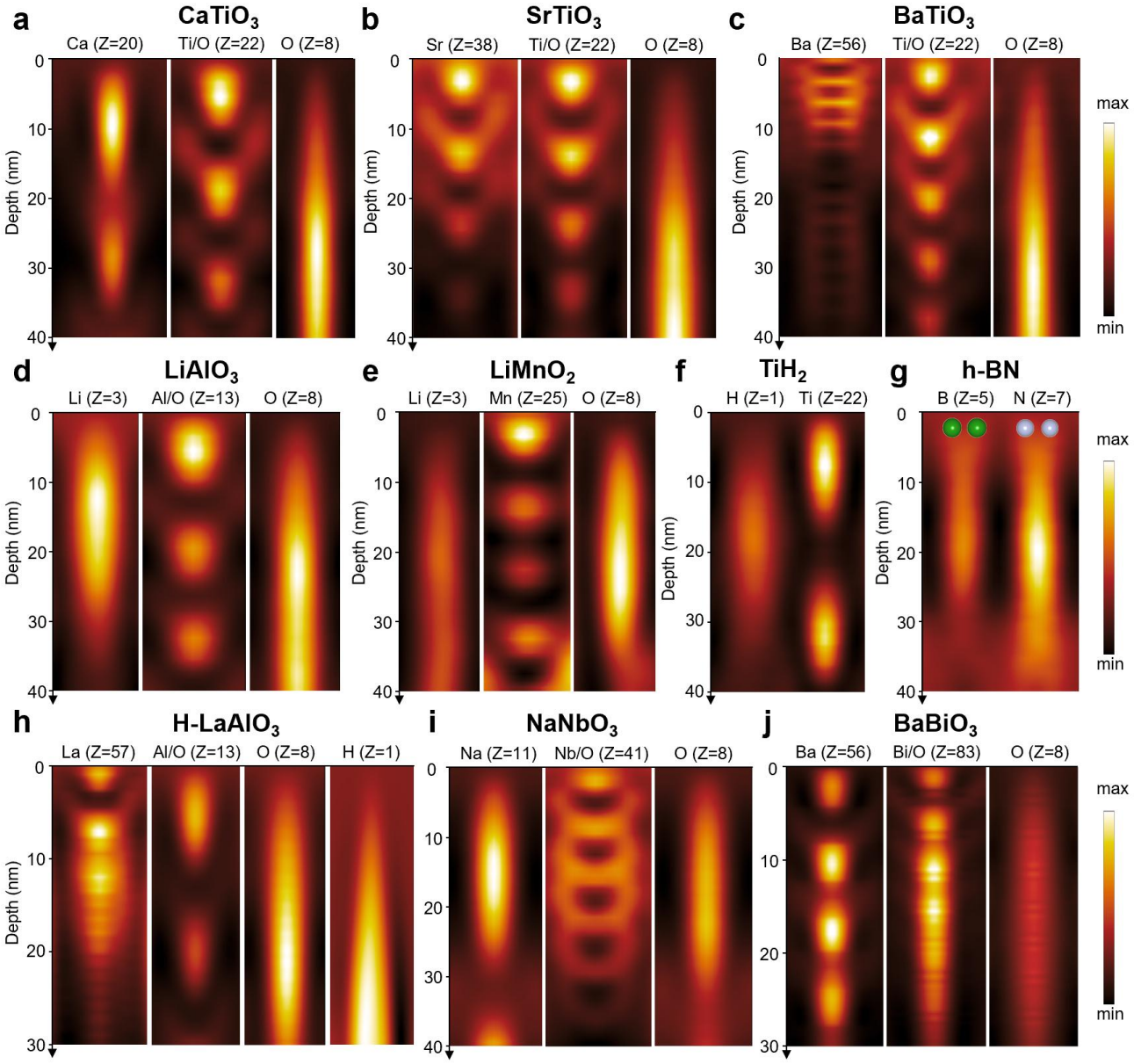
补充图



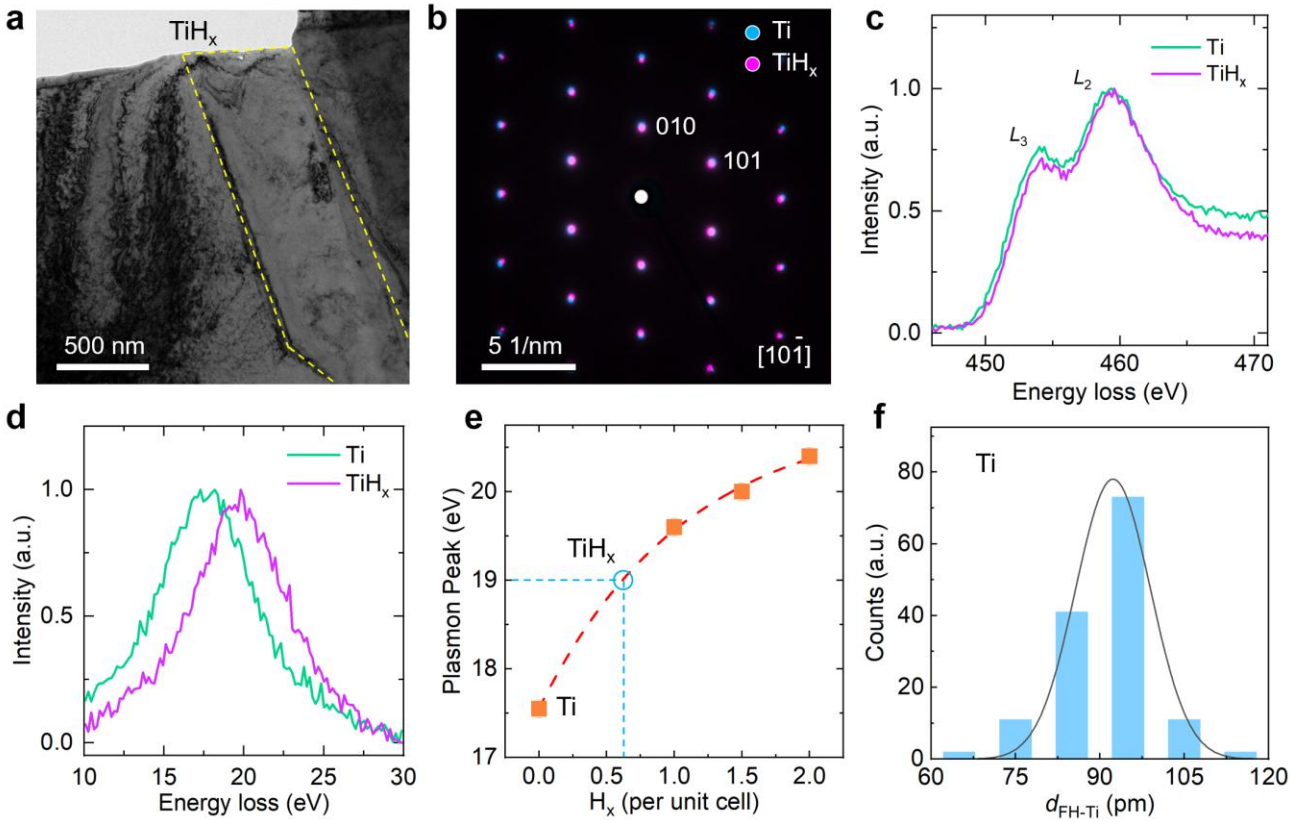
补充图1。DyScO 铁电相中氧-氧分裂的实验测量[3]。a，从图1b的实验图像中测得的分裂氧-氧柱的代表性强度剖面。**b**，氧-氧间距的统计直方图及高斯拟合。当$d_{\mathrm{FH\text{-}O}}$ = 42.6 ± 12为3 pm时，MP 值出现在$d_{\mathrm{O\text{-}O\text{-}MP}}$ = 50.2 pm处。



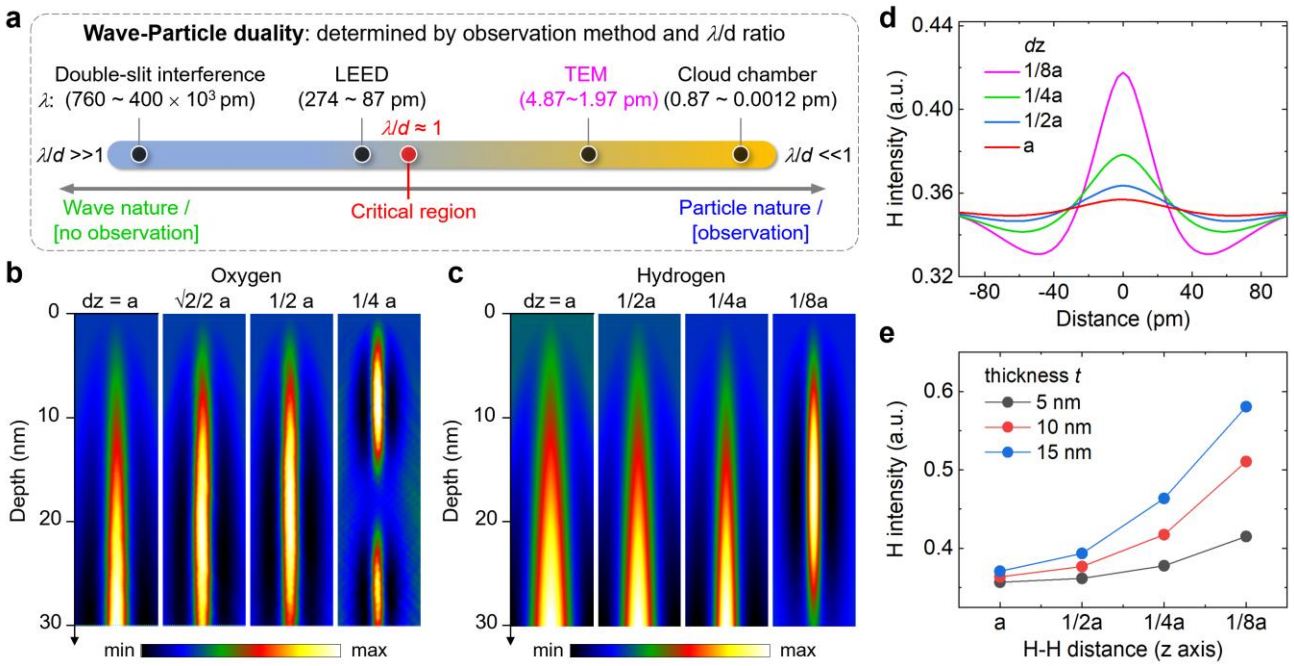
补充图2. DyScO 的深度依赖结构基元3. a、b，分别为取自图1b（上排）的薄区和厚区 $DyScO_3$ 原子分辨 Cs-透射电子显微镜图像及其最佳拟合模拟图像（下排）。**c、d**，分别为 Dy-Dy 和 Sc/O 原子柱的深度依赖电子传播路径图（$dz = 2\Delta dz = 2a$、$a = 0.4$ nm）。Dy 和 Sc/O 原子柱的投影距离分别为 70、0 pm 和 150、0 pm。 **e、f**，分别为从图1b中提取的 Dy 和 Sc/O原子柱半峰全宽值（d_{FH}）直方图。其最大概率值分别为$d_{FH\text{-}Dy\text{-}MP} = 70.2$ pm 和 $d_{FH\text{-}Sc/O\text{-}MP} = 74.3$ pm。



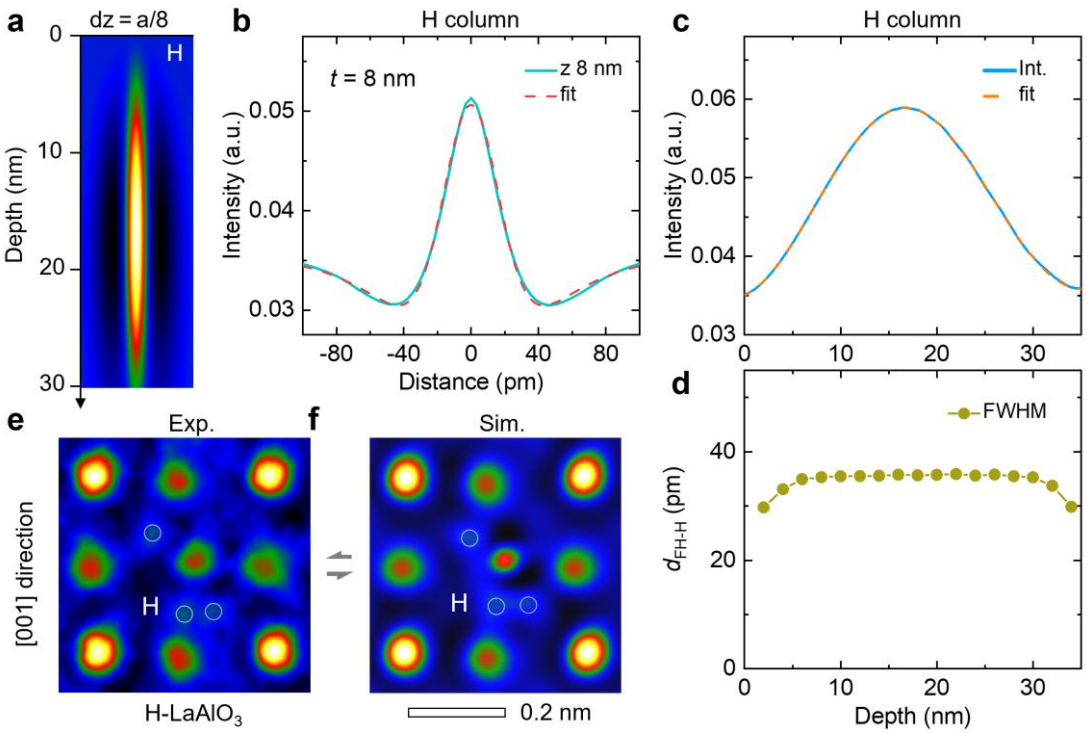
补充图3。不同化合物中各元素的沟道电子干涉图样。多层切片图像模拟 在 Cs = df = 0 nm 条件下进行。 **a-c,** $ATiO_3$, 其中A =为钙、锶和钡。**d**、**e**、$LiAlO_3$ 和 $LiMnO_2$。**f**、**g**、TiH_2 和六方氮化硼。**h-j**、H-$LaAlO_3$, $NaNbO_3$ 和$BaBiO_3$。每种元素附近均标注了原子序数 Z。



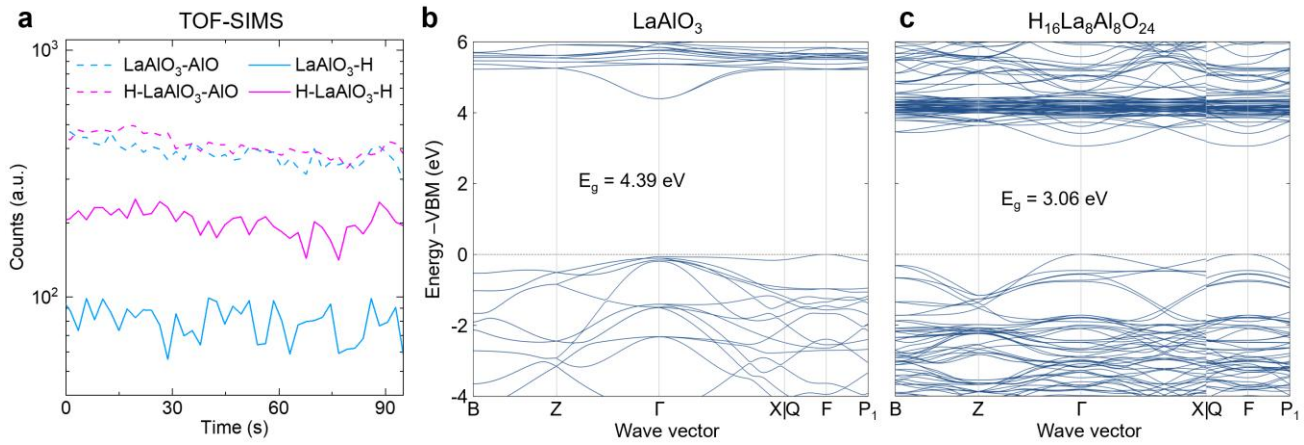
补充图4. Ti 和 TiH 的晶体与电子结构$_x$. a，显示 TiH_x 样品形貌的明场透射电子显微镜图像；原子分辨率图像取自针状区域边缘（以黄色虚线标记）。**b**，沿 [10-1] 方向拍摄的 Ti 和 TiH_x 选区电子衍射图样。**c**，金属 Ti 与 TiH_x的 Ti-$L_{2,3}$ 边对比。**d**，Ti 和 TiH_x 体等离激元峰对比，峰值分别位于 17.6 eV 和 19.0 eV。与 Ti 相比，在近边缘区域采集的 TiH_x 峰蓝移了 1.4 eV。**e**，根据先前研究，比较 α-Ti、TiH_x、γ-TiH、δ-$TiH_{1.5}$ 和 ε-TiH_2 中等离激元峰位置与氢浓度的相关性[11, 12]。TiH_x 中的氢含量确定为 $x \approx 0.6$。**f**，从图 2e 提取的 Ti 原子柱的 d_{FH} 直方图，MP 值为 $d_{FH\text{-}Ti\text{-}MP} = 93.3$ pm。Ti 金属中的 $d_{FH\text{-}Ti}$ 分布（图 2d）与 TiH_x中的分布非常相似。



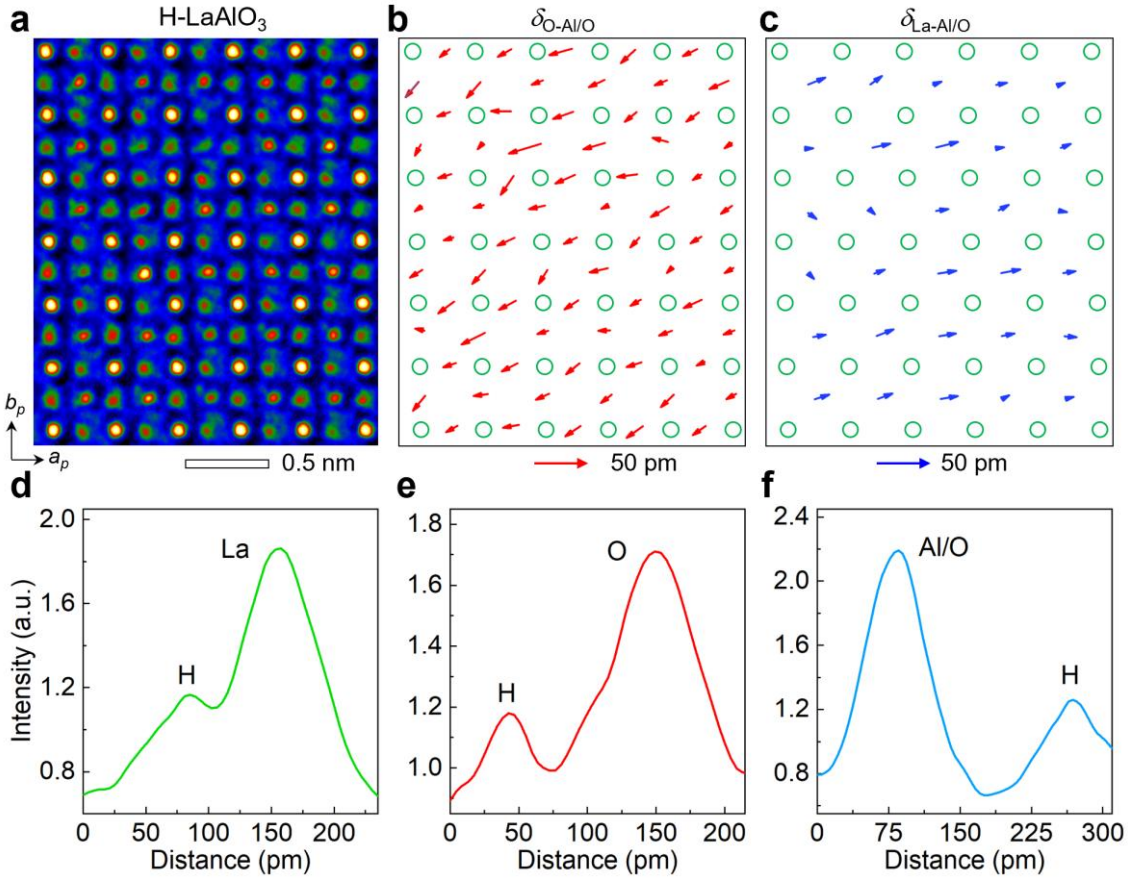
补充图 5. 由弹道电子传播驱动的轻元素超分辨率成像。a，λ/d 比值与德布罗意波-物质假说中的波动性和粒子性的关系。对于 λ/*d* << 1 的透射电子显微镜成像，不能忽略电子的粒子性。**b**、**c**，电子分别沿着 z 方向间距为*a*、*a*/4 和*a*/8 的氧原子柱和氢原子柱进行弹道传播。**d**，在*t* = 5 nm 时，z 轴上具有不同氢-氢间距的 H 柱的强度剖面。**e**，不同样品厚度下，H柱峰值强度随 z 轴上氢-氢间距的变化。氧原子柱中也观察到类似的强度变化。



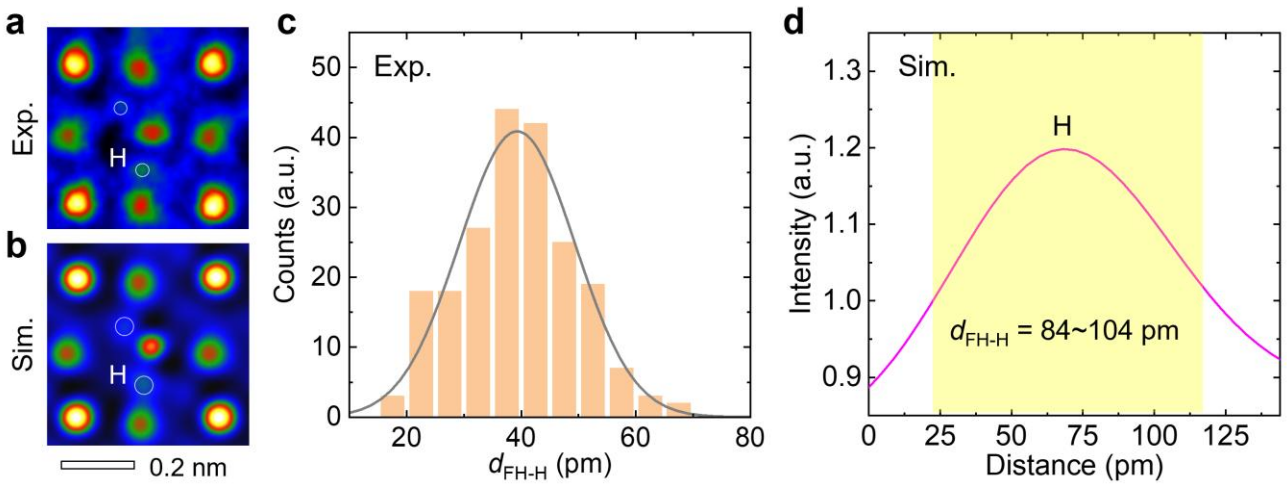
补充图6. 沿 H 柱弹道电子传播的定量描述。a，dz = a/8 时 H 的传播路径图（a = 0.4 nm）。b，(a) 在 t = 8 nm 处的代表性横截面强度剖面及其拟合，拟合公式为 $I(z) = a_1 \cdot \exp[-(z-z_0)^2/(2\sigma_1^2)] - a_2 \cdot \exp[-(z-z_0)^2/(2\sigma_2^2)] + c$。根据 $d_{FH} = 2\sqrt{(2\ln 2)}\sigma$ 关系，与 σ_1 和 σ_2 相关的内、外半峰全宽值分别为 $d_{FH-H} = 38.2$ pm 和 106.9 pm。c、d，分别为 (a) 的峰值强度 $I_{peak}(z)$ 及其通过方程（2）拟合的结果，以及 $d_{FH-H}(z_i)$ 随 z 方向深度的变化曲线。O 柱的情况非常相似。当 dz = a/4 时，拟合结果为 $B/A \approx 0.033$、$d_{FH-O} \approx 34$ pm 和 $\xi \approx 18$ nm。e、f，分别为实验和模拟得到的 H-$LaAlO_3$ 晶胞（t= 4.5 nm）结构图像。后者由波（ABO_3）和粒子（H）图像模拟结合获得。



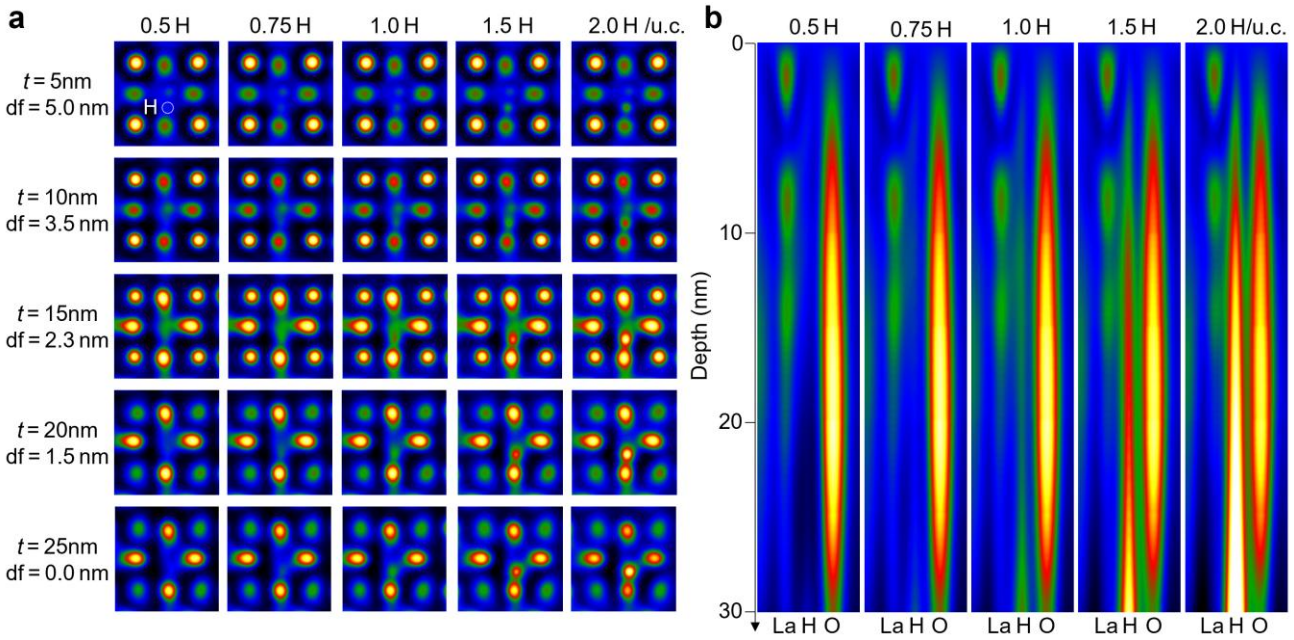
补充图 7. 氢分布和氢诱导的能带结构变化。a，以 AlO 含量为参照，通过飞行时间二次离子质谱比较 $LaAlO_3$ 和 H-$LaAlO_3$ 晶体中的氢含量。**b**，**c**，分别为第一性原理 计算得到的 $LaAlO_3$ 和 $H_{16}La_8Al_8O_{24}$, 能带结构。由于氢注入，H-$LaAlO_3$的带隙值降低了 ~1.33 eV。



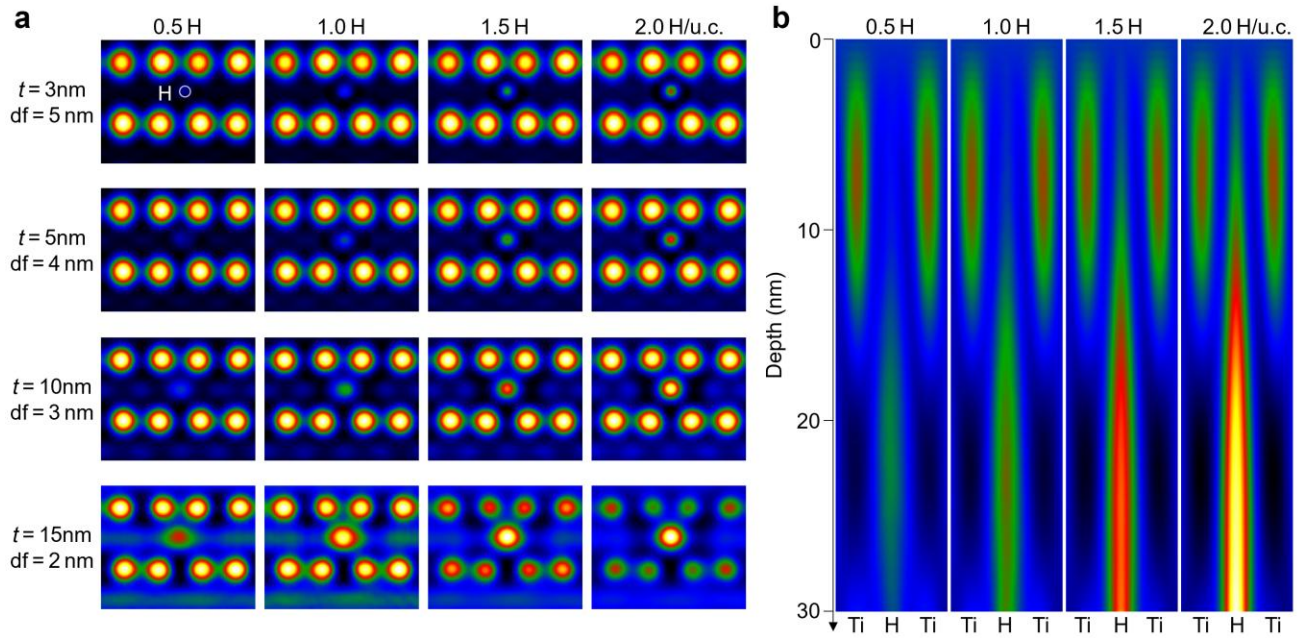
补充图8。H-LaAlO中的极性原子位移和氢对比度3。a，在$t_0 = 0$ s时采集的原子分辨率Cs-TEM 图像。**b**、**c**，分别显示氧原子柱和镧原子柱相对于相邻 Al/O原子柱的相对位移图。**d-f**，代表性的镧-H、氧-H和 Al/O-H 强度剖面，显示氢具有稳健且较高的有效对比度，$R_{H/La} \approx 19.3\%$、$R_{H/O} \approx 25.3\%$和$R_{H/AlO} \approx 21.7\%$。



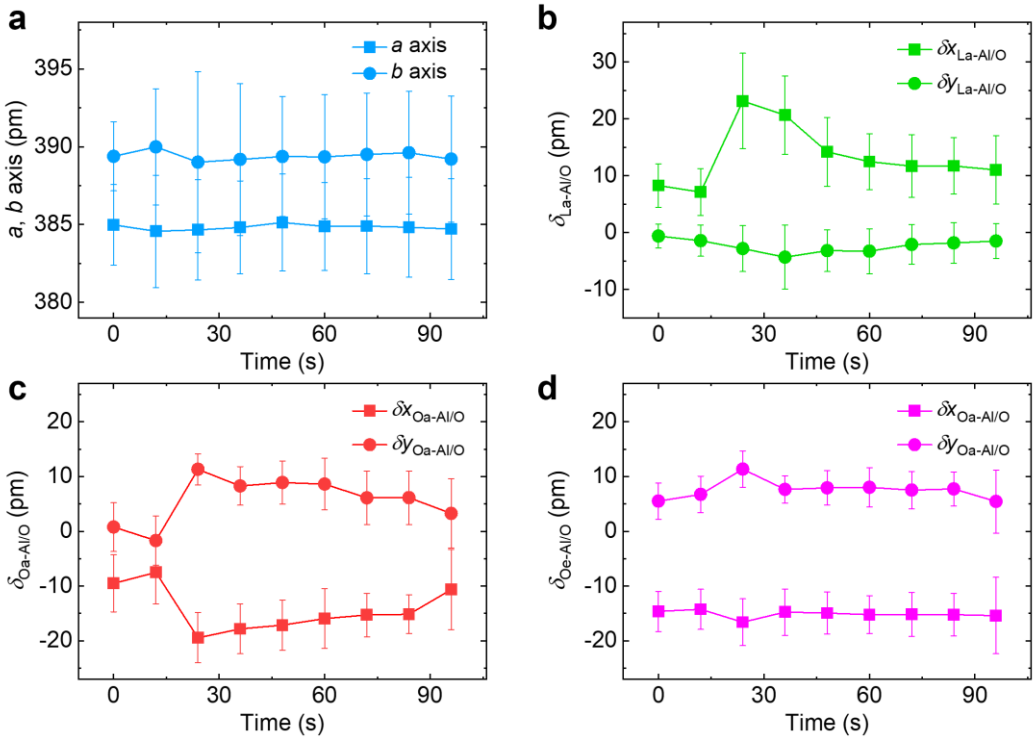
补充图 9. H-LaAlO$_3$ 及其d_{FH-H}的实验图像与模拟图像对比。a,b，分别为 H-LaAlO$_3$ 的实验图像及最佳拟合模拟图像，并标注了间隙 H 位置（实心圆）。**c**，从实验图像中测得的 H（d_{FH-H}）半高全宽值的统计直方图。高斯峰拟合结果表明，MP 值位于$d_{FH-H-MP}$ =39.3 pm。**d**，（**b**）中 H 柱的强度剖面，显示模拟图像中较大的d_{FH-H} 值。



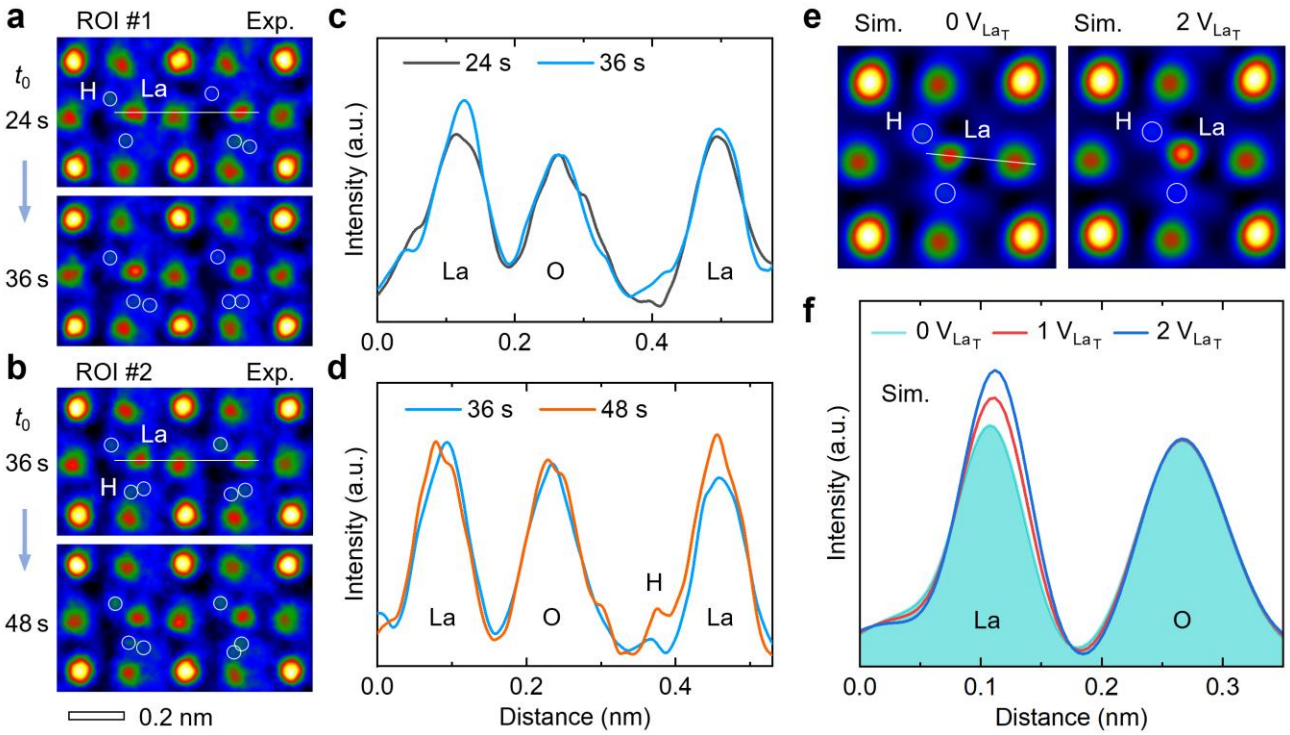
补充图 10。厚度依赖的 H 对比度演变，H-$LaAlO_3$。，结合 $LaAlO_3$ 晶格（*Cs* = -5.5 μm）的基于波的多切片模拟与不同厚度*t*和离焦*df*值下基于粒子的 H 柱，对以 La 为中心的 H_x-$LaAlO_3$ 晶胞进行模拟成像（x = 0.5、0.75、1.0、1.5 和 2.0 个 H/晶胞）。**b**，不同 x 值下深度依赖的 La-H-O 柱强度图，信号取自*df* = 3.5 nm 时模拟的图像。结构图像的厚度上限似乎超过 ~ 25 nm。



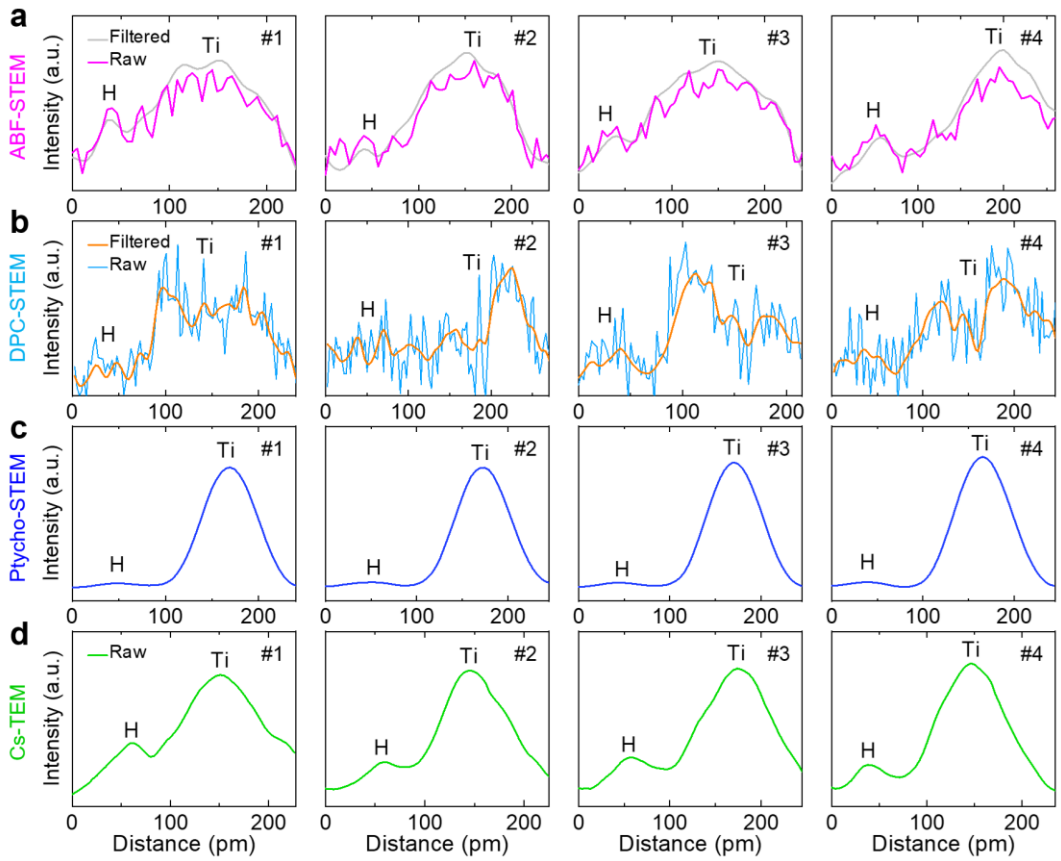
补充图 11。TiH 中厚度依赖的 H 对比度演变$_x$。**a**，通过结合Ti晶格的基于波的多切片模拟（*Cs* = -10 μm）和不同厚度*t*及离焦*df*值下基于粒子的 H 柱，得到TiH_x（x = 0.5、1.0、1.5和2.0个H/晶胞）的模拟图像。**b**，不同x值下深度依赖的Ti-H柱强度图，信号提取自*df*为= 5 nm时模拟的图像。结构图像的厚度上限为~ 15 nm。



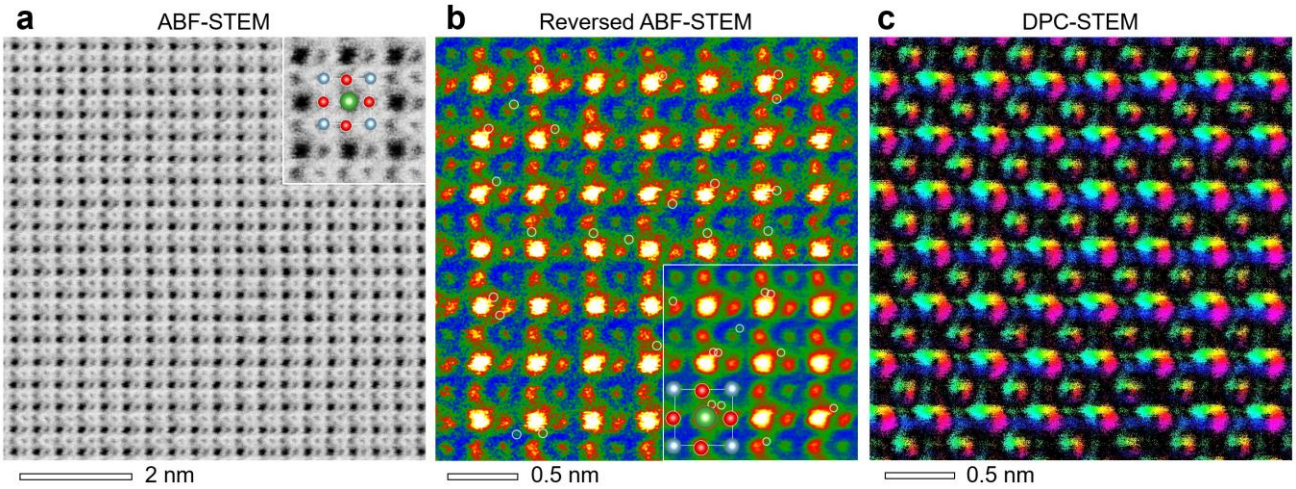
补充图 S12. 氢中晶格参数的时间分辨率及原子位移[3]. a，平均晶格参数变化。**b**、**c**，集体氢隧穿分别驱动t_0 = 24 s 附近 La 原子和 Oa 原子的突变。**d**，Oe 原子随时间变化的位移。



补充图 S13。氢诱导的镧原子剥离：H-$LaAlO_3$。a、b，两个感兴趣区域（ROI）的时间序列球差校正透射电子显微镜图像。白色圆圈标出了氢原子。**c、d**，分别从（**a**）和（**b**）中白线标记的 La-O-La 原子柱提取的强度剖面。 **e**，样品表面无镧原子空位和含有两个镧原子空位（V_{La}）结构的模拟球差校正透射电子显微镜图像。白色圆圈标记的每个 H 位点在每个晶胞中含有 0.5 个氢原子。**f**，从结构顶表面（T）移除一个和两个 La 原子前后 La-O 原子柱的强度剖面。提取强度剖面的位置由（**e**）中的白线标出。



补充图14。TiH中Ti-H柱强度剖面的比较$_{x}$**。 a-d**，分别为从**表1**所示的环形明场、差分相位衬度、叠层成像扫描透射电子显微镜图像和Cs-TEM图像中提取的原始及非线性滤波后的代表性强度剖面。



补充图15. H-LaAlO的环形明场和DPC-STEM结果[3]。 **a**，沿[001] 方向采集的原始及对比度反转的原子分辨率STEM-ABF图像（镧为绿色，铝/氧为蓝色，氧为红色）。**b**，伪彩色处理后的环形明场图像放大图，插图为经ABS（平均背景扣除）滤波的图像。**c**，对应的原子分辨率DPC-STEM图像，其中氢原子衬度几乎不可见。

补充参考文献

1. Findlay, S. D., Shibata, N., Sawada, H., Okunishi, E., Kondo, Y., Yamamoto, T.，等。利用扫描透射电子显微镜对轻元素进行稳健的原子分辨率成像。*Appl. Phys.Lett.* **95,** 191913（2009）。2. Graaf, S., Momand, P., Mitterbauer, C., Lazar, S., Kooi, B. J. 分辨金属-金属氢化物界面处的氢原子。*Sci. Adv.* **6**，eaay4312（2020）。3. Ishikawa, R., Okunishi, E., Sawada, H., Kondo, Y., Hosokawa, F., Abe, E. 通过环形明场电子显微镜直接成像晶体中的氢原子柱。*Nat. Mater.* **10**，278-281（2011）。4. Muller-Caspary, K., Krause, F. F., Grieb, T., Loffler, S., Schowalter, M., Beche, A.，等。利用扫描透射电子显微镜从平均动量传递测量原子电场和电荷密度。*Ultramicroscopy* **178**，62-80（2017）。5. Li, P., Pua, C., Dong, Z., Su, Z., Liu, T., Cai, C., Shen, H., Gu, L., Chen, Z. 通过电子叠层成像对金属氢化物中的氢进行原子尺度定量。*Sci. Adv.* **12**，aed5872（2026）。6. Chen, Z., Jiang, Y., Shao, Y.-T., Holtz, M. E., Odstrčil, M., Guizar-Sicairos, M.，等。电子叠层成像达到由晶格振动决定的原子分辨率极限。*Science* **372**，826-831（2021）。7. Jia, C.-L., Houben, L., Thust, A., Barthel, J. 负球差成像技术在定量高分辨率透射电子显微镜中的优势。*Ultramicroscopy* **110**，500-505（2010）。8. Urban, K. W., Barthel, J., Houben, L., Jia, C.-L., Jin, L., Lentzen, M.，等。原子分辨率像差校正常规透射电子显微镜（CTEM）的进展。*Prog. Mater.Sci.* **133**，101037（2023）。9. Wei, X.-K., Jia, C.-L., Sluka, T., Wang, B.-X., Ye, Z.-G., Setter, N. 铁电 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 单晶中的类 Néel 畴壁。*Nat. Commun.* **7**，12385（2016）。10. Barthel, J., Thust, A., Lentzen M. 电子剂量率对高分辨率透射电子显微镜图像衬度的影响。*Ultramicroscopy* **176**，37-45（2017）。11. Li, J., Li, X., Sui, M. 工业纯钛中氢化物析出的形成机制。*J. Mater. Sci. Technol.* **81**，108-116（2021）。12. Zhou, X.-Y., Lu, W., Peng, X., Zhuang, X., Wang, M., Yang, X.-S.，等。在原子尺度剖析氢化钛的相变机制。*Acta Mater.* **288**，120856（2025）。