

特邀综述

基元构筑的功能材料皮米尺度结构*

肖东东¹⁾³⁾ 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)

(2023年1月10日收到; 2023年3月7日收到修改稿)

功能材料的结构设计 with 性能调控是材料科学与凝聚态物理领域的前沿热点问题, 功能基元的人工序构成为近年来提升材料功能特性、探索新奇物理现象的新范式. 准确理解功能基元构筑的新材料宏观物性的起源要求精确地表征功能基元的结构、形态和分布, 明晰功能基元之间耦合效应. 具有皮米测量精度的像差校正透射电子显微镜是解析低对称性材料和复杂化学体系材料原子结构、化学组成和电子组态的重要工具, 为实现高精度、多维度表征功能基元及其空间的构筑方式、建立构-效关系提供了新途径. 本文通过选取不同尺度下的代表性功能基元, 论述了皮米尺度下功能基元的本征特性与空间排布, 及其与宏观物性之间的关联, 突出了像差校正透射电子显微学的突破和发展, 为理解基元构筑的功能材料功能性起源提供了坚实的基础.

关键词: 功能材料, 功能基元, 像差校正透射电子显微镜, 皮米尺度**PACS:** 68.37.Lp, 68.47.Gh, 77.55.fp, 61.46.-w**DOI:** 10.7498/aps.72.20230045

1 引言

具有力、热、光、电、磁等特性的功能材料已广泛用于通信、信息、医疗、能源和交通等多个领域, 在人们的日常生活中扮演着不可或缺的角色. 同时, 科学技术的快速发展和人类社会的进步对功能材料也提出了更高的要求, 推动着其不断向高性能化、精细化和多功能化方向发展. 传统意义上, 功能材料的性能调控主要依赖于对结构与功能性之间内在联系的理解, 以及在此基础上通过改变化学组成、晶体结构和合成工艺来实现最终目的. 但是这样的研究思路难以实现高性能功能材料高效、精准的制备, 同时也制约着新物性和新物理效应的探索. 近年来, 人们发现自然界的生物材料和一些人造功能材料通常展现出基本结构单元所不具备的新功能和现象. 例如, 由碳酸钙 (约占总质量的

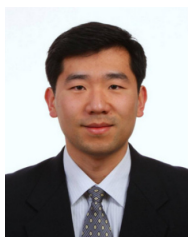
95%) 和有机生物聚合物组成的贝壳珍珠母可以同时达到高强度和高韧性^[1]; 亚波长结构单元 (即超原子) 构筑的超材料可以调控电磁波, 展现出负折射和反常多普勒效应等现象^[2]. 这些独特的功能特性和现象为功能材料设计提供了重要启示, 即通过基本功能单元 (功能基元) (functional unit), 而不是局限于原子或分子, 在空间的特定排列优化材料性能和发现具有特定功能属性的新材料^[3]. 基于这一理念, 中国科研人员通过向传统的非线性光学晶体结构中引入合适的阴离子功能基元 (如 B_3O_6 , BO_3 , In/SiP_4 , $GeSe_4$), 并利用特定功能基元之间的协同作用, 合成了一系列新型光学材料, 推动了非线性光学晶体理论的发展^[4-6]. 在压电材料领域, 人们以不同晶体结构的铁电极化畴为功能基元, 通过有效地调控铁电畴的大小和空间分布, 降低铁电极化翻转势垒, 实现了优异的压电性能^[7-9]. 针对永磁材料饱和磁化强度-矫顽力内在的倒置关系,

* 北京市自然科学基金 (批准号: Z190010) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: l.gu@iphy.ac.cn



肖东东, 中国科学院物理研究所副研究员. 2015 年于中国科学院物理研究所获凝聚态物理专业博士学位. 2016—2019 年期间先后在美国西北太平洋国家实验室、纽约州立大学宾汉姆顿分校从事博士后研究, 2019 年 2 月加入中国科学院物理研究所先进材料与结构分析实验室. 主要研究方向是利用先进透射电子显微学方法研究锂/钠离子电池正极材料原子结构、电荷密度及动力学演化. 至今在 *Nature Communications*, *Journal of American Chemical Society*, *Advanced Materials* 等学术期刊发表论文 80 余篇.



谷林, 清华大学教授, 国家杰出青年科学基金获得者. 2002 年清华大学本科毕业, 2005 年在美国亚利桑那州立大学获博士学位. 2006—2010 年期间先后在德国马普金属所和日本东北大学从事博士后研究工作. 2010 年 11 月至 2022 年 2 月在中国科学院物理研究所先进材料与结构分析实验室任研究员, 2022 年 2 月加入清华大学材料学院. 长期从事电子显微方法与功能材料功能性起源研究, 在功能材料原子结构、电子结构与物性的关联研究方面取得了系列成果, 发表论文 900 余篇, 他引 71000 余次, H 因子 > 140. 获得国际电子显微学联合会青年科学家奖 (2006); 国际锂电池会议青年科学家奖 (2012); 中国科学院“卢嘉锡”青年人才奖 (2013); 中国科学院杰出科技成就奖 (主要完成人) (2013); 中国晶体学会青年科技奖 (2018); 第十六届中国青年科技奖特别奖 (2020); 入选科睿唯安材料科学领域 (2018—2022) 和化学领域 (2019—2022) 全球高被引科学家.

中国学者利用硬磁 (如 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) 与软磁 (如 $\alpha\text{-Fe}$) 功能基元构筑的核-壳和梯度有序结构, 实现了高矫顽力和高剩磁的有效结合, 为发展高性能永磁材料提供了新的设计理念^[10–12]. 在电池材料领域, 选择和控制过渡金属层超结构单元的类型和排列可以有效地调控电化学氧化还原过程, 提高正极材料电化学性能^[13,14]. 此外, 得益于原子级的可控薄膜生长技术的进步, 不同钙钛矿结构金属氧化物被广泛作为功能基元, 研究人员通过精确构筑人工氧化物超点阵, 发现了许多全新的功能性和物理现象, 如室温磁电多铁材料^[15]、界面超导^[16]和极化拓扑畴^[17]. 尤其值得一提的是, 近几年人们以石墨烯和过渡金属硫化物等二维材料为基本单元, 成功构筑了转角莫尔超晶格, 惊奇地发现该体系表现出超导、铁电和铁磁等一系列凝聚态物理现象, 引起了物理学界的普遍关注, 为研究强关联物理、探索和调控新颖电子关联效应提供了一个崭新的

平台^[18–20]. 据此, 可以清晰地看到, 功能基元是对材料功能起决定性作用的微观结构单元, 其可以是独立的原子和多面体, 也可以是各类畴, 甚至是晶相; 其化学组成、尺度、构型以及空间分布呈现出明显的复杂性和多样性. 因此, 基于功能基元高效构筑新材料要求人们更加准确地理解功能材料的化学组成、微观结构以及电子结构, 揭示决定材料功能性的关键结构单元及其本征特性. 在明确功能基元的研究基础之上, 通过功能基元在空间的合理排列、堆垛设计来制备新型功能材料. 如何做到有的放矢, 精准构筑高性能材料取决于能否准确地理解功能基元构筑方式与宏观性能之间的内在联系和普适性规律.

物质结构是影响性能的决定性因素, 全面和系统地表征功能基元构筑材料的内部结构是建立构-效关系的必经之路. 由于功能材料的功能性通常源于皮米尺度上的结构扭曲, 高空间分辨率下精确测量功能基元的构型、空间排列和结构畸变等对于获取功能基元序构材料精细结构、阐明微观结构与物性之间的关联至关重要^[21,22]. 皮米尺度下精细结构的表征离不开先进的显微学方法. 透射电子显微镜自其诞生之日起, 就以其高空间分辨的独特优势受到世界各国研究人员的广泛关注, 经过近一个世纪的发展, 已成为物质科学领域强有力的表征手段之一^[23]. 特别是物镜像差的成功矫正, 不仅将物质分辨水平提升到亚埃层次, 同时也催生了新的成像方法, 并显著提升了物质分析精度与灵敏度^[24], 如对轻元素敏感的环形明场成像 (annular bright-field)^[25]、积分差分相位成像方法 (integrated differential phase contrast)^[26]、(亚) 皮米精度原子位移测量^[27]、单原子灵敏度的成分和价态分析^[28,29]. 表 1 系统总结了各类皮米尺度结构表征技术, 其中 σ 为测量精度. 由表 1 可见, 像差校正透射电子显微学成像技术的突破为精确分析功能基元的类型、尺寸和形态等基本特性及其空间分布与宏观功能性之间的关系奠定了坚实基础. 为此, 本文着眼于功能基元构筑的氧化物功能材料的微观结构, 从透射电子显微学的角度重点介绍不同尺度的、具有代表性的功能基元 (包括氧多面体、铁电畴和晶相) 在皮米尺度上的本征特性与空间排列, 诠释功能基元构筑的材料宏观性能的结构起源, 以期为准确和高效地进行功能材料的空间结构设计和可控制备提供科学指导.

表 1 皮米尺度像差校正透射电子显微学成像技术比较

Table 1. Comparison of aberration-corrected transmission electron microscopy imaging techniques at the picoscale.

成像技术	空间分辨率/pm	测量精度/pm	样品厚度/nm	所需条件	特点
出射波重构	80 ^[30]	$3 < \sigma < 10$ ^[31]	<10	重构软件	同时获取振幅和相位信息
负球差成像	57 ^[32]	$\sigma < 1$ ^[33]	<5	负球差系数	对轻元素敏感
高角环形暗场成像	40.5 ^[34]	$\sigma < 1$ ^[27]	<50	环形探测器	对重元素敏感
环形明场成像	44.4 ^[35]	$1.5 < \sigma < 3.8$ ^[36]	<50	环形探测器	对轻元素敏感
积分差分相位衬度成像	63 ^[37]	$0.97 < \sigma < 2.3$ ^[33]	<50	四象限探测器	对轻元素敏感、低剂量
电子叠层衍射成像	23 ^[38]	$\sigma < 1$ ^[38, 39]	<50	高速探测器、特定算法	深亚埃分辨、低剂量

2 氧多面体功能基元

晶体材料的结构从基础层面来说可以由组成原子的局域配置来描述, 包括键长、键角以及原子构成的多面体之间的连接和取向, 其中多面体的成键相互作用与电子结构基本上决定了晶体材料本征的物理化学性质, 因此被认为是晶体材料基本的功能单元^[40–42]. 本节以钙钛矿结构的过渡金属氧化物为典型代表, 讨论如何通过控制氧多面体功能基元的空间排列构筑新型功能材料体系.

钙钛矿结构氧化物具有简单的晶体结构和丰富的物性, 如庞磁电阻^[43]、超导电性^[44]、多铁性^[45]和拓扑绝缘体等^[46], 是探索功能基元序构与物性关系的有效体系. 其化学式一般为 ABO_3 , 其中 A 位通常为 3 价离子 (稀土离子) 或 2 价离子 (碱土离子), B 位主要为 3d, 4d 或 5d 过渡金属元素. B 位离子与周围最近邻的 6 个 O 形成氧八面体, 相邻的 BO_6 氧八面体共顶点连接构成结构框架, A 位离子填充在这些氧八面体的空隙中. BO_6 八面体的大小、形状和连接方式可以改变过渡金属 d 轨道与 O-2p 之间的重叠和能带宽度, 从而影响电、磁和热等性能^[40,47,48]. 近年来随着样品制备技术的发展和皮米尺度表征手段的进步, BO_6 八面体功能基元空间排列成为调控钙钛矿型氧化物体系功能性和探索新物理现象的重要途径. Liao 等^[49]通过单胞水平上的氧骨架设计和界面氧八面体耦合来控制 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 薄膜中 MnO_6 八面体功能基元的旋转模式, 并借助原子分辨环形明场成像技术精确测定样品中氧原子与过渡金属占位, 结果表明各向异性的 $NdGaO_3$ (110) 基底可以诱导 MnO_6 八面体由体相中反相位 (out-of-phase) 到界面附近的同相位旋转方式 (in-phase) 转变 (图 1(a)), 而在 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3/SrTiO_3$ 界面处 MnO_6 仍保

持与体相一致的旋转方式 (图 1(b)), 其中图像衬度经过反转处理, 亮点代表原子占位, uc 表示单胞 (unit cell). $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3/NdGaO_3$ 界面处 MnO_6 八面体独特的连接方式导致了磁易轴的重新排列和巨大的输运各向异性, 实现了对 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 薄膜磁性和电输运性质的取向控制. 同样的方法也被应用于钙钛矿结构的 $SmNiO_3$ 薄膜, 成功地将 $SmNiO_3$ 金属-绝缘体转变温度降低到室温, 并在 300 K 温度附近获得了最大的光致电阻变化^[50]. 尽管如此, 利用界面耦合效应控制功能氧化物薄膜中的氧八面体功能基元的连接模式仅局限于界面附近几个单胞厚度, 容易导致厚度依赖性的电子结构或磁结构变化. 为此, Lin 等^[51]利用铜氧化物 $SrCuO_2$ 薄层将 $SrRuO_3$ 薄膜夹在中间形成三明治结构, 通过改变 $SrCuO_2$ 层的厚度控制 $SrRuO_3$ 中 RuO_6 八面体倾转, 实现对磁、电输运特性的调节. 在此基础上, Li 等^[52]将这一策略应用于 $SrCuO_2/LaCoO_3/SrCuO_2$ 体系, 通过精确控制 $LaCoO_3$ 中 CoO_6 八面体几何构型, 在单胞厚度的 $LaCoO_3$ 薄膜中实现了强磁性和高居里温度.

氧八面体功能基元之间的相对排列不仅能用以调控物性, 同时也被用于发现新的物理现象. 例如, Kim 等^[53]利用 $LaAlO_3$ (111) 基底的几何约束, 在平衡相为非极性的 $NdNiO_3$ 薄膜中成功地实现了具有极性的 NiO_6 八面体倾转模式, 制备出了室温下可稳定存在的极性金属, 即极化晶体结构与金属性共存, 进一步证实了 Anderson 和 Blount^[54]半个多世纪之前的理论预言, 同时也为研究多种功能性共存的新型功能材料提供了一条全新的途径. 相比之下, Meng 等^[55]通过构建 $BaTiO_3/SrRuO_3/BaTiO_3$ 三明治结构完全抑制 $SrRuO_3$ 体相中存在的 RuO_6 八面体倾转, 同时利用 $BaTiO_3$ 诱导极化位移, 使得 $SrRuO_3$ 薄膜呈现出独特的磁性极化金属相. 而 Roh 等^[56]利用应变工程调控金属铁磁体

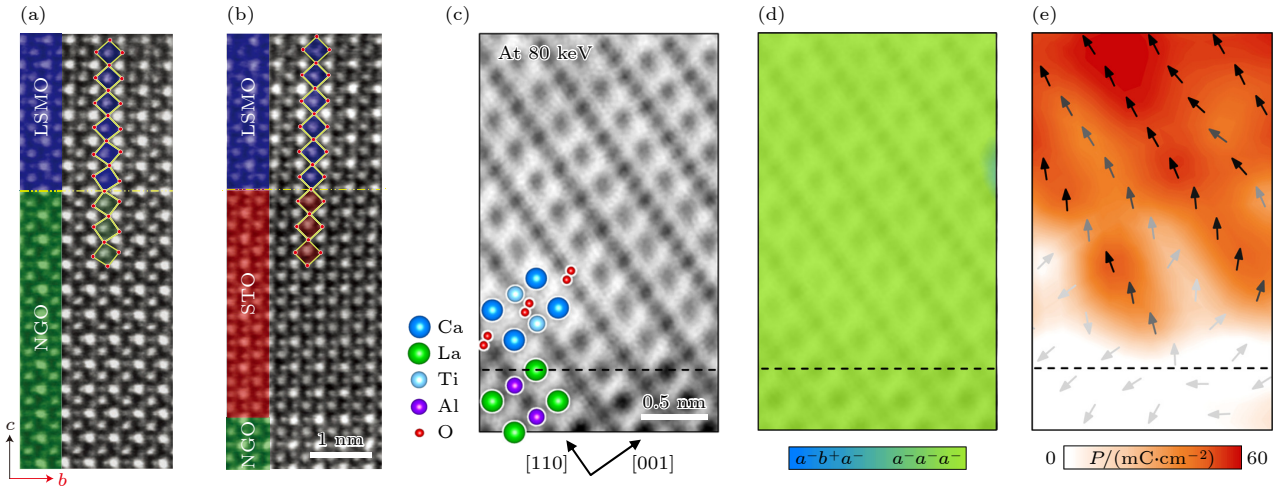


图 1 氧八面体功能基元旋转与原子尺度成像^[49,57] (a), (b) 分别为 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{NdGaO}_3$ 和 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ (9 uc)/ NdGaO_3 界面的原子分辨环形明场像^[49]; (c) CaTiO_3 (111) 薄膜沿 $[\bar{1}10]$ 带轴的环形明场像; (d) 利用深度神经网络分析图 (c) 所得到的 CaTiO_3 薄膜中氧八面体旋转模式分布图; (e) CaTiO_3 薄膜中每个单胞的极化矢量分布^[57]

Fig. 1. Oxygen octahedral rotation and atomic resolution imaging^[49,57]: (a), (b) Atomic resolution annular bright-field scanning transmission electron microscopy (ABF-STEM) images of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{NdGaO}_3$ and $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ (9 uc)/ NdGaO_3 heterostructures, respectively^[49]; (c) atomic resolution ABF-STEM image of CaTiO_3 (111) films along the $[\bar{1}10]$ zone axis; (d) oxygen octahedral rotation map obtained by deep neural network analysis of the sample regions in (c); (e) polarization vectors for each unit cell of CaTiO_3 films^[57].

SrRuO_3 中 RuO_6 氧八面体旋转模式, 在 SrTiO_3 基底上外延生长的 SrRuO_3 薄膜中实现了极化铁磁金属相, 并指出非对称 RuO_6 八面体的空间排列是极化畸变的起源. 基于同样的功能基元序构思, Kim 等^[57] 在 CaTiO_3 (111)/ LaAlO_3 外延薄膜中获得了一种亚稳的 TiO_6 八面体倾转模式, 原子分辨成像和深度神经网络分析证实 CaTiO_3 薄膜中氧八面体旋转由平衡相中的 $a^-b^+a^-$ 模式转变成 $a^-a^-a^-$ 模式 (图 1(c),(d)), 图中虚线表示基底与薄膜之间的界面, $a^-b^+a^-$ 和 $a^-a^-a^-$ 为 Glazer 符号^[58]. 精确的原子位移分析发现 $a^-a^-a^-$ 氧八面体旋转方式与 CaTiO_3 (111) 薄膜铁电极化共存 (图 1(e)), 且与理论计算和二次谐波测量的结果一致, 表明 CaTiO_3 薄膜具有平衡状态下并不存在的室温铁电性, 与 Benedek 等^[59] 提出的极性八面体旋转诱导铁电性相呼应, 进一步证明了通过人工调控氧八面体功能基元的空间排列可以实现新的功能性. 除了氧八面体功能基元之外, Zhang 等^[60] 利用原位真空退火压应力作用下的 LaCoO_3 薄膜, 诱导氧离子脱出并形成交叉排列的氧空位有序, 合成了由 CoO_5 四棱锥和 CoO_6 八面体结构单元构成的 $\text{LaCoO}_{2.5}$ 薄膜, CoO_5 四棱锥产生巨大的面内晶格膨胀削弱了晶体场的劈裂, 导致了 Co^{2+} 产生高自旋态的有序排列, 实现了居里温度约为 284 K 的

近室温绝缘铁磁特性. 该研究结果表明, 通过不同功能基元的协同作用可以有效地构筑新颖晶体构型和发现新物性. 与此相呼应, Li 等^[61] 利用电化学质子化和随后热处理脱氢合成了完全由 CoO_4 四面体共点构成的 SrCoO_2 , 独特的多面体功能基元空间排列为探索新的物理现象和功能性提供了新的材料系.

3 纳米铁电畴功能基元

晶体结构与对称性是理解晶体物性以及晶体与外场相互作用的基础, 外场作用下的晶体对称性变化可以诱导出全新的物理性质, 源自于中心反演对称破缺的铁电性便是其中典型代表^[62]. 铁电材料是指在一定温度范围内具有自发极化, 且极化矢量能被外加电场翻转的材料, 自 1920 年被发现以来, 历经百年, 已成为关键的电子信息功能材料, 被广泛用于致动器、换能器和陶瓷电容器等基础电子元器件^[63-65]. 如何进一步优化铁电性能, 满足新一代高性能电子元器件的需求推动着研究人员不断理解和丰富铁电物理内涵, 探寻新的铁电材料优化范式.

众所周知, 铁电材料自发极化的出现往往伴随着铁电畴的形成, 在同一铁电畴内, 所有电偶极矩

的排列方向是一致的. 铁电畴的出现是为了释放点阵结构对称性变化所导致的内应力, 以及避免产生巨大的退极化电场. 铁电极化矢量的翻转通过铁电畴的可逆形核与生长来实现, 表现出特征的滞后行为. 铁电畴的结构、形态、空间分布及动力学则与铁电材料的一些基本特征: 电滞回线、自发极化和矫顽场等密切相关, 因而对铁电材料的力、热、光和电等性能有着非常显著的影响^[66–68]. 因此, 铁电畴被认为是决定铁电材料性能的关键功能单元, 通过调控或设计铁电畴组态 (domain configurations) 是优化铁电性和构筑新铁电体的重要途径. 早在 1999 年, Wada 等^[69] 通过沿着单晶铁电氧化物 BaTiO_3 不同的晶体学取向施加电场, 电场极化调控的铁电畴组态有效地提高了单晶的压电性能, 并且在随后的研究中发现压电性能随着铁电畴的尺寸减小而增加, 引起了人们对于压电性能尺寸效应的关注^[70,71]. 鉴于铁电畴大小和空间分布对宏观性能的显著影响, 近年来研究人员利用铁电畴工程 (domain engineering) 的设计理念, 构筑了不同体系的高性能铁电材料. Pan 等^[72] 通过引入适量的 SrTiO_3 将 BiFeO_3 中微米尺度的铁电畴转变成高动态的极化纳米区域, 导致宏观上强铁电体向弛豫铁电体转变, 基于铁电畴构筑形成的弛豫铁电体同时具有高电容能量存储密度、高效率以及优秀的循环和热稳定性, 为通过纳米尺度畴空间排列的方法设计高性能铁电材料提供了新思路. 在此基础上, Pan 等^[9] 以相场模拟作为指导, 进一步合成了 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 固溶体薄膜, 在立方结构的基体中实现了菱方晶系和正方晶系纳米畴共存, 打破了原有的长程有序结构, 如图 2(a) 所示. 独特的多形态纳米畴设计有利于降低极化翻转势垒, 使得该介电薄膜在保持较高极化的同时获得了最小的磁滞回线, 表现出高能量密度 (112 J/cm^3) 和高能量转化效率 (约 80%). 相同的微结构设计方法被应用于 Sm 掺杂的 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 薄膜, 通过将纳米畴尺寸降低至几个单胞大小, 形成极化团簇, 所获得的超顺电态弛豫铁电体几乎消除了极化翻转滞后, 同时保持了相对较高的铁电极化, 进一步提升了能量存储密度和效率^[73].

鉴于在非极化基体中构筑的纳米尺度畴结构能够有效地提高铁电材料性能, Tao 等^[7] 沿着这一思路更进一步, 在极化的铌酸钾钠 (K, Na) NbO_3 (KNN) 基无铅压电陶瓷中引入不同晶体结构的铁

电畴, 使得整个材料由纳米尺度极化区域组成, 形成了类似于冰沙状的极化态 (slush polar state), 如图 2(b) 所示, 图中 O, R 和 T 分别代表正交晶系、菱方晶系和四方晶系. 多相铁电纳米畴的空间序构显著降低了极化能量势垒与极化各向异性, 使得 (K, Na) NbO_3 基陶瓷的压电系数 d_{33} 高达 $(650 \pm 20) \text{ pC/N}$, 超越了商业化的 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 陶瓷. 同样地, Zhao 等^[74] 采用类似的研究思路在 BaTiO_3 基陶瓷中引入 3 种不同的铁电相 (O, R, T 相), 合成多相铁电畴共存结构, 获得了超高的压电系数 ($d_{33} = (700 \pm 30) \text{ pC/N}$). 除了提高压电性能之外, 近日 Qiu 等^[75] 利用交流电场精确调控菱方结构的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 晶体的铁电畴的类型和分布, 消除了对光有散射作用的 71° 铁电畴壁, 从而获得了兼具高压电系数 ($> 2100 \text{ pC/N}$)、高电光系数 (220 pm/V) 的铁电晶体, 性能超越了目前常见的透明铁电材料 LiNbO_3 , 诠释了铁电畴工程在构筑高性能铁电材料方面的重要作用. 不过, 从上面论述中不难发现, 目前利用铁电畴功能基元空间分布设计高性能材料主要集中于已知的铁电畴类型, 而且畴之间的排列基本上是相对无序. 近年来, 随着人工制备氧化物超晶格技术的成熟, 通过空间限域或外延应力等方式控制静电能、弹性应变能和梯度能之间的相互作用, 研究人员在氧化物超晶格中实现了铁电畴的周期性排列以及发现了一些新型的极化拓扑畴^[76]. 例如, Tang 等^[77] 在 GdScO_3 基底上成功地生长了 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 铁电多层薄膜, 发现应力调控下 PbTiO_3 层中形成了通量全闭合畴结构 (图 2(c)), 并且观察到了顺时针和逆时针闭合畴结构交替排列构成的周期性阵列. 该项工作不仅实现了 Naumov 等^[78] 理论预言, 同时也激发了人们探索新型铁电极化拓扑结构和新物理现象的热情. 此后不久, Yadav 等^[79] 在生长于 DyScO_3 基底上的 $\text{SrTiO}_3/\text{PbTiO}_3$ 超晶格中获得了铁电极化涡旋态 (即涡旋畴), 同时纳米尺度的涡旋与反涡旋结构呈现长程有序排列, 如图 2(d) 所示. 随后, 作者结合原子分辨成像和四维扫描透射电子显微技术 (4D-STEM) 精确测量极化位移和局部电场, 发现 $\text{SrTiO}_3/\text{PbTiO}_3$ 超晶格中极化涡旋可以在铁电材料中诱导稳定的负电容态, 不仅加深了人们对于拓扑极化结构本征物理特性的理解, 而且丰富了铁电材料的物理内涵^[80]. 新极化拓扑态和有趣新物理现象进一步推动了该研究领域的快速发展, 此后一系列新的拓扑结构被发现, 如

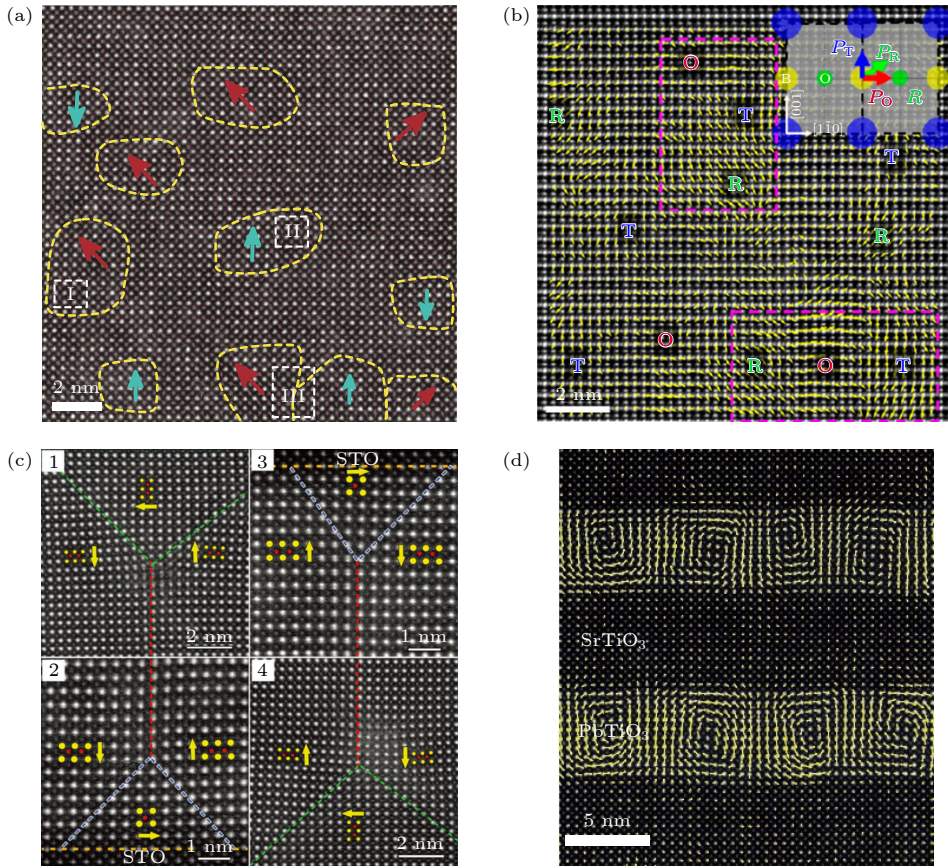


图 2 不同铁电极化畴组态的原子结构^[7,9,77,79] (a) BiFeO₃-BaTiO₃-SrTiO₃ 薄膜 [010] 带轴的原子分辨高角环形暗场像, 黄色虚线勾画了纳米尺度铁电畴, 区域 I、II、III 分别为菱方相、四方相和两相界面^[9]; (b) (K, Na)NbO₃ (KNN) 沿 [110] 方向衬度反转的环形明场像, O、R、T 分别代表正交晶系、菱方晶系和四方晶系, 虚线区域标示了从 R 相到 O 相再到 T 相的极化旋转^[7]; (c) PbTiO₃/SrTiO₃ 铁电多层薄膜中通量全闭合畴原子结构, 绿色和蓝色虚线表示 90° 畴壁, 红色虚线表示 180° 畴壁^[77]; (d) PbTiO₃/SrTiO₃ 超晶格中中程有序排列的涡旋畴^[79]. 图中所有箭头表示极化位移矢量

Fig. 2. Atomic structure of different domain configurations^[7,9,77,79]: (a) Atomic resolution high angle annular dark field (HAADF)-STEM image of BiFeO₃-BaTiO₃-SrTiO₃ film along the [010] direction, wherein the yellow dashed lines delineate the nanodomains, Region I, II, III are rhombohedral, tetragonal domain and interface between them, respectively^[9]; (b) contrast-reversed ABF-STEM image of (K, Na)NbO₃ (KNN) along [110] zone axis, O, R, and T indicate orthorhombic, rhombohedral and tetragonal phase, respectively. dashed lines regions highlighted by dash line show polarization rotation from R to O to T^[7]; (c) atomic structure of flux-closure domain in the PbTiO₃/SrTiO₃ superlattice, the green and blue dashed lines indicate the 90° domain walls, the red dashed lines indicate the 180° domain walls^[77]; (d) long-range ordered vortex-antivortex arrays in the PbTiO₃/SrTiO₃ superlattice^[79]. All of arrows indicate the polar displacement vector.

室温极化斯格明子^[17]和极化半子晶格^[81]. 与此同时, 极化拓扑结构在外场(如力和电)作用下动态行为的研究也方兴未艾, 为未来开发和设计基于铁电极化拓扑畴的新型存储器提供了前瞻性的科学依据^[82,83].

4 晶相功能基元

以相同或者不同点阵结构和物性的晶态材料作为基本功能单元构筑新材料, 实现功能基元间的耦合、增强效应, 优化材料性能和发现新物性是近年来广受关注的材料设计思路. 其中, 材料合成工

艺的发展与成熟进一步促进了相关研究领域的快速发展, 许多新颖的功能材料体系(如人工氧化物结构和二维材料莫尔超晶格)被发现, 并且展现出诸多不同于功能基元所具有的独特功能特性^[84,85]. 早在 2004 年, Ohtomo 和 Hwang^[86] 选取宽带隙的钙钛矿结构氧化物绝缘体 LaAlO₃ 和 SrTiO₃ 作为基本单元, 通过在原子尺度精确控制界面处两相堆叠方式, 发现 (001) 取向的 LaAlO₃/SrTiO₃ 异质界面具有高载流子迁移率, 表现出不同于体相材料的电导性. 这一研究结果迅速激发了世界范围内研究功能氧化物异质结的功能特性、原子结构和微观

物理机制的热潮, 在 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 体系中许多新的量子现象被发现, 如界面铁性和界面超导^[87], 丰富了人们对人工氧化物界面物理的认知, 同时也推动了研究人员构筑其他新型氧化物低维结构和探索新的量子态. 近日, Liu 等^[88] 在 $\text{LaAlO}_3/\text{KTaO}_3$ (111) 界面体系中报道了二维超导电性, 其超导转变温度是 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面体系的 10 倍, 达到了 2 K. 在此基础之上, Chen 等^[89] 进一步发现通过对 KTaO_3 施加门电压, $\text{LaAlO}_3/\text{KTaO}_3$ (111) 界面呈现出了从超导到绝缘体的连续转变, 观测到了可调控的量子金属态. 除了新奇的界面现象之外, 外延所施加的力学、电学边界条件也会使得复杂氧化物“释放”出新的物性. Mundy 等^[15] 利用分子束外延技术向六方结构的几何铁电体 LuFeO_3 基体中引入 FeO 单层, 构筑了 $(\text{LuFeO}_3)_m/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$ 人工超晶格, 如图 3(a) 所示. 研究表明邻近 LuFeO_3 中剧烈的原子层“褶皱”(图 3(a) 右上) 驱动原本为亚铁磁的 LuFe_2O_4 (图 3(a) 左上) 转变成铁电态, 同时降低了自旋阻挫, 使得磁性转变温度由 LuFe_2O_4 的 240 K 增加到了 $(\text{LuFeO}_3)_9/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$ 的 281 K. LuFe_2O_4 同时所具有的铁电性和亚铁磁性, 以及铁电序与亚铁磁的耦合使其能够在 200 K 下实现电场调控磁性, 获得了不同于单相 BiFeO_3 的室温磁电多铁性材料, 很好地展示了结合几何阻挫、点阵畸变和基元构筑设计功能材料的新思路. 类似地, Ye 等^[90] 以铁电氧化物 BaTiO_3 和铁磁巡游态金属氧化物 SrRuO_3 作为基本单元制备了 $(\text{SrRuO}_3)_1/(\text{BaTiO}_3)_{10}$ 超晶格(如图 3(b) 所示). BaTiO_3 固有的铁电极化诱导邻近 SrRuO_3 结构畸变, 使得人工合成的超晶格同时展现出铁电极化和金属态, 从而形成二维的铁电金属, 打破了铁电和金属性不能共存的限制^[54]. 在相同的体系中, Meng 等^[55] 通过改变 SrRuO_3 层的厚度发现 $(\text{BaTiO}_3)_9/(\text{SrRuO}_3)_3/(\text{BaTiO}_3)_{10}$ 异质结不仅形成了极化金属态, 而且表现出低温铁磁有序, 实现了极化畸变、金属态和铁磁性三者共存. 另一方面, Hadjimi-chael 等^[91] 利用 PbTiO_3 薄膜形成的多级铁电畴驱使 $\text{PbTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ 超晶格中金属性的 SrRuO_3 发生周期性晶格扭曲, 构建了金属-铁电体超晶体 (supercrystal), 提出了一种有别于利用超快可见光脉冲改变弹性和静电相互作用形成三维超晶体的新方法^[92]. 由此可见, 原子级精度的薄膜生长工艺、可调的边界条件和丰富多样的关联氧化物单元为

研究人员合成具有新颖结构和物性的功能材料提供了极大的自由度和广阔的想象空间, 同时也为未来开发新原理和新效应的物理器件提供了诸多机遇.

事实上, 功能基元构筑的理念除了在关联材料领域大放异彩之外, 在高性能储能材料设计方面也同样备受关注, 锂/钠离子电池氧化物正极材料便是其重要的应用对象, 因为正极材料很大程度上决定了电池的能量密度、功率密度和循环性能等关键应用指标. 早在 20 世纪 90 年代, Rossouw 和 Thackeray^[93] 提出了利用结构单元, 而不是元素置换来稳定锂离子电池正极材料晶体结构的设计策略, 根据这一思路, Thackeray 等^[94] 成功合成了一系列由结构相容的层状 Li_2MnO_3 和 LiTMO_2 ($\text{TM} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 结构单元组成的富锂锰基层状氧化物正极材料. Li_2MnO_3 的高理论容量可以在较宽的工作电压范围内(如 2.0—4.5 V vs. Li^+/Li) 显著提高富锰基正极材料的可逆容量 ($\geq 250 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$), 很好地弥补了传统层状氧化物正极材料 LiTMO_2 能量密度的不足. 然而, 组成元素、功能基元空间排列方式的多样性给人们理解富锂层状氧化物正极材料的内在结构和它们独特电化学性能的起源带来了挑战. 为此, Yu 等^[95] 利用像差校正透射电子显微镜深入研究了层状富锂材料的晶体结构, 在原子尺度直接观测到了 LiTMO_2 相和类 Li_2MnO_3 相交互生长(如图 3(c) 所示), 揭示了两相共存的结构特征. 近日, Yang 等^[96] 利用中子和同步辐射 X 射线对分布函数, 结合蒙特卡罗模拟和密度泛函理论计算进一步证实了富锂层状氧化物双相晶体结构的本质, 同时发现 Li_2MnO_3 是以晶畴 (crystal domain) 而不是类 Li_2MnO_3 结构的形式存在, 深化了对富锂层状材料结构的认知, 为理解构效关系奠定了重要基础. 在此基础上, Wu 等^[97] 通过调控功能基元的比例和空间分布, 优化了富锂层状氧化物正极材料的电化学性能. Zhu 等^[98] 另辟蹊径, 提出了以尖晶石锰氧化物作为功能基元稳定层状的 LiMnO_2 , 合成了两相共生的锰基氧化物正极材料, 发现材料内部的分界面可以有效地改变 Mn dz^2 轨道的排布方式, 抑制 LiMnO_2 中 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变和 Mn 的溶解, 实现了 2000 次循环后容量保持率为 90% 的优异性能, 展示了一种调控电子轨道结构、设计高稳定锰基正极材料的新途径. 针对钠离子电池正极材料研究, 2014 年 Lee 等^[99] 首次提出利用钠离子电池层状氧化物正极材料

$O3$ 相和 $P2$ 相(O 和 P 分别代表 Na^+ 八面体配位(octahedral)结构和三棱柱(prismatic)配位环境,数字表示 TMO_6 八面体过渡金属层最少重复层数)之间的协同效应来提高正极材料的容量和充放电速率,其中 $O3$ 相高的 Na^+ 含量可以增加容量,而 $P2$ 相独特的 Na^+ 传输路径可以提高 Na^+ 扩散速率.受此启发,Guo等^[100]制备了由 $P2$ 和 $O3$ 相组

成的层状复合正极材料,两相之间的协同使得正极材料获得高达 $640\text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 的能量密度,同时表现出良好的倍率和循环性能.相关的研究激发了研究人员探索功能基元构筑的钠离子电池正极材料的热情,一系列结构独特、性能优异的正极材料被成功设计、合成出来,有力地推动了层状过渡金属氧化物正极材料的发展^[101–103].

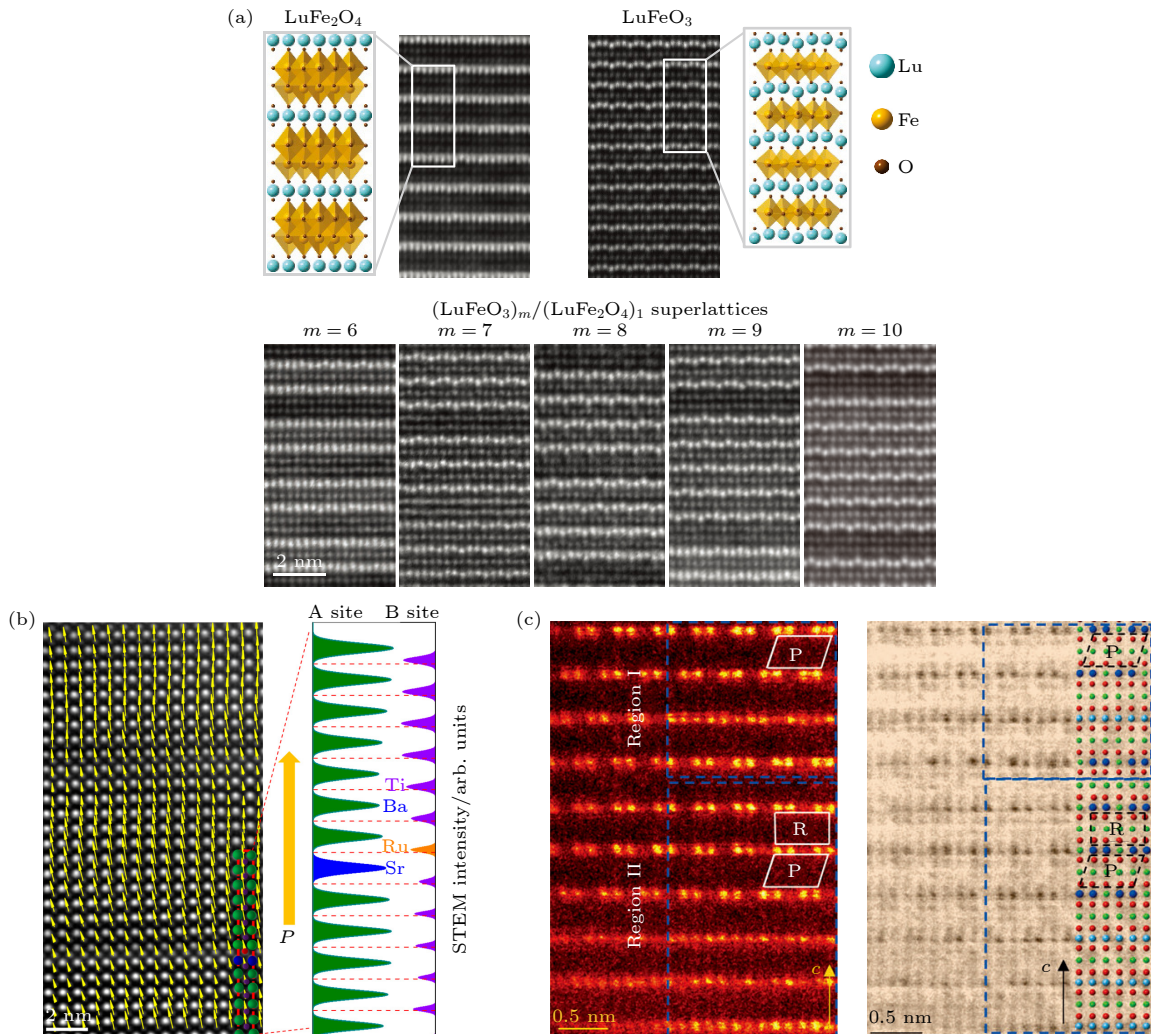


图3 典型晶相功能基元构筑的功能氧化物材料原子结构^[15, 90, 95] (a) LuFe_2O_4 (左上)和 LuFeO_3 (右上)的晶体结构、原子分辨高角环形暗场像以及由两者构筑的 $(\text{LuFeO}_3)_m/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$ ($6 \leq m \leq 10$)超晶格^[15]; (b) $(\text{SrRuO}_3)_1/(\text{BaTiO}_3)_{10}$ 超晶格原子结构以及极化矢量分布(左图),其中箭头表示钙钛矿B位原子相对于氧八面体中心的位移,右图为垂直于超晶格界面方向钙钛矿A位和B位原子的衬度曲线^[90]; (c) $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.567}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.067}\text{O}_2$ 正极材料同一区域沿 $[1\bar{1}0]_{\text{rh}}$ 带轴的高角环形暗场像(左图)和环形明场像(右图),其中P, R分别表示单斜的类 Li_2MnO_3 结构平行四边形和矩形对称性,右图中的结构模型表示交互生长的两相和异质界面的原子排列^[95]

Fig. 3. Atomic structure of functional oxide materials constructed by typical crystal phases^[15, 90, 95]: (a) Crystal structure and atomic-resolution HAADF-STEM images of LuFe_2O_4 (top left) and LuFeO_3 (top right), $(\text{LuFeO}_3)_m/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$ superlattice series for $6 \leq m \leq 10$ ^[15]; (b) superlattice atomic structure of $(\text{SrRuO}_3)_1/(\text{BaTiO}_3)_{10}$ with an overlay of the polar vectors (left), yellow arrows represent the displacement of the B-site from the mass center of oxygen octahedron in perovskite, and STEM intensity profiles of A-site and B-site atoms in perovskite across superlattice interface of $\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ (right)^[90]. (c) HAADF (left) and ABF-STEM (right) images of the intergrowth two-phase and hetero-interface in the same region along the $[1\bar{1}0]_{\text{rh}}$ zone axis, wherein P and R indicate parallelogram and rectangular symmetry of the monoclinic Li_2MnO_3 -like structure and inserted image in the right image shows the intergrowth two-phase and hetero-interface atomic arrangements^[95].

5 总结与展望

探索和合成新型功能材料以满足科技进步与社会发展日益增长的需求推动着材料设计和制备技术的不断发展,以决定材料功能特性的基本结构单元作为功能基元,通过合理的排列方式构筑高性能功能材料成为近年来备受瞩目的新的材料设计范式. 它不仅可以有效地突破传统材料设计思路中化学组成的限制,同时也为探索和发现新的功能性和物理效应提供了更大的空间. 本文选取了3类具有代表性的功能基元作为叙述对象,以透射电子显微学的视角阐述了功能基元构筑的氧化物功能材料微米尺度上的结构特征,突出了像差校正成像技术在建立结构与物性关联方面所扮演的关键角色,相关的研究结果对于指导高性能功能材料设计和优化具有重要的意义.

尽管过去在功能基元指认以及构筑方面取得了一系列成果,但是基元构筑的功能材料研究尚处于发展初期阶段,仍面临着一系列科学问题与挑战. 首先,进一步加强对功能基元的认知,拓展功能基元的种类,为发展高性能、颠覆性功能材料提供更多的渠道和更大的探索空间. 其次,以功能基元构筑新材料需要发展新技术和新方法,精准控制功能基元的空间排布,获得全新的、复杂有序或者无序结构. 同时,功能基元的多样性和空间排列的复杂性则要求进一步从多个尺度(如从原子尺度跨越到微米尺度)全面地表征空间结构,而近几年发展起来的四维扫描透射电子显微技术可实现从原子结构、电荷分布、内部势场到微区晶体取向、应变分布的测量,有望在多尺度结构信息获取方面发挥重要作用^[104]. 最后,由于功能基元构筑的高性能材料内部往往包含不止一类功能基元,揭示不同基元之间的耦合效应是理解宏观性能起源的关键,这要求除了实验上全面获取准确的结构信息之外,也需要发展跨尺度的数值模拟方法,从实验和理论两个角度认识耦合效应以及对性能的影响机制.

除此之外,目前对于功能基元构筑的高性能材料结构解析主要局限于室温平衡条件下,对于低温下(如液氮、液氦温度)一些新奇物理现象(如超导、电荷密度波等)背后精细的原子结构和电子结构缺乏系统的研究,制约着人们对低温物性起源的认知. 结合原子分辨冷冻电镜、低剂量探测和先进

的图像处理技术等透射电子显微学方法有望突破当前的技术壁垒,推动人们对功能基元序构材料低温功能特性的理解^[105,106]. 除此之外,原位原子尺度成像技术的快速发展可将功能基元序构材料原子结构的认知由静态推向远离平衡态,揭示其在使役条件下结构与功能性的演化规律. 当然,精细结构信息的获取依赖于准确、高效的透射电镜数据处理. 传统的透射电镜数据处理方法目前难以全面地发掘大容量图像和谱学数据所蕴含的丰富信息. 近年来以深度学习为代表的数据处理模式逐渐在电子显微学领域展现出巨大的应用潜力,可以实现快速、准确提取结构、化学和电子结构信息^[107,108]. 透射电镜与人工智能相结合有助于建立功能基元序构材料更加可靠、全面的构效关系,从而促进高性能材料的设计与开发.

参考文献

- [1] Ritchie R O 2011 *Nat. Mater.* **10** 817
- [2] Smith D R, Pendry J B, Wiltshire M C K 2004 *Science* **305** 788
- [3] Chen K, Li L 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901115
- [4] Wang X, Wang Y, Zhang B, Zhang F, Yang Z, Pan S 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 14119
- [5] Chen J, Chen H, Xu F, Cao L, Jiang X, Yang S, Sun Y, Zhao X, Lin C, Ye N 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 10309
- [6] Liu B, Jiang X, Li B, Zeng H, Guo G 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 4856
- [7] Tao H, Wu H, Liu Y, Zhang Y, Wu J, Li F, Lyu X, Zhao C, Xiao D, Zhu J, Pennycook S J 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 13987
- [8] Takenaka H, Grinberg I, Liu S, Rappe A M 2017 *Nature* **546** 391
- [9] Pan H, Li F, Liu Y, Zhang Q, Wang M, Lan S, Zheng Y, Ma J, Gu L, Shen Y, Yu P, Zhang S, Chen L Q, Lin Y H, Nan C W 2019 *Science* **365** 578
- [10] Li H, Li X, Guo D, Lou L, Li W, Zhang X 2016 *Nano Lett.* **16** 5631
- [11] Li X, Lou L, Li Y, Zhang G, Hua Y, Li W, Zhang H T, Yue M, Zhang X 2022 *Nano Lett.* **22** 7644
- [12] Zhang H T, Zhang X 2022 *Mater. Res. Lett.* **10** 1
- [13] Li Z, Li Y, Zhang M, Yin Z W, Yin L, Xu S, Zuo C, Qi R, Xue H, Hu J, Cao B, Chu M, Zhao W, Ren Y, Xie L, Ren G, Pan F 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2101962
- [14] Liu J, Qi R, Zuo C, Lin C, Zhao W, Yang N, Li J, Lu J, Chen X, Qiu J, Chu M, Zhang M, Dong C, Xiao Y, Chen H, Pan F 2021 *Nano Energy* **88** 106252
- [15] Mundy J A, Brooks C M, Holtz M E, Moyer J A, Das H, Rébola A F, Heron J T, Clarkson J D, Disseler S M, Liu Z, Farhan A, Held R, Hovden R, Padgett E, Mao Q, Paik H, Misra R, Kourkoutis L F, Arenholz E, Scholl A, Borchers J A, Ratcliff W D, Ramesh R, Fennie C J, Schiffer P, Muller D A, Schlom D G 2016 *Nature* **537** 523
- [16] Chen Z, Liu Z, Sun Y, Chen X, Liu Y, Zhang H, Li H, Zhang M, Hong S, Ren T, Zhang C, Tian H, Zhou Y, Sun J,

- Xie Y 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 026802
- [17] Das S, Tang Y L, Hong Z, Gonçalves M A P, McCarter M R, Klewe C, Nguyen K X, Gómez-Ortiz F, Shafer P, Arenholz E, Stoica V A, Hsu S L, Wang B, Ophus C, Liu J F, Nelson C T, Saremi S, Prasad B, Mei A B, Schlom D G, Íñiguez J, García-Fernández P, Muller D A, Chen L Q, Junquera J, Martin L W, Ramesh R 2019 *Nature* **568** 368
- [18] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [19] Wang L, Shih E-M, Ghiotto A, Xian L, Rhodes D A, Tan C, Claassen M, Kennes D M, Bai Y, Kim B, Watanabe K, Taniguchi T, Zhu X, Hone J, Rubio A, Pasupathy A N, Dean C R 2020 *Nat. Mater.* **19** 861
- [20] Balents L, Dean C R, Efetov D K, Young A F 2020 *Nat. Phys.* **16** 725
- [21] Ismail-Beigi S, Walker F J, Disa A S, Rabe K M, Ahn C H 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17060
- [22] Xiao D, Gu L 2020 *Nano Select* **1** 183
- [23] Ruska E 1987 *Rev. Mod. Phys.* **59** 627
- [24] Pennycook S J 2017 *Ultramicroscopy* **180** 22
- [25] Findlay S D, Shibata N, Sawada H, Okunishi E, Kondo Y, Ikuhara Y 2010 *Ultramicroscopy* **110** 903
- [26] Lazić I, Bosch E G T, Lazar S 2016 *Ultramicroscopy* **160** 265
- [27] Yankovich A B, Berkels B, Dahmen W, Binev P, Sanchez S I, Bradley S A, Li A, Szlufarska I, Voyles P M 2014 *Nat. Commun.* **5** 4155
- [28] Suenaga K, Sato Y, Liu Z, Kataura H, Okazaki T, Kimoto K, Sawada H, Sasaki T, Omoto K, Tomita T, Kaneyama T, Kondo Y 2009 *Nat. Chem.* **1** 415
- [29] Suenaga K, Okazaki T, Okunishi E, Matsumura S 2012 *Nature Photon.* **6** 545
- [30] Kisielowski C, Hetherington C J D, Wang Y C, Kilaas R, O'Keefe M A, Thust A 2001 *Ultramicroscopy* **89** 243
- [31] Bals S, Aert S V, Tendeloo G V, Ávila-Brandé D 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 096106
- [32] Jin L, Barthel J, Jia C L, Urban K W 2017 *Ultramicroscopy* **176** 99
- [33] Gauquelin N, van den Bos K H W, Béché A, Krause F F, Lobato I, Lazar S, Rosenauer A, Van Aert S, Verbeeck J 2017 *Ultramicroscopy* **181** 178
- [34] Morishita S, Ishikawa R, Kohno Y, Sawada H, Shibata N, Ikuhara Y 2017 *Microscopy* **67** 46
- [35] Ishikawa R, Okunishi E, Sawada H, Kondo Y, Hosokawa F, Abe E 2011 *Nat. Mater.* **10** 278
- [36] Gao P, Kumamoto A, Ishikawa R, Lugg N, Shibata N, Ikuhara Y 2018 *Ultramicroscopy* **184** 177
- [37] Yücelen E, Lazić I, Bosch E G T 2018 *Sci. Rep.* **8** 2676
- [38] Chen Z, Jiang Y, Shao Y T, Holtz M E, Odstrčil M, Guizar-Sicairos M, Hanke I, Ganschow S, Schlom D G, Muller D A 2021 *Science* **372** 826
- [39] Sha H, Cui J, Yu R 2022 *Sci. Adv.* **8** eabn2275
- [40] Rondinelli J M, May S J, Freeland J W 2012 *MRS Bulletin* **37** 261
- [41] Yan Q, Yu J, Suram S K, Zhou L, Shinde A, Newhouse P F, Chen W, Li G, Persson K A, Gregoire J M, Neaton J B 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **114** 3040
- [42] Banjade H R, Hauri S, Zhang S, Ricci F, Gong W, Hautier G, Vucetic S, Yan Q *Sci. Adv.* **7** eabf1754
- [43] Rao C N R, Cheetham A K 1996 *Science* **272** 369
- [44] Bednorz J G, Müller K A 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 585
- [45] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [46] Carter J M, Shankar V V, Zeb M A, Kee H Y 2012 *Phys. Rev. B* **85** 115105
- [47] Gao Y, Wang J, Wu L, Bao S, Shen Y, Lin Y, Nan C 2015 *Sci. China Mater.* **58** 302
- [48] Moon E J, Colby R, Wang Q, Karapetrova E, Schlepütz C M, Fitzsimmons M R, May S J 2014 *Nat. Commun.* **5** 5710
- [49] Liao Z, Huijben M, Zhong Z, Gauquelin N, Macke S, Green R J, Van Aert S, Verbeeck J, van Tendeloo G, Held K, Sawatzky G A, Koster G, Rijnders G 2016 *Nat. Mater.* **15** 425
- [50] Liao Z, Gauquelin N, Green R J, Müller-Caspary K, Lobato I, Li L, Van Aert S, Verbeeck J, Huijben M, Grisolia M N, Rouco V, El Hage R, Villegas J E, Mercy A, Bibes M, Ghosez P, Sawatzky G A, Rijnders G, Koster G 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **115** 9515
- [51] Lin S, Zhang Q, Sang X, Zhao J, Cheng S, Huon A, Jin Q, Chen S, Chen S, Cui W, Guo H, He M, Ge C, Wang C, Wang J, Fitzsimmons M R, Gu L, Zhu T, Jin K, Guo E 2021 *Nano Lett.* **21** 3146
- [52] Li S, Zhang Q, Lin S, Sang X, Need R F, Roldan M A, Cui W, Hu Z, Jin Q, Chen S, Zhao J, Wang J, Wang J, He M, Ge C, Wang C, Lu H, Wu Z, Guo H, Tong X, Zhu T, Kirby B, Gu L, Jin K, Guo E 2021 *Adv. Mater.* **33** 2001324
- [53] Kim T H, Puggioni D, Yuan Y, Xie L, Zhou H, Campbell N, Ryan P J, Choi Y, Kim J W, Patzner J R, Ryu S, Podkaminer J P, Irwin J, Ma Y, Fennie C J, Rzechowski M S, Pan X Q, Gopalan V, Rondinelli J M, Eom C B 2016 *Nature* **533** 68
- [54] Anderson P W, Blount E I 1965 *Phys. Rev. Lett.* **14** 217
- [55] Meng M, Wang Z, Fathima A, Ghosh S, Saghayezhian M, Taylor J, Jin R, Zhu Y, Pantelides S T, Zhang J, Plummer E W, Guo H 2019 *Nat. Commun.* **10** 5248
- [56] Roh C J, Jung M C, Kim J R, Go K J, Kim J, Oh H J, Jo Y R, Shin Y J, Choi J G, Kim B J, Noh D Y, Choi S Y, Noh T W, Han M J, Lee J S 2020 *Small* **16** 2003055
- [57] Kim J R, Jang J, Go K J, Park S Y, Roh C J, Bonini J, Kim J, Lee H G, Rabe K M, Lee J S, Choi S Y, Noh T W, Lee D 2020 *Nat. Commun.* **11** 4944
- [58] Glazer A M 1972 *Acta. Crystallogr. B* **28** 3384
- [59] Benedek N A, Mulder A T, Fennie C J 2012 *J. Solid State Chem.* **195** 11
- [60] Zhang Q, Gao A, Meng F, Jin Q, Lin S, Wang X, Xiao D, Wang C, Jin K, Su D, Guo E, Gu L 2021 *Nat. Commun.* **12** 1853
- [61] Li H B, Kobayashi S, Zhong C, Namba M, Cao Y, Kato D, Kotani Y, Lin Q, Wu M, Wang W H, Kobayashi M, Fujita K, Tassel C, Terashima T, Kuwabara A, Kobayashi Y, Takatsu H, Kageyama H 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 17517
- [62] Damjanovic D 1998 *Rep. Prog. Phys.* **61** 1267
- [63] Bhattacharya K, Ravichandran G 2003 *Acta Mater.* **51** 5941
- [64] Zhang S, Li F, Jiang X, Kim J, Luo J, Geng X 2015 *Prog. Mater. Sci.* **68** 1
- [65] Li F, Zhang S J, Xu Z 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217703 (in Chinese) [李飞, 张树君, 徐卓 2020 物理学报 **69** 217703]
- [66] Tagantsev A K, Cross L E, Fousek J 2010 *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films* (New York: Springer) p36
- [67] Li L, Xie L, Pan X 2019 *Rep. Prog. Phys.* **82** 126502
- [68] Lu X M, Huang F Z, Zhu J S 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127704 (in Chinese) [吕笑梅, 黄凤珍, 朱劲松 2020 物理学报 **69** 127704]
- [69] Wada S, Suzuki S, Noma T, Suzuki T, Osada M, Kakihana M, Park S E, Cross L E, Shrout T R 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5505
- [70] Wada S, Yako K, Kakemoto H, Tsurumi T, Kiguchi T 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 014109

- [71] Wada S, Tsurumi T 2004 *Brit. Ceram. Trans.* **103** 93
- [72] Pan H, Ma J, Ma J, Zhang Q, Liu X, Guan B, Gu L, Zhang X, Zhang Y J, Li L, Shen Y, Lin Y H, Nan C W 2018 *Nat. Commun.* **9** 1813
- [73] Pan H, Lan S, Xu S, Zhang Q, Yao H, Liu Y, Meng F, Guo E J, Gu L, Yi D, Renshaw Wang X, Huang H, MacManus-Driscoll Judith L, Chen L Q, Jin K J, Nan C W, Lin Y H 2021 *Science* **374** 100
- [74] Zhao C, Wu H, Li F, Cai Y, Zhang Y, Song D, Wu J, Lyu X, Yin J, Xiao D, Zhu J, Pennycook S J 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 15252
- [75] Qiu C, Wang B, Zhang N, Zhang S, Liu J, Walker D, Wang Y, Tian H, Shrouf T R, Xu Z, Chen L Q, Li F 2020 *Nature* **577** 350
- [76] Chen S, Yuan S, Hou Z, Tang Y, Zhang J, Wang T, Li K, Zhao W, Liu X, Chen L, Martin L W, Chen Z 2021 *Adv. Mater.* **33** 2000857
- [77] Tang Y L, Zhu Y L, Ma X L, Borisevich A Y, Morozovska A N, Eliseev E A, Wang W Y, Wang Y J, Xu Y B, Zhang Z D, Pennycook S J 2015 *Science* **348** 547
- [78] Naumov I I, Bellaiche L, Fu H 2004 *Nature* **432** 737
- [79] Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, Hong Z, Clarkson J D, Schlepütz C M, Damodaran A R, Shafer P, Arenholz E, Dedon L R, Chen D, Vishwanath A, Minor A M, Chen L Q, Scott J F, Martin L W, Ramesh R 2016 *Nature* **530** 198
- [80] Yadav A K, Nguyen K X, Hong Z, García-Fernández P, Aguado-Puente P, Nelson C T, Das S, Prasad B, Kwon D, Cheema S, Khan A I, Hu C, Íñiguez J, Junquera J, Chen L Q, Muller D A, Ramesh R, Salahuddin S 2019 *Nature* **565** 468
- [81] Wang Y J, Feng Y P, Zhu Y L, Tang Y L, Yang L X, Zou M J, Geng W R, Han M J, Guo X W, Wu B, Ma X L 2020 *Nat. Mater.* **19** 881
- [82] Chen P, Zhong X, Zorn J A, Li M, Sun Y, Abid A Y, Ren C, Li Y, Li X, Ma X, Wang J, Liu K, Xu Z, Tan C, Chen L, Gao P, Bai X 2020 *Nat. Commun.* **11** 1840
- [83] Li X, Tan C, Liu C, Gao P, Sun Y, Chen P, Li M, Liao L, Zhu R, Wang J, Zhao Y, Wang L, Xu Z, Liu K, Zhong X, Wang J, Bai X 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117** 18954
- [84] Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, Keimer B, Nagaosa N, Tokura Y 2012 *Nat. Mater.* **11** 103
- [85] Zheng Z, Ma Q, Bi Z, de la Barrera S, Liu M-H, Mao N, Zhang Y, Kiper N, Watanabe K, Taniguchi T, Kong J, Tisdale W A, Ashoori R, Gedik N, Fu L, Xu S Y, Jarillo-Herrero P 2020 *Nature* **588** 71
- [86] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423
- [87] Li L, Richter C, Mannhart J, Ashoori R C 2011 *Nat. Phys.* **7** 762
- [88] Liu C, Yan X, Jin D, Ma Y, Hsiao H W, Lin Y, Bretz-Sullivan Terence M, Zhou X, Pearson J, Fisher B, Jiang J S, Han W, Zuo J M, Wen J, Fong Dillon D, Sun J, Zhou H, Bhattacharya A 2021 *Science* **371** 716
- [89] Chen Z, Liu Y, Zhang H, Liu Z, Tian H, Sun Y, Zhang M, Zhou Y, Sun J, Xie Y 2021 *Science* **372** 721
- [90] Ye M, Hu S, Zhu Y, Zhang Y, Ke S, Xie L, Zhang Y, Hu S, Zhang D, Luo Z, Gu M, He J, Zhang P, Zhang W, Chen L 2021 *Nano Lett.* **21** 144
- [91] Hadjimichael M, Li Y, Zatterin E, Chahine G A, Conroy M, Moore K, Connell E N O, Ondrejko P, Marton P, Hlinka J, Bangert U, Leake S, Zubko P 2021 *Nat. Mater.* **20** 495
- [92] Stoica V A, Laanait N, Dai C, Hong Z, Yuan Y, Zhang Z, Lei S, McCarter M R, Yadav A, Damodaran A R, Das S, Stone G A, Karapetrova J, Walko D A, Zhang X, Martin L W, Ramesh R, Chen L Q, Wen H, Gopalan V, Freeland J W 2019 *Nat. Mater.* **18** 377
- [93] Rossouw M H, Thackeray M M 1991 *Mater. Res. Bull.* **26** 463
- [94] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, Vaughey J T, Benedek R, Hackney S A 2007 *J. Mater. Chem.* **17** 3112
- [95] Yu H, Ishikawa R, So Y G, Shibata N, Kudo T, Zhou H, Ikuhara Y 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 5969
- [96] Yang Y, Zhang Z, Liu S, Wang B, Liu J, Ren Y, Zhang X, Zhao S, Liu D, Yu H 2022 *Matter* **5** 3869
- [97] Wu T, Liu X, Zhang X, Lu Y, Wang B, Deng Q, Yang Y, Wang E, Lyu Z, Li Y, Wang Y, Lyu Y, He C, Ren Y, Xu G, Sun X, Amine K, Yu H 2021 *Adv. Mater.* **33** 2001358
- [98] Zhu X, Meng F, Zhang Q, Xue L, Zhu H, Lan S, Liu Q, Zhao J, Zhuang Y, Guo Q, Liu B, Gu L, Lu X, Ren Y, Xia H 2021 *Nat. Sustain.* **4** 392
- [99] Lee E, Lu J, Ren Y, Luo X, Zhang X, Wen J, Miller D, DeWahl A, Hackney S, Key B, Kim D, Slater M D, Johnson C S 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1400458
- [100] Guo S, Liu P, Yu H, Zhu Y, Chen M, Ishida M, Zhou H 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 5894
- [101] Xu G L, Amine R, Xu Y F, Liu J, Gim J, Ma T, Ren Y, Sun C J, Liu Y, Zhang X, Heald S M, Solhy A, Saadoune I, Mattis W L, Sun S G, Chen Z, Amine K 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 1677
- [102] Cheng Z, Fan X Y, Yu L, Hua W, Guo Y J, Feng Y H, Ji F D, Liu M, Yin Y X, Han X, Guo Y G, Wang P F 2022 *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** e202117728
- [103] Li R, Gao J, Li J, Huang H, Li X, Wang W, Zheng L R, Hao S M, Qiu J, Zhou W 2022 *Adv. Funct. Mater.* 2205661
- [104] Ophus C 2019 *Microsc. Microanal.* **25** 563
- [105] Zhu Y 2021 *Acc. Chem. Res.* **54** 3518
- [106] Bianco E, Kourkoutis L F 2021 *Acc. Chem. Res.* **54** 3277
- [107] Ge M, Su F, Zhao Z, Su D 2020 *Mater. Today Nano* **11** 100087
- [108] Muto S, Shiga M 2019 *Microscopy* **69** 110

INVITED REVIEW

Picoscale structure of functional materials constructed by functional units*

Xiao Dong-Dong¹⁾³⁾ Gu Lin^{1)2)3)†}1) (*Laboratory of Advanced Materials & Structure Analysis, 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*)

(Received 10 January 2023; revised manuscript received 7 March 2023)

Abstract

Structure design and performance regulation of functional materials are the cutting-edge hot topic in the field of materials science and condensed matter physics. Constructing hierarchical structures with functional units recently has become a new paradigm to improve the functionality of functional materials and explore new physical phenomena. Understanding the origin of physical properties of functional materials constructed by functional units requires us to precisely characterize the structure, configuration and spatial patterns of functional units, and their couplings. Aberration-corrected transmission electron microscopy has proven to be powerful in revealing the atomic structure, chemistry and electronic configuration of the functional materials with low symmetry and complex compositions, which provides a new avenue to reveal the functional units and their spatial patterns with high precision from different aspects and finally establish the structure-property relationship. In this paper, we summarize the inherent characteristics of typical functional units with different sizes, and the hierarchical structures constructed by functional units at the picoscale, by which the relationship between structures and functionality is revealed. The breakthrough and development of aberration-corrected transmission electron microscopy lays a solid foundation for understanding the origin of functionality of new materials constructed by functional units.

Keywords: functional materials, functional units, aberration-corrected transmission electron microscopy, picoscale

PACS: 68.37.Lp, 68.47.Gh, 77.55.fp, 61.46.-w

DOI: [10.7498/aps.72.20230045](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230045)

* Project supported by the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. Z190010).

† Corresponding author. E-mail: l.gu@iphy.ac.cn

基元构筑的功能材料皮米尺度结构

肖东东 谷林

Picoscale structure of functional materials constructed by functional units

Xiao Dong-Dong Gu Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 116801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230045

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230045>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型铁电拓扑结构的构筑及其亚埃尺度结构特性

Construction of novel ferroelectric topological structures and their structural characteristics at sub-angstrom level

物理学报. 2020, 69(21): 216801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201718>

原子尺度材料三维结构、磁性及动态演变的透射电子显微学表征

Atomic scale characterization of three-dimensional structure, magnetic properties and dynamic evolutions of materials by transmission electron microscopy

物理学报. 2021, 70(6): 066801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202072>

功能化原子力显微镜在纳米电介质材料性能研究中的应用进展

Progress of application of functional atomic force microscopy in study of nanodielectric material properties

物理学报. 2022, 71(24): 240701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221462>

原位液相透射电子显微镜及其在纳米粒子表征方面的应用

In-situ liquid phase transmission electron microscope and its application in nanoparticle characterization

物理学报. 2021, 70(8): 086701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201899>

超电容储能电极材料的密度泛函理论研究

Density functional theory study of supercapacitor for energy storage electrode materials

物理学报. 2021, 70(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201988>

静息态功能磁共振成像评估健康老年人认知行为的多尺度熵模型研究

Study of multiscale entropy model to evaluate the cognitive behavior of healthy elderly people based on resting state functional magnetic resonance imaging

物理学报. 2020, 69(10): 108703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200050>