

综述

基于多面体畸变的高性能钙钛矿及衍生物的合成研究进展

方成¹⁾²⁾ 汪洪^{1)2)3)4)5)†} 施思齐^{6)7)‡}

1) (中国建筑材料科学研究总院有限公司, 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024)

2) (中国建筑材料科学研究总院有限公司, 太阳能与建筑节能玻璃材料加工技术北京市重点实验室, 北京 100024)

3) (上海交通大学材料基因组联合研究中心, 上海 200240)

4) (上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

5) (上海交通大学张江高等研究院, 上海 201203)

6) (上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

7) (上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444)

(2023年6月6日收到; 2023年7月7日收到修改稿)

以钙钛矿为代表的共点配位多面体晶体 (CSCPC) 具有独特而丰富的光、电、磁性质, 在多铁材料、快离子导体、光电催化等方面具有广阔的应用前景. 在众多 CSCPC 中, 具有优异理化性质的相只是极少数. 因此, 如何通过结构调控获得这些相, 一直是相关领域的研究热点和“卡脖子”问题. 受此启发, 本文从相结构的角度评述了近年来高性能 CSCPC 的合成研究, 以期明确相转变的内在规律, 并揭示其中所蕴藏的相调控机制. 首先系统地总结了 CSCPC 中常见的多面体和晶格骨架的类型, 并将多面体畸变大致分为偏移、转动、变形三大类. 以此为基础, 对各类材料合成方案进行分析和归纳, 发现传统的合成方案多依赖于宏观尺度上对温度、压力、组分等外部物理条件的改变. 近年来, 新兴的合成方案聚焦于对多面体几何和拓扑结构的微观调控, 如利用容忍因子和基板趋近效应来构造相结构. 它们在本质上都遵循着共同的相调控机制, 即通过引发多面体的畸变来诱导晶体转变成具有目标属性的相结构. 不同的是, 后者具有更强的目标导向性, 但其适用面还局限在配位八面体的转动体系, 如何拓展其应用范围尚存挑战性. 此外, “明确引发畸变的根源及各畸变间相互作用”以及“基于计算机科学的定制化指导”都是优化合成方案的未来方向. 本文所做的调研和评述以期对高性能 CSCPC 材料的设计和制备提供一些思路和启发.

关键词: 共点配位多面体晶体, 多面体畸变, 相转变, 属性调控, 合成方案**PACS:** 61.50.Ah, 74.62.Bf, 83.10.Tv**DOI:** 10.7498/aps.72.20230947

1 引言

共点配位多面体晶体 (corner-shared coordination polyhedral crystal, CSCPC) 是指一类由配位多面体以共用顶点的方式首尾相连构成的晶体, 其

中的典型是钙钛矿和由其结构畸变衍生得到的类钙钛矿. 近半个多世纪以来, CSCPC 一直占据着较高的关注热度, 也迎来了快速发展. 如用于固态照明的层状混合卤化物钙钛矿^[1], 用于能量存储的反铁电 AgNbO_3 ^[2] 以及用于传感器的无铅压电 $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ^[3] 等.

† 通信作者. E-mail: hongwang2@sjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: sqshi@shu.edu.cn

由于 CSCPC 涵盖了更多的晶体种类, 其结构特点与广为熟知的钙钛矿或类钙钛矿存在差异, 主要异同如下. 一方面, 整个 CSCPC 家族仍保留着和钙钛矿相近似的占据位 A , B 和 X (分别对应于图 1 的黄、蓝和红球). 即, B 位于配位多面体的体心, 并通过共价键 (多数情况) 或离子键与配位多面体各顶点上的 X 相连; A 嵌入在被这些配位多面体包围的空穴多面体内. 任意一种占据位置都可被同时分配给数种粒子^[4], 包括不同的原子、离子、带电分子 (如 CH_3ND_3^+ ^[5]), 甚至是空位^[6-8]. 另一方面, CSCPC 的化学计量比并非总是 1:1:3, 且拥有更多类型的配位多面体以及更加灵活的配位多面体排布方式. 这一与钙钛矿截然不同的特点, 使得 CSCPC 的各占据位拥有更加多样化的配位环境. 比如, 对于配位八面体围绕 A 位形成的空穴多面体, 它在钙钛矿中是单一的截半立方 (十二配位) 类型, 而在 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 中则是同时包含截半立方、五帽五角棱柱 (十五配位) 和三帽三角棱柱 (九配位) 的混合类型^[9].

众所周知, 同一钙钛矿经过结构畸变可以衍生得到各种性质不同的类钙钛矿. 与这一概念相似, 通过上述结构因素的变化, 可以由同一 CSCPC 母

相衍生出各种具有不同光、电、磁等性质的衍生相. 一些衍生相展示出了优异且独特的理化性质, 并可分类如下: 铁电 (如 LiNbO_3 ^[10])、铁磁 (如 SrRuO_3 ^[11])、多铁 (如 BiFeO_3 ^[12])、压电 (如 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ^[11])、热电 (如 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ^[9])、介电 (如 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ^[13])、光电 (如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ^[14])、非线性光学行为 ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ^[15])、庞磁电阻 (如 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ^[16])、离子导体 (如 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ^[7])、超导 (如 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ^[17])、半金属导体 (如 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ^[17]) 和催化 (如 SrTaO_2N ^[18]). 相应地, 这些 CSCPC 的相有望被应用于电和/或磁存储介质、移动通信、压电传感器、热电探测器、高介电容器、光伏、激光器、磁动电阻器、固态电解质、超导材料、自旋电子学器件、光催化等多个领域.

然而, 具有优异理化性质的 CSCPC 相只是众多 CSCPC 中的极少数. 探究引起这些性质优异的 CSCPC 相与其他 CSCPC 相的性质差别在结构上的根源一直是相关领域的研究热点和“卡脖子”问题. 已取得了一些客观的研究进展. 例如, Bi 和 Fe 远离各自多面体中心的偏移以及 FeO_6 八面体的转动导致 BiFeO_3 衍生出了三方相、多种正交相以及单斜相. 这些相对应着拥有反铁磁性/顺

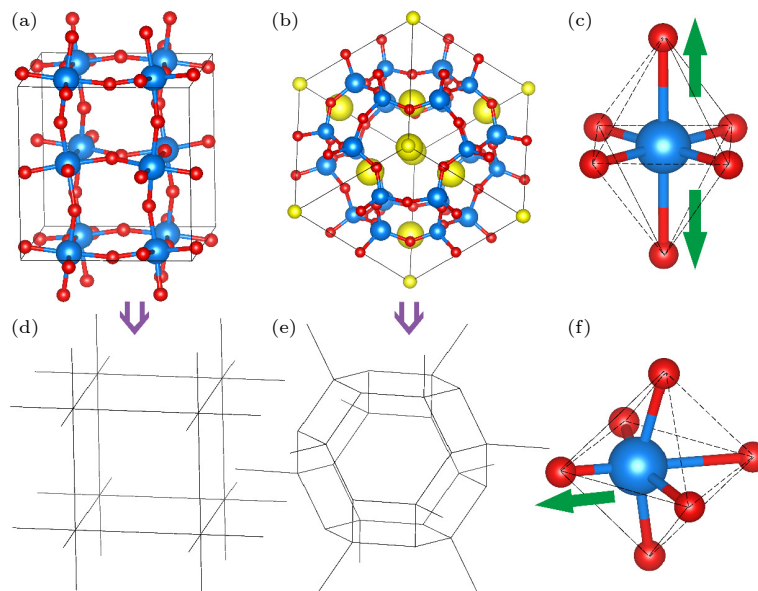


图 1 部分 CSCPC 的结构、晶格骨架和畸变类型的示意图 (a) 由配位八面体构成的类钙钛矿结构和 (b) 由配位四面体构成的方钠石结构, 以及根据二者分别推演出的 (d) 简立方的 (三维) 晶格骨架和 (e) 球状的 (高维度) 晶格骨架; (c) 拉伸状的 Jahn-Teller 畸变和 (f) C_4 类型的二阶 Jahn-Teller 畸变. 黄球、蓝球和红球分别代表 A , B 和 X 位的原子/离子

Fig. 1. Demonstration examples of some CSCPC structures, crystal frameworks and distortion types: (a) Perovskite-like structure constructed by coordination octahedra; (b) sodalite structure constructed by coordination tetrahedra; (d) simple cubic framework (three dimensions, derived from (a)); (e) globular framework (more than three dimensions, derived from (b)); (c) octahedral elongation of Jahn-Teller distortion; (f) C_4 type of second-order Jahn-Teller distortion. Atoms/Ions at A , B and X sites are represented by yellow, blue and red spheres, respectively.

磁性和铁电性/顺电性, 但只有同时拥有反铁磁性和铁电性的三方相最有望作为多态存储介质^[12,19–21]. 类似的“结构-属性”对应关系还有: Ta 的偏移和配位八面体的倾斜会作用于 $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ 的双折射特性^[22]; $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 原本所具有的各向等角度的八面体转动体系会因其生长在 NdGaO_3 或 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}(110)$ 基板上而转变成一种非平衡状态的倾斜模式, 进而呈现出平面内的单轴磁各向异性^[16]. 对这些例子进行归纳可知, 导致相与相不同的本质是二者间的结构演化中出现的各种原子/离子位移, 且它们可以按位移特征以及所在多面体 (包括配位多面体和空穴多面体) 的不同被划分成各种多面体畸变. 从本质上说, 设计和制备高性能 CSCPC 材料常采用的各种合成方案都是通过对多面体畸变的操控来实现目标相结构的合成以及对应优异属性的获取.

为深入揭示这种针对特定结构下的高性能材料合成的理念, 本文从 CSCPC 的相及其转变的角度评述了实验和第一性原理计算上为实现相结构及其对应属性的调控所取得的研究进展, 具体内容共包括 4 个部分:

1) 从多面体的类型和串联多面体的晶格骨架的角度, 对它们构造出的 CSCPC 相结构进行分析.

2) 基于对相结构的理解, 对相转变中涉及到的各种多面体畸变进行分析.

3) 基于对多面体畸变的理解, 对不同结构尺度下的 CSCPC 合成方案进行分析并评述了相关案例.

4) 根据案例阐述的目前已实现的各项突破和待解决的诸多难题, 预测了后期需要重点关注的方向. 以期能以此为后续的材料研发提供一定的借鉴和参考.

2 CSCPC 的相结构特征和分类

沿 CSCPC 的各 $B-X$ 链的延伸方向绘制出对应的直线或曲折线可构筑起一个立体的网状模型, 这里将其称之为“晶格骨架”. 这样, CSCPC 就能被视为把 (可包含有畸变的) 配位多面体通过共用顶点连接成的一条条多面体长链串到晶格骨架上所形成的晶体, 所以 CSCPC 可按 1) 配位多面体的类型 (参见图 1(a) 和图 1(b)) 和 2) 晶格骨架的类型 (参见图 1(d) 和图 1(e)) 来分别分类.

1) CSCPC 中存在的配位多面体, 除了像双锥六面体 MnO_5 ^[23] 这样的少数情况, 一般仅包含四面体和八面体两种类型. 据此, CSCPC 可被分成 3 类.

① “共点配位八面体晶体 (corner-shared coordination octahedral crystal, CSCOC, 如 $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ^[24]”. CSCOC 因包含了整个 (类) 钙钛矿家族, 涵盖的晶体种类在目前这 3 个类别中最多.

② “共点配位四面体晶体 (corner-shared coordination tetrahedral crystal, CSCTC, 如 CsZnPO_4 ^[25]”.

③ 八面体和四面体共存的“混合共点配位多面体晶体 (corner-shared mixed coordination polyhedral crystal, CSMCPC, 如 $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ^[26]”.

2) 将 CSCPC 中具有相同延伸方向的 $B-X$ 链规定为属于同一组链, 进而根据这些链组的数量和类型可将晶格骨架及其所对应的 CSCPC 分成 3 类.

① $B-X$ 链均沿直线延伸且最多只有 3 组非共面的链延伸方向的 CSCPC. 它们常呈三维网状结构, 比如同时具有筒立方状网格^[27] 和六芒星状网格^[28] 这两种晶格骨架的 WO_3 .

② $B-X$ 链并非总沿直线延伸且/或有超过 3 个组的 $B-X$ 链沿更多维度进行交联的复杂网状结构. 比如, 以四边形和六边形构成的球状网格为重复结构的方钠石和日光榴石^[29]; 又比如, 因在立方网格中间隔性地出现单个方格的 45° 转动而形成的 $\text{Ba}_{4.17}\text{Na}_{1.67}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ^[30] 和前面提到的 $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

③ 在 $B-X$ 链交联形成的网状结构中出现断层的非严格定义下的 CSCPC. 其中的断层类型包括: X 层、 $A-X$ 层、含有不同于网格中元素的新晶体层, 与之对应的 CSCPC 结构被分别称为 Carpy-Galy 结构^[31]、Ruddlesden-Popper 和 Dion-Jacobson 结构 (二者断层的 A 占比不同)^[32,33]、Aurivillius 结构 (含 Bi_2O_2 断层)^[34].

3 CSCPC 的畸变及其作为获取高性能相结构的判定指标

通过上面对相结构的分类可知, 影响它的因素主要有 3 点: 1) 配位多面体的类型; 2) 晶格骨架的类型; 3) 多面体的畸变. 通常, 材料的设计和制备

只会聚焦在某一(种) CSCPC 上, 所以因素 1) 是已知且无法变动的. 另外, 同种 CSCPC 的不同晶格骨架间发生转变的可能性很低. 因为一旦发生, 势必会导致原子/离子的大范围重排, 这意味着整个体系的能量会在跟随因素 2) 发生变化的过程中出现一个难以逾越的势垒. 所以, 当前的研究背景涉及到的相与相之间的差异和相互演化只能是由因素 3) 导致的. 比如, WO_3 在升温过程中发生的“单斜 (ϵ) \rightarrow 三斜 (δ) \rightarrow 单斜 (γ) \rightarrow 正交 (β) \rightarrow 四方 (α)”多次相转变正是分别由 W 的偏移和 WO_6 八面体的转动各自或共同作用导致^[27,35]. 进一步, 畸变的类型、幅度和相对位置(相位)关系也就成为了判定对相结构的调控是否满足材料研发预期的三项重要指标. 相关的类型介绍和指标判定实例可分别参见文献^[11, 36, 37]以及后文给出的案例.

事实上, 目前在钙钛矿的结构表征中被广泛采用的 Glazer 符号 $a^* b^* c^*$ ^[38] 正是为描述立方状网格中配位八面体转动的幅度和相对位置关系而制定的. 具体地说, 它是在沿立方网线构建的直角坐标系中用 a , b 和 c 分别表示配位八面体绕 x , y 和 z 轴转动的角度, 并在每个角度的上标*处用+、- 或 0 表示所对应坐标轴方向上的相邻两个配位八面体呈同相位转动、异相位转动或无转动. 但同时也应注意到该符号的适用面尚存在着较大的局限性: 一方面, (类) 钙钛矿结构并非总是由两个 $B-X$ 层重复堆叠而成的. 比如, NaNbO_3 的 P 相沿 y 轴的堆叠周期是 4 个 $B-X$ 层. 只有近似认为它的转动体系是由两个子转动体系拼接而成, 才能给出相应的 Glazer 符号, 即 $a^- b^+ a^-$ 和 $a^- b^- a^-$ ^[39]. 另一方面, CSCPC 包含的畸变类型也并不局限于配位八面体的转动, 它可以分为如下 3 个大类.

1) 阳离子的偏移, 包括 A 偏离于多面体空穴中心和 B 偏离于配位多面体的体心. 它们常由二阶 Jahn-Teller 效应引发, 且此时 A 多为含孤电子对的阳离子, B 多为 d^0 过渡金属阳离子(在配位八面体中分为朝顶点 C_4 、棱 C_2 和面 C_3 的偏移, 参见图 1(f))^[40]. 将 A 的极性偏移产生的非本征铁电性与 B 的铁磁性相结合是设计多铁材料的常见思路, 比如前面提到的 BiFeO_3 . 此外, 离子偏移的方式并不局限于相邻同种离子间的同向和反向平行偏移, 比如存在 A 偏移后呈类似于正弦波曲线的排布, 即 Ising 型和 Néel 型的混合极化模式^[41].

2) 配位多面体的变形, 常由原本处于各等效

位的 X 的非对称或非集体性对称的移动所造成. 比如, Jahn-Teller 效应引发的配位八面体的拉伸/压扁(参见图 1(c))^[42], 两相邻配位多面体内 B 的尺寸差异过大导致处于它们之间的 X 朝小尺寸 B 的偏移^[11].

3) 配位多面体的整体运动, 除前面提到的倾斜/旋转外^[38], 常见的还有配位四面体集体沿 $B-X$ 层的平移^[43].

针对上述存在于不同 CSCPC 中的各类畸变, 如何给出一套普适的方案来将它们三项指标合理且直观地描述/呈现出来, 以便于判断对应相结构调控的成功与否, 是在今后的研究中亟待解决的一个难题. 此外, 检测晶体结构常用到的传统衍射技术对多面体转动等一些微小畸变及其相关指标并不敏感^[44], 所以实验上更高精度的观测手段(参见图 4(e) 和图 4(f), 它们分别引用自文献^[37]中的图 2(d) 和图 2(e)), 结合第一性原理等理论计算上的微观模型验证/预测是目前在 CSCPC 材料的设计和制备中采用的较为有效的一种研究手段. 这点在第 4 节列举的多个案例中均有所体现.

4 CSCPC 的相结构和对应属性的调控机制

众所周知, 大部分 CSCPC 会因温度^[45]、压力^[21]、应力^[46]或化学计量比(多指嵌入的 A 的含量)^[47]等实验合成条件的变化而发生相转变, 所以当前主流的合成方案依然是从宏观角度出发, 寻找一个合适的外部物理条件来诱导 CSCPC 转变到具有目标属性的特定相上. 当然, 也有研究人员注意到了 CSCPC 中各配位多面体受“共点相连”所束缚的结构特征, 各原子/离子因尺寸和电子构型在配位环境中表现出的成键特性以及排布方式等诸多微观因素, 从根源上, 即多面体拓扑和几何的角度, 制定出了目的性更加明确的材料合成方案. 此类方案大多都源自一个共同的理论基础: 通过微观结构产生的局部属性的叠加来决定材料的宏观属性^[48,49]. 比如, 在典型的局域偶极矩排布的例子中, 一些阳离子同向、反向或杂乱的偏移会对应产生铁电、反铁电或顺电的属性^[20,50]. 本文对目前常采用的合成方案所蕴藏的相调控机制进行了总结并以此将其划分成了 3 类. 下面, 将分别引用相关例子进行详细阐述.

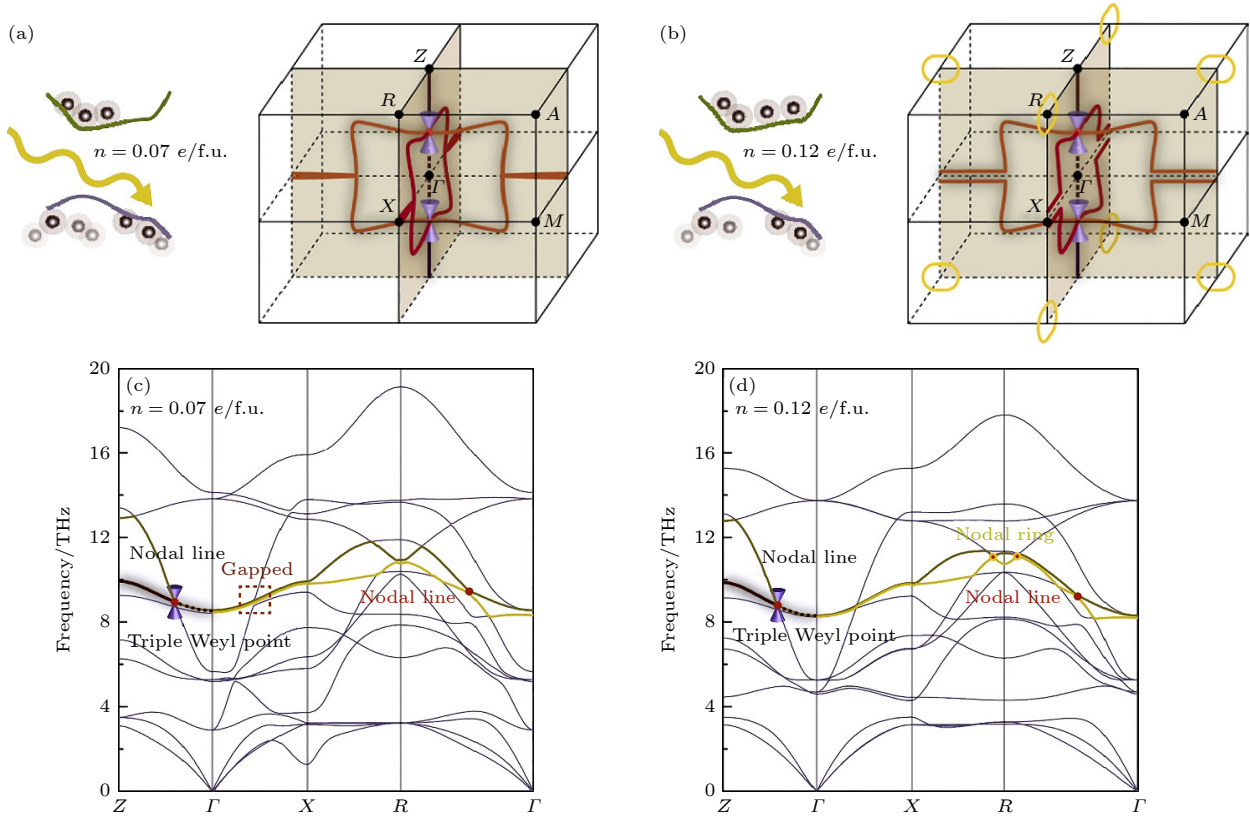


图 2 BaTiO₃ 在光载流子浓度 n 分别为 (a) 0.07 $e/f.u.$ 和 (b) 0.12 $e/f.u.$ 时的体布里渊区中由第十和第十一声子分支形成的节线和节环, 以及两种光载流子浓度 n 下分别对应的声子色散 (c) 和 (d), 引用自文献 [51]

Fig. 2. Nodal lines and nodal rings formed by the 10th and 11th phonon branches in the bulk Brillouin zone for photoexcited carrier concentrations n of (a) 0.07 and (b) 0.12 $e/f.u.$ in BaTiO₃; The corresponding phonon dispersions are shown in (c) and (d), respectively. Four images are cited from Ref. [51].

4.1 基于外部物理条件的调控

相关案例的详情可参见前面对应每个合成条件给出的引用文献. 考虑到它们在传统的实验合成中足够普遍, 这里不再赘述, 仅重点分析对应的理论计算案例.

Peng 等 [51] 通过声子谱计算聚焦于 BaTiO₃ 的四方相中的拓扑声子因光致激发导致的变化, 即节环的产生及其朝节线的转变、Weyl 点的产生和湮灭. 同时, 他们认为拓扑声子广泛存在于钙钛矿中, 所以一旦将上述理论扩展到 PbTiO₃ 和 SrTiO₃ 的四方相以及其他相关的相结构中, 就可以知道本文提及的光载流子浓度、温度、应力等宏观条件引发的相变都可以从拓扑声子的角度给予了一个相对较为合理的解释. 比如, BaTiO₃ 的光载流子浓度超过 0.10 $e/f.u.$ 时发生的从四方相向立方相的转变就与布里渊区中 R 点附近的位于 $q_x = 0$ 和 $q_y = 0$ 的平面处的两节环的生成相关 (参见图 2). 另外, 通过观察上述 3 个钛酸盐的四方相的声子分支中

的点、线、环在布里渊区中的分布, 发现它们与 Ti 在二阶 Jahn-Teller 效应作用下可能表现出的各种偏移取向 (即前面提到的 C_4 , C_2 和 C_3) 也是紧密关联的. 这些都在一定程度上说明当前已知的各种基于外部物理条件的宏观合成方案在本质上仍然是对某些微观结构因素的改变.

不过, 具体到对应的机制解释, 目前还没能达成普遍的共识. 比如, Yoshida 等 [52] 就从电子能带结构的角对畸变的生成给出了另一套解释, 他们结合相应的计算提出了一种能带折叠的设想, 并以此认为像配位多面体的倾斜/旋转这样的非 $0-q$ 偏移, 其实也和某些 A/B 的偏移 ($0-q$) 一样, 由二阶 Jahn-Teller 效应引发的. 同时, 该设想也很好地与“能量-结构稳定性”的关系相印证.

因此, 未来还有待更多的深入研究来揭示宏观合成方案与微观结构, 甚至是接下来列举的微观合成方案间的内在机制关联. 这一举措意义重大, 因为目前对于大多数的宏观合成方案而言, 相关的内在机制并不明朗. 这意味着难以通过外部物理条件

实现对相结构特征演化方向的精确管控, 进而相关实验在本质上仍然属于低效率的试错。

4.2 基于原子/离子尺寸关系的调控

掺入不同尺寸的原子/离子可调控 A , B 和 X 三者间的尺寸关系, 这会进一步改变 A 与其所在空穴间的尺寸关系. 由此导致的 A 与 X 的间距过大或过小会通过二者间的相互作用把各 X 所在的配位多面体朝 A 拉扯或反向外推, 从而达到调控配位多面体倾斜/旋转的目的. 该调控机制在我们之前对 WO_6 八面体倾斜导致氧化钨晶胞收缩的分析中就被提出 [53]. 掺入原子/离子的尺寸和配位多面体转动幅度的数量关系是可以通过数学几何进行计算的, 所以只要保证实验上原子/离子能被正确掺入预期的等效位, 整个相演化过程就是精确可控的. 目前相关的调控案例多集中在 (类) 钙钛矿上, 所以它们也可被看成是 Goldschmidt 容忍因子 t (即 $t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$, R 指对应下标的离子半径) [54] 及其相关理论的应用.

比如, 对于含 Pb 和 Sn 的碘化物钙钛矿, 由于 Pb 的离子半径较大, PbI_6 八面体所围成的空穴有足够的空间来分别容纳甲脒离子和 Cs^+ , 所以此时往甲脒离子所在的 A 位掺入尺寸较小的 Cs^+ 会引发周围八面体的倾斜, 导致钙钛矿带隙的增大; 相对地, 由于 Sn 的离子半径较小, 甲脒离子的嵌入会强行撑大 SnI_6 八面体所围成的空穴空间乃至整个晶胞, 所以此时再往 A 位掺入尺寸较小的 Cs^+ 非但不会引发八面体的倾斜, 反而会使原本被撑大的晶胞在维持立方状态的同时适当缩小, 从而导致带隙的减小. 鉴于这种竞争机制 (参见图 3), Prasanna 等 [55] 采用将甲脒- Cs 引入 A 位和 Sn-Pb 引入 B 位的双掺杂策略, 实现了相应钙钛矿的带隙在 1.24 — 1.58 eV 可变, 且以此制得的太阳能电池的能量转换效率可被提升 14%. 其中, 当组分为 20% 的 Cs 和 75% 的 Sn 时, 光谱吸收可至 1040 nm. 另外, 该调控机制也很好得到实验 (光能隙、从 X 射线衍射数据的比对获知的相结构差异、X 射线光电子能谱和紫外光电子能谱测得的价带顶和费米能级) 和计算 (电子结构) 两方面的验证.

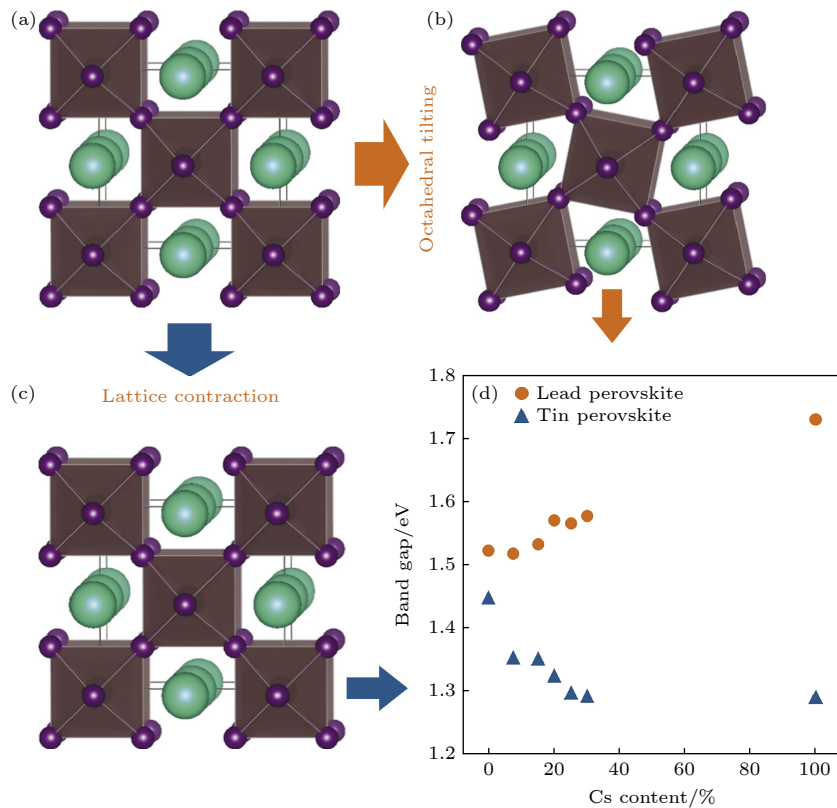


图 3 (a) 无畸变的立方、(b) 存在八面体倾斜、(c) 出现晶格收缩时的钙钛矿晶格图; (d) 含铅和锡的钙钛矿 $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{MI}_3$ ($M = \text{Sn}, \text{Pb}$) 的光学带隙随铯含量变化的函数; 引用自文献 [55]

Fig. 3. Perovskite lattice diagrams: (a) Undistorted cubic; (b) with octahedral tilting; (c) with lattice contraction. (d) Optical band gap of lead- and tin-based perovskites $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{MI}_3$ ($M = \text{Sn}, \text{Pb}$) as a function of cesium content. Four images are cited from Ref. [55].

4.3 基于配位多面体间的几何束缚的调控

配位多面体间的几何束缚是指由于晶格骨架的固定性, 配位多面体为满足相互间“共点相连”的几何要求, 必须在尺寸、形状和排布方式上进行适当的微调以进行适配, 从而导致现有畸变模式的改变或新的畸变的形成. 目前实验上基于这一机制的调控几乎都是从晶体结构的外部施加的, 而且相关的案例多局限在涉及配位八面体倾斜/旋转的薄膜材料上^[16,36,37]. 即, 借助于基板与薄膜的配位八面体在界面处形成的“共点相连”, 将基板包含的畸变模式传递并影响至薄膜内部结构. 比如, Kim 等^[37]为得到“极性金属”, 采用了类似于前面提到的多铁材料的设计思路: 借助于钙钛矿的 A 和 B 两种亚点阵共存的特性, 让 A 主导极性, B 主导导电性.

具体地说, 他们在配位八面体的转动体系为 $b^- b^- b^-$ 的 LaAlO_3 基板的 (111) 面上外延生长出原本在块体时转动体系为 $a^- a^- c^+$ 的 NdNiO_3 薄膜. 这样, 不同于通常在 (001) 面生长薄膜的情况,

此时有更多的 Ni—O—Al 键在界面处形成. 从而, 在因 3 个坐标轴方向上的“共点相连”产生的基板邻近效应的强力作用下, 薄膜中配位八面体的转动角度呈非等比例缩小: 倾斜角度从 11.6° 减为 $4^\circ-8^\circ$, z 轴的同相位转动关系更是因为与基板中的相异而被近乎抵消掉, 使得对应的转动角度 ξ 从 7.0° 减为 $0^\circ-1.2^\circ$. 由此形成的非平衡转动体系 $a^- a^- c^{0+\xi}$ 最终引发了 A 的极性偏移. 与之对应的计算模拟出了两种可能的 A 偏移方式, 分别是沿 (001) 的 A_u 和沿 $(1\bar{1}0)$ 的 B_u . 它们各自稳定时, 所处于的倾斜角度区间可通过对相应模型的能量和区中心声子模的计算和比较而得知 (参见图 4(a)—(d), 它们分别引自文献^[37]中的图 1(b), (d), (e), (f)). 进一步, 在实验上, 得益于同步加速器晶体截断杆扫描和相干布拉格杆分析对阳离子偏移的测定 (图 4(e)), 以及扫描透射电子显微镜的环形明场像 (STEM-ABF) 对转动体系的测定 (图 4(f)), 制得的薄膜被证实呈单斜 Pc 的结构特征且与计算中给出的 B_u 在“倾斜角度为 6.0° 且 ξ 为 1.2° ”时的情况相符. 随后的二次谐波生成对

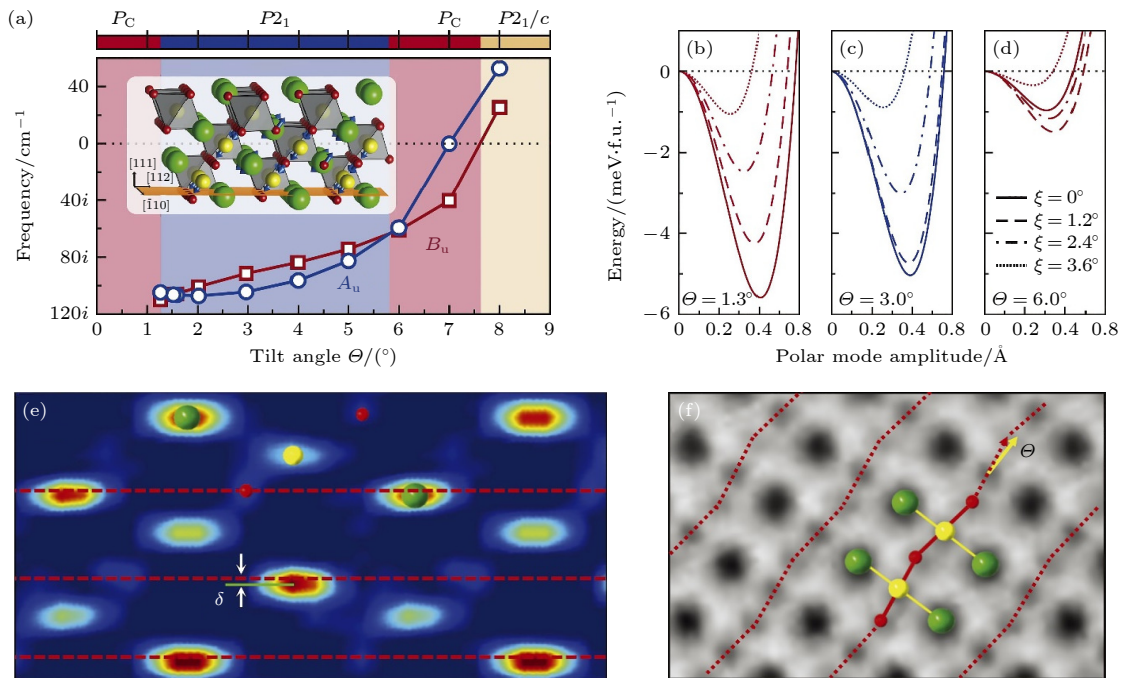


图 4 (a) 中心对称的 NdNiO_3 生长在 LaAlO_3 的 (111) 面上形成的 A_u 偏移 (蓝线) 和 B_u 偏移 (红线) 的体系的中心声子模随八面体倾斜角度 θ 变化的函数图, 其中转动体系为 $a^- a^- c^0$ 且同相位转角 $\xi = 0^\circ$; (b)—(d) 不稳定的 A_u 偏移和 B_u 偏移模式下八面体的倾斜角度 θ 和转动角度 ξ 的变化导致的能量增加; (e) 用于测量 Nd 偏移幅度 δ 的电子密度图; (f) 用于测量八面体倾斜角度 θ 的 STEM-ABF 图; 引用自文献^[37]中的 6 幅图

Fig. 4. (a) Calculated zone-centre phonon modes with A_u (blue line) and B_u (red line) symmetry for a centrosymmetric NdNiO_3 on LaAlO_3 (111) with varying degree of the $a^- a^- c^0$ tilt angle θ with the in-phase rotation angle $\xi = 0^\circ$; (b)—(d) energetic gain for varying octahedral tilt θ and rotation ξ angles with the unstable A_u or B_u modes; (e) image of electron density map for measuring Nd displacement δ ; (f) STEM-ABF image for measuring octahedral tilt angle (θ). Six images are cited from Ref. ^[37].

点群对称性的分析、电导率的测定以及态密度的计算也共同证实了这种极性金属设计思路的合理性。

值得注意的是,从晶体结构的内部施加几何束缚的调控实际上也是可行的。比如,通过解除原本处于结构内部的配位多面体间的“共点相连”,得到更为自由的几何环境,从而促使畸变模式的调整以使体系达到新的平衡/稳定状态。依据这种调控机制, Ming 等^[56]计算模拟出了 $Ba_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$ 从块体到二维状态的变化:随着 Zr-S 层数 n 的减小,配位八面体沿 z 轴方向受到的“共点”束缚会不断减弱。这意味着配位八面体不再被强行牵制着朝平面外(绕 x 和 y 轴)转动,而处于同层的各配位八面体沿平面内(绕 z 轴)的转动仍然存在,所以此时的转动体系由原本的 $a^- a^- c^+$ 变为 $a^0 a^0 c^-$ 。这样,所获得的光电材料的带隙可以实现比其在块体状态时的更低且一定范围内可调。

综上案例表明无论是宏观调控还是微观调控,二者本质上都是通过引发多面体的畸变来诱导晶体转变成具有目标属性的相结构。受限于相关理论的短板,只有微观调控可以精确可控地实现“畸变指标的计算→畸变的引发→相结构的调控”整个过程。但是,微观调控涉及到的数学几何计算是通过把配位多面体近似处理成刚体实现的,它的可行性目前只在配位八面体的转动体系中得到了检验且因此只有与类钙钛矿相关的应用案例,所以在普适性上还远远不及宏观调控。

5 结论和展望

本文从相结构及其转变的角度,评述了近几年来为合成包括钙钛矿在内的各种高性能 CSCPC 所取得的各项研究进展。以此发现尽管当中所涉及到的材料设计和制备的方案各不相同,但大多与对多面体畸变的调控机制有关。为深入揭示这种基于“结构-属性”关系的材料合成理念,本文对相结构、畸变和相关属性逐一进行了剖析,包括根据配位多面体的类型和晶格骨架中 $B-X$ 链的延伸方式对相结构的解析和分类;从阳离子的偏移、配位多面体的变形及其整体运动这 3 个方面对畸变的介绍;从外部物理条件、原子/离子的尺寸关系和配位多面体间的几何束缚这 3 个角度分别阐述设计和制备具有优异属性的相结构需要遵循的宏观和微观调控机制。此外,通过对当前已取得的研究结果和

遇到的问题进行综合分析,指出了在未来值得关注的如下 4 个方向。

1) 基于对不同合成方案引发畸变的根源的探讨实现合成方案的优化。对 CSCPC 的相变引发机制需要进行更深入的调查。这其中有待揭示的物理本质不仅涉及前面提到的宏观调控与微观调控间的内在关联,还涉及宏观调控中不同外部物理条件间可能存在的内在关联。比如,氧化钨在升温或者被嵌入锂离子时发生的多次相转变大致都会遵循一个共同的变化规律:晶体对称性升高^[27,35,57]。对这些的研究有助于找到现有各种调控机制的共同理论根源,进而以此指导并制定出更加高效的材料合成方案。

2) 微观合成方案应用范围的拓展。当前的微观合成方案还都只停留在针对配位八面体倾斜/旋转的操控上,如何将它们拓展到更多配位多面体所包含的各种畸变当中是一个亟待解决的难题。同时,这也是实现基于多面体畸变调控的材料设计和制备模式能够被推广开来所必须跃过的一道难关。

3) 基于对不同畸变间相互作用的探讨实现合成方案的优化。虽然因 A , B 和 X 的运动所各自产生的畸变都可以被近似成多面体几何的数学问题而得到分析和处理,但它们并非真正意义上相互独立的形体变化。也就是说这些畸变间的相互作用是存在的,且一种畸变往往会因与其他畸变的共存而发生形态的转变以使体系重新达到平衡/稳定。目前对这方面的研究还仅局限在配位八面体的转动与阳离子偏移间的作用上^[37,58],所以未来需要更多的相关探索,且这有利于实现对属性/相结构的微调/精修。

4) 基于计算机科学指导合成方案的制定。构建结构与属性的数学关联是精确利用调控机制指导实验合成的关键。我们认为目前实现这点最有希望的是从计算机科学寻找解决方案:收集已知 CSCPC 中“原子/离子(元素类型、电子结构、轨道杂化等)→构建多面体的键长和键角→多面体的排列(晶格骨架)和类型→多面体的结构畸变→相结构(晶胞参数、晶系、空间群等)→属性”的逐级数据并建立起相应的数据库,再通过机器学习找到各级间的数学关联并将其应用到对未知 CSCPC 的相结构和属性的预测以及相应材料的合成指导中。

实际上,近几年已有多个此类思路的工作出现,它们多用于预测晶胞参数^[59,60]和带隙^[61],判定

相的结构稳定性^[61–64], 对相的晶型分类^[60,65–68] 以及对模型/算法优劣^[60,61,65] 的比较. 其中用于训练和预测的数据类型主要包括: $A/B/X$ 的元素周期号、价态、电负性和涉及配位成键的各层电子数, 以及键长 (包括离子/共价半径)、键角、晶胞参数、Goldschmidt 容忍因子 t 和八面体因子 μ (即 $\mu = R_B/R_X$; R 指对应下标的离子半径)^[66]、晶系和空间群、形成能和化学势 (包括与之功能类似的能量参数)、带隙和相关的能带等. 不难发现, 这些都是容易从现有的数据库和文献中大量统计到的或者涉及计算量较小的数据类型 (主要只包含到我们指出的逐级数据链中位于始端的类型以及个别位于末端的类型), 以便于满足模型训练数据体量的要求. 但训练数据多样性的不足, 尤其是属性和与之直接关联的多面体的畸变指标的相关数据的缺乏 (这些数据往往需要在原子数过百的超胞体系中进行模拟, 需要的计算量过大, 因为对应结构富含畸变, 对称性较低, 再加上模拟时需要考虑周期性边界条件的影响), 导致此类工作目前存在较大的应用局限性, 还难以对调控机制给予指导和优化. 进而, 如何在训练数据的体量、多样性和品质, 以及计算成本、模型/算法的准确性和效率这几项中找到平衡点成为了此类工作的关键, 且这在未来可能会成为最具挑战性的课题之一.

我们希望上述讨论和预测能为后期相关材料的设计和制备提供一些思路和启发.

参考文献

- [1] Koegel A A, Mozur E M, Oswald I W H, Jalarvo N H, Prisk T R, Tyagi M, Neilson J R 2022 *J. Am. Chem. Soc.* **144** 1313
- [2] Gao J, Li W, Liu J, Li Q, Li J F 2022 *Research* **2022** 9782343
- [3] Surta T W, Whittle T A, Wright M A, Niu H J, Gamon J, Gibson Q D, Daniels L M, Thomas W J, Zanella M, Shepley P M, Li Y, Goetzee-Barral A, Bell A J, Alaria J, Claridge J B, Rosseinsky M J 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 1386
- [4] Retuerto M, Li M R, Ignatov A, Croft M, Ramanujachary K V, Chi S, Hodges J P, Dachraoui W, Hadermann J, Tran T T, Halasyamani P S, Grams C P, Hemberger J, Greenblatt M 2013 *Inorg. Chem.* **52** 12482
- [5] Chi L, Swainson I, Cranswick L, Her J H, Stephens P, Knop O 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 1376
- [6] Slater P R, Irvine J T S, Ishihara T, Takita Y 1998 *Solid State Ionics* **107** 319
- [7] García-Martín S, Alario-Franco M A, Ehrenberg H, Rodríguez-Carvajal J, Amador U 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 3587
- [8] Dachraoui W, Hadermann J, Abakumov A M, Tsirlin A A, Batuk D, Glazyrin K, McCammon C, Dubrovinsky L, Tendeloo G V 2012 *Chem. Mater.* **24** 1378
- [9] Lanfredi S, Génova D H M, Brito I A O, Lima A R F, Nobre M A L 2011 *J. Solid State Chem.* **184** 990
- [10] Megaw H D, Darlington C N W 1975 *Acta Cryst.* **A31** 161
- [11] King G, Woodward P M 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 5785
- [12] Haumont R, Kornev I A, Lisenkov S, Bellaiche L, Kreisel J, Dkhil B 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134108
- [13] Moriyama T, Kan A, Ogawa H 2013 *Mater. Sci. Eng. B* **178** 875
- [14] Bechtel J S, Van der Ven A 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 025401
- [15] Drathen C, Nakagawa T, Crichton W A, Hill A H, Ohishi Y, Margadonna S 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 4321
- [16] Vailionis A, Boschker H, Siemons W, Houwman E P, Blank D H A, Rijnders G, Koster G 2011 *Phys. Rev. B* **83** 064101
- [17] Barnes P W, Lufaso M W, Woodward P M 2006 *Acta Cryst.* **B62** 384
- [18] Zhang Y R, Motohashi T, Masubuchi Y, Kikkawa S 2011 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **119** 581
- [19] Fischer P, Polomska M, Sosnowska I, Szymański M 1980 *J. Phys. C Solid St. Phys.* **13** 1931
- [20] Haumont R, Bouvier P, Pashkin A, Rabia K, Frank S, Dkhil B, Crichton W A, Kuntscher C A, Kreisel J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 184110
- [21] Gómez-Salces S, Aguado F, Rodríguez F, Valiente R, González J, Haumont R, Kreisel J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 144109
- [22] Huband S, Keeble D S, Zhang N, Glazer A M, Bartasyte A, Thomas P A 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 024102
- [23] Adem U, Nugroho A A, Meetsma A, Palstra T T M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 014108
- [24] Graetsch H A, Schreuer J, Burianek M, Mühlberg M 2012 *J. Solid State Chem.* **196** 255
- [25] Kahlenberg V 1998 *Z. Krist.* **213** 13
- [26] Iwata Y, Shibuya I, Wada M, Sawada A, Ishibashi Y 1985 *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** 597
- [27] Woodward P M, Sleight A W, Vogt T 1997 *J. Solid State Chem.* **131** 9
- [28] Gerand B, Nowogrocki G, Guenot J, Figlarz M 1979 *J. Solid State Chem.* **29** 429
- [29] Knight K S 2022 *Mineral. Mag.* **86** 87
- [30] Labbé P, Leligny H, Raveau B, Schneek J, Tolédano J C 1989 *J. Phys. Condens. Matter* **2** 25
- [31] Valdez M N, Spaldin N A 2019 *Polyhedron* **171** 181
- [32] Oh Y S, Luo X, Huang F T, Wang Y Z, Cheong S W 2015 *Nat. Mater.* **14** 407
- [33] Zhang B H, Liu X Q, Chen X M 2022 *J. Phys. D Appl. Phys.* **55** 113001
- [34] Theobald F, Laarif A, Hewat A W 1984 *Ferroelectrics* **56** 219
- [35] Vogt T, Woodward P M, Hunter B A 1999 *J. Solid State Chem.* **144** 209
- [36] Dong Y Q, Ma Z Y, Luo Z L, Zhou H, Fong D D, Wu W B, Gao C 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1900644
- [37] 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, Rzchowski M S, Pan X Q, Gopalan V, Rondinelli J M, Eom C B 2016 *Nature* **533** 68
- [38] Glazer A M 1972 *Acta Cryst.* **B28** 3384
- [39] Glazer A M, Megaw H D 1973 *Acta Cryst.* **A29** 489
- [40] Chang H Y, Sivakumar T, Ok K M, Shiv Halasyamani P 2008 *Inorg. Chem.* **47** 8511
- [41] Gao B T, Liu H, Zhou Z Y, Deng S Q, Sun J L, Chen J 2021 *Inorg. Chem.* **60** 3232
- [42] Xia W R, Wu H, Xue P J, Zhu X H 2018 *Nanoscale Res.*

- Lett.* **13** 135
- [43] Graetsch H A 2002 *Acta Cryst.* **C58** i18
- [44] Li Z Y, Cho Y J, Li X, Li X Y, Aimi A, Inaguma Y, Alonso J A, Fernandez-Diaz M T, Yan J Q, Downer M C, Henkelman G, Goodenough J B, Zhou J S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 2214
- [45] Darlington C N W, Knight K S 1999 *Acta Cryst.* **B55** 24
- [46] Ahn K H, Lookman T, Bishop A R 2004 *Nature* **428** 401
- [47] Chakhmouradian A R, Ross K, Mitchell R H, Swainson I 2001 *Phys. Chem. Miner.* **28** 277
- [48] Morita K, Davies D W, Butler K T, Walsh A 2022 *Chem. Mater.* **34** 562
- [49] Lin K, Gong P F, Sun J, Ma H Q, Wang Y, You L, Deng J X, Chen J, Lin Z S, Kato K C, Wu H, Huang Q Z, Xing X R 2016 *Inorg. Chem.* **55** 2864
- [50] Jones G O, Thomas P A 2002 *Acta Cryst.* **B58** 168
- [51] Peng B, Hu Y C, Murakami S C, Zhang T T, Monserrat B 2020 *Sci. Adv.* **6** eabd1618
- [52] Yoshida S, Akamatsu H, Hayashi K 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 215701
- [53] Fang C, Wang H, Shi S Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 168201 (in Chinese) [方成, 汪洪, 施思齐 2016 物理学报 **65** 168201]
- [54] Goldschmidt V M 1926 *Naturwiss* **14** 477
- [55] Prasanna R, Gold-Parker A, Leijtens T, Conings B, Babayigit A, Boyen H G, Toney M F, McGehee M D 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 11117
- [56] Ming C, Yang K, Zeng H, Zhang S B, Sun Y Y 2020 *Mater. Horiz.* **7** 2985
- [57] Zhong Q, Dahn J R, Colbow K 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2554
- [58] Min T, Choi W, Seo J, Han G, Song K, Ryu S, Lee H, Lee J, Eom K, Eom C B, Jeong H Y, Kim Y M, Lee J, Oh S H 2021 *Sci. Adv.* **7** eabe9053
- [59] Zhang Y, Xu X J 2021 *Solid State Sci.* **113** 106541
- [60] Jarin S, Yuan Y F, Zhang M X, Hu M W, Rana M, Wang S, Knibbe R 2022 *Crystals* **12** 1570
- [61] Guo Z M, Lin B 2021 *Sol. Energy* **228** 689
- [62] Talapatra A, Uberuaga B P, Stanek C R, Pilania G 2021 *Chem. Mater.* **33** 845
- [63] Li Z Z, Xu Q C, Sun Q D, Hou Z F, Yin W J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807280
- [64] Park H, Ali A, Mall R, Bensmail H, Sanvito S, El-Mellouhi F 2021 *Mach. Learn. Sci. Technol.* **2** 025030
- [65] Priyadarshini R, Joardar H, Bisoy S K, Badapanda T 2023 *Solid State Commun.* **361** 115062
- [66] Behara S, Poonawala T, Thomas T 2021 *Comp. Mater. Sci.* **188** 110191
- [67] Ghosh A, Palanichamy G, Trujillo D P, Shaikh M, Ghosh S 2022 *Chem. Mater.* **34** 7563
- [68] Pilania G, Balachandran P V, Gubernatis J E, Lookman T 2015 *Acta Cryst.* **B71** 507

REVIEW

Research progress of synthesis of high-performance perovskites and its derivatives based on polyhedral distortion

Fang Cheng¹⁾²⁾ Wang Hong^{1)2)3)4)5)†} Shi Si-Qi^{6)7)‡}

1) (*State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China*)

2) (*Beijing Key Laboratory of Solar Energy and Building Energy-saving Glass Materials Processing Technology, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China*)

3) (*Materials Genome Initiative Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

4) (*School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

5) (*Zhang Jiang Institute for Advanced Study, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201203, China*)

6) (*School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

7) (*Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

(Received 6 June 2023; revised manuscript received 7 July 2023)

Abstract

Corner-shared coordination polyhedral crystals (CSCPCs) represented by perovskites have unique and various properties in optics, electrics, and magnetism, leading to their broad applications such as in serving as ferroelectric material, fast ionic conductors, and electro/photo-catalysts. However, the excellent properties are owned only by a very small fraction of CSCPC phases. How to obtain such phases through structural operation has always been a research hotspot and a bottleneck in related fields. Herein, we review the recent research progress of the synthesis of high-performance CSCPC materials from the perspective of phase structure, in order to clarify the intrinsic rules of phase evolution and reveal the mechanism behind the phase manipulation. We first systematically summarize the types of polyhedra and crystal frameworks in CSCPCs and classify the polyhedral distortions as three main types, i.e. cation displacements, polyhedral rotations, and deformations. Based on that, we further analyze and conclude different material synthesis methods. We find that most traditional synthesis methods rely on the phase transitions induced by the change of external physical conditions at a macroscopic level, such as composition, temperature, and pressure. Recently, there was an emerging synthesis method focusing on the microscopic manipulation of polyhedral geometry and topology, such as phase constructions according to tolerance-factor and substrate-proximity effects. The macroscopic synthesis methods and the microscopic synthesis methods share the same phase manipulation mechanism: making crystals transit into the structure-specified phases by inducing polyhedral distortions. The only difference is that the latter is more target-oriented, but its applications are currently limited to octahedral coordination tilt/rotation systems. Expanding its application scope is still a challenge. In addition, we propose two aspects that may be useful in optimizing the synthesis method: one is to clarify the origin of induced distortions and the interaction between different distortions, and the other is to customize the guidelines based on computer science. We hope that the research progress reviewed in this article can provide some valuable references and inspirations for designing and synthesizing the high-performance CSCPC materials.

Keywords: corner-shared coordination polyhedral crystal, polyhedral distortion, phase evolution, property manipulation, synthesis method

PACS: 61.50.Ah, 74.62.Bf, 83.10.Tv

DOI: [10.7498/aps.72.20230947](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230947)

† Corresponding author. E-mail: hongwang2@sjtu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: sqshi@shu.edu.cn



基于多面体畸变的高性能钙钛矿及衍生物的合成研究进展

方成 汪洪 施思齐

Research progress of synthesis of high-performance perovskites and its derivatives based on polyhedral distortion

Fang Cheng Wang Hong Shi Si-Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 186101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230947

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230947>

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

多面体共替代对 $\text{Sr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$ 晶体结构和发光颜色的影响

Effect of polyhedral co-substitution on the crystal structure and luminescence color of $\text{Sr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$

物理学报. 2019, 68(10): 100701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182272>

二维范德瓦耳斯材料的超导物性研究及性能调控

Two-dimensional van der Waals: Characterization and manipulation of superconductivity

物理学报. 2022, 71(18): 187401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220638>

锡基钙钛矿的研究进展及其在发光二极管中的应用

Recent progress of tin-based perovskites and their applications in light-emitting diodes

物理学报. 2021, 70(4): 048503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201284>

扭转双层石墨烯物理性质、制备方法及其应用的研究进展

Review of fabrication methods, physical properties, and applications of twisted bilayer graphene

物理学报. 2018, 67(24): 246802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181432>

前驱体膜处理工艺制备高性能碳基 CsPbIBr_2 钙钛矿太阳能电池

High-performance carbon-based CsPbIBr_2 perovskite solar cells fabricated by precursor film preparation process

物理学报. 2021, 70(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211079>

基于离子化合物的高性能钙钛矿发光二极管

Ionic-compound based high performance perovskite light emitting diodes

物理学报. 2022, 71(20): 208502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220858>