

“十三五”国家重点图书出版规划项目

中外物理学精品书系

前沿系列 · 46

# 钙钛矿太阳能电池

肖立新 邹德春 等 编著



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

“十三五”国家重点图书出版规划项目

中外物理学精品书系

前沿系列 · 46

# 钙钛矿太阳能电池

肖立新 邹德春 王树峰 吴朝新  
秦善 陈志坚 曲波 卞祖强  
孙伟海 黄春辉 马英壮 张丹霏  
郑灵灵 丁雄傑 黄子儒 魏世源  
叶森云 李英强 于潇 李渝  
王伟 彭鸣 编著  
(排名不分先后)



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

## 图书在版编目 (CIP) 数据

钙钛矿太阳能电池 / 肖立新等编著. —北京: 北京大学出版社, 2016. 10  
(中外物理学精品书系)  
ISBN 978-7-301-27551-1

I. ①钙… II. ①肖… III. ①钙钛矿型结构—太阳能电池 IV. ① TM914. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 224397 号

- 书 名 钙钛矿太阳能电池  
GAITAIKUANG TAIYANGNENG DIANCHI
- 著作责任者 肖立新 邹德春 等 编著
- 责任编辑 刘 啸
- 标准书号 ISBN 978-7-301-27551-1
- 出版发行 北京大学出版社
- 地 址 北京市海淀区成府路 205 号 100871
- 网 址 <http://www.pup.cn> 新浪官方微博: @北京大学出版社
- 电 话 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021
- 电子信箱 zpup@pup.cn
- 印刷者 北京中科印刷有限公司
- 经 销 者 新华书店
- 730 毫米 × 980 毫米 16 开本 14.5 印张 插页 2 261 千字  
2016 年 10 月第 1 版 2016 年 10 月第 1 次印刷
- 定 价 48.00 元

---

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: [fd@pup.pku.edu.cn](mailto:fd@pup.pku.edu.cn)

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370



# “中外物理学精品书系”

## 编委会

主任:王恩哥

副主任:夏建白

编委:(按姓氏笔画排序,标\*号者为执行编委)

王力军	王孝群	王 牧	王鼎盛	石 兢
田光善	冯世平	邢定钰	朱邦芬	朱 星
向 涛	刘 川*	许宁生	许京军	张 酣*
张富春	陈志坚*	林海青	欧阳钟灿	周月梅*
郑春开*	赵光达	聂玉昕	徐仁新*	郭 卫*
资 剑	龚旗煌	崔 田	阎守胜	谢心澄
解士杰	解思深	潘建伟		

秘 书:陈小红

# 序 言

物理学是研究物质、能量以及它们之间相互作用的科学。她不仅是化学、生命、材料、信息、能源和环境等相关学科的基础，同时还是许多新兴学科和交叉学科的前沿。在科技发展日新月异和国际竞争日趋激烈的今天，物理学不仅囿于基础科学和技术应用研究的范畴，而且在社会发展与人类进步的历史进程中发挥着越来越关键的作用。

我们欣喜地看到，改革开放三十多年来，随着中国政治、经济、教育、文化等领域各项事业的持续稳定发展，我国物理学取得了跨越式的进步，做出了很多为世界瞩目的研究成果。今日的中国物理正在经历一个历史上少有的黄金时代。

在我国物理学科快速发展的背景下，近年来物理学相关书籍也呈现百花齐放的良好态势，在知识传承、学术交流、人才培养等方面发挥着无可替代的作用。从另一方面看，尽管国内各出版社相继推出了一些质量很高的物理教材和图书，但系统总结物理学各门类知识和发展，深入浅出地介绍其与现代科学技术之间的渊源，并针对不同层次的读者提供有价值的教材和研究参考，仍是我国科学传播与出版界面临的一个极富挑战性的课题。

为有力推动我国物理学研究、加快相关学科的建设与发展，特别是展现近年来中国物理学者的研究水平和成果，北京大学出版社在国家出版基金的支持下推出了“中外物理学精品书系”，试图对以上难题进行大胆的尝试和探索。该书系编委会集结了数十位来自内地和香港顶尖高校及科研院所的知名专家学者。他们都是目前该领域十分活跃的专家，确保了整套丛书的权威性和前瞻性。

这套书系内容丰富，涵盖面广，可读性强，其中既有对我国传统物理学发展的梳理和总结，也有对正在蓬勃发展的物理学前沿的全面展示；既引进和介绍了世界物理学研究的发展动态，也面向国际主流领域传播中国物理的优秀专著。可以说，“中外物理学精品书系”力图完整呈现近现代世界和中国物理科学发展的全貌，是一部目前国内为数不多的兼具学术价值和阅读乐趣的经典物理丛书。

“中外物理学精品书系”另一个突出特点是，在把西方物理的精华要义“请进来”的同时，也将我国近现代物理的优秀成果“送出去”。物理学科在世界范围内的重要性不言而喻，引进和翻译世界物理的经典著作和前沿动态，可以满足当前国内物理教学和科研工作的迫切需求。另一方面，改革开放几十年来，我国的物理学研究取得了长足发展，一大批具有较高学术价值的著作相继问世。这套丛书首次将一些中国物理学者的优秀论著以英文版的形式直接推向国际相关研究的主流领域，使世界对中国物理学的过去和现状有更多的深入了解，不仅充分展示出中国物理学研究和积累的“硬实力”，也向世界主动传播我国科技文化领域不断创新的“软实力”，对全面提升中国科学、教育和文化领域的国际形象起到重要的促进作用。

值得一提的是，“中外物理学精品书系”还对中国近现代物理学科的经典著作进行了全面收录。20世纪以来，中国物理界诞生了很多经典作品，但当时大都分散出版，如今很多代表性的作品已经淹没在浩瀚的图书海洋中，读者们对这些论著也都是“只闻其声，未见其真”。该书系的编者们在这方面下了很大工夫，对中国物理学科不同时期、不同分支的经典著作进行了系统的整理和收录。这项工作具有非常重要的学术意义和社会价值，不仅可以很好地保护和传承我国物理学的经典文献，充分发挥其应有的传世育人的作用，更能使广大物理学人和青年学子切身体会我国物理学研究的发展脉络和优良传统，真正领悟到老一辈科学家严谨求实、追求卓越、博大精深的治学之美。

温家宝总理在2006年中国科学技术大会上指出，“加强基础研究是提升国家创新能力、积累智力资本的重要途径，是我国跻身世界科技强国的必要条件”。中国的发展在于创新，而基础研究正是一切创新的根本和源泉。我相信，这套“中外物理学精品书系”的出版，不仅可以使所有热爱和研究物理学的人们从中获取思维的启迪、智力的挑战和阅读的乐趣，也将进一步推动其他相关基础科学更好更快地发展，为我国今后的科技创新和社会进步做出应有的贡献。

“中外物理学精品书系”编委会 主任  
中国科学院院士，北京大学教授

王恩哥

2010年5月于燕园

## 内 容 简 介

本书从介绍无机钙钛矿材料的结构出发,结合无机钙钛矿材料的结构与二维有机-无机杂化钙钛矿的发光特性,以及杂化钙钛矿的光电性能研究结果,重点介绍其在光伏器件中的应用.本书内容从无机钙钛矿的晶体结构和晶体化学,到杂化钙钛矿材料的结构与物性及钙钛矿的成膜方法与形貌控制,从杂化钙钛矿太阳能电池的电子传输体系、空穴传输体系、界面修饰及柔性器件,到杂化钙钛矿太阳能电池的结构优化以及电池稳定性的影响因素,还包括材料的光电转换微观机制、材料中离子变化对效率及结构稳定性的影响规律、器件的界面与器件物理等.此外,本书还将介绍杂化钙钛矿材料在其他光电器件中的应用,如 OLED 及有机激光器等.

本书是物理、化学、材料、光电子专业的高年级本科生、研究生,以及从事光电领域研究与开发的产学研人员的一本非常有价值的参考书.



## 序：一个有重要意义的机会

谢谢肖立新等同事，让我有机会先读了他们编著的这本书。最近几年，利用杂化的有机金属卤化物钙钛矿材料(为简单起见，以后简写为 HOP 材料)，例如甲胺碘铅( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )，研制的太阳能电池成为科学界一个非常热门的课题。北京大学一批同事积极参与了这方面的研究开发工作，也取得了不少成果。这本书就是他们为有兴趣于这个领域的广大读者编写的，比较全面地反映了这个领域的各个方面。我自己没有在有关研究中做过什么具体工作，在这里是作为一个“先读者”和大家交流一下这样一个新出现的科技领域带给我们的兴奋和期望。

半导体光生伏打效应(或简称光伏效应)是光照在半导体中产生电动势的效应，其实可以分作两类：一类是发生在半导体体内的，一类是发生在半导体的界面的。通常人们把前者叫做丹佛效应，说光伏效应时指的是后者。利用光伏效应制成太阳能电池有很久的历史了。20 世纪 60 年代，著名物理学家 Schokley 从光伏物理过程的细致平衡分析出发，提出了半导体光伏太阳能电池的效率极限的理论。现在的硅太阳能电池，效率接近 25%，已相当接近 Schokley 理论计算的极限了。这和集成电路一样，是对硅的物理和材料工艺技术研究的一个成功范例。但是硅是非直接禁带半导体(硅的价带顶和导带底的简约波矢不在布里渊区同一点)，提炼以及加工硅材料和器件的能耗很大，环境代价也较大，这使得人们希望能有更好的太阳能电池问世。利用 HOP 材料的太阳能电池最近几年取得了惊人的成功，创造了实现这个愿望的一个新机会。

在利用 HOP 材料的太阳能电池中，HOP 材料是吸收体，结合电子传输体(简写为 ETS)和空穴传输体(HTS)构成了 nip 电池结构。作为吸收体的 HOP 材料，例如  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ，现在已经证明是一个标准的直接禁带半导体(它的价带顶和导带底的简约波矢在布里渊区边上同一点，但不是在原点)，带宽近于 1.5eV，对太阳光谱中可见和近红外的部分都有相当强的吸收系数。它的电子和空穴都有相当高的迁移率，有相当长的扩散长度。它的激子是典型的 Wannier-Mott 激子，电离能不高，而且有较好的输运性。从各种角度看，这样的材料做太阳能电池的吸收体都是相当理想的。更何况已经证明，这类

HOP 材料还是铁电体. 铁电半导体材料内部的光伏效应研究得还不够, 它应该可以产生突破 Schokley 理论的条件. 2014 年公布的数据说, 利用甲胺碘铅的太阳能电池效率已近于 20% 了. 我们可不可以期望利用 HOP 材料的太阳能电池会获得相当于或超过硅太阳能电池的结果呢?

现在这类利用 HOP 材料的 nip 电池结构中的 ETS 与 HTS 和传统的半导体太阳能电池的界面有很大不同. 例如常用  $\text{TiO}_2$  做 ETS, 众所周知  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的界面就有许多通常的半导体异质结界面没有的复杂性, 至于其他更复杂一些的 ETS 和 HTS 结构就更缺乏了解了. 所以, 人们都觉得, 现在的利用 HOP 材料的电池, 其界面构造与最优化的构造还离得非常远, 其实我们连一个对问题相对正确的考虑原则都还没有呢! 人们在已经发表的实验报告中看到的利用 HOP 材料的电池结构中一系列特性上的“回滞”(hysteresis)现象就是一个突出表现. 可是这些问题也正是当代纳米科学技术中的其他研究同样遇到过的. 所以, 可以得到比硅电池更高效率, 寿命也较长, 耗能和环境代价低得多的利用 HOP 材料的电池的期望是有一定根据的, 而且, 在探索这个问题中得到的知识可能会对其他学科领域起重要作用.

让人们更兴奋的是, 这两年各方面的报告说明, HOP 材料还可能是一种非常好的光电子器件的材料. 它们产生受激发射的阈值相当低, 而且发光性能也相当好. 我们知道, 像  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  这类的材料, 是很大一类可以写作  $(\text{R}-\text{NH}_3)_n\text{MX}_m$  的 HOP 材料(其中 R 是一个有机分子团, M 是一个 2 价金属, X 是卤素原子)的一个  $n=1, m=3$  的例子. 科学界在对光电子学的探索中, 从 20 世纪 80 年代起, 就尝试做有机-无机的超晶格, 而现在我们面对的是可以叫做原子尺度上的有机-无机超晶格材料. 根据现有的结果, 从光电子学应用的角度看 HOP 材料也是很让人乐观的.

读者们可以仔细看看这本书中收集的各方面情况. 作为一个“先读者”, 我只是表达了对这样一个新的研究领域的兴奋和期望. 半导体科学技术发展的历史是随着它开拓的重大应用来描述的. 有一种说法: 以集成电路作为标志, 把硅叫做第一代半导体; 以光通信为标志, 把 GaAs 一类半导体合金叫做第二代半导体; 以半导体照明为标志, 把 GaN 一类半导体合金叫做第三代半导体. 我个人不是特别赞成这种叫法, 但是如果仿效这样叫法, 我们能不能期望, 将来人们以半导体太阳能电池为重大应用标志, 而把 HOP 材料叫做第四代半导体呢? 我希望阅读这本书, 能够帮助读者在与 HOP 材料有关的基础科学和应用科学研究开发上做出贡献.

中国科学院院士 甘子钊

北京大学物理系

2016 年 3 月 18 日

# 目 录

第一章 钙钛矿晶体结构和晶体化学	
秦善 .....	( 1 )
第二章 杂化钙钛矿光伏材料	
马英壮、孙伟海、张丹霏、肖立新 .....	( 19 )
第三章 杂化钙钛矿的成膜方法与形貌控制	
郑灵灵、肖立新 .....	( 41 )
第四章 杂化钙钛矿太阳能电池的电子传输体系	
丁雄傑、黄子儒、魏世源、陈志坚 .....	( 55 )
第五章 杂化钙钛矿太阳能电池的空穴传输体系	
叶森云、郑灵灵、卞祖强、肖立新、黄春辉 .....	( 76 )
第六章 杂化钙钛矿太阳能电池的界面修饰及柔性器件	
曲波、李英强 .....	( 99 )
第七章 杂化钙钛矿太阳能电池的结构优化	
于潇、邹德春 .....	( 122 )
第八章 杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的影响因素	
孙伟海、张丹霏、肖立新 .....	( 143 )
第九章 杂化钙钛矿材料的光物理过程	
李渝、王伟、王树峰 .....	( 166 )
第十章 杂化钙钛矿在其他光电器件中的应用	
吴朝新、彭鸣、邹德春 .....	( 190 )
展望 .....	( 217 )

# 第一章 钙钛矿晶体结构和晶体化学

秦善

## § 1.1 引言

钙钛矿 (perovskite) 是一个矿物名称, 化学组成为  $\text{CaTiO}_3$ . 它最早在 1839 年由 Rose 发现于俄罗斯乌拉尔山的矽卡岩中, 后以俄罗斯地质学家 Perovski 的名字命名<sup>[1]</sup>. 这是一个神奇的矿物, 发现时只是默默无闻的副矿物, 在其发现的第一个 90 年中研究论文不超过 100 篇, 而今却成为了自然界约 5000 种矿物中人们最熟悉的矿物之一. 根据 SciFinder® 的统计, 仅 2013 年就有 3476 种出版物涉及钙钛矿及相关化合物.

狭义的钙钛矿是指矿物  $\text{CaTiO}_3$  本身, 而广义的钙钛矿则指具有钙钛矿结构类型的  $\text{ABX}_3$  型化合物. 其中 A ( $\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Re}^{n+}$  等) 为大半径的阳离子, B ( $\text{B} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$  等) 为小半径的阳离子, X 为阴离子 ( $\text{X} = \text{O}^{2-}, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$  等). 钙钛矿结构最重要的特征就是半径大小相差悬殊的离子可以稳定共存于同一结构中. 由于在 A, B 和 X 位可容纳元素种类和数量非常广泛, 因此, 具有钙钛矿型结构的化合物种类十分庞大. 另一方面, 由于理想钙钛矿的晶体结构对称性比较高, 基于理想钙钛矿的结构畸变也非常常见, 故钙钛矿可有多种结构畸变类型. 因此, 在众多领域内都可见钙钛矿的身影, 钙钛矿型化合物在地球科学、物理学、材料科学等领域都得到了极其广泛的应用. 钙钛矿最早是作为一个矿物发现的, 表 1.1 列出了自钙钛矿发现近 200 年来关于钙钛矿的大事件.

表 1.1 钙钛矿历史大事件<sup>[2]</sup>

时间	事件	研究者
1839	俄罗斯乌拉尔山矽卡岩中发现钙钛矿 $\text{CaTiO}_3$ 并被命名	Rose(普鲁士)
1851	人工合成钙钛矿 $\text{CaTiO}_3$	Ebelmen(法国)

(续表)

时间	事件	研究者
1876	在火山岩(黄长岩)中发现钙钛矿	Boricky(波希米亚)
1877	在火成的碳酸岩中发现钙钛矿中存在广泛的元素替代现象	Knop(德国)
1898	人工合成钙钛矿结构化合物 $\text{NaNbO}_3$	Holmquist(瑞典)
1912	确认 $\text{CaTiO}_3$ 结构对称性为斜方晶系	Boggild(丹麦)
1922	出现第一个关于 $\text{CaTiO}_3$ 颜料的工业专利	Goldschmidt(挪威)
1925	首次描述钙钛矿的晶体结构	Barth(挪威)
1940s	发现高介电常数的铁电陶瓷——钙钛矿结构的 $\text{CaTiO}_3$	Vul 等(苏联), Hippel(美国), Megaw 等(英格兰)
1949	以 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$ 为代表的层状钙钛矿(Aurivillius相)被发现	Aurivillius(瑞典)
1950	发现钙钛矿 $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_x\text{MnO}_3$ 的铁磁和磁阻现象	Jonker 和 Santen(瑞士)
1955	开发出压电材料钙钛矿 PZT( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ )	Jaffe(美国)
1958	发现弛豫介电材料 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$	Smolenskiy 和 Agranovskaya(苏联)
1958	以 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 为代表的衍生层状钙钛矿(Ruddlesden-Popper相)被发现	Ruddlesden 和 Popper(英格兰)
1970	在碳质球粒陨石中发现钙钛矿	Frost 和 Symes(英格兰)
1972	提出描述钙钛矿结构变化的八面体扭转理论	Glazer(英格兰)
1974	高压下合成硅酸盐钙钛矿 $\text{MgSiO}_3$	刘玲根(澳大利亚)
1975	发现钙钛矿( $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ )的超导现象	Sleight 等(美国)
1978	合成含钙钛矿的陶瓷 SYNROC 用于核废料防护	Ringwood(澳大利亚)
1981	发现质子传导现象的阴离子亏损型钙钛矿( $\text{SrCe}_{1-x}\text{REE}_x\text{O}_{3-\delta}$ )	Iwahara 等(日本)
1986	在钙钛矿结构的铜氧化物陶瓷中发现高温超导现象	Bednorz 和 Muller(瑞士)

(续表)

时间	事件	研究者
1994	开发出含有机-无机盐型钙钛矿用于薄膜晶体管	Mitzi 等(美国)
2006	开发出钙钛矿敏化太阳能电池 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	Kojima 和 Miyasaka 等(日本)
2014	陨石中发现天然产物的 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ 钙钛矿, 命名为 Bridgmanite, 是地球中含量最多的矿物	Tschauner 等(美国)

## § 1.2 钙钛矿家族

典型钙钛矿具有  $\text{ABX}_3$  型的化学组成。从钙钛矿的化学组成角度, 考虑到 A 位、B 位以及 X 位的种类、数量、有序无序替代等因素, 我们可以将  $\text{ABX}_3$  型钙钛矿型化合物划分为多种类型。有原型 ( $\text{ABX}_3$ ), 有序型 (A 位有序、B 位有序、AB 双位有序等), 阴离子亏损型 ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_5$ ), 富阴离子型 ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ ) 等。图 1.1 给出了这种钙钛矿分类的基本架构。也有一些不能归属在这种分类体系里面的钙钛矿, 我们下面分别叙述。

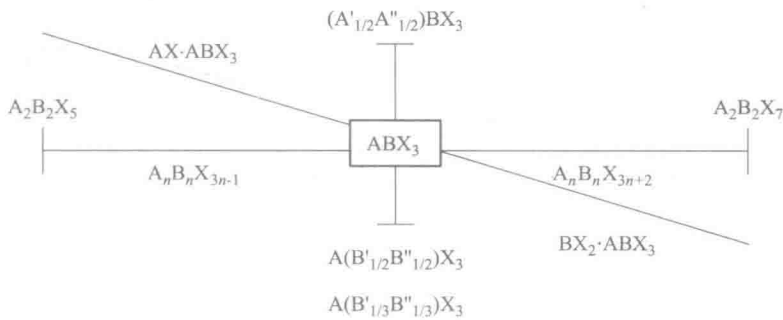


图 1.1  $\text{ABX}_3$  型钙钛矿及其分类

### 1.2.1 $\text{ABX}_3$ 原型

典型例子如  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  等, 满足理想化学式  $\text{ABX}_3$ 。其晶体结构不一定是理想的立方结构, 也可有轻微的畸变, 如  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{KCuO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,

RbMnF<sub>3</sub> 等. 如果有类质同象替代发生, 则会形成结构畸变的固溶体, 如 Pb(Ti, Zr)O<sub>3</sub>, (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>, (Ba, K)BiO<sub>3</sub>, (Rb, K)NiF<sub>3</sub> 等.

### 1.2.2 有序型

与 ABX<sub>3</sub> 原型类似, 满足 A, B, X 的化学计量比, 但在 A 位和/或 B 位存在离子的有序分布, 可用一个通式 (A'<sub>1-x</sub>A''<sub>x</sub>)(B'<sub>1-y</sub>B''<sub>y</sub>)X<sub>3</sub> 表示. 具体的例子, 如 A 位有序型 Na<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>, B 位有序型 Ba<sub>4</sub>(NaSb<sub>3</sub>)O<sub>12</sub>, AB 双位有序型 BaLaZnRuO<sub>6</sub> 等等.

### 1.2.3 阴离子亏损型

用通式 A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>X<sub>3n-1</sub> 表达, 此处  $n=2\sim\infty$ , 且 A/B=常数. 如 Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $n=2$ ), Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>TiO<sub>8</sub> ( $n=3$ ), Sr<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>11</sub> ( $n=4$ ) 等等.

### 1.2.4 富阴离子型

用通式 A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>X<sub>3n+2</sub> 表达, 此处  $n=4\sim\infty$ , 且 A/B=常数. 实例如 Sr<sub>4</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>14</sub> ( $n=4$ ), Sr<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>TiO<sub>17</sub> ( $n=5$ ), Sr<sub>6</sub>Ta<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>20</sub> ( $n=6$ ) 等.

### 1.2.5 Ruddlesden-Popper 型

此类化合物的特点是同 ABX<sub>3</sub> 相比, 规律地多出来 AX 或 BX<sub>2</sub>, 且 A/B 不是常数. 如 AX · nABX<sub>3</sub>, BX<sub>2</sub> · nABX<sub>3</sub> 等. 前者的例子如 Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> (相当于 CaO · CaMnO<sub>3</sub>), Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (相当于 CaO · 2CaMnO<sub>3</sub>), Ca<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (相当于 CaO · 3CaMnO<sub>3</sub>). 这三种化合物用一通式 Ca<sub>1+x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>1+3x</sub> ( $x=1, 2, 3$ ) 表达即可.

## § 1.3 钙钛矿的晶体结构

### 1.3.1 理想的钙钛矿及其结构特点

理想钙钛矿的通式为 ABX<sub>3</sub>, 具有等轴晶系结构, 空间群为 *Pm3m* (No. 221), 单胞中的原子坐标参数为: A(0 0 0), B(1/2 1/2 1/2), X(1/2 1/2 0). ABX<sub>3</sub> 结构可以近似看作密堆积的结果, 堆积层垂直于立方体的体对角线[111]. 在立方最紧密堆积排列中, A 和 X 不加区分, 共同按照立方最紧密堆积排列, 较小的阳离子 B 占据八面体空隙, 且不与阳离子 A 相邻(图 1.2 (a)). 所以, 在钙钛矿晶体中, 可看成 A 和 X 共同按立方最紧密堆积结构排列, B 原子充填八面体空隙.

从配位多面体角度,理想钙钛矿  $ABX_3$  的晶体结构可视为  $[BX_6]$  八面体在三维空间共角顶连接组成的网格状框架, A 位离子的配位数为 12, 形成配位的  $[AX_{12}]$  立方八面体, 而 X 阴离子的配位数是 2, 有 2 个 B 离子与之相邻(图 1.2(b)). 这种理想结构称为钙钛矿的原型. 而相对理想结构而发生畸变的结构则为异型. 钙钛矿的原型结构经畸变可以形成众多的异型结构.

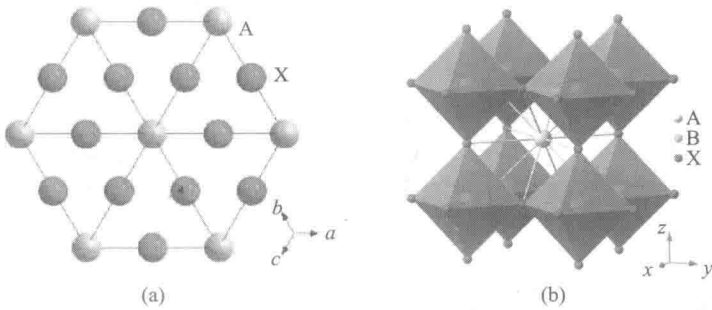


图 1.2 理想钙钛矿  $ABX_3$  的晶体结构

- (a) 理想钙钛矿结构垂直  $[111]$  方向的投影, A 和 X 离子沿此  $[111]$  方向做立方密堆积;  
 (b)  $[BX_6]$  八面体共角顶连接形成三维架状, 12 次配位 A 离子位于结构孔洞中

### 1.3.2 理想钙钛矿的结构相变

在外界温度和(或)压力条件改变以及类质同象(或掺杂)的影响下,理想  $ABX_3$  钙钛矿型结构( $Pm\bar{3}m$ )会发生一系列的畸变而产生晶体结构的相变, 即从理想的等轴晶系经多种方式转变为四方、斜方晶系等低对称结构. 基于对不同化学组成钙钛矿化合物的实验研究, 钙钛矿的结构相变至少可以通过 4 种截然不同的过程完成:

- (1)  $[BX_6]$  八面体的相对扭转(tilting)畸变;
- (2) 八面体中心 B 阳离子的相对位移;
- (3)  $[BX_6]$  八面体的畸变;
- (4) A 位阳离子的相对位移.

其中又以(1)和(2)最为普遍, 且在某些情况下, (1)和(2)两种情形也可能同时发生.

最常见的低对称钙钛矿大多是四方和斜方晶系变体, 如  $I4/mcm$ ,  $Pbnm$  等, 具有此种结构的钙钛矿占钙钛矿总数的 50% 以上. 与理想结构相比,  $Pbnm$  结构可视为理想结构中的  $[BX_6]$  八面体发生了扭转或 X 离子发生了微小的规律位移. 这样的晶体结构相变一般不伴随原子排列方式的变化和体积的跃迁, 只涉及晶格畸变和对称程度的降低, 因此钙钛矿的晶体结构相变非常



接近晶体的二级相变。

从经验和理论分析角度，钙钛矿的异型结构与原型(空间群  $Pm\bar{3}m$ )存在衍生关系。由于结构的对称性可用空间群表示，异型结构与原型结构之间实际存在有一定的衍生关系，符合群论的运算关系。图 1.3 是基于群论关系建立起来的原型和异型之间的关系，它们之间就是子群-母群关系。

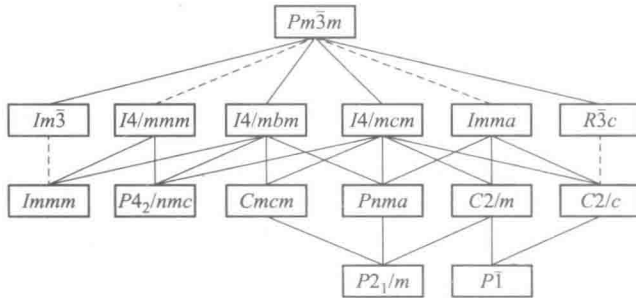


图 1.3 理想钙钛矿( $Pm\bar{3}m$ )及其结构相变关系<sup>[3]</sup>

实线对应二级相变，虚线对应一级相变

### 1.3.3 钙钛矿结构对称性原理

20 世纪初至今，随着对钙钛矿认识的深入，众多学者对钙钛矿的晶体结构理论做了积极探索和发展，逐渐从定性描述转为定量描述，形成了一些观点和理论，并对钙钛矿结构的描述以及原型与异型结构之间的相转变分析提供了依据。其中一些重要的成果有：容忍因子(tolerance factor)<sup>[4]</sup>、八面体扭转(octahedron tilt)<sup>[5-10]</sup>、体积参数法(global parameterization method, GPM)<sup>[11-12]</sup>等，下面做简介。

#### 1.3.3.1 容忍因子

对理想钙钛矿结构  $Pm\bar{3}m$  而言，A 位阳离子与阴离子大小相当，那么 X—A—X 键的长度就等于  $(2R_X + 2R_A)$  或  $\sqrt{2}$  倍立方晶胞边长，立方晶胞边长等于  $(2R_X + 2R_B)$ 。在理想情况下，基于密堆积而导出的几何关系为： $(R_X + R_A) = \sqrt{2}(R_X + R_B)$ <sup>[4]</sup>。在实际的钙钛矿结构化合物中，A, B, X 离子种类和半径大小不同，为了定量地描述钙钛矿的结构稳定性，引入一个参数“容忍因子” $t$  来定量评估这一关系，即

$$t = (R_A + R_X) / \sqrt{2}(R_B + R_X).$$

若在 A 位和(或)B 位存在多个离子时，则可取其平均半径。例如当 B 位置同时存在三价和五价阳离子时，