



结构因子对钙钛矿结构和热力学稳定性的预测

王梦辉^{1,2}, 胡华帅^{1,2}, 林世建^{1,2}, 杨盼³, 杨冬燕^{1,2*}

1. 兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000;

2. 兰州大学稀有同位素前沿科学中心, 兰州 730000;

3. 烟台大学核装备与核工程学院, 烟台 264005

* 联系人, E-mail: ydy@lzu.edu.cn

2023-01-14 收稿, 2023-06-30 修回, 2023-07-04 接受, 2023-07-05 网络版发表

国家自然科学基金(11805088)和甘肃省自然科学基金(20JR5RA230)资助

摘要 钙钛矿材料具有优异的物理化学性能,在电催化、超导、光电转换、高放射性核废物固化等领域均有重要应用,被誉为“万能材料”。钙钛矿材料的稳定性对其服役性能具有重要影响。为了对钙钛矿材料的结构与稳定性进行准确预测,指导新型钙钛矿材料的设计与合成,研究者们先后提出了几种结构因子以描述钙钛矿材料晶胞局部或整体的结构特征,包括Goldschmidt容忍因子(t)、八面体因子(μ)、原子堆积比(η)、新的容忍因子(τ),以及这些结构因子的组合,如二维 t - μ 图、 $(\mu+t)$ 和 $(\mu+t)$ ⁷。本文对这些结构因子进行了综述,详细介绍了它们提出的背景、表达式、物理意义和相应的对钙钛矿材料稳定性的预测判据,以期为钙钛矿材料的设计、合成与应用提供指导。此外,本文也探讨了结构因子与钙钛矿材料部分性能之间的关联。

关键词 钙钛矿, 结构因子, 结构稳定性, 抗辐照性能

钙钛矿(perovskite)是一类具有钙钛矿结构类型的化合物的统称^[1]。理想钙钛矿化合物的化学通式为 ABX_3 ,其中,A位阳离子为半径较大的稀土或碱土等金属元素,B位阳离子为半径较小的过渡金属元素,X位阴离子通常为氧或卤族元素。依据化学组成,钙钛矿化合物可在A、B和X位容纳不同种类和一定数量的元素,这使得钙钛矿化合物组成庞杂。化学组成的差异使得钙钛矿材料具有不同的物理和化学特性,因而钙钛矿材料在众多领域有着极其广泛的应用,可作为催化剂^[2,3]、电池材料^[4,5]、质子传导材料^[6,7]、铁电和压电材料^[8,9]以及光电子学材料^[10,11]等。

材料的性能与结构有着密不可分的联系,对材料结构内在形成规律的探究极为重要。1926年至今,研究者们从钙钛矿化合物的结构出发,致力于寻找能够描述其结构形成规律并预测结构稳定性的几何参数或结

构因子。1926年,Goldschmidt^[12]以钙钛矿材料的晶胞结构为基础提出首个结构因子,被称作容忍因子(tolerance factor),目前已被广泛用来评估钙钛矿材料的稳定性并指导新材料的设计与合成。但是研究表明,Goldschmidt容忍因子评估预测钙钛矿材料结构稳定性的准确率不高。因此,八面体因子(octahedral factor)^[13]、原子堆积比(atomic packing fraction)^[14]等几何参数被相继提出。将容忍因子、八面体因子和原子堆积比这3个参数进行数值组合,也可以用来预测钙钛矿材料的结构稳定性,而且预测的准确率得到极大改善。此外,也有研究者通过数据分析方法提出新的容忍因子(new tolerance factor)^[15],以提高预测的准确率,并且得到了实验上的证实。

探索钙钛矿化合物的结构形成规律以及影响其结构稳定性的因素,对设计、筛选和发现新的钙钛矿材

引用格式: 王梦辉, 胡华帅, 林世建, 等. 结构因子对钙钛矿结构和热力学稳定性的预测. 科学通报, 2023, 68: 3146–3154

Wang M H, Hu H S, Lin S J, et al. Prediction of perovskite structures and thermodynamic stabilities from structural factors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 3146–3154, doi: [10.1360/TB-2023-0049](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0049)

料具有十分重要的意义。本文对上述的Goldschmidt容忍因子、八面体因子、原子堆积比以及新的容忍因子等结构因子的提出背景、计算方法以及对钙钛矿结构稳定性预测的准确度进行了综述, 以期为后续钙钛矿化合物的制备、性能和应用研究提供一定的指导。

1 钙钛矿结构

理想的 ABX_3 钙钛矿具有体心立方结构, 属于 $Pm-3m$ 空间群, 如图1(a)所示。可以看到, A位阳离子位于立方晶胞的体心, B位阳离子处在立方晶胞的8个顶点, X位阴离子位于立方晶胞12条边的每个中心。一般来说, A位阳离子与晶胞中所有X位阴离子配位, 即为12配位, B位阳离子为6配位, 与最近邻的6个X位阴离子形成一个八面配位多面体。 BX_6 配位八面体通过角共享的方式相互连接构成钙钛矿的三维框架, A位阳离子填充在框架的间隙中。大多数钙钛矿化合物的X位阴离子为氧或卤族元素, 也有少量的氢化物^[16~19]、氟氧化物^[20~23]、氮氧化物^[24~27]等钙钛矿结构材料。通常, 在稳定的立方钙钛矿结构中, A位阳离子的半径比B位阳离子的半径稍大($r_A > r_B$)。在 BX_6 八面体中, B位阳离子与X位阴离子之间的半径尺寸也要求适配, 若离子尺寸不匹配, 钙钛矿的立方结构则会发生畸变, 相变为四方相、正交相等钙钛矿结构或变为非钙钛矿结构。

当B位阳离子由两种元素占据时, 则会形成化学式为 $A_2BB'X_6$ 的双钙钛矿结构, 其理想晶型也为立方相, 如图1(b)所示。与 ABX_3 钙钛矿晶体结构类似, 双钙钛矿结构中交替占据B位的B和B'离子分别与它们最近邻的氧原子形成 BO_6 和 $B'O_6$ 八面体, 这两种八面体规则排列形成三维架构, A位阳离子位于相邻的8个八面体空隙

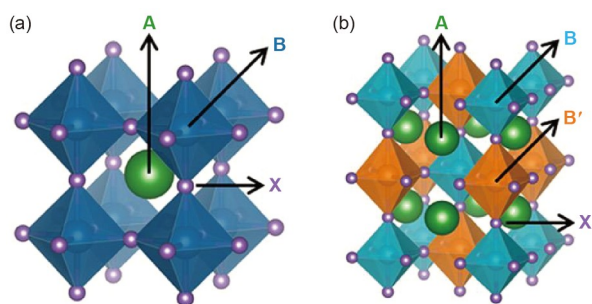


图1 (网络版彩色)晶体结构示意图^[15]。(a) 理想立方 ABX_3 钙钛矿晶体结构; (b) $A_2BB'X_6$ 双钙钛矿晶体结构

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of crystal structures^[15]。(a) Ideal cubic ABX_3 perovskite crystal structure; (b) $A_2BB'X_6$ double perovskite crystal structure

中。若钙钛矿结构单元和其他结构单元交替堆叠, 则形成层状钙钛矿结构, 包括Aurivillius相、Ruddlesden-Popper相和Dion-Jacobson相结构。Aurivillius相层状钙钛矿由萤石结构的铋氧层和钙钛矿层交错排列形成, 如图2(a)所示, 其化学通式为 $(Bi_2X_2)^{2+}(A_{n-1}B_nX_{3n+1})^{2-}$ 。Ruddlesden-Popper相层状钙钛矿结构如图2(b)所示, 由岩盐结构和钙钛矿结构交错堆叠形成, 其结构通式为 $(ABX_3)AX$ 。Dion-Jacobson相层状钙钛矿结构如图2(c)所示, 分子式单元被层间碱金属阳离子隔开, 其分子式为 $A'(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$ 。

2 钙钛矿结构因子

2.1 容忍因子 t (Goldschmidt's tolerance factor)

为了探究钙钛矿结构材料的形成规律, 1926年, Goldschmidt^[12]从钙钛矿化合物的几何构型出发, 提出了首个描述钙钛矿结构材料稳定性的结构因子, 即Goldschmidt容忍因子 t (tolerance factor), 其表达式为

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

式中, r_A 、 r_B 和 r_X 分别是A、B、X离子的离子半径。从几何构型上来说, 理想立方钙钛矿结构中B-X键键长的两倍与晶胞边长相等, A-X键键长的两倍与晶胞的面对角线相等。根据几何结构关系, 若要形成理想的立方钙钛矿晶体结构, A-X键的键长与B-X键的键长之比

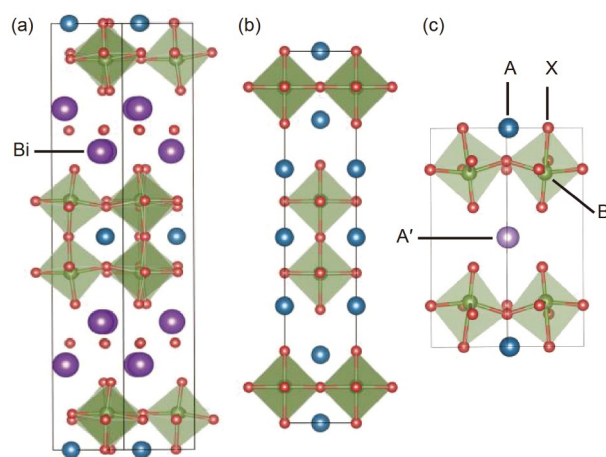


图2 (网络版彩色)层状钙钛矿结构示意图^[28]。(a) Aurivillius相; (b) Ruddlesden-Popper相; (c) Dion-Jacobson相

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of the layered perovskite structure^[28]。(a) Aurivillius phase; (b) Ruddlesden-Popper phase; (c) Dion-Jacobson phase

应为 $\sqrt{2}:1$ 。假设A-X键和B-X键的键长分别为 r_A 、 r_X 和 r_B 、 r_X 的离子半径之和,理想立方钙钛矿的Goldschmidt容忍因子 $t=1$ 。 t 值的大小在一定程度上可以评估钙钛矿晶体结构的稳定性^[29],大多数钙钛矿在 $0.71 < t < 1.10$ 范围内形成。由于组成元素之间离子尺寸匹配的问题,钙钛矿化合物可形成不同的晶体结构。通常,当 $0.90 < t < 1.00$ 时,形成立方相的钙钛矿结构;当 $0.71 < t < 0.9$ 时,形成正交相或菱方相的钙钛矿结构;当 $1.00 < t < 1.10$ 时,则形成四方相或六方相的钙钛矿结构^[30]。当 $t > 1.00$ 或 $t < 0.90$ 时,BX₆八面体会产生一定程度的倾斜扭曲,导致钙钛矿晶体结构畸变,结构稳定性下降。Goldschmidt容忍因子 t 并未考虑BX₆八面体对钙钛矿结构材料稳定性的影响,这是 t 的不足之处。

Goldschmidt容忍因子 t 可仅凭借元素组成和离子半径预测钙钛矿结构的稳定性,已广泛成为衡量钙钛矿结构材料形成的标准并可对钙钛矿结构材料的稳定性进行预测,同时也为实验合成稳定的钙钛矿材料提供了理论指导。除了用于氧化物钙钛矿结构材料,Goldschmidt容忍因子 t 也可用于氟化物、氯化物等钙钛矿结构材料,但预测的准确率较低^[15]。

Goldschmidt容忍因子 t 的计算需要用到离子半径数据。目前,离子半径值通常采用Shannon修正的有效离子半径^[31],同一元素的Shannon有效离子半径随化合价和配位数的变化而变化。在有机无机杂化钙钛矿中,有机阳离子基团的离子半径一般用其平均离子半径描述,比如CH₃NH₃⁺的半径为 $r_A=0.18$ nm;CH(NH₂)₂²⁺的半径为 $r_A=0.19\sim0.22$ nm^[32]。此外,也有研究者基于键价模型BVM(bond valence model),用A-O键长和B-O键长取代A、O和B、O离子半径之和对Goldschmidt容忍因子进行计算。Zhang等人^[33]基于BVM对376种ABO₃化合物的容忍因子进行计算,建立了ABO₃钙钛矿化合物稳定性的新判据,即 t 处在 $0.822\sim1.139$ 范围内可形成稳定的钙钛矿化合物。该方法可有效评估碘酸盐钙钛矿(AIO₃)的容忍因子数值,这是因为I和O的离子半径之和与理想I-O键的键长差异较大,因此对于碘酸盐钙钛矿来说,采用理想键长评估容忍因子更为合理。此外,他们发现钙钛矿形成过程中的结构稳定性与A、B阳离子的化合价有关,稳定性大小遵循A⁺B⁵⁺O₃型>A²⁺B⁴⁺O₃型>A³⁺B³⁺O₃型的规律。除了修正离子半径^[33~36],对于 t 值准确度的提高还可通过构建二维结构图^[13,37,38]或借助高维机器学习模型^[29,39,40]添加判据等方法。

2.2 八面体因子 μ (octahedral factor)

如前所述,钙钛矿的三维架构由角共享的BX₆八面体连接而成,因此钙钛矿晶体结构的稳定性受BX₆八面体的影响,若BX₆八面体不稳定,则无法形成稳定的钙钛矿结构。为进一步探究ABX₃钙钛矿的形成规律,引入八面体因子 μ (octahedral factor),其表达式为

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}, \quad (2)$$

式中, r_B 、 r_X 是B、X离子的离子半径。 μ 因子基于钙钛矿的晶体几何结构提出,用以评估BX₆八面体的稳定性。Li等人^[13]从陶瓷相图中收集了197种ABO₃化合物(其中121种具有钙钛矿结构),对这197种ABO₃化合物的 t 和 μ 进行计算,以 t 为横坐标, μ 为纵坐标,绘制了二维 t - μ 图。结果发现,稳定的钙钛矿区域与不稳定的钙钛矿区域之间存在明显的分界线。稳定钙钛矿结构要求B阳离子半径 r_B 存在一个最低限度(0.53 Å), r_B 太小将导致BX₆八面体不稳定,也就是说,稳定钙钛矿结构的 μ 存在最小限值,即 $\mu > 0.425$ 。相比于容忍因子 t , t - μ 为评估钙钛矿结构的稳定性提供了更充分的判断依据。

Li等人^[37]通过二维 t - μ 图研究了186种ABX₃(X=F, Cl, Br, I)化合物中钙钛矿可成形的稳定范围,结果显示 t 和 μ 也可以很好地将上述186种ABX₃化合物划分为钙钛矿和非钙钛矿,并且卤化物钙钛矿的稳定性成形范围可总结为 $0.813 < t < 1.107$ 和 $0.377 < \mu < 0.895$ 。由于BX₆八面体是钙钛矿结构的基本单元,当八面体因子太小时,钙钛矿结构框架将不稳定,因此卤化物钙钛矿可稳定存在的 μ 最低限值应为0.442。尽管Goldschmidt容忍因子 t 和八面体因子 μ 都给出了钙钛矿结构可合成的约束范围,但是部分材料的可成形性并不满足上述经验规律,如Ag₂O-Bi₂O₅和Na₂O-Sb₂O₅的容忍因子 t 和八面体因子 μ 值处于钙钛矿所要求的范围内,却无法合成稳定的钙钛矿。这说明 t - μ 对钙钛矿材料的成形性和稳定性的预测存在局限性。

结构因子是衡量钙钛矿结构能否形成的判据,用于描述钙钛矿结构框架的稳定性,可用于定性判断钙钛矿材料的稳定性。热力学稳定性(如分解能)表征钙钛矿材料的本征稳定性,可用于筛选稳定的钙钛矿材料^[41]。研究表明,钙钛矿材料的热力学稳定性越高,结构稳定性就越强。Sun和Yin^[14]借助 t - μ 图研究了138种立方钙钛矿(含12种ABX₃卤化物、18种ABX₃硫系化合物、72种A₂BB'X₆卤化物和36种A₂BB'X₆硫系化合物)

的热力学稳定性. 他们将基于第一性原理密度泛函理论计算出的分解能(ΔH_D)与Goldschmidt容忍因子和八面体因子结合, 得到了如图3所示的结果, 图中红色圆点表示该钙钛矿材料稳定($\Delta H_D > 0$), 黑色圆点表示该钙钛矿材料不稳定($\Delta H_D < 0$), 稳定的钙钛矿和不稳定的钙钛矿在 t - μ 图上存在一条明显的分界线, 对应 $\mu+t$ 为常数. 22种在实验上已经证实能否合成立方相的钙钛矿化合物也在图3中标出, 其中红色字体表示该化合物可以合成立方相, 黑色字体表示无法合成. 从图3可以看到, 理论计算的结果成功地预测了这些化合物在立方相中的稳定性. 受该分界线的启发, 他们又构建了这138种立方钙钛矿的分解能与 $\mu+t$ 的二维图, 结果如图4(a)所示, 发现卤化物钙钛矿(蓝色圆点)和硫系化合物钙钛矿(橙色圆点)的 ΔH_D 与 $\mu+t$ 呈线性相关. 就预测的准确率而言, $\mu+t$ 对于卤化物钙钛矿和硫系化合物钙钛矿热力学稳定性的预测准确率分别为74%和85%, 而 μ 和 t 只能达到56%、65%和71%、81%(图4(c)).

2.3 原子堆积比 η (atomic packing fraction)

t 和 μ 给定的是预测钙钛矿材料可成形性及其稳定性的约束范围, 但是对于两种钙钛矿材料之间的相对稳定性, t 和 μ 却不能对其进行很好地比较.

为进一步优化描述钙钛矿材料稳定性的几何参数, Sun和Yin^[14]基于钢球模型引入原子堆积比 η (atomic packing fraction), 其表达式为

$$\eta = \frac{V_A + V_B + 3V_X}{a^3}, \quad (3)$$

式中, V_A 、 V_B 和 V_X 分别是A、B和X的原子体积(基于钢球模型); a 是立方钙钛矿晶胞的晶格常数. 根据原子堆积因子的物理含义, η 越高, 钙钛矿晶体几何结构越稳定. 但是进一步的研究表明, η 评估钙钛矿热力学稳定性的准确率并不高, 如图4(c)所示. 进一步将 η 作为 $\mu+t$ 的修正指数项得到结构因子 $(\mu+t)^\eta$, 并将其与 ΔH_D 作图, 发现二者之间的线性关系极其显著, 如图4(b)所示. 对于两种钙钛矿材料, $(\mu+t)^\eta$ 值越高(结构越稳定), 分解能(ΔH_D)越高(热力学稳定性越高). $(\mu+t)^\eta$ 对于卤化物钙钛矿和硫系化合物钙钛矿相对稳定性的预测准确率分别高达86%和90%, 如图4(c)所示. Sun和Yin^[14]借助所得到的 $(\mu+t)^\eta$ - ΔH_D 拟合关系对另外69种新钙钛矿材料(含42种钾钙钛矿化合物和27种氧化物钙钛矿)的分解能进行预测, 其结果与通过第一性原理计算得到的分解

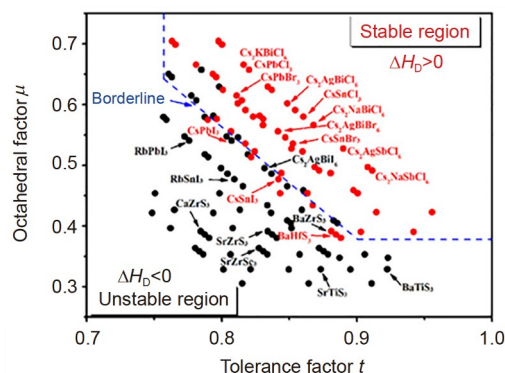


图3 138种立方钙钛矿的分解能与 t - μ 图^[14]

Figure 3 t - μ diagram considering decomposition energies of 138 cubic perovskites^[14]

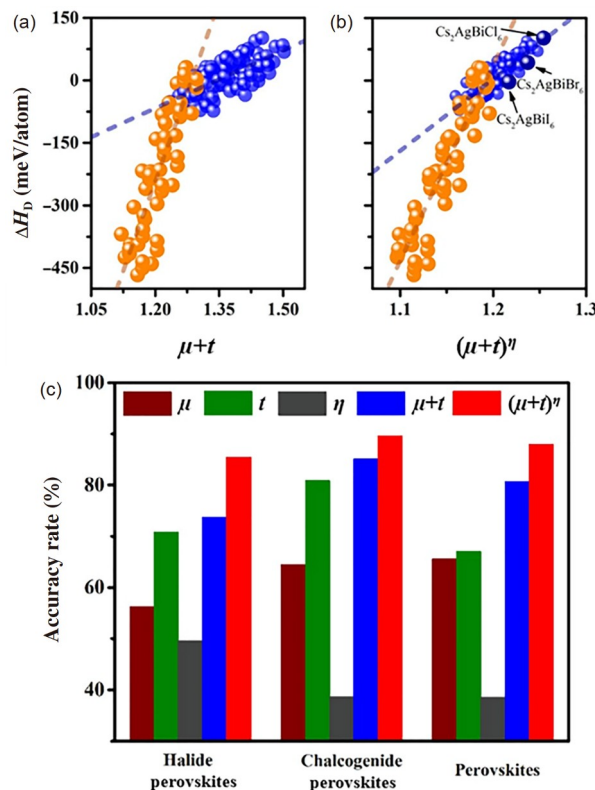


图4 原子堆积比的引入^[14]. 138种立方钙钛矿的分解能与 $(\mu+t)$ (a) 和 $(\mu+t)^\eta$ (b); (c) 5种几何参数对钙钛矿材料相对稳定性预测的准确度
Figure 4 Introduction of atomic packing fraction^[14]. Decomposition energies of 138 cubic perovskites are related to $(\mu+t)$ (a) and $(\mu+t)^\eta$ (b); (c) accuracy rate of five geometric parameters to predict the relative stability of perovskite materials

能十分相符. 相较于 t 、 t - μ 图和 $\mu+t$, $(\mu+t)^\eta$ 对钙钛矿材料稳定性预测的准确率有了极大提高.

此外, Travis等人^[35]发现基于Shannon半径计算得到的容忍因子不能准确预测32种已知无机碘化物钙钛

矿的稳定性,这是因为Shannon半径是从离子性化合物衍生而来的,对共价性化合物的适用性不高.此外,离子半径也受配位数的影响.因此,Sun和Yin^[14]分别考虑了Shannon半径、Pauling共价半径以及配位环境,进一步对上述138种立方钙钛矿的 ΔH_D 和 $(\mu+t)^n$ 之间的关系进行计算,发现 ΔH_D 和 $(\mu+t)^n$ 仍线性相关.由此可见, $(\mu+t)^n$ 对于钙钛矿材料稳定性的预测不会明显受化学键的离子性或共价性以及配位数的影响.

$(\mu+t)^n$ 为两种钙钛矿材料稳定性之间的比较提供了可靠的判据,为精确控制稳定钙钛矿的化学成分提供了指导,有助于高效率、高通量地设计新型稳定钙钛矿.然而, $(\mu+t)^n$ 仅针对立方相的钙钛矿结构材料做出了预测,对于其他晶体结构类型(如四方相和正交相)的钙钛矿结构材料预测的准确度还有待进一步探究.

2.4 新的容忍因子 τ (new tolerance factor)

Bartel等人^[15]基于压缩感知原理的数据驱动方法(sure independence screening and sparsifying operator, SISSO),提出了新的描述钙钛矿结构稳定性的容忍因子 τ (new tolerance factor),其表达式为

$$\tau = \frac{r_X}{r_B} - n_A \left[n_A - \frac{r_A/r_B}{\ln(r_A/r_B)} \right] \quad (4)$$

式中, n_A 是A位阳离子的化合价, r_A 、 r_B 和 r_X 分别是A、B、X离子的离子半径. τ 考虑到影响钙钛矿结构材料稳定性的八面体因子 $\mu(\mu=r_B/r_X)$,确定了稳定的钙钛矿结构材料一般在 $\tau < 4.18$ 范围内形成.

相较于Goldschmidt容忍因子 t , τ 预测钙钛矿材料可成形性的准确率得到了极大提高.在对576种 ABX_3 ($X=O^{2-}$, F^- , Cl^- , Br^- , I^-)钙钛矿(实验上可以合成并具有角共享 BX_6 八面体)及非钙钛矿化合物(可以合成但无角共享八面体或无法合成)的结构稳定性预测中,准确率分别高达94%(钙钛矿)和89%(非钙钛矿),而 t 仅有94%和49%的区分率.如图5(a),(b)所示, τ 对576种 ABX_3 化合物的分类情况明显提高.此外, τ 对于氧化物(92%)、氟化物(92%)、氯化物(90%)、溴化物(93%)、碘化物(91%)的预测准确率几乎一致,同时有效提高了 t 对含Cl、Br、I等的卤化物钙钛矿的预测准确率(分别为51%、56%、33%).

τ 不仅提高了对 ABX_3 钙钛矿材料可成形性预测的准确率,也提高了对 $A_2BB'X_6$ 双钙钛矿结构材料的预测效果.在无机晶体结构数据库(inorganic crystal structure

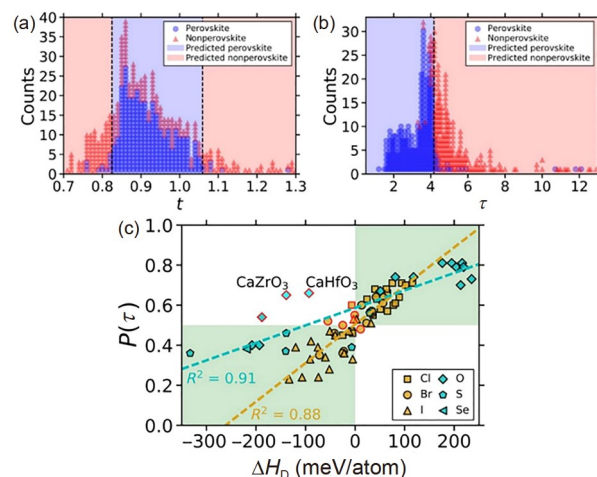


图5 新的容忍因子的引入^[15]. (a) t 和 τ (b)对576种 ABX_3 化合物的分类情况; (c) 36种双钙钛矿卤化物和37种单、双钙钛矿的 $P(\tau)$ 和分解能

Figure 5 Introduction of new tolerance factor^[15]. Classification of 576 ABX_3 compounds by t (a) and τ (b); (c) $P(\tau)$ and decomposition energies of 36 double perovskite halides and 37 single and double perovskites

database, ICSD)中筛选出918种 $A_2BB'X_6$ 化合物,其中868种可形成钙钛矿结构, τ 能正确预测这868种双钙钛矿中的806种,准确率达91%^[15].

研究表明, τ 与钙钛矿结构材料的稳定性概率 $P(\tau)$ 存在单调关联,即 τ 值越小,材料的稳定性概率越高^[15]. Bartel等人^[15]基于第一性原理计算研究了73种单、双卤化物和硫系钙钛矿化合物的分解能,其中64种材料计算得到的稳定性与 τ 预测的稳定性结果一致,并且 $P(\tau)$ 与 ΔH_D 线性相关,如图5(c)所示,进一步表明钙钛矿材料的结构稳定性与热力学稳定性相互关联.

3 结构因子与钙钛矿性能的关系

3.1 结构因子与物理性能

容忍因子 t 不仅可以预测钙钛矿的结构稳定性,还与钙钛矿材料的热学、电学等性能存在关联. Ablitt等人^[42]发现, Ruddlesden-Popper相层状钙钛矿 Ca_2MnO_4 的单轴(仅沿其分层轴)线性热膨胀系数与 t 值有关.在单轴负热膨胀(negative thermal expansion, NTE)相的稳定窗口内,单轴负热膨胀的大小随着 t 值的减小而增大;在高 t 和低 t 稳定性极限下会发生具有正热膨胀(positive thermal expansion, PTE)的相变. $A_{4-x}B_xNi_3O_{10}$ (A和B=La, Pr, Nd; $x=0, 1, 2, 3$)的相变温度和室温电阻率随 t 系统地变化,随着 t 的增加,化合物导电性增强^[43].

$\text{Ca}_{3-x}\text{La}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) 的居里温度随 t 的增加而线性下降, 引起铁电极化减弱^[44]。从以上研究结果可以看出, 通过改变 t 值, 可以实现对钙钛矿材料性能的调控。

结构因子影响钙钛矿材料的本征结构稳定性, 研究表明, 钙钛矿材料的本征结构稳定性越高, 其湿度稳定性、热稳定性及光照稳定性就越强^[45]。除此之外, 钙钛矿材料的稳定性还受一些外部因素的影响。例如, 对于湿度稳定性, 制备条件、辅助结晶添加剂以及封装会影响材料的稳定性。对于光热稳定性, 结晶质量以及材料表面复合现象会影响材料的稳定性。

3.2 结构因子与抗辐照性能

钙钛矿的晶体结构可容纳高放射性核素离子, 如铀系、⁹⁰Sr 和 ¹³⁷Cs 等^[46-51], 是一种潜在的高放射性核废物固化基材, 具有重要的应用前景。在放射性核素离子的衰变辐照之下, 固化基材会发生结构损伤, 如晶格肿胀、晶相转变、非晶化、辐照分解等, 进而引起性能下降。因此, 优异的耐辐照性能是钙钛矿材料作为高放废物固化基材必须具备的关键性能之一。Lian 等人^[52] 对烧绿石型高放废物固化基材 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (A 为稀土元素, B 为 Ti 和 Sn) 进行研究, 实验测得了由 A_2O_3 和 BO_2 化合形成 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 的生成焓 ΔH 及 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 在 1 MeV Kr^{2+} 辐照下的临界非晶化温度, 结果显示二者之间存在强烈的依赖关系。生成焓 ΔH 的绝对值越大, 即反应放热越多, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 的临界非晶化温度越高, 即抗辐照引起的非晶化性能越好^[53]。也就是说, 烧绿石材料的热稳定性越好, 耐辐照性能越差。

通过对钙钛矿材料结构因子的分析可知, 钙钛矿的热力学稳定性依赖于结构因子。结合烧绿石辐照稳定性与热力学稳定性之间的关系, 可推测, 钙钛矿材料的辐照稳定性与结构因子之间应存在关联, 如图6所示。如果能够建立二者的联系, 则可为通过结构因子预测钙钛矿的耐辐照性能提供可能, 这将对钙钛矿材料的应用具有重要的意义。目前, 本课题组已开展对 ABO_3 (A=Ca, Sr, Ba; B=Ti, Zr) 钙钛矿的辐照稳定性与结构因子间关联性的探索研究, 研究表明, ABO_3 钙钛矿的抗辐照性能随 Goldschmidt 容忍因子 t 和 $(\mu+t)^n$ 数值的增大而变差, 随 τ 值的增大而增强(除 SrZrO_3)^[54]。此外, 通过第一性原理计算从 ABO_3 钙钛矿热力学稳定性的角度对实验得到的结果进行了验证, 结果显示, ABO_3 钙钛矿的热力学稳定性随 Goldschmidt 容忍因子 t 和

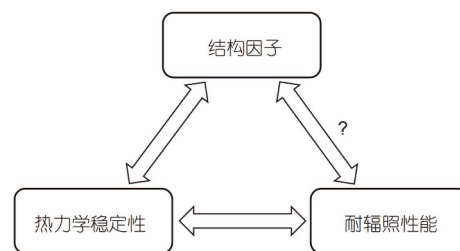


图6 结构因子、热力学稳定性和耐辐照性能关系示意图

Figure 6 Schematic diagram of the relationship between structural factor, thermodynamic stability and radiation resistance

$(\mu+t)^n$ 数值的增加而增强, 随 τ 值的增加而减弱(除 SrZrO_3); 并且, ABO_3 钙钛矿的热力学稳定性与其辐照稳定性之间呈负相关^[54]。由此可见, 钙钛矿结构材料的抗辐照稳定性的确与其结构因子存在关联。这就意味着, 借助结构因子可实现对钙钛矿材料的抗辐照损伤性能进行预测与评估, 这对设计和筛选具有强抗辐照损伤的钙钛矿材料具有重要的参考意义。

4 总结与展望

本文概述了广泛用于评估钙钛矿化合物可成形性及结构稳定性的几种结构因子。这些结构因子基于钙钛矿化合物的晶体结构和原子组成而提出, 与离子半径、原子体积及化合价等物理参数相关。从简单的 Goldschmidt 容忍因子 t 、八面体因子 μ 、原子堆积因子 η 以及它们之间的组合 $(\mu+t)$ 和 $(\mu+t)^n$, 再到考虑离子化合价的改进容忍因子 τ , 这些结构因子可对钙钛矿材料的形成及结构稳定性进行预测, 准确率逐步提高。

尽管目前结构因子已成为钙钛矿结构稳定性的准确判据, 并由此探究了结构因子与钙钛矿材料其他性能之间的关联, 然而结构因子还存在一些明显的不足, 后续还有待从以下方面加强对结构因子的探讨: (1) 考虑到不同钙钛矿化合物组成元素之间的离子性与共价性的差异, 需对组成元素半径进行合理修正。(2) 由于钙钛矿型化合物体系的组成庞杂, 目前这些结构因子还很难做到对所有钙钛矿结构化合物进行准确预测。因此, 后续可结合机器学习、大数据通量筛选等手段, 考虑影响钙钛矿结构稳定性的关键因素, 构建新的结构因子以进一步提高对钙钛矿材料结构预测的准确性。(3) 随着钙钛矿材料在各领域的应用不断深入, 建立结构因子与钙钛矿材料的物理、化学性能之间的关联极为重要, 这将有助于结构因子为预测钙钛矿材料的性能或设计新型高性能的钙钛矿材料提供参考。

参考文献

- 1 Saparov B, Mitzi D B. Organic-inorganic perovskites: Structural versatility for functional materials design. *Chem Rev*, 2016, 116: 4558–4596
- 2 Hwang J, Rao R R, Giordano L, et al. Perovskites in catalysis and electrocatalysis. *Science*, 2017, 358: 751–756
- 3 Xu D, Qu W, Gu X, et al. An activity descriptor for perovskite oxides in catalysis. *Chem Catal*, 2022, 2: 1163–1176
- 4 Chen P, Li T T, Yang Y B, et al. Coupling aqueous zinc batteries and perovskite solar cells for simultaneous energy harvest, conversion and storage. *Nat Commun*, 2022, 13: 64
- 5 Jiang Y, Liu Z, Lv Y, et al. Perovskite enables high performance vanadium redox flow battery. *Chem Eng J*, 2022, 443: 136341
- 6 Fop S, McCombie K S, Wildman E J, et al. High oxide ion and proton conductivity in a disordered hexagonal perovskite. *Nat Mater*, 2020, 19: 752–757
- 7 Huang W, Ding Y, Li Y, et al. Proton conductivity and transport number of complex perovskite barium strontium tantalate. *Ceramics Int*, 2021, 47: 2517–2524
- 8 Wu Z, Li S, Yousry Y M, et al. Intercalation-driven ferroelectric-to-ferroelastic conversion in a layered hybrid perovskite crystal. *Nat Commun*, 2022, 13: 3104
- 9 Zhang Y, Parsonnet E, Fernandez A, et al. Ferroelectricity in a semiconducting all-inorganic halide perovskite. *Sci Adv*, 2022, 8: eabj5881
- 10 Fu Y, Zhu H, Chen J, et al. Metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications and the study of physical properties. *Nat Rev Mater*, 2019, 4: 169–188
- 11 Deschler F, Neher D, Schmidt-Mende L. Perovskite semiconductors for next generation optoelectronic applications. *APL Mater*, 2019, 7: 080401
- 12 Goldschmidt V M. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 1926, 14: 477–485
- 13 Li C, Soh K C K, Wu P. Formability of ABO_3 perovskites. *J Alloys Compd*, 2004, 372: 40–48
- 14 Sun Q, Yin W J. Thermodynamic stability trend of cubic perovskites. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14905–14908
- 15 Bartel C J, Sutton C, Goldsmith B R, et al. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Sci Adv*, 2019, 5: eaav0693
- 16 Sato T, Noréus D, Takeshita H, et al. Hydrides with the perovskite structure: General bonding and stability considerations and the new representative CaNiH_3 . *J Solid State Chem*, 2005, 178: 3381–3388
- 17 Hirose T, Mishina T, Matsui N, et al. Fast hydride-ion conduction in perovskite hydrides AELiH_3 . *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5: 2968–2974
- 18 Reshak A H. NaMgH_3 a perovskite-type hydride as advanced hydrogen storage systems: Electronic structure features. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 16383–16390
- 19 Schouwink P, Ley M B, Tissot A, et al. Structure and properties of complex hydride perovskite materials. *Nat Commun*, 2014, 5: 5706
- 20 Alekseeva A M, Abakumov A M, Rozova M G, et al. Synthesis and crystal structure of the $\text{Sr}_2\text{MnGa}(\text{O},\text{F})_6$ oxyfluorides. *J Solid State Chem*, 2004, 177: 731–738
- 21 Li Y, Li Y, Wan Y, et al. Perovskite oxyfluoride electrode enabling direct electrolyzing carbon dioxide with excellent electrochemical performances. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803156
- 22 Zhu J, Liu G, Liu Z, et al. Unprecedented perovskite oxyfluoride membranes with high-efficiency oxygen ion transport paths for low-temperature oxygen permeation. *Adv Mater*, 2016, 28: 3511–3515
- 23 Katsumata T, Suzuki R, Satoh N, et al. Synthesis of new perovskite-type oxyfluorides, BaInO_2F and comparison of the structure among perovskite-type oxyfluorides. *J Solid State Chem*, 2019, 279: 120919
- 24 Rooke J, Weller M T. Synthesis and characterisation of perovskite-type oxynitrides. *SSP*, 2003, 90-91: 417–422
- 25 Oshima T, Ichibha T, Qin K S, et al. Undoped layered perovskite oxynitride $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ for photocatalytic CO_2 reduction with visible light. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 8154–8158
- 26 Rachel A, Ebbinghaus S G, Güngerich M, et al. Tantalum and niobium perovskite oxynitrides: Synthesis and analysis of the thermal behaviour. *ThermoChim Acta*, 2005, 438: 134–143
- 27 Hofmann A, Weiss M, Timm J, et al. Perovskite-type oxynitride nanofibers performing photocatalytic oxygen and hydrogen generation. *Adv Mater Interfaces*, 2021, 8: 2100813
- 28 Benedek N A, Rondinelli J M, Djani H, et al. Understanding ferroelectricity in layered perovskites: new ideas and insights from theory and experiments. *Dalton Trans*, 2015, 44: 10543–10558
- 29 Balachandran P V, Emery A A, Gubernatis J E, et al. Predictions of new ABO_3 perovskite compounds by combining machine learning and density functional theory. *Phys Rev Mater*, 2018, 2: 043802
- 30 Ramadass N. ABO_3 -type oxides—Their structure and properties—A bird's eye view. *Mater Sci Eng*, 1978, 36: 231–239
- 31 Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A*, 1976, 32:

751–767

- 32 Ge Y C. Preparation, thermal and mechanical properties of single crystal organic-inorganic hybrid perovskites (in Chinese). Master Dissertation. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019 [葛宇春. 有机无机杂化钙钛矿的单晶制备与热学、力学性质研究. 硕士学位论文. 昆明: 昆明理工大学, 2019]
- 33 Zhang H, Li N, Li K, et al. Structural stability and formability of ABO_3 -type perovskite compounds. *Acta Crystlogr B Struct Sci*, 2007, 63: 812–818
- 34 Lufaso M W, Woodward P M. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPUDS. *Acta Crystlogr B Struct Sci*, 2001, 57: 725–738
- 35 Travis W, Glover E N K, Bronstein H, et al. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: A revised system. *Chem Sci*, 2016, 7: 4548–4556
- 36 Kieslich G, Sun S, Cheetham A K. Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: New tricks for an old dog. *Chem Sci*, 2014, 5: 4712–4715
- 37 Li C, Lu X, Ding W, et al. Formability of ABX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) halide perovskites. *Acta Crystlogr B Struct Sci*, 2008, 64: 702–707
- 38 Becker M, Klüner T, Wark M. Formation of hybrid ABX_3 perovskite compounds for solar cell application: First-principles calculations of effective ionic radii and determination of tolerance factors. *Dalton Trans*, 2017, 46: 3500–3509
- 39 Pilania G, Balachandran P V, Gubernatis J E, et al. Classification of ABO_3 perovskite solids: A machine learning study. *Acta Crystlogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, 2015, 71: 507–513
- 40 Behara S, Poonawala T, Thomas T. Crystal structure classification in ABO_3 perovskites via machine learning. *Comput Mater Sci*, 2021, 188: 110191
- 41 Hu Y, Zhang S L, Zhou W H, et al. Studies on perovskite material and its applications via machine learning (in Chinese). *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51: 452–468 [胡杨, 张胜利, 周文瀚, 等. 基于机器学习探索钙钛矿材料及其应用. 硅酸盐学报, 2023, 51: 452–468]
- 42 Ablitt C, McCay H, Craddock S, et al. Tolerance factor control of uniaxial negative thermal expansion in a layered perovskite. *Chem Mater*, 2020, 32: 605–610
- 43 Huangfu S, Zhang X, Schilling A. Correlation between the tolerance factor and phase transition in $\text{A}_{4-x}\text{B}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (A and $\text{B} = \text{La}, \text{Pr}$, and Nd). *Phys Rev Res*, 2020, 2: 033247
- 44 Hu Z Z, Lu J J, Chen B H, et al. First-order phase transition and unexpected rigid rotation mode in hybrid improper ferroelectric (La, Al) co-substituted $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics. *J Materiomics*, 2019, 5: 618–625
- 45 Liu K P, Liu D Y, Liu F M. Research progress in humidity stability and light-thermal stability of all-inorganic perovskite solar cells (in Chinese). *Chin J Lumin*, 2021, 42: 486–503 [刘鲲鹏, 刘德烨, 刘凤敏. 全无机钙钛矿太阳能电池湿度稳定性和光热稳定性研究进展. 发光学报, 2021, 42: 486–503]
- 46 Weber W J, Ewing R C, Catlow C R A, et al. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *J Mater Res*, 1998, 13: 1434–1484
- 47 Weber W J, Navrotsky A, Stefanovsky S, et al. Materials science of high-level nuclear waste immobilization. *MRS Bull*, 2009, 34: 46–53
- 48 Bryce K, Yang K, Wang Y, et al. Chemical durability and degradation mechanisms of CsPbI_3 as a potential host phase for cesium and iodine sequestration. *RSC Adv*, 2022, 12: 12242–12252
- 49 Ma J, Fang Z, Yang X, et al. Investigating hollandite–perovskite composite ceramics as a potential waste form for immobilization of radioactive cesium and strontium. *J Mater Sci*, 2021, 56: 9644–9654
- 50 Zhao J, Li J, Liu H, et al. Cesium immobilization in perovskite-type $\text{Ba}_{1-x}(\text{La}, \text{Cs})_x\text{ZrO}_3$ ceramics by sol-gel method. *Ceramics Int*, 2020, 46: 9968–9971
- 51 Zhang R Z, Guo Z M, Jia C C, et al. Immobilization of radioactive wastes into perovskite synrock by the SHS Method. *MSF*, 2005, 475–479: 1627–1630
- 52 Lian J, Helean K B, Kennedy B J, et al. Effect of structure and thermodynamic stability on the response of lanthanide stannate pyrochlores to ion beam irradiation. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 2343–2350
- 53 Zhou J, Kirk M, Baldo P, et al. Radiation-induced amorphization and recrystallization of hydroxyapatite nanoparticles. *Materialia*, 2021, 18: 101154
- 54 Wang M, Zhu C, Hu H, et al. Correlation between radiation resistance and structural factors of ABO_3 -type perovskites. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B-Beam Interactions Mater Atoms*, 2023, 536: 88–96

Summary for “结构因子对钙钛矿结构和热力学稳定性的预测”

Prediction of perovskite structures and thermodynamic stabilities from structural factors

Menghui Wang^{1,2}, Huashuai Hu^{1,2}, Shijian Lin^{1,2}, Pan Yang³ & Dongyan Yang^{1,2*}¹ School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;² Frontiers Science Center for Rare Isotopes, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;³ College of Nuclear Equipment and Nuclear Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China* Corresponding author, E-mail: ydy@lzu.edu.cn

Perovskite materials are regarded as “omnipotent materials” due to their excellent physical and chemical properties, and thus have shown varied potential applications, including electrocatalysis, superconductivity, photoelectric conversion, and solidification of high-level nuclear wastes. The stability of perovskites has an important influence on their service performance. In general, the properties of materials are closely related to their structures. Based on the body-centered cubic crystal structure of perovskites, researchers have proposed several structural factors to describe the local or overall structural characteristics of unit cells of perovskite materials, including Goldschmidt’s tolerance factor (t), octahedral factor (μ), atomic packing fraction (η), and new tolerance factor (τ). These structural factors can predict the structure and stability of perovskite materials accurately and then guide the design and synthesis of new perovskite materials. The Goldschmidt’s tolerance factor is proposed based on the geometric position relationship between the constituent atoms inside perovskites, which has been widely accepted and applied. Considering the influence of BX_6 octahedral to the structural stability of perovskites, the octahedral factor is proposed. Furthermore, the compactness of each constituent atom accounts for the volume of perovskite unit cells is considered, and then the atomic packing fraction is proposed. The new tolerance factor is proposed because of the influence of elemental valence on the structural stability of perovskites. With the proposal of these four structural factors, the accuracy of structural factors in predicting the structural stability of perovskite has improved, up to more than 90%. Besides, The combinations of these structural factors, such as two-dimensional t - μ plots, $(\mu+t)$, and $(\mu+t)^\eta$, are also proposed to predict the stability of perovskites. Through first-principles calculations, the correlation between the thermodynamic stability of perovskite materials and structural factors is discovered based on the decomposition energy, which provides a basis for studying the relationship between radiation resistance of perovskite materials and structural factors.

In this review, the background, expression, physical significance, and corresponding prediction criteria of these structural factors are introduced in detail, which is expected to provide guidance in the design, synthesis, and application of perovskite materials. In addition, the correlation between structural factors and some properties of perovskites, such as thermal properties, electrical properties, humidity stability, light stability, and radiation resistance stability, is also discussed. Structural factors determine the intrinsic stability of perovskites. The higher the intrinsic stability, the higher the humidity stability and light stability of the perovskite material. Of course, the humidity stability and light stability of the perovskite material are also affected by other factors, such as the preparation process and raw materials. In addition, there exists strongly correlations between structural factors and radiation resistance of ABO_3 perovskites. Therefore, the radiation resistance of ABO_3 perovskites can be predicted through structural factors, which provides a new way to evaluate the material’s radiation resistance. The shortcomings of the current development of structural factors are summarized, and follow-up research directions are also pointed out.

perovskite, structural factor, structural stability, radiation resistancedoi: [10.1360/TB-2023-0049](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0049)