第 49 卷第 4 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 4
2021 年 4 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　April，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200732

氧空位对 $La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+\delta}$ 层状钙钛矿陶瓷微观结构的调控作用

赵　阳[1]，朱锦鹏[1,2]，王海龙[2]，邵　刚[2]，杨凯军[2]，马　壮[3]，高丽红[3]，舒永春[1]，何季麟[1,2]

(1. 郑州大学，河南省资源与材料工业技术研究院，郑州 450001；2. 郑州大学材料科学与工程学院，郑州 450001；
3. 北京理工大学材料科学与工程学院，冲击环境材料技术重点实验室，北京 100081)

摘　要：采用高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)与球差校正电镜高角环形暗场(HAADF)像研究了层状钙钛矿 $La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+\delta}$ (LST)的显微结构，揭示了该材料体系中存在的氧空位缺陷对晶格结构的作用机制。结果表明：材料晶格结构受缺氧环境的影响会引起 LST 晶胞 *a*，*b* 轴长度的缩短与 *c* 轴的相对伸长，在整体上表现为晶胞的体积收缩。基于高分辨显微像与 *Z* 衬度原子像的分析，能够识别由氧空位引发的部分原子面重排以及由连续晶格畸变所导致的位错现象。氧空位缺陷的有效调控将对优化材料微观结构，进一步制备高反射率钙钛矿材料具有重要意义。

关键词：层状钙钛矿；氧空位；显微结构；高角环形暗场像
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0633–06
网络出版时间：2021–03–17



Regulatory Effect of Oxygen Vacancy on Microstructure of $La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+\delta}$ Layer Perovskite Ceramics

ZHAO Yang[1], *ZHU Jinpeng*[1,2], *WANG Hailong*[2], *SHAO Gang*[2], *YANG Kaijun*[2], *MA Zhuang*[3], *GAO Lihong*[3], *SHU Yongchun*[1], *HE Jilin*[1,2]

(1. Henan Province Industrial Technology Research Institute of Resources and Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; 3. National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The microstructure of layer perovskite $La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+\delta}$ was investigated by high-resolution transmission electron microscopy and high angle annular dark field image analysis. The mechanism of oxygen vacancy on the lattice structure was revealed. Based on the results by X-ray diffraction, the oxygen-difficient environment effect on the lattice structure leads to the change of axial length and volume contraction in the material. The partial atomic plane rearrangement and dislocation caused by oxygen vacancy and continuous lattice distortion are identified based on high-resolution microscopic and *Z*-contrast atomic images, respectively. The effective regulation of oxygen vacancy defect shows a great significance on changing the microstructure of materials and further preparation of high-performance perovskite materials.

Keywords: layer perovskite; oxygen vacancy; microstructure; high angle annular dark field

随着材料科学的迅速发展，功能陶瓷材料扩展出的各种新性能、新应用不断被人们所认识，并积极加以开发[1–3]。近年来，钙钛矿陶瓷 $La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+\delta}$ (LST)因其优良的近红外反射性能受到了学界的高度关注，可用于装备热防护、建筑隔热等领域[4–5]。目前，对 LST 陶瓷的研究主要集中在光学、电学以及热喷涂涂层应用方面的表征与分析[6–8]。相关学者根据其相变机制分析认为缺氧与高温环境下 LST 晶

收稿日期：2020–09–26。　修订日期：2020–11–19。
基金项目：国家自然科学基金青年项目(52002355)；装备预研重点实验室基金项目(6142902200202)；中国博士后面上基金(2019M652569)。
第一作者：赵　阳(1996—)，男，硕士研究生。
通信作者：朱锦鹏(1989—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–09–26.　**Revised date:** 2020–11–19.
First author: ZHAO Yang (1996–), male, Master candidate.
E-mail: zhaoyang@gs.zzu.edu.cn
Correspondent author: ZHU Jinpeng (1989–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: zhujinpeng@zzu.edu.cn

格会释放部分氧原子形成氧空位从而导致近红外反射率急剧下降，即氧空位的浓度变化可以通过改变局部晶格结构，对层状钙钛矿材料的光学性能产生显著影响。然而，这种理论在原子水平上的相关报道较为匮乏。因此，对 LST 陶瓷材料进行深层次原子水平上的微观结构探究是十分必要的，这些研究同样对进一步提升层状钙钛矿材料的光学性能、热稳定性意义重大，同时也为深入表征材料缺陷提供了新的研究思路。

高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)与球差校正扫描透射电子显微镜(AC-STEM)的应用正逐渐成为材料原子尺度结构研究与表征的主要趋势，是当前分析材料结构信息的有效手段[9–10]。利用 HR-TEM 可以准确地观测材料结构的整体特点与元素分布，以便快速确定晶格排列的大致特征与缺陷信息。但这种手段常用的高分辨透射电子显微像可能会受到样品厚度、物镜参数与信号处理等方面的影响，限制了部分图像信息的完整性，从而无法进一步对材料进行精确分析[11]。为了降低这些因素带来的负面效果，利用 AC-STEM 的高角环形暗场(HAADF)成像模式对材料原子形貌进行深入探究。HAADF 像可以准确地反映材料原子排列模式与局部结构[12–13]，根据 La、Sr 和 Ti 元素的分布状态可综合判断结构变化对性能的影响。

本工作运用上述研究思路，探究了 LST 材料在氧空位作用下晶格结构的变化情况，并结合 *A*、*B* 位元素原子柱的占位演变规律，对材料光学性能的影响做出了推断。

1 实验

1.1 样品制备

以分析纯 La_2O_3、TiO_2 以及 $SrCO_3$(质量分数均大于 99.0%)为原料，采用传统固相烧结法制备 $La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+\delta}$ 层状钙钛矿陶瓷。按照化学计量比分别称取原料，放入尼龙球磨罐中，并加入无水乙醇；将混料置于高能行星球磨机中球磨 6 h；取出烘干后，在高温管式炉中在 1 100 ℃预烧 2 h；将预烧粉末放入玛瑙研钵中研磨 20~30 min；置于不锈钢模具中压制成圆柱状块体，最后在高温管式炉中分别以空气和高纯氩气(流量 250 mL·min^{-1})作为环境气氛在 1 550 ℃烧结 6 h 制得块体样品 LST-air 与 LST-Ar。使用烧结后的块体样品进行机械减薄至约 0.04 mm，随后用凹坑研磨仪进行研磨以增加薄区面积，最终使用 Gantan691 离子减薄仪对样品进行逐级减薄至穿孔。得到的减薄样品用于 HR-TEM 与 AC-STEM 的测试。

1.2 样品表征

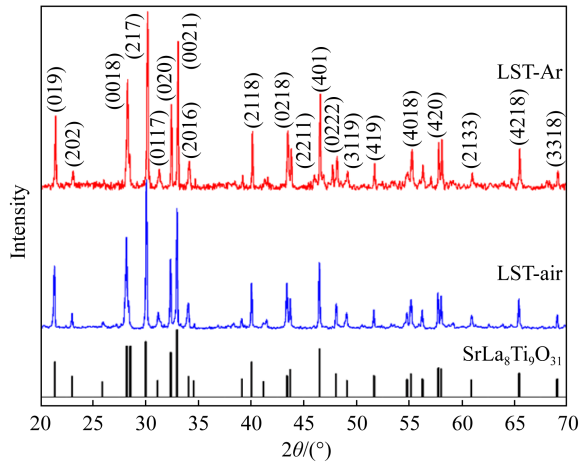
用 U-4100 型紫外–可见–近红外分光光度计测定样品光学反射率，测试条件：以 $BaSO_4$ 做基线校正。采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 45 kV，管电流 40 mA。利用 Tecnai-G2F30 型场发射透射电子显微镜分析样品形貌和元素分布，测试条件：加速电压 300 kV。使用 JEM-ARM200F 型球差校正扫描透射电子显微镜观察分析样品晶格结构，测试条件：加速电压 200 kV。在 $SrLa_8Ti_9O_{31}$ 的标准 PDF 卡片基础上通过 Jade 6.5 软件的 Cell Refinement 模块测定样品晶胞参数。

2 结果与讨论

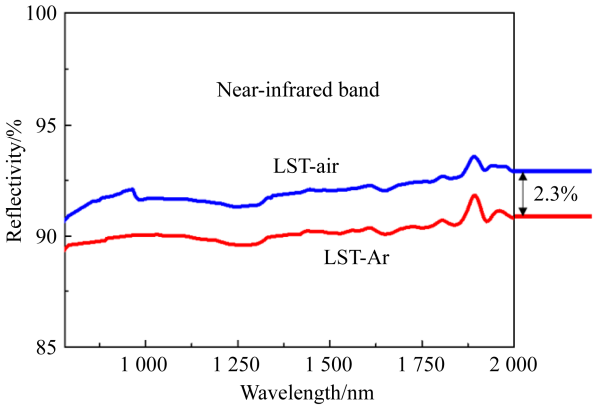
2.1 烧结气氛对晶格结构及光学反射率的影响分析

图 1a 和图 1b 分别为采用固相烧结法制备的 $La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+\delta}$ 层状钙钛矿陶瓷在 1 550 ℃烧结温度下的 X 射线衍射(XRD)谱以及光学反射率谱。通过与 LST 的标准 PDF 卡片(JCPDS #49—0235)各衍射峰位置的对比，发现两种样品物相均符合 $SrLa_8Ti_9O_{31}$ 相的特征，属正交晶系 $\alpha=\beta=\gamma=90°$。没有发现明显的第二相，说明 Sr^{2+}已经充分扩散到固溶相的晶格中，形成稳定的固溶体。另外，发现部分高角度晶面如(420)的相对峰强发生了变化，说明氩气气氛对 LST 晶胞结构产生了影响，改变了这部分晶面发生衍射的概率[14]。从图 1b 的反射率曲线变化可知在氩气气氛下烧结的 LST-Ar 样品反射率在可见–近红外区域相较 LST-air 样品具有显著差异，最大值分别为 91.9%和 93.6%，其中在 2 000 nm 处差值可达 2.3%。这说明缺氧气氛主要影响可见–近红外波段并引发材料反射率的降低。但就整体反射率，近红外波段的反射率衰减幅度也说明气氛改变对材料性能的影响是有限的。在 $SrLa_8Ti_9O_{31}$ 的单胞结构上经计算得到两种样品的晶格参数，并与 LST 理想晶胞的参数共同在表 1 中列出作进一步分析。由表格中数据可知相较于空气气氛烧结的样品，氩气气氛下样品的 *a*、*b* 轴长度变短，说明晶胞因缺氧而发生畸变的区域在[001]晶向上较为集中。晶胞体积的变化与晶格内部总能量有关，烧结样品的晶胞体积均略小于理想值并且氩气气氛下的烧结样品具有更明显的参数变化，这可能是因为氧空位的增多引起局部原子重排最终导致总能量的进

一步下降[15]。为了进一步验证上述推论，有必要对其结构进行更深入的研究。



(a) XRD spectra of LST-air and Ar samples



(b) Reflectivity spectrum of LST air and Ar samples

图 1　采用固相烧结法在不同气氛下 1 550 ℃烧结的 $La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+\delta}$(LST)陶瓷 XRD 谱及光学反射率谱

Fig. 1　XRD and reflectivity spectra of $La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+\delta}$ ceramic sintered under different atmospheres at 1 550 ℃ by solid-phase sintering method.

表 1　LST-Ar、LST-air 样品与 PDF 卡片(JCPDS #49-0235)中 LST 的晶胞参数

Table 1　Cell parameters of LST-Air, LST-Ar, and LST shown in PDF card (JCPDS 49-0235)

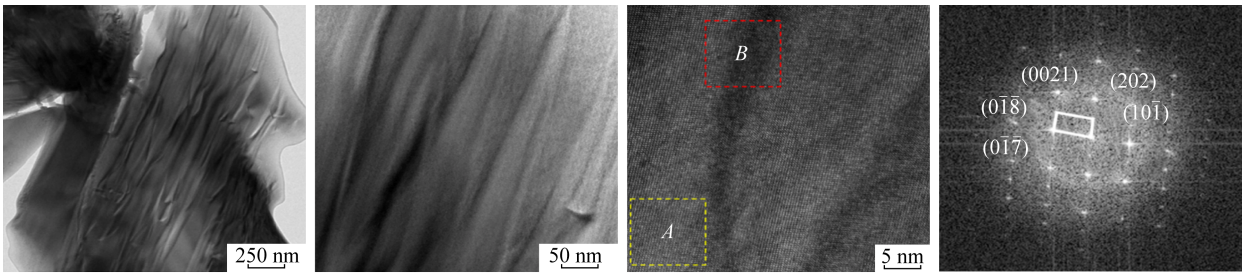
Sample	*a*/nm	*b*/nm	*c*/nm	Cell volume/nm^3
LST	0.781 0	0.553 3	5.701 0	2.463 6
LST-air	0.777 3	0.552 8	5.701 9	2.450 1
LST-Ar	0.776 9	0.552 3	5.703 1	2.447 1

2.2　LST 结构缺陷的 HR-TEM 分析

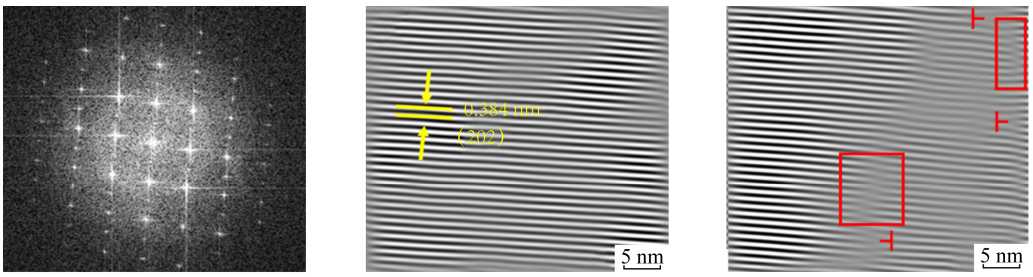
图 2 为 LST-air 样品在不同放大倍数下沿着(100)方向的 TEM 与高分辨透射电子显微图像分析。由图 2a~图 2b 可以看出，LST 晶粒截面具有多个褶皱状条带，且方向基本一致，这些特征与烧结时产生的局部应力或氧空位缺陷引发的结构畸变有关。从褶皱在晶粒表面的分布情况上看，褶皱较集中出现于晶粒的内部，这说明样品不同区域因厚度差异所引发的缺陷堆积程度有显著区别，即靠近晶粒中心的晶格结构会受到与边缘区域相比更大的应力叠加，同时表现的扭曲程度也相应增大[16]。从烧结过程上看，颗粒表面或边缘区域的晶格排列更容易受到烧结气氛的影响，但同时这部分晶格却更不易发生紊乱，这是因为空气中的氧原子可以通过转化为吸附氧的方式，及时调整薄区中由氧空位等缺陷所引发的 TiO_6 八面体畸变，从而抑制晶格内部氧空位扩散的速率[17]。靠近中心区域的晶格结构含有更多的结构缺陷。选取部分靠近晶粒中心的区域进一步研究，对图 2c 中非褶皱区域 *A* 与褶皱区域 *B* 进行快速 Fourier 变换(FFT)得到对应的变换像。在图 2d~图 2e 中可以看到区域 *A*、区域 *B* 均具有明显的多晶衍射环以及近似的点阵花样，这说明褶皱区域没有发生明显的相结构转变，仅表现出晶格振动模式的差异。根据 Fourier 变换原理，当材料具有沿某一方向的面缺陷时，会在 FFT 像中呈现沿这一方向的漫散射，而漫散射的强度与面缺陷数量成正相关[18]。由图 2e 可知，这种漫散射现象在区域 *B* 十分显著，即相较于平整的区域 *A*，褶皱区域 *B* 含有更多的缺陷。基于上述分析，对产生漫散射最显著的(202)方向进行反 Fourier 变换滤波处理，在图 2f~图 2g 中得到区域 *A*、区域 *B* 因缺陷分布不同而显示的高分辨像衬度变化。区域 *A* 中原子面呈周期性连续排列，仅有少量位错位于边缘处。与区域 *A* 相比，区域 *B* 中靠近平整区域的“斜坡”具有数量更多且更明显的位错结构，红框所示区域包含了晶格结构的连续畸变，这说明晶粒内部即 *c* 轴方向原子排列的周期性在这些区域被破坏。这与之前的推断基本一致，在 LST 材料内由氧原子缺失导致晶格结构紊乱所引起的多维缺陷主要集中在[001]方向上。

2.3　氧空位对晶格结构调控机制的显微研究

为了更加直观准确地分析氧空位在原子层面上的影响，采用球差校正电镜对 LST-air 样品进行多个方向的晶格结构研究，图 3 为 LST 沿着 *a*、*b* 轴向获取的 HAADF 图像。对比上述 HR-TEM 照片，可以明显看到 LST 晶格中原子的排列状态，这是因为 HAADF 成像模式中原子的分辨率与原子序数的平方 Z^2 成正比[19]，此时原子序数的改变会显著影



(a) TEM bright field image of LST-air sample　(b) HR-TEM image magnified from Fig. 2(a)　(c) HR-TEM image of LST-Air sample with fold and non-fold regions　(d) FFT images corresponding to non-fold region *A* in Fig. 2(c)



(e) FFT images corresponding to fold region *B* in Fig. 2(c)　(f) Images of region *A* in Fig. 2(c) after IFFT filtering along the (202) crystal plane　(g) Images of region *B* in Fig. 2(c) after IFFT filtering along the (202) crystal plane

图 2　LST 陶瓷在空气气氛下烧结样品不同放大倍数下的 TEM/HR-TEM 图像

Fig. 2　TEM/HR-TEM images of LST ceramics sintered under air atmosphere with different magnification

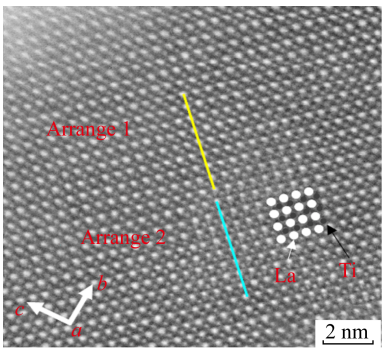
响对应衬度的变化，在图像中以亮度表示约为 $Z^{1.7}$。图 3a 为沿着 *a* 轴方向得到的 HAADF 图像，此方向上的原子排列规律符合 Pang 等[20]对镧系层状钙钛矿晶格结构的相关描述，其中白色原子代表 *A* 位重原子 La/Sr，而较暗的灰色原子则为 Ti 原子。图 3b 为对应的 FFT 像，可以看到这个区域同样具有沿着不同方向的漫散射现象。为了直观地分析这种现象所引起的变化，选取同一晶面的部分原子做像素强度曲线，如图 3c 所示。原子排列 1 中由 La/Sr 原子构成的强度交替具有非常强的周期性，2 个 *A* 位原子间没有新的原子柱出现，说明这部分原子面基本没有受到缺陷的影响。而在原子排列 2 及相邻原子面中，这种周期性发生了显著变化，新的原子柱出现在 2 列 *A* 位原子柱之间，选取其中一列分析其相对强度比与各元素亮度的差异可知这些新原子柱的显现是由于 Ti 原子在晶格内部的相对位移所引起。这可以很好地说明氧空位的缺失会造成部分 TiO_6 八面体发生畸变继而引发 Ti 原子相对位置的移动[21]。图 3d 为晶格中氧空位生成对周围原子的影响示意图，可以看到氧空位对 LST 几何结构的影响主要影响周围原子的相对位置，Ti—O 键的断裂不仅破坏了 TiO_6 八面体的部分骨架，同时使层状结构的有序性失效，导致相邻原子面发生驰豫[22]。这与 Ti—O 电子云密度的重新排布有关，当氧原子从晶格内逸出，多余的电子被 Ti^{4+}吸引使 Ti 离子价态降低，同时 TiO_6 八面体因 3*d* 电子的能级分裂加剧了 Jahn-Teller 畸变效应[23]，最终导致部分 Ti—O 键键长变短引起 Ti 原子的位移。

图 3e 为沿着 *b* 轴方向(120)晶面的 HAADF 图像，根据 Williams 等[24]对 $La_2Ti_2O_7$ 与 $La_5Ti_5O_{17}$ 显微结构的研究以及对应的晶体学模型可以推断 LST 是由 $La_2Ti_2O_7$ 与 Sr 掺杂 $La_5Ti_5O_{17}$ 形成的 $SrLa_4Ti_5O_{17}$ 交替生长得到，对应的晶格组成形式已在图中标出。相关反应过程可以用式(1)和式(2)表示：

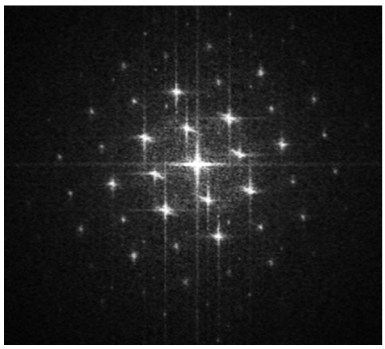
$$5La_2O_3+10TiO_2-\frac{1}{2}O_2\rightarrow 2La_5Ti_5O_{17} \quad (1)$$

$$2La_2Ti_2O_7+SrLa_4Ti_5O_{17}\rightarrow SrLa_8Ti_9O_{31} \quad (2)$$

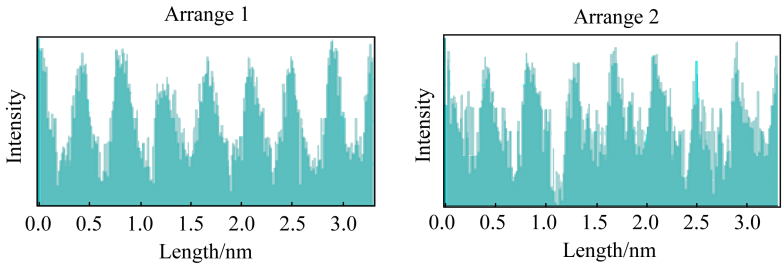
其中：式(1)说明氧空位的增多可使 $La_5Ti_5O_{17}$ 更容易形成，这是因为缺氧环境会迫使材料为了维持系统电荷平衡而改变局部晶格排列顺序，从典型 $A_nB_nO_{3n+2}$ (*n* 为 TiO_6 八面体层数)层状钙钛矿的化学计量比可知，当 *n*=4 时生成的 $La_4Ti_4O_{14}$ (即 $La_2Ti_2O_7$)与 *n*=5 时所生成的 $La_5Ti_5O_{17}$ 相比，前者在二者体积相同的情况下可以容纳更多氧原子。在 LST 的光学性能方面，$SrLa_4Ti_5O_{17}$ 界面的增加意味着作为光子能量吸收中心的氧空位浓度上升，这会使入射光发生反射的概率下降，从而降低材料的光学反射率。式(2)为生成 LST 的主要过程，由于



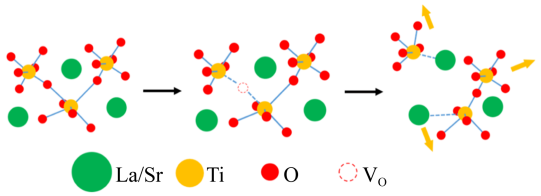
(a) HAADF image along a-axis of LST-air



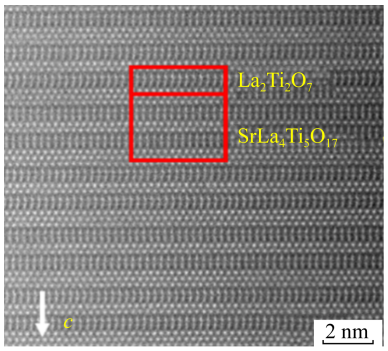
(b) Corresponding FFT image of Fig. 3(a)



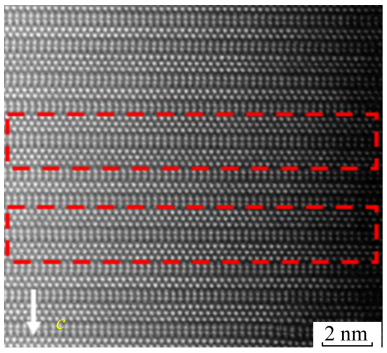
(c) Pixel intensity curves of atoms Arrange 1 and 2 in Fig. 3(a)



(d) Schematic models of partial TiO_6 octahedron distortion and adjacent structural rearrangement caused by oxygen vacancy



(e) HAADF image of LST lattice structure on (120) crystal plane views along the *b*-axis direction



(f) HAADF image of LST (120) crystal plane with atoms rearrangement structures

图 3　LST-air 沿着 *a*、*b* 轴向的 HAADF 图像及氧空位引起的晶格畸变示意图

Fig. 3　HAADF images of LST-air taken along *a*, *b* axes and corresponding schematic models of lattice distortion caused by oxygen vacancy

$SrLa_4Ti_5O_{17}$ 是由缺氧状态下的 $La_2Ti_2O_7$ 通过增加 TiO_6 八面体层数(即拉伸 *c* 轴扩至 $La_5Ti_5O_{17}$)与 Sr^{2+} 的掺杂的方式生成，因此可以认为氧空位浓度是调节晶格结构变化程度的主要因素。在图 3f 中框内区域出现的原子层重复排列充分地证明了氧空位在改变层状钙钛矿晶格结构方面的作用，与理想的 LST 晶格相比，部分晶格会因足量氧空位的引入导致部分原子面发生重排，倾向于生成更多的 $SrLa_4Ti_5O_{17}$ 相结构，这也较好地解释了 XRD 结果中样品 *c* 轴长度的变化规律。这种原子重排不利于光学反射率提升的原因具体表现为 LST 晶格交叠复杂程度的降低会大幅减少界面间的反射路径；且近

红外光因波长较长，自身所具有的能量低于同光强下的紫外光，$SrLa_4Ti_5O_{17}$ 界面中反射距离比 $La_2Ti_2O_7$ 更长，这会大量损耗近红外入射光能量最终导致部分光能被完全吸收，使材料应用于设备后热防护性能表现不佳。综上所述，在微观结构上对氧空位的数量进行调控是改善层状钙钛矿光学性能的重要途径。

3 结论

不同氧浓度的烧结气氛下 $La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+\delta}$ 层状钙钛矿的微观结构具有显著变化，其中缺氧气氛会导致晶胞 c 轴延长并通过缩短 a、b 轴长度的方式减小晶胞体积。通过对 LST-air 样品沿不同方向 HR-TEM 与 HAADF 像的考察发现氧空位的引入会导致部分 Ti 原子在晶格内部发生相对位移，TiO_6 骨架的破坏改变了完整层状晶格结构的面分布模式与排列周期性，表现为层状钙钛矿的 TiO_6 八面体层数的增加，即在缺氧环境下 $La_2Ti_2O_7$ 倾向于转变为可容纳较少氧原子的 $La_5Ti_5O_{17}$，进而通过 Sr^{2+} 的掺杂生成 $SrLa_4Ti_5O_{17}$ 相结构。较好地揭示了层状钙钛矿中氧空位对改变晶格结构的作用机制，从微观结构的角度为研究正交相层状钙钛矿稳定性的氧空位理论提供了依据。

参考文献:

[1] ABD ELMADJID K, GHEORGHIU F, ZERDALI M, et al. Preparation, structural and functional properties of $PbTiO_{3-\delta}$ ceramics[J]. Ceram Int, 2019, 45(7): 9043–9047.

[2] BIJALWAN V, HUGHES H, POOLADVAND H, et al. The effect of sintering temperature on the microstructure and functional properties of BCZT–$x$$CeO_2$ lead free ceramics[J]. Mater Res Bull, 2019, 114: 121–129.

[3] CIOMAGA C E, AIRIMIOAEI M, TURCAN I, et al. Functional properties of percolative $CoFe_2O_4$–$PbTiO_3$ composite ceramics[J]. J Alloy Compd, 2019, 775: 90–99.

[4] 蔡其文, 徐勇军, 杭义萍, 等. 太阳能反射材料的研究发展现状[J]. 广东化工, 2012, 39(6): 80–81.
CAI Qiwen, XU Yongjun, HANG Yiping, et al. Guangdong Chem Ind (in Chinese), 2012, 39(6): 80–81.

[5] 闫长海, 陈贵清, 孟松鹤, 等. 红外热反射涂层的研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(2): 167–170.
YAN Changhai, CHEN Guiqing, MENG Songhe, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2006, 25(2): 167–170.

[6] GAO L H, MA Z, WANG S, et al. Structural and optical properties of $La_{1-x}Sr_xTiO_{3+\delta}$[J]. Materials, 2014, 7(7): 4982–4993.

[7] LI W Z, MA Z, GAO L H, et al. Preparation and electrical properties of $La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+\delta}$[J]. Materials, 2015, 8(3): 1176–1186.

[8] ZHU J P, MA Z, GAO Y J, et al. Ablation behavior of plasma-sprayed $La_{1-x}Sr_xTiO_{3+\delta}$ coating irradiated by high-intensity continuous laser[J]. ACS Appl Mater Interf, 2017, 9(40): 35444–35452.

[9] 杨华, 县涛, 迟振华. 利用透射电子显微技术及理论模拟研究 $BiMnO_3$ 的结构[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(6): 1000–1004.
YANG Hua, XIAN Tao, CHI Zhenhua. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(6): 1000–1004.

[10] 刘云飞, 吕忆农, 施书哲, 等. 用高分辨透射电子显微技术研究 $0.94(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$-$0.06BaTiO_3$ 的有序结构[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(6): 777–782.
LIU Yunfei, LV Yinong, SHI Shuzhe, et al. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(6): 777–782.

[11] YAMAZAKI T, KAWASAKI M, WATANABE K, et al. Artificial bright spots in atomic-resolution high-angle annular dark field STEM images[J]. J Electron Microsc, 2001, 50(6): 517–521.

[12] 李超, 杨光. 扫描透射电子显微镜及电子能量损失谱的原理及应用[J]. 物理, 2014, 43(9): 597–605.
LI Chao, YANG Guang. Physics (in Chinese), 2014, 43(9): 597–605.

[13] 贾志宏, 丁立鹏, 陈厚文. 高分辨扫描透射电子显微镜原理及其应用[J]. 物理, 2015, 44(7): 446–452.
JIA Zhihong, DING Lipeng, CHEN Houwen. Physics (in Chinese), 2015, 44(7): 446–452.

[14] HOWARD S A, YAU J K, ANDERSON H U. Structural characteristics of $Sr_{1-x}La_xTi_{3+\delta}$ as a function of oxygen partial pressure at 1 400 ℃[J]. J Appl Phys, 1989, 65(4): 1492–1498.

[15] BOWDEN M E, JEFFERSON D A, BROWN I W M. Determination of layer structure in $Sr_{1-x}La_xTiO_{3+0.5x}$ compounds by high-resolution electron microscopy[J]. J Solid State Chem, 1995, 117: 88–96.

[16] MAYESHIBA T, MORGAN D. Strain effects on oxygen vacancy formation energy in perovskites[J]. Solid State Ion, 2017, 311: 105–117.

[17] WALTHER T, ROSS I M. Aberration corrected high-resolution transmission and scanning transmission electron microscopy of thin perovskite layers[J]. Phys Proc, 2013, 40: 49–55.

[18] 梁超伦, 江丹, 黄烘, 等. ZrO_2 氧空位显微结构的高分辨电镜研究[J]. 分析测试学报, 2009, 28(6): 749–752.
LIANG Chaolun, JIANG Dan, HUANG Hong, et al. J Instrum Anal (in Chinese), 2009, 28(6): 749–752.

[19] BROWNING N D, CHISHOLM M F, PENNYCOOK S J. Atomic-resolution chemical analysis using a scanning transmission electron microscope[J]. Nature, 1993, 366(6451): 143–146.

[20] PANG S L, JIANG X N, LI X N, et al. Structure and properties of layered-perovskite $LaBa_{1-x}Co_2O_{5+\delta}$ (x=0–0.15) as intermediate-temperature cathode material[J]. J Power Sources, 2013, 240: 54–59.

[21] CHENG X Y, MA C, WANG X X, et al. Microstructural and multiferroic properties in layered perovskite-related $Sm_6Ti_4Fe_2O_{20}$[J]. Ceram Int, 2016, 42(12): 13642–13647.

[22] 郝亮, 张慧娜, 闫建成, 等. 氧空位缺陷对光催化活性的影响及其机制[J]. 天津科技大学学报, 2018, 33(5): 5–13+76.
HAO Liang, ZHANG Huina, YAN Jiancheng, et al. J Univ Sci Technol Tianjin (in Chinese), 2018, 33(5): 5–13+76.

[23] MOZHEGOROV A A, LARIN A V, NIKIFOROV A E. Structure and lattice distortions of orthorhombic crystals with 3d ions[J]. Phys MetMetall, 2008, 105(3): 219–227.

[24] TIM W, HELMUT S, ARMIN R, et al. On the crystal structures of $La_2Ti_2O_7$ and $La_5Ti_5O_{17}$ high-resolution electron microscopy[J]. J Solid State Chem, 1991, 93: 534–548.