

基团替代调控无铅有机钙钛矿铁电体的极化和压电特性的第一性原理研究*

郑鹏飞¹⁾ 柳志旭¹⁾ 王超²⁾ 刘卫芳^{1)†}

1) (天津大学理学院, 低维材料物理与制备技术天津重点实验室, 天津 300072)

2) (天津城建大学理学院, 天津 300192)

(2024 年 3 月 18 日收到; 2024 年 4 月 2 日收到修改稿)

随着可穿戴电子产品要求提升, 无毒的有机钙钛矿铁电体成为潜在候选材料. 本工作应用第一性原理计算系统研究了无铅有机钙钛矿 $A\text{-NH}_4\text{-(PF}_6)_3$ ($A = \text{MDABCO, CNDABCO, ODABCO, NODABCO, SHDABCO}$) 的电子态密度、自发极化、弹性特性和压电效应. 通过分子动力学和结合能计算发现, 有机钙钛矿在室温下具有稳定性且预测其在实验上易于合成. 对电子态密度研究发现, $A\text{-NH}_4\text{-(PF}_6)_3$ 的价带主要来自 F 元素的贡献, 价带顶和导带底分别来自取代基团中的元素和 N 元素的贡献, 因此有利于电子-空穴对的分离. 依据 Born 稳定性判据, 有机钙钛矿具有稳定的机械性质. 除此之外, A 位有机阳离子的取代基团可以改变材料中氢键的数量, 对总铁电极化的贡献有着明显影响. 最后通过压电性能计算, 揭示了有机钙钛矿具有良好的压电效果, 该效应源于材料引入的有机阳离子增加的材料柔性. 计算结果为后续实验提供了理论基础.

关键词: 有机钙钛矿, 第一性原理计算, 压电性, 自发极化

PACS: 62.20.-x, 63.20.dk, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.73.20240385

1 引言

钙钛矿材料具有丰富多样的化学成分和物理性质, 例如铁电性、压电性、铁磁性、光电性. 在信息存储、发光二极管 (LED) 和太阳能电池等领域得到了广泛的应用^[1-5]. 目前广泛研究的钙钛矿材料主要有以下 3 类, 第 1 类是无机钙钛矿, 目前工业化的无机钙钛矿材料成本低廉, 且制备工艺成熟. 例如具有铁电特性的传统无机钙钛矿材料钛酸钡 (BTO, BaTiO_3) 和钛酸锆铅 (PZT, $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$), 这类材料已被广泛应用在电容器和压电器件上^[6,7]. 而且, 无机钙钛矿材料的性能参数覆盖范围广, 故能较大范围地扩展其应用领域. 例如, Bi 基层状钙钛矿氧化物 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ 和 $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9\text{-6Ce}$ 的极

化值分别为 $5.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $8.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 相变温度分别为 1164 K 和 1153 K^[8]; 而 BiFeO_3 的极化为 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 相变温度约为 830 K^[9-11]. 然而, 传统钙钛矿材料仍然存在一些缺点, 例如, 它们中的大多数含有对环境不友好的重金属, 因此不环保; 很高的加工温度使得它们与微电子系统不兼容; 此外, 由于大多数钙钛矿氧化物铁电体很脆, 无法用于柔性器件^[12].

第 2 类材料是有机-无机杂化钙钛矿. 其中, 有机-无机杂化卤化铅钙钛矿因其加工成本低、易于制造、有较高的光电转换效率从而受到太阳能电池研究者的青睐^[13]. 这类钙钛矿材料通常具有很高的光吸收系数、较好的双极迁移率、长载流子扩散长度、带隙可调等优点^[13,14], 而具有成为有优异光电性能的光伏材料的巨大潜力. 例如, 以 MAPbI_3

* 国家自然科学基金 (批准号: 51572193) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wfliu@tju.edu.cn

作为光吸收层的光电池功率转化率 (PCE) 从 3.8% 显著提高到 24.4% (目前应用的钙钛矿-硅串联太阳能电池为 28%)^[15]. 此外, 由于杂化钙钛矿材料能在结构上实现有机和无机特性的最佳组合, 从而成为许多领域研究的热点. 在具有极性空间群的有机-无机杂化钙钛矿材料中, 由于无机部分八面体位移和有机分子有序排列而往往表现出显著的铁电性、压电性等特性^[16-18], 使得具有铁电特性的有机-无机杂化钙钛矿材料在光电探测、压电器件、信息存储元件等领域成为了候选者. 然而, 目前具有优异性能的有机-无机杂化钙钛矿主要集中在重金属尤其是有毒的铅元素, 不利于工业化生产, 并且对环境有害.

为了解决重金属钙钛矿有毒的问题, 近期 Ye 等^[19]报道了一类钙钛矿材料: 无金属钙钛矿 (有机钙钛矿). 该团队研究者设计并合成了一系列具有较高居里温度的无金属 ABX_3 型三维钙钛矿有机铁电材料, 其顺电-铁电转变温度在 355—493 K 之间. 这类有机钙钛矿铁电体具有通式 $A-NH_4-X_3$, 其中 A 为二价有机阳离子官能团, 如 $DABCO^{2+}$ ($N-N'$ -diazabicyclo[2.2.2] octonium, dabconium), X 为卤素阴离子. 进一步研究表明, 采用不同的基团取代 A 位有机阳离子 $DABCO^{2+}$ 上的一个氢原子, 而破坏原有 $DABCO^{2+}$ 的轴对称性, 形成极性分子, 从而诱导材料产生自发极化. 例如, 用一个甲基取代一个氢原子得到 $MDABCO^{2+}$, 结构如图 1 所示, 甲基取代形成了极性有机阳离子 $MDABCO^{2+}$, 使得 $MDABCO-NH_4-I_3$ 具有铁电特性, 极化值达到 $22 \mu C/cm^2$, 相变温度高达 448 K (传统的无机钙钛矿材料 BTO 的极化值和相变温度分别为 $26 \mu C/cm^2$ 和 390 K)^[20]. 有机钙钛矿铁电材料由于其结构可调性和分子多样性成为了铁电体领域的优秀候选者. 此外, 压电特性是铁电体材料具有的另一性能, 有机钙钛矿铁电体往往具有较大的压电应变分量^[21], 并且 $MDABCO-NH_4-I_3$ 薄膜被成功集成到压电纳米发电机中^[22], 说明了有机钙钛矿实用于压电器件的可行性, 其在可穿戴电子产品上有广泛的应用前景. 近期, 在 Ye 等^[19]报道的有机钙钛矿铁电材料 $MDABCO-NH_4-I_3$ 基础上, Choi 等^[23]用更大尺寸的 PF_6^- 替代 I^- 成功合成了 $MDABCO-NH_4-(PF_6)_3$, 在体系中引入 $N-H \cdots F$ 氢键, 实验结果表明有机钙钛矿中的矫顽力场可以通过调节分子间氢键的强度来增强.

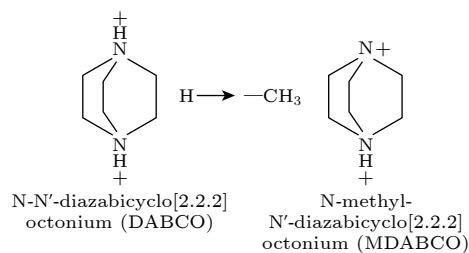


图 1 甲基替换 H 原子打破阳离子对称性

Fig. 1. Replacing H atoms with methyl groups to break cation symmetry.

通过在有机钙钛矿的 A 位阳离子 $MDABCO^{2+}$ 中引入卤素官能团 (F, Cl) 取代 $-CH_3$ 中的一个 H 原子, 能够增大 A 位阳离子的偶极矩, 不仅可以提高 $DR-NH_4-X_3$ ($R = H, F, Cl; X = BF_4$) 的自发极化, 还能够改善材料的光电响应能力^[24]. Kasel 等^[25]采用 $-CH_3$, $-OH$, $-CN$ 等基团替代 A 位有机阳离子 $DABCO^{2+}$ 上的一个 H 原子, 构造了 $MDABCO^{2+}$, $ODABCO^{2+}$, $CNDABCO^{2+}$ 等有机阳离子, 研究发现 A 位阳离子对 $A-NH_4-X_3$ ($X = Cl, Br, I$) 的非线性光学 (non-linear optical, NLO) 性质起着重要作用, 在 $DABCO-NH_4-X_3$ 的结构上引入 $-CN$, 显著提高了有机钙钛矿的 NLO 性能. 本文基于 $MDABCO-NH_4-(PF_6)_3$ 有机钙钛矿化合物及以上研究背景, 设计将有机阳离子中的 $-CH_3$ 替换为 $-CN$, $-OH$, $-NO$ 和 $-SH$ 四种基团, 通过第一性原理计算, 研究了 $MDABCO-NH_4-(PF_6)_3$ 等一系列材料的结构稳定性、电子结构、力学性能、铁电性和压电性能等物理性质. 本研究对于新型有机钙钛矿的研究提供了有益的理论指导, 为后续的实验提供了理论基础.

2 计算方法

本文所有材料的电子结构及其性质计算都是基于密度泛函理论 (DFT) 和 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件^[26-28]. 把 GGA-PBE 的密度泛函当作交换关联项. 平面波截断能设为 500 eV. 几何优化在布里渊区用 $3 \times 3 \times 3$ k 点网格进行采样, 自洽计算布里渊区用 $4 \times 4 \times 4$ k 点网格采样. 总能量的收敛设置为 10^{-5} eV/atom. 优化所有原子的坐标及晶格常数, 直至所有剩余力小于 0.01 eV/Å. 采用基于 Berry 相位法的现代极化理论计算了铁电极化^[29].

3 结果和讨论

3.1 结构及稳定性

有机钙钛矿 MDABCO-NH₄-(PF₆)₃ (以下将 NH₄-(PF₆)₃ 记为 NP₃) 属于菱方结构空间群 *R*3̄, 由 MDABCO²⁺, NH₄⁺ 和 (PF₆)₆ 八面体组成, 如图 2(a) 所示. NH₄⁺ 位于 (PF₆)₆ 八面体的中间, NH₄(PF₆)₆ 八面体与相邻的 6 个八面体共用角, 形成角共享三维网络, MDABCO²⁺ 位于八面体空腔, 如图 2(b), (e), (f) 所示. 其中, 有机阳离子官能团 MDABCO²⁺ 的两个氮原子在 *R*3̄ 结构的三重轴 [111] 方向, 也即化合物的极化方向. 基于有机分子 MDABCO²⁺ 官能团, 将—CH₃ 基团替换为—CN, —OH, —NO 和—SH 基团, 形成了 4 种新的有机阳离子, 分别为 NODABCO²⁺, ODABCO²⁺, CNDABCO²⁺ 和 SHDABCO²⁺, 如图 2(c) 所示. 首先, 对设计好的结构进行优化, 在优化的过程中采用了 PBE 和 PBE+D3 两种方法进行对比, 如表 1 所列. 结果表

明, 采用 PBE 优化的晶格常数比 PBE+D3 (D3 为对范德瓦耳斯力的修正) 优化的晶格常数与实验值更接近, 相差在 0.6% 以下, 与 Wang 等^[21] 所报道的有机钙钛矿优化所采用的方法一致. 因此, 接下来采用 PBE 方法研究材料后面的所有性质. 除了 MDABCO-NP₃, 其他新设计的 4 种材料均未见报道. 因此, 需要通过结合能 (E_f) 来预测其他 4 种新型钙钛矿结构的稳定性, 其中 MDABCO-NP₃ 作为参考对象. 结合能公式如下:

$$E_f = \frac{E_{A_x B_y C_z} - xE_A - yE_B - zE_C}{x + y + z}, \quad (1)$$

式中, $E_{A_x B_y C_z}$, E_A , E_B 和 E_C 分别表示 A-NP₃, 有机阳离子 A²⁺, NH₄⁺ 和阴离子 PF₆⁻ 的总能量. 如图 3(a) 所示, 所有体系的结合能都低于 0, 表明理论上所有体系都容易合成. 为了探究材料的热稳定性, 测试了所有材料在 300 K 温度条件下的分子动力学, 如图 3(b) 所示. 结果表明, 在 500 fs 之后, 所有的材料能量都基本上在各自体系的能量值上下浮动, 且浮动的幅度很小, 这说明材料在 300 K

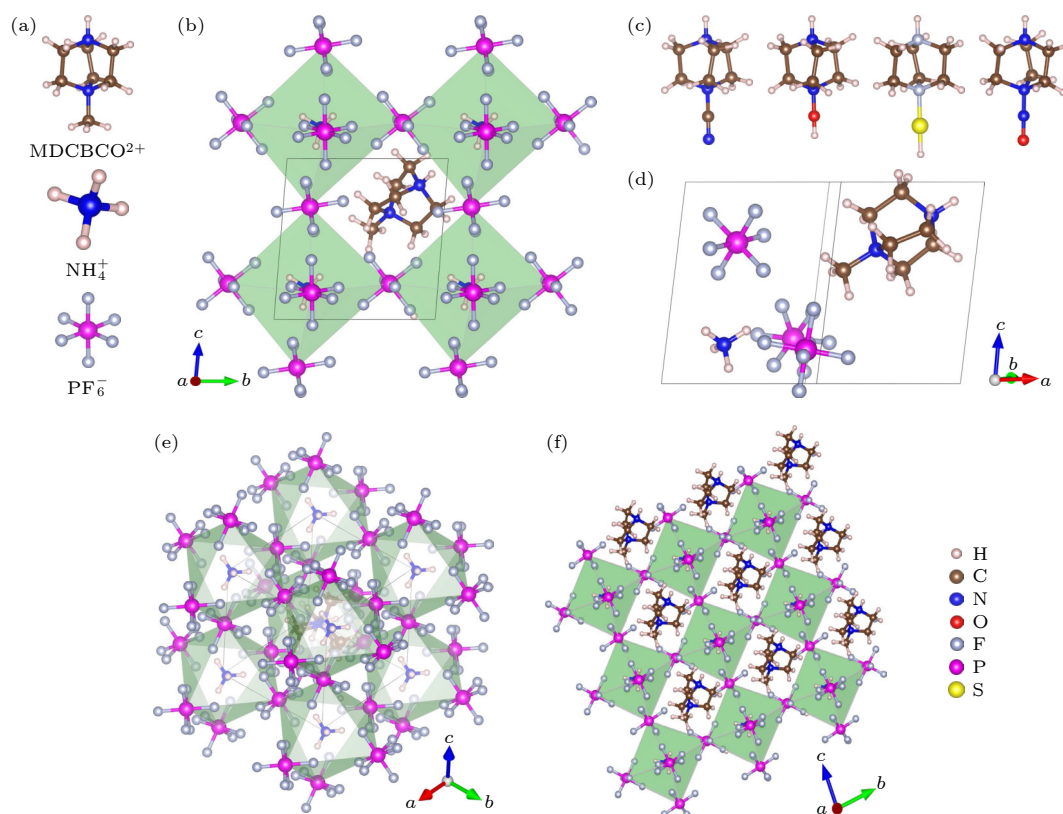


图 2 (a) MDABCO²⁺, NH₄⁺, PF₆⁻ 结构示意图; (b) 沿 *a* 轴观察的 MDABCO-NP₃ 的原胞; (c) 不同基团取代之后的阳离子; (d) MDABCO-NP₃ 的原胞; (e) 沿着 [111] 方向观察到的 MDABCO-NP₃ 的原胞; (f) 沿 *a* 轴观察的 MDABCO-NP₃ 的晶胞

Fig. 2. (a) Structures of MDABCO²⁺, NH₄⁺, PF₆⁻ components; (b) the primitive cell of MDABCO-NP₃ viewed along the *a*-axis; (c) cations substituted with different functionalities; (d) the primitive cell of MDABCO-NP₃; (e) the primitive cell of MDABCO-NP₃ viewed along [111] direction; (f) the unit cell of MDABCO-NP₃ viewed along *a*-axis.

表 1 采用 PBE 和 PBE+D3 方法优化后的 A-NP₃ 的晶格结构参数
Table 1. Structural optimization of A-NP₃ by using PBE and PBE+D3 methods.

Material	Method	$a/\text{\AA}$	$\alpha/(\circ)$	$V/\text{\AA}^3$
MDABCO-NP ₃	PBE	7.89(0.57%)	84.91(0.06%)	485.51
	PBE+D3	7.73(-1.46%)	84.55(-0.36%)	478.25
	Exp	7.84	84.86	496.46
SHDABCO-NP ₃	PBE	7.93	83.84	489.86
	PBE+D3	7.74	83.18	483.46
NODABCO-NP ₃	PBE	7.95	83.74	493.15
	PBE+D3	7.84	81.25	485.65
ODABCO-NP ₃	PBE	7.85	85.2	478.75
	PBE+D3	7.75	83.65	475.21
CNDABCO-NP ₃	PBE	10.58	85.21	477.19
	PBE+D3	9.28	83.48	486.48

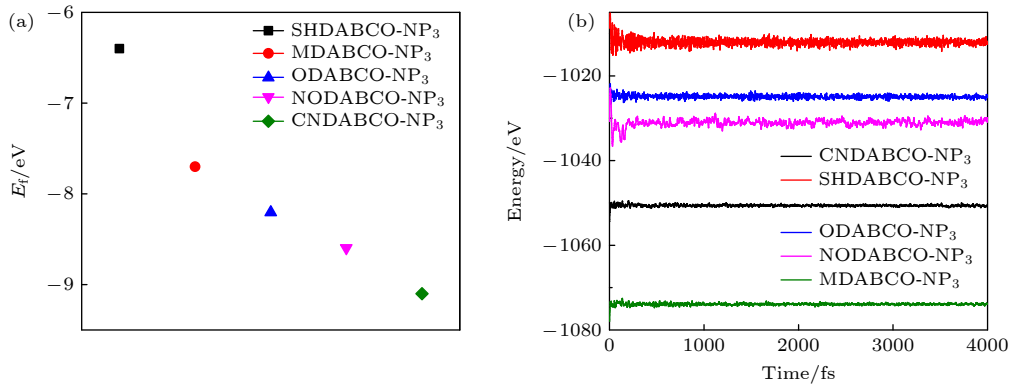


图 3 (a) A-NP₃ 的结合能; (b) A-NP₃ 在 300 K 条件下的分子动力学模拟

Fig. 3. (a) Binding energy of A-NP₃; (b) molecular dynamics simulation of A-NP₃ under 300 K conditions.

温度条件下非常稳定. 并且没有观察到结构发生松散, 5 种材料始终保持原有的结构, 说明 5 种体系均具有较好的稳定性.

3.2 电子结构

接下来, 针对有机钙钛矿的电子结构, 计算了总态密度和投影态密度, 如图 4 所示. 我们计算的 MDABCO-NH₄-(PF₆)₃ 的带隙为 7.05 eV, 与 Li 等^[30]所报道的结果 (7.13 eV) 基本一致. 可以看到, 价带主要是 F 元素贡献, 其中, NODABCO-NP₃ 费米能级附近主要是 N 元素和 O 元素态密度所占据, SHDABCO-NP₃ 费米能级附近主要是 S 元素态密度所占据, ODABCO-NP₃ 的费米能级附近主要是 O 元素态密度所占据, CNDABCO-NP₃ 和 MDABCO-NP₃ 的 C 元素存在于 -4—0 eV, 其他材料中的 C 元素位于 -4 eV 能量以下, 这表明位于 -4—0 eV 的 C 元素的贡献来自—CN 和—CH₃ 中的 C. 以上结果表明取代基团在价带顶起着主要

作用, 因此可以推测, 取代基团将对物理性能起到较好的调控作用. 此外, 导带部分主要由 P 元素所占据. 价带和导带由不同的元素所占据, 表明电子跃迁在不同的分子结构上, 有利于电子-空穴对的分离.

3.3 替代基团对有机阳离子自发极化的影响

为了探究有机阳离子对极化的影响, 利用 DFT 和现代极化理论 (MTP)^[31,32], 研究了 5 种有机钙钛矿材料的替代官能团对极化的影响. 从铁电相到顺电相, A-NP₃ 中有机阳离子从有序到无序的变化是一个复杂的过程. 处于顺电相时, 很多氢原子的位置是不确定的, 用 Berry 方法计算铁电极化比较困难. 因此我们构建了 5 种有机阳离子和 NH₄⁺ 沿着 [111] 方向翻转, 形成 -R3 铁电结构, 如图 5(a) 所示. 在相变过程中, 有机阳离子和 NH₄⁺ 沿 [111] 方向连续旋转 180° 形成稳定的 +R3 铁电结构, 如

图 5(a)–(c) 所示. 其中 λ 是无量纲的参数, 对于每个 λ , 不对原子的位置进行优化, 但可以评估极化, 以监测其作为 λ 函数的连续演化. 可以理解的是, 只有 $\lambda = 1$ 的状态具有真正的物理意义. 由于 Born-Karman 周期性边界条件^[29], 自发极化会

受到极化量子 $P_q = eR/\Omega$ 的影响, 其中 e 是电子的电荷量, R 是极化方向的晶格常数, Ω 是晶胞体积, 则自发极化的计算公式为

$$P_S = P_{\text{final}} + nP_q - P_{\text{initial}}, \quad (2)$$

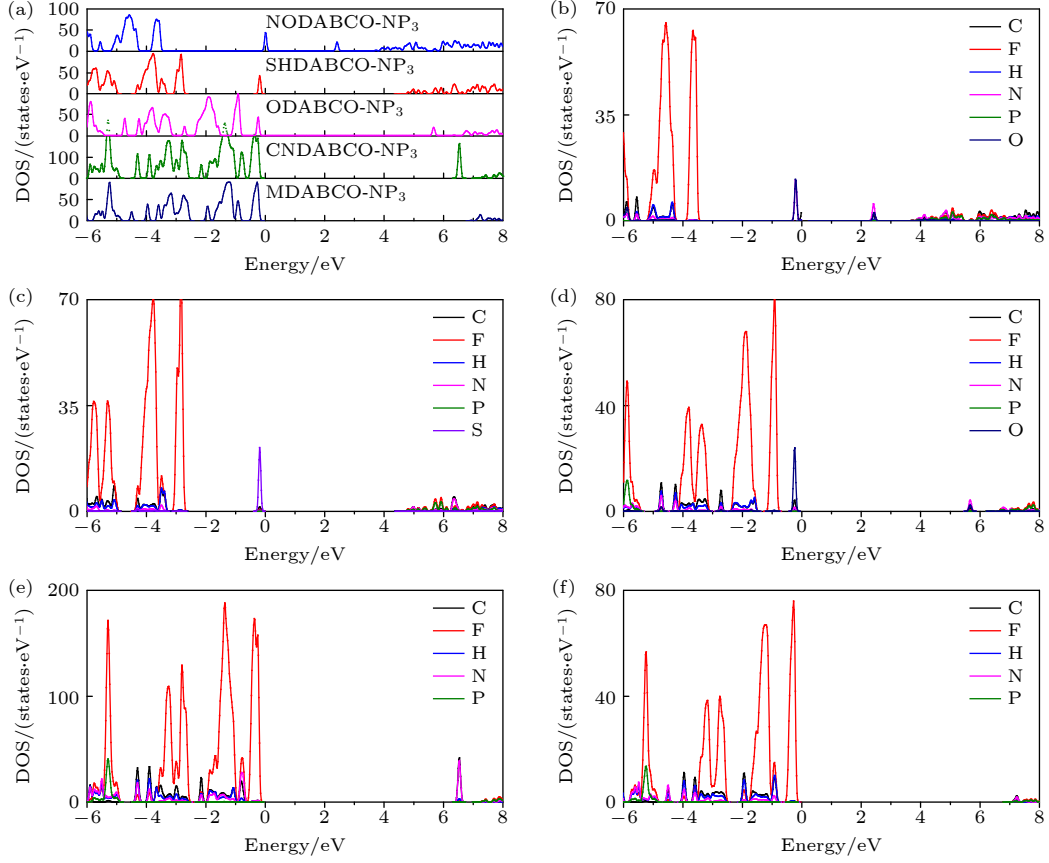


图 4 (a) 5 种材料的总态密度; (b)–(f) 分别为 NODABCO-NP₃, SHDABCO-NP₃, ODABCO-NP₃, CNDABCO-NP₃, MDABCO-NP₃ 的投影态密度; 费米能级设置为 0 eV

Fig. 4. (a) Total density of states for A-NP₃; (b)–(f) projected density of states of (b) NODABCO-NP₃, (c) SHDABCO-NP₃, (d) ODABCO-NP₃, (e) CNDABCO-NP₃, (f) MDABCO-NP₃. Fermi level is set to zero.

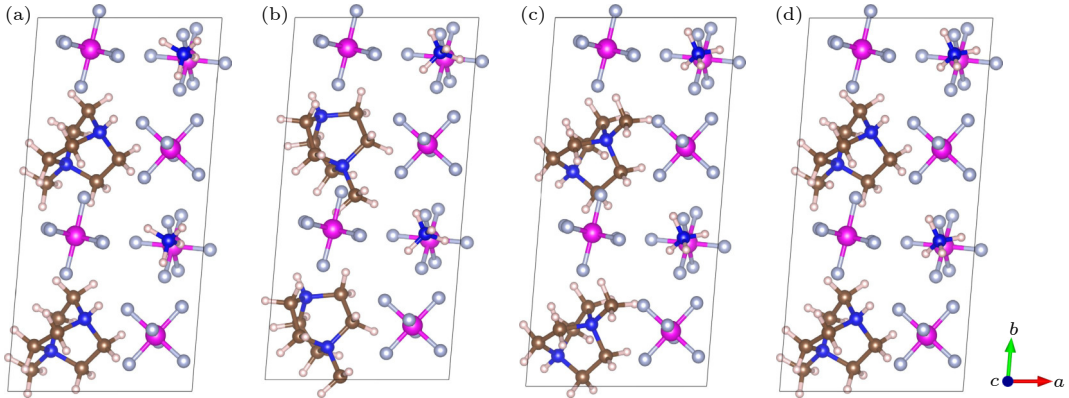


图 5 $-R3$ 到 $+R3$ 结构的转变过程 (a) $-R3$ 铁电相 ($\lambda = -1$) 结构; (b) 中间相变结构 ($\lambda = 0$); (c) $+R3$ 铁电相 ($\lambda = 1$) 结构; (d) 类反铁电 ($\lambda' = -1$) 结构

Fig. 5. Transformation of $-R3$ to $+R3$ structure: (a) $-R3$ ferroelectric phase ($\lambda = -1$) structure; (b) intermediate phase transition structure ($\lambda = 0$); (c) $+R3$ ferroelectric phase ($\lambda = 1$) structure; (d) quasi-antiferroelectric phase structure ($\lambda' = -1$).

其中 n 是任意整数, P_{final} 是铁电相的极化, P_{initial} 是参考相的极化.

计算的所有体系的极化沿晶体 a , b , c 轴的极化分支分别为 P_a , P_b , P_c , 总的极化值由 3 个方向的极化分量合成. $-R3$ 和 $+R3$ 结构极化值作差的一半为 P_S , 结果如图 6(f) 和表 2 所示. MDABCO-NP₃ 总的极化值为 $6.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 与 Choi 等 [23] 所报道的结果 ($6.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) 相当. 考虑到 5 种阳离子的偶极矩大小不同 [25], 分别为 CNDABCO²⁺(7.6D), SHDABCO²⁺(4.7D), ODABCO²⁺(3.6D), NODABCO²⁺(3.3D), MDABCO²⁺(1.7D), 因而可能导致对总极化值的影响. 又由于 CNDABCO-NP₃ 体积最小 ($477.19 \text{ \AA}^3$), 并且 CNDABCO²⁺ 的偶极矩明显大于其他阳离子, 所以 CNDABCO-NP₃ 的极化最大. 虽然 SHDABCO²⁺ 和 NODABCO²⁺ 的偶极矩较大, 但 SHDABCO-NP₃ 的晶胞体积 ($489.86 \text{ \AA}^3$) 和 NODABCO-NP₃ 的晶胞体积 ($493.15 \text{ \AA}^3$) 大于 ODABCO-NP₃ 的晶胞体积 ($478.75 \text{ \AA}^3$) 和 MDABCO-NP₃ 的晶胞体积 ($485.5 \text{ \AA}^3$), 体积的增大抵

消了极化的增大.

Wang 等 [21] 采用 Born 电荷模型分析了 MDABCO-NH₄-I₃ 的极化特性, 结果表明, 在 MDABCO-NH₄-I₃ 中, MDABCO²⁺ 偶极矩对总极化的贡献可以忽略不计. 然而, Wang 和 Yan [33] 用 Wannier function 分析, 发现基于 MDABCO²⁺ 有机阳离子电荷中心与基于其质量中心计算出的相对阴离子 I⁻ 位移大小相差较大, 计算得出 MDABCO²⁺ 有机阳离子的偶极矩对极化贡献达 25%. 为了探究有机阳离子对极化值的贡献以及替代基团对有机阳离子极化的影响, 本文中还构造了仅将有机阳离子沿 [111] 方向旋转 180° 的类反铁电相到铁电相的转变路径, 如图 5(d) 所示, 并计算了极化值, 结果如图 6(a)–(e) 所示, 其极化值以及对总极化的贡献亦如表 2 所列. 由结果可知, 虽然偶极矩较大的 CNDABCO²⁺ 阳离子的极化值大, 但其对总极化贡献的百分比相对较小. 而 ODABCO-NP₃ 和 MDABCO-NP₃ 的阳离子对总极化的贡献相对较大. 根据这几种有机阳离子偶极矩的数值大小关

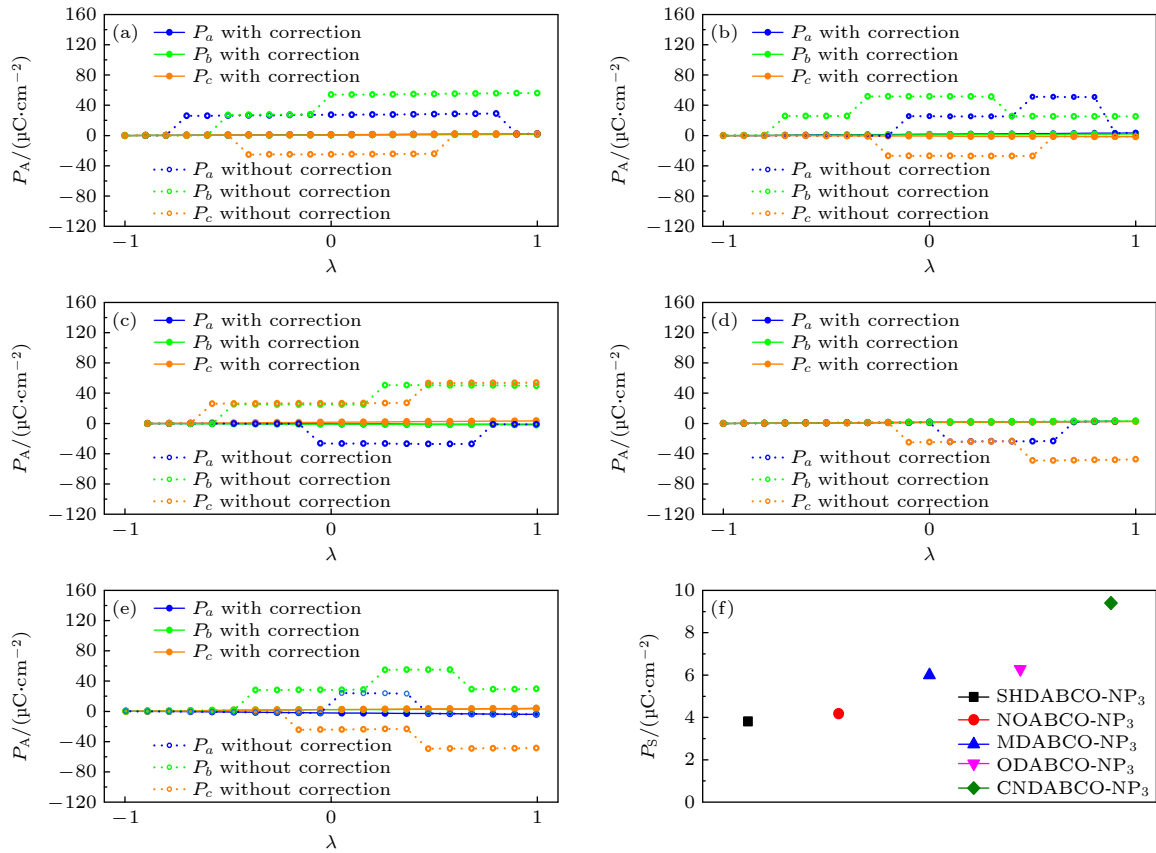


图 6 计算的 (a) MDABCO-NP₃, (b) SHDABCO-NP₃, (c) NODABCO-NP₃, (d) ODABCO-NP₃, (e) CNDABCO-NP₃ 的经极化量子数修正的和未修正的极化值; (f) 5 种材料总的极化值

Fig. 6. Calculated polarization value of (a) MDABCO-NP₃, (b) SHDABCO-NP₃, (c) NODABCO-NP₃, (d) ODABCO-NP₃, (e) CNDABCO-NP₃ with and without correction for polarization quantum; (f) the total polarization values of five materials.

系, 可知在我们研究的这几个体系中, 偶极矩对极化的影响不占主导作用. ODABCO-NP₃ 和 MDABCO-NP₃ 的阳离子对总极化的贡献大的原因主要是有机阳离子中 H 原子与阴离子 PF₆⁻ 中的 F 原子存在 O—H...F(—OH) 和 C—H.....F(—CH₃) 相互作用, 使得有机阳离子沿 [111] 方向的位移增大, 从而增大了阳离子对总极化的贡献.

表 2 A 位阳离子的极化 P_A ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 和材料的总极化 P_S ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 及阳离子的极化对总极化的贡献 P_A/P_S

Table 2. Polarization of A-site cations (P_A) and total polarization of materials (P_S) and the contribution of cation polarization to total polarization (P_A/P_S).

Materials	P_A	P_S	P_A/P_S
SHDABCO-NP ₃	2.4	3.8	0.64
NODABCO-NP ₃	2.6	4.2	0.63
ODABCO-NP ₃	4.3	6.0	0.71
MDABCO-NP ₃	4.3	6.3	0.68
CNDABCO-NP ₃	5.7	9.4	0.61

通过分析差分电荷密度, 可了解体系的电荷分布和成键情况. 图 7 给出了不同体系的差分电荷密度图. 从图 7 可看出, (a) MDABCO-NP₃ 中—CH₃ 的 C—H 键、(d) ODABCO-NP₃ 中—OH 的 O—H 键和 (e) CNDABCO-NP₃ 中—CN 的 C—N 键明显比 (b) SHDABCO-NP₃ 中—SH 的 S—H 键和 (c) NODABCO-NP₃ 中—NO 的 N—O 键稳定. 说

明取代基团中化学键的强弱也对材料的极化有影响, 取代基团中的化学键稳定, 材料的极化值较大.

3.4 机械性能

弹性常数是一个重要的衡量材料力学性质的物理量, 基于此可推导出固体的许多力学性质, 如机械稳定性、弹性和材料刚度. 针对压电材料 A-NP₃, 需要了解其力学稳定性, 采用有限应变法计算材料的弹性常数. 基于 DFT 的第一性原理计算预测材料的弹性性能屡见报道 [34–36]. 三方晶系的力学稳定性由 7 个独立的弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} , C_{33} 和 C_{44} 决定. 三方晶系力学稳定性判据 [37]:

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, C_{13}^2 < 0.5C_{33}(C_{11} + C_{12}),$$

$$C_{14}^2 + C_{15}^2 < 0.5C_{44}(C_{11} - C_{12}) \quad (3)$$

结果如表 3 所列, 弹性常数 C_{ij} 遵循上述稳定性准则. 因此, 进一步说明 5 种新型有机钙钛矿都具有机械稳定性.

此外, 通过以下关系式, 还计算了其他力学性能 [38,39]:

$$E = 9BG/(3B + G), \quad (4)$$

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3, \quad (5)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}, \quad (6)$$

其中 B 是体模量, E 是杨氏模量, G 是剪切模量,

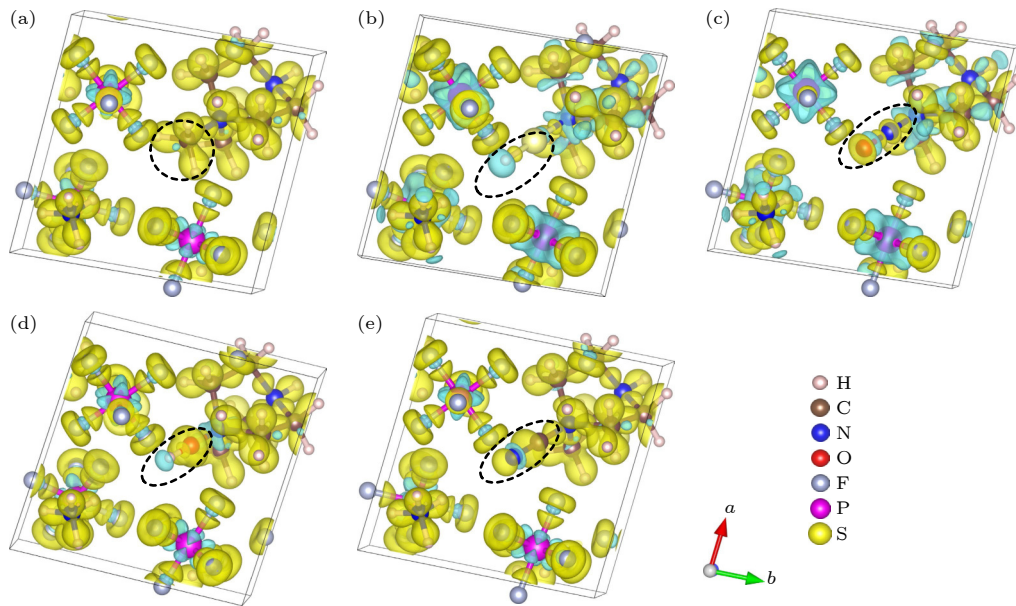


图 7 体系的差分电荷密度 (a) MDABCO-NP₃; (b) SHDABCO-NP₃; (c) NODABCO-NP₃; (d) OHDABCO-NP₃; (e) CNDABCO-NP₃
Fig. 7. Differential charge density distribution of differ systems: (a) MDABCO-NP₃; (b) SHDABCO-NP₃; (c) NODABCO-NP₃; (d) OHDABCO-NP₃; (e) CNDABCO-NP₃.

表 3 计算的 A-NP₃ 的弹性刚度张量 C_{ij} 、体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E (GPa)、皮尤比 (B/G) 和泊松比 ν
Table 3. Calculated elastic tensor coefficients C_{ij} , bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E (GPa), Pugh's and Poisson's ratios of A-NP₃.

Materials	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{25}	B	G	E	B/G	ν
MDABCO-NP ₃	32.9	15.9	8.2	15.9	16.3	0.8	0.1	21.4	8.2	21.8	2.6	0.3
ODABCO-NP ₃	21.9	7.2	6.7	7.2	14.4	0.2	0.4	18.4	3.6	10.2	2.8	0.3
CNDABCO-NP ₃	35.2	19.4	6.6	19.4	22.8	0.6	1.3	25.7	6.7	18.4	4.0	0.4
SHDABCO-NP ₃	32.4	21.8	8.6	21.8	24.1	4.8	4.4	25.9	7.3	20.1	4.1	0.4
NODABCO-NP ₃	36.2	19.7	4.4	19.7	19.7	0.3	0.4	25.0	5.9	16.5	4.5	0.4

ν 为泊松比, 如表 2 所列. 这些材料的体模量较小, 在外加应力作用下产生体积变形, 这种变形表明材料的可压缩性. 皮尤比和泊松比是定义材料延展性和脆性的重要参数^[40], 延展性材料应该大于 1.75 (皮尤比) 和 0.26 (泊松比) 的临界极限值, 脆性材料小于这个临界极限值. 临界极限表明, 计算的 5 种有机钙钛矿均属于延展性材料类, 可以承受热冲击, 并且韧性材料更适合薄膜的制备.

压电性通常用压电应力张量和压电应变张量来描述. A-NP₃ (空间群 $R3$) 的压电应变张量 d_{ij} 用矩阵表示为

$$\begin{bmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & -d_{14} & -2d_{11} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

d_{ij} 有 6 个独立分量 d_{11} , d_{22} , d_{33} , d_{14} , d_{15} , d_{31} . 其中 d_{11} , d_{22} , d_{33} 表示电场方向和应变方向一致, 属于面外压电系数, 而 d_{14} , d_{15} , d_{31} 属于面内压电系数. 对应的压电应力张量 e_{ij} 用矩阵表示为

$$\begin{bmatrix} e_{11} & -e_{11} & 0 & e_{14} & e_{15} & -e_{22} \\ -e_{22} & e_{22} & 0 & e_{15} & -e_{14} & -e_{11} \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

压电应变张量 $[d]$ 、压电应力张量 $[e]$ 、弹性柔度张量 $[s]$ 之间的关系为 $[d] = [e][s]$. A-NP₃ (空间群 $R3$) 的弹性柔度张量矩阵表示为

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & -s_{25} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & -s_{14} & s_{25} & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 2s_{25} \\ -s_{25} & s_{25} & 0 & 0 & s_{44} & 2s_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 2s_{25} & 2s_{14} & 2(s_{11} - s_{12}) \end{bmatrix}.$$

计算的 A-NP₃ 的压电应变张量和压电应力张量如图 8、表 4 和表 5 所示, 柔性刚度张量见表 6. 其中 CNDABCO-NP₃ 和 SHDABCO-NP₃ 的压电

应变张量的最大分量为 d_{33} , 分别为 36.5 pC/N 和 32.3 pC/N, 优于很多无机压电体, 并且高于目前已知的有机钙钛矿 (MDABCO-NH₄-I₃ 对应的 $d_{33} = 14.4$ pC/N)^[19], 如表 7 所列. 此外, 其余 3 种晶体的压电应变张量的最大分量均为 d_{14} , 分别为 6.3 pC/N (MDABCO-NP₃), 27.5 pC/N (NODABCO-NP₃), 57.5 pC/N (ODABCO-NP₃). 它们和无机晶体的压电应变张量的最大分量相当, 如表 8 所列. 上述对比表明, A-NP₃ 具有较大的压电响应, 是各种压电应用的潜在候选材料. 压电应变张量分量 $d_{14} = e_{14} \times s_{44} + 2e_{11} \times s_{14} - 2e_{22} \times s_{25}$, 其中第 2 项和第 3 项比第 1 项小 3 个量级. 对于第 1 项 $e_{14} \times s_{44}$, 由于 A-NP₃ 的 e_{14} 差异很小, 所以 d_{14} 随着阳离子的演化以 s_{44} 为主.

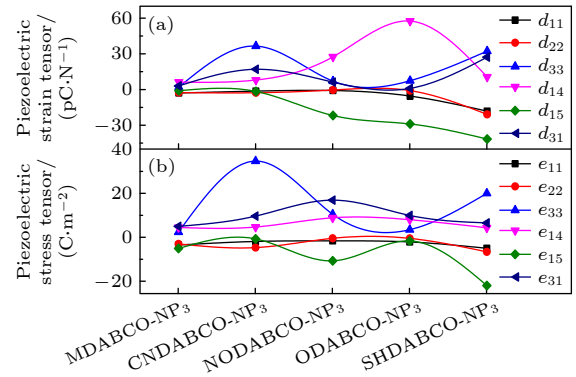


图 8 计算的 A-NP₃ 的 (a) 压电应变张量和 (b) 压电应力张量

Fig. 8. Calculated piezoelectric strain (a) and stress (b) tensor of A-NP₃.

表 4 A-NP₃ 的压电应变张量 d_{ij} (pC/N)

Table 4. Piezoelectric strain tensor d_{ij} of A-NP₃ (pC/N).

Materials	d_{11}	d_{22}	d_{33}	d_{14}	d_{15}	d_{31}
MDABCO-NP ₃	-2.9	-2.6	2.0	-6.3	-1.0	3.0
ODABCO-NP ₃	-5.5	-0.9	7.4	-57.5	-28.9	0.9
CNDABCO-NP ₃	-1.3	-2.7	36.5	-7.9	-1.6	17.0
SHDABCO-NP ₃	-18.2	-20.9	32.3	-10.6	-41.6	27.2
NODABCO-NP ₃	-0.8	-0.4	7.1	27.5	-21.8	6.18

表 5 A-NP₃ 的压电应力张量 e_{ij} (C/m²)Table 5. Piezoelectric stress tensor e_{ij} of A-NP₃ (C/m²).

Materials	e_{11}	e_{22}	e_{33}	e_{14}	e_{15}	e_{31}
MDABCO-NP ₃	-3.5	-3.0	2.4	4.5	-0.6	4.9
ODABCO-NP ₃	-2.1	-0.5	3.5	8.1	-1.7	9.9
CNDABCO-NP ₃	-1.9	-4.7	34.7	4.7	-0.8	9.7
SHDABCO-NP ₃	-5.2	-6.6	7.3	4.3	-21.9	6.5
NODABCO-NP ₃	-1.6	-0.5	10.5	8.9	-10.7	16.8

表 6 A-NP₃ 的柔性刚度张量 s_{ij} (10⁻¹² m/N).Table 6. Elastic compliance tensor s_{ij} of A-NP₃ (10⁻¹² m/N).

Materials	s_{11}	s_{33}	s_{44}	s_{12}	s_{13}	s_{14}	s_{25}
MDABCO-NP ₃	48.8	49.8	130.3	-16.8	-16.7	3.2	0.6
ODABCO-NP ₃	38.4	57.2	247.3	-9.0	-17.6	18	45.5
CNDABCO-NP ₃	56.9	85.4	157.3	-8.8	-35.7	-5.5	13.3
SHDABCO-NP ₃	124.7	142.4	218.9	-37.0	-79.2	-60.1	5.0
NODABCO-NP ₃	46.8	51.2	199.0	-16.6	-17.2	17.1	19.9

表 7 代表性无机、有机压电体对 CNDABCO-NP₃ 和 SHDABCO-NP₃ 的压电分量 d_{33} 的对比.Table 7. Comparison of piezoelectric component d_{33} of representative inorganic, organic piezoelectrics to CNDABCO-NP₃ and SHDABCO-NP₃.

Materials	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$
ZnS ^[41]	3.2
LiNbO ₃ , LN ^[42]	6.0
CdS ^[43]	10.3
ZnO ^[44]	12.4
MDABCO-NP ₃ ^[19]	14.4
CNDABCO-NP ₃	36.5
SHDABCO-NP ₃	32.3

表 8 代表性无机、有机压电体对 MDABCO-NP₃, NODABCO-NP₃ 和 ODABCO-NP₃ 的压电分量 d_{14} 的对比Table 8. Comparison of piezoelectric component d_{14} of representative inorganic, organic piezoelectrics to MDABCO-NP₃, NODABCO-NP₃ and ODABCO-NP₃.

Materials	$d_{14}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$
NaClO ₃ ^[45]	1.7
La ₃ Ga _{5.5} Ta _{0.5} O ₁₄ , LGT ^[46]	5.0
GaN ^[47]	6.4
AlN ^[47]	9.7
Ca ₃ TaGa ₃ Si ₂ O ₁₄ , CTGS ^[48]	24.3
MDABCO-NP ₃	6.3
NODABCO-NP ₃	27.5
ODABCO-NP ₃	57.5

4 结 论

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 在 MDABCO-NP₃ 的基础上, 将—CH₃ 替换为其他不同的 4 种基团 (—CN, —OH, —NO 和—SH), 通过结合能和分子动力学预测了材料的稳定性, 为它们的实验可行性提供了有力的证据. 它们有较小的弹性张量和较大的压电应变分量, CNDABCO-NP₃ 和 SHDABCO-NP₃ 有较大的 d_{33} , MDABCO-NP₃, NODABCO-NP₃, OHDABCO-NP₃ 有较大的 d_{14} , 可与很多无机晶体相媲美. 同时体积模量和泊松比表明材料具有很好的柔韧性. 总之, 通过计算说明了本文研究的材料具有优异的压电性, 在压电应用上具有巨大的潜力. 此外, 有机阳离子对材料极化的影响较为明显, 可能的原因是氢键数目的改变增大了有机阳离子的位移, 但其微观机理需要进一步研究.

感谢天津大学理学院周伟副教授对计算提供的指导.

参考文献

- [1] Kieslich G, Sun S J, Cheetham A K 2014 *Chem. Sci.* **5** 4712
- [2] Sessolo M, Bolink H J 2011 *Adv. Mater.* **23** 1829
- [3] Bechmann R 2005 *J. Acoust. Soc. Am.* **28** 347
- [4] Haertling G H 1999 *J. Am. Cera. Soc.* **82** 797
- [5] Zhao Y X, Zhu K 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 655
- [6] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D 2006 *Science* **311** 1270
- [7] Peña M A, Fierro J 2001 *Chem. Rev.* **101** 1981
- [8] Zheng L L, Qi S C, Wang C M, Shi L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 147701 (in Chinese) [郑隆立, 齐世超, 王春明, 石磊, 2019 物理学报 **68** 147701]
- [9] Neaten J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 14111
- [10] Lebeugle D, Colson D, Forget A, Viret M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 22907
- [11] Palkar V R, Kundaliya D C, Malik S K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4337
- [12] Gao W X, Chang L, Ma H, You L, Yin J, Liu J M, Liu Z G, Wang J L, Yuan G L 2015 *NPG Asia Mater.* **7** e189
- [13] Xu W J, Kopyl S, Kholkin A, Rocha J 2019 *Coordin. Chem. Rev.* **387** 398
- [14] Nandi P, Topwal D, Park N G, Shin H 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 493002
- [15] Köhnen E, Jost M, Morales-Vilches A B, Tockhorn P, Al-Ashouri A, Macco B, Kegelmann L, Korte L, Rech B, Schlattmann R, Stannowski B, Albrecht S 2019 *Sustain. Energ. Fuels* **3** 1995
- [16] Sahli F, Werner J, Kamino B A, Bräuninger M, Monnard R, Paviet-Salomon B, Barraud L, Ding L, Diaz Leon J J, Sacchetto D, Cattaneo G, Despeisse M, Boccard M, Nicolay S, Jeangros Q, Niesen B, Ballif C 2018 *Nat. Mater.* **17** 820

- [17] Yang W S, Park B, Jung E H, Jeon N J, Kim Y C, Lee D U, Shin S S, Seo J, Kim E K, Noh J H, Seok S I 2017 *Science* **356** 1376
- [18] Yun J S, Park C K, Jeong Y H, Cho J H, Paik J, Yoon S H, Hwang K 2016 *Nanomater. Nanotechnol.* **6** 20
- [19] Ye H Y, Tang Y Y, Li P F, Liao W Q, Gao J X, Hua X N, Cai H, Shi P P, You Y M, Xiong R G 2018 *Science* **361** 151
- [20] Fu D W, Cai H L, Liu Y M, Ye Q, Zhang W, Zhang Y, Chen X Y, Giovannetti G, Capone M, Li J Y, Xiong R G 2013 *Science* **339** 425
- [21] Wang H, Liu H H, Zhang Z Y, Liu Z H, Lv Z L, Li T W, Ju W W, Li H S, Cai X W, Han H 2019 *npj Comput. Mater* **5** 17
- [22] Wu H S, Wei S, Chen S W, Pan H C, Pan W P, Huang S, Tsai M, Yang P 2022 *Adv. Sci.* **9** 2105974
- [23] Choi H S, Li S N, Park I, Liew W H, Zhu Z Y, Kwon K C, Wang L, Oh I, Zheng S S, Su C L, Xu Q H, Yao K, Pan F, Loh K P 2022 *Nat. Commun.* **13** 794
- [24] Sun M J, Zheng C, Gao Y, Johnston A, Najarian A M, Wang P X, Voznyy O, Hoogland S, Sargent E H 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006368
- [25] Kasel T W, Deng Z Y, Mroz A M, Hendon C H, Butler K T, Canepa P 2019 *Chem. Sci.* **10** 8187
- [26] Kresse, Furthmüller 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [27] Kresse, Hafner 1994 *Phys. Review. B* **49** 14251
- [28] Kresse, Hafner 1993 *Phys. Review. B* **47** 558
- [29] Spaldin N A 2012 *J. Solid State Chem.* **195** 2
- [30] Li Z Z, Li Z H, Peng G Q, Shi C, Wang H X, Ding S Y, Wang Q, Liu Z T, Jin Z W 2023 *Adv. Mater.* **35** 2300480
- [31] King-Smith R D, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4442
- [32] Vanderbilt D, King-Smith R D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1651
- [33] Wang X M, Yan Y F 2022 arXiv: 2206.11137v1 [cond-mat.mtrl-sci]
- [34] Singh J, Kaur H, Singh G, Tripathi S K 2021 *Mater. Today Energy* **21** 100820
- [35] Al-Qaisi S, Rai D P, Haq B U, Ahmed R, Vu T V, Khuili M, Tahir S A, Alhashim H H 2021 *Mater. Chem. Phys.* **258** 123945
- [36] Kiely E, Zwane R, Fox R, Reilly A M, Guerin S 2021 *CrystEngComm* **23** 5697
- [37] Mouhat F, Coudert F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224104
- [38] Haid S, Bouadjemi B, Houari M, Matougui M, Lantri T, Bentata S, Aziz Z 2019 *Solid State Commun.* **294** 29
- [39] Birch F 1938 *J. Appl. Phys.* **9** 279
- [40] Kholil M I, Bhuiyan M T H 2020 *Solid State Commun.* **322** 114053
- [41] Crisler D F, Cupal J J, Moore A R 1968 *P. IEEE* **56** 225
- [42] Weis R S, Gaylord T K 1985 *Appl. Phys. A* **37** 191
- [43] Joffe H, Berlincourt D, Krueger H, Shiozawa L 1960 *14th Annual Symposium on Frequency Control* Atlantic City, NJ, USA May 21–June 2 1960 p19
- [44] Vanderbilt D, Hamann D R, Wu X F 2005 *Phys. Rev. B* **72** 35105
- [45] X Y H 1991 *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Netherlands: Amsterdam)
- [46] Li F L, Tian S W, Wu G D, Jiang C, Wu F P, Zhao X 2019 *Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves and Device Applications Shijiazhuang, China, November 1–4, 2019* p1
- [47] Guy I L, Muensit S, Goldys E M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 4133
- [48] Irzhak D, Roshchupkin D, Fahrtdinov R 2012 *Proceedings of ISAF-ECAPD-PFM 2012 Aveiro, Portugal, July 9–13 2012* p1

First principles study on polarization and piezoelectric properties of group substitution regulated lead-free organic perovskite ferroelectrics*

Zheng Peng-Fei¹⁾ Liu Zhi-Xu¹⁾ Wang Chao²⁾ Liu Wei-Fang^{1)†}

1) (*Tianjin Key Laboratory of Low Dimensional Materials Physics and Preparing Technology,*

School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

2) (*School of Science, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300192, China*)

(Received 18 March 2024; revised manuscript received 2 April 2024)

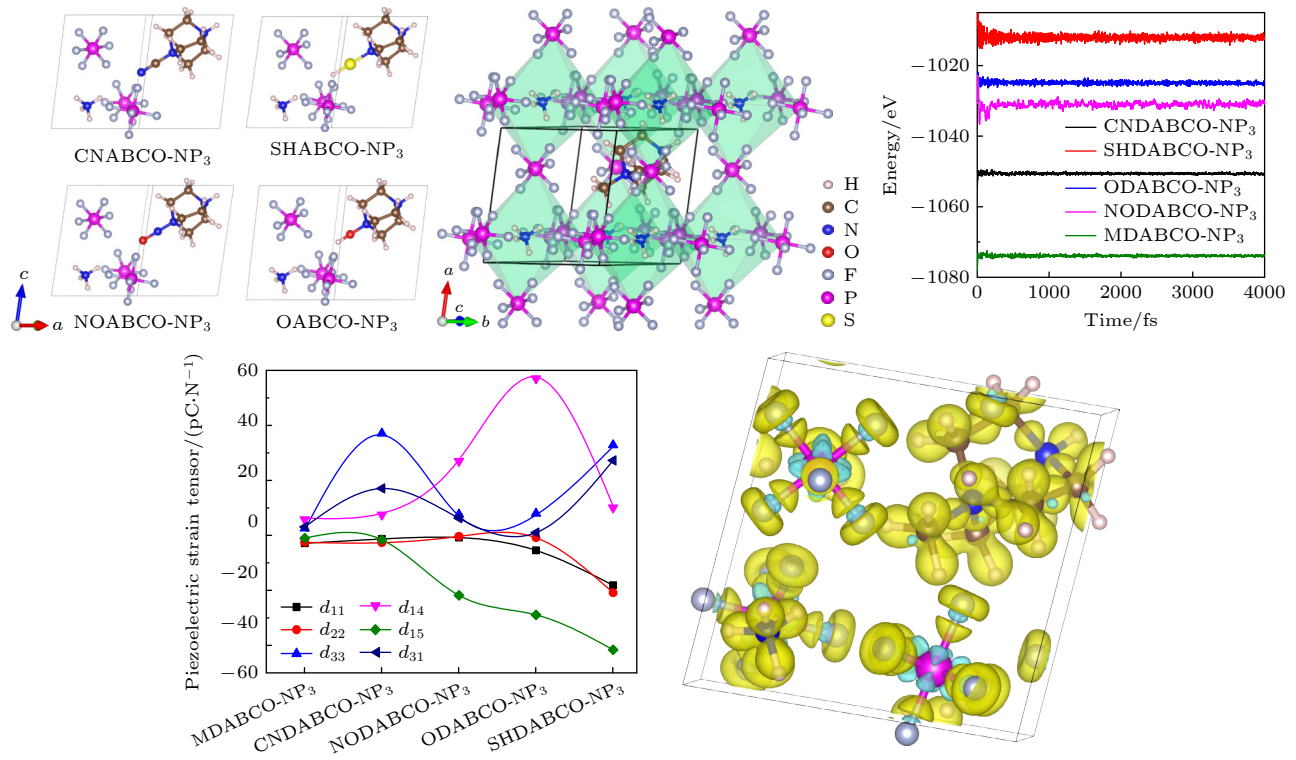
Abstract

Organic ferroelectrics are desirable for the applications in the field of wearable electronics due to their eco-friendly process-ability, mechanical flexibility, low processing temperatures, and lightweight. In this work, we use five organic groups as substitution for organic cation and study the effects of organic cations on the structural stability, electronic structure, mechanical properties and spontaneous polarization of metal-free perovskite $A\text{-NH}_4(\text{PF}_6)_3$ ($A = \text{MDABCO}, \text{CNDABCO}, \text{ODABCO}, \text{NODABCO}, \text{SHDABCO}$) through first-principles calculations. Firstly, the stabilities of the five materials are calculated by molecular dynamics simulations, and the energy values of all systems are negative and stable after 500 fs, which demonstrates the stabilities of the five materials at 300 K. The electronic structure calculation shows that the organic perovskite materials have wide band gap with a value of about 7.05 eV. The valence band maximum (VBM) and

* Project support by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51572193).

† Corresponding author. E-mail: wflin@tju.edu.cn

Conduction band minimum (CBM) are occupied by different elements, which is conducive to the separation of electrons and holes. We find that organic cations have an important contribution to the spontaneous polarization of materials, with a contribution rate over 50%. The presence of hydrogen atoms in the substituting groups (MDABCO, ODABCO) enhances the hydrogen bond interaction between the organic cations and PF_6^- and increases the displacement of the organic cation, resulting in an increase in the contribution of the polarization of the organic cation to the total polarization. In addition, we observe large piezoelectric strain components, the calculated value of d_{33} is 36.5 pC/N for CNDABCO- $\text{NH}_4^-(\text{PF}_6)_3$, 32.3 pC/N for SHNDABCO- $\text{NH}_4^-(\text{PF}_6)_3$, which is larger than the known value of d_{33} of MDABCO- NH_4^-I_3 (14 pC/N). The calculated value of d_{14} is 57.5 pC/N for ODABCO- $\text{NH}_4^-(\text{PF}_6)_3$, 27.5 pC/N for NODABCO- $\text{NH}_4^-(\text{PF}_6)_3$. These components are at a high level among known organic perovskite materials and comparable to many known inorganic crystals. The large value of d_{14} is found to be closely related to the large value of elastic compliance tensor s_{44} . The analysis of Young's modulus and bulk's modulus shows that these organic perovskite materials have good ductility. These results indicate that these organic materials are excellent candidates for future environmentally friendly piezoelectric materials.



Keywords: metal-free perovskites, first-principles calculations, piezoelectricity, spontaneous polarization

PACS: 62.20.-x, 63.20.dk, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.73.20240385

基团替代调控无铅有机钙钛矿铁电体的极化和压电特性的第一性原理研究

郑鹏飞 柳志旭 王超 刘卫芳

First principles study on polarization and piezoelectric properties of group substitution regulated lead-free organic perovskite ferroelectrics

Zheng Peng-Fei Liu Zhi-Xu Wang Chao Liu Wei-Fang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 126202 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240385

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240385>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

SrSnO₃作为透明导电氧化物的第一性原理研究

First-principles study of SrSnO₃ as transparent conductive oxide

物理学报. 2023, 72(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221544>

Er³⁺掺杂TiO₂的局域结构及电子性质的第一性原理研究

First-principles calculations of local structure and electronic properties of Er³⁺-doped TiO₂

物理学报. 2022, 71(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>

稀土掺杂对LiFePO₄性能影响的第一性原理研究

First-principles study of properties of rare-earth-doped LiFePO₄

物理学报. 2021, 70(15): 158203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210227>

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>

蓝宝石冲击消光晶向效应的第一性原理

Crystal-orientation effects of the optical extinction in shocked Al₂O₃: a first-principles investigation

物理学报. 2020, 69(4): 046201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190955>

Fe_mB₂₀ (m = 1, 2)团簇中超快自旋动力学的第一性原理研究

First-principles study of ultrafast spin dynamics in Fe_mB₂₀ (m = 1, 2) clusters

物理学报. 2021, 70(12): 127505 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210056>