

$n = 2$ Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 非常规铁电性的第一性原理研究

王朝 张铭 张持 王如志 严辉

First-principle investigation of hybrid improper ferroelectricity of $n = 2$ Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$)

Wang Chao Zhang Ming Zhang Chi Wang Ru-Zhi Yan Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 116302 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202142

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202142>

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

Ruddlesden-Popper结构杂化非本征铁电体及其多铁性

Hybrid improper ferroelectricity and multiferroic in Ruddlesden-Popper structures

物理学报. 2018, 67(15): 157503 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180317>

钙钛矿型氧化物非常规铁电研究进展

Recent progress of improper ferroelectricity in perovskite oxides

物理学报. 2018, 67(15): 157504 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180936>

Al和O间隙原子对 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 热力学性质影响的第一性原理计算

Effects of the doping of Al and O interstitial atoms on thermodynamic properties of $-\text{Al}_2\text{O}_3$: first-principles calculations

物理学报. 2017, 66(1): 016103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.016103>

Al辐照损伤初期的第一性原理研究

First-principle study of initial irradiation damage in aluminum

物理学报. 2017, 66(5): 057104 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057104>

氧空位缺陷对 PbTiO_3 铁电薄膜漏电流的调控

Effect of oxygen vacancy defect on leakage current of PbTiO_3 ferroelectric thin film

物理学报. 2018, 67(18): 187701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181130>

铜铁镁三掺铌酸锂晶体的第一性原理研究

First-principles study of Cu:Fe:Mg:LiNbO_3 crystals

物理学报. 2020, 69(5): 054205 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191799>

$n = 2$ Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 非常规铁电性的第一性原理研究*

王朝 张铭[†] 张持 王如志 严辉

(北京工业大学材料与制造学部, 新能源材料与技术研究所, 北京 100124)

(2020 年 12 月 17 日收到; 2021 年 1 月 21 日收到修改稿)

近年来, 层状钙钛矿材料中存在的非常规铁电性为新型铁电体设计提供了新的途径. 基于第一性原理, 本文系统研究了具有 Ruddlesden-Popper (RP) ($n = 2$) 结构的 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 化合物的基态结构、电子结构和非常规铁电性. 研究表明, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 基态均为具有 $A2_1am$ 极性相的直接带隙半导体; 其非常规铁电性来源于 BSe_6 八面体的两种旋转模式的耦合. 而且, 因具有较强的铁电极化值与可见光吸收带隙, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 有望成为新一代铁电光伏材料.

关键词: 第一性原理, Ruddlesden-Popper, 非常规铁电, 铁电光伏**PACS:** 63.20.dk, 85.50.-n, 88.40.H-**DOI:** 10.7498/aps.70.20202142

1 引言

由于具有独特的铁电光伏性能, 铁电体在应用方面受到广泛关注^[1,2]. 传统光伏器件往往利用 PN 结所形成的内建电场实现光生载流子分离以形成光伏效应^[3], 而铁电材料由于存在自发极化, 无需形成 PN 结即可自发实现光生电子与空穴的分离, 呈现铁电光伏效应^[4], 理论上可突破 Shockley-Queisser 极限而具有广阔的应用前景^[5]. 但是, 目前已知的大部分具有钙钛矿结构的铁电材料的带隙宽度 (E_g) 多大于 3.0 eV, 可见光区的光电转换效率较差^[6-8]. 研究发现, 通过 B 位阳离子掺杂可有效减小钙钛矿氧化物禁带宽度, 例如, 具有双钙钛矿结构的 $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ 和 $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}]_x$ 固溶体, 随掺杂量的变化, 其禁带宽度在 1.4—2.7 eV 可调^[9,10]. 但 B 位阳离子掺杂也会增加结构畸变和氧空位, 降低载流子迁移率^[7], 这

对提高光电转换效率是不利的. 据报道, 大部分 B 位阳离子掺杂铁电氧化物的光生电流密度仅为 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 量级, 其能量转换效率也低于 1%, 距离实际应用仍存在较大差距^[1,11].

近期的研究表明, 非常规铁电体有可能成为良好的铁电光伏候选材料^[4,12-14]. 与常规铁电体不同, 非常规铁电体中的铁电极化并非初级序参量, 它可由磁有序^[15-18]等其他的序参量诱导产生^[19]. 此外, 非常规铁电性也可通过结构畸变诱导产生, 其开创性工作始于 2008 年, Bousquet 等^[20]在钙钛矿超晶格 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 中发现了一种异于寻常的铁电性, 这种铁电极化 P_z 不是初级序参量, 而是由两种反铁电畸变 AFD_{Zi} 和 AFD_{Zo} 耦合诱导产生. 2011 年, Benedek 和 Fennie^[21]通过对 RP 层状钙钛矿 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的研究, 正式提出了非常规铁电性 (hybrid improper ferroelectrics) 的概念. 他们指出此类非常规铁电性来源于两种对称性不同的 MnO_6 八面体旋转模式的耦合 (非常规铁电性

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0703500) 和国家自然科学基金 (批准号: 11774017) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: mzhang@bjut.edu.cn

依赖于三阶耦合项 $PQ_{X_2^+}Q_{X_3^-}$), 换句话说, 铁电极化 P 来源于两种非极性模式 X_2^+ 和 X_3^- , 其中 X_2^+ 和 X_3^- 分别表示两种八面体旋转模式, 即八面体旋转模式作为初级序参量, 而铁电极化 P 是被诱导的次级序参量. 此后对非常规铁电的研究进入了一个新阶段. Zhao 等 [22] 提出了非常规铁电性的原子层次的微观理论解释, 并为非常规铁电体设计提供了一般性原则. 2015 年, Pitcher 等 [23] 通过化学元素替代合成并实现了 330 K 的磁电耦合块体材料 $(\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y})_{1.15}\text{Tb}_{1.85}\text{Fe}_2\text{O}_7$. 同年, 浙江大学陈湘明研究组 [24,25] 成功合成了 RP 层状钙钛矿 $\text{Ca}_3(\text{Ti}, \text{Mn})_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷. 随后, Yoshida 等 [26–29] 在实验上成功合成了 $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, 并结合第一性原理对其非常规铁电性进行了系统研究. 由于硫族元素 S 3p 和 Se 4p 轨道能量比 O 2p 高, 因此, 相对于钙钛矿氧化物, 钙钛矿硫化物一般会具有更窄的禁带宽度, 这对于提高材料的可见光吸收效率是有利的 [30,31]. 但不幸的是, 已知的钙钛矿硫化物晶体结构均为 $P6mm$ 对称性, 不具有铁电极化 [32]. 最近的研究发现, 在层状钙钛矿结构中, 特殊的八面体不同旋转模式的耦合, 可诱导出非常规铁电性, 这为具有优异可见光吸收特性的新型铁电光伏材料设计提供了新的思路 [20,21,33]. 2016 年, 西安交通大学侯高阳等 [34] 通过第一性原理计算设计了 RP 结构硫族化合物 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3(\text{Zr}, \text{Hf})_2\text{S}_7$. 2017 年, 浙江大学王杰研究组 [35] 对 $A_3B_2X_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$; $B = \text{Zr}, \text{Hf}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) 非常规铁电性进行了系统研究, 揭示了结构容忍因子与非常规铁电性之间的影响关系. 同年, 他们还报道了 RP 结构卤化物 $\text{Cs}_3\text{Sn}_2\text{I}_7$ 和 $\text{Cs}_3\text{Sn}_2\text{Br}_7$ 中的非常规铁电性 [36]. 最近, RP 结构 $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$ 已被成功实验合成 [37]. 对目前的铁电光伏材料研究现状而言, 一方面, 已知的具有 RP 结构的层状钙钛矿氧化物与硫化物性能均不能满足铁电光伏的器件应用; 另一方面, 针对 RP 结构层状钙钛矿硫化物的研究还很少. 因此, 对于具有优异可见光吸收特性的新型 RP 结构的层状钙钛矿硫化物的铁电光伏材料设计具有重要的应用价值.

本文利用第一性原理方法, 基于非常规铁电性产生机理, 设计了两种新型的具有 RP 结构的层状钙钛矿硫化物 $\text{Sr}_3B_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$), 这两种硫化物具有较大铁电极化与合适的禁带宽度, 是两种

优秀的铁电光伏候选材料.

2 计算部分

本文研究在密度泛函理论框架下用第一性原理计算完成, 使用 VASP(vienna ab-initio simulation package) 软件包, 采用 PBEsol(Perdew-Burke-Ernzerh of functional revised for solids) 交换关联泛函 [38–40]. 平面波截断能量为 500 eV, 各原子的价电子设置为 $\text{Sr}-4s^24p^65s^2$, $\text{Zr}-4s^24p^64d^25s^2$, $\text{Hf}-5s^25p^65d^26s^2$ 和 $\text{Se}-4s^24p^4$. 把以 Gamma 点为中心的 $6 \times 6 \times 2$ 的 k 点网格应用于结构优化和电子结构 [41], 对所有原子坐标和晶格常数进行弛豫. 能量收敛精度设为 10^{-5} eV, 施加在各个原子上的 Hellmann-Feynman 力小于 $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$. 声子谱计算基于密度泛函微扰理论 [42,43], 使用的是 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞, 电子结构计算使用杂化泛函 (HSE06) [44], 铁电极化值的计算分别使用了 Berry 相 [45] 与波恩有效电荷 (Born effective charge, BEC) [46] 两种方法.

3 结果与讨论

$n = 2$ RP 化合物的化学式可写成 $AX[ABX_3]_2$, 其无畸变的晶体结构单胞包含 2 个 $[ABX_3]_2$ 钙钛矿结构和一层 AX 岩盐矿层结构单元, 整个材料由这两种结构单元沿 $[001]$ 方向交替堆叠而成, 其空间群为 $I4/mmm$ (No. 139), 如图 1(a) 所示 [47]. 但声子谱计算结果表明 (图 2(a) 和图 2(b)), 具有无畸变 $I4/mmm$ 结构 $\text{Sr}_3B_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 的声子谱在 $\Gamma(0, 0, 0)$, $X(1/2, 1/2, 0)$, $M(0, 0, 1)$ 点存在虚频, 表明其 $I4/mmm$ 结构是不稳定的. 在 RP 结构中, 声子软模 Γ , X 和 M 分别对应 Sr 原子位移 (不可约表示 Γ_5^-) 以及两种 $B\text{Se}_6$ 八面体旋转模式 X_3^- (Glazer 符号 [48] 表示为 $a^-a^0c^0$, 该符号表示相邻八面体沿 a 轴和 b 轴反向旋转) 与 X_2^+ (Glazer 符号为 $a^0a^0c^+$, 该符号表示相邻八面体沿 c 轴同向旋转). 根据对称性分析, 考虑上述几种声子软模的组合模式形成的所有可能结构 (表 1), 通过总能计算发现, 两种材料能量最低结构均为 $A2_1am$ (No. 36) 相 (表 1 中给出了所有结构相对于 $A2_1am$ 结构的能量差值), 且两种材料的 $A2_1am$ 结构声子谱中均无虚频出现 (图 2(c) 和 2(d)), 证明其结构是稳定的.

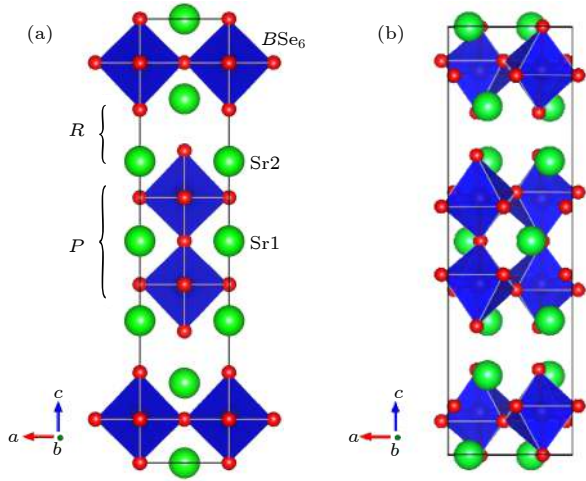


图1 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ 结构示意图 (a) $I4/mmm$ (No. 139) 相结构; (b) $A2_1am$ (No. 36) 相结构. P 表示钙钛矿结构单元, R 表示岩盐层结构单元, 绿球和红球分别表示 Sr 原子和 Se 原子
Fig. 1. Schematic of the crystal structures of Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$: (a) $I4/mmm$ (No. 139); (b) $A2_1am$ (No. 36) phases. Perovskite (P) and rocksalt (R) blocks are marked, and the green and red balls represents Sr and Se atoms in $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ respectively.

以 $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 为例, 图3表示出了两种特定八面体旋转模式 X_2^+ , X_3^- 及其耦合对于结构稳定性

以及非常规铁电性的影响. 如图3(a),(b)所示, 随 HfSe_6 八面体两种旋转模式强度 ($Q_{X_2^+}$ 与 $Q_{X_3^-}$) 的变化, 其总能曲线呈现双势阱特征. 换句话说, 当 HfSe_6 八面体不发生旋转 (即 $Q_{X_2^+} = 0$, $Q_{X_3^-} = 0$), 即 $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 结构对称性为 $I4/mmm$ 时, 其体系总能较高, 结构不稳定, 随两种八面体旋转模式振幅绝对值的增加, 体系能量逐渐降低, 并在以特定幅值处达到最低点, 这说明该体系中必然存在一定的八面体旋转. 为了探讨上述两种八面体旋转模式耦合对于 $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 材料非常规铁电性的影响, 图3(c)给出了具有一定强度的单一旋转模式, 以及二者耦合时, 对于极化模式 Γ_5^- 的影响情况. 由图3(c)可知, 当 $Q_{X_2^+}$ 与 $Q_{X_3^-}$ 均为零, 即材料中不存在任何八面体旋转, 或材料中只存在一种八面体旋转模式 (即 $Q_{X_2^+}$, $Q_{X_3^-}$ 仅有一项不为零) 时, 总能曲线左右对称, 且在极性位移模式振幅为零处 ($Q_{\Gamma_5^-} = 0$), 体系能量最低, 即体系均表现为顺电性; 当且仅当两种八面体旋转模式振幅均不为零时, 体系能量最低位置移动至极性位移模式振幅不为零处, 表明八面体旋转两种模式的耦合, 使 $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 材料产生了非常规铁电性.

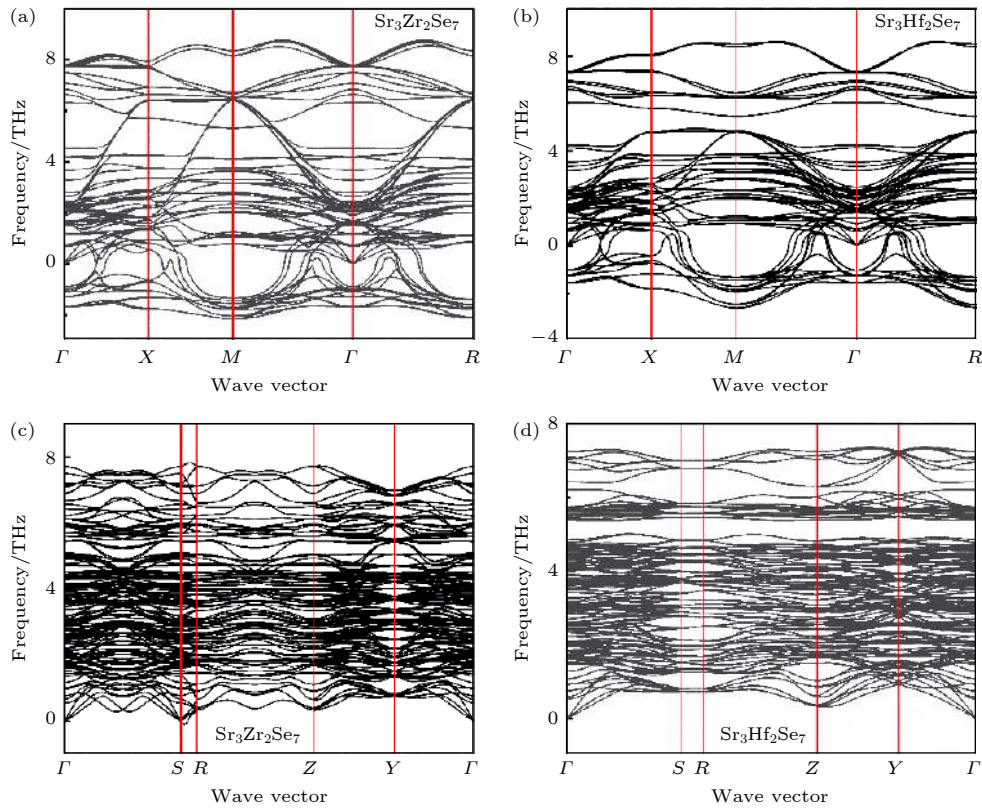


图2 (a), (b) $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ 和 $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ $I4/mmm$ (No. 139) 的相声子谱; (c), (d) $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ 和 $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ $A2_1am$ (No. 36) 的铁电相声子谱
Fig. 2. Calculated phonon dispersion curves of (a) $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ and (b) $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ with $I4/mmm$ (No. 139) phase respectively; calculated phonon dispersion curves of (c) $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ and (d) $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ with ferroelectric $A2_1am$ (No. 36) phase.

表 1 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ 无畸变顺电相 $I4/mmm$ 结构经受原子极性位移或不同模式的八面体旋转而形成的所有可能结构, 及其与 $I4/mmm$ 结构的能量差

Table 1. All possible structures derived from the distortionless paraelectric prototype $I4/mmm$ structure of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ under atomic polar displacement or different octahedral rotations, and the energy differences between the abovementioned structures and $I4/mmm$ structure.

| 空间群 | 相对能量 $\Delta E/(\text{meV}\cdot\text{f.u.}^{-1})$ | | 声子软模 |
|----------------------|---|-------------------------------------|-----------------------------------|
| | $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ | $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ | |
| $I4/mmm$ (No. 139) | 1349.1 | 1236.30 | — |
| $Fmm2$ (No. 42) | 1217.5 | 1144.50 | Γ_5^- (a, a) |
| $Acaa$ (No. 68) | 529.9 | 483.15 | X_1^- (a, 0) |
| $Acam$ (No. 64) | 561.2 | 518.70 | X_2^+ (a, 0) |
| $P4/mbm$ (No. 127) | 1113.4 | 1006.00 | X_2^+ (a, a) |
| $Pbam$ (No. 55) | 561.4 | 518.70 | X_2^+ (a, b) |
| $Amam$ (No. 63) | 522.1 | 474.60 | X_3^- (a, 0) |
| $P4_2/mnm$ (No. 136) | 385.7 | 363.10 | X_3^- (a, a) |
| $Pnnm$ (No. 58) | 381.0 | 359.20 | X_3^- (a, b) |
| $P4_2/mcn$ (No. 132) | 557.2 | 524.10 | X_4^- (a, a) |
| $B2/b$ (No. 15) | 342.6 | 320.80 | $X_1^- \oplus X_3^-$ (a, 0; b, 0) |
| $Pnab$ (No. 60) | 315.9 | 299.20 | $X_1^- \oplus X_3^-$ (0, a; b, 0) |
| $P2/c$ (No. 13) | 438.6 | 409.20 | $X_1^- \oplus X_4^-$ (a, 0; b, 0) |
| $Pbaa$ (No. 54) | 442.8 | 408.70 | $X_1^- \oplus X_4^-$ (0, a; b, 0) |
| $A2_1am$ (No. 36) | 0 | 0 | $X_2^+ \oplus X_3^-$ (a, 0; b, 0) |
| $Pbnm$ (No. 62) | 35.2 | 30.70 | $X_2^+ \oplus X_3^-$ (0, a; b, 0) |
| $B2cm$ (No. 39) | 173.6 | 156.5 | $X_2^+ \oplus X_4^-$ (a, 0; b, 0) |
| $A2/m$ (No. 12) | 383.9 | 366.1 | $X_3^- \oplus X_4^-$ (a, 0; b, 0) |

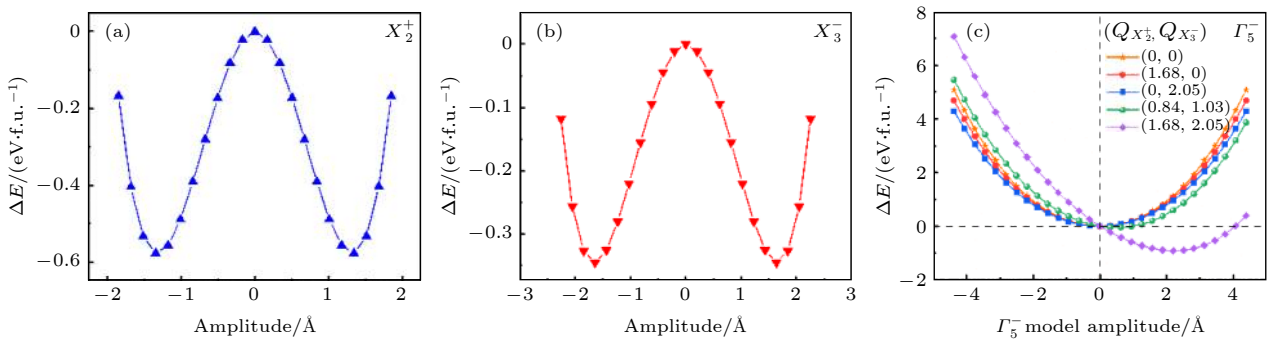


图 3 (a), (b) 结构总能量随八面体两种旋转模式振幅 ($Q_{X_2^+}$, $Q_{X_3^-}$) 的变化曲线; (c) 总能在不同极性位移模式振幅 ($Q_{\Gamma_5^-}$) 下, 随不同 ($Q_{X_2^+}$, $Q_{X_3^-}$) 振幅组合的变化曲线

Fig. 3. (a), (b) Energy variations as functions of rotation mode amplitude ($Q_{X_2^+}$) and rotation mode amplitude ($Q_{X_3^-}$) of octahedral; (c) the amplitude of polar $Q_{\Gamma_5^-}$ mode for various sets of $Q_{X_2^+}$ and $Q_{X_3^-}$.

图 4 给出了利用杂化泛函 HSE06 计算的 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 材料的能带结构与态密度. 由能带结构的计算结果可知 (图 4(a) 和图 4(c)), $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$, $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 的价带极大值与导带极小值均位于 Γ 点, 说明其均为直接带隙半导体. 且带隙宽度分别为 1.56 与 1.84 eV. 由图 4(b) 和图 4(d) 的态密度计算结果可知, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 材料费米能级附近的价带主要来源于 Se 4p 态, 且与

极少量的 Zr 4d (或 Hf 5d) 态之间存在一定 p-d 杂化作用; 而导带则基本由近乎全空的 Zr 4d (或 Hf 5d) 态构成. 由图 4 可知, $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ 和 $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 的带隙宽度分别为 1.56 与 1.84 eV. 通过比较图 4(b) 与图 4(d) 可知, 由于 Zr 4d 电子能量低于 Hf 5d 电子能量, 因此, 相对于 Hf 5d 态, 导带 Zr 4d 态将占据更低的能量. 这导致 $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ 具有更窄的带隙宽度.

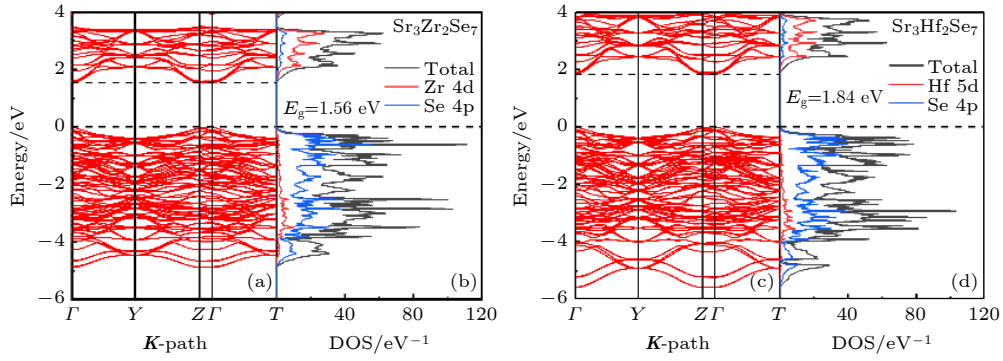

 图 4 (a), (c) $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ 和 $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 铁电相的能带结构; (b), (d) $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ 和 $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 铁电相的态密度

Fig. 4. (a), (c) The band structures of $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ and $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ ferroelectric phases respectively; (b), (d) the density of states of $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ and $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ ferroelectric phases respectively.

为了探讨 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 材料的铁电性来源, 希望能够计算单胞中不同原子层的极性位移与极化强度. 除 Berry 相方法外, 据文献 [46] 报道, 材料极化强度也可通过 BEC 方法进行计算, 其计算公式为

$$P = \frac{e}{\Omega} \sum_i u_i Z_i^*, \quad (1)$$

式中, P 为总极化值, e 为单电子电量, Ω 为晶胞体积, u_i 为离子位移, Z_i^* 为波恩有效电荷.

首先, 为了验证 BEC 方法有效性, 利用 BEC 方法与已被广为接受的 Berry 相方法, 分别计算 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 材料的极化值 (表 2). 计算结果表明, 通过 BEC 方法计算得到的极化值与利

用 Berry 相方法计算的结果有较好的一致性. 继而, 以 $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 材料为例, 利用 BEC 方法分别计算了 $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 材料中 SrSe-1 (两个 HfSe_6 八面体之间的 SrSe 层), SrSe-2 (岩盐矿结构单元的 SrSe 层), HfSe_2 三种原子层的极化强度, 其原子极性位移与各原子层极化值分别在图 5(a) 与图 5(b) 中给出. 由图 5 可知, 由于 HfSe_6 两种八面体旋转模式

表 2 分别利用 Berry 相与 BEC 法计算的 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 材料铁电极化值

Table 2. $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) ferroelectric polarization calculated by Berry phase and BEC methods.

| | Berry 相 / ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) | BEC / ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) |
|-------------------------------------|--|--|
| $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ | 12.75 | 11.12 |
| $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ | 9.69 | 8.14 |

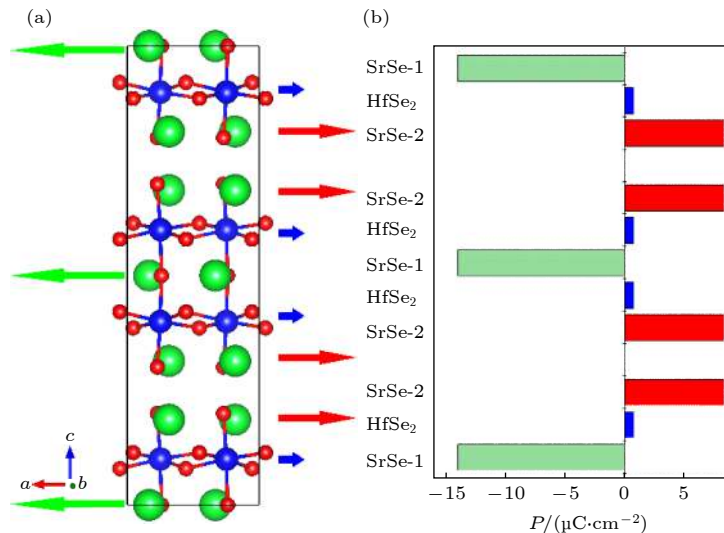


图 5 (a) $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 的 $A21am$ 铁电相结构的原子位移图; (b) 使用 BEC 方法计算的 $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 的 $A21am$ 铁电相结构中每层原子位移对铁电极化的贡献, Sr-Se1 表示钙钛矿之间的 SrSe 原子层, Sr-Se2 表示岩盐矿层

Fig. 5. (a) Cation displacement of the ferroelectric $A21am$ phase of $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$; (b) contribution of atomic displacement of each layer to ferroelectric polarization in the $A21am$ ferroelectric phase of $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ calculated by BEC method. Sr-Se1 represents the SrSe atomic layer between perovskites, and SrSe2 represents the rock salt layer.

耦合, SrSe-2 与 HfSe₂ 原子层产生正向极化, 从而造成 SrSe-1 原子层产生绝对值大于 SrSe-2 层的反向极化, 并使 Sr₃Hf₂Se₇ 产生极化方向沿 [100] 方向、大小约为 9.69 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的铁电极化。

4 结 论

利用第一性原理计算方法系统研究了具有 $n = 2$ RP 结构的 Sr₃B₂Se₇ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 材料的非常规铁电性. 对所有可能结构的总能结构与声子谱分析表明, Sr₃B₂Se₇ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 材料的基态结构为具有 $A2_1am$ 对称性的铁电相, 且其非常规铁电性来源于 BSe₆ 两种八面体旋转模式的耦合. 电子结构计算表明, Sr₃Zr₂Se₇, Sr₃Hf₂Se₇ 两种材料均为直接带隙半导体, 并且其带隙宽度与极化强度分别为 1.56 eV, 12.75 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以及 1.84 eV, 9.69 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 均表现出相对较强的铁电极化与较好的可见光吸收特性, 有望成为铁电光伏器件的候选材料。

参考文献

- [1] Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z, You J, Liu Y, Yang Y 2014 *Science* **345** 452
- [2] Grinberg I, West D V, Torres M, Gou G, Stein D M, Wu L, Chen G, Gallo E M, Akbashev A R, Davies P K, Spanier J E, Rappe A M 2013 *Nature* **503** 509
- [3] Zheng F, Takenaka H, Wang F, Koocher N Z, Rappe A M 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 31
- [4] Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, Shafer P, Yang C H, Rossell M D, Yu P, Chu Y H, Scott J F, Ager J W, Martin L W, Ramesh R 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 143
- [5] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [6] Xu X S, Ihlefeld J F, Lee J H, Ezekoye O K, Vlahos E, Ramesh R, Gopalan V, Pan X Q, Schlom D G, Musfeldt J L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 192901
- [7] Nechache R, Harnagea C, Li S, Cardenas L, Huang W, Chakrabarty J, Rosei F 2015 *Nat. Photonics* **9** 61
- [8] Choi K, Jang E S 2012 *Electron. Lett.* **48** 689
- [9] Nechache R, Harnagea C, Licoccia S, Traversa E, Ruediger A, Pignolet A, Rosei F 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 202902
- [10] Zhou W, Deng H, Yang P, Chu J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 111904
- [11] Bennett J W, Grinberg I, Rappe A M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 17409
- [12] Guo R, You L, Zhou Y, Shiuh L Z, Zou X, Chen L, Ramesh R, Wang J 2013 *Nat. Commun.* **4** 1990
- [13] Zhang J, Su X, Shen M, Dai Z, Zhang L, He X, Cheng W, Cao M, Zou G 2013 *Sci. Rep.* **3** 2109
- [14] Huang H 2010 *Nat. Photonics* **4** 134
- [15] Arima T H 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 073702
- [16] Wilkins S B, Forrest T R, Beale T A W, Bland S R, Walker H C, Mannix D, Yakhou F, Prabhakaran D, Boothroyd A T, Hill J P, Hatton P D, McMorro D F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 207602
- [17] Naito Y, Sato K, Yasui Y, Kobayashi Y, Kobayashi Y, Sato M 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 023708
- [18] Xiang H J, Kan E J, Zhang Y, Whangbo M H, Gong X G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 157202
- [19] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [20] Bousquet E, Dawber M, Stucki N, Lichtensteiger C, Hermet P, Gariglio S, Triscone J M, Ghosez P 2008 *Nature* **452** 732
- [21] Benedek N A, Fennie C J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107204
- [22] Zhao H J, Iniguez J, Ren W, Chen X M, Bellaiche L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 174101
- [23] Pitcher M J, Mandal P, Dyer M S, Alaria J, Borisov P, Niu H, Claridge J B, Rosseinsky M J 2015 *Science* **347** 420
- [24] Liu X Q, Wu J W, Shi X X, Zhao H J, Zhou H Y, Qiu R H, Zhang W Q, Chen X M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 202903
- [25] Li G J, Liu X Q, Lu J J, Zhu H Y, Chen X M 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 014101
- [26] Yoshida S, Fujita K, Akamatsu H, Hernandez O, Sen Gupta A, Brown F G, Padmanabhan H, Gibbs A S, Kuge T, Tsuji R, Murai S, Rondinelli J M, Gopalan V, Tanaka K 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801856
- [27] Xu X, Wang Y, Huang F T, Du K, Nowadnick E A, Cheong S W 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2003623
- [28] Liu X Q, Chen B H, Lu J J, Hu Z Z, Chen X M 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 242904
- [29] Yoshida S, Akamatsu H, Tsuji R, Hernandez O, Padmanabhan H, Sen Gupta A, Gibbs A S, Mibu K, Murai S, Rondinelli J M, Gopalan V, Tanaka K, Fujita K 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 15690
- [30] Ishikawa A, Takata T, Kondo J N, Hara M, Kobayashi H, Domen K 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 13547
- [31] Meng W, Saparov B, Hong F, Wang J, Mitzi D B, Yan Y 2016 *Chem. Mater.* **28** 821
- [32] Bennett J W, Grinberg I, Rappe A M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235115
- [33] Rondinelli J M, Fennie C J 2012 *Adv. Mater.* **24** 1961
- [34] Wang H, Gou G, Li J 2016 *Nano Energy* **22** 507
- [35] Zhang Y, Shimada T, Kitamura T, Wang J 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 5834
- [36] Zhang Y, Sahoo M P K, Shimada T, Kitamura T, Wang J 2017 *Phys. Rev. B* **96** 144110
- [37] Li W, Niu S, Zhao B, Haiges R, Zhang Z, Ravichandran J, Janotti A 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 101601
- [38] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [39] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [40] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [41] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [42] Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [43] Gonze X 1995 *Phys. Rev. A* **52** 1096
- [44] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [45] Spaldin N A 2012 *J. Solid State Chem.* **195** 2
- [46] Gonze X, Lee C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10355
- [47] Ruddlesden S N, Popper P 1958 *Acta Crystallogr.* **11** 54
- [48] Glazer A 1972 *Acta Crystallogr. B* **28** 3384

First-principle investigation of hybrid improper ferroelectricity of $n = 2$ Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$)^{*}

Wang Chao Zhang Ming[†] Zhang Chi Wang Ru-Zhi Yan Hui

(*Institute of New Energy Materials and Devices of Faculty of Materials and Manufacturing,*

Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 17 December 2020; revised manuscript received 21 January 2021)

Abstract

Recently, perovskite ferroelectric photovoltaic materials have been studied extensively. Traditional photovoltaic device usually uses the internal electric field formed by PN junction to realize the separation of photogenerated carriers to form the photovoltaic effect, while ferroelectric material, due to the existence of spontaneous polarization, can spontaneously realize the separation of photogenerated electrons and holes without the formation of PN junction, presenting the ferroelectric photovoltaic effect. Chalcogenide perovskite with suitable band gap and visible light absorption is expected to be a new generation of ferroelectric photovoltaic materials. However, its application is limited due to the lack of ferroelectric properties. Hybrid improper ferroelectricity (HIF) in layered perovskites has opened a new way for developing the new ferroelectrics. In contrast to the proper ferroelectricity in which the polarization is the main order parameter as the driving force, the improper ferroelectricity possesses the ferroelectric polarization that becomes a secondary order parameter induced by other orders. In this work, we study the ground state, electronic structure and hybrid improper ferroelectricity of $n = 2$ Ruddlesden-Popper (RP) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) based on the first principles. The total energy calculations and phonon spectrum analysis show that the ground state of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) is of $A2_1am$ polar phase. The hybrid improper ferroelectricity originates from the coupling between two rotation modes of BSe_6 octahedron. Electronic structure calculations show that $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ and $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ are semiconductors with direct band-gaps, which are around 1.56 eV and 1.84 eV, respectively. The ferroelectric polarization values calculated by the Berry phase method are around 12.75 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 9.69 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively. The contribution of each atomic layer to the ferroelectric polarization is investigated when the Born effective charge method is used. The results show that the polarization of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) mainly comes from the Sr-Se atomic layers. To sum up, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) show strong ferroelectric polarization and good visible light absorption characteristics and they are expected to be candidates of a new generation of ferroelectric photovoltaic materials.

Keywords: first-principle, Ruddlesden-Popper, hybrid improper ferroelectricity, ferroelectric photovoltaic

PACS: 63.20.dk, 85.50.-n, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.70.20202142

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFB0703500) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774017).

[†] Corresponding author. E-mail: mzhang@bjut.edu.cn