

理论计算揭示CsPbI₃动力学相转变的微观过程

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19806.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

理论计算揭示CsPbI₃动力学相转变的微观过程。2022年8月25日，苏州大学、上海期智研究院的尹万健教授团队与复旦大学、上海期智研究院龚新高院士合作在Chem期刊上发表了一篇题为Kinetic pathway of γ -to- δ phase transition in CsPbI₃的新研究。

课题组采用复旦大学刘智攀教授课题组发展的基于随机势能面行走搜索的固固相变路径搜索方法，给出了无机卤化物钙钛矿CsPbI₃原子级别的相转变路径，CsPbI₃的 γ 相向其 δ 相的转变需要经过三个中间态的多步转变。

论文通讯作者是尹万健；第一作者是陈高远。

CsPbI₃的钙钛矿相（ α 、 β 和 γ ）具有出色的光电特性，从而使其非常适于制备太阳能电池、发光二极管和光电探测器。但是，CsPbI₃的钙钛矿相在大气环境下热力学上并不稳定，会自发地转变为非钙钛矿相（也即 δ 相）， δ -CsPbI₃带隙值过宽，约为2.8 eV，并不适合用作制备光电转变器件。科研人员已经做出大量努力来抑制CsPbI₃的钙钛矿向非钙钛矿的转变，从而在动力学上将CsPbI₃稳定在亚稳态的钙钛矿相。然而，原子级别的CsPbI₃钙钛矿向非钙钛矿相的转变机制目前仍然未知。三种CsPbI₃的钙钛矿相之间结构相似，但是CsPbI₃的钙钛矿（下文全部采用 γ -CsPbI₃）与非钙钛矿之间（ δ -CsPbI₃）差异非常巨大，没有简单的晶格和原子的对应关系。与简单马氏体相变机制不同，从 γ -CsPbI₃向 δ -CsPbI₃的转变是一种典型的扩散相变。由于相变过程中局部原子的快速重组，原子路径、中间状态和转变势垒很难在实验中被表征出来。

近日，苏州大学、上海期智研究院尹万健教授团队与复旦大学、上海期智研究院龚新高院士采用随机势能面行走搜索的固固相变路径搜索方法，首次得到 γ -CsPbI₃向 δ -CsPbI₃最低能垒的原子级别的相变路径。 γ -CsPbI₃并不是一步直接转变为 δ -CsPbI₃，而是经过三个中间态（MS1、MS2和MS3）的多步转变，其转变过程一直朝着PbI₆八面体共顶点连接的破坏以及PbI₆八面体共棱连接的形成方向进行，对应的CsPbI₃晶体结构框架从PbI₆共顶点的3D网状，经过2D层状转变为1D的链状。最低能垒转变路径为 γ (3D) $\rightarrow$ Pm (3D) $\rightarrow$ Cmcm (2D) $\rightarrow$ Pmcn (1D) $\rightarrow$ δ (1D)。

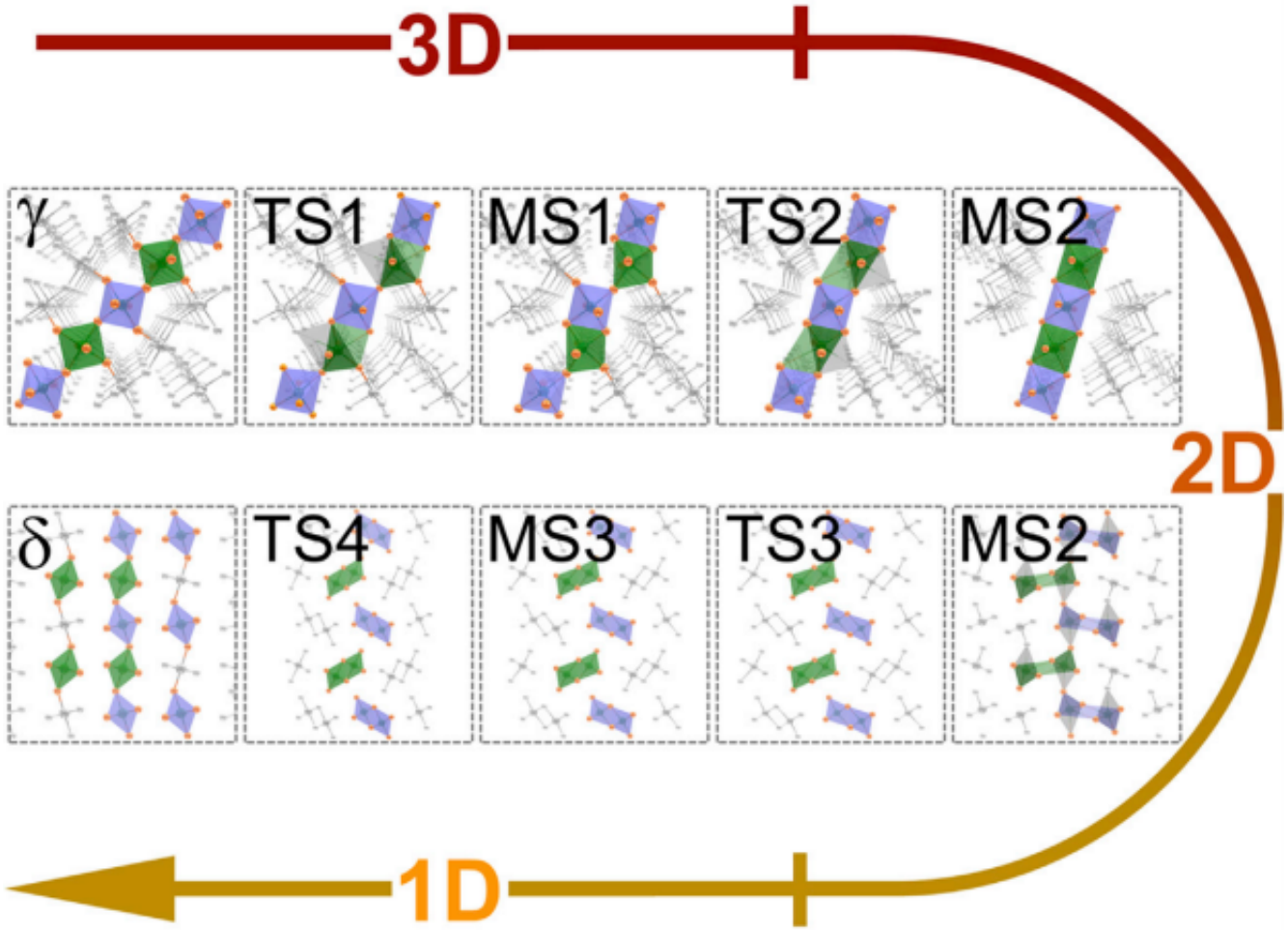


图1：CsPbI₃的 $\gamma \rightarrow \delta$ 相转变的全路径

鉴别最低转变能垒路径：以 γ -CsPbI₃ 作为初态 (IS)，详尽搜索了其周围的势能面 (PES)，获得了将近2000个局域稳态结构。以总能量为纵轴，一步转变能垒为横轴，将2000个结构展现在图2 (A) 中，在 $\text{CN}_{\text{Pb}}=6$ 以及 $E_{\text{tot}} < E_{\text{tot}}(\gamma) + 25 \text{ meV/atom}$ 的能量范围内，获得8种代表性晶体结构，表示在图2 (B) 中。根据表1， γ 和 δ 相的 CsPbI₃ 分别具有完全的 PbI₆ 共顶点 ($\eta_{\text{c}} = 1$) 和部分共棱 ($\eta_{\text{e}} = 2/3$, $\eta_{\text{i}} = 1/3$) 的连通结构。并且，相变依据 I 阴离子的共享类别 (PbI₆ 八面体连通方式) 而逐渐发生，对应的转变路径为 $\gamma (\eta_{\text{c}} = 1, \eta_{\text{e}} = 0, \eta_{\text{i}} = 0) \rightarrow \text{str2} (\eta_{\text{c}} = 2/3, \eta_{\text{e}} = 1/3, \eta_{\text{i}} = 0) \rightarrow \text{str6} (\eta_{\text{c}} = 1/3, \eta_{\text{e}} = 2/3, \eta_{\text{i}} = 0) \rightarrow \delta \text{ phase} (\eta_{\text{c}} = 0, \eta_{\text{e}} = 2/3, \eta_{\text{i}} = 1/3)$ 。距离加权 Steinhardt 类型的序参量 (OP) 进一步可以证明这样一条转变路径，如图2 (B) 所示，可以得到 γ (0.326) $\rightarrow$ str2 (0.319) $\rightarrow$ str6 (0.272) $\rightarrow$ δ (0.261) 的转变路径。将 str2 记为 MS1，str6 记为 MS2，则对应的转变路径记为 $\gamma \rightarrow \text{MS1} \rightarrow \text{MS2} \rightarrow \delta$ 。对于转变路径来说，进一步的从 TS 向 IS 和 FS 的外推验证是必须要做的， $\gamma \rightarrow \text{MS1}$ ， $\text{MS1} \rightarrow \text{MS2}$ 的路径外推验证都可以成功，但是 $\text{MS2} \rightarrow \delta$ 路径外推不能够外推成功，而是外推得到了一个新的不同于 MS2 和 δ 的结构，我们定义为 MS3，是 MS2 向 δ 转变需要经历的一个中间态结构。至此唯一确定了钙钛矿 CsPbI₃ 的相转变路径： $\gamma \rightarrow \text{MS1} \rightarrow \text{MS2} \rightarrow \text{MS3} \rightarrow \delta$ 。

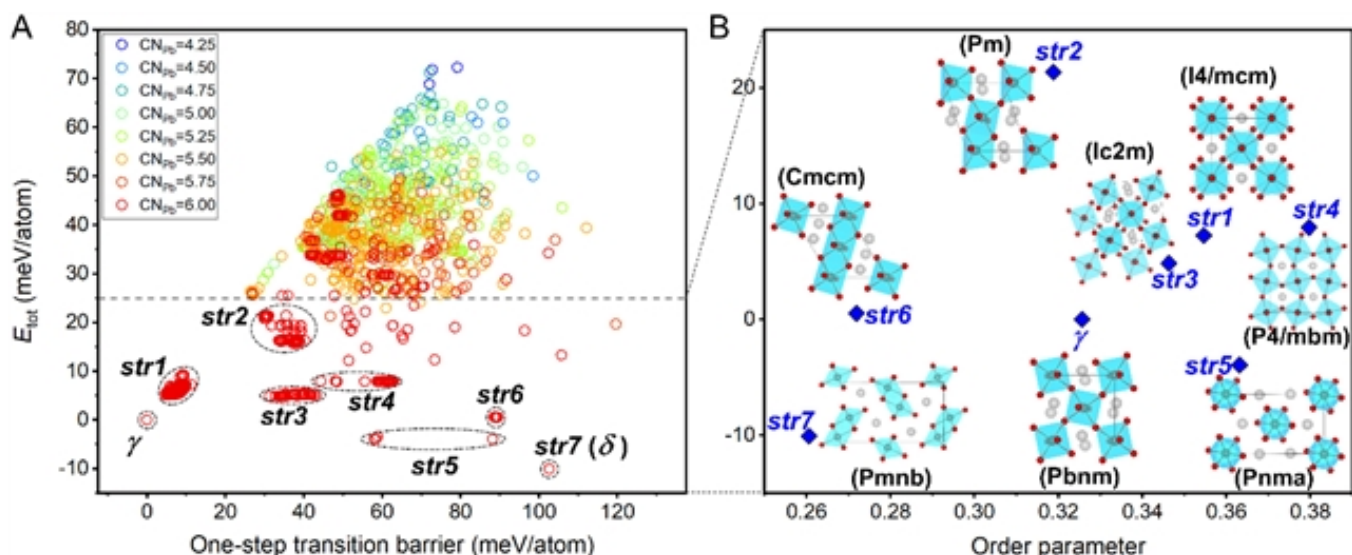


图2：（A）总能量（以 γ -CsPbI₃ 作为参考零点）以及从 γ -CsPbI₃ 到将近2000个局域稳态（FS）的一步转变能垒，不同颜色圆圈代表Pb原子平均配位数CN_{Pb}。（B）8种代表性的局域亚稳态结构，横轴代表序参量（OP）。

Structure	Space group	Volume (Å ³ /atom)	Lattice parameters (Å)				Angles between lattice vectors (°)		E _g (eV)	I ratio of octahedral sharing style			
			a	b	c	α	β	γ		η _c	η _o	η _f	η _i
γ	Pbnm	49.94	8.69	9.10	12.62	90	90	90	1.84	1	0	0	0
str1	I4/mcm	50.59	8.77	8.94	12.89	89.8	90.6	90.1	1.66	1	0	0	0
str2	Pm	50.08	8.42	9.94	12.60	90	90	108.2	2.25	2/3	1/3	0	0
str3	Ic2m	50.33	8.67	9.02	14.32	71.6	72.3	90	1.69	1	0	0	0
str4	P4/mbm	50.47	6.51	12.45	12.46	90	90	90	1.58	1	0	0	0
str5	Pnma	51.29	8.72	14.52	8.10	90	90	89.5	2.85	0	0	1	0
str6	Cmcm	48.25	8.43	10.84	12.38	90	90	121.5	2.44	1/3	2/3	0	0
str7(δ)	Pmnb	47.93	4.88	10.82	18.16	90	90	90	2.52	0	2/3	0	1/3

表1：代表性的晶体结构以及它们的晶格参数、带隙值和不同类别的I离子比例

$\gamma \rightarrow \delta$ 相变的动力学路径：根据图3，通过原子级别的转变路径的分析， $\gamma \rightarrow \delta$ 相转变的决速步为MS2 $\rightarrow$ MS3，转变能垒为31 meV/atom，远低于之前文献报道的124 meV/atom。 $\gamma \rightarrow$ MS1是决定其光电性能的关键步骤，因为PBE计算的带隙显著地从1.84 eV (γ) 增加为2.25 eV (MS1)，从而CsPbI₃的优异光电性能被破坏掉。 $\gamma \rightarrow$ MS1 $\rightarrow$ MS2，PbI₆八面体围绕[001]轴转动，伴随着PbI₆框架从3D网格状转变为2D层状；MS2 $\rightarrow$ MS3 $\rightarrow$ δ ，PbI₆八面体围绕[110]轴转动，伴随着PbI₆框架从2D层状转变为1D链状。此外，所有的转变都会引起晶格的显著改变，表明应变可能是有效增加转变能垒，从而将CsPbI₃稳定在其亚稳态的钙钛矿相的有效手段。

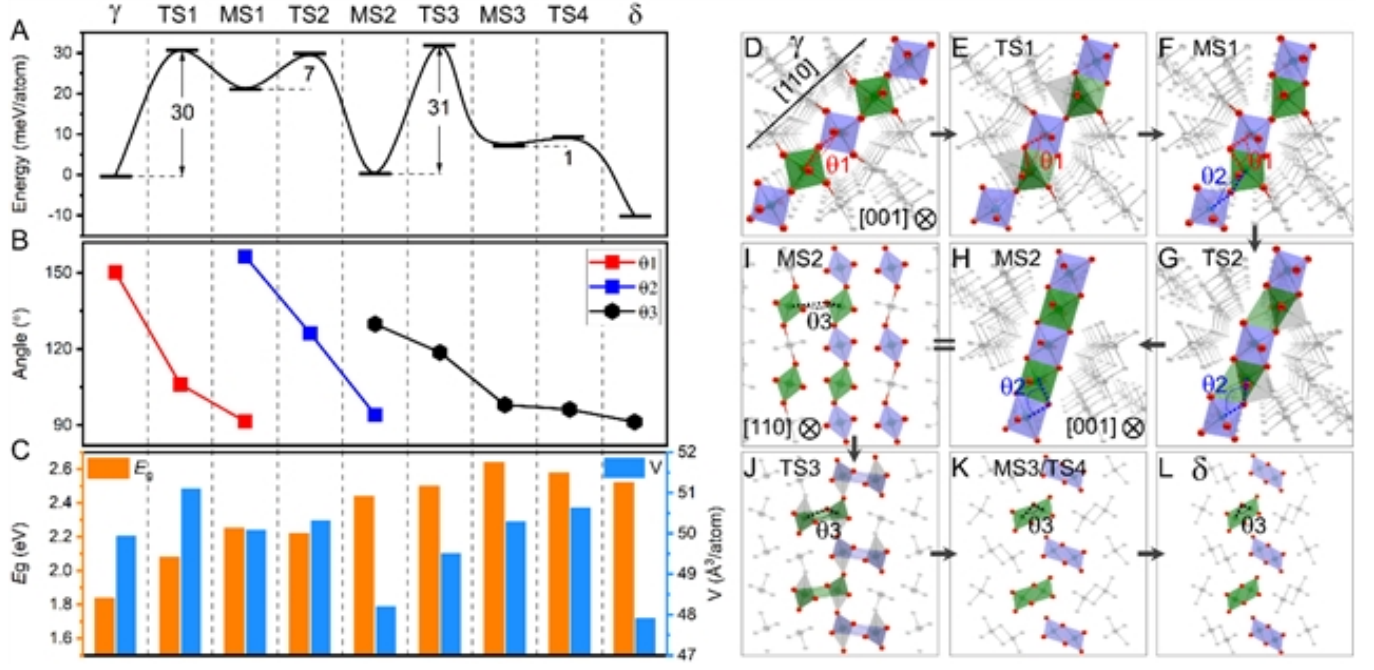


图3：(A) $\gamma \rightarrow \delta$ 的全路径和能垒，(B) 和 (C) 分别给出了对应的PbI₆八面体夹角以及带隙和体积。(D-L) CsPbI₃的 $\gamma \rightarrow \delta$ 转变过程中的关键态和过渡态结构。

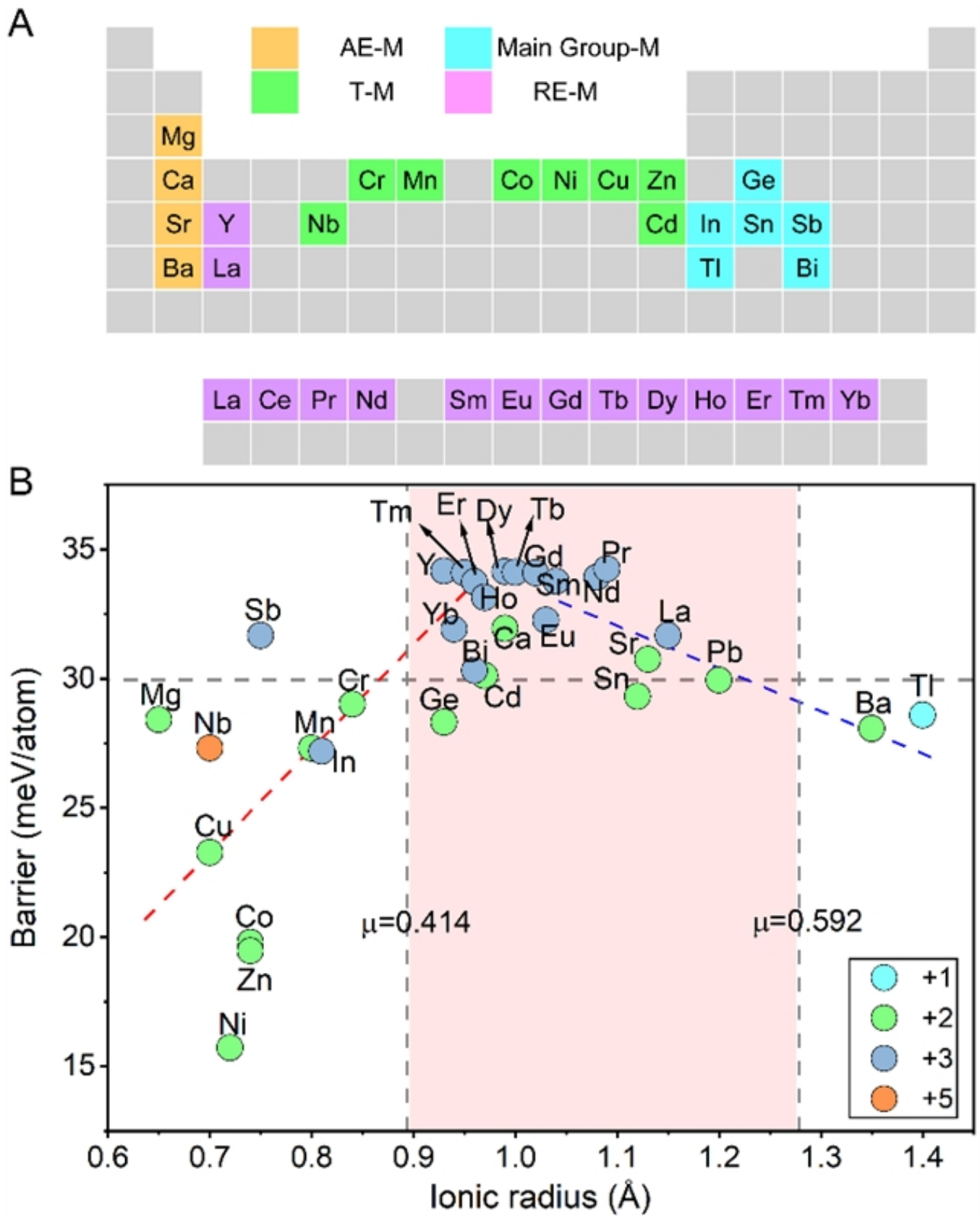


图4：（A）替位式掺杂在CsPbI₃的B位点元素周期表中的掺杂剂元素。（A）随离子半径变化的CsPbI₃中B位点掺杂的 $\gamma \rightarrow \text{MS1}$ 转变能垒火山图。

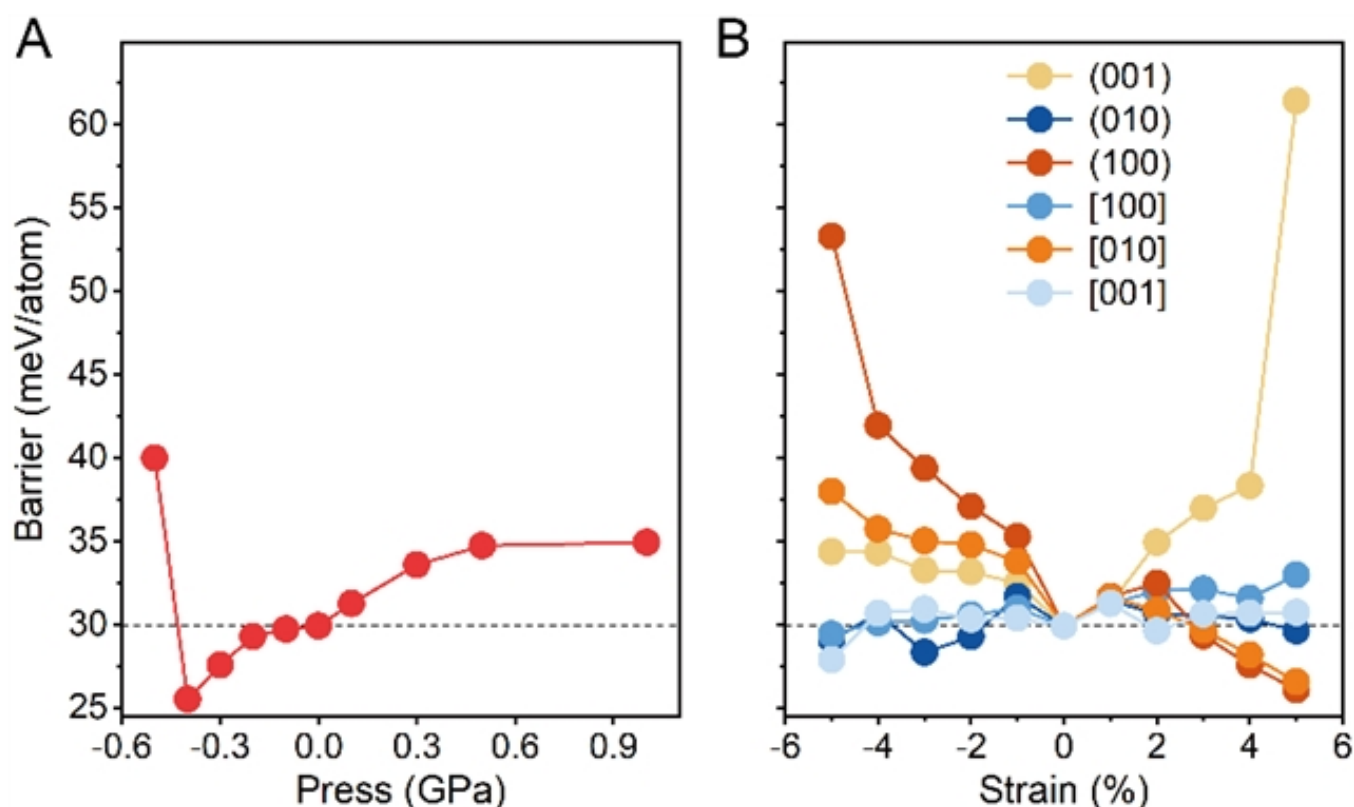


图5： $\gamma \rightarrow \text{MS1}$ 的转变能垒随着（A）静水压和（B）（001）、（010）以及（100）晶面的外延应力和[100]、[010]、[001]单轴应变的变化。

掺杂和应变效应：根据图4和图5，随着离子半径由小到大的增加，转变能垒呈现火山形分布，高价态且离子尺寸中等的金属离子，提升能垒效果明显，非常有利于CsPbI₃钙钛矿相的稳定。这个火山图分布可以通过Pauling规则和内聚能来理解。此外，涉及到晶格矢量b轴（[010]晶向，包括（001）/（100）的外延和[010]单轴的应变，提升转变能垒效果明显，也即将涉及晶格矢量b轴（[010]晶向）的面或者轴向与衬底接触有利于生长获得较为稳定的CsPbI₃钙钛矿相。

该工作得到了国家重点研发计划（批准号：2020YFB1506400）、国家自然科学基金（批准号11974257）、江苏省杰出青年人才基金（批准编号：BK20200003）和云南省重点科技计划（批准编号为：202002AB08001-1）的支持。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.07.026>

作者：尹万健等 来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发