

## 有机-无机钙钛矿结构铁电材料的研究进展与应用

俞亮<sup>1,2,3</sup>, 岳文锋<sup>1,2,3</sup>, 蔡亚丽<sup>2,4</sup>, 张冲<sup>2,4</sup>, 刘丽霞<sup>1,2</sup>, 贾婷婷<sup>1,2,4\*</sup>, 郭全胜<sup>4</sup>, 于淑会<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>中国科学院深圳先进技术研究院先进材料科学与工程研究所 广东深圳

<sup>2</sup>深圳先进电子材料国际创新研究院 广东深圳

<sup>3</sup>中国科学技术大学纳米学院 江苏苏州

<sup>4</sup>湖北大学材料科学与工程学院 湖北武汉

**【摘要】**近年来,有机-无机杂化钙钛矿材料在电子信息研究领域逐渐崭露头角,其独特的结构兼容性和可调节性可使材料性能共存与耦合。有机-无机杂化钙钛矿材料具有光学带隙可调、外部量子效率高、载流子迁移率高、寿命长以及扩散长度长等优点。具有铁电性能的材料有机-无机杂化钙钛矿与传统材料相比具有显著优势,如:材料的合成路径简单、重量轻、热稳定性高、机械灵活性高等。不仅如此,一些有机-无机杂化铁电材料还具有高于室温的居里温度以及优异的铁电性能和压电性能等。基于上述优点,该类材料近些年来受到了科研人员的广泛关注和青睐。然而,用于器件方面应用的有机-无机杂化铁电材料,在相关材料设计和性能机理方面尚不明确,仍需要进一步探索。本文综述了近年来报道的一系列有机-无机杂化铁电材料和相关材料的物理特性。概述了传统无机钙钛矿材料的研究进展,详细地介绍了有机-无机钙钛矿结构铁电材料的相关优异的物理性质与应用领域的联系。最后,对一些铁电分子的改进方法做出总结,对铁电材料在今后发展趋势和应用前景提出展望。

**【关键词】**有机-无机杂化钙钛矿; 铁电材料; 物理性质

**【基金项目】**国家自然科学基金(5170235111802318); 广东省区域联合基金重点项目(2020B1515120019); 深圳市基础科技计划(JCYJ20170413152832151, KOTD20170810160424889)

**【收稿日期】**2022年11月25日 **【出刊日期】**2022年12月29日 **【DOI】**10.12208/j.pstr.20220008

### Research progress and application of organic-inorganic Perovskite Ferroelectric Materials

Liang Yu<sup>1,2,3</sup>, Wenfeng Yue<sup>1,2,3</sup>, Yali Cai<sup>2,4</sup>, Chong Zhang<sup>2,4</sup>, Lixia Liu<sup>1,2</sup>, Tingting Jia<sup>1,2\*</sup>, Quansheng Guo<sup>4</sup>, Shuhui Yu<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of advanced materials science and engineering, Shenzhen Institute of advanced technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen, Guangzhou, China

<sup>2</sup>Shenzhen advanced electronic materials International Innovation Research Institute Shenzhen, Guangzhou

<sup>3</sup>College of nanotechnology, University of science and technology of China, Suzhou, Jiangsu, China

<sup>4</sup>Hubei University Wuhan, School of Materials Science and Engineering, Hubei, China

**【Abstract】** In recent years, organic-inorganic hybrid perovskite materials have gradually emerged in the field of electronic information research. Their unique structural compatibility and adjustability can make the material properties coexist and couple. The material has the advantages of adjustable optical band gap, high external quantum efficiency, high carrier mobility, long lifetime and long diffusion length. Among them, ferroelectric materials have significant advantages over traditional materials, such as simple synthesis path, light weight, high thermal stability and high mechanical flexibility. Moreover, the Curie temperature of some organic-inorganic hybrid ferroelectric materials are above room temperature besides the excellent ferroelectric and piezoelectric properties. Based on the above advantages, organic-inorganic hybrid perovskite materials have been

\*通讯作者: 贾婷婷

widely concerned and favored by researchers in recent years. However, the organic-inorganic hybrid ferroelectric materials used in devices are not perfect in the related design and mechanism, which still needs further exploration. This paper reviews the physical properties of a series of organic-inorganic hybrid ferroelectric materials and the related materials reported. The excellent physical properties and applications of the organic-inorganic hybrid ferroelectric materials are introduced in detail. Finally, the research progress of some organic-inorganic hybrid ferroelectric materials are summarized, and the development trend and application prospect of the organic-inorganic hybrid ferroelectric materials are discussed.

**【Keywords】**Organic inorganic hybrid perovskite; Ferroelectric Materials; Ferroelectric materials; Physical property

## 1 引言

随着智能材料时代的到来, 集成技术进入快速发展时期, 为开发可兼容性材料开辟了新的视野与愿景, 也为集成电路领域铺平了道路。近年来, 有机-无机杂化钙钛矿(OIHPs)铁电材料因具有十分可观的物理性质, 如: 铁电性、压电性、铁磁性、铁弹性、非线性光学和光折变效应等优异性质, 使得该类材料在太阳能电池、光电探测器、光电二极管等方面具有广泛应用<sup>[1-3]</sup>。这类材料还具有低成本、易合成、环境友好、质量轻等优点。其展现了具有大的应用潜力和商业价值, 同时也为绿色环保材料替代起到了推动作用, 引起了人们对该类材料的广泛关注和研究<sup>[4]</sup>。

铁电材料作为电容器介电材料、压电材料和热释电材料等获得广泛应用, 并成功应用在超级电容器、铁电存储器、压伸传感器, 非线性光学器件等多个领域<sup>[2,3,5]</sup>。虽然该类材料具有许多优于传统无机钙钛矿的物理性能, 但是这类材料也存在着短板, 例如: 大多数铁电材料具有较低的居里温度, 难以在室温下进行应用。以及该类材料对温度和湿度等外部环境十分敏感, 以至于材料暴露在外环境下, 结构和性能易发生改变, 难以长时间保存。为此开发具有高居里温度和稳定性高的有机-无机铁电材料至关重要<sup>[6,7]</sup>。直到 2013 年, 由付大伟团队报道了首例具有高相变温度和大  $P_s$  的分子铁电体二异丙胺溴盐(DIPAB)。该分子具有高达 406 K 的居里温度, 约为  $23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  的饱和极化强度  $P_s$ , 并且介电常数大、介电损耗低。DIPAB 还具有好的压电响应和良好的铁电畴, 这些特性使其在传感、驱动、数据存储、电光以及分子或柔性电子学方面成为钙钛矿铁电体和铁电聚合物的分子替代品。DIPAB 分子铁电体的问世, 加速推动该类型分子铁

电体的研发以及迈向应用的步伐<sup>[8]</sup>。

2017 年, 游雨蒙团队报道了首例具有大压电响应的 OHIPs 铁电体三甲基氯甲基三氯锰铵(II) [ $\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{ClMnCl}_3$ , (TMCM- $\text{MnCl}_3$ )], 该材料压电系数  $d_{33}$  值与无机陶瓷 BTO 相当, 约为  $185 \text{ pC/N}$ 。不仅如此, TMCM- $\text{MnCl}_3$  还具 406 K 的大相变温度, 使得该材料成为医疗、微机械和生物力学应用的强有力竞争对手<sup>[9,10]</sup>。随后, 经分子设计于 2018 年, Ye 等制备出具有无金属的三维钙钛矿铁电体 MDABCO- $\text{NH}_4\text{I}_3$  (MDABCO: N-甲基-N' 二氮杂二环[2.2.2]八溴烷)。MDABCO- $\text{NH}_4\text{I}_3$  具有 448 K 的高相变温度(T)、 $22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  的大  $P_s$  及八个极化方向。这些特性使其在柔性设备、软机器人、生物医学设备和其他应用中具有吸引力<sup>[11]</sup>。随着人们对材料性能的要求不断提高, 开发新型环保材料也是至关重要。近年来以无铅 OIHPs 铁电体表现出独特的性能, 例如结构兼容性, 易于可结构调控饱和极化强度  $P_s$  及居里温度  $T_c$ , 可实现多种物理性能的共存或耦合等优势, 得以运用在多功能电子器件领域<sup>[12-14]</sup>。本文总结并分析了几类典型的有机-无机铁电体的基本物理性质, 介绍了近些年来相对优异的铁电材料, 并展示了本课题组在该研究领域的相关工作。然后, 对性能调控的铁电材料进行总结以及该材料在器件方面的运用情况进行介绍。最后对该类材料作出总结与展望。

## 2 有机-无机铁电体材料的基本物理性质

### 2.1 铁电性

铁电性的产生常伴随晶体结构的变换, 晶体结构是阐述和解释铁电性和关键。对于铁电材料在低温状态下(铁电相)其晶体结构的对称性较低, 铁电性较强。在高温状态下(顺电相)往往对称性较高, 其铁电性较差。针对铁电材料的研究, 主要以

朗道理论和居里理论对称性来进解释, 并进一步延伸到相关材料的物理性质方面<sup>[15-16]</sup>。基于上述理论, 近年来, 科研人员报道了许多优异的铁电材料。如: 在 2021 年 Luo 等利用双氟取代制备出 3, 3-二氟环丁基胺, 成功设计合成出首例无铅二维 OIHPs 多极轴铁电材料 $[3, 3\text{-二氟环丁基胺}]_2\text{CuCl}_4$ , 该材料在 380 K 的居里温度下发生了 4/mmm 到 mFm 型铁电相变,  $P_s$  约为  $0.328 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 具有 4 个极轴和 8 个等效极化方向, 比大多数二维 OIHPs 铁电体, 甚至无机陶瓷  $\text{BaTiO}_3$  的极轴和极化方向还要多, 如图 1 所示。更为有趣的是在铁电相变过程中, 它还表现出晶体颜色从黄绿色到深棕色的显著热致变色行为。优异的铁电性能、出色的多极轴特性与热致变色性质, 使得该材料有望应用于新一代多功能智能器件<sup>[17]</sup>。Wu 等于 2022 年报道了可测量的面内和面外极化的二维铁电混合钙钛矿  $(\text{TMA})_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ 。有

趣的是,  $(\text{TMA})_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  可以与  $\text{FeCl}_4^-$  离子插层以形成铁弹性和压电单晶  $(\text{TMA})_4\text{Fe}(\text{iii})\text{Cl}_4\text{-Sb}_2\text{Cl}_9$ <sup>[18]</sup>。

课题组于 2020 年报道了一种 OIHPs 铁电材料, 该材料为一种多铁材料  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ , 有序的有机链和相对强有序氢键, 通过范德华力堆叠成二维结构。这项工作证明了  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的铁电性和磁电性。利用简单的蒸发法合成了  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  单晶, 并证明了  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的铁电、磁电和磁电性能。这种 OIHPs 中易于调谐的有机单元与 3d 过渡金属层结合的内部氢键, 使  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  成为具有磁电耦合的多铁性晶体, 不仅如此, 通过研究发现该材料也具有热致色变现象。该材料的提出为设计多功能多铁性器件提供了新思路和方法<sup>[19]</sup>。

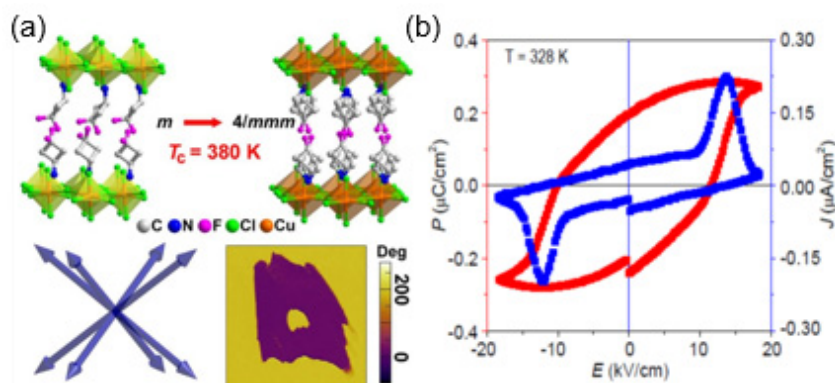


图 1 (a)  $[3, 3\text{-二氟环丁基胺}]_2\text{CuCl}_4$  铁电相和顺电相二维晶体堆积图, (左下) 等效极化方向, (右下) 铁电畴的翻转; (b) 采用双波法在 328K 下沿 c 轴在单晶样品上测量铁电滞回线<sup>[17]</sup>

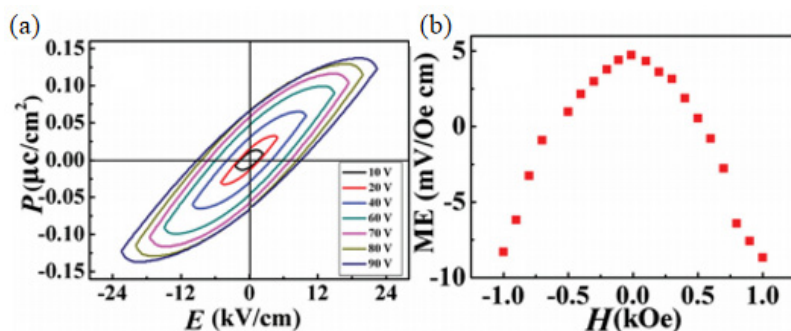


图 2 (a)  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  单晶的电滞回线及 (b) 在 2k 下不同磁场测量法的 ME 耦合<sup>[19]</sup>

## 2.2 压电性

晶体因受外力而产生形变会发生极化现象, 在相对两面上形成异号束缚电荷, 称为压电效应。分子压电体因其易于制备和环境友好的加工、重量轻、

加工温度低和机械灵活性而备受青睐。目前, 大多数压电性能优异的铁电体主要为无机铁电体, 但由于无机钙钛矿大多不具有柔性, 导致难以运用到柔性传感器件当中。而常见的有机-无机铁电体往往压

电性能较差,为此需要探索和开发新的铁电体<sup>[20-22]</sup>。直到 2017 年 You 等报道了一种 OIHPs 铁电材料 T MCM-MnCl<sub>3</sub>{三甲基氯-氯甲基锰(II)}, 该材料的压电系数  $d_{33}$  可与钛酸钡(BTO)压电陶瓷相媲美, 并且拥有多个极化方向, 该材料的问世为分子压电开辟了新的道路。如图 3-4 所示, 该铁电体具有  $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  的  $P_s$ , 其  $d_{33}$  数值高达  $185 \text{ pC}/\text{N}$ , 通过 AFM 观察到具有层次分明的条状畴结构。这优异的性能使之成为医疗、微机械和生物力学应用的有利竞争材料<sup>[9]</sup>。相对于单一的压电材料而言, 其  $d_{33}$  难以突

破。科研人员经不断尝试发现固溶体压电材料, 具有大的  $d_{33}$ , 非常适用于不同类型的传感应用。在 2019 年 Liao 团队采用溶液法制备出  $(\text{TMFM})_x (\text{T MCM})_{1-x} \text{CdCl}_3$ , 并首次发现了  $d_{33}$  值比锆钛酸铅还要大的固溶体压电材料。这类材料可以通过比例进行调节相关性能。他们发现  $(\text{TMFM})_{0.26} (\text{T MCM})_{0.74} \text{CdCl}_3$  的  $d_{33}$  值高达  $1540 \text{ pC}/\text{N}$ , 比传统的高压陶瓷还要高。不仅如此, 该材料在 298 K 下还具有约  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  的  $P_s$ 。基于上述优良的压电性使得该材料在可穿戴压电器件中具有潜在应用<sup>[23]</sup>。

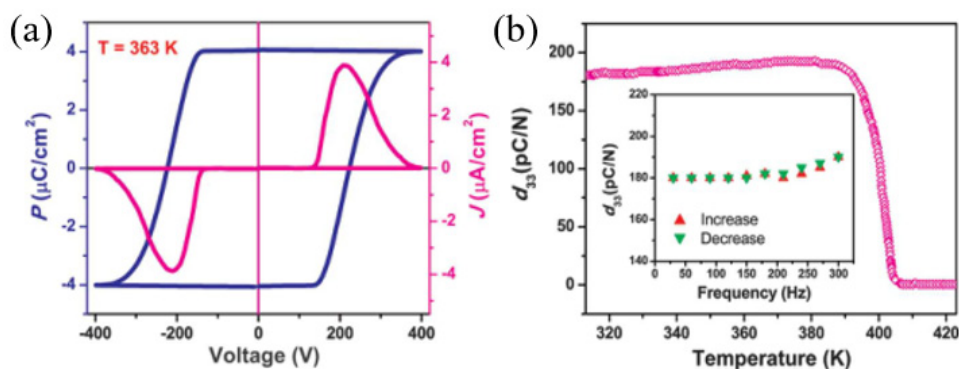


图 3 (a) TMCM-MnCl<sub>3</sub> 的铁电性和 (b) 压电系数  $d_{33}$ <sup>[9]</sup>。

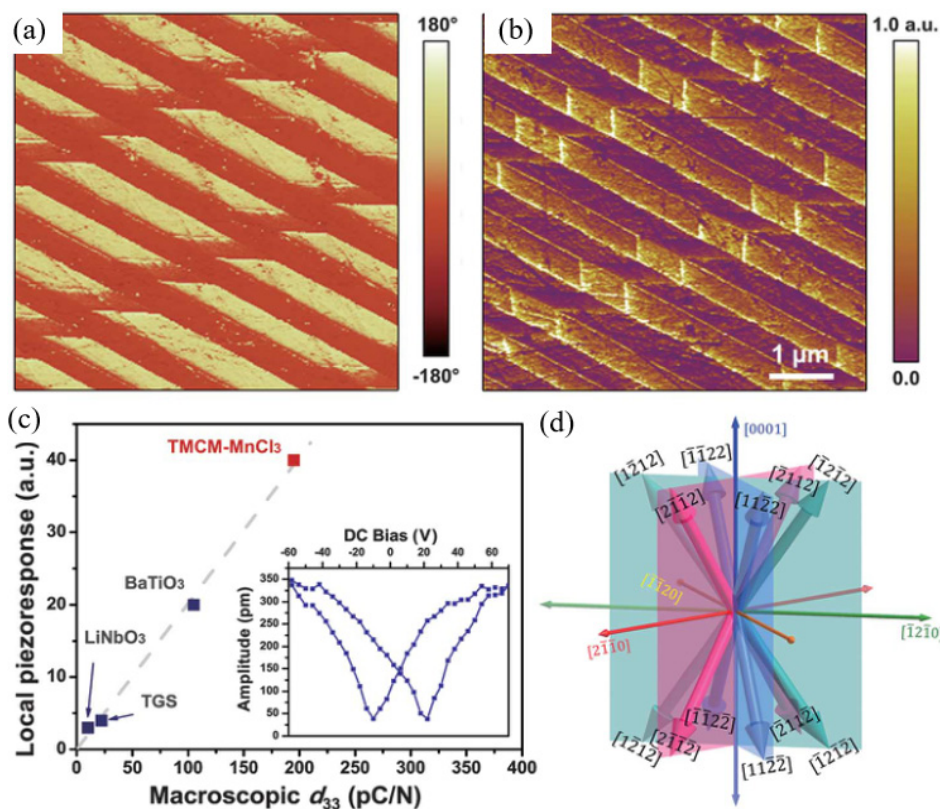


图 4 TMCM-MnCl<sub>3</sub> 的微观铁电/压电特性<sup>[9]</sup>



### 2.3 介电性

介电响应符合居里-维斯定律; 其公式为:  $\epsilon = C / (T - T_c)$ , 其中  $\epsilon$  是介电常数,  $C$  是居里常数,  $T$  ( $T > T_c$ ) 是温度,  $T_c$  是居里温度。在紧靠带电体的一端会出现异号的过剩电荷, 另一端则出现同号的过剩电荷, 这种现象称为电介质极化<sup>[24]</sup>。目前, 相关报道 OHIPs 铁电材料大多数不具备高介电常数的特性。但是在 2018 年 Ye 等人报道了首例无金属的三维 OHIPs 铁电 MDABCO-NH<sub>4</sub>I<sub>3</sub>, 它在 373 K 时, 具有高达 26  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  的  $P_s$ 。在相变温度为 448 K 时, 可以明显看出在低频 20 Hz 的频率下具有高达 14068 的介电常数, 如图 5 所示。这类材料结合了分子材料的优异铁电性能和应用优势, 在下一代 MEMS、柔性器件、可穿戴器件和仿生学方面具有巨大潜力<sup>[11,25]</sup>。

随着有机-无机杂化钙钛矿的不断探索与发现, 科研人员逐步将材料的介电性运用到器件中<sup>[26]</sup>。于是在 2021 年, Zhu 等通过引入 K<sup>+</sup>控制甲脒铯铅卤化物钙钛矿中的空间电荷实现了介电屏蔽效应, 并首次将耦合屏蔽效应与器件性能相关联。从局域库仑相互作用出发, 在理论上证明了考虑缺陷俘获截面的情况下, 控制介电性能是实现钙钛矿屏蔽的

可行途径。由此获得了 PCEs 超过 22 % 的高性能反向结构 PPV 器件, 并且在 1.62 eV 的带隙下获得 1.25 V 的开路电压。这一发现为介电性能的应用打开了新的大门<sup>[27]</sup>。

### 3 对分子结构进行调控进行改性

#### 3.1 利用引入 CH<sub>3</sub>-打破分子对称性获到高 T<sub>c</sub>

随着 OHIPs 铁电材料的蓬勃发展, 具有独特结构属性灵活性的三维 OHIPs 已成为全球关注的焦点。然而目前大多数三维铁电由于较低的 T<sub>c</sub>, 有效地感应铁电方面难以在室温下进行正常工作, 为此需要通过设计分子来进行提高三维 OHIPs 的 T<sub>c</sub> 和相关性能<sup>[28]</sup>。Fu 等通过引入 CH<sub>3</sub>-合成了具有高居里温度手性钙钛矿材料 [R/S-2-Me-H<sub>2</sub>dabco][TFSA]<sub>2</sub> (DABCO: 1, 4-二氮杂双环[2, 2, 2]辛烷), (TFSA=双三氟甲基磺酰胺)。通过 DSC 示差热扫描得出居里温度分别高达 405.8 K 和 415.8 K。这种材料的设计原理是 CH<sub>3</sub>-的加入打破了原来的 [H<sub>2</sub>dabco][TFSA]<sub>2</sub> 的对称性。以非铁电 [H<sub>2</sub>Dabco][TFSA]<sub>2</sub> 为目标, 采用中心对称单斜 P<sub>21</sub>/C 空间群, 在室温下进行顺序结构相变, 通过邻甲基得到低对称极性 [2-Me-H<sub>2</sub>Dabco]<sup>2+</sup> 分子, 得到具有较高的居里温度和一定铁电性的分子铁电, 如图 6 所示<sup>[29]</sup>。

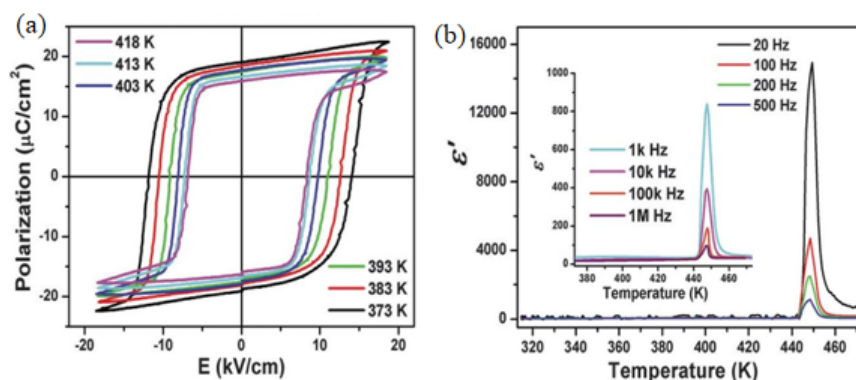


图 5 (a) MDABCO-NH<sub>4</sub>I<sub>3</sub> 在不同温度下的电滞回线及 (b) 不同频率下的介电温谱<sup>[11]</sup>

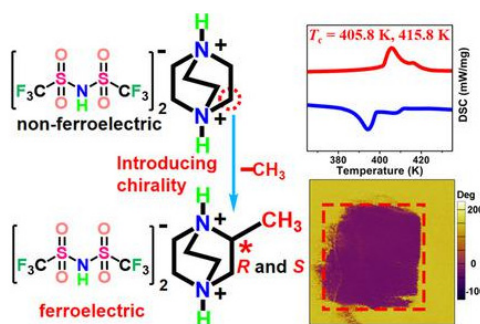


图 6 对映体铁电体的设计 [R 和 S-2-MeH<sub>2</sub>dabco][TFSA]<sub>2</sub> 及相应的畴结构<sup>[29]</sup>

2017年, Zhang等通过引入 $\text{CH}_3$ -的策略, 以Dabco进行还原成功设计一种笼状型三维OIHPs n-甲基-1, 4-重氮双环[2, 2]辛烷(MeHdabco), 并成功实现分子的铁电性。这进一步验证了加入 $\text{C H}_3$ -可以使得某些材料具有铁电性, 其饱和极化可达 $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 该方法为铁电分子的进一步设计提供了思路<sup>[30]</sup>。

### 3.2 利用F/H取代法来提高 $T_c$

对于铁电器件的小型化而言, 铁电材料具有高居里温度( $T_c$ )是至关重要的一个条件。科研人员发现以“铁电化学”中的“H/F取代策略”分子铁电体设计原理(即通过对结构中的分子进行H/F取代修饰)。引入强电负性的F原子, 产生特定的分子间相互作用, 诱导得到极性的晶体结构, 显著提高材料的相变温度和自发极化<sup>[31]</sup>。Tang等首次系统地报道了异常高 $T_c$ 有机R、S及Rac-DMFPI。非铁电有机盐(DMFPI)的居里温度 $T_c$ 为382 K, 通过调节F原子取代H原子获得(R)、(S)、(Rac)-DMFPI。如图7所示, 可获得F/H替换后的(R/S)-DMFPI结晶手性材料和铁电性, 并揭示了铁电相变发生在较高的居里温度 $T_c$ (470 K)。两对OIHPs对映体R/S-3F-(吡咯烷) $\text{MCl}_3$ ( $\text{M}^{2+}=\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ )通过F/H取代,  $T_c$ 分别增强了63 K和38 K, 如图7所示<sup>[32]</sup>。

2022年, Fu等报道了三种一维OIHPs铁电体[EQ]PbI<sub>3</sub>、[Rac EQ]PbI<sub>3</sub>和[R-EQ]PbI<sub>3</sub>, 上述钙钛矿均具有铁弹性相变。通过引入手性成功地设计了铁弹性/铁电多铁性材料[REQ]PbI<sub>3</sub>。通过在N-乙基奎宁的阳离子中引入羟基, 显著的手性产生并促使[R-EQ]PbI<sub>3</sub>在手性极性铁电点群结晶[R-EQ]PbI<sub>3</sub>经历了622F<sub>2</sub>(s)型顺电铁电相变,  $T_c$ 为380 K, 这是一种多轴铁电体。不仅如此, 该材料也是首个一维手性OIHPs铁电体/铁弹性体。该材料的问世有助于通过引入同手性来构建多功能分子铁电材料<sup>[33]</sup>。

### 3.3 通过氢键进行调控 $P_r$

非易失性存储器中铁电器件的小型化要求器件在厚度降至纳米级时保持稳定的开关特性, 这要求铁电材料的矫顽场足够大。MDABCO-NH<sub>4</sub>I<sub>3</sub>是一种无金属的三维铁电材料, 它具有结构可调等优点。但其铁电性的矫顽场较低。基于上述, 2022年Pan等利用H键原理增强材料的铁电性, 从而增强其矫

顽场。采用溶液法制备出无金属钙钛矿MDABCO-NH<sub>4</sub>-(PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, 并证明了MDABCO-NH<sub>4</sub>-(PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>中的矫顽场110 kV/cm比单一MDABCO-NH<sub>4</sub>I<sub>3</sub>的矫顽场12 kV/cm大一个数量级, 因为前者中的分子间氢键更强。为此还利用同位素实验验证了氢键对铁电-顺电相变温度和矫顽场的强烈影响。并且强调了有机铁电体的矫顽场可以通过调节氢键的强度来调整<sup>[34]</sup>。这中策略为非易失性存储器的研究提供新的借鉴和思路。

### 3.4 利用掺杂金属离子对材料性能进行调控

由于有机官能团结构的多样性和复杂性, OIHPs材料可以在其结构和空穴中掺杂金属离子或卤素原子等, 从而改变原始材料的一些物理性质。2020年Zhang等设计的分子铁电n-甲基-1, 4-重氮双环[2, 2, 2]辛烷(MeHdabco), 其掺杂碘在紫外光下发出强烈的橙色光, 量子产率高达17%<sup>[34]</sup>。Tang等人报道了CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>PbBr<sub>3</sub>(MaPbBr<sub>3</sub>)单晶中B位中掺杂Bi可以大大提高材料的导电性, 这一发现可用于优化热释电应用<sup>[35]</sup>。2020年Ren等报道了典型的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>通过掺杂Mn<sup>2+</sup>而转变为铁磁性材料, 同时控制电子的电荷和自旋。通过掺杂Mn将典型的杂化钙钛矿CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>转变为铁磁材料, 从而可以同时控制电子的电荷和自旋。室温铁磁性源于Mn<sup>2+</sup>-Γ-Mn<sup>3+</sup>之间的双重交换相互作用离子。此外, 发现磁场可以有效地调节掺杂Mn的钙钛矿膜的光伏性质。Mn掺杂钙钛矿太阳能电池的光电流在1 T磁场下增加0.5%, 而未掺杂钙钛矿太阳能电池的光电流减少3.3%<sup>[36]</sup>。

## 4 有机-无机铁电分子的应用情况

### 4.1 光诱导铁电开关

基于太阳能电池的光电转换效率在短短几年内从3.8%显著提高到28%以上, 但许多重要的基本问题尚未解决, 如自发极化的作用仍不清楚等。虽然压电响应力显微镜(PFM)已被用于探测CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>中可能存在的铁电性, 但由于离子运动、静电相互作用和其他机电机制可能产生的表观压电响应及其转换的复杂性, 报道的数据往往相互矛盾且不确定<sup>[37]</sup>。2017年, Zhao等证明了在技术相关的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>薄膜中, 利用极化和光之间具有很强的相互作用和转换效率, 观察到自发极化也可以在没有电场的情况下通过光照明进行切换。光可以降低C

$\text{H}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的矫顽电压并改变其成核偏压, 这表明光诱导开关是由离子运动和光伏场共同引起的。通过该研究为  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  中光致电荷、极化和离子

之间的相互作用提供了有力的证据, 这些基本观察结果为解释有关铁电性对其光伏转换影响的重要技术问题奠定了基础<sup>[38]</sup>。

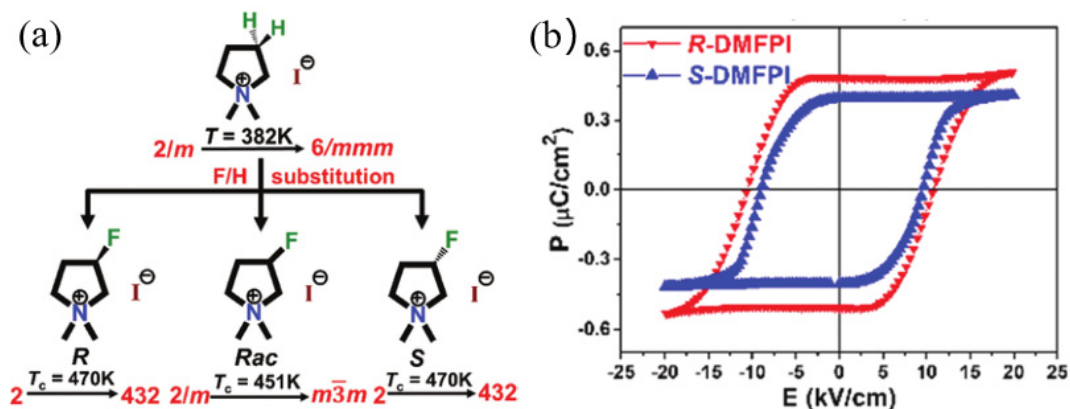


图 7 (a) DMFPI 进行 H/F 取代的示意图及 (b) 晶体在室温下的电滞回线<sup>[32]</sup>

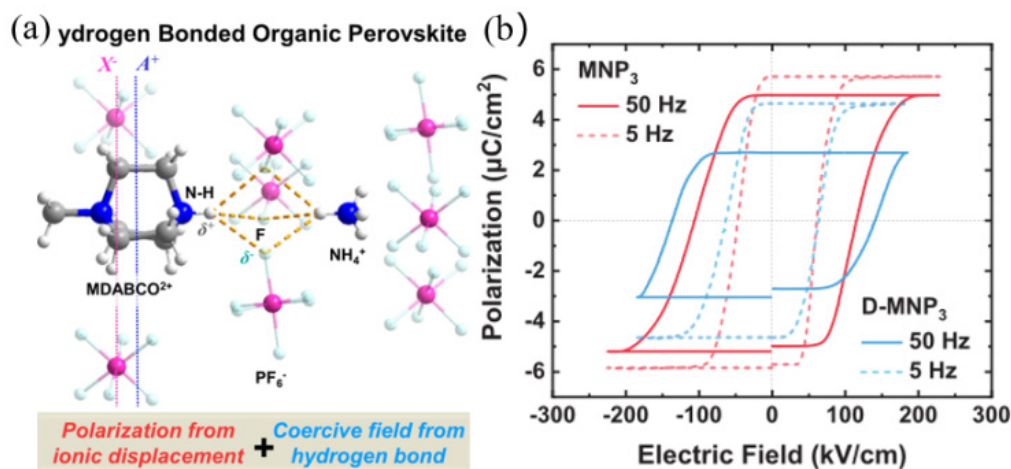


图 8 (a) 氢键辅助调节机制结构示意图及 (b) 极化和矫顽场的示意图<sup>[34]</sup>

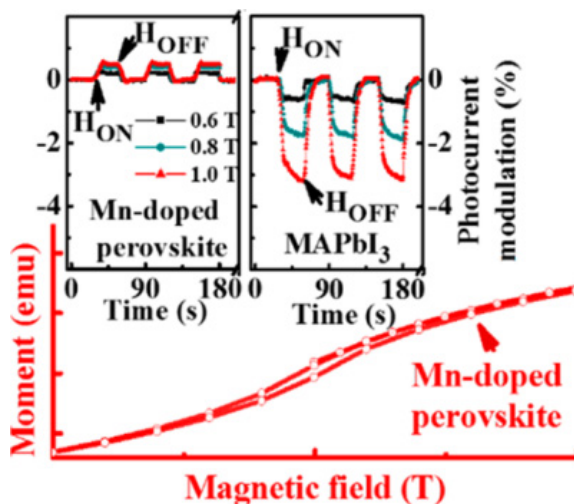


图 9  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  掺 Mn 前后的磁性及开关电流的情况<sup>[36]</sup>

#### 4.2 在光电探测器中的研究进展

光电探测器的原理是由辐射引起被照射材料电导率发生改变。光电探测器在军事和国民经济的各个领域有广泛用途<sup>[39]</sup>。在该领域方面, 2020年 Mal lory 等报道了一种以 DMF、DMSO 和 HI 等溶剂来改善钙钛矿薄膜的稳定性。然而, 溶液处理方法一般不适合制备具有高质量电子器件薄膜, 可采用高真空沉积技术制备均匀、高质量的钙钛矿薄膜。制备成一种光电探测器<sup>[40]</sup>。随后, Matsushima 等报道了通过双源气相沉积  $\text{SnI}_2$  和  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{I}$  制备  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$  钙钛矿薄膜。优化了生长条件, 获得了 30 nm 厚的二维 OIHPs 薄膜, 空穴迁移率为  $0.78 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{S}^{-1}$ <sup>[41]</sup>。Tang 等报道了有机-无机钙钛矿光电探测器 PCBM (聚甲基丙烯酸甲酯) 混合阴极夹层器件结构。

在阴极夹层中加入 PCBM 可以降低暗电流密度, 从而提高器件的性能。扫描探针显微镜成像表明 PCBM 的存在降低了中间层的功函数 (WF), 改善了阴极的空穴注入阻挡层。总的来说混合夹层的器件结构在检测率、线性动态范围和瞬态响应时间方面都有了明显的改善, 从而达到了比以往更好的性能<sup>[42]</sup>。

#### 4.3 在传感器方面的研究进展

OIHPs 传感器的稳定性受溶剂、湿度、时间和温度等因素的影响。对于立方、四方及正交晶体结构的多样性可能在传感研究中发挥重要作用。在钙钛矿材料中掺杂或混合其它纳米结构/离子可以形成纳米复合结构, 可以进一步用作传感器<sup>[43]</sup>。例如, 2020年 Haque 等报道了一种基于高灵敏度薄膜晶体管 (TFT) 温度传感器, 具有环境空气处理的 OIHPs 甲基碘化铅 ( $\text{MAPbI}_3$ )。MAPbI<sub>3</sub>-TFT 的阈值电压显示出强烈的线性温度依赖性, 温度系数为  $200 \pm 10 \text{ mV/K}$ , 使其成为良好的温度传感器。MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的 TFT 表现出更低的温度敏感性, 因此将高温敏感性归因于杂化 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿结构中的陷阱态。可以利用 MAPbI<sub>3</sub>-TFT 中的双极传输来扩大它们的温度传感窗口并展示温度传感器的高传感能力<sup>[44]</sup>。氨是一种具有挥发性、剧毒的气体。为了对这类气体进行检测, Nidhi 等用二氯乙二胺和碘化铅成功合成了一种新型 OIHPs 材料, 并制备了钙钛矿薄膜, 首次报道了可以通过电导率测量定量分析传

感响应。在氨的存在下, 钙钛矿薄膜由黄色变为橙色。结果表明, 在氨蒸汽的存在下电阻会显著降低, 该设计是一种灵敏电阻材料的氨传感器, 如图 10 所示<sup>[45]</sup>。Xiao and Song 等利用甲基铵三卤化铅 ( $\text{MAPbX}_3$ ) 钙钛矿结构的优点, 集成了具有  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的钙钛矿光电探测器, 并展示了其在片上集成光学传感器中的潜力。用一个简单的激光二极管, 首次成功测量了单个纳米颗粒的半径为 70 nm。以上案例均说明 OIHPs 在传感器上的应用前景是巨大<sup>[46-47]</sup>。

#### 4.4 在晶体管方面的研究进展

OIHPs 材料以金属卤化物八面体的无机骨架通过强大的共价键或离子键彼此相互作用, 从而确保了它们的高载流子迁移率和热稳定性。其中有机部分使 OIHPs 可以通过简单, 低成本和低温工艺来制造, 并在材料中产生很好的弹性。因这类材料结合了有机材料和无机材料的物理特性, 已作为半导体和柔性材料进行了长期的研究。例如发光二极管、光电探测器等<sup>[48-49]</sup>。You 等报道了用蒸汽改进溶液处理光电晶体管双极特性。其器件的场效应空穴迁移率为  $1.24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{S}^{-1}$  以及复合钙钛矿器件的光响应速率为 320 A/W, 同时具有响应速度为 10  $\mu\text{s}$ 。以非柔性 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底作为传统光电晶体管的栅电极和介质层, 可能出现退化现象。但采用钙钛矿材料, 仅需将材料最外层的活性层暴露接触周围的空气, 即可提高器件的电导率, 同时可以降低光吸收系数, 这些结果为 Al 栅电极和溶胶-凝胶的应用提供了理论依据<sup>[50-51]</sup>。Sun 等对滞回行为进行了实地研究。采用 HfO<sub>2</sub> 作为栅极绝缘材料, 制备了一种新型 BGTC 钙钛矿光电晶体管。采用传统的 SiO<sub>2</sub> 层、MAPbI<sub>3</sub> 光电转换材料和 Au 作为电极制备晶体管器件, 结构如图 11 所示。以 MAPbI<sub>3</sub> 介质层进一步为柔性光电探测器的制备提供了一种有前景的方法<sup>[52]</sup>。

### 5 总结和展望

本文总结了有机-无机杂化钙钛矿铁电材料的物理应用及研究现状。针对不同类型的钙钛矿所存在的利弊加以说明, 也对材料的物理性质及如何进一步改善相关性能加以诠释。随后, 对目前研究该类材料的运用情况进行了总结。作为物理、化学、材料科学和晶体学等跨学科研究方向, 其物理性能优越、结构可调性高以及用途广泛。



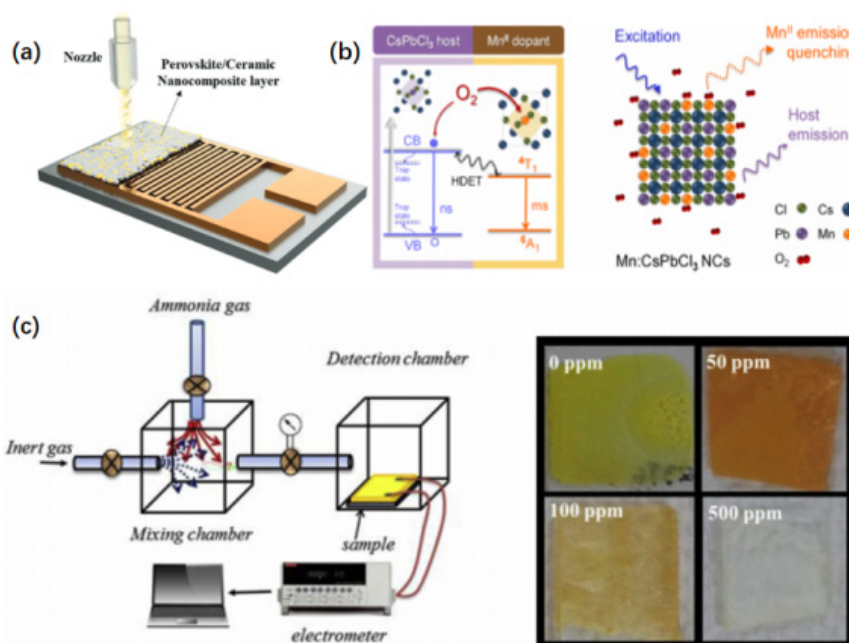


图 10 氨传感测量装置示意图。(a) 钙钛矿的制备；(b) 相关反应机理；(c) 氨传感器示意图<sup>[45]</sup>

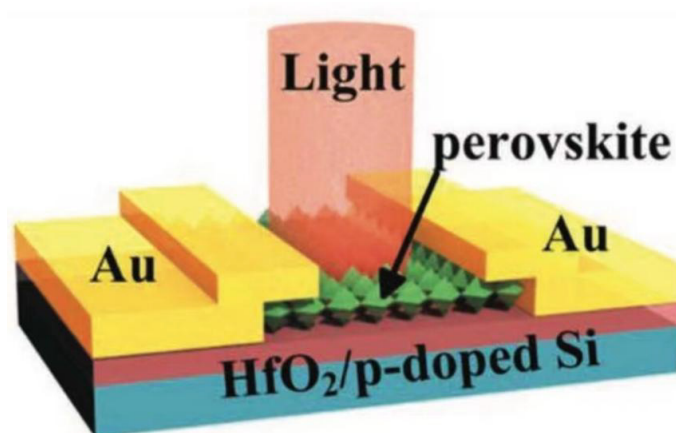


图 11 具有  $\text{HfO}_2$  介电层的基于  $\text{MAPbI}_3$  的光电探测器示意图<sup>[52]</sup>

目前,有机-无机钙钛矿材料的设计还有赖于不断的探索和一些经验的积累。分子结构和物理性质仍然是一个具有挑战性的问题。有机-无机钙钛矿铁电材料的研究还在发展中。其次,对具有优良铁电性和半导体性能的材料(又称铁电半导体)的研究也较少。如何平衡它们的兼容性和耦合性仍然是一个难题。如何合理地设计和合成新型有机-无机钙钛矿材料和揭示其结构与性质之间的内在关系以及进一步拓展材料体系的物理化学性质均是一项十分重

要的研究方向。同时,这也需要我们进行不断地设计与探索,我们也坚信在未来这类材料将会成为电子器件领域十分重要的组成部分。

### 参考文献

- [1] 王哲焱, 冯涛, 张学俊. 有机-无机杂化钙钛矿材料的研究进展[J]. 现代化工 2019,01:0150253-4320.
- [2] 韦慧, 汤洋, 尤晖. 溶液法制备有机-无机杂化钙钛矿薄膜的研究进展[J]. 化工进展 2018,37(07): 2672-2685.

- [3] Xiong Y A, Feng Z J, Jing Z Y, et al. Recent progress in molecular ferroelectrics with perovskite structure (in Chinese)[J]. *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 916–930.
- [4] Jin H H, Sang H I, Noh J H et al. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors[J]. *Nature Photonics* 2013,7(6):486-491.
- [5] 汤笑, 寇良志. 二维铁电材料在物理化学领域的应用研究进展[J]. *科学通报* 2021,66:580–590 .
- [6] 王爱丽, et al. "钙钛矿太阳能电池的研究进展与关键挑战." [J]. *硅酸盐学报* 49.07(2021):1306-1322.
- [7] 张钰, and 周欢萍. "有机-无机杂化钙钛矿材料的本征稳定性." [J]. *物理学报* 68.15(2019):137-147.
- [8] Da-Wei Fu, Hong-Ling Cai et al. Diisopropylammonium Bromide Is a High-Temperature Molecular Ferroelectric Crystal[J]. *Science* 2013,339, 6118.
- [9] Yu-Meng You, Wei-Qiang Liao, et al. An organic-inorganic perovskite ferroelectric with large piezoelectric response[J]. *Science* 2017,357, 306–309.
- [10] 赵兰天, 刘晨鹤等. 基于铁电材料的人工突触器件的研究进展. *功能材料与器件学报*[J]. 2020,3, 6.
- [11] Heng-Yun Ye, Yuan-Yuan Tang et al. Metal-free three-dimensional perovskite ferroelectrics[J]. *Science* 2018,361, 151–155 .
- [12] 吴红迪, 蔡苇等. 2D 有机-无机杂化钙钛矿材料光伏性能优化研究进展[J]. *电子元件与材料*. 2020,39,11.
- [13] 郭宁, et al. "基于二维有机无机杂化钙钛矿的薄膜晶体管." [J]. *物理学报* 69.19(2020):328-336.
- [14] 董旭, et al. "有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池光照稳定性及其提升方法." [J]. *科学通报* 61.09(2016):1025.
- [15] Biao Wang. Curie-Weiss law in thin-film ferroelectrics [J]. *Journal of Applied Physics* 2006.100, 044114.
- [16] M. Fahnle and J. Souletie. Comment on "Generalized Curie-Weiss Law" [J]. *Phys. Rev. B* 1985,32, 3328.
- [17] Chao-Ran Huang, Xuzhong Luo, et al. A multiaxial lead-free two-dimensional organic-inorganic perovskite ferroelectric. *Natl Sci Rev* 2021, 8, 232.
- [18] Zhenyue Wu, Shunning Li et al. Intercalation-driven ferroelectric-to-ferroelastic conversion in a layered hybrid perovskite crystal. *Nat Commun* 2022,13:3104.
- [19] Zhao Hu et al. van der Waals force layered multiferroic hybrid perovskite  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  single crystals. *Phys[J]. Chem. Chem. Phys* 2020,22, 4235-4239.
- [20] Daibei Yang, Lingheng Luo et al. Rational design of one-dimensional hybrid organic-inorganic perovskites with room temperature ferroelectricity and strong piezoelectricity [J]. *Mater. Horiz* 2019, 6, 1463.
- [21] Tian-Meng Guo, Fei-Fei Gao et al. Mechanical and acoustic properties of a hybrid organic-inorganic perovskite, TCMC-CdCl<sub>3</sub>, with large piezoelectricity [J]. *APL Materials* 2020,8, 101106.
- [22] Asif Abdullah Khan, Guangguang Huang et al. Superior transverse piezoelectricity in organic-inorganic hybrid perovskite nanorods for mechanical energy harvesting. *Nano Energy* 2021,86,106039.
- [23] Wei-Qiang Liao, Dewei Zhao et al. A molecular perovskite solid solution with piezoelectricity stronger than lead zirconate titanate [J]. *Science* 2019,363, 1206-1210.
- [24] G.H. Jonker. On the dielectric Curie-Weiss law and diffuse phase transition in ferroelectrics [J]. *Materials Research Bulletin* 1983,18, 3, 301-308.
- [25] Tongle Bu, Shengwei Shi, et al. Low-Temperature Presynthesized Crystalline Tin Oxide for Efficient Flexible Perovskite Solar Cells and Modules [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2018,10(17), 14922-14929.
- [26] Fo-Ling Zhou, Shuang-Teng Song, et al. A hybrid multifunctional perovskite with dielectric phase transition and broadband red-light emission [J]. *Journal of Molecular Structure* 2021 1239,130468 .
- [27] Jie Li, Yang Zhu et al. Ferroelasticity in Organic-inorganic Hybrid Perovskites [J]. *Chem. Eur. J* 2022, e202201005.
- [28] 陈大任. 铁电性和铁弹性的结构基础 [J]. *无机材料学报*, 1973(1).
- [29] Da-Wei Fu, Ji-Xing Gao, et al. High- $T_c$  Enantiomeric F

- erroelectrics Based on Homochiral Dabco-derivatives (Dabco = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane)[J].*Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 50(40): 17477–17481.
- [30] Wan-Ying Zhang. et al.Precise Molecular Design of High-T<sub>c</sub> 3D Organic-Inorganic Perovskite Ferroelectric: [MeHdabco]RbI<sub>3</sub> (MeHdabco = N-Methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane).*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 10897–10902
- [31] Yuan-Yuan Tang, Yong Ai,et al. H/F-Substitution-Induced Homochirality for Designing High-T<sub>c</sub> Molecular Perovskite Ferroelectrics[J].*Adv.Mater.* 2019,31, 1902163.
- [32] Yuan-Yuan Tang,Yong Ai,et al,H/F-Substitution-Induced Homochirality for Designing High-T<sub>c</sub> Molecular Perovskite Ferroelectrics[J].*Adv. Mater.* 2019, 31(29): 1902163.
- [33] Dongying Fu, Zuoming Hou,et al.Multiaxial Ferroelectricity and Ferroelasticity in a Chiral Perovskite.*Chemistry of Materials*2022,34(7), 3518-3524
- [34] Hwa Seob Choi, Shunning Li,et al.Tailoring the coercive field in ferroelectric metal-free perovskites by hydrogen bonding[J]. *Nat Commun* 2022,13:794
- [35] Weidong Tang,Jinshuai Zhang,et al,Substitutional doping of hybrid organic–inorganic perovskite crystals for thermoelectrics[J].*Mater. Chem. A* 2020, 8, 13594.
- [36] Lixia Ren,Yutao Wang.et al.Tuning Magnetism and Photocurrent in Mn-Doped Organic–Inorganic Perovskites [J].*phys. Chem. Lett* 2020, 11(7): 2577–2584.
- [37] 王瑾,向成密,and 张媛媛."太阳能电池 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的制备工艺与光电性能研究."[J].*光源与照明*.2021.08:43-44.
- [38] Peiqi Wang,Jinjin Zhao. et al.Photo-induced ferroelectric switching in perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films[J].*Nanoscale* 2017, 9, 3806.
- [39] Mallory Mativenga, Jeoungmin Ji,et al,Ambient Air Stability of Hybrid Perovskite Thin-Film Transistors by Ambient Air Processing[J].*Adv. Mater. Interfaces* 2020, 7(6): 1901777.
- [40] Anastasia Vassilakopoulou, Dionysios Papadatos. et al. Room temperature light emitting diode based on 2D hybrid organic-inorganic low dimensional perovskite semiconductor[J].*Applied Materials* 2016, 5: 128–133.
- [41] Peng You, Guanqi Tang.et al.Two-dimensional materials in perovskite solar cells[J].*Materials Today Energy* 2019,11: 128-158
- [42] Feng Tang,Qi Chen. et al.Mixture interlayer for high performance organic-inorganic perovskite photodetectors [J].*Appl. Phys. Lett* 2016,109, 123301.
- [43] Haonan Pei , Xiaokun Li.et al.LaFeO<sub>3</sub> perovskite nanoparticles for efficient capture of elemental mercury from coal-fired flue gas[J].*Fuel* 2022,309 ,122134.
- [44] Myung-Yeon Cho, Sunghoon Kim,et al,Perovskite-Induced Ultrasensitive and Highly Stable Humidity Sensor Systems Prepared by Aerosol Deposition at Room Temperature[J].*Adv. Funct. Mater* 2020, 30(3): 1907449.
- [45] Farjana Haque,et al,Highly Sensitive and Ambient Air-Processed Hybrid Perovskite TFT Temperature Sensor[J].*IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS* 2020,41,7.
- [46] Fangyuan Lin,Feiming Li,et al, MnII-Doped Cesium Lead Chloride Perovskite Nanocrystals: Demonstration of Oxygen Sensing Capability Based on Luminescent Dopants and Host-Dopant Energy Transfer[J].*ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10(27):23335–23343.
- [47] Nidhi Gupta, Omita Nanda,et al.A new inorganic-organic hybrid halide perovskite thin film based ammonia sensor[J].*Organic Electronics* 2018,58 ,202–206.
- [48] Wenzhao Sun, Can Huang,et al,On-Chip-Integrated Methylammonium Halide Perovskite Optical Sensors[J].*Adv.Optical Mater* 2019, 7, 1801308.
- [49] Fengren Cao,et al,Polarized Ferroelectric Field-Enhanced Self-Powered Perovskite Photodetector[J].*ACS Photonics* 2018, 5, 37343738 .
- [50] Peiqi Wang,et al,Photo-induced ferroelectric switching in perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films[J].*Nanoscale* 2017, 9, 3806–3817.
- [51] Hwa Seob Choi,et al,Tailoring the coercive field in ferroelectric metal-free perovskites by hydrogen bonding, *Nat Commun* 2022, 13:794.

- [52] Yilin Sun, Changjiu Teng, et al, Photomodulated Hysteresis Behaviors in Perovskite Phototransistors with Ultra-Low Operating Voltage[J]. Phys. Chem. C 2017, 121 (21): 11665-11671.

**版权声明:** ©2023 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



**OPEN ACCESS**