具有钙钛矿结构的分子铁电体研究进展

熊昱安^{1†}, 冯子杰^{1†}, 景政印^{2†}, 潘强¹, 沙泰廷¹, 苗书荣¹, 姚婕¹, 杜国威¹, 游雨蒙^{1,2*}

1. 东南大学江苏省分子铁电科学与应用重点实验室, 南京 211189;

2. 东南大学化学化工学院, 南京 211189

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: youyumeng@seu.edu.cn

2019-11-02 收稿, 2020-01-02 修回, 2020-01-07 接受, 2020-01-13 网络版发表

国家自然科学基金(21925502)资助

摘要 铁电材料是一类重要的功能性材料, 由于其特殊的可翻转的自发极化, 铁电材料在能源、信息、传感、医学等领域都有着广泛的应用. 自20世纪以来, 具有钙钛矿结构的铁电材料由于其优异的性质一直活跃在应用的舞台上, 而其中应用较为广泛的几乎都是无机钙钛矿材料. 近年来, 随着科学技术的发展, 人们发现了众多具有钙钛矿结构的分子铁电体. 这些新型的分子铁电体具有较低的声阻抗、容易进行结构设计和调控、容易实现多种功能特性等优点, 有望在柔性电子学、薄膜器件等应用中成为无机钙钛矿铁电材料的有益补充. 本文结合分子钙钛矿铁电体的设计思路, 对近年来其在压电、能隙调控、光电等功能特性方面取得的进展进行了介绍.

关键词 钙钛矿, 分子铁电体, 压电, 分子设计

铁电材料是指具有自发极化特性, 并且极化方向可以随外界电场转向的材料^[1]. 铁电材料在温度变化过程中会发生相变, 被称为铁电相变^[2]. 铁电相变是一类特殊的结构相变, 对应于铁电相向顺电相的转变, 这一转变温度就是居里温度 T_c . 材料的铁电相具有相对较低的对称性, 并且必须结晶在10个极性点群(C_1 , C_2 , C_s , C_{2v} , C_3 , C_{3v} , C_4 , C_{4v} , C_6 , C_{6v})内, 而材料的顺电相则具有较高的对称性, 可以结晶于任意32个点群中(图1)^[2]. 自从1920年Valasek^[3]在罗息盐(酒石酸钾钠)中首次发现铁电性以来, 铁电材料因为其独特的电、磁、光、热、力学特性备受研究人员的关注, 其中性能较好的材料如钛酸钡(BTO)、偏硼酸钡(BBO)、锆钛酸铅(PZT)已在多个领域被广泛应用^[4].

分子铁电体作为铁电体材料的一大分支, 是由分子间借助氢键、范德瓦尔斯力等较弱的分子间作用力构成的具有晶体结构和铁电性质的一类特殊材料. 因

为其组分可调、容易通过分子设计和剪裁对其物理、化学性质进行调控, 而且可以通过液相反应简单制备, 合成成本较低, 再加上其柔性、轻质的特点, 受到广泛的关注与重视, 并有望成为传统无机陶瓷铁电体的有益补充. 在分子铁电材料的发展过程中, 我国的分子铁电研究基本处于国际领先的地位, 吉林大学^[5,6]、厦门大学^[7]、南京大学^[8,9]、中山大学^[10~12]、北京科技大学^[13,14]、北京大学^[15]、中国科学院福建物质结构研究所^[16,17]以及东南大学^[18,19]等课题组对分子铁电体的发展都做出了较大的贡献. 尽管第一个被发现铁电材料是分子铁电体——罗息盐, 但由于其关键的铁电性质(饱和极化值 P_s 、居里温度 T_c 、极轴数目等)一直以来均远远小于以BTO为代表的无机陶瓷铁电体, 因此铁电体应用的舞台大多被无机陶瓷铁电体所占据. 直到2013年, 熊仁根课题组^[18]发现的二异丙胺溴盐(DI-PAB)分子铁电体, 具有23 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的饱和极化值(接近

引用格式: 熊昱安, 冯子杰, 景政印, 等. 具有钙钛矿结构的分子铁电体研究进展. 科学通报, 2020, 65: 916–930

Xiong Y A, Feng Z J, Jing Z Y, et al. Recent progress in molecular ferroelectrics with perovskite structure (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 916–930, doi: 10.1360/TB-2019-0700

图1 铁电相变中点群、电极化响应曲线和电偶极子排列变化示意图

Figure 1 Schematic diagram of the change of point group, polarization response curve and arrangement of electric dipoles in ferroelectric phase transition

BTO, $P_s=26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[20]和超过BTO的居里温度(416 K, 高于BTO的381 K), 首次令分子铁电体在关键铁电性质上达到了无机陶瓷的水平, 也赋予了分子基材料在铁电相关应用中的潜力。

另外, 具有钙钛矿结构的人造材料因其特殊结构所带来的优异特性, 被广泛应用在信息、能源、传感等领域。尤其是在铁电材料领域, 无机钙钛矿材料一直保持着性能的纪录, 其中单组分的BTO和二元固溶体PZT等均有着优异的介电、铁电和压电性能。除无机钙钛矿外, 以甲胺碘化铅等为代表的有机-无机杂化钙钛矿(organic-inorganic hybrid perovskite, OIHP)材料也成为了近年来研究的热点, 并在光伏、光电等应用领域大放异彩, 钙钛矿光伏材料也被Science评选为2013年“十大科学突破之一”^[21], 被Nature称作2017年的奇迹材料(wonder material)^[22]。其光电转化效率在短短10年间从最初的3.8%提升到了如今的>20%^[23], 而且还在不断攀升。但在无机钙钛矿中引入铁电性比较困难, 且目前无机钙钛矿铁电体往往被制备温度高、大尺寸晶体生长条件苛刻等困难所困扰。而OIHP和无金属钙钛矿材料由于其组分易于调节、制备工艺简单, 为解决上述问题提供了一个良好的思路。

1 不同结构的分子钙钛矿铁电体

钙钛矿铁电材料由于其特殊的结构, 其组成成分具有丰富的多样性, 按组成可以分为无机钙钛矿铁电体、OIHP铁电体和无金属钙钛矿铁电体(图2(a))。无机钙钛矿铁电体指其组成成分全部为无机组分, 传统钙钛矿铁电体材料往往是无机材料, 这类材料具有远远高于室温的居里温度点, 而且很多具有较高的饱和极

化值, 所以得到了大规模应用。但是, 近年来研究者开始更多地关注于材料的生物相容性、能耗、环保等方面, 而无机的钙钛矿材料的高温烧制及潜在的重金属毒性在一定方面对其发展产生和应用了束缚。

为了寻找上述问题的解决方法, 人们将关注点移向OIHP材料。OIHP是指由有机阳离子和无机阴离子自组装成的一类具有(类)钙钛矿结构的材料, 有机分子的引入, 为铁电性和功能特性的设计与调控提供了新的思路与方法, 有望对传统无机钙钛矿材料形成有益的补充。如果更进一步, 将OIHP中的金属离子全部替换为无金属分子, 就可以获得钙钛矿家族的全新成员——无金属钙钛矿材料, 自从东南大学的研究团队^[24]在2018年发现第一例无金属钙钛矿铁电体以来, 无金属钙钛矿铁电体材料已经引起了越来越多的关注与发展^[25,26]。

铁电性的产生机制较为复杂, 较为常见的机理包含了位移型、有序-无序型^[20]和键转换的重构型^[12]。位移型铁电体中的自发极化源自原子位移, 在顺电相时, 各个原子处于平衡位置且对称性较高; 在铁电相时, 由于原子的非谐振动, 其平衡位置相对于顺电相发生了偏移从而产生极性^[1]。传统的无机钙钛矿材料如BTO就属于这一类型。在某些铁电材料中, 有些原子或者原子基团具有两个或两个以上的平衡位置, 在顺电相时, 原子或者原子基团在这些位置分布处于无序状态; 而在铁电相时, 原子或者原子基团择优选择某个平衡位置, 这就产生了极化, 这一机理即为有序-无序型, 分子钙钛矿铁电材料大部分属于此类型。此外, 键转换的重构型机理是通过配位键的断裂和形成, 在顺电相时, 有机阳离子基团与框架间的配位键及氢键作用消失, 处于无序状态; 在铁电相时, 基团与框架形成配位键从而产生极性。这与位移型以及有序-无序型机理有一定区别(图2(b))。

由于其特殊的有机-无机杂化组分, OIHP铁电体在结构上更加灵活, 并可以具有多种维度(图2(c)), 表1^[16,17,19,27-46]中列出了部分代表性的OIHP铁电体。具有类钙钛矿结构的零维分子材料^[27-29]、一维和三维分子钙钛矿材料其通式均为 ABX_3 ^[47,48], 其中A是有机阳离子, B和X分别代表金属离子和无机阴离子。其中, 具有类钙钛矿结构的零维分子材料无机八面体结构被有机组分包围限制, 无法形成角共享B-X-B的连接, 只能形成零维结构。一维分子钙钛矿铁电材料^[19,30-38]中, 最基本的无机八面体结构单元的B位共享两个X位离子, 以

图2 钙钛矿材料结构及铁电机理。(a) 无机钙钛矿(上), 有机-无机杂化钙钛矿(中), 无金属钙钛矿(下); (b) 原子位移型产生铁电(上), 原子有序-无序转变型产生铁电(中), 键转换的重构型产生铁电(下); (c) 类钙钛矿结构的零维分子材料 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3]_2\text{BiBr}_6$ (左上); 一维钙钛矿 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{PbBr}_4$ (右上); 二维钙钛矿 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2\text{N})\text{PbI}_4$ (左下); 三维钙钛矿 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{RbBr}_3$ 结构(右下)。为简洁省略氢原子和卤素原子

Figure 2 The structure of perovskite materials and the mechanism of ferroelectric. (a) Inorganic perovskite (top), organic-inorganic hybrid perovskite (middle), metal-free perovskite (bottom). (b) Atomic displacement type (top), atomic order-disorder transformation type (middle), bond-switching transition type (bottom). (c) Zero-dimensional molecular materials with perovskite-like structure $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3]_2\text{BiBr}_6$ (top left), one-dimensional perovskite $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{PbBr}_4$ (top right), two-dimensional perovskite $(\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2\text{N})\text{PbI}_4$ (bottom left), three-dimensional perovskite $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{RbBr}_3$ (bottom right). Omit hydrogen and halogen atoms for brevity

表1 近年部分OIHP铁电材料

Table 1 Some OIHP ferroelectrics reported recently

铁电材料名称	铁电相	顺电相	极轴数	Aizu表示	居里温度(K)	维度
三溴甲基铁酸三乙基甲铵(III) ^[27]	$6mm$	$P6_3mc$	1	$6mmF6$	360	0
氮甲基吡咯烷溴化铋 ^[28]	$R3c$	$R\bar{3}c$	1	$\bar{3}mF3m$	293	
乙胺苯乙胺溴化铋 ^[29]	Pc	$P\bar{3}m1$	3	$\bar{3}mFm$	386	
三甲基氯甲铵三氯化锰(II) ^[19]	Cc	$P6_3/mmc$	6	$6/mmmFm$	406	1
高氯酸4-(氧基甲基)苯铵 ^[30]	$P2_1/m$	$P2_1$	1	$2/mF2$	184	
1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-N,N-9-二氧化物和L(+)-或D(-)-酒石酸(LTa或DTa)的新超分子加合物 ^[31]	$P4_1$	LTa: $P4_12_12$ DTa: $P4_32_12$	1	422F4	254.5	
3-吡咯啉鎓氯化铯 ^[32]	$Cmc2_1$	$Cmcm$	1	$mmmFmm2$	316	
吡咯烷鎓溴化铯 ^[33]	$Cmc2_1$	$Cmcm$	1	$mmmFmm2$	219	
吡咯烷氯化铯 ^[34]	$Cmc2_1$	$Cmcm$	1	$mmmFmm2$	295	
3-吡咯啉鎓溴化铯 ^[35]	$Cmc2_1$	$Cmcm$	1	$mmmFmm2$	245	
三甲基溴甲铵三溴锰(II) ^[36]	Cc	$P6_3/mmc$	6	$6/mmmFm$	415	2
氟乙胺碘化铅 ^[37]	$C2$	$C2/m$	1	$2/mF2$	312	
N-氟甲基托品亚硝酸铯 ^[38]	$P6_3/mmc$	$P2_1/c$	6	$6/mmmFm$	400	
正丁基胺乙胺溴化铅 ^[16]	$Cmc2_1$	$Cmcm$	1	$mmmFmm2$	322	
(异丙基胺)甲基溴化铅 ^[17]	$Cmc2_1$	$Cmca$	1	$mmmFmm2$	355	
环己基胺四溴化铅 ^[39]	$Cmc2_1$	$Cmca$	1	$mmmFmm2$	364	
正丁基胺甲胺溴化铅 ^[40]	$Cmc2_1$	$Cmca$	1	$mmmFmm2$	315	
吡咯啉溴化铯溴化铅 ^[41]	$Cmc2_1$	$Cmca$	1	$mmmFmm2$	412	3
丁胺氯化铅 ^[42]	$Cmc2_1$	$Cmca$	1	$mmmFmm2$	328	
[R-1-(4-氯苯基)乙胺]碘化铅[S-1-(4-氯苯基)乙胺]碘化铅 ^[43]	$P1$	$P2_1/c$	4	422F1	R:483 S:473.2	
3-氨基吡咯烷鎓溴化铯 ^[44]	$Pm\bar{3}m$	Cc	12	$mFm\bar{3}m$	440	3
N-甲基-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷氯化铯 ^[45]	$R3$	$P432$	4	432F3	430	
乙胺溴化铯 ^[46]	$C2cb$	$I4/mmm$	2	$4/mmmFmm2$	384	

共边的方式形成一维长链, 这些一维长链的外层被有机阳离子包裹而被互相隔离, 形成一维结构. 在2013年被发现的1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-N,N-9-二氧化物和 $L(+)$ 或 $D(-)$ -酒石酸(LTa 或 DTa)的超分子加合物^[31]就具有这种一维结构及良好的铁电极化翻转性能. 二维分子钙钛矿材料^[16,17,39~43]的通式为 $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ ($n=1,2,3\cdots$), 其最基本的八面体结构与平面内其他4个八面体共享X位阴离子, 通过平面内角共享的形式形成二维平面, 平面被有机组分所包围限制相互连接. 三维分子钙钛矿材料^[44~46]中A、B、X呈立方排布, A位于立方体的中心, B位于立方体的8个顶角, X在立方体的棱中点, 这就让X和B配位形成了 BX_6 八面体, 这些八面体通过共同的顶点构成骨架, A就被镶嵌在三维空隙处. 因此, B和X的大小就决定了三维骨架的大小, 进一步就限制了A的大小, A过大或过小都影响了三维结构的稳定性. Goldschmidt^[49]在1926年就提出了三维钙钛矿中A的大小应满足 $(r_A+r_B)=t\sqrt{2}(r_B+r_X)$, 其中 t 为容差因子. 在杂化钙钛矿材料中X阴离子主要有单原子的 Br^- , Cl^- , I^- , 多原子的 N_3^- , $HCOO^-$ 等, 这些阴离子都是负一价的, 比无机钙钛矿中的 O^{2-} 阴离子价态数更低, 因此只能与一些低价态的B位阳离子配位, A位阳离子也只能是正一价的; 根据容差因子, A的大小也受到了限制, 这就使得三维的分子铁电体材料的合成比较困难.

尽管三维结构的分子铁电体合成相对比较困难, 但依旧不乏研究者合成了类似的材料, 2017年第一例被发现的高温三维OIHP铁电材料3-氨基吡咯烷溴化铷($[(AP)RbBr_3]$)^[44], 通过金属离子和卤素的组合实现无机框架的大小调节, 使其有机阳离子在 $RbBr_6$ 这个足够大的八面体框架内自由旋转, 最终使 $(AP)RbBr_3$ 在440 K时经历88种铁电相变中的 $mFm\bar{3}m$, 并且具有多重极轴的特性, 使多晶应用成为可能^[50]. 对于三维OIHP材料, 由于其各个组分对于大小要求非常高, 所以极易受到外界环境的扰动, 三维材料相较于低维材料稳定性较低, 因此研究人员在2019年利用甲胺碘化铅与糠胺碘化铅实现了三维材料与二维材料的杂化合成, 令其拥有良好的铁电性能且一定程度上兼顾了稳定性^[51]. 总结来说, OIHP铁电体由于其自身结构及组成的优越性, 为低能耗、柔性和高生物相容性的新型铁电材料的设计和合成指明了方向, 但进一步提高其稳定性和铁电性是当下要解决的主要难题.

将钙钛矿的离子电荷反转, 就得到反钙钛矿材料, 其通式为 X_3BA (其中A和B为阴离子, X为阳离子). 反

钙钛矿最先发现于20世纪30年代, 迄今已发现 Mn_3CGa , Mn_3NCu , Ni_3CMg , Ni_3NZn 和 Li_3OBr 等金属反钙钛矿. 与钙钛矿材料类似, 这类材料拥有大的磁阻、磁热效应, 磁致伸缩性, 超导性等^[52]. 但杂化反钙钛矿铁电材料却还没有发现, 而且大多数的金属类反钙钛矿通常结晶在高对称性的空间群, 由金属原子带来的高导电性不利于铁电性的测量.

参照于OIHP材料, 并利用柔性的反钙钛矿结构允许有机阳离子旋转和重新取向的特性, 第一例 X_3BA 型反钙钛矿铁电材料 $[(CH_3)_3NH]_3(MnBr_3)(MnBr_4)$ ^[53]被合成, 其拥有显著的铁电性, 居里温度高达458 K且具有优异的光致发光特性. 将 $[(CH_3)_3NH]_3(MnBr_3)(MnBr_4)$ 中的Br替换为Cl, 也可以得到具有摩擦发光性质的反钙钛矿铁电体^[54]. 此外, 利用H/F取代将氟引入 $(CH_3)_2NCH_2CH_3$ 的乙基中, 合成了 $[(CH_3)_2(F-CH_2CH_2)NH]_3(CdCl_3)(CdCl_4)$ ^[55], 与前两个化合物相比, 后者拥有更大的饱和极化值(10倍)和更小的矫顽电场.

2 分子钙钛矿铁电体设计策略

由于对对称性的严苛要求, 分子铁电体的预测与合成一直以来都具有较大的挑战, 而新型分子钙钛矿铁电体的寻找主要依赖于遍历晶体学数据库, 并依据相关铁电相变对称性原理要求, 通过大量尝试的方法进行筛选. 因此, 研究方法具有一定的盲目性与随机性, 缺乏理性的设计策略. 但经过我国研究者多年的研究与尝试, 终于获得了一些行之有效的设计策略和合成方法, 东南大学熊仁根研究团队^[31~39]在结合朗道相变理论与居里对称性法则的基础上^[56,57], 通过化学描述铁电相变的基本规律, 并总结出了“似球-非球”理论、H/F取代法、氢键诱导等设计策略, 为新型钙钛矿分子铁电体的设计和合成提供更理性的方法.

2.1 “似球-非球”理论

分子铁电体的极轴是其可能的自发极化方向, 极轴的数目决定了压电性能(图3). 同时, 多重极轴特性也是多晶态应用的前提条件(图3(a)), 通过理论计算, 多晶态单极轴有效极化最大仅为25%, 同比多极轴高达91%^[50]. 但是, 传统的分子铁电体均只有一重极化轴, 为了改善这一情况, “似球-非球”理论被提出, 这是一种针对铁电相变进行对称性设计的化学唯象描述. 为了获得更多的极轴数目, 需要在铁电相变时产生更大的对称性变化^[50]. 因此, 这一思路以球形结构的分子

图3 “似球-非球”理论设计多重极轴及应用示意图。(a) 多晶态单极轴铁电体在外电场极化前后变化不明显,有效极化率不高(上);晶态多极轴铁电体由于具有多种可能的极化方向,在外电场极化后,有效极化率更高(下)。(b) 准球形分子有序-无序相变示意图(上);*N*-甲基-1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷有序-无序相变(下)

Figure 3 “Quasi-spherical theory” designs materials with multiple polar axes and application schematic diagrams. (a) Polycrystalline ferroelectrics with unipolar axis do not change significantly before and after external electric field polarization, and the effective polarizability is low (top). Polycrystalline ferroelectrics with multi-polar axis have multiple possible polarization directions, and the effective polarizability is higher after external electric field polarization (bottom). (b) Schematic diagram of order-disorder phase transition of quasi-spherical molecules (top). *N*-methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane order-disorder phase transition (below)

为出发点,利用其具有高对称性的特点,可以较容易地实现动态旋转或取向紊乱,从而形成具有高对称性的顺电相。为了诱导自发极化的产生,进而将特定的化学基团引入球形分子,降低分子对称性并产生分子偶极矩,从而获得具有低对称性的极性晶体结构的分子铁电体。随着温度升高,修饰的准球形阳离子动态无序,对应高对称性的顺电相(图3(b))^[58]。

对称性较高的球型分子(如四甲基铵)由于较弱的范德华力作用,在紧密堆积的晶体中倾向于动力学无序状态,为了引入铁电性和多重铁电极轴,可以对球形四甲基铵阳离子进行极化修饰,通过用Cl原子取代H原子得到 $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{Cl}]^+$ 阳离子(TMCM)。Cl原子的引入,降低了四甲基胺球形的对称性,令TMCM- MnCl_3 在室温下失去中心对称,产生自发极化并结晶在极性空间群 C_c 。当温度升高至大于 $T_c=406\text{ K}$ 时, TMCM阳离子的动力学高度无序使晶体具有中心对称结构,并进入 $P6_3/mmc$ 中心对称空间群^[19]。这种相变的Aizu表示式为 $6/mmmFm$,具有标志性的铁电相变特征和6重铁电极轴及12个等效的极化方向(图4(a)),其铁电性也可以通过双波法进一步证明(图4(b))^[59]。

“似球-非球”理论不仅可以赋予非极性物质铁电性,在其极性修饰的思路下,还能够提升化合物的居里温度。通过增大分子的体积和质量,使分子热扰动需要克服的能垒升高,从而提升化合物的居里温度。例如,除了TMCM阳离子,还可以用F和Br原子对四甲基铵阳

离子进行极性修饰,获得一系列的极性阳离子TMXM($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$),并将其组装进具有优异光电性能的 PbI_3 框架中,可以获得多种具有铁电性的化合物(TMXM) PbI_3 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)。但由于F, Cl和Br原子质量和体积较小,因此以上几种化合物的 T_c 均低于室温(图4(c))。为了提升其 T_c ,可以用更重的I原子进行极性修饰,从而获得高温分子钙钛矿铁电体(TMIM) PbI_3 (图4(d))^[37]。

除了一维体系以外,“似球-非球”理论也可以被扩展至三维钙钛矿结构中。以 $[\text{H}_2\text{dabco}]\text{RbCl}_3$ (dabco为1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷)^[45]为例,该化合物在室温结晶于非极性空间群 $P3_212$,因此并不具有铁电性。通过甲基的修饰破坏dabco分子的镜面对称,并获得具有较低对称性和分子偶极矩的*N*-甲基-1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷($[\text{MeHdabco}]^{2+}$)阳离子(图4(e))。为了容纳体积更大的 $[\text{MeHdabco}]^{2+}$,可以选择比 RbCl_3 更大的 RbI_3 骨架,最终获得三维OIHP铁电体 $[\text{MeHdabco}]\text{RbI}_3$,其晶体在室温下结晶于极性空间群 $R3$ (点群 C_3)。并且当温度升高至430 K时,该化合物发生相变,此时, $\text{I}-\text{Rb}-\text{I}$ 键角从 $163.835(67)^\circ$ 增加到 180° ,扭曲的 RbI_3 框架恢复规则结构;同时,原本有序的准球形 $[\text{MeHdabco}]^{2+}$ 阳离子进入自由旋转的高度无序态,而其晶体也转变为非极性空间群 $P432$,这种结构相变属于88种铁电相变之一^[2],其Aizu表示为 $432F3$ (图4(f))。压电力显微镜(PFM)结果表明,材料具有多重极轴特性,并且可以获得矩形度较好的 $P-E$ 电滞回线,证明了该化合物的良好铁电性

图 4 “似球-非球”理论设计多极轴分子钙钛矿铁电体及性能测试. (a) 运用PFM表征TCM-MnCl₃的多重极化轴方向^[19]. (b) 电流密度-电压(J - V)曲线(红)、极化强度-电压(P - V)电滞回线(蓝)^[19]. Copyright © 2017 AAAS. (c) 室温下化合物(TM)PbI₃, (TMFM)PbI₃, (TMC)PbI₃, (TMBM)PbI₃和(TMIM)PbI₃的空间群和居里温度^[37]. (d) (TMIM)PbI₃在室温铁电相的晶体结构示意图, 其中包含3个非等价的TMIM阳离子. 粉色虚线表示I...I相互作用^[37]. Copyright © 2018 American Chemical Society. (e) 通过“似球-非球”设计策略, [H₂dabco]²⁺中 σ_h 镜面在[MeHdabco]²⁺中消失, 得到铁电性的[MeHdabco]RbI₃^[45]. (f) [MeHdabco]RbI₃在铁电相(273 K)和顺电相(413 K)的晶体结构, 为了简洁省略氢原子^[45]. (g) 室温下[MeHdabco]RbI₃电滞回线^[45]. (h) 在360 nm处光致发光激发(PLE)光谱(蓝)和光致发光(PL)光谱(红)^[45]. Copyright © 2017 American Chemical Society

Figure 4 “Quasi-spherical theory” designs multipolar molecular perovskite ferroelectrics and property testing. (a) High-resolution PFM studies of TCM-MnCl₃ indicated the direction of multiple polarization axes^[19]. (b) Current density-bias voltage (J - V) curves (red), polarization intensity-bias voltage (P - V) hysteresis loop (blue)^[19]. Copyright © 2017 AAAS. (c) Space group and phase transition temperature of (TM)PbI₃, (TMFM)PbI₃, (TMC)PbI₃, (TMBM)PbI₃ and (TMIM)PbI₃ at room temperature^[37]. (d) The crystal structure of (TMIM)PbI₃ ferroelectric phase at room temperature, which contains three non-equivalent TMIM cations. The pink dotted lines indicate the I...I interaction^[37]. Copyright © 2018 American Chemical Society. (e) The σ_h in [H₂dabco]²⁺ disappears in [MeHdabco]²⁺ through the “quasi-spherical theory” design strategy to get the ferroelectric [MeHdabco]RbI₃^[45]. (f) Crystal structure of [MeHdabco]RbI₃ in ferroelectric phase (273 K) and paraelectric phase (413 K). In the figure, hydrogen atoms are omitted for simplicity^[45]. (g) Hysteresis loop of [MeHdabco]RbI₃ at room temperature^[45]. (h) Photoluminescence excitation (PLE) spectrum (blue) and photoluminescence (PL) spectrum (red) at 360 nm^[45]. Copyright © 2017 American Chemical Society

(图4(g)). 由于碘的作用, 该晶体在紫外光(360 nm)的激发下可以发出明亮的藏红色荧光, 其荧光发射峰位于590 nm左右(图4(h)), 这种多极轴铁电特性和较好的发光特性^[33,34], 为在铁电、光电、传感等领域提供更广阔的应用.

2.2 H/F取代策略

在铁电材料中, 应变调控和同位素效应均可优化材料的居里温度 T_c ^[14,60,61], 前者多用于无机铁电薄膜, 后者则多用于以氢键作用为主的铁电系统并具有一定的局限性. 在分子钙钛矿铁电体中, 可以通过F原子来调节极性分子结构从而调控其性质(如 T_c). 由于H原子和F原子具有相近的范德华半径和相似的空间参数, 用F原子取代H原子是常见的单价等规取代之一, 而取代产物也具有与原化合物相似的晶体结构^[62]. 但电负性和极化率的不同可以引起物质物理以及化学性质的改变^[62-64], 电负性高的F原子不仅可以提高有机阳离子旋转的能垒, 还能有效增强有机阳离子的偶极矩强度, 因此, H/F取代可以作为一种有效的设计思路来提高分子钙钛矿铁电体的 T_c 和 P_s ^[64,65]. Wang等人^[55]首次应用H/F取代得到了一种新型有机-无机杂化反钙钛矿铁电体 $[(CH_3)_2(F-CH_2CH_2)NH]_3(CdCl_3)(CdCl_4)$. 同时, F原子的引入也可以产生新的手性中心, 纯手性化合物更有利于结晶于5个手性极性点群: C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 ^[43,66].

(Pyrrolidinium) $CdCl_3$ ^[67]和(pyrrolidinium) $MnCl_3$ ^[34]都具有较低的居里温度($T_c = 240$ K和 $T_c = 295$ K), 通过H/F取代两种化合物吡咯烷3位上的H, 获得两种手性钙

钛矿铁电材料: (R)-和(S)-3-F-(pyrrolidinium) $CdCl_3$ ^[68](图5(a))、(R)-和(S)-3-F-(pyrrolidinium) $MnCl_3$ ^[69](图5(b)). 这两种手性分子铁电体, 不仅具有和未H/F取代前的化合物相同的六方钙钛矿结构, 其工作温度区间也均被提升至室温以上($T_c = 303$ K和 $T_c = 333$ K). 由于引入了手性, 两种化合物的Aizu表示式均变为222F2, 属于88种铁电相变^[2]. H/F取代前后化合物的自发极化(P_s)也发生较大的变化, (R)-和(S)-3-F-(pyrrolidinium) $CdCl_3$ 的 P_s 分别为5.63和5.79 $\mu C/cm^2$, 比未氟代前(3.6 $\mu C/cm^2$)明显增大, 同时, 室温下(R)-和(S)-3-F-(pyrrolidinium) $MnCl_3$ 的 P_s 也分别提升至5.0和5.4 $\mu C/cm^2$. 这证明了H/F取代是一种有效的手段改善分子铁电体的 T_c 和 P_s , 并可以设计更多具有良好性能以及应用潜力的分子铁电体.

2.3 多种策略的综合使用

在OIHP中, 用典型的拟卤化物亚硝酸盐^[70,71]作为无机骨架, 可以容纳体积更大的有机阳离子. 有机部分从非铁电的中心对称的四甲基铵阳离子^[72]出发, 引入卤素原子以及羟基来降低对称性, 同时羟基与亚硝酸盐配体之间的氢键键合作用也有利于产生铁电有序, 然而, $[(CH_3)_2CH_2XNCH_2CH_2OH][Ni(NO_2)_3]$ ($X = F, H$)属于中心对称空间群 $Pnma$, 为非铁电的化合物. 为了进一步提高化合物的居里温度, 选择了满足“似球-非球”和氢键诱导的MeTP(甲基托品醇阳离子), 其不仅具有较大的空间结构, 而且还可以通过提高有序-无序转变的能垒来提高居里温度. $[MeTP][Ni(NO_2)_3]$ 经历温度高达

图5 H/F取代方法设计分子钙钛矿铁电体. (a) H/F取代策略设计高 T_c 钙钛矿分子铁电体^[68], Copyright © 2019 Wiley. (b) H/F取代设计分子钙钛矿铁电体(R)-和(S)-3-F-(pyrrolidinium) $MnCl_3$ ^[69], Copyright © 2019 American Chemical Society

Figure 5 H/F substitution to design molecular perovskite ferroelectrics. (a) H/F substitution strategy to design high T_c perovskite molecular ferroelectrics^[68], Copyright © 2019 Wiley; (b) H/F substitution to design molecular perovskite ferroelectrics (R)- and (S)-3-F-(pyrrolidinium) $MnCl_3$ ^[69], Copyright © 2019 American Chemical Society

413 K的结构相变,但其从六方中心对称空间群 $P6_3/mmc$ 变成单斜中心对称空间群 $P2_1/n$,仍不具有铁电性.利用H/F取代进一步向 $[\text{MeTP}]^+$ 阳离子引入F原子,成功得到居里温度400 K,拥有12个等效极化方向的OIHP铁电体 $[\text{FMeTP}][\text{Ni}(\text{NO}_2)_3]$ (图6)^[38].说明对分子形状、对称性、结构特征以及官能团间相互作用等进行调控都是铁电设计的可行思路,利用“似球-非球”理论、H/F取代策略、氢键诱导等方法,可以有效地合成具有铁电性的分子化合物.

3 具有高压电响应的分子钙钛矿铁电体

压电性是指晶体在受到一定方向的压力或张力作用时,内部产生极化现象,在两个对应晶面上产生符号相反的等量电荷.32个点群中有20个点群的晶体具有压电性,而其中只有10种点群可能产生铁电性,因此,铁电材料均具有压电效应^[73].压电相关特性也一直是铁电材料的重要应用出口,现今广泛使用的压电材料几乎全部都是具有钙钛矿结构的无机铁电体.以单组分的BTO和二元组分的PZT为例,多重极轴的特性赋予了其陶瓷形态的巨大应用,单组分的BTO压电系数 d_{33} 高达190 pC/N,而PZT由于准同型相界(morphotropic phase boundary, MPB)的作用压电系数 d_{33} 则可达到750 pC/N^[74].

尽管分子铁电材料由于其质量轻、加工容易、机械柔韧性好以及环境友好等特点而成为新一代压电材料研究的热点.但自1880年发现压电效应以来,分子铁电材料的压电系数 d_{33} 与传统单组分压电陶瓷(如BTO)相比还存在较大差距. $d_{33} = \Delta p/x$,其中, Δp 是晶体受外力前后极化值的变化量, x 是晶体的应变.对于单一极轴的分子铁电体而言,由于其极化较小,因此形变引发的 Δp 较小,导致 d_{33} 较低.对于多极轴分子铁电体在形变时可以引发极化方向的旋转,因此会产生较大的 Δp ,并导致较高的 d_{33} .但多种具有多重极轴的分子铁电体压电性能并不理想^[75-80].例如,具有四重极轴的高氯酸胍压电系数仅有10 pC/N^[77],到2014年为止,咪唑高氯酸是压电系数最大的分子压电材料($d_{33}=41$ pC/N)^[81],而从未有压电性能可以和无机陶瓷相媲美的分子铁电体出现.

为进一步提升分子铁电体的压电性能,研究者们利用“似球-非球”理论,通过卤素对球形阳离子四甲基铵的修饰,获得一系列更易旋转的准球形有机分子——三甲基卤甲基铵(TMXM, X=F, Cl, Br),更有利于

图6 从有机-无机杂化钙钛矿 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{NO}_2)_3]$ 设计基于亚硝酸镍的分子铁电体^[38]. Copyright © 2019 Wiley

Figure 6 Design of nickel(II)-nitrite-based molecular ferroelectrics from organic-inorganic hybrid perovskite $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{NO}_2)_3]$ ^[38]. Copyright © 2019 Wiley

晶体具有多重极化轴(图7(a)).同时,将准球形阳离子组装于一维钙钛矿结构内(图7(b)),无机骨架更有利于结构的稳定和应力的传导,获得了4种具有良好压电性能分子钙钛矿铁电体TMCM- CdCl_3 ($d_{33}=220$ pC/N)^[19], TMCM- MnCl_3 ($d_{33}=185$ pC/N)^[19](图7(c)), TMCM- CdBr_3 ($d_{33}=139$ pC/N)^[82], TMBM- MnBr_3 ($d_{33}=115$ pC/N)^[38].在这些化合物中,有机部分和无机部分的卤-卤相互作用可以促进分子间相互作用增强,有利于将形变由无机骨架传导至有机分子从而产生较大的压电系数.

铁电和铁弹的耦合也有利于产生良好的压电效应.通过对应变张量的研究, TMCM- MnCl_3 ^[19]具有多极轴(图7(d))以及部分铁弹特性,在同一极轴上的极化状态 P_i^+ 和 P_i^- ($i=1, 2, \dots, 6$)与应变状态 S_i ($i=1, 2, \dots, 6$)对应,在外部应力作用下, TMCM- MnCl_3 从一种应变状态(S_i)切换到另一种应变状态(S_j)^[83],极化状态也从 $P_i^{+/-}$ 切换到 $P_j^{+/-}$ ($i, j=1, 2, \dots, 6$).极化方向的旋转引起极大的极化改变,从而导致大的压电响应.这些分子钙钛矿铁电体的压电系数 d_{33} 接近甚至超过无机单组分的BTO($d_{33}=190$ pC/N)^[74],并远高于绝大多数分子铁电体(大部分低于40 pC/N)^[19].其多极轴的结构特征,在多晶态压电薄膜中也能显示出较好的压电性能^[36].

Jaffe等人^[84]在1954年发现二元锆钛酸铅(PZT)陶瓷固溶体在MPB处具有最大的机电响应.在PZT中,富Zr一侧为三方铁电相,富Ti一侧为四方铁电相,在相界的交界处晶体处于一种中间状态,为MPB(图7(e)).在MPB处,两种铁电相结构可以相互转化,造成极轴数量以及方向的变化和极大的极化旋转,产生较大的压电响应.具有MPB的材料对结构相变具有强烈的成分依赖性,从而可以在一定程度上提高压电系数^[85,86].这些材料包括无铅($d_{33}=100\sim700$ pC/N)^[87]和含铅($d_{33}=700\sim$

图7 分子钙钛矿铁电体压电性能设计及发展。(a) 从球形四甲基铵阳离子设计准球形TMXM阳离子; (b) 低温相TMCM-MnCl₃结构单元^[19]; (c) TCMC-MnCl₃在LTP(上)和HTP(下)中的结构堆积图^[19]; (d) TCMC-MnCl₃的12个不同极化方向示意图^[19]; (e) PZT相图和MPB示意图; (f) (TMFM)_x(TMCM)_{1-x}MnCl₃ (0 ≤ x ≤ 1)的相图和点组, 表明在0.25 ≤ x ≤ 0.3的组成范围内存在MPB, 组成在0.5 < x < 0.55较难生长组成均匀的晶体, 因为固溶体结晶时, 在星号(*)表示的区域中会发生严重的组成偏析^[88], Copyright © 2019 AAAS. (g) 无机铁电材料(黑)、有机分子铁电材料(蓝)和有机-无机杂化钙钛矿铁电材料(红)的d₃₃与T_c表示图

Figure 7 Design and development of piezoelectric properties of molecular perovskite ferroelectrics. (a) Design of quasi-spherical TMXM cations from spherical tetramethylammonium cations. (b) TCMC-MnCl₃ structural unit in the low-temperature phase^[19]. (c) TCMC-MnCl₃ in LTP (top) and HTP (bottom) structure stacking diagrams^[19]. (d) The 12 different polarization directions of TCMC-MnCl₃^[19]. (e) PZT phase diagram and MPB schematic diagram. (f) The phase diagram and point group of (TMFM)_x(TMCM)_{1-x}MnCl₃ (0 ≤ x ≤ 1) indicate that MPB exists in the composition range of 0.25 ≤ x ≤ 0.3, and it is difficult to grow a uniform crystal with a composition of 0.5 < x < 0.55, because severe compositional segregation occurs in the area indicated by asterisks (*)^[88], Copyright © 2019 AAAS; (g) The d₃₃ and T_c coordinates of inorganic ferroelectrics (black), organic molecular ferroelectrics (blue), and organic-inorganic hybrid perovskite ferroelectrics (red)

2500 pC/N)^[74]固溶体。尽管TMCM-CdCl₃这类单组分OIHP分子铁电体的压电系数高于钛酸钡^[19], 但仍远低于其他无机铁电固溶体。

(TMFM)_x(TMCM)_{1-x}CdCl₃ (0 ≤ x ≤ 1; TMFM为三甲基氟甲基铵)^[88]是二元分子钙钛矿铁电体固溶体系统(图7(f))。其中, TMFM-CdCl₃与TMCM-CdCl₃晶胞参数相差不大, 且富TMFM-CdCl₃一侧为中心对称的相, 这使当成分组成接近MPB(x=0.26)时, 不同相的相互转化成为可能并会造成大的极化旋转和压电响应, 使这种二元分子钙钛矿铁电固溶体的压电系数d₃₃=1540 pC/N左右, 比单一组分的分子压电体(~220 pC/N)高7倍^[19], 也代表着分子基压电材料首次获得了高于常用的商用压电陶瓷PZT(d₃₃=200~750 pC/N)的压电系数d₃₃^[89]。此外, (TMFM)_x(TMCM)_{1-x}MnCl₃和三甲基二氟甲基铵(TMDFM)_x(TMCM)_{1-x}CdCl₃组成的二元系统也具有相似的相图, 也可以利用组分调控使其固溶体处于MPB附近, 从而大幅度提升其压电性能, 证明这是优化分子钙钛矿铁电固溶体的通用设计策略。

近年来, 分子材料的压电性能从有机的分子铁电体到OIHP铁电体, 其d₃₃不断提升, 已与部分无机压电陶瓷持平并赶超(图7(g))。良好的压电性能也使分子铁电材料在下一代微机电系统、柔性设备、可穿戴设备和医疗产品中的应用成为可能。

4 分子钙钛矿铁电体能隙调控

OIHP由于其优秀的光吸收能力和电子传导能力受到了人们的广泛关注。同时, 铁电材料拥有自发极化的特性, 如果借助电场、应力或取向生长等手段, 将铁电体内的极化偶极矩调整至同一方向再接受光照, 光激发的电子空穴对可以在内建的极化感生电场下被分离, 并沿着极化方向传输。由于在铁电光伏效应中光电压的产生与铁电极化有关, 故开路电压理论上可以远远大于能隙大小, 也被认为会在实现太阳能电池高能量转换效率中发挥重要作用^[65]。但直接寻找具有可见光吸收的钙钛矿结构铁电体是困难的, 一般策略为调整已知钙钛矿结构铁电体能隙使其具有可见光吸收。

在传统无机钙钛矿铁电体中, 由于铁电性对于材料的结构十分敏感, 微小的调控都有可能引起铁电性的丧失, 因此能隙调控成为了难点之一。而在OIHP中, 情况却有所不同, 化合物 $(\text{CHA})_2\text{PbCl}_4$ (苜胺氯化铅)具有较大的铁电发极化 $P_s=13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和较高的居里温度 $T_c=438 \text{ K}$, 其二维结构也被认为可以提高材料的稳定性(图8(a)), 是分子钙钛矿铁电体, 但其带隙为3.65 eV, 远高于单结器件的Shockley-Queisser极限时的最佳能隙, 限制了其在光伏器件中的应用。但针对 $(\text{CHA})_2\text{PbCl}_4$ 的分态密度(PDOS)计算显示, 其带隙主要由氯化铅骨架, 即材料的无机部分决定(图8(b)), 而其A位阳离子, 即极性分子(有机部分)的有序排列是铁电性的来源, 而对材料的能带特性没有直接影响^[90]。

因此, 在此基础之上, 他们将 $(\text{CHA})_2\text{PbCl}_4$ 的Cl替

换为Br, 得到 $(\text{CHA})_2\text{PbBr}_4$, 成功地将其带隙降低到3.05 eV, 并保留了其铁电性。但在继续将Br替换为I的过程中, 材料仅在部分掺杂时表现出室温铁电性, 即 $(\text{CHA})_2\text{PbBr}_{4-4x}\text{I}_{4x}(x \leq 0.175)$ (图8(c)), 过多的I会使材料在室温下失去铁电性, 这可能是由于纯 $(\text{CHA})_2\text{PbI}_4$ 的居里温度低于室温, 因此 $(\text{CHA})_2\text{PbI}_4$ 在室温时结晶在中心对称的 $Pbca$ 点群中; 在 $x \leq 0.175$ 时, 其带隙随着I的增多而降低, 并在3.05~2.74 eV上连续可调(图8(d))^[39]。

为了进一步降低带隙, 在 $(\text{CHA})_2\text{PbI}_4$ 基础上, 运用H/F取代法的设计理念, 修饰其有机部分。将苜胺4位的H替换为F, 希望在不破坏钙钛矿结构的前提下, 进一步提高有机部分极性, 降低材料对称性, 以提高材料居里温度, 实现室温铁电性。研究者成功地得到了 $(\text{DFCHA})_2\text{PbI}_4$ (4,4-二氟环己基铵碘化铅)这一具有可

图 8 分子钙钛矿铁电体能隙调控及性能表征. (a) 293 K时, $(\text{CHA})_2\text{PbCl}_4$ 结构图. 为了简洁省略连接在碳原子上的氢原子^[90]. (b) 部分态密度(PDOS). 苯环中所有C原子的PDOS十分相似, 因此以C₄原子为例来表示苯环中C原子的PDOS^[90]. Copyright © 2015 Springer Nature. (c) $(\text{CHA})_2\text{PbBr}_{4-4x}\text{I}_{4x}(x=0.175)$ 在293(上)和463 K(下)层状钙钛矿结构图^[39]. (d) $x=0, 0.175$ 和1的归一化吸收光谱^[39]. Copyright © 2016 Wiley. (e) H/F取代设计的 $(\text{DFCHA})_2\text{PbI}_4$ 铁电光伏测试, 电极分别平行和垂直于铁电极化方向, 测量短路光电流(用不同颜色表示)^[91]. Copyright © 2019 Wiley

Figure 8 Molecular perovskite ferroelectrics band gap regulation and performance characterization. (a) Structure of $(\text{CHA})_2\text{PbCl}_4$ at 293 K. Omit hydrogen atoms attached to carbon atoms for brevity^[90]. (b) Partial density of states (PDOS). The PDOS of all C atoms in the benzene ring are similar, so the C₄ atoms are used as an example to represent the PDOS of the C atoms in the benzene ring^[90]. Copyright © 2015 Springer Nature. (c) Layered perovskite structure of $(\text{CHA})_2\text{PbBr}_{4-4x}\text{I}_{4x}(x=0.175)$ at 293 (top) and 463 K (Bottom)^[39]. (d) Normalized absorption spectra of $x=0, 0.175$ and 1^[39]. Copyright © 2016 Wiley; (e) H/F substitution design of $(\text{DFCHA})_2\text{PbI}_4$ ferroelectric photovoltaic test. Measure the short-circuit photocurrent with electrodes parallel and perpendicular to the direction of ferroelectric polarization (indicated by different colors)^[91]. Copyright © 2019 Wiley

见光吸收的钙钛矿结构铁电体,其拥有2.38 eV的直接带隙并可在其上检测出与极化方向相关的铁电光伏效应(图8(e))^[91].

至此,已将 $(\text{CHA})_2\text{PbCl}_4$ 这一不具有可见光吸收的材料带隙,通过X位元素替换和H/F取代的手段成功调节至可见光吸收区域,得到了一系列能隙在可见光范围内的分子钙钛矿铁电体.

5 无金属钙钛矿铁电体

在钙钛矿的大家族之中,最常见的是无机钙钛矿以及OIHP.除了以上两种,研究者一直在寻找不含金属离子的钙钛矿材料,即通过分子基团组装而成的具有钙钛矿结构的分子基材料——新型无金属钙钛矿^[92].由于无须引入金属元素,无金属钙钛矿可以有效地避免潜在的金属毒性.更重要的是,失去了金属的束缚,由分子组成的有机钙钛矿材料组分更加灵活多变,分子材料独一无二的手性特性可以引入光学活性并赋予材料特殊的旋光应用;而且,当材料中所有的金属阳离子都被分子所代替后,其特质会更适应目前对材料在易制备薄膜、柔性、生物兼容性等方面的要求^[19,93].但是,十余年过去,对于无金属钙钛矿材料的研究和发展一直止步不前.

在此研究背景下,熊仁根教授团队考虑到铁电体处于铁电相时必须结晶在10个极性点群之中(C_1 , C_2 , C_s , C_{2v} , C_3 , C_{3v} , C_4 , C_{4v} , C_6 , C_{6v}),而在10个极性点群中有5个是手性的(C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6),利用具有单一手性的分子诱导铁电性可大大提高命中率;同时,相比于传统的无机钙钛矿,无金属钙钛矿最大的优势之一在于可以方便地引入手性分子.

为此,他们以R-3AQ, S-3AQ, R-3AP, S-3AP(3AQ为3-氨基奎宁环,3AP为3-氨基吡咯烷)为手性模板阳离子,设计合成了世界首例同时具有左手、右手对映体的无金属钙钛矿铁电体: R-3AQ- NH_4Br_3 和S-3AQ- NH_4Br_3 , R-3AP- NH_4Br_3 和S-3AP- NH_4Br_3 , R-3AP- NH_4Cl_3 和S-3AP- NH_4Cl_3 (图9(a))^[24].该系列同时包含具有左手、右手光学活性的铁电体,完美地实现了多年来人们对具有旋光性的钙钛矿材料的期盼,为光学偏振态的调制与操控提出了新方法,这一点是无机钙钛矿铁电体所无法实现和企及的.

结合无金属钙钛矿材料多变的结构和组分、独特的铁电性质以及手性对映体对于光的不同处理,预计这类合成材料未来将在数据存储、逻辑运算、光量子

图9 无金属钙钛矿铁电体的化学结构和晶体结构^[24]. Copyright © 2018 AAAS. (a) *rac*-3AP- NH_4Br_3 (绿色); *S*-3AP- NH_4Br_3 和*R*-3AP- NH_4Br_3 (上); *S*-3AQ- NH_4Br_3 和*R*-3AQ- NH_4Br_3 (下); (b) 无金属3D钙钛矿铁电体的化学结构及MDABCO- NH_4I_3 在293(铁电相)和463 K(顺电相)的堆积图

Figure 9 Chemical structure and crystal structure of metal-free perovskite ferroelectrics^[24]. Copyright © 2018 AAAS. (a) *rac*-3AP- NH_4Br_3 (green); *S*-3AP- NH_4Br_3 and *R*-3AP- NH_4Br_3 (top); *S*-3AQ- NH_4Br_3 and *R*-3AQ- NH_4Br_3 (bottom). (b) Chemical structure of metal-free three-dimensional perovskite ferroelectrics and the stacking diagram of MDABCO- NH_4I_3 at 293 (ferroelectric phase) and 463 K (paraelectric phase)

通信、光学雷达、能源转换等应用中崭露头角^[94,95].此外,与传统的无机钙钛矿以及OIHP类似,这类新型无金属钙钛矿铁电体同样也具有多重极化轴的特点,以MDABCO- NH_4I_3 为代表(图9(b)),高达四重极轴带来了多达8个可选的极化方向,展现较大的薄膜应用潜力.

6 总结和展望

分子钙钛矿铁电体在不同维度上,具有不同结构、性质以及稳定性.由于其廉价、轻质、柔性、生物相容性好等优点,广泛应用于非易失存储器、电容器以及传感器等领域.本文总结介绍了几种常用的设计方法包括“似球-非球”理论、H/F取代以及氢键诱导等.此外,介绍了分子钙钛矿铁电体对压电、能隙等性

质的设计调控。多极轴的分子钙钛矿铁电材料具有大于多数分子铁电材料的压电系数。同时, 钙钛矿结构的分子铁电体具有独特的结构特性, 对无机部分的设计则可以调控材料能隙大小。最后, 介绍了包括光学活性在内的无金属钙钛矿材料的特有性质。但目前分子钙钛矿铁电体面临难以设计与预测的问题, 需要根据铁电相变以及结构的要求, 遍历晶体学数据库来寻找、

设计潜在的分子钙钛矿铁电体, 仍然缺少一种理性的手段得到具有良好物理化学性质的分子钙钛矿铁电体。作为一类新型的功能材料, 在不断提升分子钙钛矿铁电体性质的同时, 完善设计新型分子钙钛矿铁电体的思路和方法, 优化其在薄膜等器件制作应用方面的功能性, 为相关研究应用领域注入新的活力, 推动相关材料的发展。

参考文献

- 1 Zhong W L. Ferroelectric Physics (in Chinese). Beijing: Science Press, 1996 [钟维烈. 铁电体物理学. 北京: 科学出版社, 1996]
- 2 Aizu K. Possible species of “ferroelastic” crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals. *J Phys Soc Jpn*, 1969, 27: 387–396
- 3 Valasek J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Phys Rev*, 1921, 17: 475–481
- 4 Haertling G H. Ferroelectric thin films for electronic applications. *J Vac Sci Technol A*, 1991, 9: 414–420
- 5 Hu W, Chen Y, Yuan H, et al. Structure, magnetic, and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ nanoparticles. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 8869–8875
- 6 Shang M, Zhang C, Zhang T, et al. The multiferroic perovskite YFeO_3 . *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 062903
- 7 Wu J, Mao S, Ye Z G, et al. Room-temperature ferromagnetic/ferroelectric BiFeO_3 synthesized by a self-catalyzed fast reaction process. *J Mater Chem*, 2010, 20: 6512–6516
- 8 Zhao H R, Li D P, Ren X M, et al. Larger spontaneous polarization ferroelectric inorganic-organic hybrids: $[\text{PbI}_3]_\infty$ chains directed organic cations aggregation to Kagome-shaped tubular architecture. *J Am Chem Soc*, 2009, 132: 18–19
- 9 Dong X Y, Li B, Ma B B, et al. Ferroelectric switchable behavior through fast reversible de/adsorption of water spirals in a chiral 3D metal-organic framework. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10214–10217
- 10 Chen X M, Gong X X, Li T N, et al. Microstructure, dielectric and ferroelectric properties of $(1-x)(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3)-x\text{BiFeO}_3$ lead-free ceramics synthesized via a high energy ball milling method. *J Alloys Compd*, 2010, 507: 535–541
- 11 Chen X M, Ma H Y, Pan W Y, et al. Microstructure, dielectric and ferroelectric properties of $(\text{Na}_x\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics: Effect of Na nonstoichiometry. *Mater Chem Phys*, 2012, 132: 368–374
- 12 Xu W J, Li P F, Tang Y Y, et al. A molecular perovskite with switchable coordination bonds for high-temperature multiaxial ferroelectrics. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6369–6375
- 13 Zhang J, Pan Z, Guo F F, et al. Semiconductor/relaxor 0–3 type composites without thermal depolarization in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics. *Nat Commun*, 2015, 6: 6615
- 14 Zhang L, Chen J, Fan L, et al. Giant polarization in super-tetragonal thin films through interphase strain. *Science*, 2018, 361: 494–497
- 15 Xu G C, Ma X M, Zhang L, et al. disorder-order ferroelectric transition in the metal formate framework of $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9588–9590
- 16 Li L, Shang X, Wang S, et al. Bilayered hybrid perovskite ferroelectric with giant two-photon absorption. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6806–6809
- 17 Li L, Liu X, Li Y, et al. Two-dimensional hybrid perovskite-type ferroelectric for highly polarization-sensitive shortwave photodetection. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 2623–2629
- 18 Fu D W, Cai H L, Liu Y, et al. Diisopropylammonium bromide is a high-temperature molecular ferroelectric crystal. *Science*, 2013, 339: 425–428
- 19 You Y M, Liao W Q, Zhao D, et al. An organic-inorganic perovskite ferroelectric with large piezoelectric response. *Science*, 2017, 357: 306–309
- 20 Horiuchi S, Tokura Y. Organic ferroelectrics. *Nat Mater*, 2008, 7: 357–366
- 21 Coontz R. Science’s top 10 breakthroughs of 2013. <https://www.sciencemag.org/news/2013/12/sciences-top-10-breakthroughs-2013>
- 22 Gibney E. 2017 sneak peek: What the new year holds for science. *Nature*, 2017, 541: 14–15
- 23 Wang K, Yang D, Wu C, et al. Mono-crystalline perovskite photovoltaics toward ultrahigh efficiency? *Joule*, 2019, 3: 311–316
- 24 Ye H Y, Tang Y Y, Li P F, et al. Metal-free three-dimensional perovskite ferroelectrics. *Science*, 2018, 361: 151–155
- 25 Li W, Ji L J. Perovskite ferroelectrics go metal free. *Science*, 2018, 361: 132
- 26 Stoddart A. Purely organic perovskites. *Nat Rev Mater*, 2018, 3: 226
- 27 Cai H L, Zhang Y, Fu D W, et al. Above-room-temperature magnetodielectric coupling in a possible molecule-based multiferroic: Triethylmethylammonium tetrabromoferrate(III). *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18487–18490
- 28 Sun Z, Zeb A, Liu S, et al. Exploring a lead-free semiconducting hybrid ferroelectric with a zero-dimensional perovskite-like structure. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 11854–11858
- 29 Wang B, Ma D, Zhao H, et al. Room temperature lead-free multiaxial inorganic-organic hybrid ferroelectric. *Inorg Chem*, 2019, 58: 13953–13959
- 30 Cai H L, Zhang W, Ge J Z, et al. 4-(Cyanomethyl) anilinium perchlorate: A new displacive-type molecular ferroelectric. *Phys Rev Lett*, 2011, 107:

147601

- 31 Ye H Y, Zhang Y, Noro S I, et al. Molecule-displacive ferroelectricity in organic supramolecular solids. *Sci Rep*, 2013, 3: 2249
- 32 Ye H Y, Zhang Y, Fu D W, et al. An above-room-temperature ferroelectric organo-metal halide perovskite: (3-Pyrrolinium)(CdCl₃). *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11242–11247
- 33 Zhang Y, Liao W Q, Fu D W, et al. The first organic-inorganic hybrid luminescent multiferroic: (Pyrrolidinium)MnBr₃. *Adv Mater*, 2015, 27: 3942–3946
- 34 Zhang Y, Liao W Q, Fu D W, et al. Highly efficient red-light emission in an organic-inorganic hybrid ferroelectric: (Pyrrolidinium)MnCl₃. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4928–4931
- 35 Li P F, Liao W Q, Tang Y Y, et al. Unprecedented ferroelectric-antiferroelectric-paraelectric phase transitions discovered in an organic-inorganic hybrid perovskite. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8752–8757
- 36 Liao W Q, Tang Y Y, Li P F, et al. Large piezoelectric effect in a lead-free molecular ferroelectric thin film. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 18071–18077
- 37 Hua X N, Liao W Q, Tang Y Y, et al. A room-temperature hybrid lead iodide perovskite ferroelectric. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 12296–12302
- 38 Xiong Y, Sha T, Pan Q, et al. A nickel(II) nitrite based molecular perovskite ferroelectric. *Angew Chem*, 2019, 131: 8949–8953
- 39 Ye H Y, Liao W Q, Hu C L, et al. Bandgap engineering of lead-halide perovskite-type ferroelectrics. *Adv Mater*, 2016, 28: 2579–2586
- 40 Li L, Sun Z, Wang P, et al. Tailored engineering of an unusual (C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)₂Pb₃Br₁₀ two-dimensional multilayered perovskite ferroelectric for a high-performance photodetector. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12150–12154
- 41 Wu Z, Ji C, Li L, et al. Alloying *n*-butylamine into CsPbBr₃ to give a two-dimensional bilayered perovskite ferroelectric material. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 8140–8143
- 42 Ji C, Wang S, Li L, et al. The first 2D hybrid perovskite ferroelectric showing broadband white-light emission with high color rendering index. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1805038
- 43 Yang C K, Chen W N, Ding Y T, et al. The first 2D homochiral lead iodide perovskite ferroelectrics: [*R*- and *S*-1-(4-chlorophenyl)ethylammonium]₂PbI₄. *Adv Mater*, 2019, 31: 1808088
- 44 Pan Q, Liu Z B, Tang Y Y, et al. A three-dimensional molecular perovskite ferroelectric: (3-Ammoniopyrrolidinium)RbBr₃. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3954–3957
- 45 Zhang W Y, Tang Y Y, Li P F, et al. Precise molecular design of high-*T*_c 3D organic-inorganic perovskite ferroelectric: [MeHdabco]RbI₃ (MeHdabco=*N*-methyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane). *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10897–10902
- 46 Wang S, Liu X, Li L, et al. An unprecedented biaxial trilayered hybrid perovskite ferroelectric with directionally tunable photovoltaic effects. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 7693–7697
- 47 Mercier N. Hybrid halide perovskites: Discussions on terminology and materials. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 17912–17917
- 48 Breternitz J, Schorr S. What defines a perovskite? *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1802366
- 49 Goldschmidt V M. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 1926, 14: 477–485
- 50 Tang Y Y, Li P F, Liao W Q, et al. Multiaxial molecular ferroelectric thin films bring light to practical applications. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 8051–8059
- 51 Peng Y, Li L, Ji C, et al. Tailored synthesis of an unprecedented Pb-Mn heterometallic halide hybrid with enhanced emission. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 12197–12201
- 52 He Y, Kontsevoi O Y, Stoumpos C C, et al. Defect antiperovskite compounds Hg₃Q₂I₂ (Q=S, Se, and Te) for room-temperature hard radiation detection. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 7939–7951
- 53 Wei Z, Liao W Q, Tang Y Y, et al. Discovery of an antiperovskite ferroelectric in [(CH₃)₃NH]₃(MnBr₃)(MnBr₄). *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 8110–8113
- 54 Li P F, Tang Y Y, Liao W Q, et al. Experimental evidence for a triboluminescent antiperovskite ferroelectric: Tris(trimethylammonium) catena-tri-μ-chloro-manganate(II) tetrachloromanganate(II). *Angew Chem*, 2018, 130: 12115–12118
- 55 Wang Z X, Zhang Y, Tang Y Y, et al. Fluoridation achieved antiperovskite molecular ferroelectric in [(CH₃)₂(F-CH₂CH₂)NH]₃(CdCl₃)(CdCl₄). *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 4372–4378
- 56 Curie P. On symmetry in physical phenomena, symmetry of an electric field and a magnetic field. *J Phys Theor Appl*, 1894, 3: 393–415
- 57 Neumann F E, Meyer O E. Lectures on the Theory of Elasticity of Solid Bodies and Light Ether: Held at the University of Koenigsberg. Leipzig: BG Teubner, 1885
- 58 Zhang H Y, Tang Y Y, Shi P P, et al. Toward the targeted design of molecular ferroelectrics: Modifying molecular symmetries and homochirality. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 1928–1938
- 59 Hu L, Dalgleish S, Matsushita M M, et al. Storage of an electric field for photocurrent generation in ferroelectric-functionalized organic devices. *Nat Commun*, 2014, 5: 3279
- 60 Chang K, Liu J, Lin H, et al. Discovery of robust in-plane ferroelectricity in atomic-thick snte. *Science*, 2016, 353: 274–278
- 61 Itoh M, Wang R, Inaguma Y, et al. Ferroelectricity induced by oxygen isotope exchange in strontium titanate perovskite. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 3540–3543
- 62 Chopra D, Row T N G. Role of organic fluorine in crystal engineering. *CrystEngComm*, 2011, 13: 2175–2186

- 63 Patani G A, LaVoie E J. Bioisosterism: A rational approach in drug design. *Chem Rev*, 1996, 96: 3147–3176
- 64 Reichenbacher K, Süss H I, Hulliger J. Fluorine in crystal engineering—“The little atom that could”. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 22–30
- 65 Frost J M, Butler K T, Brivio F, et al. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. *Nano Lett*, 2014, 14: 2584–2590
- 66 Li P F, Tang Y Y, Wang Z X, et al. Anomalous rotary polarization discovered in homochiral organic ferroelectrics. *Nat Commun*, 2016, 7: 13635
- 67 Xu W J, He C T, Ji C M, et al. Molecular dynamics of flexible polar cations in a variable confined space: Toward exceptional two-step nonlinear optical switches. *Adv Mater*, 2016, 28: 5886–5890
- 68 Tang Y Y, Ai Y, Liao W Q, et al. H/F-substitution-induced homochirality for designing high- T_c molecular perovskite ferroelectrics. *Adv Mater*, 2019, 31: 1902163
- 69 Ai Y, Chen X G, Shi P P, et al. Fluorine substitution induced high T_c of enantiomeric perovskite ferroelectrics: (*R*)- and (*S*)-3-(fluoropyrrolidinium) $MnCl_3$. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 4474–4479
- 70 Chou L K, Abboud K A, Talham D R, et al. Structure- and orientation-dependent magnetic susceptibility of tetramethylammonium nickel nitrite, $(CH_3)_4N[Ni(NO_2)_3]$: An $S=1$ one-dimensional Heisenberg antiferromagnet. *Chem Mater*, 1994, 6: 2051–2055
- 71 Lundberg J O, Weitzberg E, Gladwin M T. The nitrate-nitrite-nitric oxide pathway in physiology and therapeutics. *Nat Rev Drug Discov*, 2008, 7: 156–167
- 72 Kong L H, Fu D W, Ye Q, et al. Iso-structural phase transition in tetramethylammonium nickel(II) nitrite $[(CH_3)_4N][Ni(NO_2)_3]$. *Chin Chem Lett*, 2014, 25: 844–848
- 73 Jona F, Shirane G. Ferroelectric Crystals. New York: Pergamon Press, 1962
- 74 Trolrier-McKinstry S, Zhang S, Bell A J, et al. High-performance piezoelectric crystals, ceramics, and films. *Annu Rev Mater Res*, 2018, 48: 191–217
- 75 Tang Y Y, Zhang W Y, Li P F, et al. Ultrafast polarization switching in a biaxial molecular ferroelectric thin film: $[Hdabco]ClO_4$. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15784–15789
- 76 Ye H Y, Ge J Z, Tang Y Y, et al. Molecular ferroelectric with most equivalent polarization directions induced by the plastic phase transition. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 13175–13178
- 77 Pan Q, Liu Z B, Zhang H Y, et al. A molecular polycrystalline ferroelectric with record-high phase transition temperature. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700831
- 78 Tang Y Y, Li P F, Shi P P, et al. Visualization of room-temperature ferroelectricity and polarization rotation in the thin film of quinuclidinium perrhenate. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 207602
- 79 Tang Y Y, Li P F, Zhang W Y, et al. A multiaxial molecular ferroelectric with highest curie temperature and fastest polarization switching. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13903–13908
- 80 You Y M, Tang Y Y, Li P F, et al. Quinuclidinium salt ferroelectric thin-film with duodecupole-rotational polarization-directions. *Nat Commun*, 2017, 8: 14934
- 81 Zhang Y, Liu Y, Ye H Y, et al. A molecular ferroelectric thin film of imidazolium perchlorate that shows superior electromechanical coupling. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 5064–5068
- 82 Liao W Q, Tang Y Y, Li P F, et al. Competitive halogen bond in the molecular ferroelectric with large piezoelectric response. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 3975–3980
- 83 Jones J L, Hoffman M, Daniels J E, et al. Ferroelastic contribution to the piezoelectric response in lead zirconate titanate by *in situ* stroboscopic neutron diffraction. *Phys B*, 2006, 385-386: 100–102
- 84 Jaffè B, Roth R, Marzullo S. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics. *Appl Phys*, 1954, 25: 809–810
- 85 Guo R, Cross L E, Park S E, et al. Origin of the high piezoelectric response in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 5423–5426
- 86 Ahart M, Somayazulu M, Cohen R E, et al. Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics. *Nature*, 2008, 451: 545–548
- 87 Zheng T, Wu J, Xiao D, et al. Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials. *Prog Mater Sci*, 2018, 98: 552–624
- 88 Liao W Q, Zhao D, Tang Y Y, et al. A molecular perovskite solid solution with piezoelectricity stronger than lead zirconate titanate. *Science*, 2019, 363: 1206–1210
- 89 Wu J, Xiao D, Zhu J. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: Past, present, and future of phase boundaries. *Chem Rev*, 2015, 115: 2559–2595
- 90 Liao W Q, Zhang Y, Hu C L, et al. A lead-halide perovskite molecular ferroelectric semiconductor. *Nat Commun*, 2015, 6: 7338
- 91 Sha T T, Xiong Y A, Pan Q, et al. Fluorinated 2D lead iodide perovskite ferroelectrics. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901843
- 92 Szuromi P D. Metal-free perovskites. *Science*, 2002, 297: 1771
- 93 Correa-Baena J P, Saliba M, Buonassisi T, et al. Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, 2017, 358: 739–744
- 94 Scott J F, De Araujo C A P. Ferroelectric memories. *Science*, 1989, 246: 1400–1405
- 95 Lines M E, Glass A M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. London: Oxford University Press, 2001

Summary for “具有钙钛矿结构的分子铁电体研究进展”

Recent progress in molecular ferroelectrics with perovskite structure

Yu'an Xiong^{1†}, Zijie Feng^{1†}, Zhengyin Jing^{2†}, Qiang Pan¹, Taiting Sha¹, Shurong Miao¹, Jie Yao¹, Guowei Du¹ & Yumeng You^{1,2*}¹ Jiangsu Key Laboratory for Science and Applications of Molecular Ferroelectrics, Southeast University, Nanjing 211189, China;² School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China

† These authors contributed equally to this work

* Corresponding author, E-mail: youyumeng@seu.edu.cn

Discovered in 1920 by Valasek, a molecular crystal of Rochelle salt (potassium sodium tartrate tetrahydrate) displayed abnormal electrical hysteresis, named as ferroelectric effect. After that, ferroelectrics became an important class of functional materials, due to their unique reversible spontaneous polarization characteristics and other fascinating dielectric, thermoelectric and piezoelectric properties. Although the first reported ferroelectric material is an organic material, the later discovered inorganic materials almost dominated the fields of ferroelectrics for both fundamental studies and practical applications. Among them, inorganic perovskite ceramics received rapid development and showed great application potential in a wide-range of applications such as non-volatile memories, capacitors, sensors, energy convertors, etc., due to their high phase transition temperature and excellent ferroelectric/piezoelectric properties.

Comparing to inorganics, molecular materials possess advantages as low acoustic impedance, good flexibility of structure design and composition modification, simple solution synthesis and easy realization of functional properties. Thus, molecular ferroelectrics are expected to be an irreplaceable complement to conventional inorganics, especially in applications like flexible electronics and thin film devices. In the large family of molecular materials, some adapt a similar structure of perovskite with partial substitution of metal ions by organic molecules. These hybrid materials have attracted widespread attention because of their extraordinary optoelectronic and photovoltaic performance. Since last decade, the ferroelectric related properties of molecular perovskite materials were also largely improved. The combination of highly adaptive perovskite structures and variable composition attributes hybrid perovskites them unparalleled potential in rational design of ferroelectricity and piezoelectricity.

In this review, we firstly introduced the structural characteristics and dimensionalities of different molecular perovskite ferroelectrics. The next part, we focused on the current design strategy toward rational synthesis of molecular perovskite ferroelectrics, especially on how to tune polarization performance and introducing multiple polar axial properties. In the third part, we briefly introduced the latest progress of molecular piezoelectrics and the role of perovskite structure, molecular design, halogen-bonding and morphotropic phase boundary (MPB) in dramatically improving the piezoelectric coefficient d_{33} . The fourth part of this review is an application-driven example of tuning band gap in molecular perovskite ferroelectrics, for better optoelectronic and photovoltaic performance. In the last part, a new class of perovskite materials, the metal-free perovskite, is introduced. Without the limitation of metal ions, the metal-free system is believed to have more potential with even better related properties.

In summary, the ferroelectric, piezoelectric, and optoelectronic properties of perovskite molecular ferroelectric materials have been greatly developed. This article introduces several design strategies of perovskite molecular ferroelectrics, including “quasi-spherical” theory, H/F substitution and hydrogen bonding introduction method. Meanwhile, we combine comprehensive examples to introduce its recent application and the progress made in other functional characteristics such as band gap regulation and photo electricity. This review provides macroscopic view and general introduction of the evolution and recent progress in molecular perovskite ferroelectrics materials and is suitable for readers in a broad area of research.

perovskite, molecular ferroelectric, piezoelectric, molecular designdoi: [10.1360/TB-2019-0700](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0700)