arXiv:2301.03497v1 [cond-mat.mtrl-sci] 9 Jan 2023

基于机器学习势研究无机卤化物钙钛矿中的相变

Erik Fransson、Julia Wiktor 和 Paul Erhart*Department of Physics, Chalmers University of Technology, SE-41296, Gothenburg, Sweden* *

卤化物钙钛矿的原子尺度动力学不仅直接影响其热稳定性，也影响其光电性质。机器学习势的发展直到最近才使得人们能够采用全原子方法，以接近第一性原理精度的水平模拟这些材料的有限温度行为。本文系统分析了加热和冷却速率、模拟规模、模型不确定性，以及底层交换-相关泛函对 $CsPbX_3$（其中 X= 为 Cl、Br 和 I）的相行为的影响，涵盖钙钛矿相和 δ-相。我们表明，要使这些参数达到收敛，加热和冷却速率应低于约 30 K/ns，系统尺寸至少应达到数万个原子。通过控制这些因素，并针对不同的交换-相关泛函构建专用模型，我们进一步表明，本文考察的半局域泛函（SCAN、vdW-DF-cx、PBEsol 和 PBE）系统性地低估了钙钛矿相之间的相变温度，同时高估了晶格参数。在所考察的泛函中，vdW-DF-cx 泛函与实验结果最为接近，其后依次为 SCAN、PBEsol 和 PBE。我们的工作为系统分析无机卤化物钙钛矿及类似体系中的动力学和相变提供了指导，也为机器学习势和交换-相关泛函的进一步发展提供了基准。

引言

过去十年来，卤化物钙钛矿因其在太阳能采集和照明等应用中的诱人特性而成为研究最为深入的材料之一 [1–4]。与氧化物同类材料相似，许多此类材料表现出多个不同的相，这些相通过软模以及连续相变或弱一级相变相互联系 [5, 6]。事实证明，这种复杂的动力学行为与其卓越的光电特性密切相关。

在此背景下，电子结构计算发挥着至关重要的作用，因为它能够深入揭示原子尺度的动力学和微观耦合机制。然而，由于软模相关的强非谐性，静态计算只能提供有限的信息 [7–10]。因此，研究人员开展了多项基于从头算 分子动力学（MD）模拟的动态研究 [11–18] ，近来还采用了机器学习势（MLPs） [19–28]。通过这类模拟，可以获得相变温度 [19] ，或有限温度下的结构信息 [11, 18, 29]。

然而，此类模拟的准确性受到若干因素的限制，其中最显著的是：(1) 采样时间，(2) 系统尺寸，(3) 交换-关联（XC）泛函的质量，以及对于机器学习势而言的 (4) 模型不确定性。采样时间和系统尺寸尤其是 从头算 分子动力学模拟面临的问题，这类模拟的时间尺度通常仅有几十皮秒，系统尺寸也只有约 1000 个原子。此前基于机器学习势的研究已将这些范围扩展至使用约一千个原子，将总运行时间延长至数纳秒 [19, 20, 26]。

在此，我们对上述四个因素进行系统分析。我们考察 $CsPbX_3$ ，其中 X=为氯、溴和碘；并采用强约束且适当范数（SCAN） [30], 、一致交换范德华密度泛函（vdW-DF-cx） [31], 、PBEsol [32],和 PBE [33] 交换-相关泛函。我们使用第三代神经进化势（NEP）模型映射势能面（PES），并通过GPUMD 软件包进行采样。后者提供了高效的 NEP 实现，使我们能够常规地对含约 60,000 个原子的系统进行采样，采样时长可达 100 纳秒或更长。

我们表明，使用包含数万个原子的系统，并将加热/冷却速率设为约 30K/ns 或更低，可以获得充分收敛的结果。通过自助法和模型集成，我们能够轻松生成准确的 NEP 模型，其不确定性与训练误差相当或更低。

通过控制速率和尺寸效应以及模型误差，我们能够分离底层交换-相关泛函的影响，从而定量评估不同交换-相关泛函在描述卤化物钙钛矿相变和有限温度性质方面的质量。将相变温度和晶格常数与实验数据进行比较后，我们发现，在本文考察的交换-相关泛函中，vdW-DF-cx 泛函的表现最佳。

在以下章节中，我们依次分析速率和尺寸效应（第速率和尺寸效应节）、模型不确定性（第模型不确定性节）、交换-相关泛函的影响（第交换-相关泛函的影响及向其他卤化物的扩展节），最后分析 δ 与钙钛矿相之间的转变温度（第向δ相的转变节）。随后，我们总结并讨论分析结果

* erhart@chalmers.se

（第讨论节）。

结果

速率和尺寸效应

不同钙钛矿相在结构上密切相关，并通过兼具连续和一级特征的相变相互连接 [34–37]。对于本研究考察的 $CsPbX_3$ （其中 X= 为 Cl、Br 或 I）材料，随着温度升高，钙钛矿晶格会从正交相（$Pnma$）经由四方相（$P4/mbm$）转变为立方相（$Pm\bar{3}m$）。由于这些相变并不像 $MAPbI_3$[19]，等情况那样，涉及正交相（$a^-a^-c^+$）与四方相（$a^0a^0c^+$）之间 Glazer 角符号的变化，因此可以在分子动力学模拟中观察到这些相变。然而，考虑到相变仍具有一级特征，而且分子动力学模拟所能实现的加热/冷却速率极高，仍可预期会出现一定程度的滞后现象。

另一个加剧因素是系统尺寸有限。对于较小的超胞，涨落自然更大，因此更难获得收敛结果。在本节中，我们通过详细考察采用基于 vdW-DF-cx 泛函的完整模型对 $CsPbI_3$ 进行的分子动力学模拟（第 第 节），区分加热/冷却速率和系统尺寸的影响。

Rate effects

为了将速率效应与尺寸效应区分开来，我们首先在大尺寸极限下考察前者，所用超胞包含 61440 个原子，相当于 16×16×12 个原始正交（20 原子）晶胞。

加热时，所有模拟均得到正确的（实验观测到的）相序列，且不受加热速率影响。冷却时，无论速率如何，这一序列都会再次逆转。然而，在立方晶系到四方晶系的相变过程中，少数模拟中可以观察到多个取向不相容的四方畴同时形成，这可能导致畴壁的形成。由于这些畴壁的移动涉及成核生长机制，因此冷却后它们仍保留在模拟结构中。

通过晶格参数可以很容易地获得钙钛矿相之间转变的温度（图 1a、b），这表明其对加热/冷却速率具有很强的依赖性。对于低于约 30 K//ns 的速率，加热和冷却过程之间的滞后现象为 15 K 或更小，并且不再随速率呈系统性变化（图 1c）。相比之下，对于最大的速率

在此考察的 600K/ns 中，其值仅略高于一些早期机器学习势研究所采用的数值 [19, 26]。可以观察到，对于

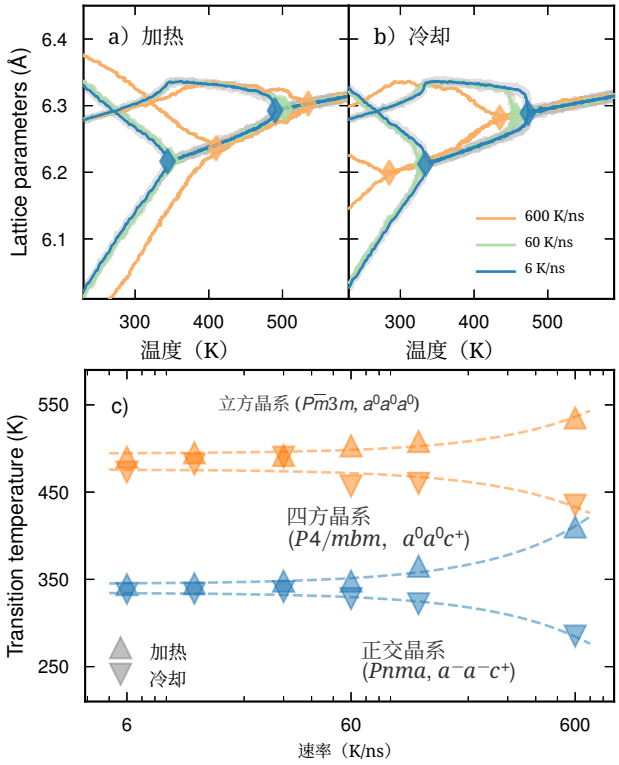


图 1. **加热/冷却速率下的收敛性**。 $CsPbI_3$ 的晶格参数随温度的变化，数据来自采用不同 (a) 加热速率和 (b) 冷却速率的分子动力学模拟，所用超胞包含 61 440 个原子。从这些数据中提取的相变温度以菱形标出。灰线表示原始数据，彩色线表示应用 0.6 K 汉明窗后的数据（参见 图 S3）。(c) 相变温度随加热/冷却速率的变化。所有结果均采用基于 vdW-DF- cx 交换-相关泛函的完整模型（第 模型构建节）获得。

低温和高温相变，滞后现象均达到 100K 或更高。此外，相变本身在温度范围内呈现弥散现象，这在正交相到四方相转变中尤为明显（图 1a）。

对于本研究考察的其他材料和模型，我们也观察到了类似趋势。因此，我们得出结论，对于这一类材料，建议采用低于约 30K/ns 的速率，以实现相变温度的收敛。

Size effects

接下来，我们考察超胞尺寸对晶格参数温度依赖性及相变温度的影响。首先，以 6 K/ns 的加热/冷却速率进行模拟，所用结构分别包含 1280 个原子（4x4x4 个原始正交晶胞）、7680 个原子（8x8x6）、23040 个原子（12x12x8）或 61 440 个原子（16x16x12）。

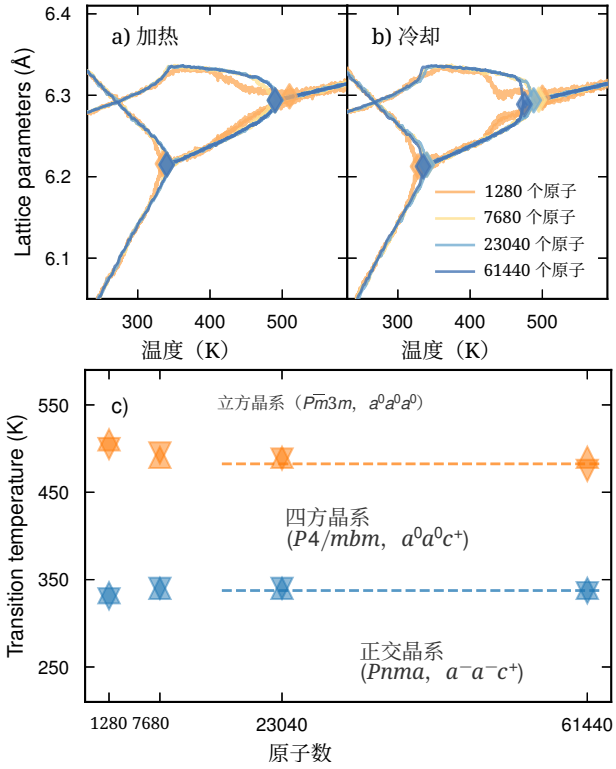


图 2. **超胞尺寸的收敛性**。CsPbI 的晶格参数$_3$ 根据分子动力学模拟中不同超胞在以$R = 6\,\mathrm{K/ns}$ 的速率加热 (a) 和冷却 (b) 时随温度的变化。根据这些数据提取的相变温度以菱形标出。应用了 0.6 K 的汉明窗。(c) 相变温度随超胞尺寸的变化。所有结果均使用基于 vdW-DF-cx交换-相关泛函的完整模型（第 模型构建节）获得。

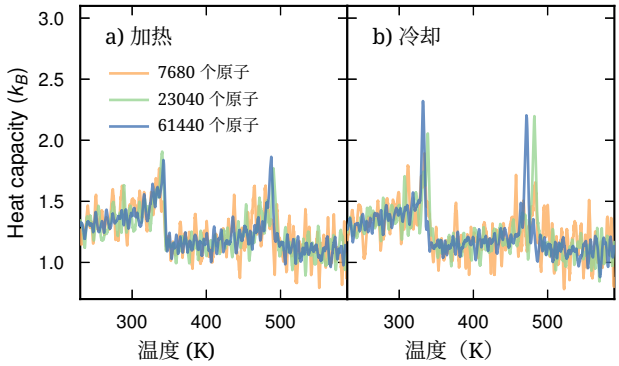


图 3. **热容随超胞尺寸的收敛性**。CsPbI 的等压热容$_3$ 随温度的变化；不同超胞尺寸下的结果通过文中详述的数值微分方法获得。相变表现为热容峰。所有结果均使用基于 vdW-DF-cx交换-相关泛函的完整模型（第 模型构建节）获得。

对于最小的超胞（7680 个原子），可以观察到，在立方-四方相变附近，其晶格参数数据与最大超胞（61440 个原子）的（参考）晶格参数数据存在明显偏差（图 2a,b）。然而，对于下一个更大的 7680 原子结构，这种偏差并不存在；在这一尺寸下，相变温度与最大超胞的结果相比已收敛至 10 K 以内（图 2c）。

至少部分连续的相变，其一个关键特征是热容出现峰值或拐点。通过分子动力学模拟中能量的涨落，可以轻松提取热容。不过，就本研究而言，这种方法并不实用，因为相变发生时温度变化非常剧烈，而感兴趣的温度范围又很宽。因此，我们改为对加热/冷却过程中的势能进行数值微分来计算热容，即 $C_p = dH/dT \approx \Delta H/\Delta T$。为获得数值上平滑稳定的结果，需要对数据进行平均处理。为此，我们首先对能量-温度数据应用宽度为 0.6 K 的汉明窗。随后对所得数据进行数值微分，之后再对数据使用宽度为 6 K 的汉明窗再次平滑处理。汉明窗的宽度经过选择，既足够大以去除噪声，又足够小以避免抹去特征（图 S4）。

对于最大的系统尺寸（61 440 个原子），相变在热容随温度变化的曲线上表现为明显的峰值（图 3）。然而，随着系统尺寸减小，涨落增大，这些特征也变得不那么明显。

本节的分析表明，预计包含至少约 10 000 个原子的超胞能够给出准确的晶格参数和相变温度，与收敛结果的偏差约在 10 K 以内。要提取热容随温度的变化关系，则需要更大的系统。即使对于本文考察的最大系统（61 440 个原子），噪声仍然相当大，但这些数据仍足以准确地从热容数据中提取相变温度。

模型不确定性

确定了能够使晶格参数和相变温度的结果收敛的加热/冷却速率和系统尺寸后，我们现在可以讨论模型不确定性。为此，我们采用模型集成。模型集成由五个独立模型组成，这些模型分别使用训练数据的五种不同 90-10 划分构建（见第 模型构建节）。本节中的所有模拟均使用含有 61 440 个原子的超胞进行，加热/冷却速率为 6 K/ns。再次以 CsPbI$_3$ 和使用 vdW-DF-cx 泛函生成的参考数据训练的模型为例。

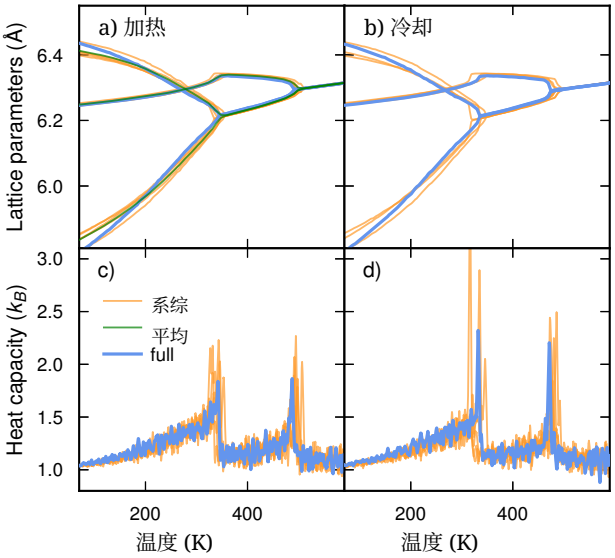


图 4. **通过模型集成评估模型不确定性**。(a,b) 加热过程中 (a,c) 和冷却过程中 (b,d) 的晶格参数以及 (c,d) 热容随温度的变化。蓝线表示完整模型的结果，橙线表示集成模型的结果。所有结果均针对 $CsPbI_3$，使用基于 vdW-DF-cx交换-相关泛函的模型。

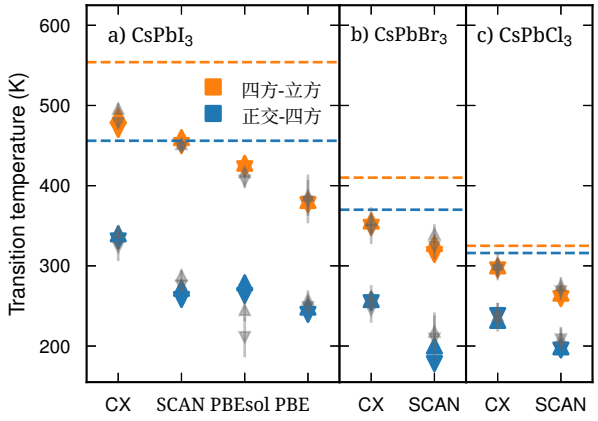


图 5. **MD 模拟得到的相变温度与实验结果的比较**。 数据采用加热（向上三角形）和冷却（向下三角形）速率为 6 ns 的条件获得，所用超胞包含 61440 个原子。彩色和灰色符号分别表示使用完整模型和模型集成得到的结果。对于后者，竖线表示根据集成模型的标准差计算得出的不确定性。实验相变温度取自参考文献 9、38 和 39 ，以水平虚线表示。

模型预测的不确定性可通过计算模型集成的标准差来估算（图 4a、b）。在 100 K 时，这种方法得出的不确定性最高可达 0.02 °A，具体取决于方向。不过，随着温度升高，这一数值会迅速降低，在四方晶系中降至 0.003 °A，在立方相中甚至低于 0.002 °A（图 S5）。

远离相变时，不同模型得到的热容曲线彼此吻合良好（图 4）。根据热容曲线峰值位置确定的实际相变温度，完整模型（以及模型集成）在加热过程中分别为 340 K（341(9) K）和 487 K（496(7) K），在冷却过程中分别为 331 K（323(17) K）和 470 K（478(5) K）。完整模型与模型集成所得结果吻合，表明模型相对于训练数据已良好收敛。剩余的滞后现象可归因于混合的一级/连续相变特征，这一点可从这些相变对应的潜热虽极小但不为零看出 [34–37]。

因此，我们可以保守地估计，由模型不确定性导致的相变温度误差约为 20 K。结合模型性能指标（第 第 节）以及与密度泛函理论（DFT）参考数据的高度吻合，这有力地证明，所构建的神经进化势模型能够准确表征本文所涉及构型空间区域内的 DFT 势能面。因此，它们可用于分析不同交换-相关泛函在以下方面的表现：

$CsPbI_3$ 的有限温度行为以及本文考察的其他材料（第 交换-相关泛函的影响及向其他卤化物的扩展）。

交换-相关泛函的影响及其向其他卤化物的扩展

现在，我们可以将上述框架用于预测 $CsPbI_3$ 的相变温度，采用不同交换-相关泛函生成参考数据，并将结果与实验数据进行比较。为此，我们采用与模型不确定性分析相同的计算设置，包括系统尺寸和加热/冷却速率。

结果表明，此处考察的所有交换-相关泛函均系统性地低估了正交晶系-四方晶系转变和四方晶系-立方晶系转变的相变温度，低估幅度最高可达 200 K（图 5）。按照 PBE、PBEsol、SCAN 和 vdW-DF-cx 的顺序，计算结果与实验的吻合程度逐渐提高，这与此前针对过渡金属观察到的趋势一致 [40]。

相反，晶格参数相较于实验值呈现系统性高估的趋势（图6），且趋势相似。使用 vdW-DF-cx 泛函时，计算结果与实验值最为接近，但在高温极限下，立方相的晶格参数仍被高估了 0.02 至 0.04 °A。

最后，我们将研究扩展至 $CsPbBr_3$ 和 $CsPbCl_3$，并纳入 SCAN 和 vdW-DF-cx 泛函。对于 $CsPbI_3$，相变温度（图5b、c）和晶格参数（图6b、c）分别被系统性地低估和高估。不过，所有泛函都能很好地捕捉热

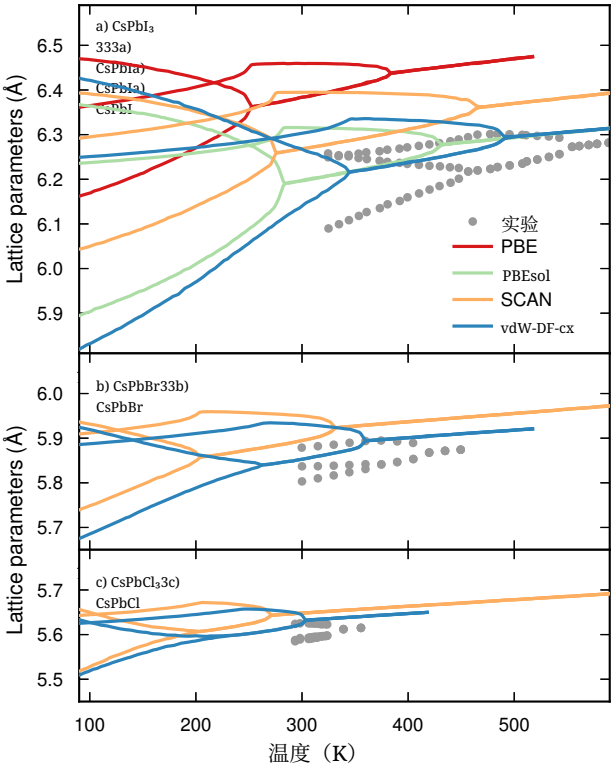


图6. **模拟所得晶格参数随温度的变化，并与实验结果进行比较。**数据采用使用不同交换-相关泛函训练的“完整”神经进化势模型获得，并进行比较。实验数据引自文献 9、38和 39。

膨胀行为。

我们得出结论，尽管此处考虑的交换-相关泛函给出了正确的相序列，但它们与实验结果的定量一致性均不令人满意，系统性地低估了转变温度（图5），并高估了晶格参数（图6）。

转变至 δ相

实验已充分证实，$CsPbI_3$ 的钙钛矿相仅在低温下处于亚稳态，因为该材料实际的基态结构是所谓的 δ相 [41]。因此，我们还通过自由能积分计算了立方钙钛矿相与 δ 相之间的转变温度（自由能曲线见图 S6）。

vdW-DF-cx 模型得出的转变温度为 635 K，估计不确定性为 20 至 40 K，与约 600 K 的实验值相当吻合（表 I）。SCAN 和 PBEsol 模型得出的数值较低，明显小于实验数据。

表 I. δ相与立方钙钛矿相之间的转变温度。实验数据取自参考文献42–44。

	vdW-DF-cx	SCAN	PBEsol	PBE	实验
$CsPbI_3$	635	432	380	310	~600
$CsPbBr_3$	310	151			

根据 DFT（和 NEP）计算，δ相是 $CsPbBr_3$最稳定的结构。然而，能量差（表 S3）远小于 $CsPbI_3$（表 S4），因此预测的转变温度较低；根据 vdW-DF-cx 和 SCAN 模型，转变温度分别为 310 K 和 151 K。据我们所知，目前尚无关于转变温度的实验测量。鉴于目前的预测，转变温度实际上可能接近或低于室温，因此难以观测。

对于 $CsPbCl_3$，DFT 计算得到钙钛矿相与 δ-相之间的能量差接近于零（表 S2），这表明 δ-相实际上在任何条件下都不是最稳定的相，或者仅在极低温度下才是最稳定的相。

讨论

我们系统分析了无机卤化物钙钛矿相变原子尺度模拟中的四个主要误差来源，分别与（1）采样时间、（2）系统尺寸、（3）模型不确定性以及（4）底层交换-相关泛函有关。基于这些结果，建议使用最高约为 30K/ns、但最好更低的加热/冷却速率，并采用至少包含数万个原子的系统尺寸，对应于数千个原胞。我们预计，这些准则并不局限于无机卤化物钙钛矿，在模拟其他钙钛矿及相关体系的动力学时也应予以遵循。

我们使用模型集成评估了模型不确定性，并据此估计了例如相变温度和晶格参数的不确定性。结果表明，通过精心构建模型，可以将模型不确定性降低到足以定量区分不同交换-相关泛函性能的程度。

采用这一方法，我们发现，与实验相比，本文考察的半局域交换-相关泛函在有限温度下系统性地低估了相变温度，并高估了晶格参数。总体而言，vdW-DF-cx 泛函与实验结果的吻合度最高，也优于 SCAN 泛函。在一项开创性研究中，研究者使用机器学习势探究卤化物钙钛矿的动力学，并曾指出，后者泛函与实验结果吻合良好 [19, 26, 45, 46]。我们的分析表明

这种良好吻合很可能只是偶然的，也可能是由于采用了较高的速率和较小的系统尺寸（参见图 S6，其中提供了更详细的比较）。

这引出了一个问题：例如，杂化泛函或随机相位近似在描述这些材料的有限温度性质和动力学方面会表现如何 [13, 27, 47]。在本研究中，我们纳入了相对大量的结构和超胞，这对上述任一种方法而言都会带来相当大的计算挑战。如上文所述（第模型构建节），不过，通过采用主动学习，可以预期在不显著损失模型精度的情况下，大幅减少训练结构的数量。这一策略可以与主成分分析相结合，以识别采样非常密集的区域 [48]，或采用熵最大化 [49]，进一步缩减训练集规模，最终使人们能够构建神经进化势或其他机器学习势模型，以表征这类精度更高的电子结构方法。

最后值得指出的是，本文所介绍模型的精度，加上其在图形处理器（GPU）上的实现所带来的极高计算效率，使我们如今能够以前所未有的时间分辨率和精度，对这些材料及相关材料的动力学进行采样。

方法

机器学习势

Neuroevolution potentials

在此，我们使用第三代神经进化势（NEP3）[48] 为 $CsPbX_3$（其中 X=为氯、溴和碘）构建机器学习势。NEP 格式采用一种简单的多层感知器神经网络架构，其中包含单个隐藏层 [50]。在 NEP3 中，原子环境描述符的径向部分由切比雪夫基函数的线性组合构成，而三体角向部分则类似地由勒让德多项式构成。原子簇展开形式 [51] 还可以包含四体和五体项，但在此我们仅考虑二体和三体项。

对于当前目的而言，至关重要的是，神经进化势不仅准确，而且已在 GPUMD 软件包 [48]中实现了图形处理器加速。对于下文所述的模型，这使我们能够在英伟达 A100 卡上达到每秒 2×10^7 原子步/的速度；也就是说，使用 5 fs 的时间步长，我们可以对一个包含 60,000 个原子的系统进行模拟，每天约可模拟 150 ns。

Computational parameters

本研究对所有模型采用了相同的超参数，这些参数是根据经验和预实验选定的 [48]。二体和三体相互作用的截断半径分别为 8 ˚A 和 4 ˚A。径向描述符分量有 8 个，角向描述符分量有 6 个；用于构建径向和角向描述函数的基函数各有 8 个，角向分量展开至四阶。隐藏层包含 50 个神经元。

损失函数中能量、力和维里的权重在 GPUMD 单位制下分别设为 1、5 和 0.2，而 ℓ_1 和 ℓ_2 正则化项的权重设为 0.1。用于优化参数的神经进化策略 [52]采用了 50 的种群规模，并运行了 200000 代。

Model construction

为构建神经进化势模型，我们采用了自举策略。首先，我们确定了可能相关的相。这包括立方钙钛矿结构（$Pm\bar{3}m$，Glazer 记号 $a^0a^0a^0$）、两种四方晶系结构（$I4/mcm \rightarrow a^0a^0c^-$、$P4/mbm \rightarrow a^0a^0c^+$），分别表示相对于 c轴的反相倾斜和同相倾斜；一种正交结构（$Pnma \rightarrow a^-a^-c^+$）；以及所谓的 δ 相（$Pnma$）。实验表明，至少对于 $CsPbI_3$ 和 $CsPbBr_3$而言，δ 相是最稳定的结构。

随后，我们使用密度泛函理论计算（第参考计算节）计算了这五种原型结构的能量-体积曲线，并在恒定体积的约束下放松离子坐标和晶胞形状，直至任意原子上的最大力低于 30meV/ ˚A。

随后，我们使用 HIPHIVE 软件包 [53] 中的蒙特卡罗扰动程序，为每种原型生成带有随机原子位移的超胞，标准差为 0.04 ˚A。超胞尺寸选择为 120 至 160 个原子之间，并将体积设定在相应平衡体积的 85% 至 110% 之间，每个体积和原型使用五种结构。

利用这些数据，我们使用用于优化的 GPUMD package[48] 以及用于数据准备和分析的 CALORINE package [54]生成了第一轮 NEP模型。使用完整数据集生成了一个模型（“完整模型”），并通过对可用数据进行五种不同的 90-10 划分，额外生成了五个模型（“模型集成”）。使用完整模型，我们通过分子动力学模拟，在 −1至 10 GPa 的压力下，以温度递增的方式在 3 ns 内将温度从 20 K 提高至 620 K，为每种原型生成新的结构。我们从每条轨迹中选取了 12 个构型。随后，我们使用模型集成计算每个构型的能量和力的标准差。集成预测的标准差衡量了当前模型代在相应条件（温度、压力、结构）下的不确定性。随后，我们使用

表 II. 使用完整数据集训练得到的最终神经进化势模型的均方根误差分数。模型集成的均方根误差和皮尔逊相关系数等其他性能指标见 表S1。

	能量 毫电子伏/原子	力 毫电子伏/ Å	维里 毫电子伏/原子
$CsPbCl_3$			
vdW-DF-cx	1.2	46.4	13.0
SCAN	1.1	47.8	14.0
$CsPbBr_3$			
vdW-DF-cx	1.1	45.1	11.1
SCAN	1.2	47.6	15.1
$CsPbI_3$			
vdW-DF-cx	1.8	47.5	14.5
SCAN	2.1	51.4	16.0
PBEsol	1.9	50.6	15.2
PBE	1.0	43.1	12.6

密度泛函理论计算，之后将这些结果加入训练集并重复这一过程。通常经过四代后，我们发现能量和力的不确定性与相应的训练误差相当或更小，这表明模型构建已收敛。

我们注意到，原则上可以采用基于模型集成的主动学习策略，仅将具有高不确定性的构型作为额外的参考结构纳入其中。在此，我们决定在训练集中纳入更多数据，但预计在模型性能不会显著下降的情况下，结构数量可以大幅减少。

最终模型在训练集和验证集上的均方根误差分数分别约为 2 meV/原子、50meV/ Å，以及 15 meV/原子或更优，分别对应能量、力和维里（表 II和 表S1）。重要的是，这些模型能够紧密再现本研究所关注的所有结构的能量差和能量-体积曲线（图 S1； 图 S2； 表 S2 至 表 S5）。随后，最终模型被用于大规模分子动力学模拟，以预测例如相变温度或晶格参数（章节 分子动力学模拟）。

分子动力学模拟

所有分子动力学模拟均使用 GPUMD代码进行。温度和压力通过随机速度 [55]和晶胞缩放 [56] 进行控制，时间步长为 5 ps，所有模拟均在零压力下运行。

为研究尺寸收敛性（第 尺寸效应节），我们考察了从 1280 到 61 440 个原子的系统尺寸，相当于由 4x4x4 至 16x16x12 个原始正交晶系钙钛矿（20 原子）晶胞组成。为分析加热和冷却速率的影响（第 速率效应节），温度在 1 ns 至 100 ns 内从 20 K 线性变化至 620 K。

用于量化模型不确定性（第模型不确定性节）以及交换-相关泛函的影响（第 交换-相关泛函的影响及向其他卤化物的扩展节）的生产运行采用由 16x16x12 个原始正交晶胞组成的超胞（61 440 个原子）。模拟总时长设为 100 ns，温度在 400 至 600 K 范围内变化，对应的加热/冷却速率为 4 至 6K/ns。

自由能计算

对于 $CsPbI_3$ ，以及可能的 $CsPbBr_3$ ，钙钛矿相仅在较低温度下处于亚稳态。如果有足够的动力学激活，在低于某一温度时，钙钛矿结构会经由一级相变转变为所谓的 δ相。为了利用 NEP 模型确定相变温度，我们采用 Frenkel和Ladd [57–59], 提出的经典方法，通过热力学积分计算了 δ 相和立方晶系钙钛矿相的自由能，该方法已在 ASE [60]中实现。在这些计算中，我们以爱因斯坦固体作为参考体系，其自由能可以解析计算；每个相使用的超胞约含 1500 个原子。对于每个温度，积分进行 50 ps，并对十次独立运行的结果取平均。

参考计算

DFT 计算采用投影缀加波方法 [61] ，该方法由维也纳从头算模拟软件包 [62, 63] 实现。交换-相关贡献分别使用 vdW-DF-cx 方法 [31], 、SCAN 密度泛函 [30],、PBEsol 泛函 [32], 和 PBE 泛函 [33]描述。布里渊区采用以 Γ 为中心、密度为 $\boldsymbol{k}$ 个点的网格进行采样，并使用展宽宽度为 0.1 eV 的高斯展宽。计算力时采用更精细的支撑网格，以提高其数值精度。

致谢

本研究由瑞典研究理事会（资助编号：2018-06482、2019-03993、2020-04935、2021-05072）以及查尔姆斯中子与同步辐射技术推进计划资助。计算工作使用了瑞典国家计算基础设施（SNIC）在 NSC、C3SE 和 PDC 提供的资源，其中部分资源由瑞典研究理事会（资助编号：2018-05973）资助。

数据可用性

本研究生成的DFT数据和神经进化势模型已通过Zenodo公开提供，网址为https://doi.org/10.5281/zenodo.7454224。

利益冲突

作者声明不存在任何利益冲突。

作者贡献

所有作者贡献均等。

[1]A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, 和 T. Miyasaka，美国化学会志 131, 6050 (2009)。[2] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, *et al.*, 《科学报告》2, 1 (2012)。[3] G. Hodes, 《科学》342, 317 (2013)。[4] Q. Van Le, H. W. Jang, 和 S. Y. Kim, 《小型方法》2, 1700419 (2018)。[5] T. Tyson, W. Gao, Y.-S. Chen, S. Ghose, 和 Y. Yan, 《科学报告》7, 1 (2017)。[6] J. Liu, J. Du, A. E. Phillips, P. B. Wyatt, D. A. Keen, 和 M. T. Dove, 《物理学杂志：凝聚态》34, 145401 (2022)。[7] O. Yaffe, Y. Guo, L. Z. Tan, D. A. Egger, T. Hull, C. C. Stoumpos, F. Zheng, T. F. Heinz, L. Kronik, M. G. Kanatzidis, *et al.*, 《物理评论快报》118, 136001 (2017)。[8] A. Marronnier, H. Lee, B. Geffroy, J. Even, Y. Bon- nassieux, 和 G. Roma, 《物理化学快报》8, 2659 (2017)。[9] A. Marronnier, G. Roma, S. Boyer-Richard, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, Y. Bonnassieux, C. Katan, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, 和 J. Even, ACS Nano 12, 3477 (2018)。[10] J. S. Bechtel, J. C. Thomas, 和 A. Van der Ven, 《物理评论材料》3, 113605 (2019)。[11] M. A. Carignano, A. Kachmar, 和 J. Hutter, 《物理化学杂志 C》119, 8991 (2015)。[12] J. Wiktor, U. Rothlisberger, 和 A. Pasquarello, 《物理化学快报》8, 5507 (2017)。[13] M. Bokdam, J. Lahnsteiner, B. Ramberger, T. Sch¨afer, 和 G. Kresse, 《物理评论快报》119, 145501 (2017)。[14] M. Mladenovi´c 和 N. Vukmirovi´c, 《物理化学化学物理》20, 25693 (2018)。[15] X. Zhu, S. Caicedo-D´avila, C. Gehrmann, 和 D. A. Egger, 《ACS应用材料与界面》14, 22973 (2022)。[16] J. Gebhardt 和 C. Els¨asser, 《固体物理学报（b辑）》259, 2200124 (2022)。[17] S. P. Girdzis, Y. Lin, L. Leppert, A. H. Slavney, S. Park, K. W. Chapman, H. I. Karunadasa, 和 W. L. Mao, 《物理化学快报》12, 532 (2020)。[18] O. Cannelli, J. Wiktor, N. Colonna, L. Leroy, M. Pup- pin, C. Bacellar, I. Sadykov, F. Krieg, G. Smolentsev, M. V. Kovalenko, *et al.*, 《物理化学快报》13, 3382 (2022)。[19] R. Jinnouchi, J. Lahnsteiner, F. Karsai, G. Kresse, 和 M. Bokdam, 《物理评论快报》122, 225701 (2019)。[20] J. Lahnsteiner、R. Jinnouchi 和 M. Bokdam, 《物理评论B》100，094106（2019）。[21] J. C. Thomas、J. S. Bechtel、A. R. Natarajan 和 A. Van der Ven, 《物理评论B》100, 134101（2019）。[22] G. Zhou、W. Chu 和 O. V. Prezhdo, ACS能源快报 5，1930（2020）。[23] S. M. Mangan、G. Zhou、W. Chu 和 O. V. Prezhdo, 《物理化学快报》12，8672（2021）。[24] M. Bokdam、J. Lahnsteiner 和 D. D. Sarma, 《物理化学杂志C辑》125，21077（2021）。[25] H. Gr¨uninger、M. Bokdam、N. Leupold、P. Tinnemans、R. Moos、G. A. D. Wijs、F. Panzer 和 A. P. M. Kent- gens, 《物理化学杂志C辑》125，1742（2021）。[26] J. Lahnsteiner 和 M. Bokdam, 《物理评论B》105，024302 2022( )。[27] T. Braeckevelt、R. Goeminne、S. Vandenhaute、S. Borgmans、T. Verstraelen、J. A. Steele、M. B. J. Roeffaers、J. Hofkens、S. M. J. Rogge 和 V. Van Spey- broeck, 《材料化学》34，8561（2022）。[28] E. Fransson、P. Rosander、F. Eriksson、J. M. Rahm、T. Tadano 和 P. Erhart, 《探究声子准粒子图像的极限：CsPbBr3中从欠阻尼到过阻尼动力学的转变》（2022），arXiv:2211.08197 [凝聚态物理]。[29] D. Ghosh、P. Walsh Atkins、M. S. Islam、A. B. Walker 和 C. Eames，ACS能源快报 2，2424（2017）。[30] J. Sun、A. Ruzsinszky 和 J. P. Perdew, 《物理评论快报》115，036402（2015）。[31] K. Berland 和 P. Hyldgaard, 《物理评论B》89，035412 2014( )。[32] J. P. Perdew、A. Ruzsinszky、G. I. Csonka、O. A. Vydrov、G. E. Scuseria、L. A. Constantin、X. Zhou 和 K. Burke, 《物理评论快报》100，136406（2008）。[33] J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof, 《物理评论快报》77，3865（1996）。[34] S. Hirotsu、J. Harada、M. Iizumi 和 K. Gesi, 《日本物理学会杂志》37，1393（1974）。[35] M. Rodov´a、J. Bro˘zek、K. Kn´ı˘zek 和 K. Nitsch, 《热分析与量热学杂志》71，667（2003）。[36] D. Malyshkin、V. Sereda、I. Ivanov、M. Mazurin、A. Sednev-Lugovets、D. Tsvetkov 和 A. Zuev, 《材料快报》278, 128458（2020）。[37] J. Klarbring, 《物理评论B》99, 104105（2019）。[38] C. C. Stoumpos、C. D. Malliakas、J. A. Peters、Z. Liu、M. Sebastian、J. Im、T. C. Chasapis、A. C. Wibowo、D. Y. Chung、A. J. Freeman、B. W. Wessels 和 M. G. Kanatzidis, 《晶体生长与设计》13，2722（2013）。[39] Y. He、C. C. Stoumpos、I. Hadar、Z. Luo、K. M. Mc- Call、Z. Liu、D. Y. Chung、B. W. Wessels 和 M. G.

Kanatzidis，美国化学会志143，2068（2021）。[40] L. Gharaee、P. Erhart 和 P. Hyldgaard，《物理评论B》95，085147（2017）。[41] R. J. Sutton、M. R. Filip、A. A. Haghighirad、N. Sakai、B. Wenger、F. Giustino 和 H. J. Snaith，ACS能源快报3，1787（2018）。[42] S. Dastidar、C. J. Hawley、A. D. Dillon、A. D. Gutierrez- Perez、J. E. Spanier 和 A. T. Fafarman，《物理化学快报》8，1278（2017）。[43] A. Marronnier、G. Roma、S. Boyer-Richard、L. Pedesseau、J.-M. Jancu、Y. Bonnassieux、C. Katan、C. C. Stoumpos、M. G. Kanatzidis 和 J. Even，ACS Nano 12，3477（2018）。[44] F. Ke、C. Wang、C. Jia、N. R. Wolf、J. Yan、S. Niu、T. P. Devereaux、H. I. Karunadasa、W. L. Mao 和 Y. Lin，自然·通讯12，461（2021）。[45] A. Paul、J. Sun、J. P. Perdew 和 U. V. Waghmare，《物理评论B》95，054111（2017）。[46] Y. Zhang、J. Sun、J. P. Perdew 和 X. Wu，《物理评论B》96，035143（2017）。[47] C. Verdi、L. Ranalli、C. Franchini 和 G. Kresse，《超越密度泛函理论的钛酸锶量子顺电性与结构相变》（2022），arXiv:2211.09616 [凝聚态物理]。[48] Z. Fan、Y. Wang、P. Ying、K. Song、J. Wang、Y. Wang、Z. Zeng、K. Xu、E. Lindgren、J. M. Rahm、A. J. Gabourie、J. Liu、H. Dong、J. Wu、Y. Chen、Z. Zhong、J. Sun、P. Erhart、Y. Su 和 T. Ala-Nissila，《化学物理学期刊》157，114801（2022）。[49] M. Karabin 和 D. Perez，《化学物理学杂志》153，094110（2020）。[50] Z. Fan、Z. Zeng、C. Zhang、Y. Wang、K. Song、H. Dong、Y. Chen 和 T. Ala-Nissila，《物理评论B》104，104309（2021年）。[51] R. Drautz，《物理评论B》99，014104（2019年）。[52] D. Wierstra、T. Schaul、T. Glasmachers、Y. Sun、J. Pe- ters和J. Schmidhuber，《机器学习研究期刊》15，949（2014年）。[53] F. Eriksson、E. Fransson和P. Erhart，《先进理论与模拟》2，1800184（2019年）。[54] CALORINE，https://calorine.materialsmodeling.org/（2022年），访问日期：2022-12-18。[55] G. Bussi、D. Donadio和M. Parrinello，《化学物理学期刊》126，014101（2007年）。[56] M. Bernetti和G. Bussi，《化学物理学期刊》153，114107（2020年）。[57] D. Frenkel和A. J. C. Ladd，化学物理学杂志81，3188（1984年）。[58] D. Frenkel和B. Smit，*Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*（学术出版社，圣迭戈，2001年）。[59] R. Freitas、M. Asta和M. de Koning，《计算材料科学》112，333（2016年）。[60] A. H. Larsen、J. J. Mortensen、J. Blomqvist、I. E. Castelli、R. Christensen、M. Du·lak、J. Friis、M. N. Groves、B. Hammer、C. Hargus、E. D. Hermes、P. C. Jennings、P. B. Jensen、J. Kermode、J. R. Kitchin、E. L. Kolsbjerg、J. Kubal、K. Kaasbjerg、S. Lysgaard、J. B. Maronsson、T. Maxson、T. Olsen、L. Pastewka、A. Pe- terson、C. Rostgaard、J. Schiøtz、O. Sch¨utt、M. Strange、K. S. Thygesen、T. Vegge、L. Vilhelmsen、M. Walter、Z. Zeng和K. W. Jacobsen，《凝聚态物理杂志》29，273002（2017年）。[61] P. E. Bl¨ochl，《物理评论B》50，17953（1994年）。[62] G. Kresse和J. Hafner，《物理评论B》47，558（1993年）。[63] G. Kresse和J. Furthm¨uller，《计算材料科学》6，15（1996年）。