

有机阳离子对卤素钙钛矿太阳能电池性能的影响

张翱 陈云琳 闫君 张春秀

Effects of organic cations on performance of halide perovskite solar cell

Zhang Ao Chen Yun-Lin Yan Jun Zhang Chun-Xiu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 106701 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180236

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180236>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I10>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[同步对称双栅 InGaZnO 薄膜晶体管电势模型研究](#)

Analytical channel potential model of amorphous InGaZnO thin-film transistors with synchronized symmetric dual-gate

物理学报.2017, 66(9): 097101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.097101>

[40 nm 金属氧化物半导体场效应晶体管感应栅极噪声及互相关噪声频率与偏置依赖性建模](#)

Frequency and bias dependent modeling of induced gate noise and cross-correlation noise in 40 nm metal-oxide-semiconductor field-effect transistors

物理学报.2016, 65(23): 237102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.237102>

[Co 元素对硬质合金基底金刚石涂层膜基界面结合强度的影响](#)

The Influence of Co binding phase on adhesive strength of diamond coating with cemented carbide substrate

物理学报.2015, 64(21): 216701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216701>

[一个非晶 InGaZnO 薄膜晶体管线性区陷阱态的提取方法](#)

A technique for extracting the density of states of the linear region in an amorphous InGaZnO thin film transistor

物理学报.2015, 64(13): 137101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137101>

[温度对金刚石涂层膜基界面力学性能的影响](#)

The effect of temperature on the mechanical properties of the diamond coating at the film-substrate interface

物理学报.2015, 64(4): 046701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.046701>

## 有机阳离子对卤素钙钛矿太阳能电池性能的影响\*

张翱<sup>1)2)</sup> 陈云琳<sup>1)†</sup> 闫君<sup>1)</sup> 张春秀<sup>2)</sup>

1)(北京交通大学理学院, 微纳材料及应用研究所, 北京 100044)

2)(北京印刷学院基础部, 北京 102600)

(2018年1月31日收到; 2018年3月15日收到修改稿)

采用第一性原理计算了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中有机部分 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3$ 的静电特性. 结果表明: $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 具有强的亲电特性, $\text{CH}_3\text{NH}_3$ 的 $\text{CH}_3^-$ 端具有弱亲电性,而 $\text{NH}_3^-$ 端具有弱亲核性. 发现在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 之间强静电排斥作用在相变中起着重要的作用,且在室温条件下 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 在无机笼中具备活性和无序的特性,使得 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 异质结中n型 $\text{TiO}_2$ 的电子通过界面扩散到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料,并与 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 结合形成 $\text{CH}_3\text{NH}_3$ , $\text{CH}_3\text{NH}_3$ 的静电特性导致在内建电场作用下更容易取向,取向的 $\text{CH}_3\text{NH}_3$ 周围形成的静电场会变得更弱和更加均匀. 这对无机框架上载流子的产生和传输更加有利,这样的异质结比传统的pn结具有更大优势. 这是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太阳能电池高的光电转换效率的重要原因.

关键词:  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , 静电势, 第一性原理

PACS: 67.30.hp, 71.23.An, 72.40.+w, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.67.20180236

## 1 引言

有机-无机金属卤化物钙钛矿材料具有适合的带隙宽度、高的吸收系数、长的载流子寿命以及适中的载流子迁移率<sup>[1-5]</sup>,使这种钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从最初的3.8%迅速增长到22.1%<sup>[6,7]</sup>. 这样的光电特性使得这种新型钙钛矿太阳能电池在将来最有可能取代传统单晶硅太阳能电池. 尽管这种材料的光伏性能在实验上取得了巨大的进步,然而人们并不清楚如此高的光电转换效率的物理机理,以及如何解释一些令人疑惑的实验现象,如反常电滞回线和长时极化<sup>[8,9]</sup>,以及这种材料是否具有室温铁电性<sup>[10]</sup>. 理论的发展严重滞后于实验的进步. 目前人们发展了一些理论来解释这些现象. Motta等<sup>[11]</sup>认为 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 取向在材料的电子特性中起到重要作用,如果 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$

的取向沿(011)类方向,无机的 $[\text{PbI}_3]^-$ 框架将发生扭曲,变成间接带隙,说明有机阳离子的旋转可以改变带结构的动力学,认为这可能是慢的载流子复合和有机-无机金属卤化物钙钛矿太阳能电池高效的根源. 然而这样的理论并没有完全给出高转换效率的物理机理. 严格来说在室温时实验上不能观察到有机阳离子在材料中的几何排列,因此这种材料不具有典型的晶体结构<sup>[12,13]</sup>. 这类材料具有氢键网络的构型是极其复杂的,使得势能面极小值的数量很多,很难找到一个整体极小的优化构型<sup>[14]</sup>. 很多研究理论为了计算方便,人为强制使用周期性边界条件(periodic boundary conditions, PBC)的密度泛函理论(density functional theory, DFT)<sup>[10]</sup>来计算有机离子的特性,这显然是不适合的. 尽管PBC不适合计算室温的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料中无序有机阳离子特性,但计算这类材料的光吸收谱和格点参数与实验结果符合得很好,这说明基

\* 教育部博士点基金(批准号: 20130009110008)、北京市教委面上项目(批准号: KM201210015008)和北印英才(批准号: Byyc201316-007)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [ylchen@bjtu.edu.cn](mailto:ylchen@bjtu.edu.cn)

于PBC的DFT对混杂钙钛矿的无机铅-卤框架的计算是非常有效的. 但是到目前为止, 人们并没有完全理解有机阳离子在高效的钙钛矿太阳能电池中的重要作用.

本文基于已有实验结果和第一性原理计算 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  单体和 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$  二聚体的静电特性, 建立了通过异质结 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  界面注入的电子与 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  结合形成 $\text{CH}_3\text{NH}_3$  的物理模型, 这种异质结优于传统pn结, 解释了有机离子在高的光电转换效率 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  太阳能电池中的重要作用.

## 2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的极化机理

通常电介质极化响应从高频到低频的顺序是电子极化、离子极化以及偶极极化<sup>[15]</sup>. 一些研究者认为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料的极化主要源于 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  的偶极取向<sup>[16,17]</sup>. 介电常数与极化紧密相关, 高度依赖于温度和施加电压的频率, 对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料在不同相态的介电性能测量能够发现一些规律, 在正交相(低温相)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  中的 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  位置是固定的,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  仅能沿C-N轴转动<sup>[11]</sup>, 这说明取向偶极矩是冻结的. 在立方相(高温相) 实验测得介电常数显示了 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  群是动力学无序的. 在四方相(室温相) Onoda-Yamamuro等<sup>[18]</sup> 报道了介电常数在频率20 Hz—1 MHz之间是常数, 这意味着在这个频率范围没有新的极化机理, 发现随着频率从90 GHz减小到1 MHz介电常数增加一倍, 这意味着介电常数的增加主要来源于 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  取向极化, 并且测量显示了类居里-外斯对温度依赖, 这说明 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  群在室温 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料中是活性的和动力学无序的, 而这与通过 $^2\text{H}$ 和 $^{14}\text{N}$  谱<sup>[19,20]</sup> 观察到的高速旋转 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  的结果是一致的. 这也意味着在室温时静电作用下 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  在无机笼中可以旋转和移动, 因此有机离子与无机框架的静电相互作用在室温下是比较弱的, 这是第一性原理计算的基础.

## 3 计算方法与结果

### 3.1 有机离子静电特性

在室温时 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料中 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  在无机框架中是动力学无序的, 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料

中基于PBC的DFT来研究有机离子 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  在能带中的特性是不适合的. 使用Gaussian 09软件<sup>[21]</sup>, 采用B3LYP密度泛函方法在基组6-311++G(d, p)水平上分别对绝热的 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  和 $\text{CH}_3\text{NH}_3$  几何构型进行优化, 使用Multiwfn软件<sup>[22]</sup> 得到静电势(ESP)等值线如图1所示, 结果显示 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  两端都具有强亲电性, 这主要是因为 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  带一个正电荷, 在距离 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  较远地方的静电势基本等效成一个正电荷形成的电场.  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  的 $\text{NH}_3^-$  端有弱亲电性,  $\text{CH}_3^-$  端有弱亲核性, 这种特性有利于在外电场下转动. 因此 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  和 $\text{CH}_3\text{NH}_3$  的静电特性有着显著差异, 导致两者在无机框架中的性质也会有显著差异.  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  容易和无机框架中的卤素形成氢键, 而电中性的 $\text{CH}_3\text{NH}_3$  与卤素之间的静电相互作用变弱了, 更容易在无机笼中旋转, 极大地提高了有机离子的旋转自由度.

### 3.2 二聚体特性

在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料中, 尽管有机离子之间相互作用会受到无机框架的静电屏蔽, 然而它们之间的相互作用仍非常重要, 尤其是在室温相和高温相无机框架的静电屏蔽减弱. 第一性原理计算发现两个 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  之间的相互作用是静电排斥, 在几何优化过程中逐渐远离彼此, 不能达到能量收敛, 类似于两个带单位正电荷之间的相互作用. 尽管无机框架 $[\text{PbI}_3]^-$  的静电屏蔽存在,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料的相变可以看成卤素与 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  氢键吸引作用和有机离子之间静电排斥作用的竞争过程. 在低温相时由于体积效应导致的强静电屏蔽, 氢键相互作用是主要的, 这与实验上证实 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  是位置固定的和有序的结果一致<sup>[11]</sup>. 随着温度升高到室温相, 无机笼的体积变得更大,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  的热运动增加, 这些将导致氢键和静电屏蔽减弱, 而邻近 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  的静电排斥增加. 随着温度进一步升高到高温相, 在邻近 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  之间的静电排斥作用将成为主要的相互作用, 氢键将变得更弱成为次要效应, 这是实验上观察到 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  高速旋转<sup>[23]</sup> 的主要原因.

根据图1中静电势等值线图和静电势互补方式, 我们构建了二聚体 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$  和 $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$  的两种初始构型, 如图2(a)所示. 在mp2/aug-cc-PVTZ水平来优化达到能量收

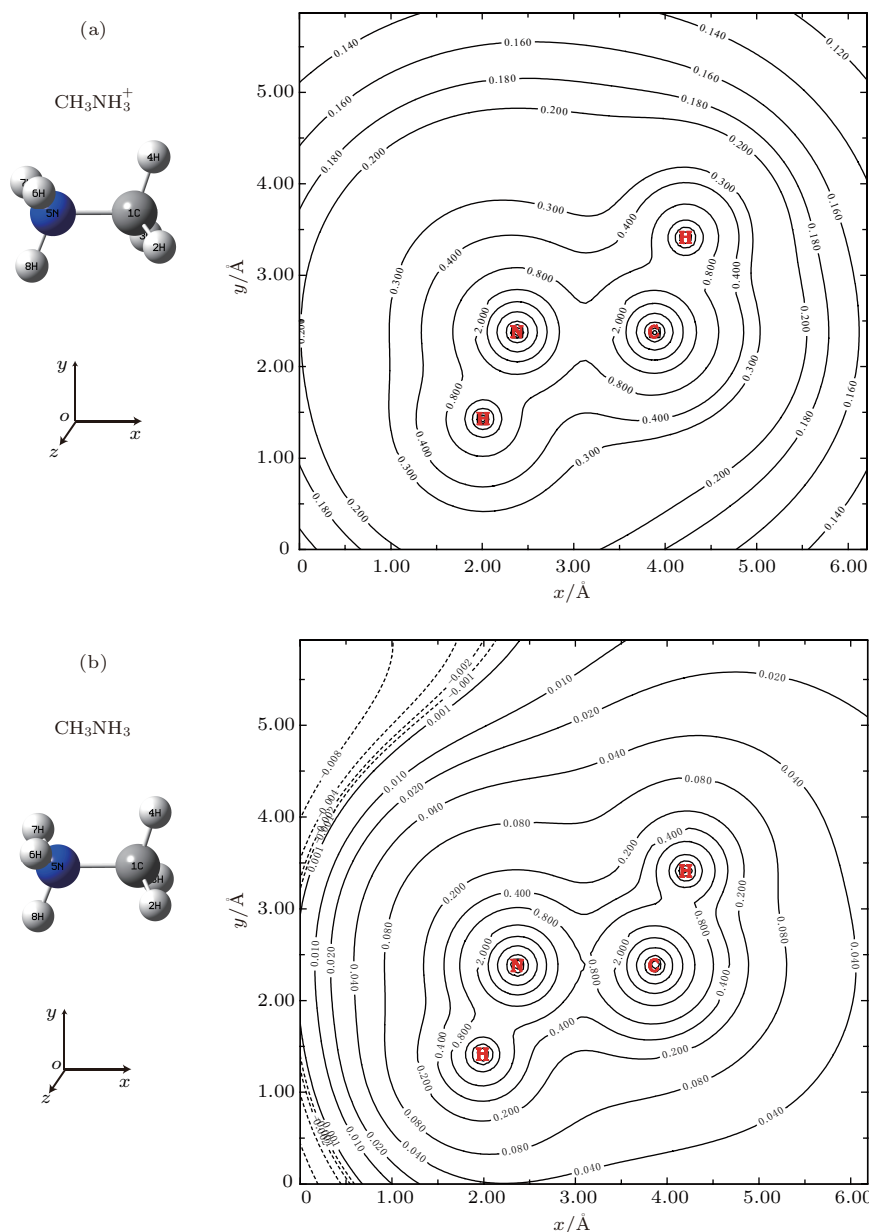


图1 在  $x$ - $y$  平面内静电势等值线图 (a) 优化的  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ; (b) 优化的  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ; 实等值线表示正电势, 虚等值线表示负电势

Fig. 1. The ESP contour map in the  $x$ - $y$  plane: (a) Optimized  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ; (b) optimized  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ . Here, the solid dotted lines represent positive and negative electric potential, respectively.

敛, 这样的理论方法和基组用来研究两个单体相互作用是成功的<sup>[24,25]</sup>, 优化的二聚体构型如图2(b)和图2(c)所示. 对于  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$  二聚体, 两种模式的计算结果都显示了  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  的  $\text{NH}_3$  端和  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  的  $\text{NH}_3$  端之间有较强的吸引相互作用. 而两个  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  之间的静电相互作用较弱, 两个单体的未配对电子有两种自旋耦合方式, 耦合为总自旋为0或1. 另一方面  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  与无机框架之间的相互作用很弱, 在外电场作用下,  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  最

容易发生取向, 因此更倾向于耦合成模式2.

使用 Multiwfn 软件计算后优化的二聚体  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$  模式1和  $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$  模式2得到静电势等值线如图3所示, 发现  $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$  二聚体的周围电场更弱, 而  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$  异质二聚体周围的电场更强. 图3(b)显示在  $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$  二聚体等值线左边  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  的  $\text{NH}_3$  端左侧显示亲核特性, 这有利于继续耦合  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  形成长程序.

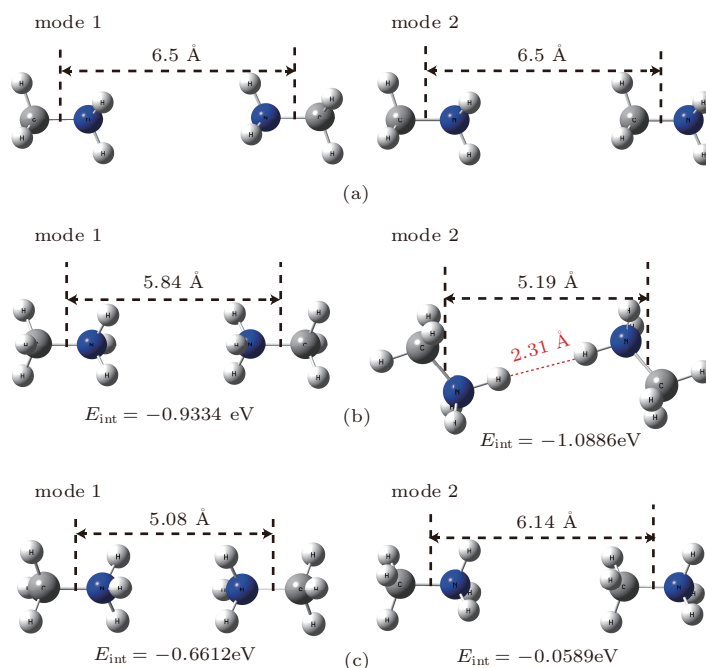


图2 (a)  $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$  二聚体的两种初始构型; (b) 两种模式的  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$  的优化构型; (c) 两种模式的  $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$  优化构型, 分别对应总自旋是 0 和 1;  $E_{\text{int}}$  是二聚体中两个单体之间的相互作用能

Fig. 2. (a) Two initial geometrical configurations  $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$ ; (b) two modes for optimized  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$ ; (c) two modes for optimized  $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$ , total spin is 0 and 1, respectively. Here  $E_{\text{int}}$  is the interaction energy between two monomers in the dimer.

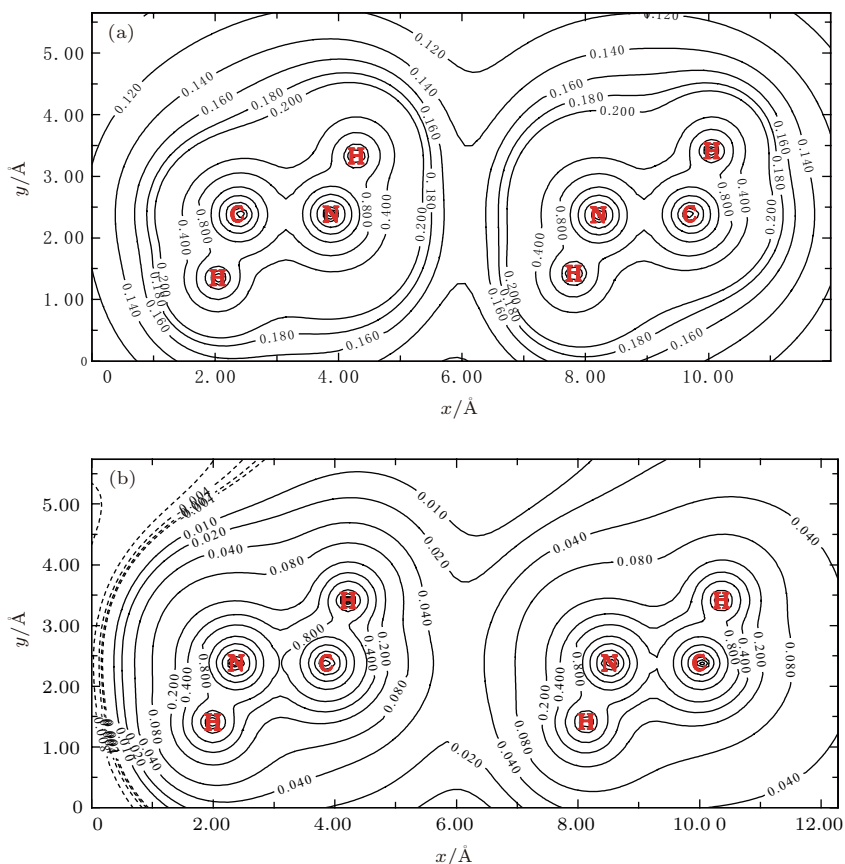


图3 (a)  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$  模式 2 的静电势等值线图; (b)  $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$  模式 1 的静电势等值线图

Fig. 3. ESP contour maps: (a) Mode 2 for  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$ ; (b) mode 1 for  $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$ .

### 3.3 TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 界面注入电子

带正电荷的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 具有很强的获得电子的能力以及根据CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 的静电势(见图1(a)), 容易通过静电吸引得到一个电子, 有机阳离子与无机框架[PbI<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 是通过氢键相互作用的<sup>[26]</sup>, 随着温度的升高氢键相互作用会减弱. 当CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 材料与其他半导体材料(例如n型TiO<sub>2</sub>和ZnO, 文中以n型TiO<sub>2</sub>为例)接触时形成异质结, 这样的异质结界面广泛存在于钙钛矿太阳能电池中<sup>[27,28]</sup>, 当两种材料接触足够充分时, 一个重要的物理过程将发生, n型TiO<sub>2</sub>中多数载流子电子将向界面扩散, 有机阳离子CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 与界面电子静电吸引彼此靠近, 当距离接近一定程度电子进入CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 的分子轨道形成CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, 如图4(a)所示. 基于B3 LYP/6-311g++(d, p)水平计算的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 分子轨道能级: 最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级是-17.17 eV, 最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular

orbital, LUMO)能级是-5.96 eV. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 与界面电子结合成CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>的过程能够发生是因为两个原因: 一方面在室温时CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 的动力学无序<sup>[19,20]</sup>, 可以在无机笼中转动; 另一方面CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 的LUMO能级(-5.96 eV)低于二氧化钛的导带能(-4 eV). 图4(b)显示CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>的NH<sub>3</sub><sup>-</sup>端逐渐与邻近CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>的NH<sub>3</sub><sup>+</sup>端逐渐接近, 有两个原因: 第一性原理计算已经证实两者有较强的静电吸引力(见图2(c)); 位置②的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>受到邻近的位置③的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>静电排斥作用. 当接近到一定距离电子就会从CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>跃迁到CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>上, 这样的过程能够保证电子通过界面注入到CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>材料中, 在没有外电场的作用下这样的过程进行是比较缓慢的. 第一性原理计算的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>单体和CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>:CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>二聚体显示的静电特性(见图1和图3)是电子从n型TiO<sub>2</sub>向CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>扩散的主要根源.

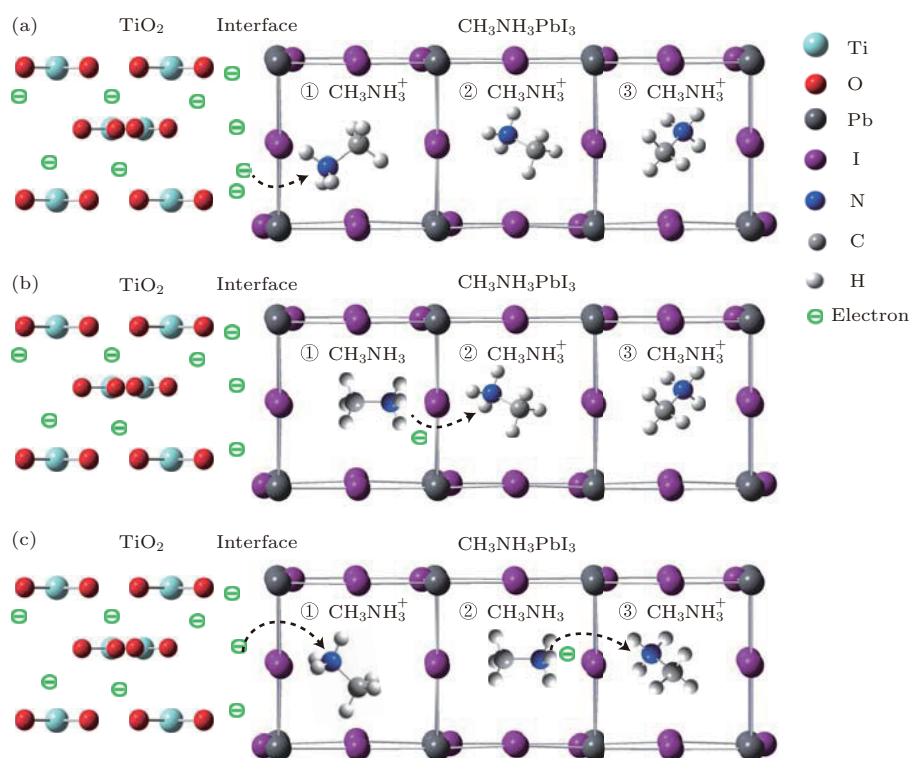


图4 (a) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 与界面电子结合形成CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>; (b) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>与CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>静电吸引和电子跃迁; (c)电子注入CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>

Fig. 4. (a) CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> combined with interfacial electron to form CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>; (b) electrostatic attraction and electron hopping between CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>; (c) electron injection into CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>.

如果施加外电场的作用可加速电子的注入, 这样的特性能解释强极化随着施加电场强度和频率而变化. 具体地, 当施加正向电场, 电场越强注入电子越多, 时间越长注入电子越多, 材料的极化强度越大, 这与文献<sup>[10]</sup>的实验结果一致. n型TiO<sub>2</sub>中电子通过界面扩散与有机阳离子CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>结合形成CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, 随着形成的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>层数越多, 异质结形成的内建电场越强, 电子扩散随着内建电场增强而减弱, 这两个过程最终达到一个平衡, 形成稳定的内建电场.

### 3.4 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 太阳能电池高的光电转换效率

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 材料具有适合的带隙和高的光吸收系数, 这是该类太阳能电池高光电转换效率的先决条件<sup>[29]</sup>, 而这些特性主要源于无机框架[PbI<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, 尽管CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>不直接参与到光吸收和自由载流子传输中, 然而这类材料特殊的结构使得有机离子与无机框架在室温时是退耦合的, 在静电作用主导的扩散过程中, 电子从n型TiO<sub>2</sub>到CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>形成大量的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, 当TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>异质结的内建电场达到稳定后, 在内建电场作用下CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>将发生取向. 这是基于三个原因: 第一性原理计算的单体静电势等值线结果(见图1(b))说明CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>与无机框架之间的相互作用很弱; CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>之间可以吸引且容易耦合(见图2(c)); CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>两端都是强亲电性(见图1(a)), CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>两端是弱亲核性和弱亲电性(见图1(b)), CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>与CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>比较在外电场作用下更容易旋转取向. 这样的异质结比传统的pn结有更大优势, 主要表现在: 异质结的形成没有消耗光吸收材料中的自由载流子, 这是因为扩散电子与CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>结合没有消耗空穴; 形成异质结的扩散电子与自由载流子传输在空间上是分离的, 扩散电子通过有机离子扩散, 而自由载流子通过无机框架传输, 两者彼此相干很弱; 从第一性原理计算得到的ESP(见图3(b))可以看出, 在平行C-N方向上的无机框架受到取向的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>静电场比较小且平坦, 意味着与CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>取向平行的无机框架上电子和空穴感受的电场很弱. TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>异质结比传统的pn结有更大的优势分离载流子和传输载流子, 这是此类钙钛矿太阳能电池高的转换效率的根本原因.

## 4 结 论

基于实验观察CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>材料在不同相态的电极化响应, 得到室温时CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>在无机笼中是活性的和无序的, 证实了室温的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>与无机框架是退耦合的. 研究了在绝热条件下的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>和CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>特性, 两者有着显著的差异. TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>异质结由于CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>的静电特性使得电子被注入CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>材料中形成CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, 内建电场使得CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>取向, 同时形成了异质结处的强极化. TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>异质结优于传统的pn结, 第一性原理计算的物理模型结合已有实验结果很好地解释了有机离子在高的光电转换效率CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>太阳能电池中的重要作用.

## 参考文献

- [1] Boix P P, Nonomura K, Mathews N, Mhaisalkar S G 2014 *Mater. Today* **17** 16
- [2] Kazim S, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Ahmad S 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 2
- [3] Gao P, Grätzel M, Nazeeruddin M K 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2448
- [4] Tanaka K, Takahashi T, Ban T, Kondo T, Uchida K, Miura N 2003 *Solid State Commun.* **127** 619
- [5] Li M H, Shen P S, Wang K C, Guoabc T F, Chen P 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 9011
- [6] Akihiro K, Kenjiro T, Yasuo S, Tsutomu M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [7] [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg) [2016-9-1]
- [8] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [9] Zhang Y, Liu M, Eperon G E, Leijtens T, McMeekin D P, Saliba M, Zhang W, de Bastiani M, Petrozza A, Herz L, Johnston M B, Lin H, Snaith H 2015 *Mater. Horiz.* **2** 315
- [10] Fan Z, Xiao J X, Sun K, Chen L, Hu Y T, Ouyang J Y, Ong K P, Zeng K Y, Wang J 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 1155
- [11] Motta C, El-Mellouhi E, Kais S, Tabet N, Alharbi F, Sanvito S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7026
- [12] Ma J, Wang L W 2015 *Nano Lett.* **15** 248
- [13] Baikie T, Fang Y, Kadro J, Schreyer M, Wei F, Mhaisalkar S, Graetzel M, White T 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 5628
- [14] Lee J H, Lee J H, Kong E H, Jang H M 2016 *Sci. Rep.* **6** 21687
- [15] Brown B, Hess D, Desai V, Deen M J 2006 *Electrochem. Soc. Interf.* **15** 28

- [16] Zheng F, Takenaka H, Wang F, Koocher N Z, Rappe A M 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 31
- [17] Wang Y, Xia Z, Liu L, Xu W, Yuan Z, Zhang Y, Sirringhaus H, Lifshitz Y, Lee S T, Bao Q, Sun B 2017 *Adv. Mater.* **18** 1606370
- [18] Onoda-Yamamuro N, Matsuoand T, Suga H 1992 *J. Phys. Chem. Solids* **53** 935
- [19] Wasylshen R, Knop O, Macdonald J 1985 *Solid State Commun.* **56** 581
- [20] Frost J M, Butler K T, Brivio F, Hendon C H, Schilfgaarde M V, Walsh A 2014 *Nano Lett.* **14** 2584
- [21] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H P, Izmaylov A F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J L, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr J A, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J J, Brothers E, Kudin K N, Staroverov V N, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J M, Klene M, Knox J E, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Zakrzewski V G, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Dapprich S, Daniels A D, Farkas O, Foresman J B, Ortiz J V, Cioslowski J, Fox D J 2009 *Gaussian 09* (Revision C.01 Gaussian, Inc. Wallingford, CT)
- [22] Lu T, Chen F W 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [23] Poglitsch A, Weber D 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 637
- [24] Wang W Z, Ji B M, Zhang Y 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 8132
- [25] Li Q Z, Jing B, Li R, Liu Z B, Li W Z, Luan F, Cheng J B, Gong B A, Sun J Z 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 2266
- [26] Mosconi E, Amat A, Nazeeruddin M K, Gratzel M, Angelis F D 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 13902
- [27] Liu C, Zhang Y M, Zhang Y M, Lü H L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 406
- [28] Guan H, Lü H L, Guo H, Zhang Y M, Zhang Y M, Wu L F 2015 *Chin. Phys. B* **24** 126701
- [29] Cai L, Zhong M 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 237902 (in Chinese) [柴磊, 钟敏 2016 物理学报 **65** 237902]



# Effects of organic cations on performance of halide perovskite solar cell\*

Zhang Ao<sup>1)2)</sup> Chen Yun-Lin<sup>1)†</sup> Yan Jun<sup>1)</sup> Zhang Chun-Xiu<sup>2)</sup>

1) (Institute of Applied Micro-Nano Materials, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

2) (China Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

( Received 31 January 2018; revised manuscript received 15 March 2018 )

## Abstract

The halide perovskite solar cells employing  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  as light absorbers each have shown a rapid rise in power conversion efficiency (PCE) from 3.8% to 22.1% in recent years. The excellent photovoltaic performance is attributed to good optical and electrical properties such as appropriate bandgap, large absorption coefficient, high carrier mobility, long carrier lifetime and long carrier diffusion length. However, the physical mechanism of high PCE for halide perovskite solar cells is still unclear. The Gaussian 09 software is utilized to optimize the geometries of isolated  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  at a B3 LYP/6-311++G(d, p) level, and the Multiwfn software is used to visualize the electrostatic potentials (ESPs) of  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ . Based on the ESPs of  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ , it is found that the  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  has a strong electrophilic character, however, the  $\text{NH}_3^-$  side and  $\text{CH}_3^-$  side of  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  have weak nucleophilic and electrophilic character, respectively. So the electrostatic characteristics of  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  are significantly different. The strong electrostatic repulsive interaction between two neighboring  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  radicals plays an important role in structural phase transition of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  material. At room temperature, the  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  in the inorganic cage is activated and disordered, and has a strong electrophilic character. Due to these characteristics of  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , the interfacial electrons at  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  heterojunction are combined with  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  to form  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  in the inorganic  $[\text{PbI}_3]^-$  framework. The  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  at the heterojunction under the built-in electric field is more easily oriented than  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . Two initial geometrical configurations for  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$  dimers are optimized by using Gaussian 09 at an MP2/Aug-cc-PVTZ level. On the basis of the electrostatic characteristic of  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{CH}_3\text{NH}_3$  dimer, the interfacial electrons at  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  heterojunction are easily injected into the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  material, which leads to the strong polarization of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  material at the heterojunction. From the ESP of optimized  $\text{CH}_3\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{NH}_3$  dimer, it is found that the weak electrostatic field of the inorganic framework, parallel to C-N axis, is induced by the  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  orientational order, which is made for improving the photogenerated electron-hole pair separation and carrier transport. The  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  heterojunction has more advantage than traditional p-n junction because of no consumption of carrier for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  material in the process of forming built-in electric field. The physical mechanism is the origin of high PCE for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  solar cells. According to the experimental results and first-principle calculations, we can draw an important conclusion that the electrostatic characteristics of organic  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  cations in the inorganic  $[\text{PbI}_3]^-$  framework result in the high performances of halide perovskite solar cells.

**Keywords:**  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , electrostatic potential, first principle

**PACS:** 67.30.hp, 71.23.An, 72.40.+w, 88.40.H-

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180236

\* Project supported by the Ph. D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (Grant No. 20130009110008), and Beijing Municipal Education Commission Project, China (Grant No. KM201210015008), and Byyc (Grant No. 201316-007).

† Corresponding author. E-mail: [ylchen@bjtu.edu.cn](mailto:ylchen@bjtu.edu.cn)