

CH₃NH₃多聚体的形成对有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响

张翱 张春秀 张春梅 田益民 闫君 孟涛

Effects of CH₃NH₃ polymer formation on performance of organic-inorganic hybrid perovskite solar cell

Zhang Ao Zhang Chun-Xiu Zhang Chun-Mei Tian Yi-Min Yan Jun Meng Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 168801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210353

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210353>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(2): 028801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

界面修饰对有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effect of interface modification on performances of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(2): 028402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201222>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

高效平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的质量管理

Quality management of high-efficiency planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172600>

高压下有机-无机杂化钙钛矿CH₃NH₃PbI₃的结构及光学性质研究

High-pressure structural and optical properties of organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃

物理学报. 2017, 66(3): 030701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.030701>

有机-无机杂化钙钛矿材料的本征稳定性

Intrinsic stability of organic-inorganic hybrid perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158804 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190343>

CH₃NH₃ 多聚体的形成对有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响*

张翱¹⁾ 张春秀¹⁾ 张春梅¹⁾ 田益民¹⁾ 闫君²⁾ 孟涛^{1)†}

1) (北京印刷学院基础部, 北京 102600)

2) (北京交通大学理学院, 微纳材料及应用研究所, 北京 100044)

(2021年2月23日收到; 2021年4月14日收到修改稿)

采用第一性原理在 MP2/ aug-cc-PVTZ 水平下优化得到 CH₃NH₃ 多聚体的几何构型, 发现多聚体中 CH₃NH₃ 沿 C-N 轴取向, 多聚体随着 CH₃NH₃ 数量增加有收缩趋势, 这有利于无机框架的结构稳定, 多聚体的总偶极矩随着 CH₃NH₃ 数量线性增加, 这导致了 CH₃NH₃PbI₃ 异质结的强极化. CH₃NH₃ 多聚体中未配对电子分布在每个 CH₃NH₃ 的 NH₃-端, 轨道能量在 -4.4—-3.2 eV 之间. 计算静电势矢量场发现 CH₃NH₃⁺ 具有强亲电性, NH₃-端比 CH₃-端有更强的亲电性, CH₃NH₃ 单体和 CH₃NH₃ 多聚体具有弱亲电性和亲核性, CH₃NH₃ 多聚体的形成有效地减少 CH₃NH₃ 与无机 [PbI₃] 框架之间的非谐振声子振动模式, 这有利于提高 CH₃NH₃PbI₃ 异质结中载流子传输. 电场作用下 CH₃NH₃ 五聚体中未配对电子通过量子跃迁机制沿着 C-N 轴发生转移, 施加不同方向电场电子的转移效率是不一样的, 转移电子数量随着电场强度增加而增加, 通过这样的跃迁机制在外电场作用下电子很容易注入 CH₃NH₃PbI₃ 形成 CH₃NH₃ 多聚体. 这些计算结果将有助于更深刻地理解有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池高光电转换效率的根源.

关键词: 有机-无机杂化钙钛矿, 太阳能电池, 第一性原理计算

PACS: 88.40.H-, 88.40.hj, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.70.20210353

1 引言

有机-无机杂化钙钛矿 (如 CH₃NH₃PbI₃, CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 等) 是一种很有前途的太阳能电池材料, CH₃NH₃PbI₃ 作为高性能太阳能电池的光吸收层具有优异的光电性能^[1-4]. 单晶和多晶薄膜的 CH₃NH₃PbI₃ 都具有载流子寿命长和扩散长度长的特点^[5-10], 然而它的载流子迁移率却十分适中^[11]. 通过几种不同的实验技术测量单晶和多晶的 CH₃NH₃PbI₃ 载流子迁移率范围在 1—100 cm²·V⁻¹·s⁻¹ 之间^[12,13], 这比具有相似载流子有效质

量的无机 Si 和 GaAs 低 1—2 数量级. 一些实验测量结果显示了 CH₃NH₃PbI₃ 载流子迁移率对温度的依赖是在 $T^{-1.3}$ — $T^{-1.6}$ 范围之间^[14-17], 这主要是载流子受到声学声子的散射. 然而一些理论计算结果表明, 受到声学声子散射的载流子迁移率可以达到 10³ cm²·V⁻¹·s⁻¹ 量级^[18,19], 这与实验测量结果是不一致的.

由于在 CH₃NH₃PbI₃ 中不同原子质量存在巨大差异, 在低频率 (0—5 THz) 振动源于无机框架 [PbI₃] 的振动模式, 较高频率 (8—100 THz) 振动是源于有机阳离子 CH₃NH₃⁺ 振动模式, CH₃NH₃⁺ 与 [PbI₃] 之间的相互作用介于两个频率之间^[20].

* 国家自然科学基金 (批准号: 11605012)、北京市教委科研计划 (批准号: KM202010015008) 和国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51802014) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tmeng@bigc.edu.cn

一些研究显示, CH_3NH_3^+ 在提升 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 器件的光电性能中起到重要的作用, 通过不同的实验技术发现, 室温 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中 CH_3NH_3^+ 的旋转包含了两个主要的相关时间: 快分量 300—600 fs 和慢分量 2—8 ps, 这两个分量分别对应着 CH_3NH_3^+ 的“在圆锥体中摇摆”和“重新取向跳跃”^[17,21]. 在理论上考虑 CH_3NH_3^+ 随机旋转条件计算的室温 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 电子迁移率与实验测量值是符合的^[22], 并且它们的变化趋势也是一致的, 这个结果说明了室温 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中旋转 CH_3NH_3^+ 的动力学无序性诱导了静电势能波动和无机晶格扭曲, 这是导致 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的载流子迁移率适中的主要原因. 因此室温下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料中的载流子传输过程是由旋转 CH_3NH_3^+ 和无机框架 $[\text{PbI}_3]^-$ 晶格振动的强耦合主导的, 非谐振声子模式源于这种相互作用, 可以确定动力学无序的 CH_3NH_3^+ 对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的载流子传输和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太阳能电池的光电转化效率是不利的.

然而, 人们仍旧不清楚 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 异质结中载流子传输对太阳能电池光伏性能的影响, 以及哪些因素对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太阳能电池高光电转换效率起到积极作用. 本文基于第一性原理计算了 CH_3NH_3^+ , CH_3NH_3 , CH_3NH_3 多聚体的特性, 形成的 CH_3NH_3 多聚体能有效地减少非谐振声子振动对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 异质结中载流子的散射, 解释了在外电场作用下电子容易注入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 形成 CH_3NH_3 多聚体, 这些是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太阳能电池高光电转换效率的重要原因.

2 计算方法与细节

使用高斯 09 软件^[23] 在 MP2/aug-cc-PVTZ 水平下优化 CH_3NH_3 二聚体、三聚体、四聚体、五聚体的几何构型. 分子的静电势 (ESP) 被广泛用来预测分子、离子亲核和亲电的位点, 正 (负) 的静电势表示该位置是由核 (电子) 电荷主导的, 分子的静电势对探究分子间弱相互作用诸如范德瓦耳斯相互作用和静电相互作用具有十分重要的作用. 广义相互作用性质函数 (GIPF) 能成功地将静电势和范德瓦耳斯表面联系起来^[24]. CH_3NH_3 之间的相互作用被认为是非共价相互作用 (NCI), 基于电子密度的 NCI 方法被广泛用来在三维实空间中通过独立梯度模型方式和可视化分子相互作用的区

域. 约化密度梯度函数 (RDG) 方法是一种分析弱相互作用的有效方法^[25], 约化密度梯度函数等值面可以显示弱相互作用的区域. 电荷位移曲线 (CDC) 能够定量描述电荷的转移^[26], 对 CH_3NH_3 多聚体沿 C-N 轴施加电场, 研究其电子的转移情况.

3 结果与讨论

前期工作^[27-29] 研究发现, 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 异质结处由于电子注入很容易形成电中性的 CH_3NH_3 . 在 MP2/aug-cc-PVTZ 水平下优化 CH_3NH_3 多聚体, 优化的几何构型如图 1(a) 所示, 多聚体中 CH_3NH_3 之间是一个 NH_3 -端衔接 CH_3 -端沿 C-N 轴排列, 这样排列的几何构型最稳定. 图 1(b) 给出了多聚体中邻近的两个 CH_3NH_3 质心之间的平均距离和多聚体的总偶极矩, 可以看出, 平均距离随着 CH_3NH_3 数量的增加而减小, 这些平均距离比四方相 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的晶格常数 6.28 Å 略微小一些, CH_3NH_3 之间相互作用具有收缩的趋势,

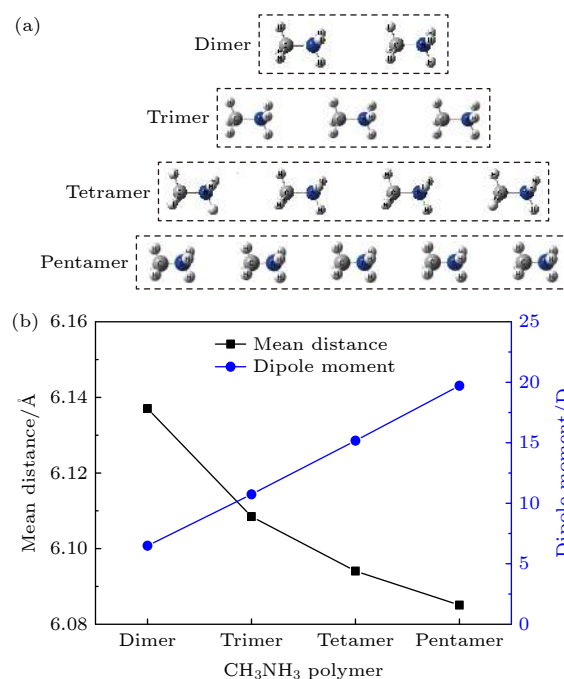


图 1 在 MP2/Aug-cc-PVTZ 水平下优化 CH_3NH_3 二聚体、三聚体、四聚体、五聚体的邻近两个分子质心之间的平均距离和电偶极矩

Fig. 1. Mean distance between two centroids of neighboring molecules and dipole moments for optimized CH_3NH_3 dimer, trimer, tetramer, and pentamer at MP2/Aug-cc-PVTZ level.

这种特性对无机框架的结构稳定性和更高的结构序是十分有利的,说明对于室温 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料中电中性的 CH_3NH_3 更容易形成长程序. CH_3NH_3 (3.95D) 的偶极矩比 CH_3NH_3^+ (2.17D) 要更大,因此 CH_3NH_3 的 C-N 轴在外电场作用下也更容易取向,多聚体总偶极矩随着 CH_3NH_3 数量线性增加, CH_3NH_3 五聚体的总偶极矩达到 19.7D,这是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 异质结处能够产生强极化的重要原因.

优化的 CH_3NH_3 二聚体、三聚体、四聚体、五聚体中未配对电子的分子轨道能量如图 2(a) 所示,可以看出,在 CH_3NH_3 多聚体中未配对电子的能量范围随着 CH_3NH_3 数量增加而变大,而未配对电子之间的能量差随着 CH_3NH_3 数量增加而减小. CH_3NH_3 五聚体中五个未配对电子的分子轨道等值面图和轨道能量如图 2(b) 所示,五个未配对电子的轨道分布在五个 CH_3NH_3 的 NH_3 -端,它们的

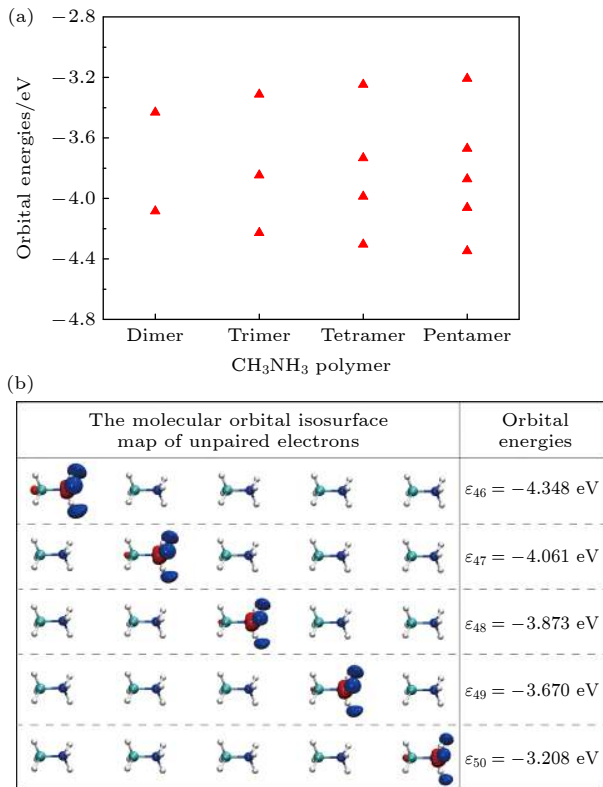


图 2 在 MP2/Aug-cc-PVTZ 水平下 (a) 优化的 CH_3NH_3 多聚体未配对电子的分子轨道能, (b) 优化的 CH_3NH_3 五聚体的分子轨道等值面图和轨道能量,红色和蓝色分别表示正相和负相

Fig. 2. (a) The molecular orbital energies of unpaired electrons for optimized CH_3NH_3 polymer, and (b) the molecular orbitals isosurface map and energies of unpaired electrons of optimized CH_3NH_3 pentamer at MP2/Aug-cc-PVTZ level. Red and blue colors correspond to positive and negative phases, respectively.

轨道能量在 $-4.4 \text{ eV} - -3.2 \text{ eV}$ 之间,在五聚体外端的能量最高(在最右端),从右向左能量依次递减(如图 2(a) 所示),说明在 CH_3NH_3 之间的未配对电子更加稳定,其他多聚体的未配对电子分布与五聚体的类似.在 CH_3NH_3 多聚体中未配对电子对邻近 CH_3NH_3 的 CH_3 -端有静电吸引,这是形成有序 CH_3NH_3 多聚体的主要原因.

分子的静电势矢量场定义为静电势一阶导数的负值, CH_3NH_3^+ 单体、 CH_3NH_3 单体、 CH_3NH_3 五聚体产生的静电势矢量场如图 3 所示,其中红色箭头表示电场的方向,红箭头越多表示在对应坐标处的电场强度越大,蓝色的轮廓线表示范德瓦耳斯表面.图 3(a) 和图 3(b) 显示 CH_3NH_3^+ 比 CH_3NH_3 产生的电场更强,而范德瓦耳斯表面更小,说明 CH_3NH_3^+ 具有更强的亲电性,可以看出 NH_3 -端比 CH_3 -端有更强的亲电性,而 CH_3NH_3 在范德瓦耳斯表面外面电场很弱,说明它具有很弱的亲电性和亲核性. CH_3NH_3 五聚体在范德瓦耳斯表面附近电场强度很小,到其外面就基本减小为零,意味着 CH_3NH_3 五聚体也具有很弱的亲电性和亲核性,如图 3(c) 所示.这些结果说明了 CH_3NH_3^+ 对碘离子有一个强的静电吸引力,这导致了四方相的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中无机框架的扭曲;由于 CH_3NH_3 单体和多聚体具有弱的亲电性和亲核性,使得 CH_3NH_3 与无机框架退耦合,无机框架的扭曲将减小,这将有效地减少有机部分和无机部分之间非谐振声子的振动模式,同时也有利于提高 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 异质结中无机 $[\text{PbI}_3]$ 框架的载流子传输效率,而一般在实验上测量的是本征 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料中的载流子迁移率,而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 异质结中有电子注入时载流子的迁移率在实验上还没有测量.

图 3(c) 中显示两个邻近的 CH_3NH_3 之间的电场是很弱的,可以通过 RDG 方法图形化定量研究 CH_3NH_3 之间的弱相互作用,如图 4 所示.发现两个邻近的 CH_3NH_3 之间相互作用属于范德瓦耳斯相互作用,它们的相互作用还达不到氢键相互作用的强度,在相互作用区域(绿色区域)的电子密度是很小的,意味着相邻的 CH_3NH_3 之间是比较弱的相互吸引力.

在电场作用下,在无机笼中电中性的 CH_3NH_3 群很容易沿着 CH_3NH_3 的 C-N 轴取向,在没有电场的情况下对 CH_3NH_3 多聚体进行几何结构优化时也容易取向,这说明沿着 C-N 轴的几何结构是

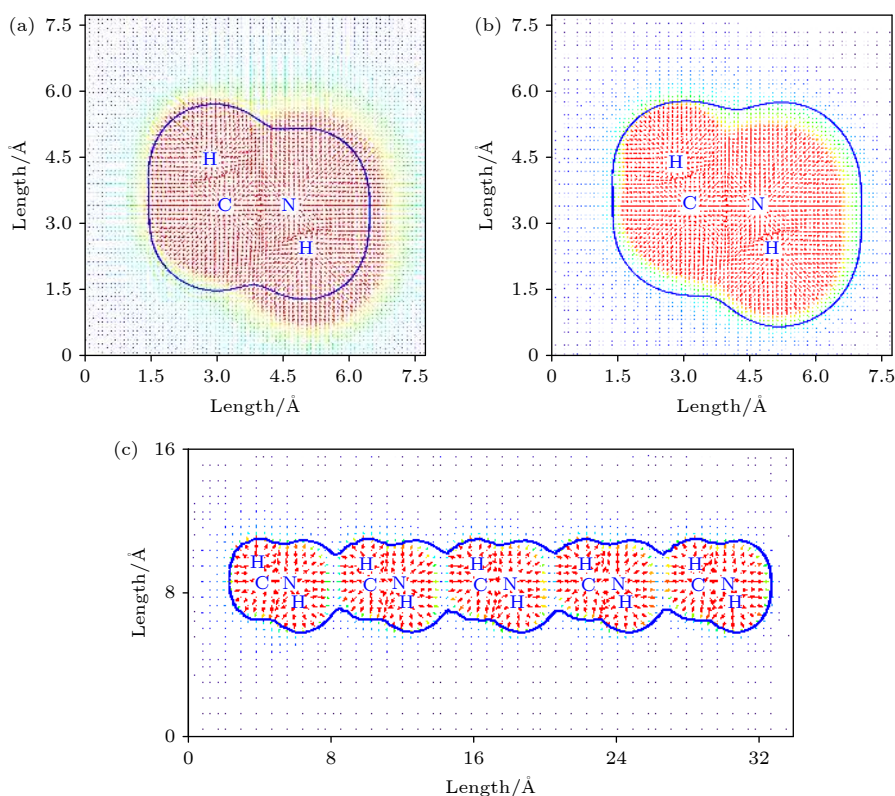


图 3 在 MP2/Aug-cc-PVTZ 水平下优化的 (a) CH_3NH_3^+ , (b) CH_3NH_3 , (c) CH_3NH_3 五聚体的静电势矢量场图, 蓝色的轮廓线表示范德瓦耳斯表面, 红色的箭头表示对应坐标处的电场

Fig. 3. Vector field map of ESP for optimized (a) CH_3NH_3^+ , (b) CH_3NH_3 , and (c) CH_3NH_3 pentamer at MP2/Aug-cc-PVTZ level. The blue contour line and red arrow represent van der Waals surface and electric field at corresponding position, respectively.

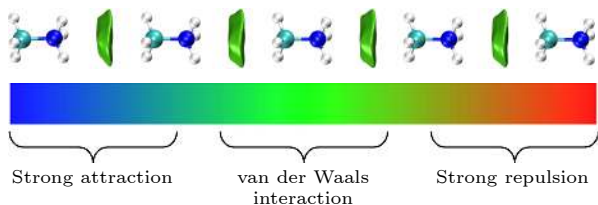


图 4 在 MP2/Aug-cc-PVTZ 水平下, 在优化的 CH_3NH_3 五聚体中通过 RDG 方法图形化 CH_3NH_3 之间的相互作用

Fig. 4. Weak interaction between two adjacent CH_3NH_3 in optimized CH_3NH_3 pentamer at MP2/Aug-cc-PVTZ level is visualized by RDG method.

稳定的, 尽管它们的相互作用比较弱. CH_3NH_3 五聚体中 CH_3NH_3 中未配对电子在外加电场作用下沿着 C-N 轴发生转移, 如图 5 所示. 分别沿 x -轴正向和负向施加电场, 发现转移电子的数量均是随着电场强度增加而增加; 电子转移随着施加电场强度的增强具有非线性特征, 当施加电场达到一定数值后 NH_3 -端的未配对电子发生转移, 电子的转移是通过跃迁机制完成的; 沿 x -轴正向施加电场电子的转移效率更高, 从图 5 可以看出, 在同样的最大电场强度 (0.0160 a.u.) 作用下, 正向电场可以达到四

个未配对电子转移, 而负向电场只能有三个未配对电子转移, 这主要是由 CH_3NH_3 的 CH_3 -端和 NH_3 -端的不同特性引起的. 这也导致电子通过异质结注入和退出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料的速率是不同的, 异质结处注入和退出的电子速率不同极可能与实际器件测量产生“迟滞现象”是相关联的, 这需要进一步理论和实验的探索.

这些计算结果证实, 在外电场作用下异质结处很容易实现电子注入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料形成电中性的 CH_3NH_3 , 形成 CH_3NH_3 越多越能有效地减少对无机框架载流子非谐振声子的散射, 这样的物理机理能提高 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太阳能电池中载流子的产生和分离, 能极大地提高光电转换效率. 在包含 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 异质结器件中测量电极化时, 电子注入导致的强电极化, 能达到很大的极化强度; 如果电场反向后, 先前注入的电子会退出来, CH_3NH_3 又变成了 CH_3NH_3^+ , 这时极化减弱, 因此这样的极化机制与传统电极化材料的极化机制在本质上是不一样的. 有机分子间的电子是通过跃迁机制来传输的, 决定电子传输效率高低的两个重要参数是分子

重组能和分子间转移积分, 第一性原理计算发现 CH_3NH_3 重组能约为 200 meV, CH_3NH_3 间转移积分约为 70 meV, 这意味着外电场作用下电子很容易在有机离子之间进行跃迁传输.

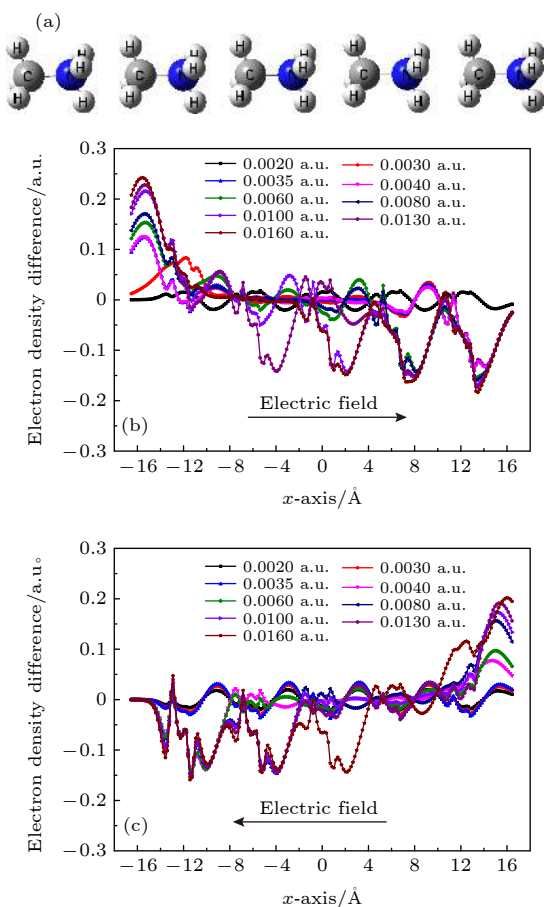


图 5 (a) 优化的 CH_3NH_3 几何构型; 施加沿 x -轴 (b) 正向和 (c) 负向的不同外电场作用下的电荷位移曲线

Fig. 5. (a) Optimized configuration of CH_3NH_3 pentamer; charge displacement curve under external electric field along the (b) positive and (c) negative x -axis with different strengths of electric field.

4 结论

采用第一性原理在 MP2/aug-cc-PVTZ 水平下优化得到 CH_3NH_3 多聚体的几何构型, 发现多聚体中两个相邻 CH_3NH_3 的平均距离随着 CH_3NH_3 数量的增加而减小, 从而易于形成长程序, 多聚体具有收缩趋势, 对无机框架的结构稳定性是有利的. 多聚体总偶极矩随着 CH_3NH_3 数量线性增加导致 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 异质结处的强极化. CH_3NH_3 多聚体中未配对电子的能量范围随着 CH_3NH_3 数量增加而变大, 而能量差随着数量增加而减小,

CH_3NH_3 五聚体中五个未配对电子分别分布在五个 CH_3NH_3 的 NH_3 -端, 它们的轨道能量在 -4.4 — -3.2 eV 之间. 通过计算静电势矢量场发现 CH_3NH_3^+ 具有强亲电性, NH_3 -端比 CH_3 -端有更强的亲电性, 而 CH_3NH_3 和 CH_3NH_3 多聚体具有很弱的亲电性和亲核性, 在范德瓦耳斯表面外面电场强度很小, CH_3NH_3 与无机 $[\text{PbI}_3]$ 框架退耦合能有效地减少两者之间的非谐振声子振动模式, 从而减少对载流子传输的散射, 这将有利于提高 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 异质结中的载流子传输. 通过 RDG 方法可以图形化 CH_3NH_3 之间的相互作用, 发现 CH_3NH_3 之间是比较弱的范德瓦耳斯相互作用, 因此在外电场作用下无机笼中的 CH_3NH_3 也容易取向. 在外电场作用下 CH_3NH_3 五聚体中 CH_3NH_3 未配对的电子沿着 C-N 轴发生转移, 转移电子的数量随着电场强度增加而增加, 电子的转移是通过跃迁机制完成的, 并且施加不同方向的电场, 电子的转移效率是不一样的. 这些结果将有助于理解有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池高光电转换效率的根源.

参考文献

- [1] Zhang W, Eperon G E, Snaith H J 2016 *Nat. Energy* **1** 16048
- [2] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [3] Ding H, Li B, Zareen S, Li G, Tu Y, Zhang D, Cao X, Xu Q, Yang S, Tait S L, Zhu J 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 28861
- [4] Breternitz J, Lehmann F, Barnett S A, Nowell H, Schorr S 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 424
- [5] Herz L M 2016 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67** 65
- [6] Bi Y, Hutter E M, Fang Y, Dong Q, Huang J, Savenije T J 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 923
- [7] Ponseca C S, Savenije T J, Abdellah M, Zheng K, Yartsev A, Pascher T, Harlang T, Chabera P, Pullerits T, Stepanov A, Wolf J P, Sundström V 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 5189
- [8] Chen Y, Yi H T, Wu X, Haroldson R, Gartstein Y N, Rodionov Y I, Tikhonov K S, Zakhidov A, Zhu Z Y, Podzorov V 2016 *Nat. Commun.* **7** 12253
- [9] He J L, Fang W H, Long R, Prezhdo O V 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 14664
- [10] Li W W, Man Z Y, Zeng J T, Zheng L Y, Li G R, Kassiba A 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 13348
- [11] Brenner T M, Egger D A, Rappe A M, Kronik L, Hodes G, Cahen D 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4754
- [12] Dong Q, Fang Y, Shao Y, Mulligan P, Qiu J, Cao L, Huang J 2015 *Science* **347** 967
- [13] Shi D, Adinolfi V, Comin R, Yuan M, Alarousu E, Buin A, Chen Y, Hoogland S, Rothenberger A, Katsiev K, Losovyj Y, Zhang X, Dowben P A, Mohammed O F, Sargent E H, Bakr O M 2015 *Science* **347** 519
- [14] Mei Y, Zhang C, Vardeny Z V, Jurchescu O D 2015 *MRS Commun.* **5** 297

- [15] Savenije T J, Ponseca C S, Kunneman L, Abdellah M, Zheng K, Tian Y, Zhu Q, Canton S E, Scheblykin I G, Pullerits T, Yartsev A, Sundstrom V 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2189
- [16] Karakus M, Jensen S A, D'Angelo F, Turchinovich D, Bonn M, Canovas E 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4991
- [17] Oga H, Saeki A, Ogomi Y, Hayase S, Seki S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 13818
- [18] He Y, Galli G 2014 *Chem. Mater.* **26** 5394
- [19] Wang Y, Zhang Y, Zhang P, Zhang W 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 11516
- [20] Whalley L D, Skelton J M, Frost J M, Walsh A 2016 *Phys. Rev. B* **94** 220301
- [21] Monahan D M, Guo L, Lin J, Dou L, Yang P, Fleming G R 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 83211
- [22] Ma J, Wang L W 2017 *Nano Lett.* **17** 3646
- [23] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. 2009 *Gaussian 09* (Revision C.01) (Wallingford: Gaussian, Inc.)
- [24] Murray J S, Brinck T, Lane P, Paulsen K, Politzer P 1994 *J. Mol. Struct. Theochem.* **307** 55
- [25] Lefebvre C, Rubez G, Khartabil H, Boisson J C, Contreras-García J, Hénon E 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 17928
- [26] Belpassi L, Infante I, Tarantelli F, Visscher L 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 1048
- [27] Zhang A, Chen Y L, Zhang C X, Yan J 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 026701
- [28] Zhang A, Chen Y L, Yan J, Zhang C X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 106701 (in Chinese) [张翱, 陈云琳, 闫君, 张春秀 2018 物理学报 **67** 106701]
- [29] Zhang A, Zhang C X, Chen Y L, Zhang C M, Meng T 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 118801 (in Chinese) [张翱, 张春秀, 陈云琳, 张春梅, 孟涛 2020 物理学报 **69** 118801]

Effects of CH₃NH₃ polymer formation on performance of organic-inorganic hybrid perovskite solar cell*

Zhang Ao¹⁾ Zhang Chun-Xiu¹⁾ Zhang Chun-Mei¹⁾ Tian Yi-Min¹⁾
Yan Jun²⁾ Meng Tao^{1)†}

1) (Department of Science, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

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

(Received 23 February 2021; revised manuscript received 14 April 2021)

Abstract

CH₃NH₃PbI₃ is one of the most promising candidates for high-performance hybrid organic-inorganic perovskite solar cells. The CH₃NH₃PbI₃ single crystal and polycrystalline thin film exhibit the unique features of long carrier lifetimes and diffusion lengths, however, their carrier mobilities are in fact rather modest in a range from 1 cm²·V⁻¹·s⁻¹ to 100 cm²·V⁻¹·s⁻¹. Experimentally, the temperature dependence of mobility is described as T^{-1.3} to T^{-1.6} due to the acoustic phonon scattering. To be sure, the rotating CH₃NH₃⁺ cations are disadvantageous to the carrier transport and performance for CH₃NH₃PbI₃ solar cells. The effect of the rotating CH₃NH₃⁺ cations on high-performance CH₃NH₃PbI₃ solar cells remains an open question. The Gaussian 09 software has been utilized to optimize the geometrical structures of CH₃NH₃ dimer, trimer, tetramer, and pentamer in isolated state at the MP2 level with using the cc-PVTZ basis set. For CH₃NH₃ polymer, the mean distance between two centroids of neighboring CH₃NH₃ decreasing with the number of CH₃NH₃ is slightly smaller than the lattice constant 6.28 Å of tetragonal CH₃NH₃PbI₃, which is advantageous to structural stability and higher structural order of inorganic [PbI₃]⁻ framework. It signifies that the long range order of electrically neutral CH₃NH₃ is easily formed for room-temperature CH₃NH₃PbI₃. The total dipole moment linearly increases with the number of CH₃NH₃ for CH₃NH₃ polymer, and attains a large value 19.7 Debye for CH₃NH₃ pentamer, which may be the origin of strong polarization in CH₃NH₃PbI₃ heterojunction. The molecular orbitals of five unpaired electrons for CH₃NH₃ pentamer are distributed around NH₃-sides of five

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11605012), the Project of Beijing Municipal Education Commission, China (Grant No. KM202010015008), and the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51802014).

† Corresponding author. E-mail: tmeng@bigc.edu.cn

different CH_3NH_3 pentamers respectively, and these orbital energies are in a range from -4.4 eV to -3.2 eV. The unpaired electrons in CH_3NH_3 polymer have an electrostatic attraction on the CH_3 -side of neighboring CH_3NH_3 , which is the key cause of forming the ordered CH_3NH_3 polymer. Hence it can be inferred that the orbital energies of unpaired electrons are getting closer when the longer range order of CH_3NH_3 are formed in room-temperature $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ through the interfacial electron injection. The vector field map of electrostatic potential (ESP) shows that CH_3NH_3^+ has strong electrophilic character, and the NH_3 -side has a stronger electrophilic character than CH_3 -side, however, CH_3NH_3 monomer and polymer have weak electrophilic and nucleophilic character. Thus, the forming of CH_3NH_3 polymer at the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ heterojunction leads the organic and inorganic portions to be decoupled, which can effectively reduce the anharmonic phonon modes. Under an applied electric field, the unpaired electrons in CH_3NH_3 pentamer can transfer along the C-N axis through the hopping mechanism. According to these results, we can draw three useful conclusions below. i) The electrons under an applied electric field are easily injected into the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ material through the heterojunction, the CH_3NH_3 polymer is easily formed, and the unpaired electrons in polymer are transferred between two neighboring CH_3NH_3 through hopping mechanism. ii) The decoupling between organic CH_3NH_3 and inorganic $[\text{PbI}_3]^-$ framework can effectively reduce the anharmonic phonon modes, which can lead the carrier scattering decrease and the efficiency of carrier separation and transport to improve; iii) The ordered CH_3NH_3 polymer at the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ heterojunction can enhance the order of inorganic $[\text{PbI}_3]^-$ framework. Our researches may help to further understand the origin of high power conversion efficiency (PCE) for hybrid organic-inorganic perovskite solar cells.

Keywords: hybrid organic-inorganic perovskite, solar cells, first-principles calculation

PACS: 88.40.H-, 88.40.hj, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.70.20210353