

CH₃NH₃PbI₃ / TiO₂界面における分子構造・電子状態の解明

¹東大先端研, ²東大院総合文化
○城野 亮太¹, 瀬川 浩司^{1,2}

Theoretical study of the interface between CH₃NH₃PbI₃ / TiO₂

○Ryota Jono¹, Hiroshi Segawa²

¹ RCAST, The University of Tokyo, Japan

² Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】

Perovskite based solar cells is one of all solid type photo-energy conversion devices mainly composed of perovskite such as CH₃NH₃PbI₃ and carrier transfer/extraction materials. The void at the interface between TiO₂ and perovskite layers are experimentally reported, although the interface between perovskite and TiO₂ layer is the field for the charge separation. Therefore, it is worth to elucidate and improve the interfacial structure to enhance electron injections from perovskite to TiO₂. To this end, we investigate the forming mechanism of the interface between TiO₂ and perovskite layers by using semi-empirical molecular orbital method based molecular dynamics simulation.

【序】

有機無機材料を利用した太陽電池は、強みである製造コストの低さやデザイン性・設置箇所の自由度等から、その普及が期待されている。特に 2009 年に国内から提案されたペロブスカイト型太陽電池は現在研究室レベルでの光電変換効率は 20 % を超え、実用化へ向けた研究が精力的に行われている。^[1,2] ペロブスカイト層と酸化チタン(TiO₂)の界面は、自由電子を取り出すための反応が起きる重要な場であるが、実際のデバイスの断面 Scanning Electron Microscope (SEM)像によって空隙が観測されているなど界面構造に問題がある。^[3] しかし界面の分子構造についてはほとんどわかっておらず、キャリア注入効率・耐久性の両面を改善する上で障害となっている。そこで我々は、ペロブスカイト層と酸化チタンの界面をモデル化し、界面修飾によってペロブスカイト / 酸化チタン界面の分子構造安定性を改善する挿入分子を探索したので報告する。

【方法】

それぞれ構造最適化した CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイトクラスター (CH₃NH₃)₅₆Pb₂₇I₁₀₈²⁺ と周期境界アナターゼ型酸化チタン(Ti₂₅₂O₅₈₈H₁₆₈)を用いて界面を作成した。はじめに、ペロブスカイト表面は CH₃NH₃I 終端されたものと PbI₂ 終端されたものの 2 種類を検討した。続いて TiO₂ 表面水酸基を塩素置換・ヨウ素置換したもの、界面にリチウム挿入・ナトリウム挿入・セシウム挿入・チタン挿入・鉛挿入・銅挿入・フラーレン挿入の修飾を施したものについて、分散力を考慮した半経験的分子軌道法 PM6 による分子動力学計算を行った。時間刻みは 0.5 fs とし、それぞれの系について能勢-Hoover chain 法による 300 K 定温定積のもとで 10 ps の時間発展を行った。全ての計算は CP2K プログラムを用いて行った。

【結果・考察】

基本となるペロブスカイト / 酸化チタン界面構造を Figure 1 に示す. この界面は, 水酸基で終端された TiO_2 表面と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ で終端されたペロブスカイト表面からなるが, 10 ps のシミュレーションを実行するとペロブスカイトは酸化チタンから解離した. 一方ペロブスカイト表面の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ を除去した系 (Figure 2) については露出した Pb^{2+} と酸化チタン表面水酸基の間の静電引力によって安定的に界面を形成した. このことからペロブスカイトの表面の I^- は酸化チタン表面水酸基と静電反発し, CH_3NH_3^+ は立体障害として界面形成を妨げていると考えられる.

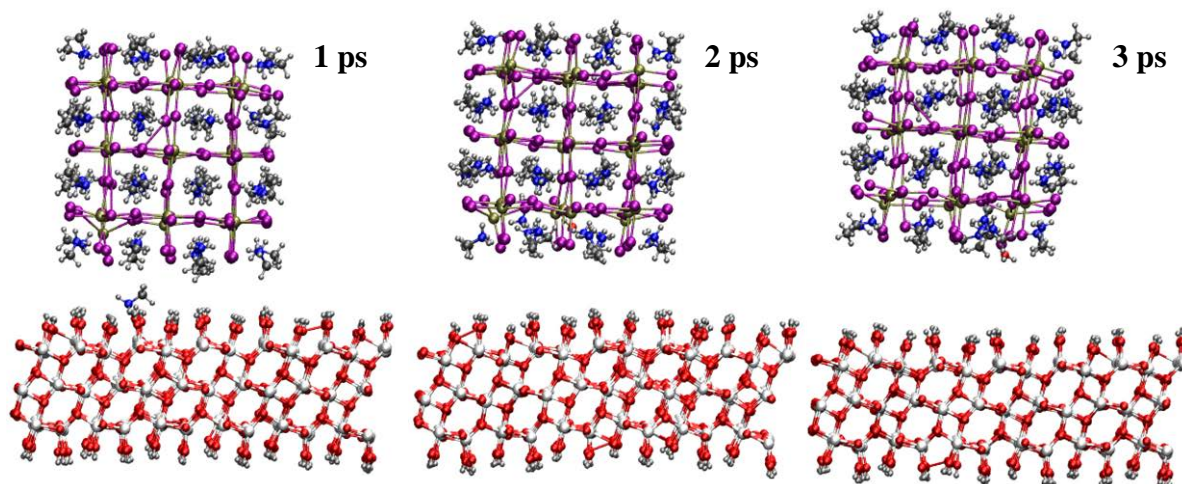


Figure 1

Snapshot structures at the 1, 2, and 3 ps of the interface between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ capped perovskite and TiO_2 .

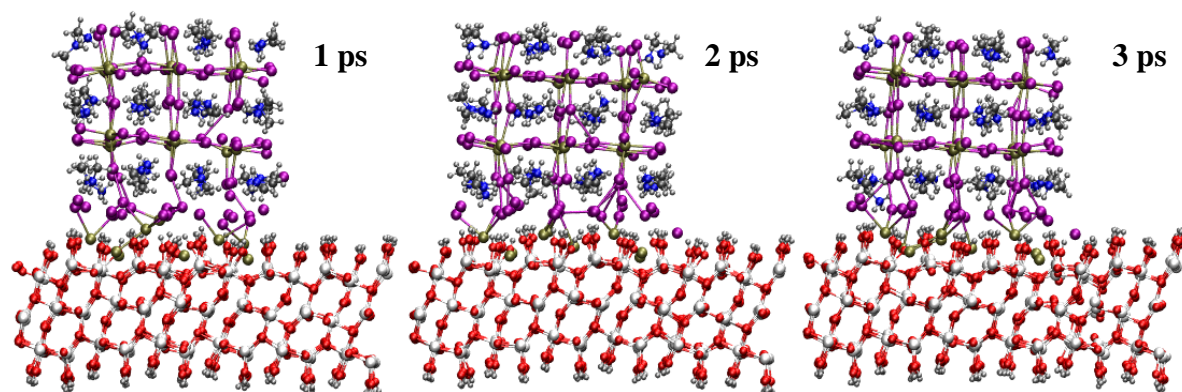


Figure 2

Snapshot structures at the 1, 2, and 3 ps of the interface between PbI_2 capped perovskite and TiO_2 .

TiO_2 表面水酸基をハロゲン置換したもの, 界面にアルカリ金属イオン・フラーレン挿入の修飾を施したものについては当日発表する.

【参考文献】

- [1] A. Kojima et al, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, pp 6050–6051(2009)
- [2] Yang et al., *Science* **356**, pp 1376–1379 (2017)
- [3] L. Cojocaru, *Chem. Lett.* **44**, pp 1557–1559 (2015)