



Московский институт электроники
и математики им. А.Н. Тихонова

Департамент электронной
инженерии

Москва
2025

Исследование влияния структуры межзёренных границ на свойства перовскита CsPbBr_3 для солнечных элементов

Аспирант: Саматов Михаил Рустамович

Научный руководитель: Васенко Андрей Сергеевич

Аспирантская школа по техническим наукам

2.2.2 Электроника, радиотехника и системы связи



Содержание

1. Актуальность исследования
2. Литературные данные
3. Цель, задачи, объект и предмет исследования
4. Методы исследования
5. Электрические свойства перовскита CsPbBr₃
6. Атомные свойства перовскита CsPbBr₃
7. Основные результаты исследования
8. Положения
9. Публикации и апробация
10. Литература



Сравнение современных солнечных элементов^{1,2}

Тип панели	КПД (%)	Срок службы (лет)	Стоимость	Гибкость	Особенности
Монокристаллические кремневые	18-25	20-25	Высокая	Нет	Прямой солнечный свет
Поликристаллические кремневые	12-20	20-25	Средняя	Нет	Рассеянный свет
Тонкоплёночные полупроводниковые	5-12	3-15	Низкая	Да	Легкие, гибкие
Теллурид-кадмиевые	до 15	12-20	Средняя	Да	Промышленность, Токсичность
Органические	5-10	5-10	Средняя	Да	Гибкость
Перовскитные	23-26↑	5-10↑	Низкая	Да	Рассеянный свет



Проблемы, которые решают перовскитные солнечные панели (ПСП)^{2,3}

Проблема	Решение перовскитов
Высокая стоимость кремниевых солнечных панелей	ПСП можно производить при низких температурах (~100 °C) с использованием дешёвых методов, таких как печатные технологии и спин-коатинг, что значительно снижает стоимость конечного продукта.
Низкая эффективность дешёвых солнечных элементов	ПСП уже продемонстрировали КПД 27% (данные NREL на 2025 год), приближаясь к кремниевым панелям, но при гораздо меньших затратах.
Ограниченная адаптивность к различным поверхностям и применениям	ПСП могут быть изготовлены в виде гибких, полупрозрачных и лёгких панелей, подходящих для встраивания в окна, одежду и дроны.
Энергоёмкость и углеродный след производства	ПСП производятся при значительно меньших энергозатратах, что способствует снижению углеродного следа солнечной энергетики.
Недостаточная производительность при рассеянном свете	ПСП демонстрируют высокую чувствительность к широкому спектру солнечного излучения, включая рассеянный свет, что делает их эффективными даже в северных регионах и при облачной погоде.



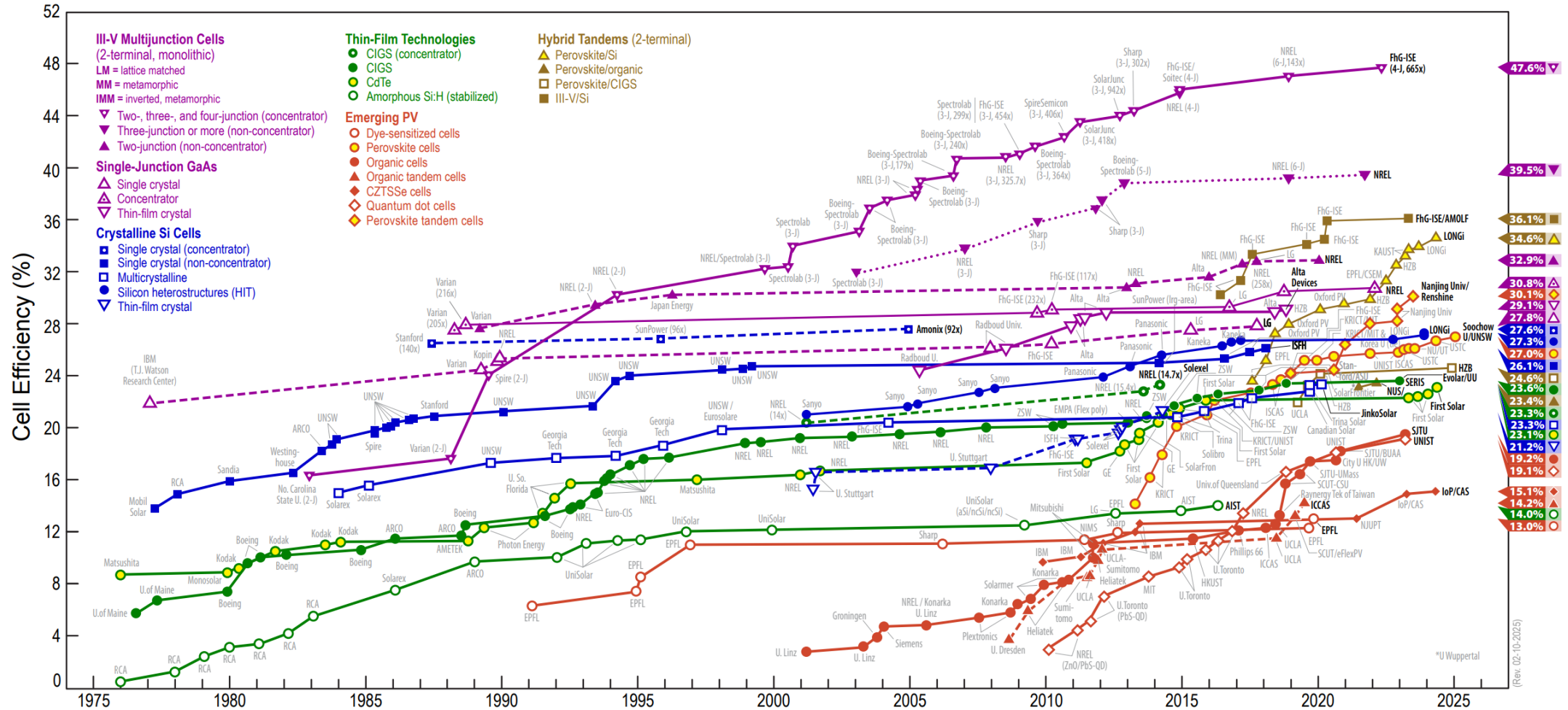
Проблемы, которые решают перовскитные солнечные панели (ПСП) в космической области ⁴

Проблема	Решение перовскитов
Масса и компактность	ПСП в десятки раз легче традиционных солнечных элементов, так как их толщина может быть менее 1 микрона, и они наносятся на лёгкие гибкие подложки (например, полиимид). Это делает их идеальными для космических аппаратов, спутников и марсоходов.
Простота развёртывания	Гибкие ПСП можно сворачивать и разворачивать, как платки. Это особенно важно для кубсатов и развёртываемых солнечных “парусов”.
Устойчивость к радиации	Некоторые исследования (например, ESA, NASA, 2022–2023) показывают, что неорганические перовскиты (включая CsPbBr ₃) обладают неожиданной устойчивостью к радиации, даже после доз, превышающих уровень на орбите Земли. Материалы можно регенерировать или “самоисцелять” при нагревании.
Эффективность при низкой освещённости	Благодаря высокой светопоглощательной способности перовскиты эффективны даже при слабом солнечном излучении, что особенно полезно для миссий к Юпитеру и дальше.



Диаграмма эффективности ячейки солнечной панели (NREL)⁵

Best Research-Cell Efficiencies





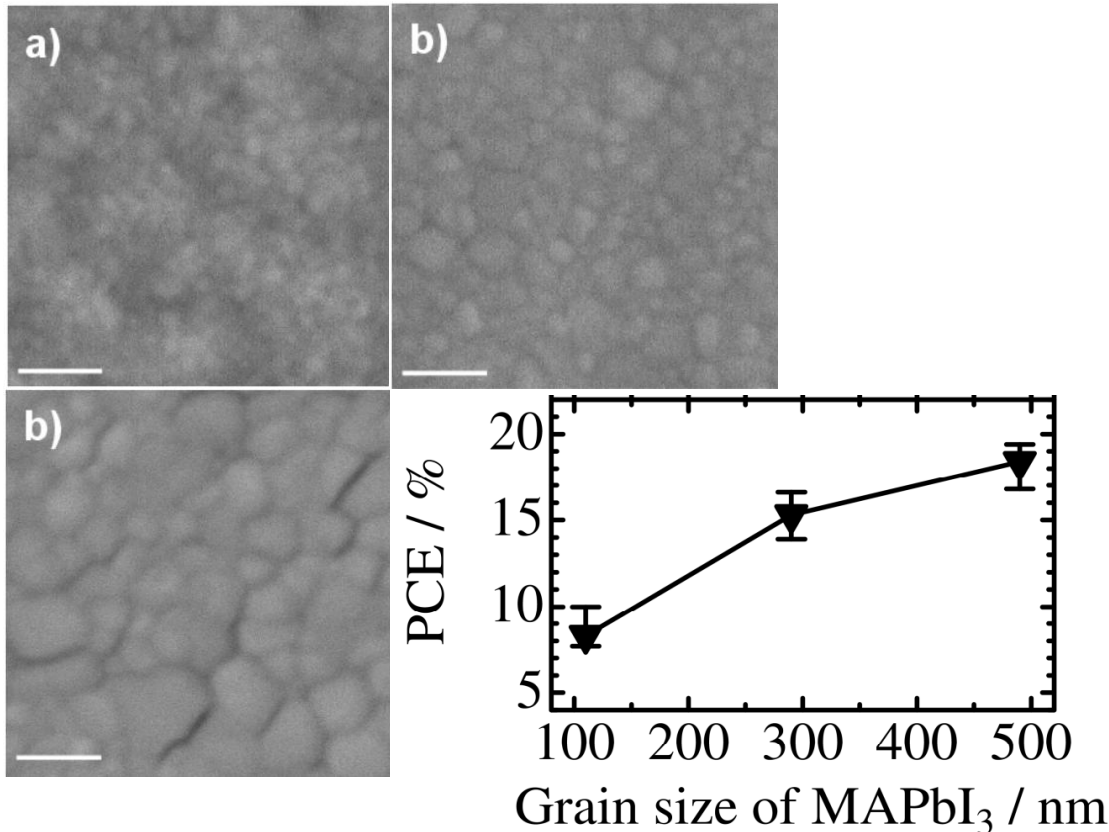
Выбор перовскита

Тип перовскита	Плюсы	Минусы
Гибридные органо-неорганические перовскиты (CH ₃ NH ₃ PbI ₃)	<ul style="list-style-type: none">- Высокая эффективность (до 23-25%).- Хорошие фотогальванические свойства.	<ul style="list-style-type: none">- Проблемы с стабильностью (влага, тепло, кислород).- Сложности с масштабированием производства.
Цезиевые перовскиты (CsPbI ₃ и CsPbBr ₃)	<ul style="list-style-type: none">- Высокая стабильность (устойчивость к влаге и теплу).- Хорошая эффективность (около 20-22%).- Потенциал для тандемных панелей.	<ul style="list-style-type: none">- Эффективность ниже, чем у гибридных перовскитов.- Требуют оптимизации для повышения качества и эффективности.
Калиевые перовскиты (KPbI ₃)	<ul style="list-style-type: none">- Экологическая безопасность (нетоксичность).	<ul style="list-style-type: none">- Низкая эффективность (около 10-15%).
Двух- и многокомпонентные перовскитные смеси	<ul style="list-style-type: none">- Гибкость в настройке свойств.- Улучшенная стабильность.- Высокая эффективность в некоторых случаях.	<ul style="list-style-type: none">- Сложности с производственным процессом.
Перовскиты на основе кальция (CaTiO ₃)	<ul style="list-style-type: none">- Экологическая безопасность.- Высокая термостабильность.	<ul style="list-style-type: none">- Низкая эффективность (около 10-15%).- Проблемы с синтезом и свойствами материала.

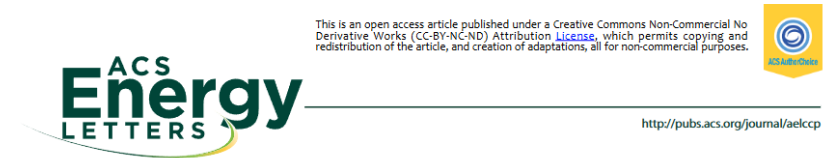


Проблема с увеличением эффективности

Влияние плотности межзеренных границ на эффективность преобразования солнечной энергии⁶



Предположение: Миграция ионов Br с генерацией вакантных мест, приводит к уменьшению эффективности преобразования солнечной энергии.



Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions

Tejas S. Sherkar,[†] Cristina Momblona,[‡] Lidón Gil-Escrig,[‡] Jorge Ávila,[‡] Michele Sessolo,[‡] Henk J. Bolink,[‡] and L. Jan Anton Koster^{*†‡}

[†]Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747AG Groningen, The Netherlands
[‡]Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, C/Catedrático J. Beltrán 2, 46980 Paterna Valencia, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: Trap-assisted recombination, despite being lower as compared with traditional inorganic solar cells, is still the dominant recombination mechanism in perovskite solar cells (PSCs) and limits their efficiency. We investigate the attributes of the primary trap-assisted recombination channels (grain boundaries and interfaces) and their correlation to defect ions in PSCs. We achieve this by using a validated device model to fit the simulations to the experimental data of efficient vacuum-deposited p-i-n and n-i-p CH₃NH₃PbI₃ solar cells, including the light intensity dependence of the open-circuit voltage and fill factor. We find that, despite the presence of traps at interfaces and grain boundaries (GBs), their neutral (when filled with photogenerated charges) disposition along with the long-lived nature of holes leads to the high performance of PSCs. The sign of the traps (when filled) is of little importance in efficient solar cells with compact morphologies (fused GBs, low trap density). On the other hand, solar cells with noncompact morphologies (open GBs, high trap density) are sensitive to the sign of the traps and hence to the cell preparation methods. Even in the presence of traps at GBs, trap-assisted recombination at interfaces (between the transport layers and the perovskite) is the dominant loss mechanism. We find a direct correlation between the density of traps, the density of mobile ionic defects, and the degree of hysteresis observed in the current-voltage (*J-V*) characteristics. The presence of defect states or mobile ions not only limits the device performance but also plays a role in the *J-V* hysteresis.

ARTICLE IN PRESS



Объект исследования: Пленка перовскита CsPbBr₃.

Предмет исследования: Влияние структуры межзеренных границ на электронные, атомные и оптические свойства перовскита CsPbBr₃.

Цель: Изучение влияния структуры межзеренных границ на оптические, атомные и электронные свойства перовскита CsPbBr₃ с целью повышения эффективности солнечных панелей.

Задачи:

1. Провести моделирование межзеренных границ в перовските CsPbBr₃, методом расчета молекулярной динамики с использованием силового поля машинного обучения.
2. Провести расчет электрических свойств перовскита CsPbBr₃. Исследовать влияние продольных деформация на электрические свойства.
3. Провести расчет атомных свойств перовскита CsPbBr₃. Изучить миграцию атомов в структуре. Исследовать влияние температуры на миграцию атомов.
4. Предложить метод по уменьшению влияния межзеренных границ на эффективность преобразования солнечной энергии.

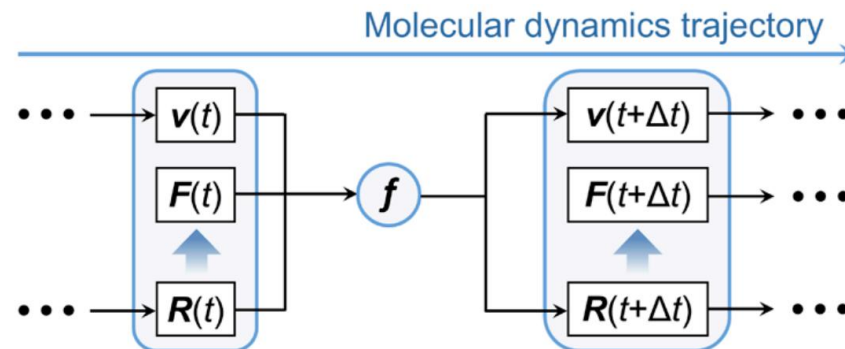
Методы исследования

DeepMD

1. Генерация данных для обучения:
 - DFT расчет (энергии, силы, давление)
2. Обучение нейронной сети:
 - Обучение нейронной сети для предсказания энергии и силы для новых конфигураций.
 - Модели DeepMD могут использовать архитектуру нейронных сетей, такие как графовые нейронные сети.
3. Экспорт обученной модели в формат LAMMPS.

LAMMPS

1. Инициализация системы
2. Вычисления сил, основываясь на расчете DeepMD
3. Решение уравнений движения
4. Обновление состояния системы
5. Повторение шагов



Python

1. Обработка результатов вычисления LAMMPS: Расчёт смещения атомов с учетом периодичности системы.
2. Расчет среднеквадратичного смещения атомов (все возможные комбинации)
3. Расчет параметров отличия высокоподвижных от малоподвижных атомов структуры.
4. Расчет радиальной функции распределения и координационных чисел.
5. Расчет температурных зависимостей.
6. Расчет коэффициента диффузии и энергии активации.
7. Аппроксимация и финальная обработка результатов

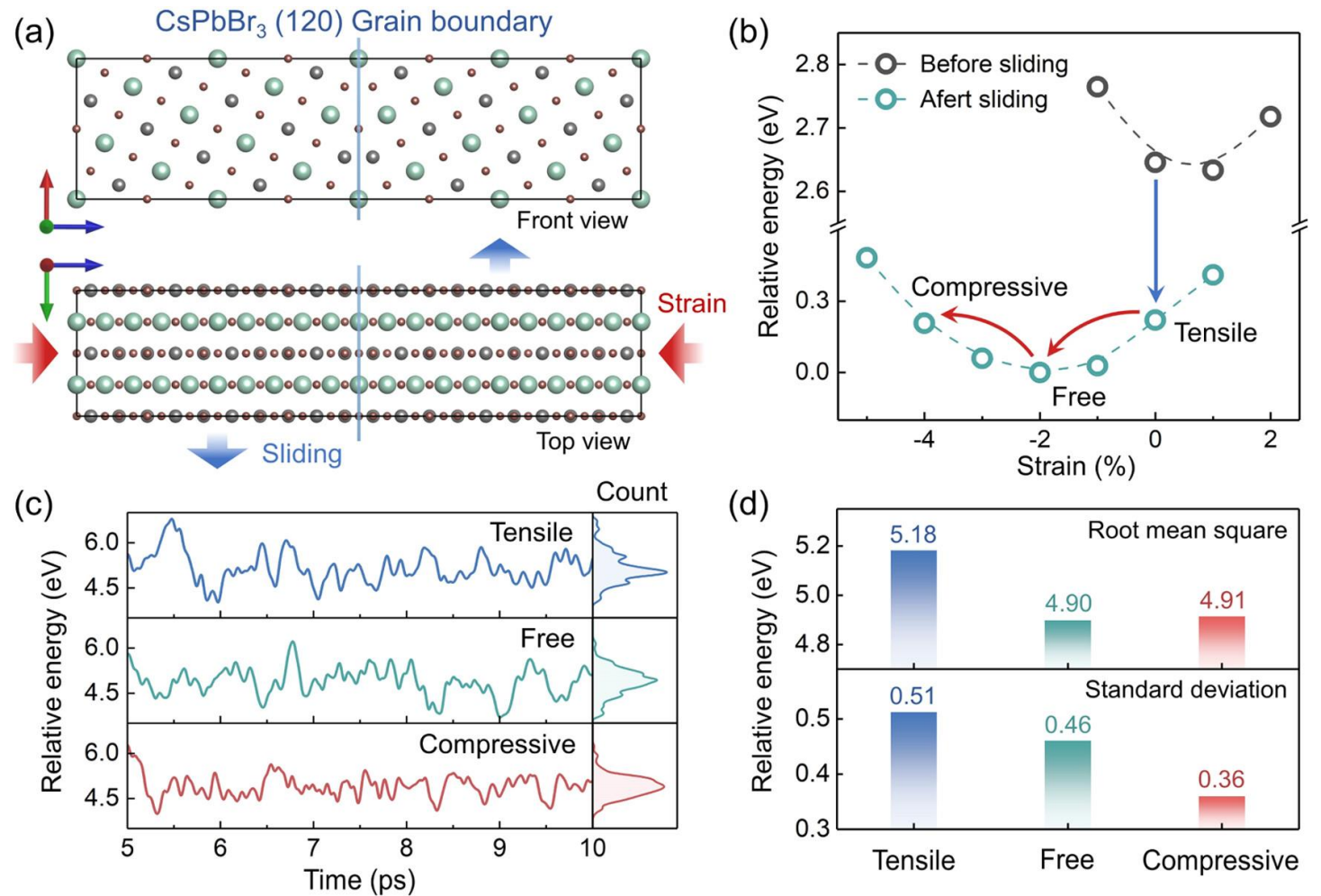
Потенциальная энергия

Рисунок а – Вид спереди и сверху структуры CsPbBr₃ в междоменной границе. Синими стрелками указаны направления скольжения, красными – внешнее сжатие.

Рисунок б – Относительная потенциальная энергия системы в зависимости от степени сжатия.

Рисунок с – Относительная флуктуация потенциальной энергии различных моделей за последние 5 пс симуляции.

Рисунок д – Среднеквадратичное и стандартное отклонение результатов относительной потенциальной энергии.



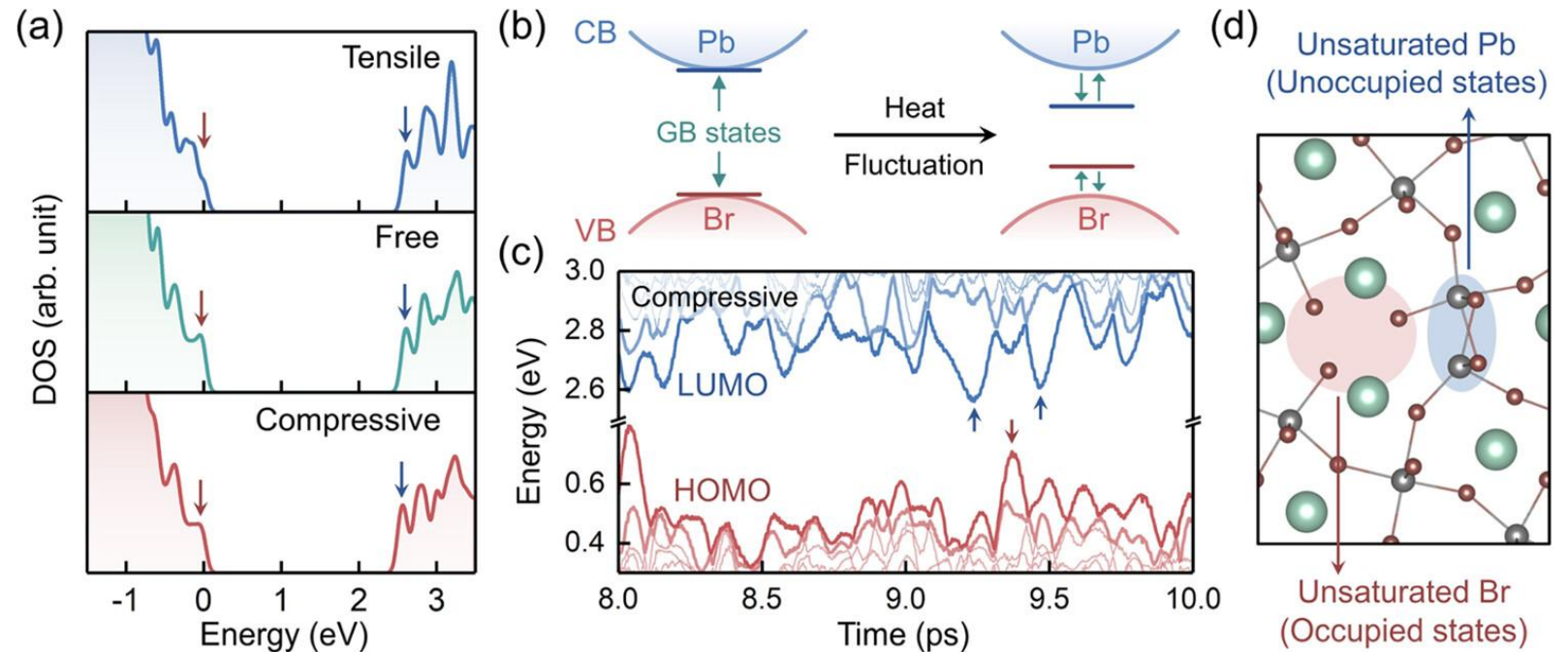
Уровни энергии

Рисунок а – Графики плотности состояний (DOS) моделей межзеренных границ. Красные и синие стрелки указывают на состояния края зоны.

Рисунок б – Схема изменений электронной структуры границы зерен при тепловых флуктуациях.

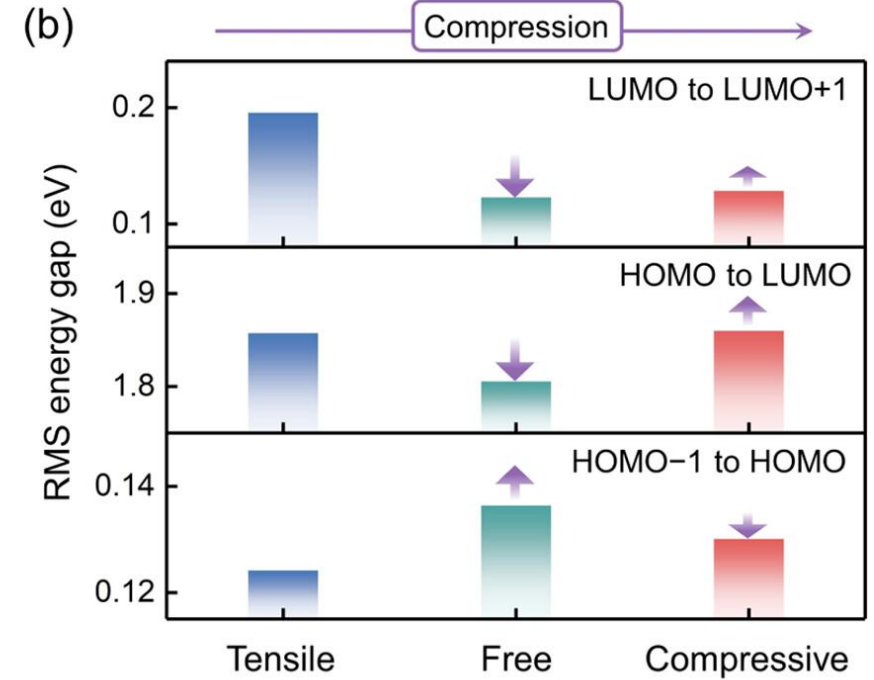
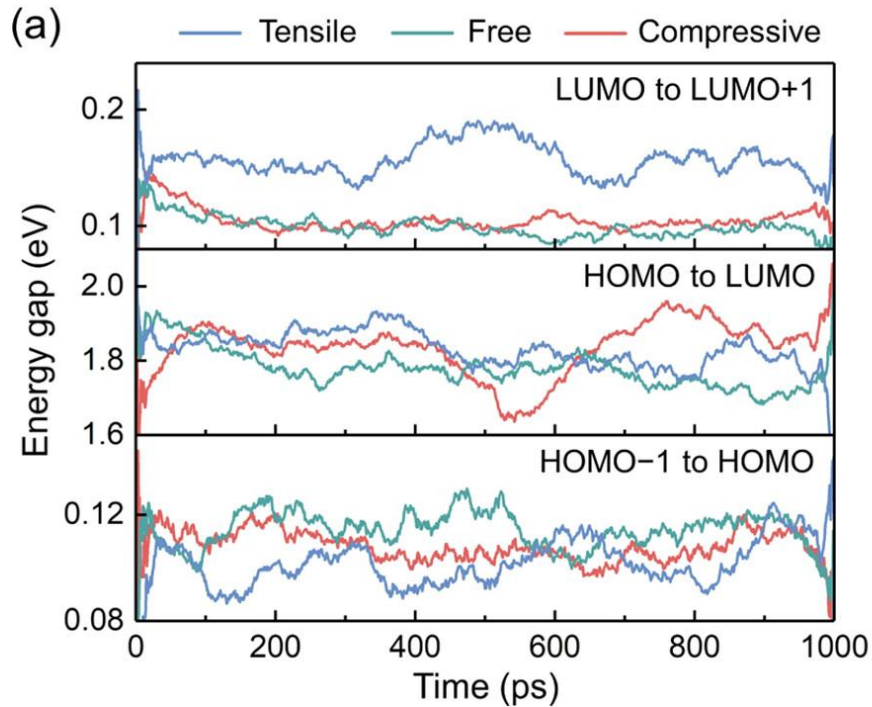
Рисунок с – Эволюция уровня энергии модели сжатия за последние 2 пс.

Рисунок д – Структуры ненасыщенных атомов Pb и Br в области границы зерен.



Энергетическая щель

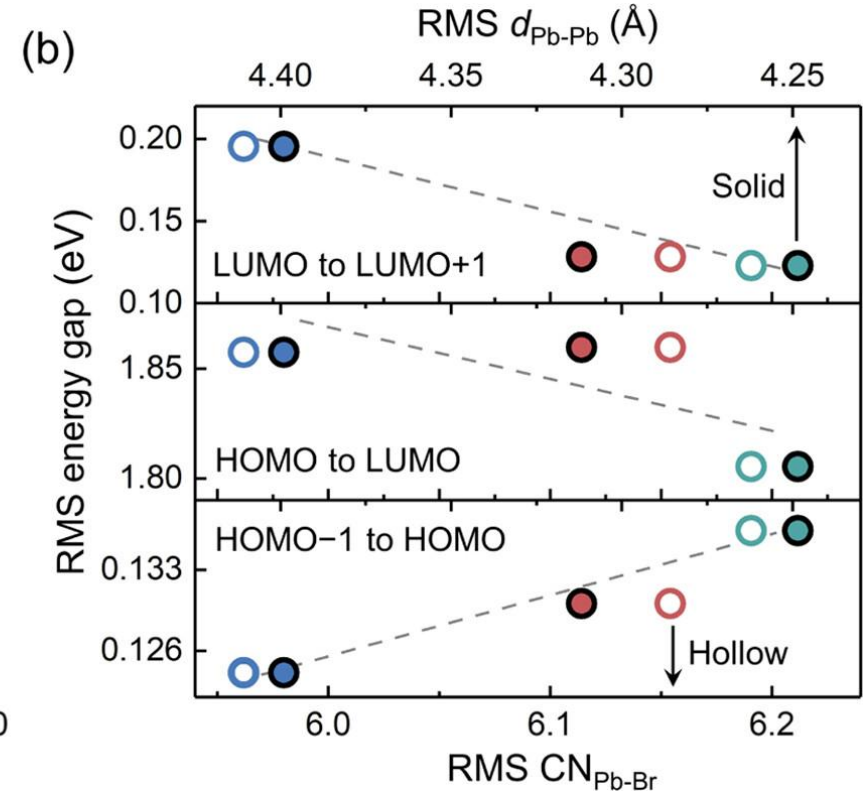
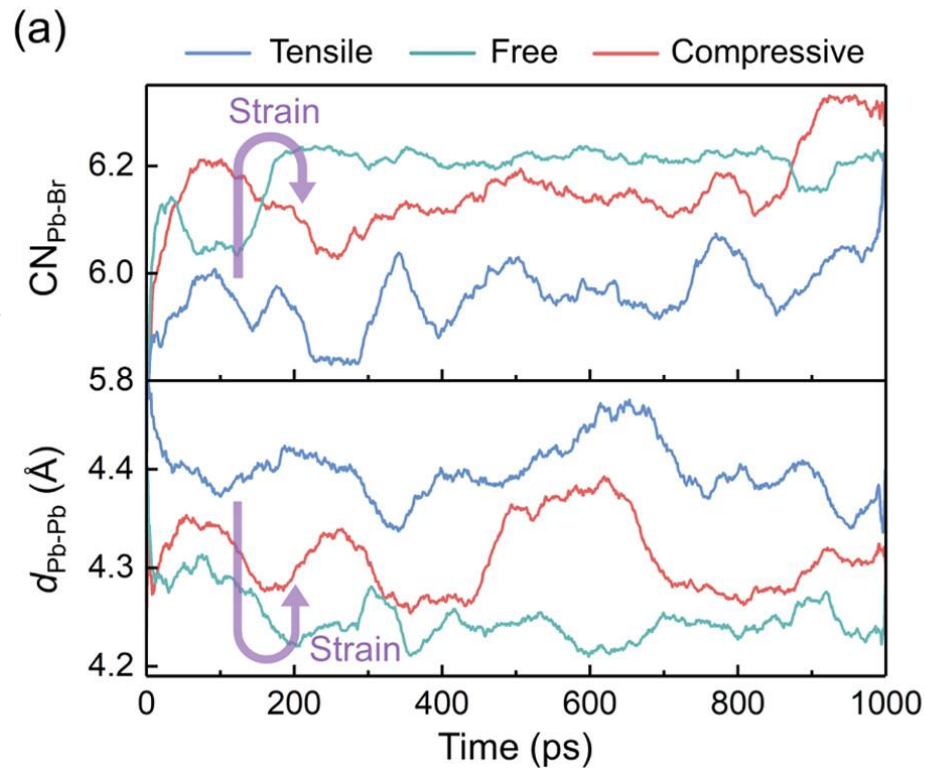
Рисунок а – Эволюция энергетической щели моделей границ зёрен.
Рисунок б – Среднеквадратичное значение (RMS) энергетической щели.



Координационные числа

Рисунок а – Эволюции координационного числа Pb–Br (CN_{Pb-Br}) и расстояния Pb–Pb (d_{Pb-Pb}) в области границ зерен в различных моделях.

Рисунок б – Зависимость среднев квадратичного значения (RMS) энергетических щелей от среднев квадратичного значения координационного числа Pb–Br (CN_{Pb-Br}) и расстояния Pb–Pb (d_{Pb-Pb}) в различных моделях границ зерен.



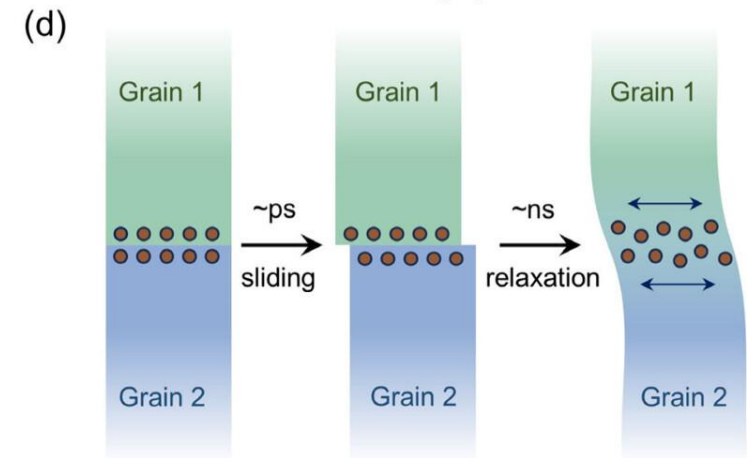
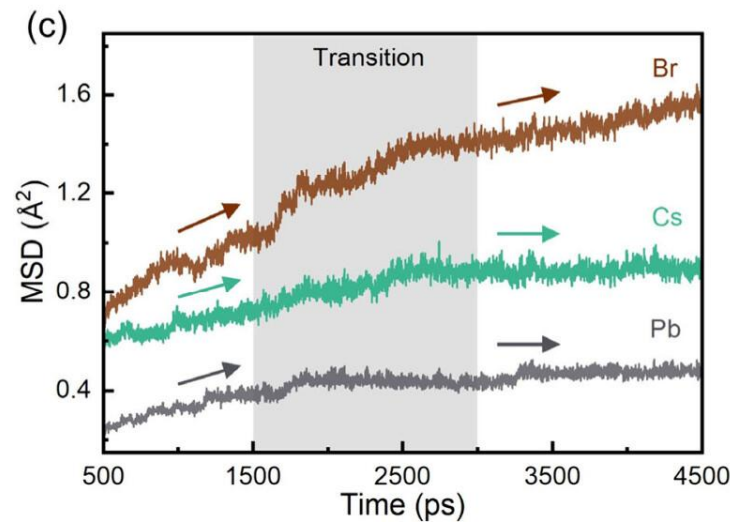
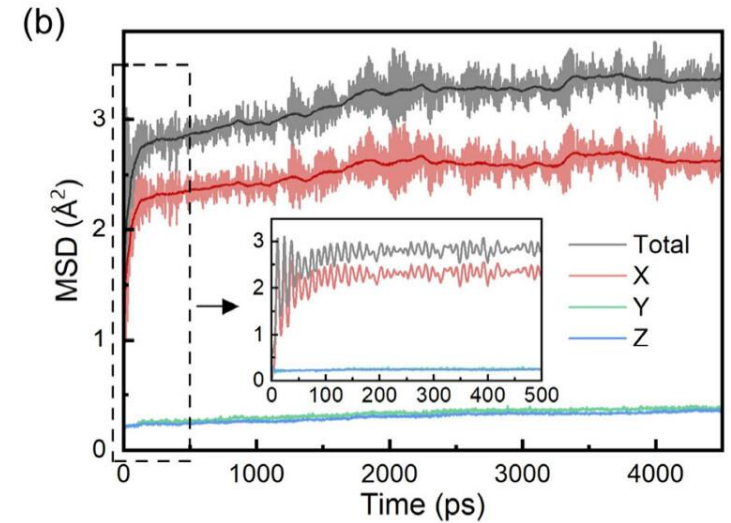
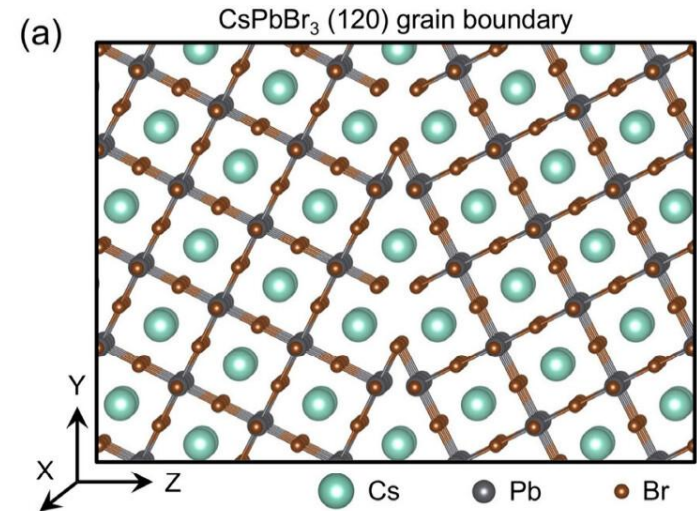
Структура CsPbBr₃

Рисунок а – Рассматриваемая структура перовскита CsPbBr₃ (приближена граница зерен), содержащая 6400 атомов. Состоит из двух зерен, расположенных под углом 36,8°. Размеры структуры: 47.46 X 53.06 X 105.07 Å.

Рисунок б – Среднеквадратичное смещение, рассчитанное для всех атомов структуры, по каждой оси и в объеме.

Рисунок с – Среднеквадратичное смещение атомов Cs, Pb и Br, с обозначенной границей стабилизации структуры.

Рисунок d – Схема структурной эволюции межзеренной границы.



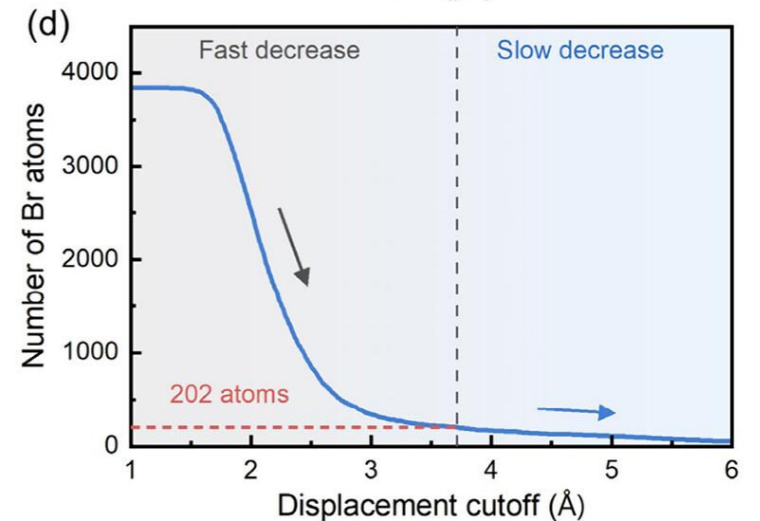
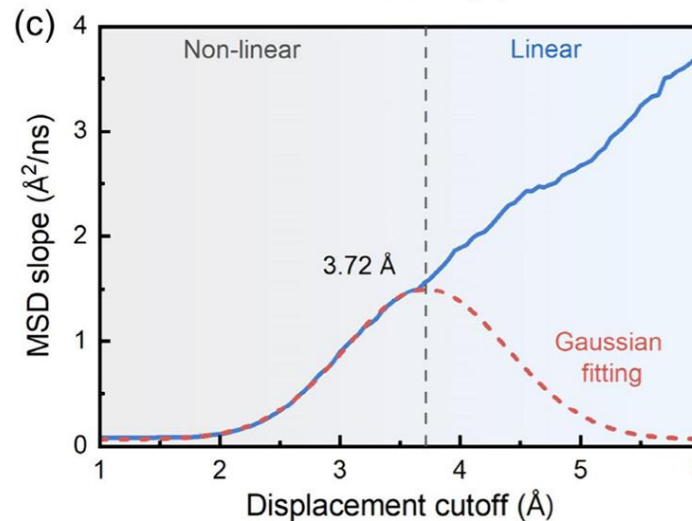
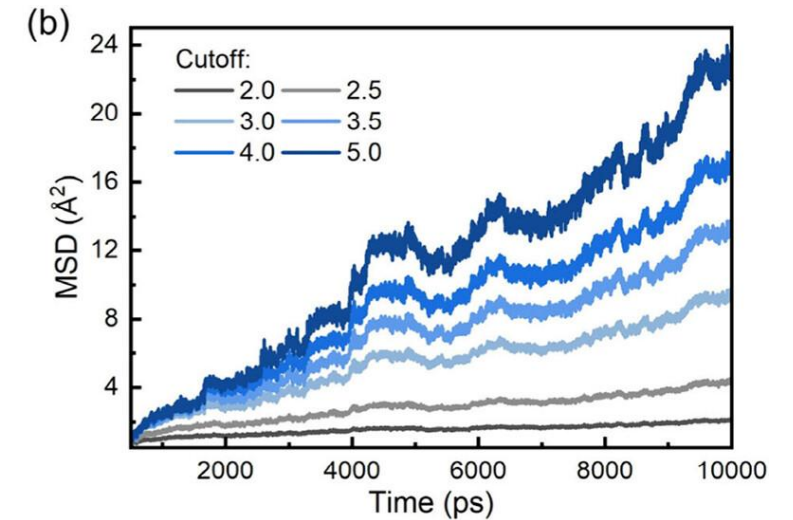
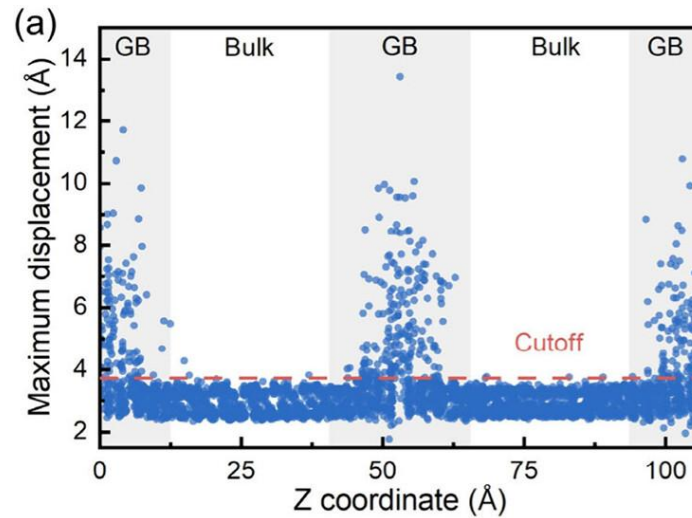
Сепарация атомов Br

Рисунок а – Максимальное смещение атомов Br в зависимости от их конечного положения по оси Z.

Рисунок б – Среднеквадратичное смещение «высокоподвижных» атомов в зависимости от значений среза.

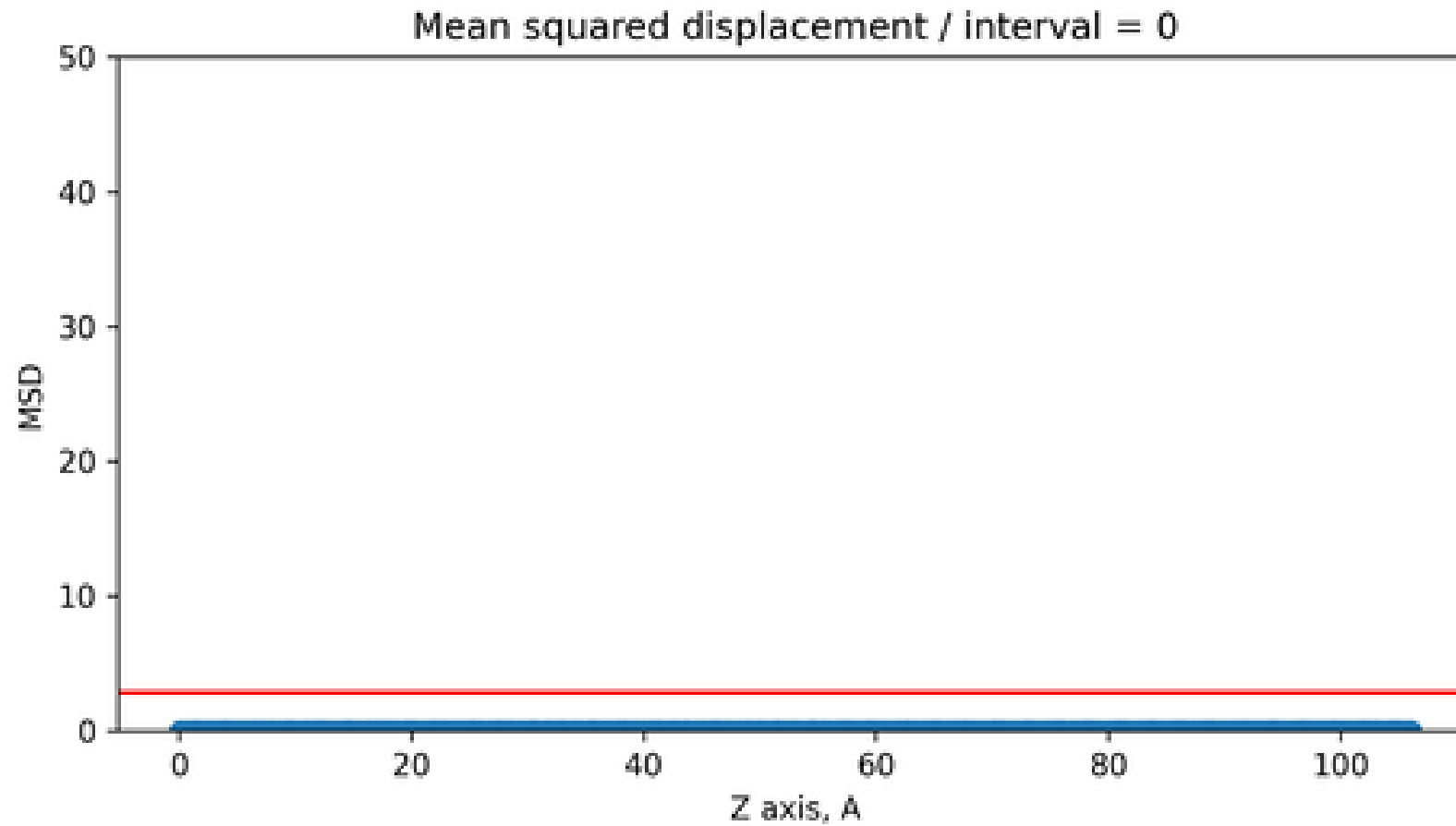
Рисунок с – Зависимость наклона линейной аппроксимации среднеквадратичного смещения «высокоподвижных» атомов от значений среза максимального смещения.

Рисунок д – Зависимость количества «высокоподвижных атомов» от значений среза.





Миграция атомов Br



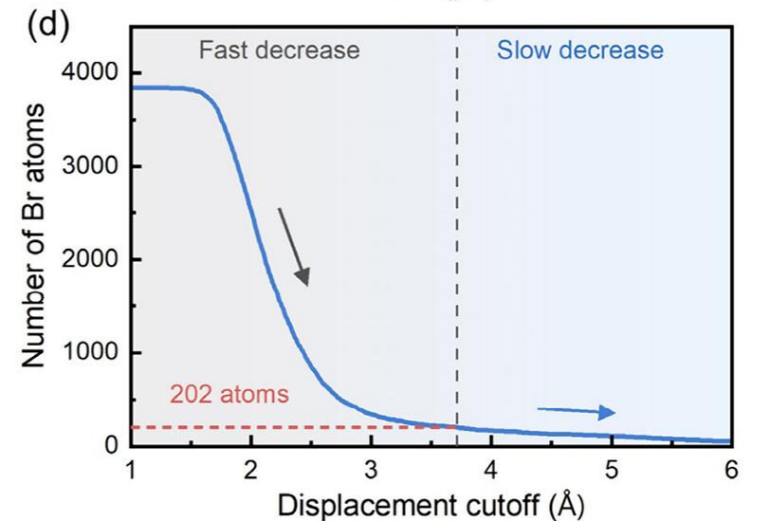
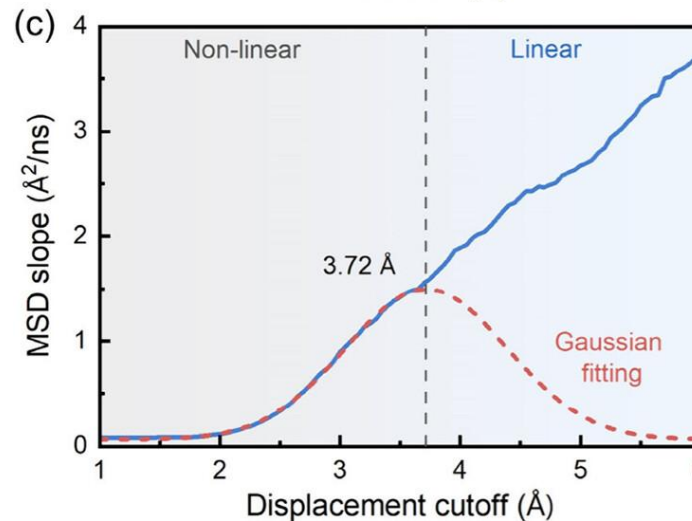
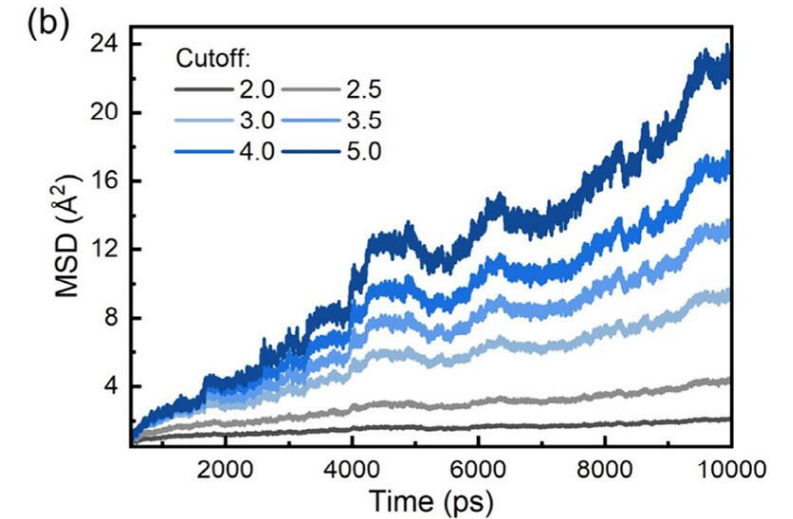
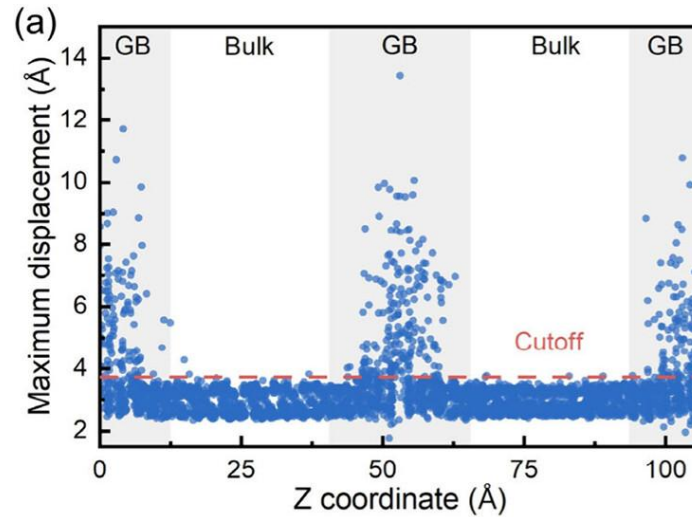
Сепарация атомов Br

Рисунок а – Максимальное смещение атомов Br в зависимости от их конечного положения по оси Z.

Рисунок б – Среднеквадратичное смещение «высокоподвижных» атомов в зависимости от значений среза.

Рисунок с – Зависимость наклона линейной аппроксимации среднеквадратичного смещения «высокоподвижных» атомов от значений среза максимального смещения.

Рисунок д – Зависимость количества «высокоподвижных атомов» от значений среза.

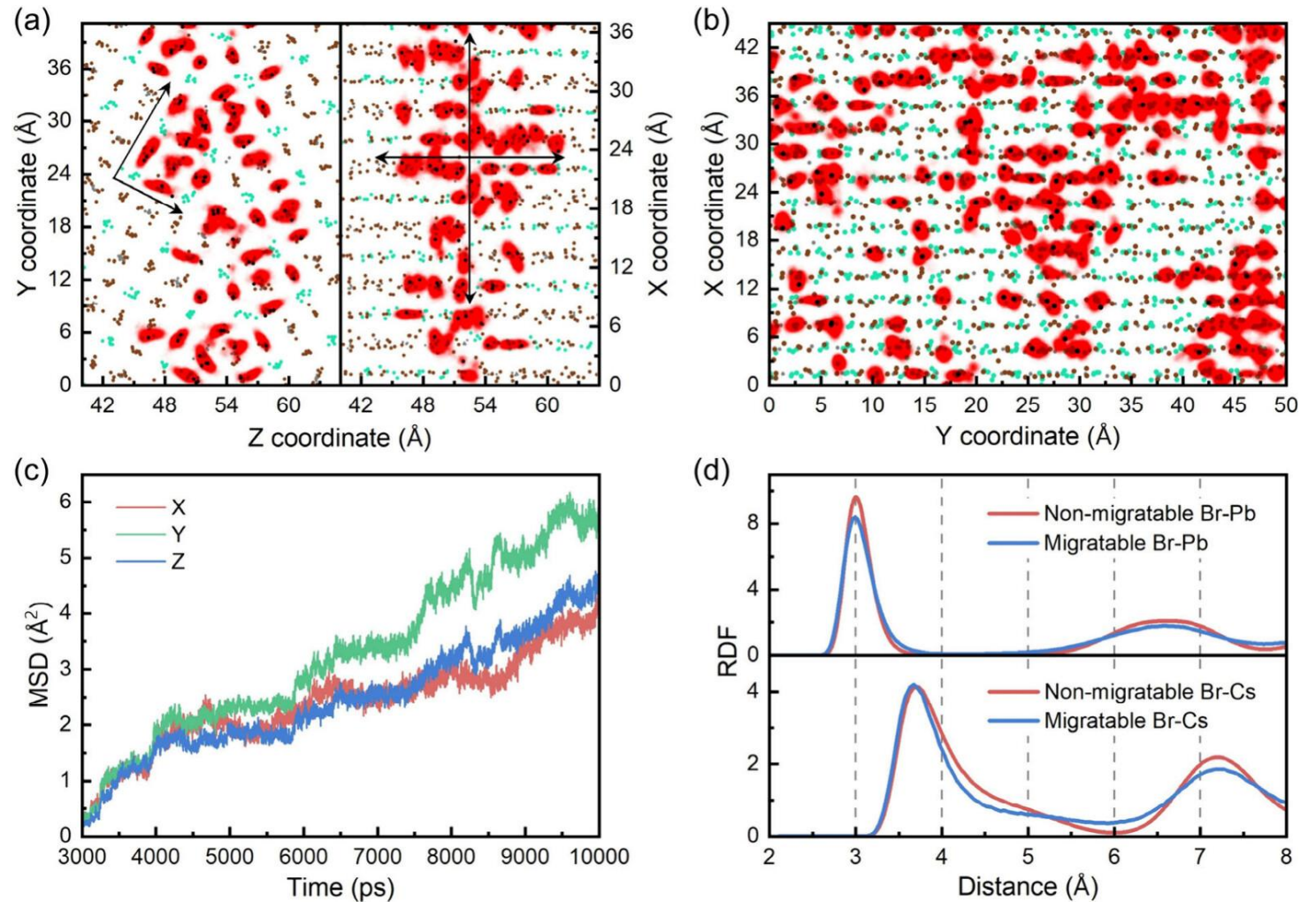


Высокоподвижные атомы (атомы границы)

Рисунок а, b – Распределение мигрирующих атомов Br во время равновесной диффузии на (a) фронтальном (левая панель), верхнем (правая панель) и (b) боковом видах. Положения мигрирующих атомов Br на каждом временном шаге показаны как частично прозрачные красные круги.

Рисунок с – Среднеквадратичное смещение высокоподвижных атомов Br, рассчитанное для каждой оси.

Рисунок d – Радиальная функция распределения для мигрирующих и немигрирующих атомов Br.



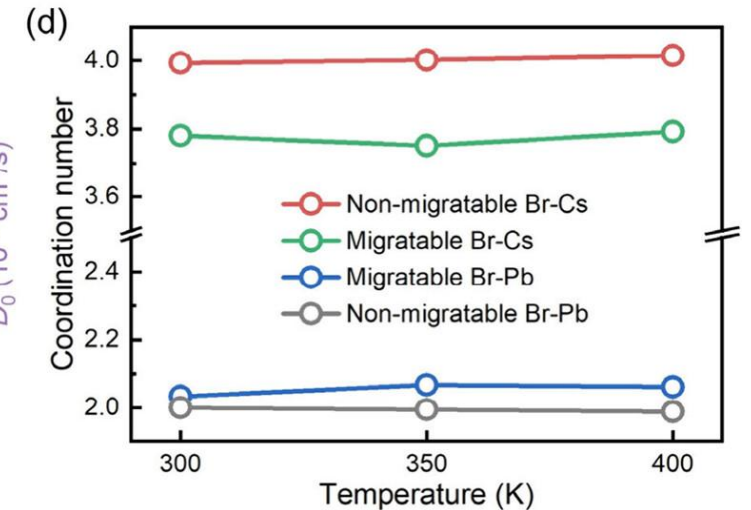
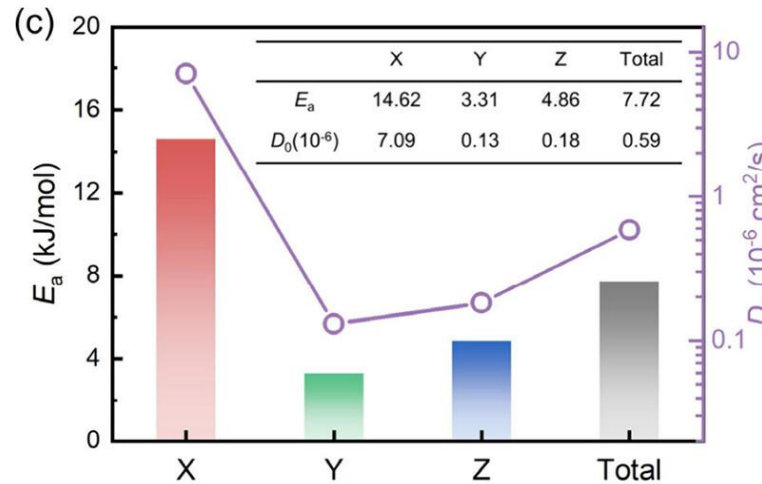
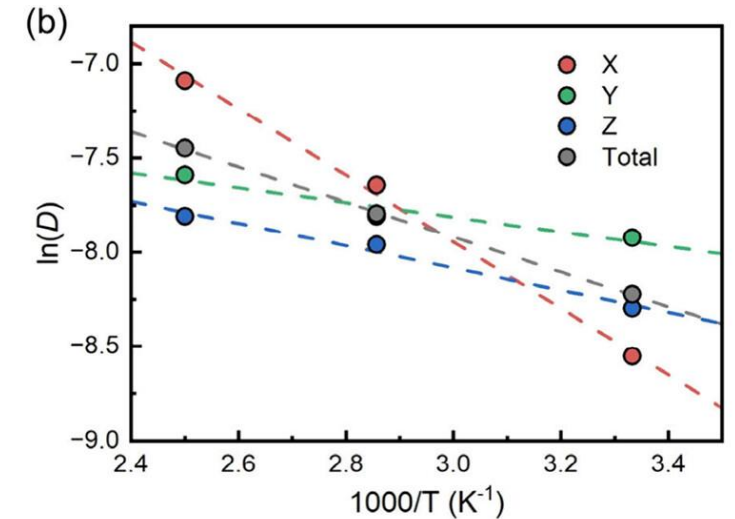
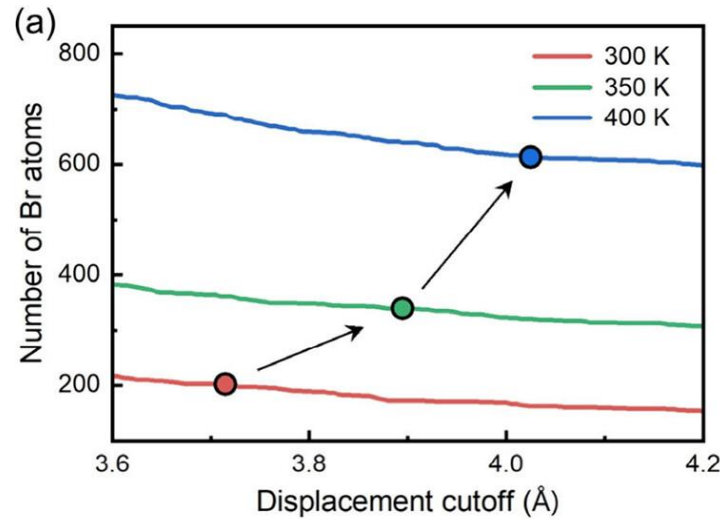
Температурная зависимость

Рисунок а – Количество высокоподвижных атомов Br в структуре пир разных температурах (300 К – 202 атома, 350 К – 340 атомов, 400 К – 613 атомов).

Рисунок б – Температурная зависимость коэффициентов диффузии мигрирующих атомов вдоль различных направлений.

Рисунок с – Энергии активации и предэкспоненциальные множители диффузии Br вдоль различных направлений.

Рисунок д – Зависимость первого координационного числа от температуры для различных типов атомов Br.





Основные результаты

1. Проведено моделирование межзеренных границ в перовските CsPbBr₃, методом расчета молекулярной динамики с использованием силового поля машинного обучения.
2. Проведен расчет электрических свойств перовскита CsPbBr₃.
 - Было продемонстрировано, что введение продольной сжимающей деформации эффективно подавляет структурные флуктуации в перовските CsPbBr₃ и устраняет состояния ловушек.
3. Проведен расчет атомных свойств перовскита CsPbBr₃.
 - Доказано раннее предположение о миграции атомов Br.
 - Приведен метод выделения мигрирующих атомов и описано поведение их движения.
 - Рассмотрено влияние температуры на миграцию атомов Br.
4. Предложен метод введения продольного сжатия для уменьшения влияния межзеренных границ на эффективность преобразования солнечной энергии.



Защищаемые положения

Положение 1

Впервые теоретически показано, что атомы брома (Br) в перовските CsPbBr₃ склонны к миграции вдоль межзеренных границ. Для структуры перовскита CsPbBr₃ состоящей из 6400 атомов количество мигрирующих атомов составляет 202, с максимальным удалением иона Br относительно своего начального положения равным 13,43 Å за время симуляции 10 нс.

Положение 2

Приведенный метод отличия высокоподвижных и малоподвижных атомов позволяет проводить точный расчёт их характеристик, а также исследовать влияние температуры на миграцию атомов. Граничное значение среза для сепарации атомов составило 3,47 Å для перовскита CsPbBr₃, находящегося при комнатной температур. Рост температуры с 300К до 400К приводит к увеличению количества мигрирующих атомов с 202 до 613. При этом наблюдается значительное преобладание энергии активации вдоль оси X по отношению к остальным осям (в 4.4 раза больше чем вдоль оси Y и в 3 раза больше чем вдоль оси Z).

Положение 3

Механическое сжатие на 2% стабилизирует структуру межзеренных границ в перовските CsPbBr₃, снижая энергию системы на 0.3эВ для системы из 200 атомов, и плотность ловушек заряда за счёт уменьшения структурных дефектов, что подтверждено первопринципным моделированием с использованием силового поля машинного обучения.



Апробация

Публикации:

Samatov M., Liu D., Zhao L., Kazakova E., Abrameshin D., Das A., Vasenko A., Prezhdo O. Ion Migration at Metal Halide Perovskite Grain Boundaries Elucidated with Machine Learning Force Field // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2024. Vol. 15. No. 50. P. 12362–12369.

Liu D., Wu Y., Mikhail R. Samatov, Andrey S. Vasenko, Evgueni V. Chulkov, Prezhdo O. Compression Eliminates Charge Traps by Stabilizing Perovskite Grain Boundary Structures: An Ab Initio Analysis with Machine Learning Force Field // Chemistry of Materials. 2024. Vol. 36. No. 6. P. 2898-2906.

Конференции:

2nd Sino-Russian Symposium on Chemistry and Materials, “Studies of the influence of grain boundary dynamics on the properties of CsPbBr₃ perovskite” Москва, Россия 2024 (постер)

Межвузовская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых специалистов им. Е.В. Арменского, “Изучение атомных свойств на межзеренной границе в перовскитных материалах” Москва, Россия 2024 (доклад)



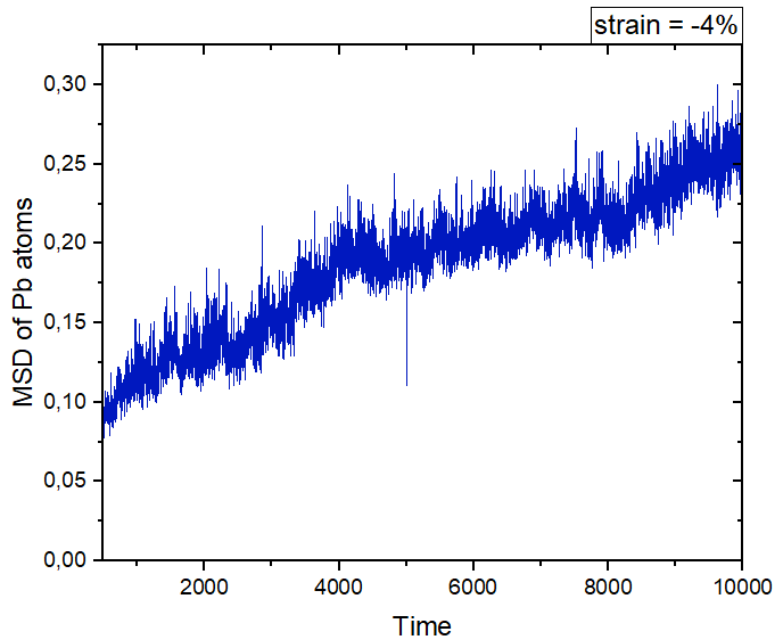
Литература

- 1) M. Vimala , G. Ramadas, M. Perarasi, A. M. Manokar and R. Sathyamurthy A Review of Different Types of Solar Cell Materials Employed in Bifacial Solar Photovoltaic Panel // Energies. 2023. Vol. 16 No. 3605.
- 2) J. Dhilipan, N. Vijayalakshmi, D.B. Shanmugam, R. Jai Ganesh, S. Kodeeswaran and S. Muralidharan Performance and efficiency of different types of solar cell material – A review // Materials Today – Proceedings. 2022. Vol. 66. No. 3. P. 1295-1302.
- 3) S. Zhu and Y. Li Performances of perovskite solar cells at low-intensity light irradiation // Solid-State Electronics. 2020. Vol. 173. No. 107903.
- 4) Y. Miyazawa, M. Ikegami, H.-W. Chen, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Hirose and T. Miyasaka Tolerance of Perovskite Solar Cell to High-Energy Particle Irradiations in Space Environment // iScience. 2018. Vol. 2. P. 148-155.
- 5) Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- 6) H. D. Kim, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells with Different Grain Sizes // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. Issue 5. P. 917-922.
- 7) T. S. Sherkar, C. Momblona, L. Gil-Escrig, J. Ávila, M. Sessolo, H. J. Bolink and L. J. A. Koster Recombination in Perovskite Solar Cells: Significance of Grain Boundaries, Interface Traps, and Defect Ions // ACS Energy Letters. 2017. Vol. 2. Issue 5. P. 1214-1222.

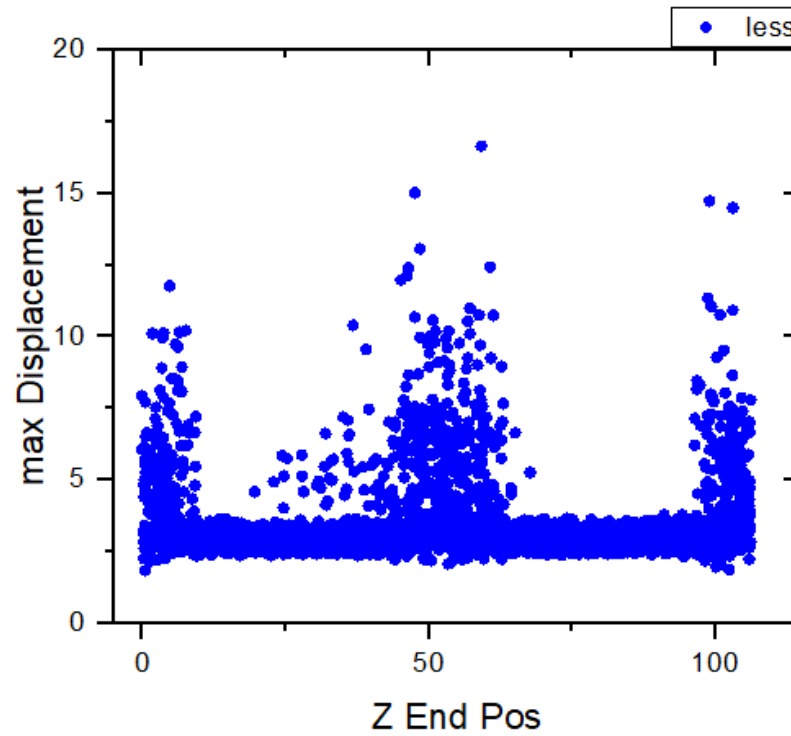


Дальнейшая работа

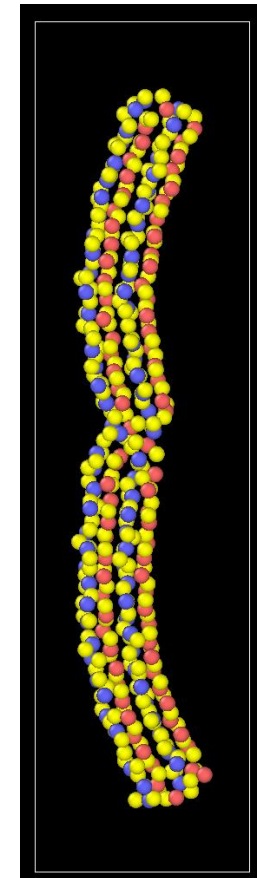
Миграция ионов при продольном сжатии



Точечные дефекты на границе зерен



Изгиб структур





Спасибо за внимание!