

KMC Simulation of Two-Dimensional $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite Growth

Pingchuan Ma PB17020877

2020.2.21

摘要

在制备钙钛矿的过程中，需要将溶液中的 PbI_2 沉积到 SiO_2 基底上，此过程为溶液中晶体的生长，在光学显微镜下可以看到晶体的分布，于是我们想模拟这个过程。在用Monte Carlo Markov (MCMC)方法计算晶体生长的优势在于以最快的速度收敛到晶体生长的平衡态，但实际上并没有揭示晶体生长的物理过程，为此需要引入动力学因素的Monte Carlo模拟，也即KMC方法。本文将讨论KMC模拟过程中的算法以及不同动力学环境下晶体生长的形貌。

目录

1 引言	1
2 公式和算法	2
2.1 动力学原理	2
2.2 KMC算法	3
3 计算结果及讨论	4
4 结论	4
5 实验方法	7

1 引言

有机-无机铅卤钙钛矿 (Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite) 是近年来非常热门的一种光伏材料，每年材料领域都有很多相关的文章。石墨烯的二维结构给了我们很多的启示，二维结构具有很多优点：导热系数高、高迁移率、超薄透明、柔性可卷曲。但是石墨烯没有能带，不是一种半导体，于是人们开发出数十种二维半导体材料。这些材料的出现给即将终结的摩尔定律注入了新的希望。

钙钛矿型材料具有 ABX_3 的分子式，见图1，每个晶胞由5个原子组成，阳离子A位于一个角，金属阳离子B位于中心，6个最近邻阴离子X在六个平面的中心有共享八面体角，其中A是单价阳离子(例如 CH_3NH_3 , Cs)，B是二价阳离子(如 Pb^{2+} , Sn^{2+})，X是卤化物阴离子(如Cl, Br, I)。这种材料具有成本低，

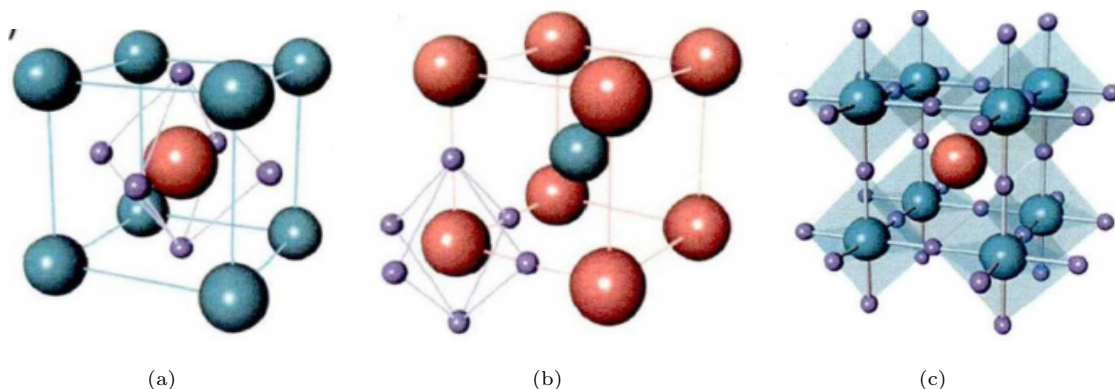


图 1: (a).A粉球, B绿球, X紫球 (b).另一种构型, 与a等价 (c).正八面体排列延伸

电光转换效率高, 颜色纯度高, 可调制性强等优良光电器件特性, 有希望成为下一代显示和照明应用的候选者。有机-无机铅卤钙钛矿材料是极具潜力的下一代光伏材料。它具有载流子迁移率高, 延展性好, 带隙可调控等优点。

很自然的, 我们就想到了制备二维的钙钛矿薄膜, 测试其器件的各种性能。关于制备方法: 最初[?]是由类似于分离石墨烯的微机械剥离法生得到超薄的2D钙钛矿薄片。之后[?, ?]有人利用利用气相沉积法(CVD)得到超薄钙钛矿薄膜, 此方法可复现, 不再是完全依赖于手艺(撕薄膜应该是个很无聊的过程)。溶液自组装方法减少了操作的复杂度, 可以制备厚度约500nm的方形单晶 $CH_3NH_3PbI_3$ 。然而, 由于其化学稳定性差、结晶速度快、晶化率低等原因, 合成单个晶格厚度的2D钙钛矿, 依旧是个难题。

本文中我们采用一种溶液中钙钛矿晶体的自组装来生长晶体。我们发现一个很有意思的现象, 由于钙钛矿是正八面体结构, 三维钙钛矿的配位数是6, 二维钙钛矿的配位数就是4。最后我们发现生长的主要情况确是正六边形的晶块。为了验证这奇妙的现象, 我决定用计算机来模拟生长的过程。上课时讲过用MCMC方法可以模拟在某一外场下晶体达到平衡态时候的样貌。但实际上, 溶液中晶体的生长很难达到一个平衡态, 因为不能指望晶体的溶解速率和生长速率达到一致。在现实情况下, 溶液浓度不变的时候, 晶体总是以一定速度生长的。另一方面MCMC方法只能得到最后的生长形貌, 但实际上此方法是以最快速度收敛到平衡态, 却并没有考虑到晶体生长的动力学因素。

目前大部分对于晶体生长的研究都是气相中的晶体生长, 而我们希望能通过考虑动力学因素的Monte Carlo方法来模拟溶液中晶体生长的过程。

2 公式和算法

2.1 动力学原理

设该晶体为四方 Kossel 晶体, 仅考虑最近邻相互作用。用二维数组代表一个晶体生长表面的高度。值得说明的一点是: 晶体在实际生长中不排除在晶体中有空洞的存在, 也就是晶体会向内生长。但是考虑这种因素会大大增加计算的复杂度, 导致几乎不可能用常规的处理方法来解决, 为此我们假定晶体

生长不会产生空洞。这样的假设是合理的：我们模拟的是二维钙钛矿，最大的厚度也不过是几层原子，空洞的情况很难发生。

同时考虑晶体表面存在的四种相互作用：(1) 基元吸附在生长表面 (简称吸附)；(2) 基元离开晶体表面 (简称脱附)；(3) 基元在晶体表面的聚集 (简称聚集)；(4) 基元在晶体表面的扩散 (简称扩散)。

基元的吸附概率 k_i^+ 和脱附概率 k_i^- 可分别表示为

$$k_i^+ = f_t \times \exp\left(-\frac{\alpha(2-i)}{4} + \frac{\beta}{2}\right)$$

$$k_i^- = f_t \times \exp\left(\frac{\alpha(2-i)}{4} + \frac{\beta}{2}\right)$$

其中 i ($= 0, 1, 2, 3, 4$) 是晶体表面生长基元的最近邻配位数,在SOS模型中我们不用考虑钙钛矿在垂直方向上的相互作用,这不一定很合理,但目前我们先这样假设。 f_t 代表单位时间出现的试探次数,它由粘性流体的活化自由能 ΔG_η 决定,即

$$f_t = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_\eta}{kT}\right)$$

α 用于描述晶体表面的热粗糙度,其定义可表述为:

$$\alpha = \frac{2}{kT}(\Phi_{ss} + \Phi_{ff} - 2\Phi_{sf})$$

其中 Φ_{ss} 表示最近邻固体-固体基元对的键能, Φ_{ff} 是最近邻液体-液体基元对的平均键能, Φ_{sf} 是最近邻固体-液体基元对的键能。式中的参数 β 用于描述结晶成核的驱动力(过饱和度),有时称为动力学粗糙系数,它与流体和固体的化学势的差值成正比,即

$$\beta = \frac{\Delta\eta}{kT} = \ln(1 + \sigma)$$

σ 是相对过饱和度。表面聚集和扩散就是基元方块在某一表面座点(有 i 个近邻方块)离开晶体表面和在另一座点(有 j 个近邻方块)进入晶体表面两种事件的组合,因此表面聚集和扩散概率可分别表示为

$$k_{ij}^a = b k_i^+ k_j^-$$

$$k_{ij}^s = b k_i^- k_j^+$$

b 取决于晶体的表面交换的活跃度。

2.2 KMC算法

在我们的模拟中,先用所有座点发生的所有可能事件的频率总和 K 对于各事件归一化,使得每个单位时间发生一步MC模拟,MC是Monte Carlo模拟的次数。

$$K = \sum_x \sum_y K_{xy} = \sum_x \sum_y (k_i^+ + k_i^- + \sum_{q=1,2,3,4} k_{ij}^a + \sum_{q=1,2,3,4} k_{ij}^s)$$

$$K_x = \sum_y K_{xy}$$

其中 (x, y) 是座点的坐标, q 代表聚集和扩散方向。算法步骤如下:

- (1) 设置晶体表面矩阵。晶体表面可用二维数组h表示,数组元数值 h_{xy} 表示晶体表面不同位置的高度。并通过数组元素 h_{xy} 计算 $k_i^+, k_i^-, k_{ij}^a, k_{ij}^s, K_{xy}, K_x, K_y$, 并令时间 $x = 0, y = 0, t = 0, MC = 0$ 。
- (2) 生成一个在 $(0, K)$ 区间均匀分布的随机数 ξ
- (3) 若 $x < x_{max}$ 且 $\xi \geq K_x$, 则令 $x = x + 1, \xi = \xi - K_x$
- (4) 若 $y < y_{max}$ 且 $\xi \geq K_y$, 则令 $y = y + 1, \xi = \xi - K_y$
- (5) 选择事件 :若 $\xi < k_{i(x,y)}^+$,基元吸附;否则若 $\xi < k_{i(x,y)}^+ + k_{j(x,y)}^-$,基元脱附;其它情形 ,随机选择表面迁移也就是聚集或者扩散 ,扩散方向取1,2,3,4中的随机数。
- (6) 依据 (5) , 增加或减少座点 (x, y) 或 (x', y') 的高度 h_{xy}
- (7) Monte Carlo模拟的步数+1, 随机数也+1: $MC = MC + 1$, 若 $MC = MC_{max}$, 执行输出结果(10)
- (8) 刷新 $k_i^+, k_i^-, k_{ij}, K_{xy}, K_x, K_y$;
- (9) 返回(2) ;
- (10) 输出结果。

3 计算结果及讨论

大致的设置参数后我们得到不同步数下的晶体高度分布图:

很明显在图中可以看出有成六边形的晶块分布。随着MC步数的增加这种效应更加的明显, 不过由于计算机性能的限制, 900个点上进行40000步KMC模拟已经到达极限。对比与我们实验做出的结果开看符合的还是比较好的。

在光学显微镜下, 我们看到有规则的六面体晶格, 这与KMC模拟吻合的非常好。调整参数可以使实验结果和模拟的结果吻合的更加好, 得到更加明显六边形晶体。很奇怪的是为什么钙钛矿在平面生长的配位数为4, 但是最后的却是六边形和三角形。KMC模拟和实验数据很好的拟合给我们提供了用计算机模拟正六边形钙钛矿薄膜最佳生长条件可能的方法。

4 结论

本文提供了一种简单的模拟溶液中晶体生长的方法, 并与实验符合的很好, 有希望作为减轻重复实验的方法, 可以直接通过KMC模拟得到比较好的生长参数。

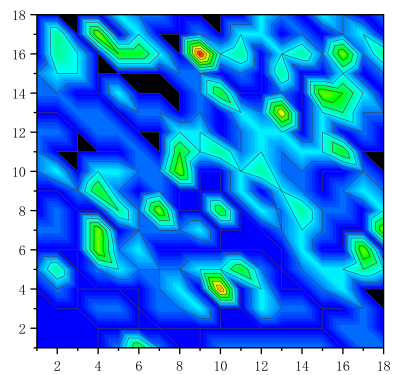
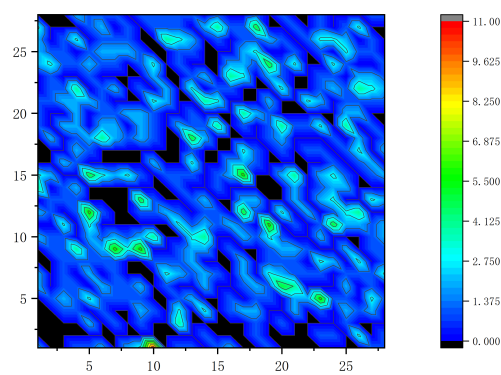
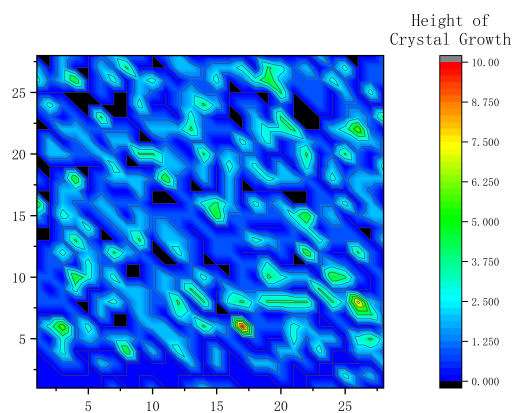
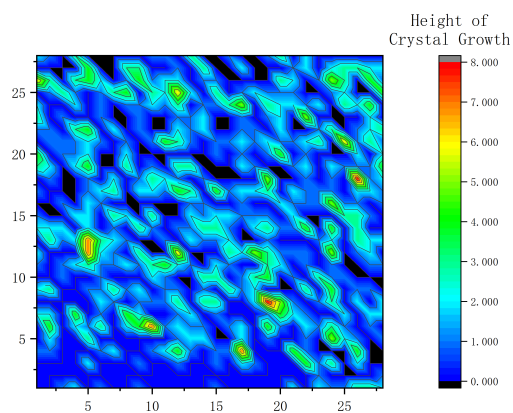
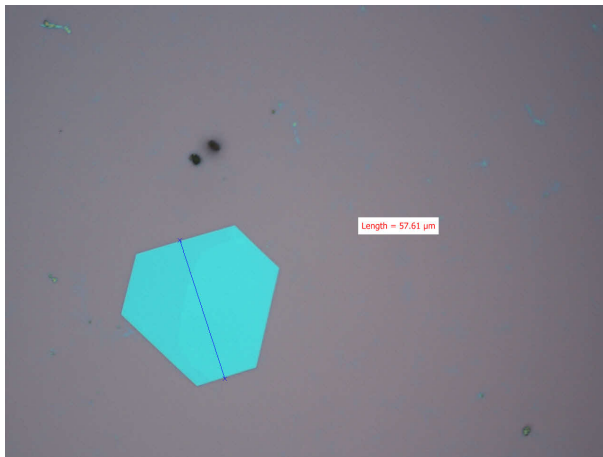
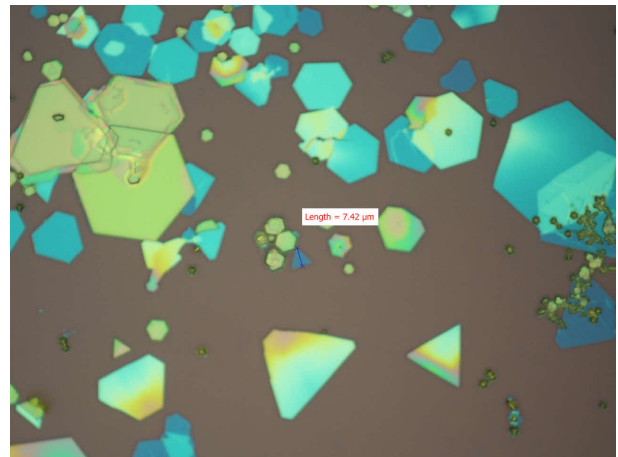
(a) $20 \times 20, MC = 10000$ (b) $30 \times 30, MC = 10000$ (c) $30 \times 30, MC = 20000$ (d) $30, 30, MC = 40000$

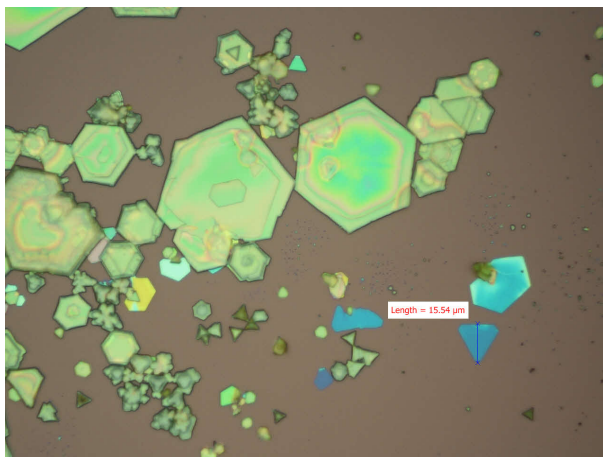
图 2: 不同MC步数下的KMC生长



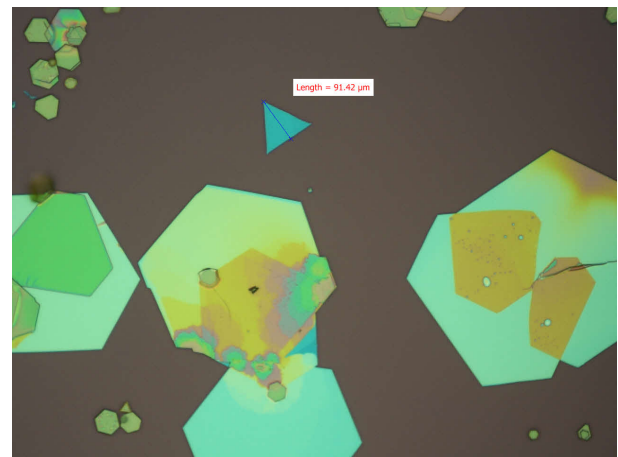
(a) 完美的六边形晶体



(b) 许多六边形晶体



(c) 有许多不规则杂质也沉淀在硅片表面



(d) 三角形钙钛矿晶块

图 3: 光镜下的六边形钙钛矿晶体

5 实验方法

清洗完烧杯后，倒入去离子水将其加热15分钟，保持在100度。15分钟后，用药匙加入适量 PbI_2 （大概半勺），使溶解后可以达到过饱和状态，放到加热台上，将搅拌开到2，温度保持100度，加热1h，期间可以切 SiO_2 片。制作好之后放到恒温65度的烤箱上，因为之前做过 PbI_2 生长的最佳温度是65度。每一根滴管最多滴两片，因为时间一长，滴管中的液体温度就下降了，每一片样品只要一两滴就够了（最好一滴，这样吸起来比较快），当过饱和的 PbI_2 溶液一滴到样品上时，要马上把溶液吸干，否则会出现过度生长的情况，导致在显微镜下看全是黄斑。

把生长出 PbI_2 的 SiO_2 放到气相蒸镀箱反应生成 MAPbI_3 。之后对生长情况良好的薄膜（几个原子厚度）做AFM表征。

参考文献

- [1] Niu, W.; Eiden, A.; Vijaya Prakash, G.; Baumberg, J. J. Exfoliation of Self-Assembled 2D Organic-Inorganic Perovskite Semiconductors. *Appl. Phys. Lett.* 2014, 104, 171111.
- [2] Ha, S. T.; Liu, X.; Zhang, Q.; Giovanni, D.; Sum, T. C.; Xiong, Q. Synthesis of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskite Nanoplatelets: Towards High-Performance Perovskite Solar Cells and Optoelectronic Devices. *Adv. Opt. Mater.* 2014, 2, 838844.
- [3] Zhang, Q.; Ha, S. T.; Liu, X.; Sum, T. C.; Xiong, Q. Room-Temperature Near-Infrared High-Q Perovskite Whispering-Gallery Planar Nanolasers. *Nano Lett.* 2014, 14, 59956001
- [4] Liao, Q.; Hu, K.; Zhang, H.; Wang, X.; Yao, J.; Fu, H. Perovskite Microdisk Microlasers Self-Assembled from Solution. *Adv. Mater.* 2015, 27, 34053410
- [5] Bennema : P. Handbook of Crystal growth [M]. Vol. 1a , North - Holland , Amsterdam , 1993.
- [6] Meioslaw R , Marek I , Andrzej B Kinetic Monte Carlo study of crystal growth from solution [J]. *computer Physics Communications* , 2001 , 138 (1) : 250~256.
- [7] Chernov A A , Crystal Growth , Crystallization Processes , Modern Crystallography [M]. vol. 3 , Springer , berlin , 1984.
- [8] Cheng V K W. A Monte carlo study of moving steps during crystal growth and dissolution [J]. *Journal of Crystal Growth* , 1993 , 134 (2) : 356~365.
- [9] Binsbergen F L . Monte Carlo simulation of step moving during crystal growth[J]. *Kolloid z.* 1970 , 273 (1) : 289 ~304