



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

ANORGAANILISTE PEROVSKIITIDE SÜNTEES JA KARAKTERISEERIMINE

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF INORGANIC PEROVSKITES

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Joel Kokla

Üliõpilaskood: 206177EANB

Juhendaja: Marit Kauk-Kuusik,
kaasprofessor tenuuris,
labori juhataja – Päikeseenergeetika
materjalide teaduslabor

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“02.” juuni 2023

Autor: Joel Kokla

Digitaalselt allkirjastatud

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele

“02.” juuni 2023

Juhendaja: Marit Kauk-Kuusik

Digitaalselt allkirjastatud

Kaitsmisele lubatud

“.....” juuni 2023

Kaitsmiskomisjoni esimees Tiia Plamus

/allkiri/

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Joel Kokla

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Anorgaaniliste perovskiitide süntees ja karakteriseerimine“, „Synthesis and Characterization of Inorganic Perovskites“,

mille juhendaja on Marit Kauk-Kuusik,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

02.06.2023

¹ Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Joel Kokla, 206177EANB

Õppekava, peeriala: EANB Materjalitehnoloogia

Juhendaja(d): kaasprofessor tenuuris, Marit Kauk-Kuusik, +372 620 3360

Konsultant: (nimi, amet)

..... (ettevõtte, telefon, e-post)

Lõputöö teema:

Anorgaaniliste perovskiitide süntees ja karakteriseerimine

Synthesis and Characterization of Inorganic Perovskites

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Sünteesida anorgaanilised perovskiidid $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ ja $\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$ ($x = 3, 2, 1, 0$).
2. Hinnata sõltuvalt I^- , Cl^- ja Br^- omavahelisest suhtest sünteesitud anorgaaniliste perovskiitide faasijaotust, element- ja faasikoostist, kristallstruktuuri, stabiilsust õhu käes ja optilisi omadusi.
3. Luua katsetulemuste põhjal kokkuvõtlikud tabelid.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Juhendajaga eesmärkide püstitamise ja tegevuskava koostamine	31.01.2023
2.	Eksperimentaalne osa ja lõputöö kirjutamisega alustamine	31.03.2023
3.	Tulemuste analüüs, lõputöö kirjutamine ja viimistlemine	02.06.2023

Töö keel: eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "05." juuni 2023. a

Üliõpilane: Joel Kokla "02." juuni 2023. a
Digitaalselt allkirjastatud

Juhendaja: Marit Kauk-Kuusik "02." juuni 2023. a
Digitaalselt allkirjastatud

Konsultant: "....." 20.....a
/allkiri/

Programmijuht: Tiia Plamus "....." juuni 2023. a
/allkiri/

Instituudi/kolledži direktor Maarja Grossberg-Kuusik

Tallinna Tehnikaülikooli inseneriteaduskond

Põhjenduskiri-taotlus lõputöö avalikustamisele juurdepääsupiirangu kehtestamiseks

Palun kehtestada **Joel Kokla** (206177EANB) lõputööle teemal „**Anorgaaniliste perovskiitide süntees ja karakteriseerimine**“ („Synthesis and Characterization of Inorganic Perovskites“) avalikustamispiirang ning avalikustada Tallinna Tehnikaülikooli (TalTech) raamatukogu digikogus ainult lõputöö kokkuvõtte ja metaandmed, kuna lõputöö sisaldab avaldamata röntgendifraktogramme (XRD) ning Raman ja fotoluminestsentsi (PL) spektreid.

Lõputööle liigipääsu piiramise tähtaeg on 01.06.2024.

Joel Kokla
(taotluse esitaja)
(allkirjastatud digitaalselt)

Marit Kauk-Kuusik
(allkirjastatud digitaalselt)

Tiia Plamus
(allkirjastatud digitaalselt)

Maarja Grossberg-Kuusik
(allkirjastatud digitaalselt)

Fjodor Sergejev
Inseneriteaduskonna dekaan
(allkirjastatud digitaalselt)

SISUKORD

EESSÕNA	7
Lühendite ja tähiste loetelu	8
1. SISSEJUHATUS	10
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE JA EESMÄRGIPÜSTITUS	12
2.1 Päikeseelementide tööpõhimõte	12
2.2 Päikeseelementide tehnoloogiad ja nende võrdlus.....	13
2.3 Perovskiidid ja nende põhiomadused.....	15
2.4 Majanduslikud aspektid	16
2.5 Riski- ja ohutusanalüüs	17
2.6 Perovskiidide stabiilsus	18
2.7 Segahalogeniidperovskiidid.....	19
2.8 Kokkuvõte ja täpsustatud eesmärgid	19
3. EKSPERIMENDI KIRJELDUS	21
3.1 Anorgaaniliste perovskiidide süntees	21
3.2 Faasijaotuse ja elementkoostise analüüs	22
3.3 Kristallstruktuuri, faasikoostise ja stabiilsuse analüüs.....	23
3.4 Optiliste omaduste analüüs.....	24
4. TULEMUSTE ANALÜÜS JA ARUTELU	25
4.1 Faasijaotus ja elementkoostis	25
4.1.1 $CsSnI_xCl_{3-x}$	25
4.1.2 $CsSnI_xBr_{3-x}$	27
4.1.3 Järeldused.....	28
4.2 Kristallstruktuur, faasikoostis ja stabiilsus õhu käes.....	29
4.2.1 $CsSnI_3$	29
4.2.2 $CsSnCl_3$	30
4.2.3 $CsSnBr_3$	31
4.2.4 Segahalogeniidperovskiidide Raman analüüs	32
4.2.5 Järeldused.....	33
4.3 Optiliste omaduste analüüs.....	34
4.3.1 $CsSnI_xCl_{3-x}$	35
4.3.2 $CsSnI_xBr_{3-x}$	36
4.3.3 Järeldused.....	37
KOKKUVÕTE	38
SUMMARY	40
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	42
Lisa 1 Algühendite Raman spektrid	46

EESSÕNA

Anorgaaniliste perovskiitide sobilikkuse uurimine päikeseenergeetika rakendusteks on Tallinna Tehnikaülikoolis uudne. Lõputöö juhendaja ja teema sõnastaja on kaasprofessor tenuuris Marit Kauk-Kuusik. Põhilised andmed koguti tema juhatatavas päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris.

Kliimaeesmärkide täitmine eeldab jätkusuutlike päikeseenergeetika tehnoloogiate kasutuselevõttu. Võrreldes hetkel tootmiskõlbulike päikeseelementidega, kus valgust neelavaks absorbermaterjaliks on Si, CIGS või CdTe, on sarnase kasuteguriga orgaanilistel pliid sisaldavatel perovskiitidel põhinevate tehnoloogiate tootmine energiasäästlikum. Paraku on tegu ebastabiilsete ühenditega. Probleem loodetakse lahendada anorgaaniliste perovskiitidega, kus toksilist pliid asendab tina. Käesolevas töös sünteesiti anorgaanilised $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ ja $\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$ ($x = 3, 2, 1, 0$) perovskiidid. Saadud materjalidele teostati SEM-EDS, XRD, Raman ja PL alusuuringud eesmärgiga mõista, kuidas mõjutab halogeniidioonide omavaheline suhe ühendite faasijaotust, element- ja faasikoostist, kristallstruktuuri, stabiilsust õhu käes ning optilisi omadusi.

Töö autor on tänulik juhendajale ja teistele TalTechi päikeseenergeetika materjalide teaduslabori töötajatele sooja vastuvõtu, koostöö, abi ja aja eest.

Bakalaureusetöö teostamist on toetatud Euroopa Regionaalarengu Fondi projekti TK141 „Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia salvestamise ja muundamise süsteemidele“ ja tuumiktaristu projekti „Nanomaterjalide tehnoloogiate ja uuringute keskus (NAMUR+)“ (2014-2020.4.01.16-0123) vahenditest.

Märksõnad: anorgaanilised perovskiidid, $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$, $\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$, alusuuringud, bakalaureusetöö

Lühendite ja tähiste loetelu

a-Si	Amorfne räni
at%	Aatomprotsent on üht tüüpi aatomite protsent kõigi aatomite koguarvust. [1]
CIGS	Vask-indium-gallium-seleniid $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (ingl k <i>Copper Indium Gallium Selenide</i>)
EDS	Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia on materjalide analüüsimeetod, mida kasutatakse elementkoostise määramiseks. Meetodi aluseks on põhimõte, et pinnale langenud elektronkiire elektronid ergastavad aatomite sisekihi elektrone, mis relaksatsiooni käigus kiirgavad röntgenkvante. Viimased on igale elemendile iseloomuliku energiaga. [2]
ETL	Elektrone transportiv kiht
eV	Elektronvolt
FA	Formamidiinium $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ (ingl k <i>formamidinium</i>)
FWHM	Piigi poollaius
HOMO	Elektronide poolt hõivatud kõrgeima energiaga molekulaarorbitaal (ingl k <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HTL	Auke transportiv kiht
ICDD	Rahvusvaheline Difraktsiooniandmete Keskus
LCOE	Kaalutud elektritootmiskulud ehk tootmisüksuse kulud kogu eluea jooksul, mis on seotud vastava energialiigi tootmisega, jagatud üksuse eluea kestel toodetud energia hulgaga. [3]
LUMO	Elektronide poolt hõivamata madalaima energiaga molekulaarorbitaal (ingl k <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)

MA	Metüülammoonium CH_3NH_3^+ (ingl k <i>methylammonium</i>)
PL	Fotoluminestsents spektroskoopia on mittedestruktiivne optiline uurimismeetod, kus analüüsitava objektile suunatud laserkiir kutsub esile elektronide ergastumise. Relaksatsiooni käigus eraldub igale materjalile isikupärane mittesoojuslik valguskiirgus ehk luminestsents. Selle registreerimisel saab määrata materjali kvaliteeti, kristallilisust, molekulaarstruktuuri, defekte, keelutsooni laiust ja rekombinatsiooni-mehhanisme. [4]
PV	Fotogalvaaniline on protsess või seadis, kus absorbeeritud valguskiirgus muundatakse vahetult elektrienergiaks. [5]
PVSK	Perovskiit
SEM	Skaneeriv elektronmikroskoopia (ingl k <i>Scanning Electron Microscopy</i>) on mittepurustav analüüsimeetod, kus fokuseeritud elektronkiirega skaneeritakse proovi ning tagasipeegeldunud ja tekkinud sekundaar-elektronide detekteerimisel saadakse objekti suurendatud kujutis. [6]
XRD	Röntgendifraktsioonanalüüs on mittepurustav uurimismeetod, mis võimaldab tuvastada ainete kristallstruktuuri, keemilist koostist ja füüsikalisi omadusi. Kokkupuutel analüüsitava objektiga difrakteerub röntgendifraktomeetris genereeritud röntgenkiirgus igale faasile unikaalse mustri järgi. Mõõtes detektoriga difraktsiooninurki ja intensiivsust, on võimalik kindlaks teha aatomtasandite kaugused materjalis. [7]
2 θ	Difraktsiooninurk

1. SISSEJUHATUS

Päike on piiramatu taastuvenergia allikas. Sellest toodetud elektrienergiat saab roheliseks nimetada aga ainult juhul, kui päikeseelementide endi tootmine on keskkonnasõbralik ja jätkusuutlik. Paraku on esimese põlvkonna fotogalvaanilistes (PV) muundurites kasutatava ülipuhta räni valmistamiseks vaja kõrgeid temperatuure. Ka teise põlvkonna Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) ja CdTe päikeseplatariidel on puudusi. Indiumi ja telluuri kogused maapõues on piiratud ning kaadmium on eraldiseisva elemendina toksiline. Ühe võimaliku alternatiivina absorberkihis nähakse perovskiite, mida saab valmistada madalatemperatuursete lahusepõhiste protsesside abil. Vastav tehnoloogia on alles arendamisel, mistõttu kuuluvad taolised päikeseelementid kolmanda põlvkonna hulka.

Perovskiidideks nimetatakse kaltsiumtitanaadiga sama tüüpi kristallstruktuuri omavaid ühendeid, mida saab kirjeldada üldvalemiga ABX₃. Kui A tähistab ühevalentset ja B kahevalentset katiooni, siis X sümboliseerib halogeniidaniooni. Kõrge neeldumiskoeffitsient, koostisest sõltuv keelutsooni laius, suur laengukandjate liikuvus ja väike mittekiirusliku rekombinatsiooni kiirus on optoelektronsed omadused, tänu millele on saavutatud Si, CIGS ja CdTe tehnoloogiatega võrreldavaid efektiivsusnäitajaid.

Siiiani suurimad laboratoorselt tõestatud kasutegurid kuuluvad orgaanilistele pliid sisaldavatele perovskiididele. Paraku on orgaanilised ühendid eriti tundlikud hapniku, rõhu, niiskuse, temperatuuri ja ultraviolettkiirguse suhtes ning moodustavad plii sisalduse tõttu toksilisi laguprodukte. Viimased seavad piirangud tehnoloogia turustamisele. Lahendusena nähakse perovskiite, kus orgaanilisi A-tüüpi metüülammooniumi (MA) ja formamidiiniumi (FA) katioone asendab stabiilsemate omadustega anorgaaniline Cs⁺ ning B-tüüpi Pb²⁺ katiooni sellega samasse perioodilisustabeli rühma kuuluv keskkonnasõbralike kõrvalsaadustega Sn²⁺. Muutes X-tüüpi halogeniidioonide vahekorda, on võimalik modifitseerida anorgaaniliste perovskiidide optoelektronsed parameetreid ja luua päikesevalguse neelamiseks optimaalsete omadustega absorbermaterjal.

Käesolevas töös sünteesis autor seitse erineva halogeniidioonide stöhhiomeetrilise suhtega anorgaanilist perovskiidit – CsSnI₃, CsSnI₂Cl, CsSnICl₂, CsSnCl₃, CsSnI₂Br, CsSnIBr₂, CsSnBr₃. Eesmärk oli hinnata ühendite faasijaotust, element- ja faasikoostist, kristallstruktuuri, stabiilsust õhu käes ning optilisi omadusi sõltuvalt I⁻, Cl⁻ ja Br⁻ omavahelisest suhtest. Uurimismeetodid, mida selleks kasutati olid vastavalt skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM), energiadiispersiivne röntgenspektroskoopia (EDS), röntgendifraktsioonanalüüs (XRD), Raman ja fotoluminestents spektroskoopia (PL). Kõik töös esitatud graafikud on koostatud andmetötlusprogrammis Origin 2015.

Eksperimentaalsete Raman ja PL spektrite lähendamiseks kasutati Lorentzi ja *SplitPearson7* funktsioonidega rakendust Fityk 1.3.1. Arvestades, et andmeid perovskiitide alusuuringute kohta on kirjanduses vähe, loodi katsetulemuste põhjal tulevastele teadustöödele võrdlemiseks kokkuvõtlikud tabelid. Seeläbi loodab autor parandada arusaama perovskiitide põhiomadustest ja panustada jätkusuutlike roheliste energiatehnoloogiate arengusse.

Töö põhiosa esimeses peatükis annab autor ülevaate päikeseelementide tööprintsibiist ja tehnoloogiatest, perovskiitidest ja nende põhiomadustest, majanduslikest aspektidest ja ohutusanalüüsist, perovskiitide stabiilsusest ja selle parandamise võimalustest. Peatükk lõpeb lühikokkuvõtte ja kirjanduse põhjal täpsustatud eesmärkidega. Põhiosa teises jaotises on ära toodud eksperimendi kirjeldus ning kasutatud uurimismeetodid. Viimases, põhiosa kolmandas peatükis analüüsib autor katsetulemusi ja teeb neist järeldused. Lõputöö lisas on esitatud sünteesil kasutatud algühendite Raman spektrid (vt Lisa 1).

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE JA EESMÄRGIPÜSTITUS

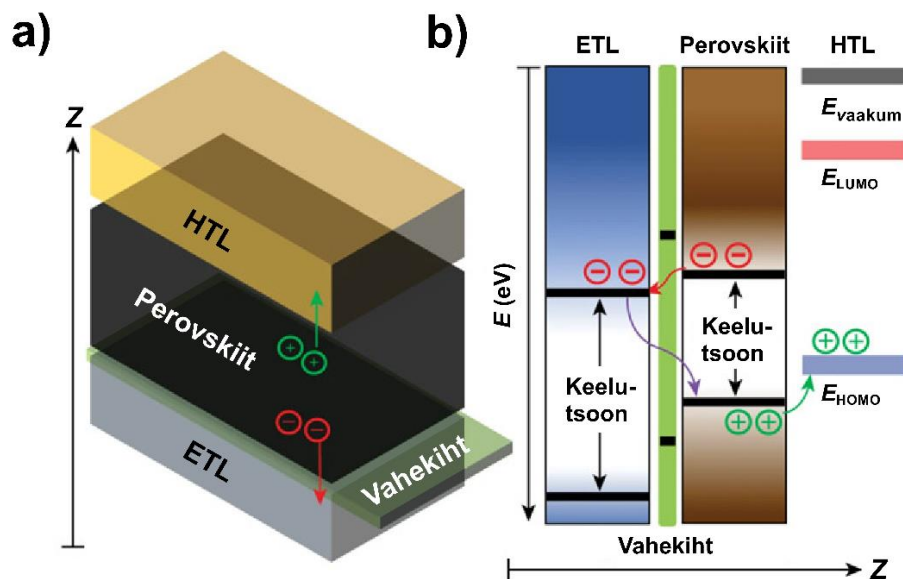
2.1 Päikeseelementide tööpõhimõte

Aastal 1839 avastas Prantsuse füüsik Alexandre Edmond Becquerel, et valguse langemisel elektrolüüdist ja kahest platinaga kaetud elektroodist koosnevale süsteemile kasvas selle juhtivus. 34 aastat hiljem täheldasid Briti insenerid Willoughby Smith ja tema abiline Joseph May sarnast käitumist pooljuhi omadustega seleenil. Nähtus, mida tänu Albert Einsteinini 1905. aasta kvantteooriale tuntakse fotoefektina, on päikeseenergeetika aluseks. Kui footoni energia on suurem energiast, mis hoiab elektroni aatomi välis- ehk valentskihil, läheb elektron valentstsoonist energeetiliselt kõrgemasse juhtivustsooni. Elektroni endisele kohale valentstsoonis tekib aga auk. Nii juhtivustsoonis asuvate elektronide kui ka valentstsoonis asuvate aukude näol on tegemist laengukandjatega. Mittemolekulaarsetes kovalentsete sidemetega ainetes, kus kristallvõre moodustavad elektronpaare jagavad aatomid, on laengukandjad kattuvate valentskihtide tõttu ühised. Tänu sellele saavad elektronid ja augud hõivata arvukalt energiatasemeid ning kogu kristallvõre ulatuses liikuda. [5]

Energiavahemikku, mis elektronil tuleb ületada ja milles asuvaid energiatasemeid elektron tahkise kristallstruktuuris omandada ei saa, nimetatakse keelutsooniks. Keelutsooni laius, mida mõõdetakse elektronvoltides (eV), on otseselt seotud aine elektrijuhtivuse tüübiga. Elektrijuhtides keelutsoon puudub, sest valentstsoon ja juhtivustsoon osaliselt kattuvad, mistõttu on elektronidel võimalik nende vahel vabalt liikuda. Mittejuhtides ehk dielektrikes on keelutsooni laius üle 3 eV, valentstsoon on elektronidega täielikult täidetud ja juhtivustsoonis laengukandjaid pole. Pooljuhtides jääb aga kahe tsooni vahele kuni 3 eV laiune keelutsoon. [5] Selle optimaalne laius maapealseks kasutuseks mõeldud päikeselementide puhul jääb vahemikku 1,1-1,7 eV. [8] Eelistatud on otsese keelutsooniga materjalid, kus valentstsooni lagi ja juhtivustsooni põhi on kohakuti ning footoni absorptsioon tänu sellele tõenäolisem. [5]

Voolu genereerimiseks ja elektron-auk paaride rekombinatsiooni vältimiseks tuleb üksteisest eraldatud laengukandjad viia kiiresti kontaktidele. Päikeseelementides, milles absorberkihi moodustavad käesoleva töö fookuses olevad perovskiidid, täidavad seda ülesannet elektrone transportiv kiht (ETL), auke transportiv kiht (HTL) ja laengute suhtes selektiivne vahekiht (vt Joonis 2.1.1 a). [9] ETL-i põhiline roll on transportida ergastatud elektronid juhtivustsoonist katoodile, blokeerides seejuures aukude ligipääsu. Selleks peab ETL kihi väljumistöö ehk vähim energiahulk, mis on vajalik elektroni ainest väljaviimiseks, olema väiksem või võrdne absorberkihi madalaima hõivamata molekulaarorbitaali (LUMO)

energiaga (vt Joonis 2.1.1 b). [10-11] Vältimaks aukude triivimist katoodi suunas, peab ETL kihi valentstsooni maksimum olema madalam absorberkihi kõrgeima hõivatud molekulaarorbitaali (HOMO) energiast. Auke absorberkihist anoodile juhtiv HTL peab omama vastupidiseid omadusi. Selle juhtivustsooni miinimum peab olema kõrgemal perovskiidi LUMO-st. HTL kihi väljumistöö peab aga olema piisavalt kõrge, et kattuda perovskiidkihi HOMO-ga ja juhtida augud valentstsoonist anoodile. [10] Vahekiht absorberi ja ETL kihi vahel vähendab laengukandjate rekombinatsiooni ja sellest tulenevaid energiakadusid üleminekupindadel. [9]



Joonis 2.1.1 a) Perovskiidse päikeseelemendi kihid: ETL, vahekiht, perovskiidkiht ja HTL. b) ETL kihi, perovskiidkihi ja HTL kihi energiatsoonide diagrammid. Punane nool illustreerib elektronide transporti läbi vahekihi ETL kihile. Lilla nool näitlikustab eraldatud laengukandjate rekombinatsiooni. Roheline nool visualiseerib aukude transporti HTL kihile. Z on mitmest kihist koosneva õhukesekilelise päikeseelemendi virnastamissuund, E on energiatase, E_{vaakum} on energia, mida on vaja elektroni viimiseks tahkise pinna kohale, E_{LUMO} on madalaima hõivamata molekulaarorbitaali energia ja E_{HOMO} on kõrgeima hõivatud molekulaarorbitaali energia. [9]

2.2 Päikeseelementide tehnoloogiad ja nende võrdlus

Olenevalt kasutatavast põhimaterjalist ja kaubanduslikust valmidusastmest jagatakse päikeseelementide tehnoloogiad järgmiselt:

- esimene põlvkond;
- teine põlvkond;
- kolmas põlvkond. [12]

Nende omavahelisel võrdlemisel tasub arvesse võtta nii efektiivsust kui ka toote elutsükli iga etapiga kaasnevaid keskkonnamõjusid. [13]

Esimese põlvkonna moodustavad mono- ja polükristalse räni PV-muundurid. [12] Tegemist on enim arendatud tehnoloogiaga, mille efektiivsus on lähedane Shockley-Queisseri barjääri poolt seatud teoreetilisele maksimumile suurusega 33%. [13] Piisava efektiivsuse tagamiseks peab valgust neelav absorberkiht olema vähemalt 150-200 µm paks, mistõttu on taolised päikeseelemendid paindumatud ja piiratud rakendustega. [14] Vajadus 99,999% suuruse puhtusastmega algmaterjalide järele muudab ränipaneelide valmistamise kalliks ja energiakulukaks. Kuigi räni on maakoos hapniku järel levinuim element, eeldab selle kasutamine põhjalikku redutseerimist ja rekristalliseerimist. Näiteks tuleb edasist puhastamist vajava metallurgilise räni saamiseks töödelda liiva elektriaraahjus temperatuuril 1800 °C. [5] Tehnoloogia jätkusuutlikkusele seab tootmisega kaasnev keskkonnamõju olulised piirangud, mistõttu otsitakse alternatiive järgmise põlvkonna päikeseplatareidest. [13]

Päikeseelementide teise põlvkonda kuuluvad n-ö õhukesekilelised tehnoloogiad. Peamiselt vask-indium-gallium-seleniidi, kaadmiumtelluriidi või amorfset räni (a-Si) sisaldavate lahenduste eeliseks on kergus ja paindumus. See on võimalik tänu kõrgele neeldumiskoeffitsiendile, mistõttu piisab alla 4 µm paksusest absorberkihist. [12] Kuna CIGS, CdTe, a-Si efektiivsused vastavalt 23,6%, 22,1% ja 14,0% jäävad hetkel alla kristalsele ränile, kasutatakse neid peamiselt väikesemahulistes ehitusintegreeritud rakendustes. [12,15] Sarnaselt esimesele põlvkonnale pärsib teise generatsiooni materjalide laialdasemat kasutust tootmise kallidus, sest kilede sadestamiseks on vaja kulukaid vaakumtehnoloogiaid. Lisaks on CIGS-is sisalduva indiumi ja CdTe-s sisalduva telluuri näol tegu defitsiitsete metallidega. Eraldiseisva elemendina on kaadmium aga toksiline. [5]

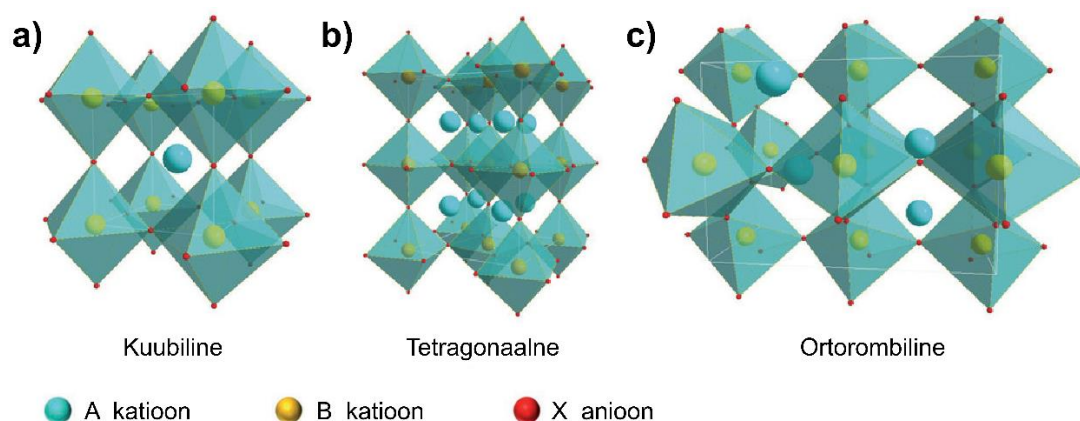
Kahe esimese põlvkonna puudused loodetakse kõrvaldada alles arendamisjärgus kolmanda generatsiooni tehnoloogiatega. Siia alla kuuluvad kesteriidid, orgaanilised värvainetundlikud elemendid (ingl k *dye-sensitized solar cells*), orgaanilised päikeseplatareid, päikesevalgust kontsentreerivad tehnoloogiad, perovskiidid ja tandemsüsteemid. Piiratud kättesaadavusega elemente ja toksilisi ühendeid vältivad tehnoloogiad võimaldaksid katta varem mõeldamatuid pindu ja integreerida päikeseelemendid igapäevastesse esemetesse. [12,15] Kahjuks pole suudetud tagada piisavat efektiivsust või stabiilsust. Stabiilsus on probleemiks ka orgaaniliste pliid sisaldavate perovskiitide puhul, mis ligikaudu 25% suuruse kasuteguri poolest pakuksid hetkel ainsana võimalikku energiasäästlikku alternatiivi Si, CIGS ja CdTe päikeseelementidele. [15-16] Erinevalt klassikalistest tehnoloogiatega saab perovskiite valmistada lahusepõhiste protsessidega temperatuuril $T \leq 100$ °C. [17]

2.3 Perovskiidid ja nende põhiomadused

Termini "perovskiit" võttis 1839. aastal avaldatud teadustöös käibele Saksa mineraloog Gustav Rose, kes nimetas nii Uurali mägedest leitud kaltsiumtitaanaati (CaTiO_3). [18] Kui esialgu kasutati mõistet konkreetse ühendi tähenduses, siis tänapäeval mõistetakse perovskiitide all kõiki materjale, millel on kaltsiumtitaanaadiga sama tüüpi kristallstruktuur. [19] Käesolevas töös keskendub autor halogeniidperovskiitidele (ingl k *halide perovskites*), millel on päikeseelementides ja teistes optoelektronsetes seadistes kasutamiseks sobilikud näitajad:

1. kõrge neeldumiskoeffitsient (10^5 cm^{-1}) [20];
2. halogeniidioonidest sõltuv keelutsooni laius (1,1-3,7 eV) [21];
3. pikk laengukandjate eluiga (3 ms) ja difusioonitee ($650 \mu\text{m}$) [22];
4. väike mittekiirgusliku rekombinatsiooni kiirus (10^{-11} - $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) [22].

Halogeniidperovskiite kirjeldatakse üldvalemiga ABX_3 , kus A ja B tähistavad vastavalt ühe- ja kahevalentset katiooni ning X halogeniidaniooni. Katioon A võib olla nii orgaaniline, näiteks metüülammoonium CH_3NH_3^+ või formamidiinium $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, kui ka anorgaaniline, näiteks Cs^+ . Levinumad B-tüüpi katioonid on Pb^{2+} ja Sn^{2+} , X-tüüpi anioonid aga I^- , Cl^- või Br^- . [20] Ioonide suurus ja sidemete keskmine pikkus paaride A-X ja B-X vahel määrab ära materjali kristallstruktuuri, stabiilsuse ja elektrilised omadused. Kõrgetel temperatuuridel on halogeniidperovskiitidel korrapärane kuubiline võre (vt Joonis 2.3.1 a). Kuubi nurkades asuvad BX_6 oktaeedrid ning katioon A asub kaheksast oktaeedrist moodustatud kuubi keskel. [23-24]

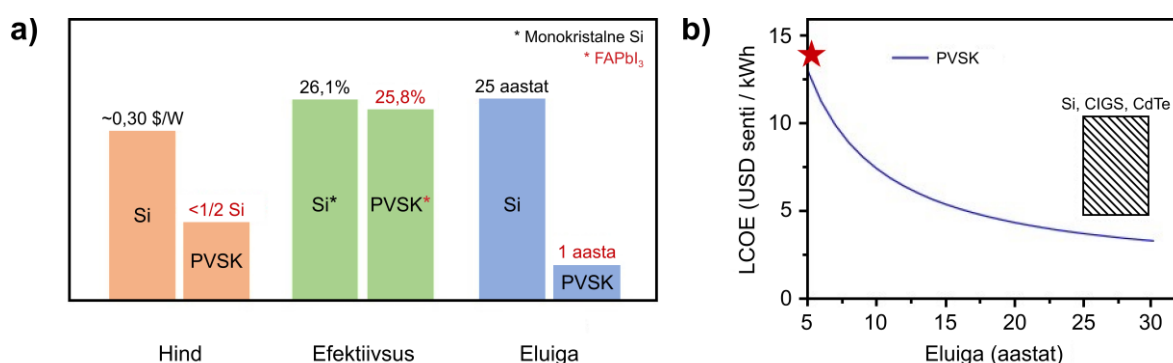


Joonis 2.3.1 Perovskiitide kristallstruktuur ja selle sümmeetriad: a) kuubiline, b) tetragonaalne, c) ortorombiline. A on ühevalentne katioon, B kahevalentne katioon ja X halogeniidanioon. [25]

Temperatuuri vähenemisel võib kristallvõre sümmeetria väheneda ja moodustuda tetragonaalne (vt Joonis 2.3.1 b) või ortorombiline (vt Joonis 2.3.1 c) kristallsüsteem. Lisaks muutuvale temperatuurile ja rõhule põhjustavad halogeniidperovskiitide ebastabiilsust niiskus, hapnik ja valgus. [23]

2.4 Majanduslikud aspektid

Päikeseelementide tootmise majandusliku otstarbekuse hindamisel lähtutakse kolmest põhiparameetrist – efektiivsusest, elueast ja maksumusest (vt Joonis 2.4.1 a). Ligikaudu 90% turuosast moodustavad hetkel ränipõhised tehnoloogiad, kuna nende efektiivsus on üle 20%, eluiga umbes 25 aastat ja hind 0,3 \$/W.² Võrreldes viimastega on perovskiidsete päikeseelementide tootmiskulud ja seega ka lõpphind hinnanguliselt poole väiksemad, kasutegur jääb aga samasse suurusjärku. [27] Tasub arvestada, et senised rekordid, neist värskem 25,8%, on saadud laboratoorses tingimustes ja väikeste pindalade korral. [15] Peamine takistus tehnoloogia turustamisel on perovskiidide ebastabiilsus. Siiani on pikim saavutatud kasutusiga umbes üks aasta. Oodatav eluiga turule sisenemiseks peab aga olema 25 aastat. Sellisel juhul oleksid perovskiidsete päikeseelementide kaalutud tootmiskulud (LCOE) Si, CIGS ja CdTe tehnoloogiatega madalamad (vt Joonis 2.4.1 b). [27] Kui perovskiidsete PV-moodulite eluiga oleks 30 aastat, kasutegur 16% ja tootmisvõimsus 200 MW, maksaks Song jt poolt läbiviidud tehnomajanduliku analüüsi kohaselt taoliste päikeseelementide tootmine 31,82 €/m². [28]



Joonis 2.4.1 a) Räni- ja perovskiidipõhiste (PVSK) päikeseelementide võrdlus hinna, efektiivsuse ja eluea põhjal. b) Perovskiidipõhiste päikeseelementide LCOE eluea funktsioonina ja selle võrdlus konkureerivate Si, CIGS ning CdTe tehnoloogiatega. Sinine kõver kujutab perovskiidsete päikeseplatade LCOE sõltumist toote elueast. Punane täht tähistab ligikaudselt olukorda hetkel. [15,27]

Päikeseplatade majanduslikud kulud määravad peamiselt tootmisprotsessid ja materjalid. Maakoostes laialt levinud elementidest koosnevaid perovskiidseid päikeselemente on võimalik toota madalatel temperatuuridel ja lahusepõhiste protsessidega. Hetkel laboritasandil kõige laialdasemalt kasutatav tootmisprotsess on pindvurritamine (ingl k *spin coating*). Samas ei sobi see piiratud tootmismahtude ja ligi 90% suuruse materjalikao tõttu masstootmiseks. Raakliga (ingl k *blade coating*), pilu katmisega (ingl k *slot-die coating*) ja siiditrükiga (ingl k *screen printing*) on nii läbilaskevõime kui ka materjalikasutus paremad ja sobilikumad tööstuslikuks tootmiseks lootustandvam. [29]

² 1 USD = 0,924146 EUR (22.05.2023 seisuga) [26]

2.5 Riski- ja ohutusanalüüs

Perovskiidsete päikeseelementide tööstuslik tootmine eeldab põhjalikku riski- ja ohutusanalüüsi. Vaatamata sellele, et parimad efektiivsusnäitajad on seniste uurimuste kohaselt orgaanilistel halogeniidperovskiididel, milles B-tüüpi katiooniks on Pb^{2+} , on nende turustusvõimalused sattunud kahtluse alla. [30] Nimelt eraldub pliipõhistest perovskiididest kokkupuutel veega PbI_2 ja teised elusloodusele toksilised kõrvalsaadused. [31] Kuigi Pb kogus absorberkihis on väike, ligikaudu sama suur kui sentimeetripaksuses võrdväärse pindalaga looduslikus pinnasekihis, on probleemiks tekkivate ühendite suur lahustuvus. [32] Need imenduvad kiiresti vereringesse ning avaldavad kahjulikku mõju neerudele, kesknärvi-, immuun- ja kardiovaskulaarsüsteemile. [33]

Babayigit jt 2016. aastal avaldatud uuringu kohaselt eeldab pliid sisaldavatest perovskiididest päikeseelementide kasutuselevõtt nende 100-protsendilist hermetiseerimist. [34] Praktikas võib see aga osutuda võimatuks, sest kõige levinum õhukesekileliste päikeseplatade rikke põhjus on klaasi purunemine. [35] Sellest tulenevalt on kasvanud huvi alternatiivsete perovskiidide väljatöötamise vastu. [36]

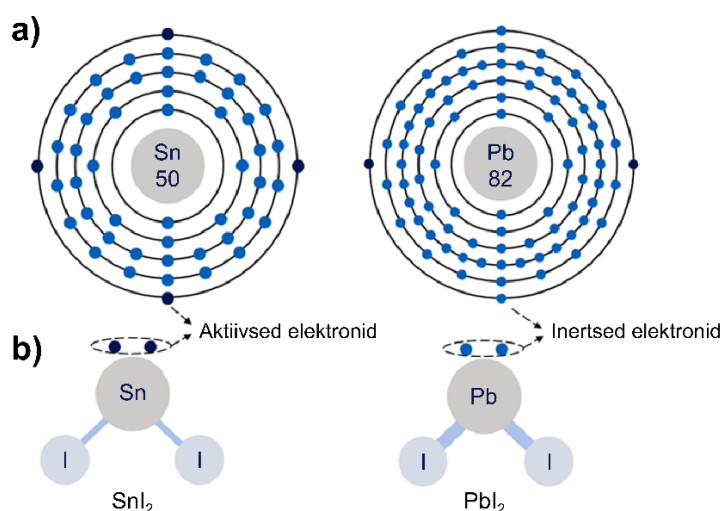
Tähelepanu on pälvinud Sn^{2+} katiooni sisaldavad lahendused. Kokkupuutel välisõhuga lagunevad tinapõhised perovskiidid katiooniks Sn^{4+} . Edasise oksüdeerumise käigus moodustub aga SnO_2 , mis ei kujuta keskkonnale ohtu. Kuna nii tina kui ka plii kuuluvad IVA-rühma elementide hulka, on tinapõhistel perovskiididel pliid sisaldavate analoogidega sarnased füüsikalised omadused. [30] See omakorda annab lootust saavutada seni kõrgeima kasuteguriga $MAPbI_3$ ja $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$ -ga samaväärseid efektiivsusi. [37-38]

Iga kommertsialiseeritav päikeseenergeetika tehnoloogia peab läbima standarditele vastavad kvaliteedi ja töökindluse katsed. Eesmärk on garanteerida päikeseelemendi toimimine tootja seatud ajaperioodi jooksul. [39] Räni ja õhukesekileliste päikeseelementide nõuetekohasust reguleerib standard IEC 61215-1:2021. Standardiga seatud 21 katse abil tehakse kindlaks päikeseelemendi maksimaalne võimsus, selle hälve, isoleeritus ja defektide esinemine. [40] Perovskiididele ja teistele lühikese eluaega painduvatele tehnoloogiatele käesolev standard ja kirjeldatud testid ei kehti, mistõttu tuleb väljatöötada hindamise aluseks olev norm. [41]

2.6 Perovskiidide stabiilsus

Kristallstruktuuri teoreetilist stabiilsust toatemperatuuril saab hinnata Goldschmidt tolerantsiteguri (ingl k *Goldschmidt tolerance factor*) t abil. Perovskiidstruktuuri moodustumiseks peab tolerantsitegur t jääma vahemikku 0,9-1. Kui A-tüüpi kation on liiga suur, siis $t > 1$ ja moodustub mitteperovskiidne faas. Liiga väike kation ei toeta aga BX_6 oktaedreid, mistõttu on $t < 0.9$ ja moodustub perovskiid ebastabiilne. Paraku on anorgaanilistes perovskiidides laialdaselt kasutatav Cs^+ üks suurimaid perioodilisustabelis leiduvaid katioone. Seetõttu otsitakse perovskiidide stabiilsuse täiendavaks parandamiseks võimalusi B- ja X-tüüpi ionide asendamiseks. [42]

Sarnaste omaduste ja keskkonnasõbralike lagunemise tootmise tõttu on potentsiaalne kandidaat toksilise Pb^{2+} asendamiseks kohal B kation Sn^{2+} . [30] Tina väiksema aatomraadiuse tõttu (vt Joonis 2.6.1) kasvab ühikraku pakketihedus ja kristallstruktuuri stabiilsus. Probleemiks on aga Sn^{2+} oksüdeerumine neljavalentseks kationiks Sn^{4+} , mis on normaaltingimustel püsivam. [42] Tulemuseks on madalama sümmeetria ja kehvemate optoelektronsete näitajatega polümorfide teke. [43] Teised võimalikud variandid B-tüüpi katiooni asenduseks on Ge^{2+} , Bi^{3+} ja Ca^{2+} . [44-46]



Joonis 2.6.1 a) Aktiivsete valentselektronidega tina ja inertsete valentselektronidega plii aatomstruktuur. b) SnI_2 ja PbI_2 molekul. [47]

Perovskiidide stabiilsust saab vähesel määral parandada ka kohal X asuvate anioonide asendamisega. Näiteks on täheldatud, et jodiidionide osaline asendamine heade efektiivsusnäitajatega $CsPbI_3$ -s väiksema ioonraadisega Cl^- või Br^- vastu, aitab tõsta tolerantsiteguri t 0,847 pealt üle 0,9. [42] Samas tuleb arvestada, et lisatava halogeenaatomi sidemed B-tüüpi katiooniga võivad olla tugevamad kui joodil. See võib omakorda põhjustada katiooni A ja oktaedri vaheliste sidemete nõrgenemist ja kokkuvõttes vähendada stabiilsust. [48]

2.7 Segahalogeniidperovskiidid

Alates Northwesterni Ülikooli 2012. aasta teedrajavast teadustööst, kus kirjeldati CsSnI_3 kasutamist tõhusa auke transportiva absorbermaterjalina, on mainitud ühend olnud perovskiitidele suunatud arendustegevuse fookuses. CsSnI_3 üksi pole aga efektiivne, kuna sellel on metalliline juhtivus ja kaldumus moodustada omadefekte, peamiselt tina vakantse ja Sn^{4+} lisandeid. Üks võimalus, kuidas laengukandjate tihedust CsSnI_3 -s vähendada, on lisada sellele Cl^- või Br^- anioone. [23] Käesolevas töös kasutatakse kaht halogeniidiooni sisaldavatele perovskiitidele viitamisel mõistet segahalogeniidperovskiidid (ingl k *mixed-halide perovskites*).

Halogeniidioonide vahekorda segahalogeniidperovskiitides muutes on võimalik modifitseerida absorbermaterjali keelutsooni laiust ja valgust neelavaid omadusi. [21] Orgaaniliste perovskiitide, näiteks $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ puhul tõstab halogeniidioonide lisamine materjali stabiilsust ja laengukandjate vaba tee pikkust ning piirab hüstereseesi esinemist. [49] Ka anorgaanilise $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ efektiivsus paraneb kloriidioonide lisamisega. [50] Kuigi täpset põhjust pole suudetud tuvastada, arvatakse, et see võib olla seotud kristallkasvu täiustumisega. [51] Muutused halogeniidioonide vahekorras on tuvastatavad ka väliselt. Kui CsSnI_3 on metalse läikega ja must, siis CsSnCl_3 ja CsSnBr_3 on vastavalt valge ja punakaspruuni värvusega. [52]

2.8 Kokkuvõtte ja täpsustatud eesmärgid

Vajadus Si, CIGS ja CdTe põhistest tehnoloogiatest jätkusuutlikuma tootmisega päikeseplatereide järele, on suurendanud huvi kolmanda põlvkonna materjalide vastu. Enim tähelepanu on köitnud kõrge neeldumiskoefitsiendi, halogeniidioonidest sõltuva keelutsooni laiuse, suure laengukandjate liikuvuse ja väikese mittekiirgusliku rekombinatsiooni kiirusega perovskiidid. Siiani suurim kasutegur – 25,8% – on saavutatud kasutades orgaanilisi metüülammooniumi ja formamidiiniumi pliihalogeniid-perovskiite. Paraku on MA ja FA ühendid ebastabiilsed. Lisaks stabiilsuse puudumisele võib orgaanilisi perovskiite sisaldavate päikeseelementide turule jõudmist takistada nende pliisisaldus ja toksilised laguproduktid.

Alternatiivse lahendusena nähakse anorgaanilisi pliiabu perovskiite koostisega $\text{CsSnI}_x(\text{Cl},\text{Br})_{3-x}$. Kuna tseesium on perioodilisustabelis üks suurima aatomraadiusega element, toetab see perovskiitse kristallvõre nurkades asuvaid BX_6 oktaeedreid ja tagab

stabiilsema kristallstruktuuri. Tina, mis asub ühes pliiga IVA-rühmas, on omadustelt sellega sarnane. Erinevalt pliiühenditest pole tinapõhiste perovskiitide lagunemisaadus SnO₂ keskkonnale ohtlik. Probleemiks on aga Sn²⁺ oksüdeerumine ja normaaltingimustel stabiilsemate neljavalentset katiooni Sn⁴⁺ sisaldavate ühendite teke. Halogeniidioonide väikese aatomraadiuse tõttu on nende mõju stabiilsusele väike. Küll aga saab halogeniidioonide vahetamisel reguleerida materjali keelutsooni laiust ja valgust neelavaid omadusi. Taoline omadus võimaldab sünteesida materjale, mille keelutsooni laius on 1,1-1,7 eV ehk Maale jõudva päikesevalguse maksimaalseks neelamiseks optimaalne.

Käesoleva töö põhieesmärk on hinnata sünteesitud anorgaaniliste CsSnI_xCl_{3-x} ja CsSnI_xBr_{3-x} (x = 3, 2, 1, 0) perovskiitide faasijaotust, element- ja faasikoostist, kristallstruktuuri, stabiilsust ning optilisi omadusi sõltuvalt I⁻, Cl⁻ ja Br⁻ omavahelisest suhtest. Kui senised anorgaaniliste perovskiitide uuringud keskenduvad pigem päikeseplatareide optoelektronsetele omadustele, siis selles töös pöörab autor tähelepanu alusuuringutele, nagu SEM-EDS ja XRD analüüs ning Raman ja PL spektroskoopia. Tulemuste põhjal luuakse kokkuvõtlikud tabelid, millega tulevasi analüüse võrrelda. Seeläbi loodetakse panustada roheliste energiatehnoloogiate arengusse ja parandada arusaama anorgaaniliste perovskiitide omadustest.

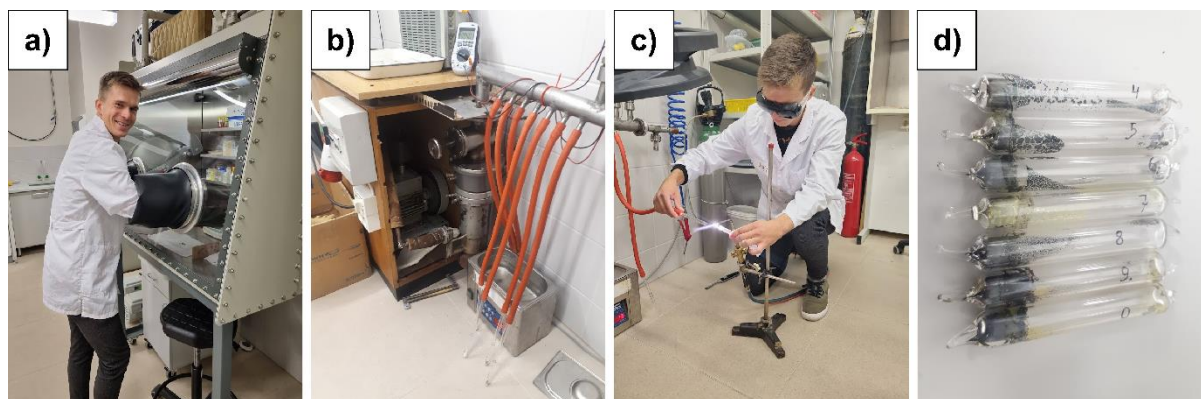
3. EKSPERIMENDI KIRJELDUS

3.1 Anorgaaniliste perovskiitide süntees

Halogeniidioonide vahetada varieerides valmistati polükristalsed anorgaanilised perovskiidid, mille teoreetiline keemiline koostis oli järgmine:

1. CsSnI_3 ;
2. CsSnI_2Cl ;
3. CsSnICl_2 ;
4. CsSnCl_3 ;
5. CsSnI_2Br ;
6. CsSnIBr_2 ;
7. CsSnBr_3 .

Selleks kaaluti kvartsampullidesse stöhiomeetria vastavates kogustes CsI (Alfa Aesar, 99,999%), CsCl (Carl Roth, $\geq 99,999\%$), CsBr (Alfa Aesar, 99,9%), SnI_2 (Alfa Aesar, 99,999%), SnCl_2 (Alfa Aesar, 99%) ja SnBr_2 (Alfa Aesar, 99,20%). Algühendeid hoiustati ja käideldi argooniga täidetud kindakapis (vt Joonis 3.1.1 a), milles niiskussisaldus oli väiksem kui 0,5 ppm. Seejärel ühendati ampullid vaakumsüsteemiga, evakueeriti ca 10^{-3} millibaarini (vt Joonis 3.1.1 b) ja suleti leegis (vt Joonis 3.1.1 c). Saadud ampulle kuumutati muhvelahjus $460\text{ }^\circ\text{C}$ juures 24 tundi.



Joonis 3.1.1 a) Algühendite kaalumise kindakapis. b) Ampullide evakueerimine. c) Ampullide sulgemine leegis. d) Ampullid sünteesitud materjalidega. (erakogu)

Sünteesitemperatuur valiti lähtudes põhimaterjalide sulamistemperatuuridest, mis jäävad vahemikku $368\text{--}452\text{ }^\circ\text{C}$ (vt Tabel 3.1.1). [52] Üleskütmine ja jahtumine, ajal kui materjalid olid ahjus, võttis aega vastavalt 1 h ja 24 h. Hapniku, niiskuse, temperatuuri, rõhu ja ultraviolettkiirguse suhtes tundlikud perovskiidid eemaldati ampullidest (vt Joonis 3.1.1 d) kindakapis ning jäeti, kuni edasiste analüüsideni, seal asuvasse kaanega kaetud karpi.

Tabel 3.1.1 Sünteesitud halogeniidperovskiitide sulamistemperatuurid kirjanduse andmeil. (erakogu)

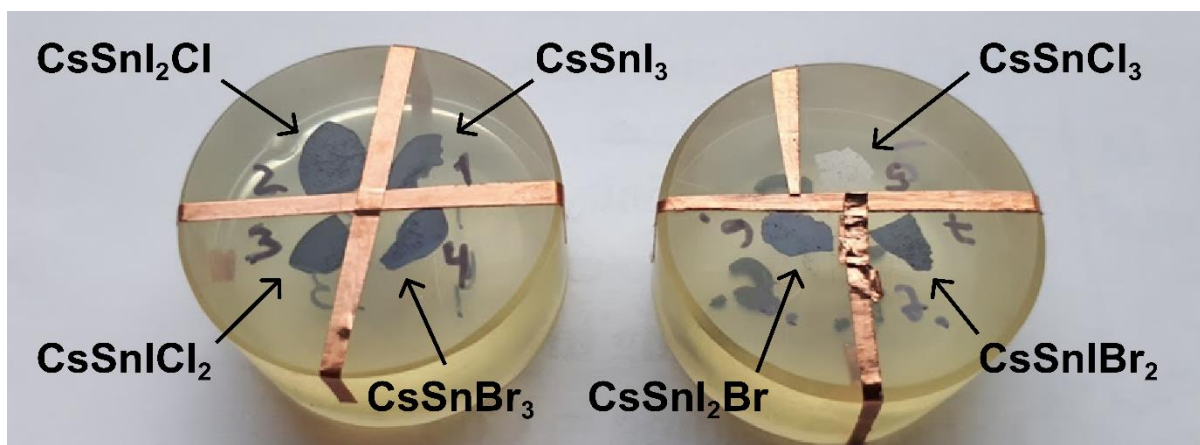
Ühend	Sulamistemperatuur (°C)
CsSnI ₃	452 [52]
CsSnI ₂ Cl	Andmed puuduvad
CsSnICl ₂	Andmed puuduvad
CsSnCl ₃	368 [52]
CsSnI ₂ Br	452 [52]
CsSnIBr ₂	450 [52]
CsSnBr ₃	448 [52]

3.2 Faasijaotuse ja elementkoostise analüüs

Anorgaaniliste perovskiitide faasijaotuse ja elementkoostise analüüsi aitas SEM-EDS meetodil läbi viia päikeseenergeetika materjalide teaduslabori vanemteadur Valdek Mikli. Materjali pinnast kujutise saamiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi Zeiss FEG-SEM Ultra-55, mille lahutusvõime on kuni 1 nm. Elementkoostis tuvastati sama seadme juurde kuuluva energiadispersiivse röntgenspektroskoopia süsteemiga Bruker Esprit 1.8. Aatomprotsentide (at%) põhjal arvutati faasidele vastavad mittestöhhiomeetrilised keemilised valemid. Arvutuste aluseks võetud halogeeniaatomite kontsentratsioon võrdsustati arvuga 3. Hinnates elementide omavahelist suhet, pakuti välja ühendid, millest faasid võiksid tegelikkuses koosneda.

Objektide prepareerimiseks valmistas töö autor neist mikrolihvid (vt Joonis 3.2.1). Selleks võeti iga sünteesitud materjali kohta kindakapist üks tera ja jaotati need kahe nakkumisvastase vedelikuga kaetud vormi vahel. Kummagi vormi põhja asetatud terad kaeti 5 g epoksiidvaiguga, milles vaigu ja kõvendi massisuhe oli 2:1. Õhumullide eemaldamiseks asetati vormid paariks minutiks vaakumkappi ja jäeti seejärel vähemalt 72 tunniks tahenema. Vältimaks skaneerivat elektronkiirt segava elektrostaatilise laengu kogunemist objekti pinnale, kleebiti mikrolihvidele vaskteibist elektrit juhtivad kontaktid.

Värske ristlõikepinna saamiseks tuli lihvimis-poleerimiseseadmega Buehler AutoMet 250 eemaldada üleliigne epoksiidvaik. Anorgaanilised perovskiidid keemilise koostisega CsSnI_x(Cl,Br)_{3-x} on vees lahustuvad, mistõttu tuli mikrolihvimise algfaasis kasutada eemaldatud materjali ärajuhtimiseks määrdeainena puhast õli, lõppfaasis aga teemantpuru-õli suspensioone. Kolmeastmelisel poleerimisel oli osakeste suurus vastavalt 15 µm, 6 µm ja 1 µm. Katsekehade õlist puhastamiseks kasutati heksaani C₆H₁₄.

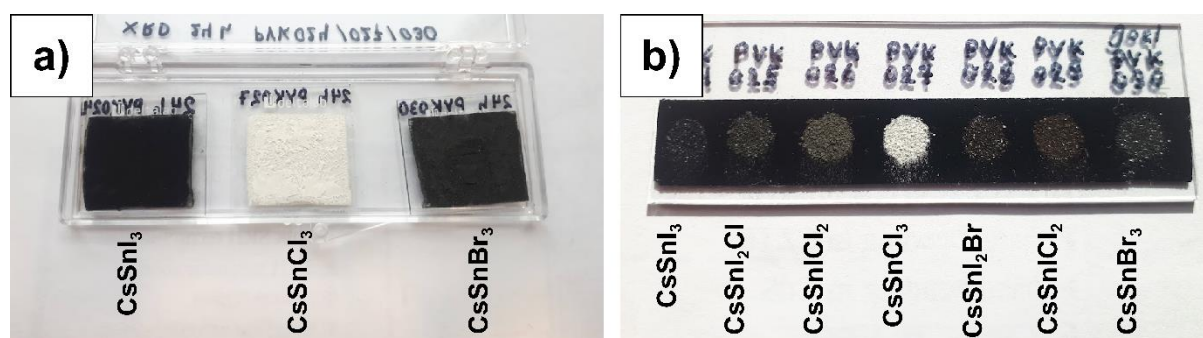


Joonis 3.2.1 SEM-EDS meetodil analüüsitud mikrolihvid. (erakogu)

3.3 Kristallstruktuuri, faasikoostise ja stabiilsuse analüüs

Materjalide kristallstruktuur, faasikoostis ja stabiilsus õhu käes määrati röntgen-difraktsioonanalüüsi ja Raman spektroskoopia abil. Kui XRD annab tänu põhjalikele andmebaasidele ja suuremale uurimissügavusele informatiivsemaid tulemusi, siis Raman spektroskoopia puhul on vajalik proovikogus väiksem, objekti ettevalmistus lihtsam ja protsess kiirem. [53] Uurimismeetodi operatiivsus aitab vähendada tõenäosust, et ebastabiilsete perovskiitide omadused õhukeskkonnas läbi viidud analüüsi käigus muutuksid.

XRD mõõtmised teostati Rigaku Ultima IV pulberdifraktomeetril. Difraktsiooninurkade (2θ) vahemik oli seejuures $10-70^\circ$. Objektide ettevalmistamiseks kaeti alusklaasile kleebitud kahepoolne teip uhmerdatud materjaliga (vt Joonis 3.3.1 a). Ühendite stabiilsuse hindamiseks valmistati üks osa objektidest ette kindakapis ja jäeti kuni mõõtmiseni sinna seisma. Teine, 24 tunniks õhu kätte jäetud osa objektidest prepareeriti toatingimustel. Tulemusi töötles tarkvaraprogrammis Rigaku PDXL 2.0 emeritdotsent ja õhukesekileliste energiamaterjalide teaduslabori peaspetsialist Arvo Mere.



Joonis 3.3.1 a) XRD-ga analüüsitud objektid. b) Raman spektromeetriga analüüsitud objektid. (erakogu)

Raman spektrid vahemikus $50\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ mõõdeti spektromeetril Horiba LabRam 800 HR. Kiirgusallikaks oli roheline laser lainepikkusega 532 nm, kasutatud objektiiv 50-kordse suurendusega, mõõtmisaeg 100 sekundit, võre tihedus 1800 soont nm kohta, auk suurusega 200 μm ja *notch* filter sõltuvalt materjalist ning signaali intensiivsusest D1-D3. Hapnikust, niiskusest ja teistest toatingimustel esinevatest teguritest tingitud muutuste tuvastamiseks sooritati mõõtmised kindakapist võetud ja uhmriskes peenestatud objektidele (vt Joonis 3.3.1 b) 0 h, 5h ja 72 h peale argoonikeskkonnast eemaldamist.

3.4 Optiliste omaduste analüüs

Fotoluminestsents analüüs teostati eelnevalt Raman spektroskoopiaks ettevalmistatud objekte kasutades ümberseadistatud spektromeetril Horiba LabRam 800 HR. Muudetud parameetrid olid järgmised:

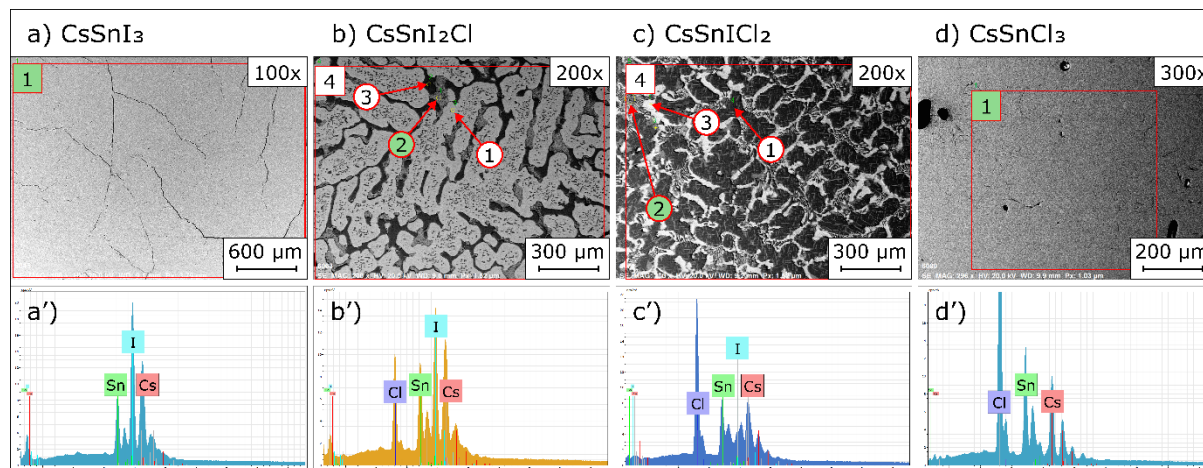
1. piirkond: 1,1-1,7 eV;
2. aeg: 1 s;
3. võre: 600 soont nm kohta;
4. *notch* filter: D3.

Mõõtes ergastava laseri poolt materjalides esile kutsutud toatemperatuurset fotoluminestsentsi, hinnati ligikaudselt sünteesitud perovskiitide keelutsooni laiusi ja piikide poollaiusi (FWHM). CsSnCl_3 , mille keelutsooni laius jäi välja roheline laseriga (532 nm) tuvastatavast piirkonnast, saadeti analüüsiks suurema energiaga sinist laserit (445 nm) omava Leedu uurimisrühma juurde (*Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius*).

4. TULEMUSTE ANALÜÜS JA ARUTELU

4.1 Faasijaotus ja elementkoostis

4.1.1 $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$



Joonis 4.1.1.1 $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ SEM-EDS analüüsi tulemused. (a-d) SEM pildid CsSnI_3 , CsSnI_2Cl , CsSnICl_2 ja CsSnCl_3 mikrolihvide pinnast. Rohelisega on tähistatud soovitud elementkoostisega piirkonnad. (a'-d') EDS spektrid keskmistatud signaali korral. (erakogu)

CsSnI_3 mikrolihvi 100-kordse suurendusega SEM pildil (vt Joonis 4.1.1.1 a) on kogu uuritava pinna ulatuses eristatav üks faas. EDS analüüsi andmetel on selle elementkoostis (vt Joonis 4.1.1.1 a') aatomprotsentides järgmine: Cs 18,55%, Sn 19,95%, I 61,49%. Halogeeniaatomite kontsentratsiooni alusel arvatud mittestöhhiomeetriline keemiline valem on seega $\text{Cs}_{0,91}\text{Sn}_{0,97}\text{I}_3$. Tulemus on ligilähedane soovitule.

CsSnI_2Cl SEM pildilt (vt Joonis 4.1.1.1 b) suurendusega 200x on näha, et materjal on ebahomogeenne ja sisaldab vähemalt kolme segregeerunud faasi. Faaside värvus SEM pildil on tingitud neis sisalduvate elementide keskmisest aatomnumbrist ja materjali kristallvõre orientatsioonist. [54] Aatomprotsentides väljendatuna on elementide jaotus EDS-iga analüüsitud piirkondades järgmine:

1. Cs 18,37%, Sn 19,91%, I 57,72%, Cl 4,00%;
2. Cs 13,78%, Sn 23,19%, I 37,39%, Cl 25,64%;
3. Cs 20,60%, Sn 18,65%, Cl 60,75%.

Keemilised valemid on vastavalt $\text{Cs}_{0,89}\text{Sn}_{0,97}\text{I}_{2,81}\text{Cl}_{0,19}$, $\text{Cs}_{0,66}\text{Sn}_{1,10}\text{I}_{1,78}\text{Cl}_{1,22}$ ja $\text{Cs}_{1,02}\text{Sn}_{0,92}\text{Cl}_3$. Kuna piirkonnas nr 1 on tsesiumi ja kloori sisaldus stöhhiomeetriast 1:1:2:1 väiksem ja joodi sisaldus suurem, võib eeldada, et põhifaas koosneb ühenditest CsSnI_3 ja SnI_2 (sisaldades 4 at% Cl). Elementide vahekord piirkonnas nr 2 viitab soovitud anorgaanilise perovskiidi CsSnI_2Cl ning ühendite SnI_2 ja SnCl_2 esinemisele. Piirkonna nr 3 moodustab

tõenäoliselt CsSnCl_3 . Keskmistatud koostisele (vt Joonis 4.1.1.1 b') Cs 18,81%, Sn 19,55%, I 39,07% ja Cl 22,58% vastab keemiline valem $\text{Cs}_{0,92}\text{Sn}_{0,95}\text{I}_{1,90}\text{Cl}_{1,10}$. Kordajate sarnasus stöhhiomeetriliste koefitsientidega kinnitab, et sünteesil kasutati algühendeid õiges vahekorras.

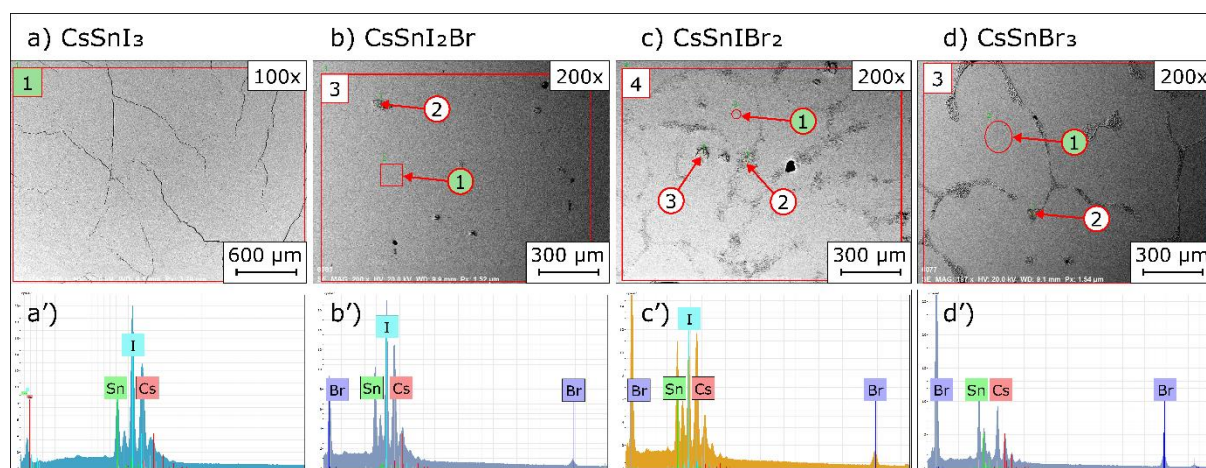
CsSnICl₂ faasijaotus (vt Joonis 4.1.1.1 c) sarnaneb visuaalselt eelmises punktis kirjeldatuga. Kolme SEM pildil eristatava faasi elementkoostis on EDS-i andmetel järgmine:

1. Cs 21,67%, Sn 20,40%, I 0,99%, Cl 56,93%;
2. Cs 19,64%, Sn 18,93%, I 21,88%, Cl 39,55%;
3. Cs 18,33%, Sn 20,07%, I 59,09%, Cl 2,52%.

Aatomprotsentide alusel arvatud keemilised valemid on vastavalt $\text{Cs}_{1,12}\text{Sn}_{1,06}\text{I}_{0,05}\text{Cl}_{2,95}$, $\text{Cs}_{0,96}\text{Sn}_{0,92}\text{I}_{1,07}\text{Cl}_{1,93}$ ja $\text{Cs}_{0,89}\text{Sn}_{0,98}\text{I}_{2,88}\text{Cl}_{0,12}$. Põhifaasi piirkonnas nr 1 moodustab eeldatavasti CsSnCl_3 , sest joodi sisaldus analüüsitud alas on väiksem kui 1%. Soovitud ühend CsSnICl_2 esineb aga piirkonnas nr 2. Kuna elementkoostis piirkonnas nr 3 sarnaneb eelmises punktis kirjeldatud CsSnI_2Cl mikrolihvi piirkonnaga 1, leiduvad neis tõenäoliselt samad ühendid – CsSnI_3 ja SnI_2 (sisaldades 2,52 at% Cl). Keemiline valem, mis vastab keskmistatud koostisele (vt Joonis 4.1.1.1 c') Cs 21,57%, Sn 18,86%, I 11,52%, Cl 48,05%, on $\text{Cs}_{1,09}\text{Sn}_{0,95}\text{I}_{0,58}\text{Cl}_{2,42}$. Stöhhiomeetriast 1:1:1:2 madalam joodi ja suurem kloori sisaldus võib viidata algühendite kaalumisel tekkinud veale.

CsSnCl₃ SEM-EDS analüüsi tulemuste põhjal on sünteesitud materjal homogeenne (vt Joonis 4.1.1.1 d). Mustad alad SEM pildil annavad üksnes aimu objektis esinevatest tühimikest. Elementkoostise (vt Joonis 4.1.1.1 d') Cs 19,87%, Sn 19,69%, Cl 60,44% põhjal arvatud keemiline valem $\text{Cs}_{0,99}\text{Sn}_{0,98}\text{Cl}_3$ on võrdväärne stöhhiomeetrilisega ja vastab soovitule.

4.1.2 CsSnI_xBr_{3-x}



Joonis 4.1.2.1 CsSnI_xBr_{3-x} SEM-EDS analüüsi tulemused. (a-d) SEM pildid CsSnI₃, CsSnI₂Br, CsSnIBr₂ ja CsSnBr₃ mikrolihvide pinnast. Rohelisega on tähistatud soovitud elementkoostisega piirkonnad. (a'-d') EDS spektrid keskmistatud signaali korral. (erakogu)

CsSnI₃ on 100-kordse suurendusega SEM pildi (vt Joonis 4.1.2.1 a) põhjal ühefaasiline ja EDS andmetel soovitud elementkoostisega (vt Joonis 4.1.2.1 a'). Täpsem info materjali kohta on leitav eelmise alapeatüki esimesest punktist.

CsSnI₂Br mikrolihvi pinnast suurendusega 200x tehtud SEM pildil (vt Joonis 4.1.2.1 b) võib eristada ühtlast põhifaasi ja selles leiduvaid ovaaljaid moodustisi diameetriga kuni 100 μm. Elementkoostis piirkondades 1 ja 2 on järgmine:

1. Cs 19,16%, Sn 20,28%, I 41,36%, Br 19,20%;
2. Cs 28,37%; Sn 13,72%; I 38,01%; Br 19,90%.

Põhifaasile vastav mittestöhhiomeetriline keemiline valem Cs_{0,95}Sn_{1,00}I_{2,05}Br_{0,95} on lähedane soovitud ühendile CsSnI₂Br. Piirkonnas nr. 2 on keemiline valem aga Cs_{1,47}Sn_{0,71}I_{1,97}Br_{1,03}. Stöhhiometriast 1:1:2:1 madalam tina sisaldus põhjustab tseesiumi, joodi ja kloori ülejäägi, mistõttu esinevad analüüsitud alas lisaks CsSnI₂Br-le tõenäoliselt ühendid CsI ja CsBr. Keskmistatud signaali korral on elementkoostis (vt Joonis 4.1.2.1 b') Cs 19,08%, Sn 20,09%, I 41,28%, Br 19,54% ja keemiline valem arvutuslikult Cs_{0,94}Sn_{0,99}I_{2,04}Br_{0,96}.

CsSnIBr₂ SEM pildil (vt Joonis 4.1.2.1 c) on eristatavad kolm segregeerunud faasi. Piirkondades 1 ja 3 esinevad faasid sarnanevad visuaalselt eelmises punktis kirjeldatud piirkondadega 1 ja 2. Nende vahele on moodustunud aga tumedamad triibud. Aatomprotsentides väljendatud elementkoostised analüüsitud piirkondades on järgmised:

1. Cs 19,81%, Sn 19,99%, I 21,41%, Br 38,79%;
2. Cs 23,60%, Sn 17,20%, I 21,77%, Br 37,43%;
3. Cs 22,96%, Sn 17,81%, I 20,62%, Br 38,61%.

Neile vastavad keemilised valemid $Cs_{0,99}Sn_{1,00}I_{1,07}Br_{1,93}$, $Cs_{1,20}Sn_{0,87}I_{1,10}Br_{1,90}$ ja $Cs_{1,16}Sn_{0,90}I_{1,04}Br_{1,96}$. Tulemustest on taas näha, et lisaks soovitud koostisega põhifaasile piirkonnas nr 1 esineb piirkondades nr 2 ja 3 tseesiumi liig ning tina puudujääk. Tõenäoliselt tuleneb see CsI ja CsBr esinemisest koos ühendiga $CsSnIBr_2$. Keskmistatud koostis (vt Joonis 4.1.2.1 c'), mis elementide ruumilist jaotust ei arvesta, on Cs 20,27%, Sn 19,28%, I 21,35% ja Br 39,09 %. Kuna aatomprotsentide põhjal arvatud keemiline valem $Cs_{1,01}Sn_{0,96}I_{1,06}Br_{1,94}$ on võrdväärne stöhhiomeetriaga 1:1:1:2, olid algühendite kaalutised tõenäoliselt korrektsed.

CsSnBr₃ SEM pildil (vt Joonis 4.1.2.1 d) võib täheldada kahe faasi esinemist. Erinevalt eelmises punktis kirjeldatud $CsSnIBr_2$ -st puuduvad $CsSnBr_3$ ristlõikepinnal ovaaljad moodustised ning põhifaasi läbistavad triibud on selgemalt piiritletud. Aatomprotsentides väljendatuna on elementkoostis piirkondades 1 ja 2 järgmine:

1. Cs 20,51%, Sn 20,12%, Br 59,37%;
2. Cs 27,12%, Sn 22,96%, Br 49,92%.

Mittestöhhiomeetrilised keemilised valemid on vastavalt $Cs_{1,04}Sn_{1,02}Br_3$ ja $Cs_{1,63}Sn_{1,38}Br_3$. Kui piirkonna nr 1 koostis on lähedane stöhhiomeetriaale 1:1:3, siis suurem tseesiumi ja tina sisaldus piirkonnas nr 2 viitab ühendite $CsSnBr_3$, CsBr ja $SnBr_2$ leidumisele analüüsitud alas. Keskmistatud koostise (vt Joonis 4.1.2.1 d') Cs 21,00%, Sn 19,72%, Br 59,28% põhjal arvatud keemiline valem $Cs_{1,06}Sn_{1,00}Br_3$ on lähedane sünteesil soovitule.

4.1.3 Järeldused

SEM-EDS analüüsi tulemustest selgub, et jodiid- ja kloriidioonide kombineerimisel ei õnnestunud sünteesida ühtlase faasikoostisega materjale. Kirjanduse andmetel võib segregatsioon tuleneda ka elektronkiire poolt ergastatud laengukandjate koondumisest piirkondadesse, kus on võrreldes ülejäänud materjaliga kitsam keelutsoon. Tulemuseks on materjali madalam stabiilsus ja kehvemad efektiivsusnäitajad. [55] Sünteesitingimused, mis aitaksid faaside eraldumist vältida, vajavad tulevikus põhjalikumat uurimist. Bromiidioone sisaldavates segahalogeniidperovskiitides pole segregatsioon sedavõrd märgatav.

$CsSnI_3$ ja $CsSnCl_3$ puhul saavutati soovitud keemilise koostisega homogeenne faasijaotus kogu objekti ristlõike ulatuses. Materjalis $CsSnBr_3$ esinesid lisaks stöhhiomeetriaale lähedase keemilise koostisega faasile alad, kus tseesiumi ja tina kontsentratsioon oli

oodatust kõrgem. Keskmistatud signaali korral annavad elementkoostise spektrid kinnitust, et sünteesil kasutatud reaktiivide kaalutised olid õiges vahekorras (v.a CsSnICl_2). Selleks, et vältida valede järelduste tegemist, tasub edasisi analüüse läbi viies võtta arvesse käesolevas peatükis kirjeldatud materjalide ühtlust.

4.2 Kristallstruktuur, faasikoostis ja stabiilsus õhu käes

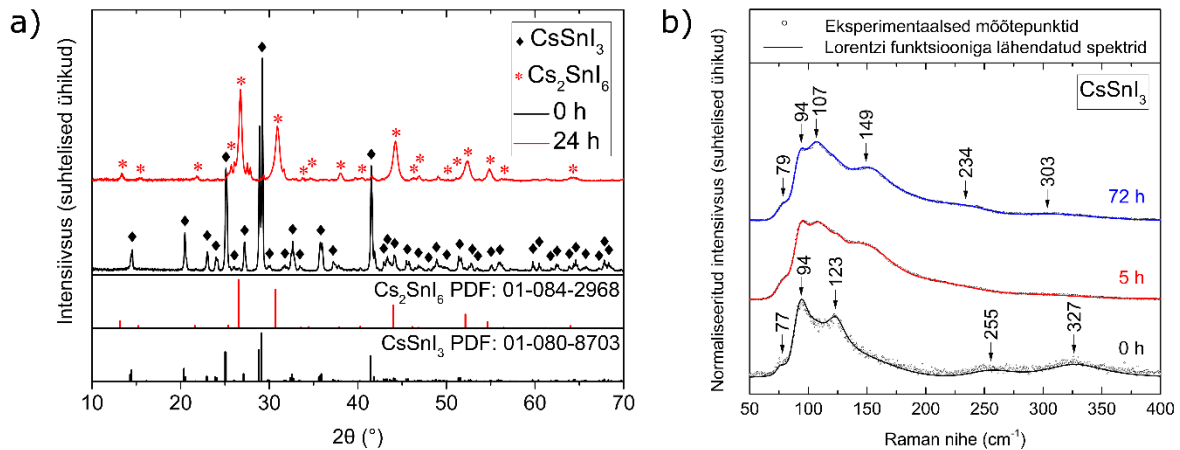
SEM-EDS analüüsi tulemustest selgus, et segahalogeniidperovskiidid sisaldavad segregeerunud faase. Seetõttu keskenduti XRD ja Raman spektroskoopiaga struktuuri, faasikoostist ja stabiilsust määraes eeskätt materjalidele CsSnI_3 , CsSnCl_3 ja CsSnBr_3 .

4.2.1 CsSnI_3

CsSnI_3 eksisteerib Kontos jt andmetel toatemperatuuril kahes ortorombilises struktuuris: 3-dimensioonilises struktuuris tähisega B- γ ja 1-dimensioonilises kaheaheelalises struktuuris tähisega Y. Neist esimene, päikeseelementides eelistatud, kuid toatemperatuuril metastabiilne faas, on värvuselt must. Teine, toatemperatuuril stabiilne, kuid 2,55 eV suuruse kaudse keelutsooniga faas, on värvuselt kollane. Õhu käes hoidmisel moodustub neist Cs_2SnI_6 . [23]

Sarnast käitumist on näha XRD difraktogrammi võrdlemisel Rahvusvahelise Difraktsiooniandmete Keskuse (ICDD) andmekaartidega 01-080-8703 ja 01-084-2968 (vt Joonis 4.2.1.1 a). [56-57] Kui kindakapist võetud objekt koosneb 96% ulatuses CsSnI_3 -st, siis 24 tundi õhu käes seisnud objektis on CsSnI_3 kontsentratsioon 6,3%. Asemele on tulnud Cs_2SnI_6 , mis moodustab objektist 87%. Ortorombilise kristallvõrega CsSnI_3 Bravais võre ja sümmeetria tähis on $Pnma$. Selle võreparameetrid kindakapist võttes on järgmised: $a = 8,685 \text{ \AA}$, $b = 12,343 \text{ \AA}$, $c = 8,607 \text{ \AA}$. CsSnI_3 põhipiikidele 2θ väärtustel $25,0^\circ$, $28,8^\circ$ ja $29,1^\circ$ vastavad kristalltasandid (220), (040) ja (202). Cs_2SnI_6 kristallsüsteem on aga kuubiline, tähis $Fm\bar{3}m$ ja võre parameetritega $a = 11,543 \text{ \AA}$, $b = 11,543 \text{ \AA}$, $c = 11,543 \text{ \AA}$. Selle põhipiigid asuvad 2θ väärtustel $26,5^\circ$, $30,7^\circ$, $44,0^\circ$. Vastavad kristalltasandid on (222), (400) ja (440).

CsSnI_3 oksüdeerumist ühendiks Cs_2SnI_6 võib märgata ka 0 h, 5 h ja 72 h õhu käes seisnud objektide Raman spektrite (vt Joonis 4.2.1.1 b) võrdlemisel. Kui kohe peale objektide kindakapist eemaldamist mõõdetud spektril asuvad põhipiigid Raman nihetel 94 cm^{-1} ja 123 cm^{-1} , siis 72 h hiljem on esile tõusnud piigid nihkeväärtustel 107 cm^{-1} ja 149 cm^{-1} . Viimased kuuluvad tõenäoliselt ühendile Cs_2SnI_6 .

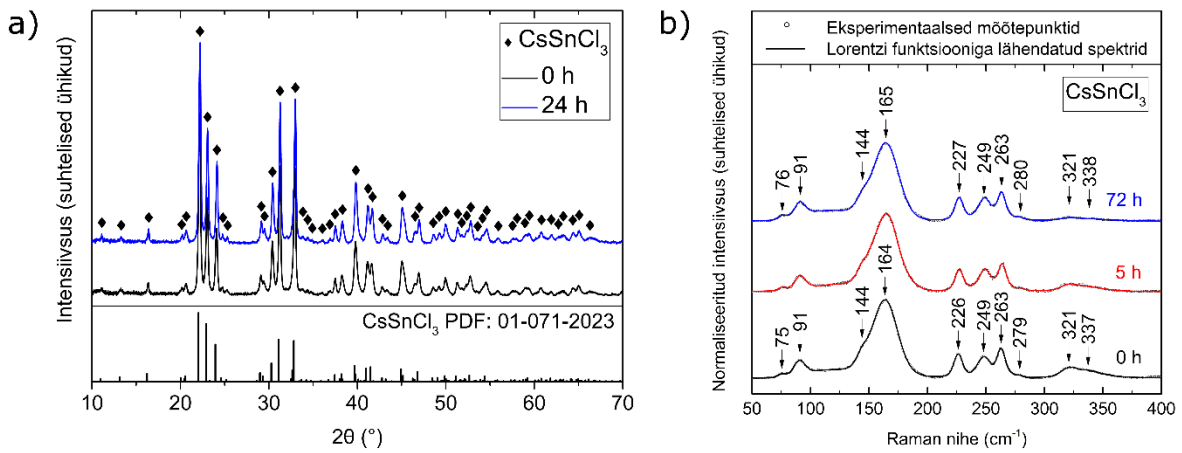


Joonis 4.2.1.1 a) CsSnI_3 XRD analüüsi tulemused. b) CsSnI_3 Raman spektrid 0 h, 5 h ja 72 h õhu käes hoitud objektidel. (erakogu)

4.2.2 CsSnCl_3

CsSnCl_3 XRD difraktogramm (vt Joonis 4.2.2.1 a) kinnitab SEM-EDS analüüsi tulemusi. Kõik CsSnCl_3 piigid langevad kokku ICDD andmekaardil 01-071-2023 tooduga. [58] Suurima intensiivsusega XRD põhipiikidele 2θ väärtustel $22,2^\circ$, $23,1^\circ$, $24,1^\circ$, $30,4^\circ$, $31,3^\circ$ ja $33,0^\circ$ vastavad kristallitasandid (400), (211), (020), (411), (002) ja (420). Muutusi difraktogrammi kujus pole 24 tunni jooksul märgata, mistõttu võib järeldada, et materjal on homogeenne ja antud ajaperioodi jooksul stabiilne. Viimast toetavad 0 h, 5 h ja 72 h õhu käes seisnud objektide Raman mõõtmised, kus märkimisväärseid ajalisi muutusi ei täheldatud (vt Joonis 4.2.2.1 b).

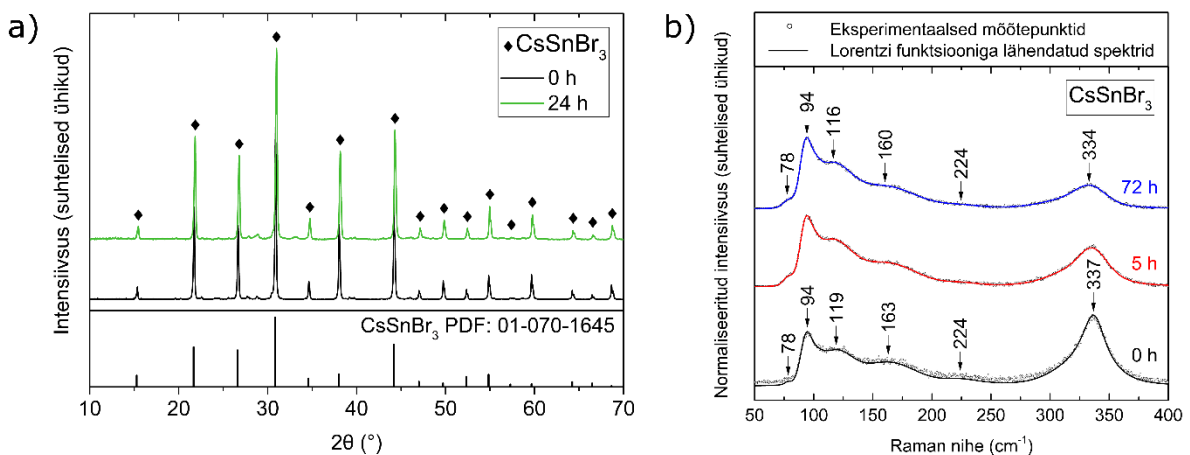
Monokliinsesse kristallsüsteemi kuuluva CsSnCl_3 Bravais võre ja sümmeetriat kirjeldab tähis $P12_1/n1$. Selle ühikrakk on kohe peale kindakapist eemaldamist sooritatud mõõtmise kohaselt võreparameetritega $a = 16,066 \text{ \AA}$, $b = 7,390 \text{ \AA}$, $c = 5,738 \text{ \AA}$. Kuigi 24 tundi õhu käes viibinud objekti kristallvõre on korrastumisest tulenevalt mõnevõrra kompaktsem, on muutus marginaalne. Suurim on see ühikvektori c sihis, mille väärtus vähenes $0,015 \text{ \AA}$ võrra.



Joonis 4.2.2.1 a) CsSnCl_3 XRD analüüsi tulemused. b) CsSnCl_3 Raman spektrid 0 h, 5 h ja 72 h õhu käes hoitud objektidel. (erakogu)

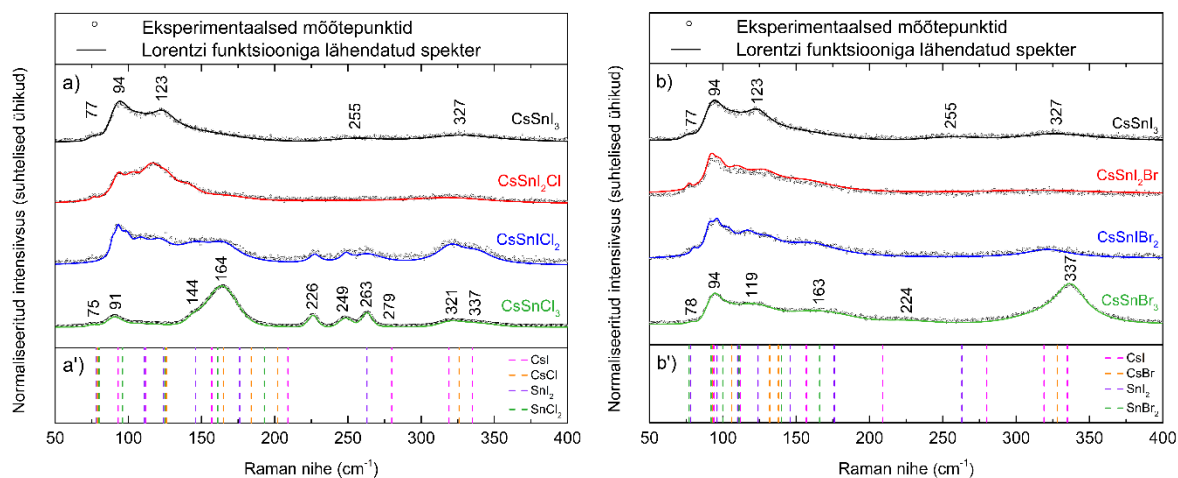
4.2.3 CsSnBr_3

CsSnBr_3 difraktogramm (vt Joonis 4.2.3.1 a) annab sarnaselt SEM-EDS analüüsi tulemustele alust arvata, et materjal on ühefaasiline. Kõik piigid kattuvad CsSnBr_3 piikidega ICDD andmekardil 01-070-1645. [59] Neist suurima intensiivsusega asuvad 2θ väärtustel $21,7^\circ$, $26,6^\circ$, $30,8^\circ$, $38,00^\circ$ ja $44,2^\circ$. Vastavad kristallograafilised tasandid on (110), (111), (200), (211) ja (220). Muutusi ajalise intervalliga mõõdetud difraktogrammide ja Raman spektrite (vt Joonis 4.2.3.1 b) kujus pole märgata, mistõttu võib järeldada, et materjal on vähemalt 72 tunni jooksul stabiilne. Kuna CsSnBr_3 ühikrakk kuulub kuubilisse kristallsüsteemi, on võrekonstandid a , b ja c võrdsed. Kohe peale kindakapist välja võtmist on ühikvektorite pikkuseks $5,782 \text{ \AA}$. Peale 24-tunnist õhu käes seismist on võreparameetrid kokkutõmbumise tagajärjel pikkusega $5,774 \text{ \AA}$. CsSnBr_3 Bravais võre ja sümmeetriat kirjeldab tähis $Pm\bar{3}m$.



Joonis 4.2.3.1 a) CsSnBr_3 XRD analüüsi tulemused. b) CsSnBr_3 Raman spektrid 0 h, 5 h ja 72 h õhu käes hoitud objektidel. (erakogu)

4.2.4 Segahalogeniidperovskiitide Raman analüüs



Joonis 4.2.4.1 a) $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ Raman analüüsi tulemused. a') Algühendite CsI, CsCl, SnI_2 ja SnCl_2 Raman piikide asukohad. b) $\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$ Raman analüüsi tulemused. b') Algühendite CsI, CsBr, SnI_2 ja SnBr_2 Raman piikide asukohad. (erakogu)

$\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ Raman spektritelt (vt Joonis 4.2.4.1 a) on näha, et kloriidioonide kontsentratsiooni kasvuga muutub piikide asukoht ja intensiivsus. Täpset faasikoostist pole aga võimalik määrata, sest kirjanduse ülevaate käigus ei leitud võrdluseks sobilikke Raman spektreid. Käesolevas töös tuvastati lisaks CsSnI_3 põhipiikidele Raman nihetel 94 cm^{-1} ja 123 cm^{-1} kolm madalama intensiivsusega piiki nihkeväärtusel 77 cm^{-1} , 255 cm^{-1} ja 327 cm^{-1} . CsSnCl_3 põhipiigid asuvad nihkeväärtustel 91 cm^{-1} , 144 cm^{-1} , 164 cm^{-1} , 226 cm^{-1} , 249 cm^{-1} ja 263 cm^{-1} . Arvestades, et sünteesil kasutatud binaarsete algühendite Raman spektripiikide (vt Joonis 4.2.4.1 a') kattumine $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ omadega pole läbiv, võib eeldada, et reageerimata kujul esineb algühendeid materjalis vähe.

$\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$ Raman spektritelt (vt Joonis 4.2.4.1 b) võib sarnaselt $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ -ga märgata halogeniidioonide sisalduse kasvades piikide nihkumist ja intensiivsuse muutust. Nende omistamine kindlatele faasidele on aga keeruline, sest andmeid käesoleva materjaligrupi Raman analüüsi kohta on avaldatud vähe. Kui CsSnI_3 spektripiikide asukohti kirjeldati eelmises punktis, siis CsSnBr_3 Raman piikide nihkeväärtused on järgmised: 78 cm^{-1} , 94 cm^{-1} , 119 cm^{-1} , 163 cm^{-1} , 224 cm^{-1} , 337 cm^{-1} . Viimase suur intensiivsus võib olla seotud Br-Br sidemete võnkumisega. Seda, et mõne algühendi Raman piigid (vt Joonis 4.2.4.1 b') langeksid läbivalt kokku $\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$ spektritelt nähtuga, pole märgata.

4.2.5 Järeldused

XRD analüüsi tulemused (vt Tabel 4.2.5.1) kinnitavad, et SEM-EDS andmetel homogeenised materjalid sisaldavad süneesil saada soovitud faase. Polümorfse vormi muutus esines üksnes perovskiidis, milles halogeeniosa moodustas I^- . Kokkupuutel õhuga oksüdeerub Sn^{2+} oksüdatsiooniastmesse Sn^{4+} ja $CsSnI_3$ teiseneb stabiilsemate omadustega perovskiidiks Cs_2SnI_6 . Viimase kasutamine päikeseenergeetilistes rakendustes eeldab aga täiendavat töötlust, sest muutmata kujul on laengukandjate liikuvus Cs_2SnI_6 -s madal. [60] Kui $CsSnI_3$ on ortorombilise ja $CsSnCl_3$ monokliinse kristallvõrega, siis Cs_2SnI_6 ja $CsSnBr_3$ kuuluvad kuubilisse kristallsüsteemi. Üldjuhul kaasneb kõrgema sümmeetriaga parem stabiilsus. [61] Kuigi õhu käes tõmbub sünteesitud segahalogeniidperovskiitide kristallvõre kokku, on muutused võreparameetrite suurusel minimaalsed.

Tabel 4.2.5.1 XRD analüüsi tulemused. (erakogu)

Ühend	a (Å)		b (Å)		c (Å)		Bravais võre ja sümmeetria	Kristallsüsteem
	0 h	24 h	0 h	24 h	0 h	24 h		
$CsSnI_3$	8,685	8,657	12,343	12,127	8,607	8,465	$Pnma$ (62)	Ortorombiline
Cs_2SnI_6	–	11,543	–	11,543	–	11,543	$Fm\bar{3}m$ (225)	Kuubiline
$CsSnCl_3$	16,066	16,051	7,390	7,383	5,738	5,734	$P12_1/n1$ (14)	Monokliinne
$CsSnBr_3$	5,782	5,774	5,782	5,774	5,782	5,774	$Pm\bar{3}m$ (221)	Kuubiline

Muutused halogeniidioonide vahekorras on näha nihete ja piikide omavaheliste suhete kujul ka Raman spektroskoopia tulemustes (vt Tabel 4.2.5.2). Ilma täiendava XRD analüüsita oleks täpset faasikoostist aga keeruline tuvastada, sest teaduskirjanduses leidub vähe andmeid $CsSnI_xCl_{3-x}$ ja $CsSnI_xBr_{3-x}$ Raman spektrite kohta. Siiski on ajalise intervalliga sooritatud mõõtmiste puhul märgata $CsSnI_3$ muutumist polümorfsesse vormi Cs_2SnI_6 . $CsSnCl_3$ ja $CsSnBr_3$ Raman spektrid ajas ei muutu, mistõttu võib järeldada, et materjalid säilitavad vähemalt 72 tunni jooksul oma esialgsed omadused.

Tabel 4.2.5.2 Halogeniidperovskiitide Raman analüüsi tulemused. (erakogu)

Ühend	Raman nihe (cm^{-1})	Viide
$CsSnI_3$	Y- $CsSnI_3$	36, 51, 68, 91, 116, 127, 138
	B- γ - $CsSnI_3$	Pole vaadeldav
	Cs_2SnI_6	78, 92, 126
	Tuvastamata	77, 94, 123, 255, 327
$CsSnI_2Cl$	76, 93, 102, 116, 141, 168, 319	Käesolev töö

Tabel 4.2.5.2 jätk

Ühend	Raman nihe (cm ⁻¹)	Viide
CsSnICl ₂	76, 93, 99, 108, 121, 145, 165, 227, 249, 263, 320, 338	Käesolev töö
CsSnCl ₃	33, 43, 51, 61, 70, 82, 88, 96, 103, 112, 127, 151, 220, 281	[51]
	75, 91, 144, 164, 226, 249, 263, 279, 321, 337	Käesolev töö
CsSnI ₂ Br	76, 93, 104, 129, 157, 310	Käesolev töö
CsSnIBr ₂	79, 94, 116, 161, 209, 322	Käesolev töö
CsSnBr ₃	78, 94, 119, 163, 224, 337	Käesolev töö

Suurem osa CsSnI_xCl_{3-x} ja CsSnI_xBr_{3-x} spektripiikidest asuvad nihkeväärtustel kuni 170 cm⁻¹, mistõttu on neid lähestikuse asendi tõttu keeruline eristada algühendite omadest (vt Tabel 4.2.5.3). Kuna ühegi algühendi puhul pole märgata, et kattuksid kõik piigid, võib väita, et sünteesiprotsess kulges lõpuni ja reageerimata kujul esineb algühendeid materjalides vähe. Tabelites 4.2.5.1, 4.2.5.2 ja 4.2.5.3 toodu pakub uurimisgruppidele võimalust oma tulemusi käesoleva tööga võrrelda.

Tabel 4.2.5.3 Algühendite Raman nihke väärtused. (erakogu)

Ühend	Raman nihe (cm ⁻¹)	Viide
CsI	93, 111, 157, 209, 280, 319, 335, 411, 471	Käesolev töö
CsCl	79, 93, 126, 165, 184, 202, 326	Käesolev töö
CsBr	93, 106, 132, 138, 328	Käesolev töö
SnI ₂	25, 29, 37, 50, 64, 147, 209, 216	[62]
	78, 96, 111, 124, 146, 176, 263	Käesolev töö
SnCl ₂	80, 96, 125, 161, 193	Käesolev töö
SnBr ₂	77, 92, 100, 111, 140, 166	Käesolev töö

4.3 Optiliste omaduste analüüs

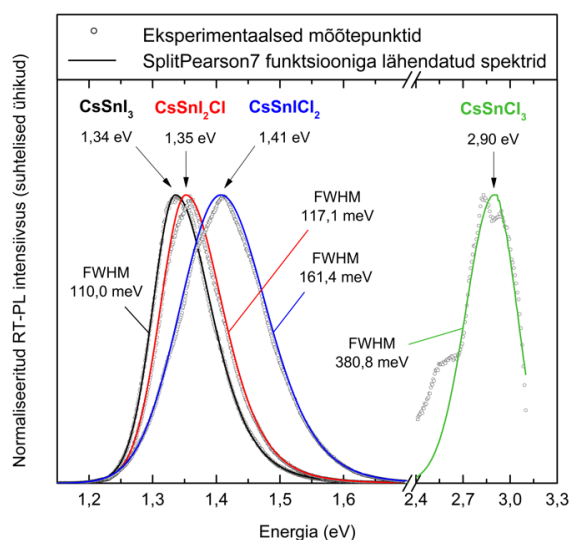
Toatemperatuurne PL kiirgus tuleneb enamasti tsoon-tsoon üleminekust, mille korral on PL ribad asümmeetrilised. [63] PL ribad lähendamiseks kasutati funktsiooni *SplitPearson7*. Vastav toiming viidi läbi vabavaralises programmis Fityk 1.3.1.

4.3.1 CsSnI_xCl_{3-x}

Anioonide suhet joodist kloorini varieerides täheldas töö autor intensiivset ja keemilisest koostisest sõltuvat fotoluminestsentskiirguse emissiooni (vt Joonis 4.3.1.1). Kloriidioonide osakaalu suurenemisel nihkuvad CsSnI_xCl_{3-x} PL piikide maksimumid suurema energia suunas:

1. CsSnI₃ – 1,34 eV;
2. CsSnI₂Cl – 1,35 eV;
3. CsSnICl₂ – 1,41 eV;
4. CsSnCl₃ – 2,90 eV.

Nende põhjal saab jämedalt hinnata materjalide keelutsooni laiusi. Tulemustest on näha, et muutused pole lineaarsed. Arvestades, et SEM-EDS andmetel homogeense struktuuriga CsSnI₃ ja CsSnCl₃ väärtused sarnanevad kirjanduses avaldatud keelutsooni laiustega [52], on mittelineaarsus tõenäoliselt seotud laseri sattumisega segregeerunud segahalogeniid-perovskiitide joodirikastele faasidele. See seletaks CsSnI₂Cl ja CsSnICl₂ PL spektrite koondumist CsSnI₃ lähistele.



Joonis 4.3.1.1 CsSnI_xCl_{3-x} PL spektrid. (erakogu)

Ühes piikide maksimumidega kasvavad CsSnI_xCl_{3-x} piikide poollaiused. Vastavad FWHM väärtused on järgmised:

1. CsSnI₃ – 110,0 meV;
2. CsSnI₂Cl – 117,1 meV;
3. CsSnICl₂ – 161,4 meV;
4. CsSnCl₃ – 380,8 meV.

PL ribade laienemist seletab asjaolu, et mitme aniooni kombineerimisel suureneb tõenäosus defektitasemetekkeks. [64] CsSnCl₃ suur FWHM väärtus võib aga tuleneda selle monokliinse kristallsüsteemi madalamast sümmeetriast võrreldes ortorombilise CsSnI₃-ga. [65]

4.3.2 CsSnI_xBr_{3-x}

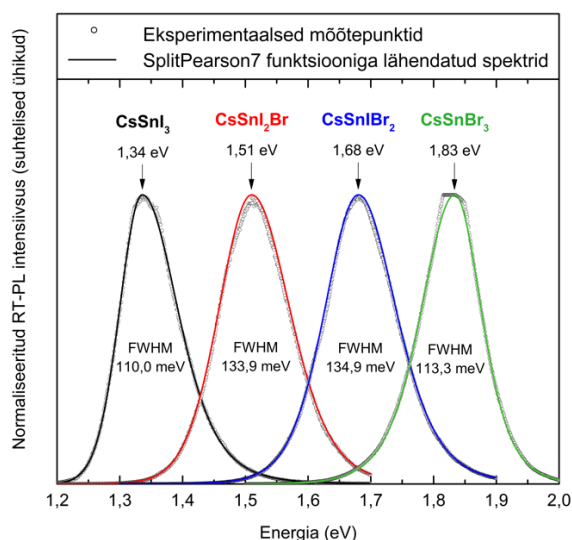
Koostise modifitseerimisest tingitud muutusi PL kiirguses on näha ka CsSnI_xBr_{3-x} spektritel (vt Joonis 4.3.2.1). Asendades jodiidioonid astmeliselt bromiidioonidega, kasvavad piikide maksimumid lineaarselt. Vastavad väärtused on järgmised:

1. CsSnI₃ – 1,34 eV;
2. CsSnI₂Br – 1,51 eV;
3. CsSnIBr₂ – 1,68 eV;
4. CsSnBr₃ – 1,83 eV.

Taaskord on halogeniidioonide kombineerimine ja sellega tõenäoliselt kaasnev defektide teke põhjustanud PL ribade laienemise. CsSnI_xBr_{3-x} FWHM väärtused on järgmised:

1. CsSnI₃ – 110,0 meV;
2. CsSnI₂Br – 133,9 meV;
3. CsSnIBr₂ – 134,9 meV;
4. CsSnBr₃ – 113,3 meV.

Ainsaks erandiks, mis trendi ei järgi, on CsSnBr₃. Kuna CsSnBr₃ sisaldab vaid üht halogeeni ja sellel on XRD analüüsi andmetel korrapärane kuubiline kristallsüsteem, leidub materjalis tõenäoliselt vähem defekte, mis põhjustaksid PL ribade laienemist.



Joonis 4.3.2.1 CsSnI_xBr_{3-x} PL spektrid. (erakogu)

4.3.3 Järeldused

Keelutsooni laius on oluline parameeter määramaks pooljuhi sobivust päikese-energeetilisteks rakendusteks. Sarnaselt varasematele uurimustele täheldati töös segahalogeniidperovskiidide PL omaduste sõltumist halogeniidioonide vahekorra (vt Tabel 4.3.3.1). Taoline seos võimaldab $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ ja $\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$ koostist muutes varieerida nende keelutsooni laiust päikesekiirguse optimaalseks neelamiseks vajalikes piirides. Keelutsooni nihke kutsub esile anioonide erinev elektronegatiivsus ja võrekonstantide olenemine koostisest. [66]

$\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ puhul jäid PL piikide maksimumid, mis võimaldavad ligikaudu hinnata materjalide keelutsooni laiust, vahemikku 1,34-2,90 eV. Muutused PL spektrites polnud aga lineaarsed ja vajavad edasist uurimist. Tõenäoliselt põhjustas CsSnI_2Cl ja CsSnICl_2 PL ribade nihke vähima energiaga CsSnI_3 spektri suunas laseri sattumine joodirikastele faasidele. Suurima energiaga – 2,90 eV – oli CsSnCl_3 piigi maksimum. Niivõrd lai keelutsoon seaks piirangud ühesiirdelise päikeseelemendi efektiivsusele. [67-68] Küll aga sobiks CsSnCl_3 neeldumispikkonna suurendamise eesmärgil mitme absorbermaterjali üleminekuga tandemelementide pealmistesse kihtidesse [69]. Teine võimalus oleks seda kasutada fotokatalüüsi teel veest vesinikku tootvates seadistes. Viimased vajavad reaktsiooni läbiviimiseks pooljuhtmaterjale, mille keelutsoon on laiem kui 1,73 eV. [70]

$\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$ PL analüüsi käigus tuvastati anioonide suhte ja optiliste omaduste vahel lineaarne seos. Jodiidioonide asendamisel bromiidioonidega nihkusid PL piikide maksimumid piirides 1,34-1,83 eV sammuga $\sim 0,17$ eV. Kirjeldatud vahemik kattub suure osas 1,1 eV-st 1,7 eV-ni ulatuva piirkonnaga, mis on soodne Maale langeva päikesekiirguse neelamiseks ühesiirdeliste päikeseplatade abil. Jodiidioonide asendamisel suurenesid ka segahalogeniidperovskiidide poollaiused, sest mitme aniooni kombineerimine loob võimaluse defektitasemetekkeks.

Tabel 4.3.3.1 PL analüüsi tulemused. (erakogu)

Ühend	Piigi maksimum (eV)	FWHM (meV)
CsSnI_3	1,34	110,0
CsSnI_2Cl	1,35	117,1
CsSnICl_2	1,41	161,4
CsSnCl_3	2,90	380,8
CsSnI_2Br	1,51	133,9
CsSnIBr_2	1,68	134,9
CsSnBr_3	1,83	113,3

KOKKUVÕTE

Piiramatus päikesekiirgusest PV-elementide abil toodetud elektri näol on tegu taastuva energiaga. Kliimaeesmärkide täitmiseks on aga hädavajalik, et ka päikesepatareide endi valmistamine oleks energiasäästlik ja jätkusuutlik. Hetkel tootmiskõlbulikud Si, CIGS ja CdTe tehnoloogiad vajavad piisava puhtusega materjalide saamiseks kõrgeid temperatuure, kalleid vaakumseadmeid, piiratud kogusega maavarasid ja ühendeid, mille laguproduktid on toksilised. Probleem loodetakse lahendada ABX₃ kristallstruktuuri omavate perovskitsete absorbermaterjalide kasutuselevõttuga. Tänu perovskitide kõrgele neeldumiskoeffitsiendile, koostisest sõltuvalt keelutsooni laiusele, suurele laengukandjate liikuvusele ja väikesele mittekiirgusliku rekombinatsiooni kiirusele on suudetud orgaaniliste pliiühendite MAPbI₃ ja (FAPbI₃)_{1-x}(MAPbBr₃)_x puhul saavutada 25% ületavaid efektiivsusi. Toksilise plii sisaldus ja ebastabiilne käitumine kokkupuutel hapniku, niiskuse, ultraviolettkiirguse, temperatuuri- ja rõhumuutustega on paraku seadnud piirangud tehnoloogia turustamisele.

Alternatiivse lahendusena nähakse anorgaanilisi perovskite, kus aktiivseid ühevalentseid A-tüüpi MA ja FA katioone asendab Cs⁺ ning toksiliste kõrvalsaadustega kahevalentset B-tüüpi Pb²⁺ katiooni sellega omadustelt sarnanev Sn²⁺. Tseesium, mille raadius on perioodilistabelis üks suurimaid, aitab perovskitsetes kristallvõredest toetada BX₆ oktaeedreid ja parandab seeläbi materjali stabiilsust. Kui perovskitne päikeseelement peaks siiski lagunema, oksüdeerub ühes pliiiga IVA-rühma kuuluv tina keskkonnasõbralikuks SnO₂-ks. Teatavat mõju nii stabiilsusele kui ka optoelektronsetele omadustele avaldab väikese ioonraadiusega X-tüüpi halogeniidioonide I⁻, Cl⁻ ja Br⁻ vahetamine. Kuigi võimalus valmistada anorgaanilisi perovskite lahusepõhiste meetoditega muudab tootmise ränitehnoloogiatest pea poole odavamaks, on pikk tee minna, et hetkel maksimaalselt 1 aasta pikkune eluiga küündiks turule sisenemiseks vajaliku 25 aastani.

Selleks, et luua arusaam anorgaaniliste perovskitide ebastabiilse käitumise mehhanismidest, on vaja läbi viia põhjalikud alusuuringud. Töös pealkirjaga „Anorgaaniliste perovskitide süntees ja karakteriseerimine“ keskendus autor materjalidele CsSnI_xCl_{3-x} ja CsSnI_xBr_{3-x}. Eesmärk oli hinnata sünteesitud polükristallide faasijaotust, element- ja faasikoostist, kristallstruktuuri, stabiilsust õhu käes ning optilisi omadusi sõltuvalt I⁻, Cl⁻ ja Br⁻ omavahelisest suhtest. Meetodid, mida selleks kasutati olid vastavalt SEM-EDS, XRD, Raman ja PL analüüs. Uurimissuuna uudsuse tõttu on mõõtmistulemuste võrdlemiseks sobilikke difraktogramme ja kiirgusspektreid teaduskirjanduses vähe. Käesoleva töö katsetulemuste põhjal koostatud kokkuvõtlike tabelitega loodab autor täiendada arusaama anorgaaniliste perovskitide omadustest ja aidata seeläbi kaasa kolmanda põlvkonna päikeseenergeetika materjalide arengule.

Sünteesitud $\text{CsSnI}_x(\text{Cl},\text{Br})_{3-x}$ faasijaotuse ja elementkoostise analüüsi tulemustest selgus, et kaht halogeniidiooni sisaldavad perovskiitid olid soovitud erineva mitmefaasilise koostisega. Sellest tulenevalt keskenduti XRD-ga materjalide kristallstruktuuri, faasikoostist ja stabiilsust hinnates perovskiitidele CsSnI_3 , CsSnCl_3 ja CsSnBr_3 . Kui monokliinse CsSnCl_3 ja kuubilise CsSnBr_3 difraktogrammis ajalisi muutusi ei esinenud, siis ortorombiline CsSnI_3 oksüdeerus 24 h pikkusel kokkupuutel õhuga kuubilise kristallsüsteemiga ühendiks Cs_2SnI_6 . Nähtust kinnitavad 5 h ja 72 h jooksul tuvastatud muutused Raman piikide positsioonis ja intensiivsuses. Kuigi faaside identifitseerimine on lähestikku asuvate piikide tõttu keeruline, kajastub Cl^- ja Br^- anioonide kontsentratsiooni kasv spektripiikide nihetes. $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ ja $\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$ PL piikide maksimumide põhjal asuvad materjalide ligikaudsed keelutsooni laiused vastavalt vahemikus 1,34-2,90 eV ja 1,34-1,83 eV. Kui esimesel juhul oli muutus mittelineaarne, siis teisel juhul leidis sõltuvus halogeniidioonide vahekorra ja piikide maksimumide vahel.

Püstitatud eesmärgid said täidetud, sest alusuuringute käigus suudeti leida seos I^- , Cl^- ja Br^- omavahelise suhte ning sünteesitud $\text{CsSnI}_x(\text{Cl},\text{Br})_{3-x}$ omaduste vahel. Võrreldes $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ ühenditega, omasid $\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$ analoogid kõrgema sümmeetriaga stabiilsemat kristallstruktuuri ja lineaarselt muudetavate maksimumidega PL piike. Asjaolu, et Br^- sisaldust reguleerides on võimalik suures osas katta Maale jõudva päikesekiirguse neelamiseks optimaalne keelutsoon vahemikus 1,1-1,7 eV, teeb $\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$ -st edasist uurimist vääriva materjaligrupi. Päikeseelementides kasutamiseks peab absorbermaterjal olema homogeenne kogu ruumala ulatuses, mistõttu on segahalogeniidperovskiitides esineva faaside segregatsiooni mõistmiseks tarvis tulevikus läbi viia täiendavad uuringud.

Anorgaaniliste perovskiitide struktuursed ja optilised omadused, milleni töös jõuti, on heaks lähtepunktiks, millega tulevasi uuringuid kõrvutada. Arvamuste ja uurimistööde rohkus aitab jõuda õigete järeldusteni ja kiirendada perovskiitide turule jõudmist.

SUMMARY

The electricity generated from unlimited solar radiation by solar cells is considered renewable. However, to meet international climate targets, it is essential that photovoltaic module production is also energy efficient and sustainable. The currently available Si, CIGS and CdTe technologies require high temperatures to obtain materials of sufficient purity, expensive vacuum equipment, raw materials with limited resources and compounds with toxic byproducts. For that reason, new perovskite absorbers with the crystal structure following the formula ABX_3 are being developed. Due to the high absorption coefficient, composition-dependent bandgap, high charge carrier mobility and low non-radiative recombination rate of perovskites, efficiencies exceeding 25% have been achieved for organic lead compounds such as $MAPbI_3$ and $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$. Unfortunately, the content of toxic lead and their unstable behavior when exposed to oxygen, moisture, ultraviolet radiation, temperature and pressure changes have limited the commercialization of the technology.

Inorganic perovskites are seen as an alternative solution. Special attention has been paid to compounds where the active monovalent A-site cations MA and FA are replaced by Cs^+ and the bivalent B-site cation Pb^{2+} with toxic side-products is substituted by Sn^{2+} , which has similar properties. Cesium, an element with one of the largest atomic radii in the periodic table, supports the BX_6 octahedra in the perovskite crystal lattice and thus improves the stability of the material. If the perovskite solar cell does happen to degrade, then tin, which is in group IVA along with lead, oxidizes into environmentally friendly SnO_2 . The ratio of X-site halide ions I^- , Cl^- and Br^- with small ionic radii affects not only stability but also optoelectronic properties. Although the possibility of producing inorganic perovskites using solution-based methods makes production almost half the price of silicon technologies, there is still a long way to go before the current 1-year lifespan reaches the industry standard of 25 years.

For the purpose of understanding the mechanisms behind the unstable behavior of inorganic perovskites, comprehensive fundamental research is necessary. In this study entitled "Synthesis and Characterization of Inorganic Perovskites", the author focused on the materials $CsSnI_xCl_{3-x}$ and $CsSnI_xBr_{3-x}$. The goal was to evaluate the phase distribution, elemental and phase composition, crystal structure, stability in air and optical properties of the synthesized polycrystals depending on the ratio of I^- , Cl^- and Br^- ions. The methods used for this purpose were SEM-EDS, XRD, Raman and PL analysis. Due to the novelty of the research direction, there are few suitable diffraction patterns and emission spectra available in the scientific literature to compare the results. With the summary tables

compiled on the basis of the experimental data of this work, the author hopes to enhance the understanding of the properties of inorganic perovskites and thereby contribute to the development of third-generation photovoltaic materials.

The results of the phase distribution and elemental analysis of the synthesized $\text{CsSnI}_x(\text{Cl},\text{Br})_{3-x}$ revealed that the perovskites containing two halide ions had a multi-phase composition, different from what was expected. Therefore, XRD was used solely for determining the crystal structure, phase composition and stability of CsSnI_3 , CsSnCl_3 and CsSnBr_3 . In the diffraction pattern of monoclinic CsSnCl_3 and cubic CsSnBr_3 , no temporal changes were observed. However, orthorhombic CsSnI_3 transformed into the compound Cs_2SnI_6 with a cubic crystal system during a 24-hour exposure to air. The phenomenon was confirmed by the changes in the positions and intensities of peaks noted in the Raman spectra measured with a 5-hour and 72-hour interval. Although phase identification is difficult due to the proximity of the peaks, the increase in the concentration of Cl^- and Br^- anions is reflected in their shifts. Based on the PL emission band peaks of $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ and $\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$, a change in the approximate bandgap width was detected, ranging from 1.34-2.90 eV and 1.34-1.83 eV, respectively. Whereas in the first case the change was non-linear, in the second case a dependence was found between the ratio of halide ions and the peak values of PL bands.

The objectives of the thesis were fulfilled as the fundamental research indicated a correlation between the ratio of I^- , Cl^- and Br^- and the properties of the synthesized $\text{CsSnI}_x(\text{Cl},\text{Br})_{3-x}$. Compared to $\text{CsSnI}_x\text{Cl}_{3-x}$, compounds with the chemical formula of $\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$ exhibited more symmetric and stable crystal structures, as well as PL emission bands with linearly tunable peak values. The fact that by regulating the content of Br^- , it is possible to cover a significant part of the bandgap ranging from 1.1 eV to 1.7 eV, which is optimal for absorbing solar radiation reaching the Earth, makes $\text{CsSnI}_x\text{Br}_{3-x}$ a material group worthy of further research. In order to be used in solar cells, the absorber material must be homogeneous throughout the entire volume, which is why additional analyses will be needed to understand the phase segregation of mixed-halide perovskites.

The structural and optical properties of the inorganic perovskites presented in the study serve as a good starting point for comparing future research. The abundance of opinions and scientific work helps to reach valid conclusions and accelerate the entry into the market for perovskites.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

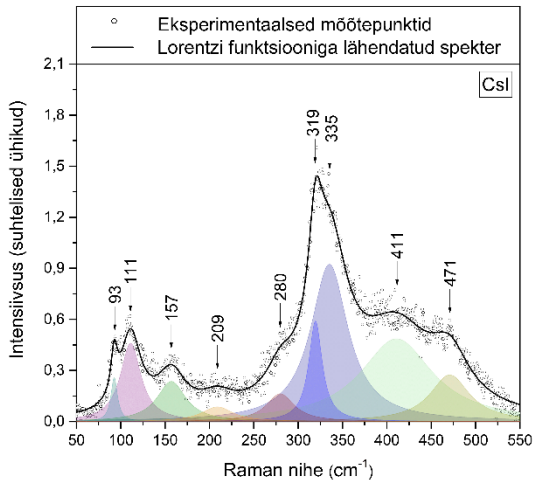
- [1] E. Geller, (Ed.), *Dictionary of Chemistry*, 2nd ed. New York: The McGraw-Hill Companies, 2003.
- [2] V.-D. Hodoroaba, "Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)," in *Characterization of Nanoparticles*, Elsevier, 2020, pp. 397–417. [Online]. doi: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3. Kasutatud: 08.05.2023.
- [3] KPMG Baltics OÜ, "Päikeseenergia toetuse mudelanalüüsi meetodika." 2022. [Online]. Loetud aadressil: <https://elering.ee/sites/default/files/2022-02/A%20P%C3%A4ikeseenergia%20toetuste%20mudelanal%C3%BC%C3%BCsi%20meetodika%202022.pdf>. Kasutatud: 17.04.2023.
- [4] HORIBA Scientific. *Photoluminescence (PL) & Electroluminescence (EL)*. [www] <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/photoluminescence-pl/photoluminescence-pl-electroluminescence-el/>. Kasutatud 19.04.2023.
- [5] M. Konrad, *Photovoltaics: Fundamentals, Technology, and Practice*, 1st ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- [6] SERC. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. [www] https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html. Kasutatud 22.05.2023.
- [7] H. M. N. Iqbal, M. Bilal, and T. A. Nguyen, (Eds.), *Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2021. [E-book]. Loetud aadressil: <https://www.elsevier.com/books/nano-bioremediation-fundamentals-and-applications/iqbal/978-0-12-823962-9>. Kasutatud: 19.04.2023.
- [8] A. Goetzberger, C. Hebling, and H.-W. Schock, "Photovoltaic materials, history, status and outlook," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 40, no. 1, pp. 1–46, 2003, doi: 10.1016/S0927-796X(02)00092-X. Kasutatud: 09.05.2023.
- [9] H. Min jt, "Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes," *Nature*, vol. 598, no. 7881, Art. no. 7881, 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03964-8. Kasutatud: 13.04.2023.
- [10] F. Nilsson, "Hole transport layers in organic solar cells : A study of work functions in nanofilms", [Bachelor Thesis], Faculty of health, science and technology, Karlstad University, Karlstad, Sweden, 2019. [Online]. Loetud aadressil: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kau:diva-74510>. Kasutatud: 13.04.2023.
- [11] Y. Luo jt, "Electron work function: an indicative parameter towards a novel material design methodology," *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, Art. no. 1, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-90715-4. Kasutatud: 09.05.2023.
- [12] K. Ranabhat, L. Patrikeev, A. Antal'evna-Revina, K. Andrianov, V. Lapshinsky, and E. Sofronova, "An introduction to solar cell technology," *Istrazivanja i projektovanja za privredu*, vol. 14, no. 4, pp. 481–491, 2016, doi: 10.5937/jaes14-10879. Kasutatud: 04.04.2023.
- [13] R. Vidal, J.-A. Alberola-Borràs, N. Sánchez-Pantoja, and I. Mora-Seró, "Comparison of Perovskite Solar Cells with other Photovoltaics Technologies from the Point of View of Life Cycle Assessment," *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 2, no. 5, p. 2000088, 2021, doi: 10.1002/aesr.202000088. Kasutatud: 04.04.2023.
- [14] S. Kim, V. Q. Hoang, and C. W. Bark, "Silicon-Based Technologies for Flexible Photovoltaic (PV) Devices: From Basic Mechanism to Manufacturing Technologies," *Nanomaterials (Basel)*, vol. 11, no. 11, p. 2944, 2021, doi: 10.3390/nano11112944. Kasutatud: 18.04.2023.
- [15] NREL. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. [www] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Kasutatud 02.04.2023.
- [16] M. A. Green and A. Ho-Baillie, "Perovskite Solar Cells: The Birth of a New Era in Photovoltaics," *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 4, pp. 822–830, 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00137. Kasutatud: 26.03.2023.
- [17] C. Zanca *et al.*, "Controlled solution-based fabrication of perovskite thin films directly on conductive substrate," *Thin Solid Films*, vol. 733, p. 138806, 2021, doi: 10.1016/j.tsf.2021.138806. Kasutatud: 09.05.2023.

- [18] G. Rose, "Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals," *Ann. Phys. Chem.*, vol. 124, no. 12, pp. 551–573, 1839, doi: 10.1002/andp.18391241205. Kasutatud: 01.04.2023.
- [19] H.-R. Wenk and A. G. Bulakh, *Minerals: their constitution and origin*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [20] Q. Ou jt, "Band structure engineering in metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications," *Nano Materials Science*, vol. 1, no. 4, pp. 268–287, 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.10.004. Kasutatud: 09.05.2023.
- [21] A. W. Faridi jt, "Synthesis and Characterization of High-Efficiency Halide Perovskite Nanomaterials for Light-Absorbing Applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 62, no. 11, pp. 4494–4502, 2023, doi: 10.1021/acs.iecr.2c00416. Kasutatud: 09.05.2023.
- [22] Y. Chen jt, "Extended carrier lifetimes and diffusion in hybrid perovskites revealed by Hall effect and photoconductivity measurements," *Nature Communications*, vol. 7, p. 12253, 2016, doi: 10.1038/ncomms12253. Kasutatud: 02.05.2023.
- [23] A. G. Kontos jt, "Structural Stability, Vibrational Properties, and Photoluminescence in CsSnI₃ Perovskite upon the Addition of SnF₂," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 1, pp. 84–91, 2017, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b02318. Kasutatud: 26.03.2023.
- [24] M. Johansson and P. Lemmens, "Crystallography and Chemistry of Perovskites," in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, H. Kronmüller and S. Parkin, (Eds.), Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. [Online]. doi: 10.1002/9780470022184.hmm411. Kasutatud: 01.04.2023.
- [25] Y. Liu, Z. Yang, and S. Liu, "Recent Progress in Single-Crystalline Perovskite Research Including Crystal Preparation, Property Evaluation, and Applications," *Advanced Science*, vol. 5, no. 1, p. 1700471, 2018, doi: 10.1002/adv.201700471. Kasutatud: 18.04.2023.
- [26] Forbes. *USD To EUR: Convert United States Dollar to Euro*. [www] <https://www.forbes.com/advisor/money-transfer/currency-converter/usd-eur/>. Kasutatud 22.05.2023.
- [27] L. Meng, J. You, and Y. Yang, "Addressing the stability issue of perovskite solar cells for commercial applications," *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, Art. no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07255-1. Kasutatud: 02.04.2023.
- [28] Z. Song jt, "A technoeconomic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 1297–1305, 2017, doi: 10.1039/C7EE00757D. Kasutatud: 02.04.2023.
- [29] J. Zhang jt, "Techno-economic and environmental sustainability of industrial-scale productions of perovskite solar cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 158, no. C, 2022, [Online]. Loetud adressil: <https://ideas.repec.org//a/eee/rensus/v158y2022ics1364032122000740.html>. Kasutatud: 02.04.2023.
- [30] W. Ke and M. G. Kanatzidis, "Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells," *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, Art. no. 1, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-08918-3. Kasutatud: 02.04.2023.
- [31] M. Grätzel, "The light and shade of perovskite solar cells," *Nature Mater*, vol. 13, no. 9, pp. 838–842, 2014, doi: 10.1038/nmat4065. Kasutatud: 02.04.2023.
- [32] N.-G. Park, M. Grätzel, T. Miyasaka, K. Zhu, and K. Emery, "Towards stable and commercially available perovskite solar cells," *Nat Energy*, vol. 1, no. 11, p. 16152, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.152. Kasutatud: 02.04.2023.
- [33] L. L. Bergeson, "The proposed lead NAAQS: Is consideration of cost in the clean air act's future?," *Environmental Quality Management*, vol. 18, no. 1, pp. 79–84, 2008, doi: 10.1002/tqem.20197. Kasutatud: 02.04.2023.
- [34] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, and B. Conings, "Toxicity of organometal halide perovskite solar cells," *Nature Mater*, vol. 15, no. 3, pp. 247–251, 2016, doi: 10.1038/nmat4572. Kasutatud: 03.04.2023.
- [35] D. C. Jordan, T. J. Silverman, J. H. Wohlgemuth, S. R. Kurtz, and K. T. VanSant, "Photovoltaic failure and degradation modes," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 25, no. 4, pp. 318–326, 2017, doi: 10.1002/pip.2866. Kasutatud: 03.04.2023.

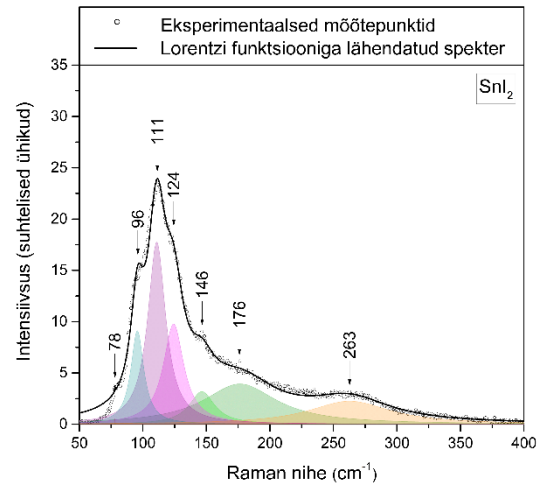
- [36] L. Dimesso, C. Das, M. Stöhr, T. Mayer, and W. Jaegermann, "Properties of cesium tin iodide (Cs-Sn-I) systems after annealing under different atmospheres," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 197, pp. 27–35, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.05.018. Kasutatud: 18.03.2023.
- [37] C.-H. Chiang and C.-G. Wu, "A Method for the Preparation of Highly Oriented MAPbI₃ Crystallites for High-Efficiency Perovskite Solar Cells to Achieve an 86% Fill Factor," *ACS Nano*, vol. 12, no. 10, pp. 10355–10364, 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b05731. Kasutatud: 03.04.2023.
- [38] H. Bencherif jt, "Performance enhancement of (FAPbI₃)_{1-x}(MAPbBr₃)_x perovskite solar cell with an optimized design," *Superlattices and Microstructures*, vol. 171, p. 207403, 2022, doi: 10.1016/j.micrna.2022.207403. Kasutatud: 03.04.2023.
- [39] H. J. Snaith and P. Hacke, "Enabling reliability assessments of pre-commercial perovskite photovoltaics with lessons learned from industrial standards," *Nat Energy*, vol. 3, no. 6, pp. 459–465, 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0174-4. Kasutatud: 13.04.2023.
- [40] A. Firman, M. Cáceres, A. Mayans, and L. Vera, "Photovoltaic Qualification and Approval Tests," *Standards*, vol. 2, 2022, doi: 10.3390/standards2020011. Kasutatud: 13.04.2023.
- [41] *IEC Terrestrial photovoltaic (PV) modules - Design qualification and type approval - Part 1: Test requirements*, IEC 61215-1:2021, 2021. [Online]. Loetud aadressil: <https://webstore.iec.ch/publication/61345>. Kasutatud 13.04.2023.
- [42] H. Yu, Q. Sun, T. Zhang, X. Zhang, Y. Shen, and M. Wang, "Is the strain responsible to instability of inorganic perovskites and their photovoltaic devices?," *Materials Today Energy*, vol. 19, p. 100601, 2021, doi: 10.1016/j.mtener.2020.100601. Kasutatud: 26.03.2023.
- [43] Z. Xiao, Y. Zhou, H. Hosono, and T. Kamiya, "Intrinsic defects in a photovoltaic perovskite variant Cs₂SnI₆," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 29, pp. 18900–18903, 2015, doi: 10.1039/C5CP03102H. Kasutatud: 18.03.2023.
- [44] D. Liu, Q. Li, H. Jing, and K. Wu, "Pressure-induced effects in the inorganic halide perovskite CsGeI₃," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 6, pp. 3279–3284, 2019, doi: 10.1039/C8RA10251A. Kasutatud: 03.04.2023.
- [45] C. F. J. Lau jt, "Enhanced performance: Via partial lead replacement with calcium for a CsPbI₃ perovskite solar cell exceeding 13% power conversion efficiency," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 14, pp. 5580–5586, 2018, doi: 10.1039/c7ta11154a. Kasutatud: 03.04.2023.
- [46] Y. Hu jt, "Bismuth Incorporation Stabilized α -CsPbI₃ for Fully Inorganic Perovskite Solar Cells," *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 10, pp. 2219–2227, 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.7b00508. Kasutatud: 03.04.2023.
- [47] X. Jiang, Z. Zang, Y. Zhou, H. Li, Q. Wei, and Z. Ning, "Tin Halide Perovskite Solar Cells: An Emerging Thin-Film Photovoltaic Technology," *Acc. Mater. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 210–219, 2021, doi: 10.1021/accountsmr.0c00111. Kasutatud: 13.04.2023.
- [48] R. Burns, S. Ngqoloda, S. C. Klue, E. Karapetrova, C. J. Arendse, and S. Guha, "Temperature-Dependent Phase Stable Hybrid Halide Perovskite Films by Chemical Vapor Deposition," *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 4, no. 9, pp. 4258–4264, 2022, doi: 10.1021/acsaelm.2c00449. Kasutatud: 18.03.2023.
- [49] F. H. Isikgor, B. Li, H. Zhu, Q. Xu, and J. Ouyang, "High performance planar perovskite solar cells with a perovskite of mixed organic cations and mixed halides, MA_{1-x}FA_xPbI_{3-y}Cl_y," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 32, pp. 12543–12553, 2016, doi: 10.1039/C6TA03381D. Kasutatud: 14.04.2023.
- [50] T. Liu jt, "Enhanced control of self-doping in halide perovskites for improved thermoelectric performance," *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, p. 5750, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-13773-3. Kasutatud: 10.05.2023.
- [51] L. Huang and W. R. L. Lambrecht, "First-principles calculations of phonons and Raman spectra in monoclinic CsSnCl₃," *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 91, no. 7, 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.075206. Kasutatud: 19.03.2023.

- [52] L. Peedikakkandy and P. Bhargava, "Composition dependent optical, structural and photoluminescence characteristics of cesium tin halide perovskites," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 24, pp. 19857–19860, 2016, doi: 10.1039/C5RA22317B. Kasutatud: 16.03.2023.
- [53] S. H. Rondahl jt, "Comparing results of X-ray diffraction, μ -Raman spectroscopy and neutron diffraction when identifying chemical phases in seized nuclear material, during a comparative nuclear forensics exercise," *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 315, no. 2, pp. 395–408, 2018, doi: 10.1007/s10967-017-5666-3. Kasutatud: 08.04.2023.
- [54] T. Kogure, "Electron Microscopy," in *Developments in Clay Science*, Elsevier, 2013, pp. 275–317. doi: 10.1016/B978-0-08-098259-5.00011-1. Kasutatud: 09.04.2023.
- [55] A. J. Knight and L. M. Herz, "Preventing phase segregation in mixed-halide perovskites: a perspective," *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 7, pp. 2024–2046, 2020, doi: 10.1039/D0EE00788A. Kasutatud: 21.05.2023.
- [56] ICDD, "CsSnI₃ PDF: 01-080-8703." 2013. Kasutatud: 27.03.2023.
- [57] ICDD, "Cs₂SnI₆ PDF: 01-084-2968." 2016. Kasutatud: 27.03.2023.
- [58] ICDD, "CsSnCl₃ PDF: 01-071-2023." 2011. Kasutatud: 27.03.2023.
- [59] ICDD, "CsSnBr₃ PDF: 01-070-1645." 2015. Kasutatud: 27.03.2023.
- [60] J. Wu, Z. Zhao, and Y. Zhou, "The optoelectronic properties improvement of double perovskites Cs₂SnI₆ by anionic doping (F⁻)," *Scientific Reports*, vol. 12, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-04960-2. Kasutatud: 13.04.2023.
- [61] A. Alaei, A. Circelli, Y. Yuan, Y. Yang, and S. S. Lee, "Polymorphism in metal halide perovskites," *Materials Advances*, vol. 2, no. 1, pp. 47–63, 2021, doi: 10.1039/D0MA00643B. Kasutatud: 13.04.2023.
- [62] L. Wang jt, "Pressure-Induced Amorphization and Recrystallization of SnI₂," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 33, pp. 19312–19317, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04246. Kasutatud: 11.04.2023.
- [63] K. W. Böer and U. W. Pohl, "Band-to-Band Transitions," in *Semiconductor Physics*, Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 1–29. doi: 10.1007/978-3-319-06540-3_13-1. Kasutatud: 23.05.2023.
- [64] S. K. Gautam, M. Kim, B. Geffroy, M. Boirot, V. L. R. Jacques, and O. Plantevin, "Strain and Optoelectronic Tuning in Mixed-Halide Perovskites with Ion Irradiation," *Advanced Optical Materials*, vol. n/a, no. n/a, p. 2300577, 2023, doi: 10.1002/adom.202300577. Kasutatud: 18.05.2023.
- [65] J. Li, H. Wang, and D. Li, "Self-trapped excitons in two-dimensional perovskites," *Front. Optoelectron.*, vol. 13, no. 3, pp. 225–234, 2020, doi: 10.1007/s12200-020-1051-x. Kasutatud: 18.05.2023.
- [66] S. Meloni, G. Palermo, N. Ashari-Astani, M. Grätzel, and U. Rothlisberger, "Valence and conduction band tuning in halide perovskites for solar cell applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 41, pp. 15997–16002, 2016, doi: 10.1039/C6TA04949D. Kasutatud: 17.03.2023.
- [67] J. Islam and A. K. M. A. Hossain, "Semiconducting to metallic transition with outstanding optoelectronic properties of CsSnCl₃ perovskite under pressure," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, Art. no. 1, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-71223-3. Kasutatud: 10.04.2023.
- [68] Md. M. H. Babu, T. Saha, J. Podder, P. Roy, A. Barik, and E. Haque, "Electronic structure transition of cubic CsSnCl₃ under pressure: effect of rPBE and PBEsol functionals and GW method," *Heliyon*, vol. 7, no. 8, p. e07796, 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07796. Kasutatud: 10.04.2023.
- [69] Z. Zhu, K. Mao, and J. Xu, "Perovskite tandem solar cells with improved efficiency and stability," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 58, pp. 219–232, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.09.022. Kasutatud: 10.04.2023.
- [70] B. Kaiser, D. Fertig, J. Ziegler, J. Klett, S. Hoch, and W. Jaegermann, "Solar Hydrogen Generation with Wide-Band-Gap Semiconductors: GaP(100) Photoelectrodes and Surface Modification," *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 12, pp. 3053–3060, 2012, doi: 10.1002/cphc.201200432. Kasutatud: 18.05.2023.

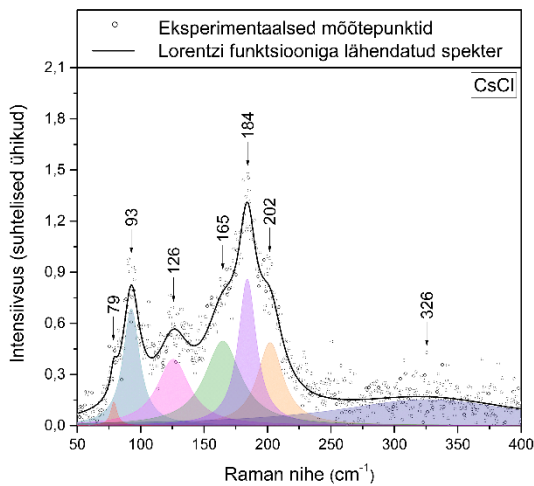
Lisa 1 Algühendite Raman spektrid



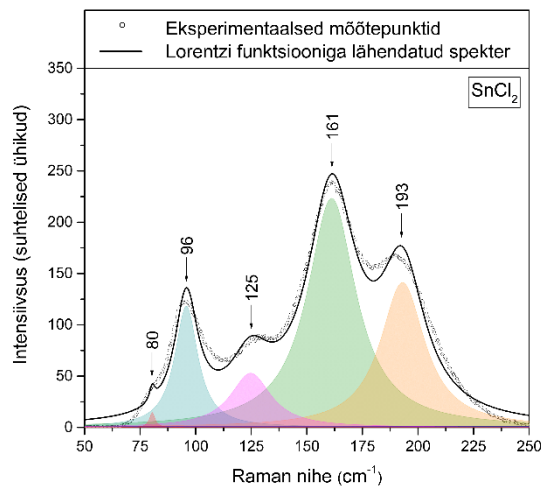
Joonis L1.1 CsI Raman spekter. (erakogu)



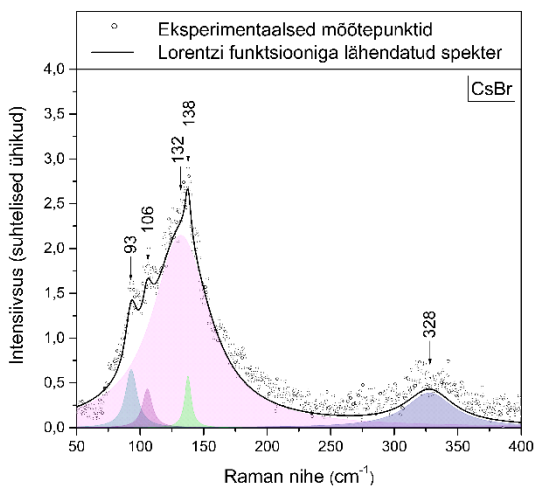
Joonis L1.4 SnI₂ Raman spekter. (erakogu)



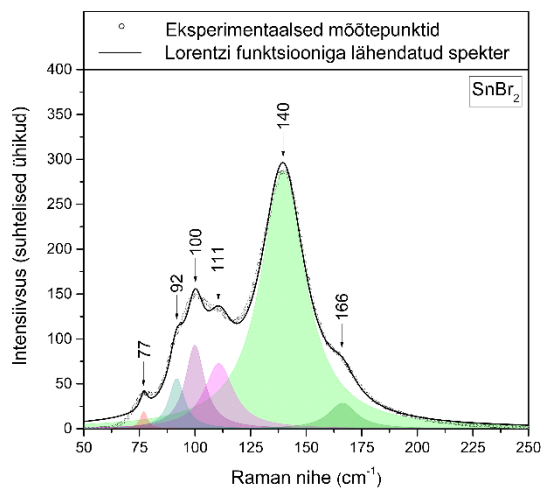
Joonis L1.2 CsCl Raman spekter. (erakogu)



Joonis L1.5 SnCl₂ Raman spekter. (erakogu)



Joonis L1.3 CsBr Raman spekter. (erakogu)



Joonis L1.6 SnBr₂ Raman spekter. (erakogu)