



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO  
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

# LÜHIKOKKUVÕTE

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  $ABX_3$  kristallstruktuuri omavate perovskiitsete absorbermaterjalide kasutuselevõttuga. Tänu perovskiitide kõrgele neeldumiskoeffitsiendile, koostisest sõltuvalt keelutsooni laiusele, suurele laengukandjate liikuvusele ja väikesele mittekiirgusliku rekombinatsiooni kiirusele on suudetud orgaaniliste pliiühendite  $MAPbI_3$  ja  $(FAPbI_3)_{1-x}(MAPbBr_3)_x$  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 perovskiite, kus aktiivseid ühevalentseid A-tüüpi MA ja FA katioone asendab  $Cs^+$  ning toksiliste kõrvalsaadustega kahevalentset B-tüüpi  $Pb^{2+}$  katiooni sellega omadustelt sarnanev  $Sn^{2+}$ . Tseesium, mille raadius on perioodilisustabelis üks suurimaid, aitab perovskiitsetes kristallvõredest toetada  $BX_6$  oktaeedreid ja parandab seeläbi materjali stabiilsust. Kui perovskiitne päikeseelement peaks siiski lagunema, oksüdeerub ühes pliiiga IVA-rühma kuuluv tina keskkonnasõbralikuks  $SnO_2$ -ks. Teatavat mõju nii stabiilsusele kui ka optoelektronsetele omadustele avaldab väikese ioonraadiusega X-tüüpi halogeniidioonide  $I^-$ ,  $Cl^-$  ja  $Br^-$  vahetamine. Kuigi võimalus valmistada anorgaanilisi perovskiite 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 perovskiitide ebastabiilse käitumise mehhanismidest, on vaja läbi viia põhjalikud alusuuringud. Töös pealkirjaga „Anorgaaniliste perovskiitide 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 perovskiitide 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  $\text{CsSnI}_3$ ,  $\text{CsSnCl}_3$  ja  $\text{CsSnBr}_3$ . Kui monokliinse  $\text{CsSnCl}_3$  ja kuubilise  $\text{CsSnBr}_3$  difraktogrammis ajalisi muutusi ei esinenud, siis ortorombiline  $\text{CsSnI}_3$  oksüdeerus 24 h pikkusel kokkupuutel õhuga kuubilise kristallsüsteemiga ühendiks  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$ . 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  $\text{Cl}^-$  ja  $\text{Br}^-$  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  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ja  $\text{Br}^-$  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  $\text{Br}^-$  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.