

**Perovskiittien kiteytymisen kontrollointi ja optimointi  
uusien tehokkaiden aurinkokennojen  
valmistamiseksi**

Materiaalitekniikan  
kandidaatintutkielma

Laatija:  
Meri Mäenpää

15.5.2024

Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu  
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Kandidaatintutkielma

**Oppiaine:** Materiaalitekniikka

**Tekijä:** Meri Mäenpää

**Otsikko:** Perovskiittien kiteytymisen kontrollointi uusien tehokkaiden aurinkokennojen valmistamiseksi

**Ohjaaja:** Aleksi Kamppinen

**Sivumäärä:** 28 sivua

**Päivämäärä:** 15.5.2024

Tässä tutkielmassa käydään läpi perovskiittimateriaalien ominaisuuksia ja syvennyttään paremmin yksikiteisten perovskiittien ominaisuuksiin ja niiden tähänastisiin kasvatusmenetelmiin ja kiteytymisen optimointiin erilaisissa aurinkosähkölaitteissa. Johdannossa esitellään perovskiittiaurinkokennot ja avataan lyhyesti tutkimuksen taustaa. Perovskiittien kiderakenteita voidaan muokata lämpötilan, paineen, kemiallisen koostumuksen ja sähkökentän avulla, mikä mahdollistaa niiden hyödyntämisen erilaisissa haastavissa olosuhteissa. Hallittu perovskiittimateriaalien kiteytyminen onkin oleellista, jotta voidaan rakentaa tehokkaita aurinkokennoja. Kiteytymisen optimointiin on kehitelty erilaisia menetelmiä, jotka hidastavat kiteytymistä ja vähentävät materiaalissa esiintyviä kidevirheitä. Yksikiteisten perovskiittien säädettävyyttä ympäristön, lämpötilan ja valotehon suhteen pidetään erityisen tärkeänä ominaisuutena osana aurinkokennojen sovelluskohteita. Yksikiteisille perovskiiteille on kehitelty useita kasvatusmenetelmiä ja näistä lupaavimmille on harjoitettu suhteessa enemmän jatkotutkimuksia. Useimmissa tapauksissa näitä lupaavimpia kasvatusmenetelmiä on jollain tavalla pyritty tuomaan yhteen, kuten yhdistetty ITC - ja tilaan rajoittuva menetelmä. Keskeisimmät kiteytymisen haasteet liittyvät pintojen varausloukkuihin ja materiaalin sisäisiin massaloukkuihin. Kasvatusmenetelmien ja jälkikasittelytekniikoiden kehittäminen on oleellista vakauden ja perovskiittimateriaalien suorituskyvyn parantamiseksi. Viime aikoina tutkimus on keskittynyt sekakationiperovskiitteihin ja erilaisiin optimoituihin kasvustrategioihin, jotka ovat toistaiseksi jollain tasolla parantaneet yksikiteisten perovskiittien tehokkuuden ja vakauden välillä esiintyvää ongelmaa. Yksikiteisten perovskiittien tutkimus on vielä alkuvaiheessa ja niissä on vielä kehitettävää ja optimoitavaa. Haastavaa tutkimuksesta tekee puutteellinen ymmärrys fysikaalisten ilmiöiden taustalla ja niiden paksuus. Vaikka edistystä on tapahtunut, merkittävä kehitys koskien yksikiteisten perovskiittien tutkimusta on tarpeen ennen kuin perovskiittikennojen massatuotanto ja kaupallistaminen ovat mahdollisia.

Avainsanat: aurinkokenno, perovskiitti, yksikide

## **Sisällysluettelo**

<b>1</b>	<b>Johdanto</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Perovskiittimateriaalin ominaisuuksista ja perovskiittaurinkokennoista</b>	<b>6</b>
2.1	Yleistä perovskiiteista ja niiden ominaisuuksista	6
2.2	Perovskiittien kiteytymisen hallinta	7
2.3	Perovskiittikennon toimintaperiaate	8
2.4	Perovskiittiaurinkokennojen rakenne ja valmistus	8
<b>3</b>	<b>Ykikiteiset perovskiitit ja niiden optimointi</b>	<b>12</b>
3.1	Fysikaaliset ja sähköiset ominaisuudet	12
3.2	Yksikiteisten perovskiittien kasvatusmenetelmät	13
3.3	Yksikiteisten perovskiittikেনnojen optimointi	17
<b>4</b>	<b>Kiteytymisen kontrollointi ja optimoinnin haasteet</b>	<b>20</b>
4.1	Yksikiteisten perovskiittien kasvatusmenetelmien optimointi	20
4.2	Kiteytymisen optimointiin liittyvät haasteet	22
4.3	Kehityksen mahdollisuudet ja tulevaisuuden näkymät	23
<b>5</b>	<b>Johtopäätökset</b>	<b>26</b>
	<b>Kirjallisuusluettelo</b>	<b>27</b>

## 1 Johdanto

Kansainvälisen energiajärjestön mukaan maailmanlaajuinen aurinkosähkökapasiteetti on kasvanut viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana 1,4 GW:sta 760 GW:iin ja aurinkoenergia tuottaa tällä hetkellä lähes 4 prosenttia maailman vuotuisesta sähköstä [1]. Aurinkoenergia on yksi energialähteen muodoista, jonka merkitys on kasvanut viime vuosikymmeninä johtuen lisääntyvästä tarpeestamme käyttää uusiutuvia energialähteitä väestönkasvun ja talouskasvun myötä [2]. Myös saatavuutensa, puhtautensa ja runsautensa ansiosta, on aurinkoenergia vakiinnuttanut paikkansa yhtenä lupaavimmista vaihtoehdoista osana kestävästä kehitystä ja kestäviä energialähteitä. [3]

Perovskiiittiaurinkokenno on aurinkokenno, jossa on perovskiiittirakenteinen valoa absorboiva osa. Perovskiiittien kasvavan suosion takana on niiden suorituskyvyn huomattava parantuminen, joka on saavutettu säätämällä sekä kiteiden että niistä valmistettujen aurinkokennojen koostumusta [4]. Suhteessa perinteisiin piipaneeliin, ovat perovskiiittiaurinkokennot osoittaneet nopeinta tehon muuntotehokkuuden kehitystä aurinkosähköalalla 15 vuoden ajalta. Perovskiiittiaurinkokennojen hyötysuhde on noussut 3,8 prosentista 26,1 prosenttiin. [4,5]

Perovskiiittimateriaaleja on yksi- ja monikiteisiä. Näistä monikiteinen perovskiiittirakenne koostuu useista pienistä rakeista, jotka eivät ole järjestyksessä. Monikiteinen perovskiiitti on kiteiden välisen epäjatkuvuuden vuoksi ominaisuuksiltaan hieman vaihtelevampi mitä yksikiteinen perovskiiitti. Yksikiteinen perovskiiitti koostuu yhdestä suuresta kiteestä, jolla on yhtenäinen rakenne ilman kiteiden rajapintoja tai epäjatkuvuuksia. Yksikiteinen perovskiiitti saattaa olla vakaampi suhteessa monikiteiseen perovskiiittiin, mutta sen valmistus on osoittautunut hankalammaksi. [6]

Perovskiiittiaurinkokennot ovat houkutteleva vaihtoehto tulevaisuudessa siitä syystä, että niiden valmistus vaikuttaisi olevan huomattavasti taloudellisesti edullisempää mitä nykyiset perinteiset aurinkokennotyypit. Tämä johtuu siitä, että perovskiiittimateriaaleja on runsaasti saatavilla ja ne ovat edullisia [4]. Perovskiiittimateriaaleille optimoidut tämänhetkiset valmistustekniikat osoittavat, että niiden valmistamiseen ei vaadittaisi suuresti resursseja. Lisäksi perovskiiittiaurinkokennoissa tarvitaan itse perovskiiittia pitkälti niukasti niitä rakennettaessa, vain hyvin ohuina kerroksina paneelien välissä. Mikäli

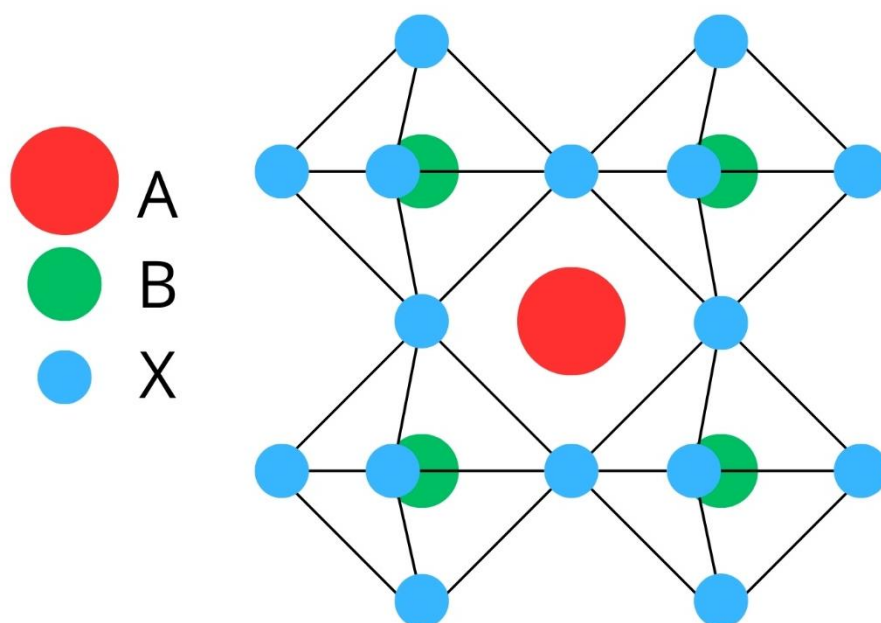
perovskiittiaurinkokennoja tuotettaisiin piikkenojen mittakaavassa, olisi niiden energia- ja materiaalijalanjälki mitä todennäköisimmin pienempi [4].

Jotta perovskiittiaurinkokennojen tulevaisuus mahdollisena korvaavana aurinkokennomallina olisi turvattu, on olennaista kehittää ratkaisuja niiden vakauteen liittyviin haasteisiin. Tällä hetkellä perovskiitti ei ole yhtä vakaa kuin pii. Piikennot ovat saavuttamassa huipputehoaan, eivätkä perovskiittikennot tarjoa vielä lähivuosina rinnalle korvaavaa tehokkaampaa vaihtoehtoa. Niiden perovskiittiaurinkokennojen, joita markkinoille on tuotu, hyötysuhde on edelleen suhteellisen alhainen ja käyttöikä lyhyt. Nämä ovat osa niitä tekijöitä, jotka asettavat haasteita perovskiittiaurinkokennojen laajemmalle käytölle ja kaupallistamiselle. [4]

## 2 Perovskiittimateriaalin ominaisuuksista ja perovskiittaurinkokennoista

### 2.1 Yleistä perovskiiteista ja niiden ominaisuuksista

Perovskiitti on kalsiumtitanaattimineraali ( $\text{CaTiO}_3$ ), ja se tunnetaan myös yhdisteistä, jotka jakavat saman molekyyliarakenteen  $\text{ABX}_3$  (kuva 1). Tässä rakenteessa A ja B edustavat kationeja, kun taas X on anioni [7]. Kuutioyksikkökopissa kuution kahdeksan kulmaa ovat A-kationien käytössä, ja B-kationi sijaitsee sen rungon keskellä. B-kationia ympäröi kuusi X-anionia, jotka sijaitsevat kuution yksikkösolun tahkojen (engl. face centers) keskipisteissä. Nämä yhdessä muodostavat oktaedrisen  $[\text{MX}_6]^{4-}$  ryhmän. [8]



Kuva 1. Perovskiitin molekyyli rakenne  $\text{ABX}_3$ . Kuva: Meri Mäenpää

Useimmat kiderakenteet ovat lähellä tällaista ideaalista kuutiorakennetta. Usein ne ovat kuitenkin hieman vääristyneitä, jolloin syntyy alemman symmetrian rakenteita, kuten ortorombisia, tetragonaalisia ja romboedrisiä rakenteita. Näitä vääristymiä ja rakenteen muutoksia säätelevät lämpötila, paine, kemiallinen koostumus ja joissakin tapauksissa sähkökenttä [7]. Nämä ovat niitä muuttujia, joiden kautta perovskiitin kiderakennetta voidaan manipuloida haluttuun suuntaan ja nämä eri perovskiittikiderakenteen muodot tarjoavat erilaisia ominaisuuksia eri lämpötiloissa, mikä on hyödyllistä, kun halutaan optimoida aurinkokennoja eri ilmasto-olosuhteisiin. [9] Tästä syystä usein ideaaliksi nimitetty

kuutiorakenne ei ole kiderakenteista aina se toivotuin, vaan myös alemman symmetrian rakenteita halutaan tavoitella tietyissä sovelluksissa. [8,9]

Mikäli näitä alkuaineiden tyyppisiä A- ja/tai B-kohdissa vaihdetaan, saadaan perovskiiitivaihtoehtoja, joilla on erilaisia fysikaalisia ominaisuuksia, kuten puolijohtavia-, suprajohtavia-, ferrosähköisiä- ja antiferrosähköisiä ominaisuuksia. [8] Aurinkokennoissa muun muassa perovskiiitin korkea absorptiokyky ja muokattava energia-aukko (bandgap) ovat ominaisuuksia, jotka ovat keskeisiä tekijöitä koskien aurinkoenergian tulevaisuutta.

## 2.2 Perovskiiittien kiteytymisen hallinta

Kiteytymisen hallinta on avainasemassa aurinkokennojen tehokkuuden maksimoimiseksi. Onkin oleellista ymmärtää, mitä tapahtuu perovskiiittien kiteytyessä ja kehitellä sellaisia ratkaisuja, joiden avulla saadaan mahdollisimman korkealaatuisia perovskiiittikiteitä aurinkokennosovelluksiin.

Kiteytymisellä tarkoitetaan tässä siis prosessia, jossa materiaalin atomit tai molekyylit järjestäytyvät jonkinlaiseen toistuvaan kidekuviioon. Hitaan kiteytymisen on todettu johtavan yleensä korkealaatuisempiin perovskiiittikalvoihin. Kiteytymisen hidastamiseksi onkin kehitetty erilaisia lähestymistapoja, kuten Lewis-happo-emäs-adduktimenetelmä (engl. Lewis acid-base adduct approach), erilaisten lisäaineiden säätely ja Ostwaldin kypsytyks (engl. Ostwald ripening). [10]

Lyijyjodidi ( $\text{PbI}_2$ ) on Lewis-happo, joka voi muodostaa adduktin rikki- ja happipitoisten (S), typpipitoisten (N) ja happipitoisten (O) Lewis-emäsmolekyylien kanssa. Lewis-emäsluotin, jolla on korkea luovutusaste, lisätään usein perovskiiitin esiasteiden liuokseen, mitä seuraa kiteen hitaampi kasvu ja kidevirheiden tiheyden väheneminen kiderakenteessa. Lewis-emäsaine hidastaa kiteytymistä ja passivoi samanaikaisesti virheitä kiderajoilla. [10]

Lisäaineita, joilla voidaan hidastaa perovskiiittimateriaalien kiteytymistä ovat muun muassa 1,8-dioctaani (DIO), hydrohalogeenit ja klooripohjaiset lisäaineet, jotka voivat muodostaa kationipohjaisia yhdisteitä lyijyjodidipohjaisen faasin kanssa. Lisäaineiden lisääminen perovskiiitin esiasteiden liuokseen voi tehokkaasti vähentää liuenneen lyijyjodidipohjaisen faasin nukleaatiota ja tämä hidastaa edelleen kiteytymistä. [10]

Kalvon kiteisyyttä on myös pyritty parantamaan lämpökäsittelyllä (engl. solvent annealing). Liuotinannelointiprosessissa dimetyyliformamidi (DMF), joka oli upotettu perovskiiitin esiasteiden kalvoihin, aiheutti Ostwaldin kypsymisen perovskiiittimateriaalissa. DMF:t kypsyvät ja näiden aines siirtyy suurempiin kiteisiin eli perovskiiittikiteisiin ja johtaa edelleen perovskiiittikiteiden raekoon kasvuun. [10]

### **2.3 Perovskiiittikennon toimintaperiaate**

Perovskiiittikennojen toiminta perustuu valon absorptioon ja siitä seuraaviin elektronien ja aukkojen erotteluun ja kuljetukseen [11].

Kun perovskiiittikerros altistuu auringonvalolle, se absorboi ensin fotoneja tuottaakseen eksitoneja eli elektronien ja aukkojen pareja. Perovskiiittimateriaalin erilaisten eksitonin sidosenergioiden eron vuoksi nämä eksitonit muodostavat vapaita elektroneja ja aukkoja, jotka tuottavat virtaa, ja ne voivat yhdistyä uudelleen eksitoneiksi [12]. Aukot muodostuvat perovskiiittimateriaalissa, kun perovskiiittikerros saa tarpeeksi energiaa ja samalla elektronit irtoavat. [11]

Tämän jälkeen vapaat elektronit ja aukot kerätään elektronien kuljetuskerrokseen ETL (engl. electron transport layer) ja aukkojen kuljetuskerrokseen HTL (engl. hole transport layer). Elektronit siirretään perovskiiittimateriaalista ETL-kerrokseen ja fluorilla dopattu tinaoksidi (FTO) tai muu läpinäkyvä kontakti kerää ne tästä kerroksesta lopuksi. Samalla aukot siirretään HTL-kerrokseen. [12] Perovskiiittikennon sähkökentän synty on seurausta elektronien ja aukkojen välisestä liikkeestä. [11]

Perovskiiittikenoissa elektronien ja aukkojen liike ohjataan siis niin, että ne erottuvat ja kulkevat eri suuntiin: elektronit kohti negatiivista elektrodiä ja aukot kohti positiivista elektrodiä. [11] Lopuksi FTO ja metallielektrodi liitetään toisiinsa ja syntyy valovirtaa ulkoiseen piiriin. [12]

### **2.4 Perovskiiittiaurinkokennojen rakenne ja valmistus**

Perovskiiittikerros on elektronien kuljetuskerroksen ja aukkojen kuljetuskerroksen välissä (kuva 2). Perovskiiittikerros on kaikkein herkin kerroksista, koska se edustaa systeemissä



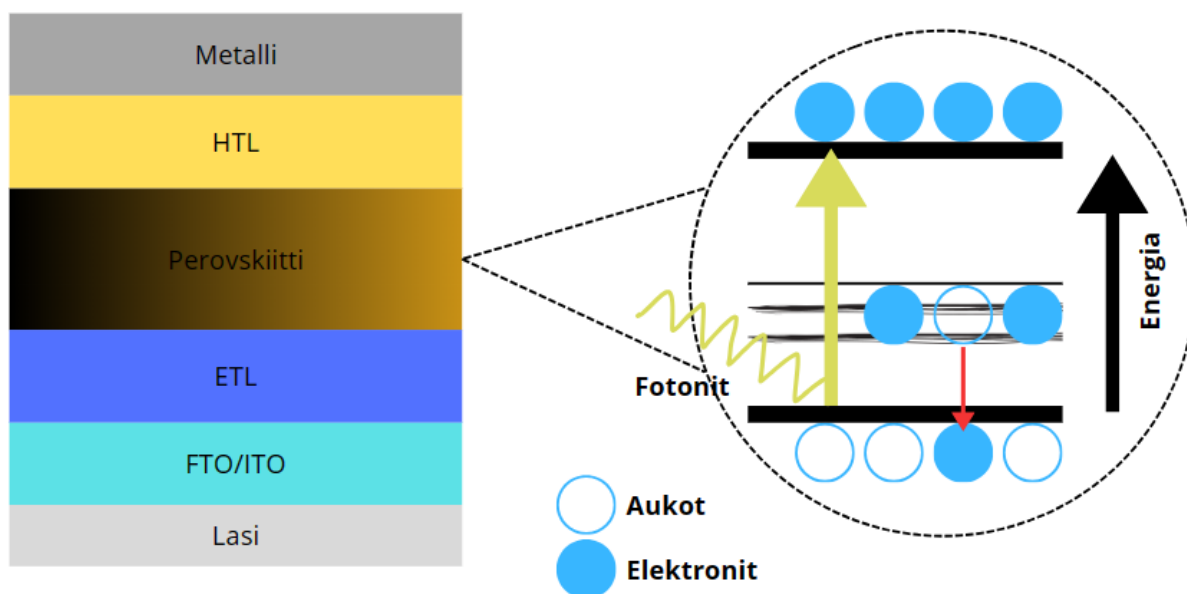
absorboivaa materiaalia. Vakautta systeemissä on onnistettu lisäämään muun muassa kaksoiskationisen (engl. double-cation) perovskiitin myötä, kuten CsFA-perovskiitti, joka on osoittanut lupaavaa vakautta valokäsittelyssä (engl. light soaking) sekä pienillä että suuremmilla moduulin kaltaisilla pinta-aloilla. [13]

HTL eli aukonkuljetuskerros viittaa kerrokseen, joka toimii energiaesteenä ja jonka on tarkoitus vastaanottaa aukkoja perovskiitiltä ja kuljettaa ne katodille. HTL sijaitsee perovskiittikerroksen ja anodin välissä. Anodina perovskiittiaurinkokennoissa käytetään usein kultaa, hopeaa tai platinää [14]. Lisäksi se voi auttaa parantamaan avoimen piirin jännitettä (Voc), kun sen HOMO-energiataso (engl. highest occupied molecular orbital) on hyvin sovitettu. [15] Käytetyimpiä HTL-materiaaleja ovat orgaaniset puolijohdemateriaalit. Näihin lisätään usein dopingaineita, kuten litium-bis(trifluorimetaanisulfonyyli)midia (LiTFSI), jotta aukkojen liikkuvuutta pystytään parantamaan. [16]

ETL eli elektronikuljetuskerros on kerros, joka sijaitsee yleensä perovskiittikerroksen ja katodin välissä. ETL:n tärkein ominaisuus on se, että sen on täytettävä perovskiittikerroksen energiatasojen väliset erot, eli sen pienimmän miehittämättömän molekyyliorbitaalin (LUMO) ja suurimman miehitetyn molekyyliorbitaalin (HOMO) on oltava matalammalla energiatasolla kuin perovskiitin aktiivisen kerroksen. Elektronikuljetusmateriaalin tulee vastaanottaa virittyneitä elektroneita perovskiitiltä ja kuljettaa ne edelleen anodille sekä estää aukkojen kulkeminen. ETL-materiaaleina käytetään esimerkiksi titaanidioksidia (TiO<sub>2</sub>) ja sinkkioksidia (ZnO). [17]

Kuvassa 2 on esitetty perovskiittikennon yksinkertaistettu rakenne sen toiminnallisista kerroksista ja vielä tarkemmin itse perovskiittikerroksen toiminnasta aukkojen - ja elektronien tasolla. Kun auringonvalo osuu perovskiittikerrokseen, syntyy eksitoneja – kuvassa näkyvät sinireunaiset - ja siniset pallot. Näiden syntyminen ja erottuminen perovskiittimateriaalissa on seurausta niiden virittäytymisestä tietyille energiatasoille. [11,12]

Kun elektronit siirtyvät korkeammille energiatasoille, jättävät ne jälkeensä positiivisesti varautuneita aukkoja. Kuvassa 2 elektronit ja aukot virittyvät kohti korkeampia energiatasoja. Näiden kerrosten välinen rajapinta auttaa poistamaan ja kuljettamaan tehokkaasti elektroneja ja aukkoja omiin elektrodeihinsa – elektronien ja aukkojen virittymistä eri energiatasoille mallintaa kuvan punainen nuoli ja kyseiset energiatasot on esitetty paksuilla mustilla viivoilla. Sähkövirta syntyy, kun elektronit ja aukot on erotettu toisistaan systeemin ulkoisen virtapiirin kautta. [11,12]



Kuva 2. Perovskiittikennon yksinkertaistettu rakenne ja mallinnus perovskiittikerroksen aukkojen ja elektronien toiminnasta. Kuva: Meri Mäenpää

Perovskiittiaurinkokennojen valmistustekniikoita on useita. Näitä ovat muun muassa pyörrepinnoitus (engl. spin coating), seripainatus (engl. screen printing), suihkupinnoitus (engl. spray coating), upotuspainoitus (engl. dip coating), höyrystys (engl. vapor deposition) ja kahden lähteen haihdutus (engl. dual source evaporation) [14].

Valoa absorboivan kerroksen valmistustekniikat tosin jaetaan usein karkeasti kolmeen tyyppiin. Näihin kolmeen valmistustekniikkaan lukeutuu liuotusmenetelmä (engl. solution method), höyrystysmenetelmä (engl. vapour-deposition method) ja höyryavusteinen liuotusmenetelmä (engl. vapour-assisted solution method). [12]

Kaikissa näissä valmistustekniikoissa hyödynnetään liukoisuutta ja/tai höyrystystä. Menetelmistä liuotusmenetelmä, on kemiallisista menetelmistä se, jota hyödynnetään enemmän suhteessa kahteen muuhun. Liuotusmenetelmä on näistä helpoin toteuttaa. Valitettavasti tämän menetelmän valmistuksen lopputuloksena absorboivassa kerroksessa esiintyy usein useita kidevirheitä. [12]

Höyrystyksen kautta saavutetaan astetta laadukkaampia tuloksia. Siinä missä liuotusmenetelmässä kidevirheiden esiintyvyys on yleistä, aiheuttaa höyrystys vähemmän kidevirheitä, mutta vaatii sen sijaan monimutkaisemman valmistusprosessin ja enemmän energiaa. Höyrystysprosessi vaatii muun muassa korkean tyhjiön (engl. high-vacuum)

ylläpitämistä ja tarkkaa lämpötilan ja paineen hallintaa. Liotusmenetelmässä on noin yleisesti vähemmän teknisiä vaatimuksia. Liuotusmenetelmä on prosessina suhteellisen yksinkertainen, eikä sen toteuttaminen vaadi monimutkaista laitteistoa tai tarkkaa valvontaa prosessin aikana. [12]

Höyryavusteinen menetelmä yhdistää näiden kahden, liuotusmenetelmän ja höyrystyksen, parhaat puolet. Menetelmässä käytetään liuotinta, joka haihdutetaan joko alhaisessa paineessa tai vaihtoehtoisesti lämpötilassa, kiteyttäen käytetty perovskiittimateriaali samanaikaisesti halutulle alustalle. Höyryavusteisen menetelmän avulla pystytään siis syntetisoimaan perovskiittimateriaaleja, joissa on vähemmän sisäisiä vikoja. Lopputuloksena saavutetaan sekä vähäiset kidevirheet valmistettavassa absorboivassa kerroksessa että yksinkertaisempi ja helpommin hallittava valmistusprosessi. [12]

### 3 Ykikiteiset perovskiitit ja niiden optimointi

#### 3.1 Fysikaaliset ja sähköiset ominaisuudet

Yksikiteisillä perovskiiteilla on monikiteisiin perovskiitteihin verrattuna laajempi absorbtiospektri. Tarkemmin ilmaistuna laajempi punasiirtymän absorbtioalue. Tämä pidentää perovskiittiaurinkokennojen oikosulkuvirran tiheyden ( $J_{sc}$ ) ja tehon muuntohyötysuhteen (PCE) ylärajaa. Ne kykenevät siis absorboimaan laajemmin spektrin valoa, mikä mahdollistaa tehokkaamman energiankeruun aurinkokennoissa. [9,18] Tämä on lähtökohtaisesti totta, mutta perovskiittimateriaalien välillä on tässäkin eroja.

Responsiivisuus ja kvanttitehokkuus ovat myös tunnettuja yksikiteisten perovskiittien ominaisuuksia. Erinomaisen optoelektronisen suorituskykynsä ansiosta yksikiteiset perovskiitit pystyvät muuntamaan valosignaalit tehokkaasti sähköiseksi signaaliksi. Yksikiteisten perovskiittien optoelektroniikka puolestaan mahdollistaa tehokkaamman energian siirron aurinkokennoissa. Tehokas kyky lähettää valoa takaisin johtuu vapaista - ja sidotuista eksitoneista. [9]

Parempien optoelektronisten ominaisuuksien lisäksi yksikiteiset perovskiitit ovat tunnettuja niiden vakaudesta. Tämän taustalla on raerajojen puuttuminen. Tiiviimpi rakenne vähentää ionien siirtymismahdollisuuksia ja estää orgaanisten ionien lämpöindusoidun haihtumisen, mikä tekee yksikiteisistä perovskiiteista lämpöstabiiilimpia kuin niiden monikiteiset versiot. Tämä stabiilius ilmenee esimerkiksi metyyliammoniumlyijyjodidi-yksikiteiden ( $\text{MAPbI}_3$ ) säilymisenä  $240\text{ }^\circ\text{C}$ :een lämpötilassa, joka on korkeampi kuin vastaavien monikiteisten ohutkalvojen hajoamislämpötila ( $\approx 150\text{ }^\circ\text{C}$ ). [18]

Koska yksikiteisessä perovskiidissa ei ole raerajoja, varausloukut sijaitsevat pääasiassa pinnalla ja materiaalin epäpuhtauksissa. Pienempi pinta-ala taas vähentää pinnan varauksenloukkujen osuutta kokonaisloukkujen tiheydestä. Nämä alhaisemmat loukkutiheydet johtavat parempiin sähköisiin ominaisuuksiin, kuten suurempiin varauksenkuljettajien liikkuvuuksiin ja pidempiin varauksenkuljettajien elinaikoihin ja varauksenkuljettajien diffuusiopituuksiin. [18]

Yksikiteiset perovskiitit ovat juuri näiden ominaisuuksiensa vuoksi yksi lupaavimmista materiaaleista aurinkokennojen käytännön sovelluksissa. Niiden säädettävyyttä ympäristön,

lämpötilan ja valotehon suhteen pidetään erityisen tärkeänä ominaisuutena osana niiden soveltuvuutta koskien erilaisia käyttökohteita. [9,18]

### 3.2 Yksikiteisten perovskiittien kasvatusmenetelmät

Merkittävimmät yksikiteisen perovskiitin kasvatusmenetelmät ovat liuoslämpötilassa tapahtuva hidas jäähdytysmenetelmä (engl. solution temperature slow cooling method), ITC (engl. investment tax credit) ja antisolventtimenetelmä (engl. antisolvent method) [19].

Muita kasvatustapoja ovat seuraavat menetelmät: 1) kavitaation laukaisema epäsymmetrinen kiteytys (engl. cavitation-triggered asymmetrical crystallization), 2) höyryfaasi-epitaksiaalikasvatus (engl. vapor-phase epitaxial growth), 3) tilaan rajoittuva menetelmä (engl. space-confined method), 4) pintajännitysavusteinen kasvatus (engl. surface-tension assisted growth) ja 5) ylhäältä alas -menetelmä (engl. top-down method) [18].

Näistä liuoslämpötilassa tapahtuva jäähdytysmenetelmä perustuu perovskiitin pienenevään liukoisuuteen halogeenihapoiseen vesiliuokseen liuoksen lämpötilan laskiessa. Tätä periaatetta hyödynsivät ensimmäisen kerran Poglitsch ja Weber yli 20 vuotta sitten yksikiteisten perovskiittien valmistamiseksi [20]. Jäähdytysprosessissa jäähdyttämällä HX-hapon,  $\text{Pb}^{2+}$ :n ja metyylipyridiiniumionin ( $\text{CH}_3\text{NH}^{3+}$ ) konsentroitua vesiliuosta  $\approx 100\text{ }^\circ\text{C}$ :sta huoneenlämpötilaan, saadaan muodostettua  $\text{MAPbX}_3$ -kiteitä (X = kloori (Cl), bromi (Br), jodi (I)). [19]

ITC on menetelmä, jossa yksikiteisen perovskiitin kasvattaminen perustuu retrogradaaliseen liukoisuusjärjestelmään. Retrogradaalisessa liukoisuusjärjestelmässä materiaalin liukoisuus vähenee tietyissä orgaanisissa liuottimissa lämpötilan noustessa. Kun jotain perovskiittimateriaalin esiastetta liuotetaan tällaisessa liukoisuusjärjestelmässä matalassa lämpötilassa, muodostavat liuottimen molekyylit heti alkuun vakaita komplekseja näiden perovskiitin esiasteiden kanssa. Kun sama toistetaan korkeassa lämpötilassa, sidosenergia pienenee ja vapaat perovskiitin rakennuspalikat keskittyvät liuokseen. Kun liuokseen ei mahdu enää perovskiitin osia, alkavat kiteet kasvamaan lisääntyvän nukleaation myötä. Liuos on saavuttanut tällöin ylikylläisyyden. [19]

Kasvuprosessin taustalla ITC-menetelmässä on liukenemisen ja saostumisen tasapaino. Tähän liittyvät keskeisesti käytetty liuotin ja lämpötila, jossa kasvatus on suoritettu. Lämpötila ja

liuottimen tyyppi vaikuttavat merkittävästi siihen, miten halogenidi-perovskiittiylikiteet muodostuvat tasapainotilassa. Menetelmä voidaan toteuttaa esimerkiksi seuraavien aineiden kautta:  $PbX_2$  ja MAX (X = Br tai I) sekoitetaan DMF:ssä huoneenlämmössä tai gammabutyrolaktoniinissa (GBL) 60 °C:ssa. Tämän jälkeen seos suodatetaan, siirretään injektiopulloon ja pidetään lopuksi häiriöttä öljykylvyssä 80 °C:ssa joko bromin ollessa yhdisteessä tai vaihtoehtoisesti 110 °C:ssa jodin ollessa yhdisteessä. Lopuksi kide kasvaa. [19]

Antisolventtähöyrydiffuusiokehitys perustuu perovskiittimateriaalien eriävään liukoisuuteen eri liuotinjärjestelmissä. Yleisesti ottaen yksikiteiset perovskiitit, erityisesti  $MAPbX_3$ , liukenevat hyvin dimetyylisulfoxidiin (DMSO), DMF:ään ja GBL:ään ja hyvin huonosti klooribentseeniin, bentseeniin ja dietyylieetteriin. Klooribentseeni, bentseeni ja dietyylieetteri eivät lähtökohtaisesti pysty vaikuttamaan yksikiteisen perovskiitin ionien kanssa tehokkaasti, jolloin liukoisuus ei ole kasvatusmenetelmän kannalta näillä liuottimilla optimaalista. Muilla mainituilla liuottimilla (DMSO, DMF ja GBL) ylikylläisyystila saavutetaan sekoittamalla perovskiitin esiasteiden liuosta. Kun antiluuottinhöyryt diffundoituvat hitaasti perovskiittiliuokseen, sen liukoisuus vähenee ja muodostuu yksikiteitä. Eriävän liukoisuuden lisäksi, tässä kasvatusmenetelmässä perovskiitin kasvuun vaikuttavat useat muutkin parametrit, kuten liuottimen ja antiluuottimen tilavuussuhde ja antiluuottimen diffuusionopeus. [19]

Kavitaation laukaisemassa epäsymmetrisessä kiteytysmenetelmässä kiteiden ydintymistä ja täten perovskiitin kasvua edistetään vapautuvan korkean energian avulla. Tämä vapautuva korkea energia syntyy, kun ontelot muodostuvat ja romahtavat ultraäänen vaikutuksesta. Tämä vapautuva korkea energia edistää ydintymistä ylittämällä kriittisen ydintymistä estävän energiatason. Epäsymmetristä kiteen kasvua edistävät suurnopeutusnestesuihkut (engl. high-speed fluid jets), jotka syntyvät onteloiden romahtaessa lähellä substraattia. Kiteiden kasvu voi tässä menetelmässä tapahtua erilaisilla alustoilla, kuten piikiekoilla, indiumtinaoksidilla (ITO) pinnoitetulla lasilla, FTO:lla, pinnoitetulla lasilla tai sputtertoimalla pinnoitetulla (engl. sputtering-coated) metallilla piin päällä. [18]

Höyryfaasi-epitaksiaalikasvatuksesta on raportoitu ensimmäisen kerran  $CsPbBr_3$  SCTF-kiteitä eli yksikiteisiä ohuita kalvoja, kasvatettaessa [21]. Kasvattaminen tapahtui metalli-alkali-halogenidialustoilla, hyödyntäen näiden materiaalien samankaltaista materiaalikemiala ja hilavakioita. Rakente- ja spektrianalyysit vahvistivat kasvatetun  $CsPbBr_3$  SCTF:n

erinomaisen kiteisyyden ja kehittyneet optoelektroniset ominaisuudet. Höyryfaasi-epitaksiaalikasvatuksen käytön edellytyksenä on materiaalien substraattien erinomainen hilojen yhteensopivuus, mikä saattaa rajoittaa menetelmän yleistettävyyttä ja sovellettavuutta. [18]

Jodidipohjaisia perovskiittisiä SCTF-kiteitä (engl. single-crystalline thin film) kasvatettaessa käytetään tilaan rajoittuvaa menetelmää. Tämä keskittyy dynaamiseen mikroreaktorijärjestelmään, jossa kaksi ohutta lasilevyä erotetaan toisistaan kahdella välikappaleella, jolloin kiteiden kasvu rajoittuu rakokanavaan. Systeemiin on suunniteltu geometrialtaan erittäin ohut dynaaminen virtaus, joka määrittelee dynaamisen mikroreaktorijärjestelmän. Tämä kehitettiin alun perin jodidipohjaisille perovskiiteille, mutta nykyään se luetaan yleispäteväksi menetelmäksi myös muiden perovskiittimateriaalin kasvatukseen. [18]

Pintajännitysavusteisessa kasvatuksessa tiivis liuos ja sen pintajännitys johtavat nopeampaan ydintymiseen kiteen kasvatusliuoksessa, erityisesti sen pintakerroksessa. Valmistuksessa käytettävä erittäin konsentroitunut liuos kasvattaa liuoksen tiheyttä ja pintajännityskerrointa. Konsentroitunut liuos ja pintajännitys auttavat yhdessä kasvatettavaa perovskiittia pysymään paremmin liuoksen pinnalla, mikä edistää kiteen kasvua ja laadun säilymistä. [18]

Merkittävää pintajännitysavusteisessa kasvatuksessa on vielä lisäksi se, että epäorgaanisilla liuottimilla, kuten vesipohjaisilla perovskiitin esiasteen liuoksilla, on havaittu olevan poikkeavia ominaisuuksia suhteessa muihin pintajännitysavusteisessa kasvatuksessa sovellettuihin liuottimiin. Nimittäin, epäorgaanisten liuottimien avulla on saavutettu laadultaan parempia SCTF-kiteitä kuin orgaanisilla liuottimilla. Laadultaan paremmat SCTF-kiteet selittyvät epäorgaanisten liuottimien puhtaammalla luonteella. Tämän lisäksi ne tarjoavat paremman kontrollin kiteiden kasvulle, mikä tekee niistä houkuttelevamman vaihtoehdon yksikiteisten perovskiittien valmistuksessa. [18]

Ylhäältä alas -menetelmässä valmistus aloitetaan massiivisten yksikiteisten perovskiittien pienentämisellä joko viipaloimalla tai syövyttämällä. Viipalointi toteutetaan usein timanttilankasahalla. Viipalointi ei vaikuta yksikiteisen perovskiitin ominaisuuksiin, vaan ne säilyvät samana. Ominaisuudet ovat siis samat kuin alkuperäisellä massiivisella yksikiteellä: absorptioreunan ominaisuudet, varauksenkuljettajien liikkuvuus ja loukkutiheys. Ylhäältä alas -menetelmää on kokeiltu laajasti erilaisten perovskiittimateriaalien kanssa, erityisesti halogenidikiteissä. Tämä johtuu siitä, että viipaloinnissa perovskiitin ominaisuudet säilyvät

samana ja halogenidikiteet ovat olleet erityiset tärkeitä tutkimuksen kohteita, kun on tarkasteltu erilaisia optoelektronisia sovelluksia. [18]

Jotta paksuutta voidaan pienentää entisestään, käytetään kiteen kasvatusliuosta syövytysliuksena SCTF:ään lankaleikkauksen ja metallisen kiillotuksen jälkeen. SCTF:n paksuuden optimointi syövytysliuksella on keskeistä, jotta voidaan mahdollistaa ohuempien yksikiteiden valmistaminen. SCTF:n paksuutta säädetään syövytysliuksen upotusajalla, lämpötilalla ja konsentraatiolla. Tällä menetelmällä voidaan säätää myös perovskiittimateriaalin kiteiden suuntausta, minkä kautta voidaan vaikuttaa SCTF:n optisiin ja sähköisiin ominaisuuksiin. Oikein suunnatuilla kiteillä voidaan mahdollistaa parempi elektronien ja aukkojen liikkuvuus ja vaikuttaa näin perovskiittimateriaalin valon absorptiokykyyn. [18]

Ylhäältä alas -menetelmä soveltuu hyvin suurten pinta-alojen valmistukseen ja se on tyypillinen valmistusmenetelmä seuraaville materiaaleille:  $\text{MAPbI}_3$ , metyyliammoniumlyijybromidi ( $\text{MAPbBr}_3$ ) ja metyyliammoniumlyijykloridi ( $\text{MAPbCl}_3$ ). Menetelmään ei liity kiteytysmenetelmään liittyviä rajoituksia eikä termodynaamisesti suotuisan muodon fysikaalisia rajoituksia. Tämä saattaa johtaa laadukkaampien SCTF:ien valmistukseen. Kuitenkin, näiden vapaasti seisovien SCTF-kiteiden integroiminen läpinäkyviin johtaviin substraatteihin voi tehdä myöhemmästä laitevalmistuksesta ja optimoinnista monimutkaisempaa. [18]

Taulukkoon 1 on tiivistetty yleisimmät yksikiteisten perovskiittien kasvatusmenetelmät, niiden periaatteet ja esimerkit sovellusalueista.



Taulukko 1. Yleisimmät yksikiteisten perovskiittien kasvatusmenetelmät

Menetelmä	Periaate	Esimerkki sovellusalueista
Liuoslämpötilassa tapahtuva jäähtytys	Pienenevä liukoisuus halogeenihappoisessa vesiliuoksessa	MAPbX <sub>3</sub> -kiteiden valmistus
ITC (Investment Tax Credit)	Liukoisuusjärjestelmässä liukoisuus vähenee lämpötilan noustessa	PbX <sub>2</sub> :n ja MAX:n sekoitus DMF:ssä
Antisolventtimenetelmä	Perustuu eri perovskiittimateriaalien eriävään liukoisuuteen eri liuotinjärjestelmissä	MAPbX <sub>3</sub> -perovskiittien kasvatus DMSO:ssa, DMF:ssä ja GBL:ssä
Kavitaation laukaisema epäsymmetrinen kiteytys	Perustuu vapautuvaan korkeaan energiaan, jota indusoidaan ultraäänen avulla	SCTF-kiteiden kasvatus ITO-pinnoitetun lasin tai FTO:n päälle
Tilaan rajoittuva menetelmä	Kiteiden kasvu rajoittuu rakokanavaan, jota kontrolloidaan mikroreaktorijärjestelmän avulla	Jodidipohjaisten SCTF-kiteiden kasvatus
Ylhäältä alas-menetelmä	Massiivisten kiteiden pienentäminen joko syövyttämällä tai viipaloimalla	MAPbI <sub>3</sub> :n, MAPbBr <sub>3</sub> :n ja MAPbCl <sub>3</sub> :n valmistus
Höyryfaasiepitaksiaalikasvatus	Kasvatus tapahtuu metallihalogenidialustoilla	CsPbBr <sub>3</sub> SCTF-kiteiden kasvatus
Pintajännitysavusteinen kasvatus	Pintajännitystä lisäämällä edistetään kiteiden ydintymistä erittäin konsentroidussa liuoksessa	Liuottimet: vesipohjaiset perovskiitin esiasteen liuokset

### 3.3 Yksikiteisten perovskiittikenttien optimointi

Verrattuna monikiteisiin perovskiittiaurinkokennoja koskeviin raportteihin, on yksikiteisiä aurinkokennoja koskevia raportteja hyvin vähän. Tutkimuskohteina ovat tähän mennessä olleet muun muassa bromidipohjaiset yksikiteiset -, jodidipohjaiset yksikiteiset - ja yksikiteiset sekoitetut perovskiittikentät. [18]

Bromidipohjaisia yksikiteisiä perovskiittikenttien kasvatettaessa on käytetty kavitaatiokäynnistettyä epäsymmetristä kiteytysmenetelmää. Bromidipohjaisen yksikiteen rakenteessa lähes yhtenäinen sisäinen kvanttitehokkuus osoitti tehokasta substraatin kuljetusta SCTF:n läpi. Tämä selittyy sillä, että kiteen paksuus on kyseisessä rakenteessa pienempi kuin substraatin diffuusiopituus. Korkeampi PCE on saavutettu lisäämällä TiO<sub>2</sub>-kerros indiumtinayhdisteen ja MAPbBr<sub>3</sub> SCTF:n väliin. Aiempi liitos muuttuu tämän lisäyksen myötä p-n-liitokseksi, mikä parantaa aurinkokennon suorituskykyä. [18]

Yksikiteistä MAPbBr<sub>3</sub>-yksikidekennoa paranneltiin tämän jälkeen edelleen optimoimalla sekä elektronien kuljetuskerrosta että aukkojen kuljetuskerrosta. MAPbBr<sub>3</sub>-yksikidekennot säilyttivät 93 prosenttia alkuperäisestä PCE:stä, kun nämä olivat altistettuina kuivalle ilmalle ilman kapselointia 1000 tunnin ajaksi. Vaikka nämä tulokset ovat lupaavia, MAPbBr<sub>3</sub> - materiaalin kapea absorptioalue rajoittaa teoriassa tällaiseen materiaaliin pohjautuvaa aurinkokennon teoreettista virtatiheyttä ja hyötysuhdetta. Osittain tästä syystä, on tutkimuksen kohteeksi rinnalle otettu myös yksikiteiset jodidipohjaiset perovskiittikennot ja niillä onkin saatu lupaavampia hyötysuhteen tuloksia verrattuna yksikiteisiin bromidipohjaisiin perovskiittiaurinkokennoihin. [18]

Kun MAPbI<sub>3</sub>-yksikideperovskiittia on kasvatettu suoraan ITO-alustalle polytrialyylamiinipinnoitteen (PTAA) kanssa, on hyötysuhteen arvoksi parhaimmillaan saatu 17,8 prosenttia [18]. Tällainen tulos saavutettiin, kun pinnan varausloukkuja passivoitiin ja paksuutta säädeltiin sopivalla menetelmällä. MAPbI<sub>3</sub>-yksikideperovskiitin tehokkuuden paraneminen johtui tässä kohtaa sen pienentyneestä paksuudesta. Muussa tapauksessa hyötysuhde kasvaa kiteen paksuuntuessa vain sellaisessa tilanteessa, jossa substraatin diffuusiopituus on riittävän pitkä tehokkaan substraatin kulkeutumisen ja keräyksen varmistamiseksi. [18]

Perovskiittiaurinkokennolaitteen optimoinnin keinot eivät rajoitu vain perovskiittikerrokseen. Nimittäin, yksikiteisiä perovskiittikennoja on pyritty parantelemaan optimoimalla perovskiittikerrosta ympäröivien kerrosten rajapintoja. Näiden kerrosten välinen tiivis kontakti on olennainen osa aurinkokennojen tehokasta varauksenkuljettajien siirtoa ja näin ollen laitteen suorituskykyä. Kun MAPbI<sub>3</sub>-yksikiteistä perovskiittia on kasvatettu soveltamalla tilaan rajoittuvaa menetelmää, on sen havaittu aiheuttavan MAPbI<sub>3</sub> SCTF:ien osittaista irtoamista ITO-substraateista. Ongelma on kuitenkin hyvin spesifinen, eikä tästä syystä koske kaikkia yksikiteisten perovskiittien kasvatusmenetelmiä – tätä irtoamisongelmaa ei esiinny SCTF:issä, jotka on luotu ylhäältä alas -menetelmällä. Ratkaisuna tälle spesifille ongelmalle on esitetty sekoitetut perovskiitti SCTF:t, jotka edesauttavat välttämään irtoamisongelmaa. [18]

Suuren pinta-alan luominen on osoittautunut hankalaksi, kun tarkastellaan kiteytymisprosesseja eri kasvatusmenetelmissä yksikiteisillä perovskiittikennoilla. Niiden laatu kärsii myös usein kemiallisen käsittelyn myötä. Ne kiteiden kasvatusmenetelmät, joiden jälkeen menetelmässä käytettyjen yksikiteisten perovskiittien ominaisuudet ovat pysyneet

missään määrin samana, tai lähes muuttumattomina, ovat harvassa. Toistaiseksi tilaan rajoittuvan menetelmän avulla on kasvatettu laadultaan ja hyötysuhteeltaan yksiä korkealaatuisimpia yksikiteisiä perovskiittimateriaaleja. [18]

Suurten SCTF-kennojen kasvatusta on osaltaan hankalaa tälläkin menetelmällä, johtuen ionien hitaasta diffuusiosta pienessä varatussa tilassa. Tästä syystä tilaan rajoittuva menetelmä ei täytä käytännön sovelluksen vaatimuksia samassa mielessä kuin ylhäältä alas -menetelmä, joka täyttää molemmat kriittisistä ehdoista. Ylhäältä alas -menetelmän avulla pystytään kasvattamaan pinta-alaltaan suuria yksikiteisiä perovskiteja ja menetelmä itsessään on laajamittaisesti helpommin toteutettavissa. Ongelmana tässäkin sovelluksessa on kuitenkin se, että kiteen laatu kärsii kriittisesti syntetisoinnin myötä ja hyötysuhde on tästä syystä hyvin alhainen. [18]

Yksikiteisiin perovskiittiaurinkokennoihin pohjautuva tutkimus on edelleen alkuvaiheessa. Vaikka tarkasteltavaa dataa on suhteellisen vähän, ovat jo saavutetut tulokset lupaavia. Oleellista olisi kehittää uusia, erityisesti teollisia standardeja vastaavia menetelmiä, jotta voitaisiin edistää suurikokoisten SCTF-kennojen kasvua ja yksikiteisten perovskiittiaurinkokennojen käytännön soveltamista [18].

## 4 Kiteytymisen kontrollointi ja optimoinnin haasteet

### 4.1 Yksikiteisten perovskiittien kasvatusmenetelmien optimointi

Kun yksikiteisiä perovskitteja kasvatetaan, vaikuttaa ylimääräinen käsittely usein niiden ominaisuuksiin. Tämä johtuu kiderakenteessa tapahtuvista muutoksista ja jokaisella kasvatusmenetelmällä kiderakenteessa tapahtuvat muutokset ovat hyvin spesifit. Osaan näistä on koitettu kehittää jo ratkaisuja, jotta pystytään minimoimaan syntetisoinnin kautta muodostuvat kidevirheet tai muut epäpuhtaudet.

Aiemmin mainitussa liuoslämpötilassa tapahtuvassa hitaassa jäähtymismenetelmässä syntyy alle 40 °C:ssa sivutuotteena neulamaisia kiteitä, jotka eivät ole perovskiitin kiderakenteessa toivottuja, sillä ne ovat suoraan yhteydessä laitteen suorituskykyyn ja vakauteen. Tämän ongelman välttämiseksi on kehitetty kaksi menetelmää: bottom-seeded solution growth (BSSG) - ja top-seeded solution growth (TSSG) -menetelmä. BSSG-menetelmässä astian pohjalle kiinnitetään siemenkide pyörivään pidikkeeseen, joka on upotettu MAPbI<sub>3</sub>:n vetyjodidilla (HI) kyllästettyyn liuokseen, jonka lämpötila säädetään 65 °C:sta 40 °C:een. TSSG-menetelmässä taas käytetään samaa kiteytysperiaatetta sillä erotuksella, että siemenkide sijoitetaan liuoksen päälle. Tällöin pii (Si)-substraatti upotetaan esiasteeseen, jotta muodostuu matalan energian estealue nukleaatiolle, ja liuokseen lisätään monia pienikokoisia MAPbI<sub>3</sub>-kiteitä ylikylläisyyden ylläpitämiseksi. Pystysuora lämpötilagradientti 75 °C:n lämpötilassa lämmitetyn astian pohjan ja astian yläosan alemman lämpötilan välillä saa aikaan pienten kiteiden ydintymisen Si-alustalle. TSSG-menetelmän etuna BSSG-menetelmään verrattuna on synteessin lyhentynyt aika. [19]

Myös paksuuden säätely on yksi suurimpia haasteita koskien yksikiteisten perovskiittikiteiden optimointia ja niiden kasvatusmenetelmiä. Antisolventtihöyrydiffuusiokehityksen kautta valmistettujen massiivisten yksikiteisten perovskiittien paksuus on usein muutamia millimetrejä, mikä ylittää substraatin diffuusio pituuden. Tämä johtaa varausten rekombinaatioon laitteiden sisällä ja rajoittaa vakavasti niiden suorituskykyä. Tämän ratkaisemiseksi on kehitelty useita synteettisiä menetelmiä, joilla saadaan mittasuhteiltaan (engl. aspect ratio) sopivan kokoisia perovskiittikiteitä. Tavoiteltu paksuus yksikiteisillä perovskiteilla on kooltaan muutaman mikrometrin luokkaa, ja ne soveltuvatkin paremmin aurinkokennosovelluksiin pienemmän kokonsa puolesta. [19]

Näitä synteettisiä menetelmiä, joiden avulla pyritään optimoimaan yksikiteisten perovskiittien paksuutta, ovat muun muassa viipalointi ja tunnettujen liuosynteesistrategioiden yhdistäminen geometrisesti rajoitetun tilan työkaluun. Tämä optimoinnin keino perustuu siis kummankin menetelmän muodostamaan kokonaisuuteen. Kun tällaisesta kokeilusta ensimmäisen kerran raportoitiin formadiniumlyijyjodidi-yksikiteitä ( $\text{FAPbI}_3$ ) valmistettaessa, havaittiin, että ohuilla kiteillä oli viipaloinnin jälkeen samat optiset ja sähköiset ominaisuudet kuin irtotavarana olevilla kiteillä. Tätä tekniikkaa sovellettiin myöhemmin muihin perovskiitteihin, kuten  $\text{MAPbI}_3$  ja  $\text{MAPbBr}_3$ . Tuloksena syntyneiden kiteiden vähimmäispaksuus oli näille perovskiittimateriaaleilla kuitenkin noin  $100\ \mu\text{m}$ , mikä ei vielä vastaa tavoiteltua muutaman mikrometrin paksuutta. Jotta tätä paksuutta pystyttiin pienentämään, hyödynnettiin edelleen lankaleikkausta, mekaanista kiillotusta ja märkäetsausta (engl. wet etching). Märkäetsaus suoritettiin kastamalla viipaloituneet kiekkokiteet tyydyttömään esiasteiden liuokseen. Ohennusmekanismi tässäkin menetelmässä perustuu liukenemis-saostumistasapainoon, kuten kasvuprosessi ITC-menetelmässä. Kiteiden paksuus oli tämän jälkeen noin  $15\ \mu\text{m}$ . [19]

Kun yhdistetään ITC-menetelmä ja tilaan rajoittuva menetelmä, saadaan näiden pohjalta luotua dynaamisen virtauksen mikroreaktorijärjestelmä. Tässä järjestelmässä kaksi lasilevyä erotetaan toisistaan kahdella välilevyllä, mikä rajoittaa kiteiden kasvua rakokanavassa. Mikroreaktori on varustettu peristaltiikkapumpulla, joka parantaa massan kuljetusta. Reaktori tarjoaa myös jatkuvasti tuoretta liuosta systeemissä kiteiden kasvua varten. Kiteen paksuutta pienennetään tässä menetelmässä käyttämällä kahta toisiinsa kiinnitettyä litteää substraattia, jotka upotetaan perovskiitin esiasteiden liuokseen. Substraattien rakokokoa säädetään muuttamalla leikkuuvoimaa. Kiteen paksuutta on saatu säädettyä  $13\ \mu\text{m}$  mikrometrinä  $4,5\ \mu\text{m}$  mikrometriin. Substraatteina on käytetty muun muassa kvartssia, ITO:ta, Si:tä ja polyetyleenitereftalaattia (PET). [19]

Tähän menetelmään on hydrofobisen rajapinnan avulla onnistuttu tuomaan lisää parannuksia. ITO-alustat päällystettiin PTAA:lla, mikä vähensi tehokkaasti kasvualustojen kostutettavuutta ja johti esiasteisen liuoksen suotuisaan diffuusioon, mikä johti millimetrin kokoisten  $\text{MAPbI}_3$ - ja  $\text{MAPbBr}_3$ -yksikiteiden muodostumiseen, joiden paksuus oli kymmeniä mikrometrejä. Haluttua kasvua sivusuunnassa saavutettiin myöhemmin myös toisen menetelmän kautta, pintajännityksen ohjaaman ITC-tekniikan avulla. Tässä menetelmässä pintajännitys ohjaa yksikiteisten perovskiittien kasvua liuoksen pinnalla, jolloin syntyneiden yksikiteisten perovskiittien paksuus oli käsittelyn jälkeen luokkaa  $\approx 5\text{-}10\ \mu\text{m}$ . [19]

Taulukkoon 2 on koottu miten yksikiteisten perovskiiittimateriaalien kasvatustekniikoita on pyritty optimoimaan siten, että niiden alkuperäiset ominaisuudet eivät kärsisi syntetisoinnin myötä. Tavoitteena on kasvattaa tasalaatuisempia kiteitä pienemmällä paksuudella hallitun kasvun myötä.

Taulukko 2. Yksikiteisten perovskiiittimateriaalien kasvatustekniikoiden optimoinnin tavat

Menetelmä	Tavoite
BSSG (Bottom-Seeded Solution growth)	Päästä eroon liuoslämpötilassa sivutuotteena syntyvistä neulamaisista kiteistä
TSSG (Top-Seeded Solution Growth)	Päästä eroon liuoslämpötilassa sivutuotteena syntyvistä neulamaisista kiteistä nopeammalla synteesiajalla (vrt. BSSG)
Antisolventihöyrydiffuusion parantelu	Yhdessä viipaloinnin ja liuosynteesistrategioiden avulla saadaan valmistettua paksuudeltaan sopivamman kokoisia yksikiteisiä perovskiiitteja
Yhdistetty ITC - ja tilaan rajoittuva menetelmä	Mikroreaktorijärjestelmän avulla kiteiden kasvu saadaan rajoitettua rakokanavaan ja kiteiden paksuutta pienennetään edelleen kahden litteen substraatin avulla

## 4.2 Kiteytymisen optimointiin liittyvät haasteet

Yksikiteisten perovskiiittien optimointiin liittyy tällä hetkellä lukuisia haasteita. Vaikka ymmärrys on edelleen puutteellista tiettyjen fysikaalisten ilmiöiden taustalla, voidaan merkittävimmiksi haasteiksi luokitella yksikiteisten perovskiiittien pintojen varausloukut (engl. surface charge traps) ja materiaalin sisäiset massaloukut (engl. bulk charge traps). Näiden lisäksi veden ja hapen läsnäolo tuottaa haasteita.

Yksikiteisten perovskiiittien pinnoilla on suuria määriä varausloukkuja, jotka ovat keskeinen ongelma koskien yksikiteisten perovskiiittien optoelektronisia ominaisuuksia. Tärkeää olisi, että varauksenkuljettajat pysyvät perovskiiittimateriaalissa erillään toisistaan, jotta ne pystytään johdattamaan hallitusti laitteen läpi. Ihanteellista olisi minimoida varausloukkujen määrä yksikiteisen perovskiiitin pinnalla, jotta saavutettaisiin paremmat optoelektroniset ominaisuudet. Tällä hetkellä ei ole olemassa tehokasta menetelmää tämän ongelman ratkaisemiseksi, mutta erilaisia teorioita on esitetty ja tutkittu. [18]

On havaittu, että lyijyjodidin yksikiteisen perovskiiittikiteen varausloukkujen aiheuttama pinnan rekombinaationopeus on suurempi kuin monikiteisten ohutkalvojen. Pinnan kemiallisen stoikiometrian kautta on osoitettu, että MAPbI<sub>3</sub>-yksikiteisten kalvojen pinta on Pb<sup>2+</sup>-rikas, kun taas monikiteisten ohutkalvojen pinta on hiili- (C) ja typpirikas. MAPbI<sub>3</sub>-

yksikiteisen kalvon vapaat  $Pb^{2+}$  -ionit viittaavat siis siihen, että rekombinaatiota tapahtuu yksikiteisellä kalvolla enemmän suhteessa monikiteiseen ohutkalvoon. Rekombinaationopeus viittaa prosessin nopeuteen, jossa vapaita varauksenkuljettajia yhdistyy ja neutraloituu toistensa kanssa. Vapaita varauksenkuljettajia menetetään suuremman rekombinaationopeuden vuoksi, mikä vähentää laitteen tehokkuutta eikä täten ole toivottavaa. [18]

Myös veden imeytyminen voi johtaa pinnan uudelleenjärjestäytymiseen ja monikiteisen hydratoituneen kerroksen muodostumiseen raerajoille yksikiteisen perovskiiitin pinnalle. Tällöin syntyy runsaasti pinnan varausloukkuja, jotka heikentävät materiaalin ominaisuuksia ja laitteen suorituskykyä. Yksikiteisiä perovskiiitteja on kasvatettu myös  $N_2$  -atmosfäärissä tavoitteena minimoida hapen vaikutus yksikiteisen perovskiiitin kasvatusprosessissa. Hapen läsnäolo heikentää optisia ominaisuuksia ja laitteen suorituskykyä samalla tavalla kuin muutkin kiteytymisen optimointiin liittyvät haasteet. Hapen vaikutusta on  $N_2$  -atmosfäärissä kasvattamisen lisäksi onnistuttu minimoimaan lisäämällä pelkistävää ainetta kiteen kasvatusliuokseen. [18]

Massaloukkuihin tulee jatkossa myös kiinnittää huomiota. Massaloukkujen läheisyydessä havaitaan usein epäpuhtauksia, jotka tuovat mukanaan monenlaisia vikoja, kuten välitilallisia -, substituutio- ja kidevirheitä. Massaloukkujen irtotavaran loukkutiheyttä on onnistuttu pienentämään metalli-ionien avulla. Näillä metalli-ioneilla seostetaan perovskiiittikiteitä, jolloin onnistutaan vapauttamaan hilajännitystä tai vaihtoehtoisesti korvaamaan vikapaikkoja seostukseen osallistuvien ionien avulla. Oleellista on myös kiinnittää huomiota muihin kasvustrategioihin ja kasvuympäristöön, jotta pystytään edelleen pienentämään massaloukkujen irtotavaratiheyttä yksikiteisessä perovskiiittimateriaalissa. [18]

### 4.3 Kehityksen mahdollisuudet ja tulevaisuuden näkymät

Vaikka yksikiteiset perovskiiitit ovat vakaampia kuin monikiteiset perovskiiitit, pitkäaikaisen laitteen tehokas toiminta on vielä saavuttamatta.  $MAPbBr_3$ - ja  $MAPbI_3$ -yksikideperovskiiitit ovat tähän mennessä olleet lupaavimpia ehdokkaita erilaisissa aurinkosähkösovelluksissa. [22]

Jotta vakautta voidaan edelleen parantaa, tulee yksikiteisten perovskiiittien pintamorfologiaa parantaa ja pintojen jälkeisiä käsittelytekniikoita edelleen kehittää. Kiteytymisen jälkeiset

käsittelyt ja rajapintatekniikka ovat olennaisia strategioita osana tavoitetta luoda rakenteellisesti vakaampia yksikiteisiä perovskiitteja. Jälkikäsitteily auttaa minimoimaan virheet ja ylläpitämään tehokasta varauksen keräystä. [19,22]

Stabiiliutta on pyritty parantamaan sekakationiperovskiittikiteiden avulla. Niillä on samat perusosaset mitä perinteisellä perovskiittirakenteella, mutta ne sisältävät muokattuja orgaanisia kationeja, mitkä pienentävät orgaanisen osan kaistalukua ja yhdenmukaistavat sen epäorgaanisen kaistalukon kanssa. Tämä varmistaa korkeamman suorituskyvyn ja laitteen kestävyuden. [19]

Vaikka yksikiteisten perovskiittien paksuus nimitetäänkin usein niiden ominaisuuksien etuihin, tuottaa kiteen paksuus vaikeuksia tilanteessa, jossa aurinkosähkölaitteessa pyritään parantamaan aurinkokennon hyötysuhdetta. Paksuus tulisin sovittaa erinomaisesti yhteen yksikiteisen perovskiittimateriaalin kantoaineen diffuusiopituuden kanssa, jotta pystytään ratkaisemaan heikon hyötysuhteen ongelma. Jo olemassa olevia kasvumenetelmiä tulee siis edelleen kehittää ja niiden sovelluksiin osallistuvia liuottimia optimoida edelleen niihin sopivammiksi. [19,22]

Yksikiteisten perovskiittiaurinkokennojen kehitystä rajoittavat useat kriittiset tekijät, kuten vaikeudet suuren pinta-alaltaan jatkuvan perovskiittikalvon valmistuksessa, niiden paksuus ja puutteellinen ymmärrys niiden fysikaalisista mekanismeista [12,18]. Yksikiteisten perovskiittien kasvatusmenetelmien keinot ovat vielä niin alkuvaiheessa, että niitä ei ole näin lyhyessä ajassa saatu optimoitua yhdellekään yksikiteiselle perovskiittimateriaalille täysin sopivaksi. Tästä syystä kiteytyminen ei tapahdu vielä toivotulla tavalla ja kasvun hallitsemisen kontrollointi sen taustalla ei ole vielä täysin säädettävissä. [22]

Teknologiaa ei voida hyödyntää täysin ennen kuin nämä ongelmakohdat on ratkaistu. Tähän asti suoritettut teoreettiset tutkimukset auttavat edistämään perovskiittiaurinkokennojen suorituskyvyn parantamista ja tarjoavat samanaikaisesti ideoita kehittää yksinkertaisempia ja/tai tehokkaampia uusia materiaaleja ja rakenteita. [12] Vaikka tällä hetkellä kehitystä vaikeuttavat useat kriittiset tekijät, on tutkimus vielä yksikiteisten perovskiittien kohdalla niin alkuvaiheessa, että jatkuva teoreettinen kokeilu ja useat tutkimukset tulevat todennäköisesti ennemmin tai myöhemmin tarjoamaan uusia oivalluksia koskien yksikiteisten perovskiittien sovelluksia.



Tulevaisuudessa on oleellista keskittyä yksikiteisten perovskiittien optisten, sähköisten ja rakenteellisten ominaisuuksien ymmärrykseen. Tämä kattaa muun muassa yksikiteisen perovskiittien elektronien ja aukkojen liikkumisen, heijastus- ja absorbtio-ominaisuudet sekä niiden stabiilisuuden ja reaktiivisuuden erilaisissa olosuhteissa.

Selkeimmältä ratkaisulta vaikuttaa jonkinlainen perovskiittikennokombinaatio, joka hyödyntää molempien perovskiittikiderakenteiden parhaita puolia. Yksikiteiset perovskiitit tarjoavat vakaan ja kestävä pohjan ja monikiteiset perovskiitit taas mahdollistavat optimaalisen energiankeruun ohuemmillä kerroksilla. Tällainen lähestymistapa ratkaisisi ongelman tehokkuuden ja vakauden välillä.

## 5 Johtopäätökset

Yksikiteiset perovskiitit tarjoavat monia etuja verrattuna monikiteisiin perovskiitteihin, mutta niitä tulee edelleen kehittää ja optimoida jotta yksikiteisiä perovskiitteja voidaan tulevaisuudessa ajatella käytettävän aurinkokennoissa. Siinä missä monikiteisten perovskiittien suurimpana lähtökohtaisena haasteena on saavuttaa pitkäaikainen vakaus ja varmistaa materiaalin kestävä ulkokäyttö, yksikiteiset perovskiitit ovat taas äärimmäisen vakaita ja kestävät huomattavasti paremmin ympäristön olosuhteita.

Yksikiteisillä perovskiiteilla on kuitenkin omat haasteensa, joista suurin on niiden paksuus. Tämän lisäksi niiden fysikaalisia mekanismeja ei vieläkään ymmärretä täysin, mikä hankaloittaa tutkimuksia. Edistystä on tietenkin tapahtunut koskien yksikiteisten perovskiittien valmistusta ja karakterisointia, mutta monien perovskiittimateriaalien käyttäytymisen yksityiskohdat näiden taustalla ovat edelleen hämärän peitossa. Tulevaisuudessa on oleellista kehittää ymmärrystä perovskiittien kiteytymisen taustalla, jotta voidaan optimoida eri perovskiittimateriaaleja tarkasti erilaisiin aurinkokennosovelluksiin sopiviksi.

Vaikuttaisi siltä, että perovskiittiaurinkokennojen massatuotanto ei tule olemaan todennäköistä vielä hetkeen. Tutkimusta on harjoitettu jo monia vuosia ja PSC-teknologia kehittyä alati, mutta useita ongelmakohtia esiintyy edelleen eikä niitä ole toistaiseksi saatu ratkaistua. Pelkkä mahdollisuus paremmasta aurinkokennolaitteesta riittää vain tiettyyn pisteeseen asti. Mikäli merkittävää kehitystä tapahtuu tutkimusten osalta tulevina vuosina, on perovskiittikennojen kaupallistuminen aina todennäköisempää.

## Kirjallisuusluettelo

- [1] M. Peplow, "Solar Panels Face Recycling Challenge", *ACS Cent. Sci.*, 8, 3, 299-302, 2022.
- [2] C. Santhi Durganjali, "Recent Developments and Future Advancements in Solar Panels Technology", *IOPscience, J. Phys.: Conf. Ser.*, 1495, 012018.
- [3] E. Pulli, E. Rozzi, ja F. Bella, "Transparent photovoltaic technologies: Current trends towards upscaling", *Energy Convers. Manag.*, vsk. 219, s. 112982, syys 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.112982.
- [4] M. Peplow, "A new kind of solar cell is coming: is it the future of green energy?", *Nature*, vsk. 623, nro 7989, ss. 902–905, marras 2023, doi: 10.1038/d41586-023-03714-y.
- [5] I. Mesquita, L. Andrade, A. Mendes, "Temperature Impact on Perovskite Solar Cells Under Operation", *ChemSusChem* 2019, 12, 2186.
- [6] O. Ayadi, R. Shadid, A. Bani-Abdullah, M. Alrbai, M. Abu-Mualla, ja N. Balah, "Experimental comparison between Monocrystalline, Polycrystalline, and Thin-film solar systems under sunny climatic conditions", *Energy Rep.*, vsk. 8, ss. 218–230, marras 2022, doi: 10.1016/j.egy.2022.06.121.
- [7] M. Borowski, *Perovskites: Structure, Properties and Uses: Structure, Properties and Uses*. Hauppauge, UNITED STATES: Nova Science Publishers, Incorporated, 2010.
- [8] S. Ameen, M. S. Akhtar, ja H.-S. Shin, Toim., *Emerging Solar Energy Materials*. InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.71145.
- [9] S.-S. Rong, M. B. Faheem, ja Y.-B. Li, "Perovskite single crystals: Synthesis, properties, and applications", *J. Electron. Sci. Technol.*, vsk. 19, nro 2, s. 100081, kesä 2021, doi: 10.1016/j.jnlest.2021.100081.
- [10] L. Ke ja L. Ding, "Perovskite crystallization", *J. Semicond.*, vsk. 42, nro 8, s. 080203, elo 2021, doi: 10.1088/1674-4926/42/8/080203.
- [11] S. Bhattarai *ym.*, "A detailed review of perovskite solar cells: Introduction, working principle, modelling, fabrication techniques, future challenges", *Micro Nanostructures*, vsk. 172, s. 207450, joulu 2022, doi: 10.1016/j.micrna.2022.207450.
- [12] D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu, ja Y. Tu, "Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives", *J. Nanomater.*, vsk. 2018, s. e8148072, tammi 2018, doi: 10.1155/2018/8148072.
- [13] L. A. Castriotta ja E. Leonardi, "How to (Not) Make a Perovskite Solar Panel: A Step-by-Step Process", *Processes*, vsk. 10, nro 10, s. 1980, loka 2022, doi: 10.3390/pr10101980.
- [14] A. Thankappan ja S. Thomas, *Perovskite Photovoltaics: Basic to Advanced Concepts and Implementation*. Academic Press, 2018.
- [15] S. Li, Y.-L. Cao, W.-H. Li, ja Z.-S. Bo, "A brief review of hole transporting materials commonly used in perovskite solar cells", *Rare Met.*, vsk. 40, nro 10, ss. 2712–2729, loka 2021, doi: 10.1007/s12598-020-01691-z.
- [16] J. Urieta-Mora, I. García-Benito, A. Molina-Ontoria, ja N. Martín, "Hole transporting materials for perovskite solar cells: a chemical approach", *Chem. Soc. Rev.*, vsk. 47, nro 23, ss. 8541–8571, marras 2018, doi: 10.1039/c8cs00262b.
- [17] K. Mahmood, S. Sarwar, ja M. Taqi Mehran, "Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties", *RSC Adv.*, vsk. 7, nro 28, ss. 17044–17062, 2017, doi: 10.1039/C7RA00002B.
- [18] X. Cheng, S. Yang, B. Cao, X. Tao, ja Z. Chen, "Single Crystal Perovskite Solar Cells: Development and Perspectives", *Adv. Funct. Mater.*, vsk. 30, nro 4, s. 1905021, 2020, doi: 10.1002/adfm.201905021.

- [19] L. De Marco, G. Nasti, A. Abate, ja A. Rizzo, "Perovskite Single-Crystal Solar Cells: Advances and Challenges", *Sol. RRL*, vsk. 6, nro 7, s. 2101085, 2022, doi: 10.1002/solr.202101085.
- [20] A. Poglitsch ja D. Weber, "Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, vsk. 87, nro 11, ss. 6373–6378, joulu 1987, doi: 10.1063/1.453467.
- [21] Y. Wang *ym.*, "High-Temperature Ionic Epitaxy of Halide Perovskite Thin Film and the Hidden Carrier Dynamics", *Adv. Mater.*, vsk. 29, nro 35, s. 1702643, 2017, doi: 10.1002/adma.201702643.
- [22] S. Pandey, J. Ko, B. Park, J. Byun, ja M.-J. Lee, "Single crystal Perovskite-Based solar Cells: Growth, Challenges, and potential strategies", *Chem. Eng. J.*, vsk. 466, s. 143019, kesä 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.143019.