

Tutkimus avaa

# Perovskiiittien runsaudensarvea

■ **Perovskiiitit ovat ponnahtaneet julkisuuteen aurinkokennojen potentiaalisena materiaalina. Mineraaleista on kuitenkin moneen muuhunkin.**

**Kalevi Rantanen**

Perovskiiitti on tunnettu mineraalina jo lähes kaksisataa vuotta. Sen löysi vuonna 1839 Uralilla matkustellut saksalainen minearologi **Gustav Rose**, joka nimesi aineen venäläisen virkamiehen ja mineraalien keräilijän **Lev Perovskin** mukaan.

Julkisuuden valokeilaan perovskiiitti pomppasi kuitenkin vasta hiljattain. Iso uutinen oli, kun sveitsiläiset ja kiinalaiset tutkijat heinäkuussa kertoivat *Science*-lehdessä valmistaneensa uudenlaisen perovskiiittiaurinkokennon painotekniikalla.

Sveitsiä ryhmässä edusti Lausannen teknillisen korkeakoulun professori **Michael Grätzel**, Millennium-palkinnon saajana suomalaisille tuttu mies.

Kiinalaista tutkijaryhmää veti professori **Hongwei Han** Huazhongin teknillisestä yliopistosta. Kiinalaisia meillä tunnetaan vähän, mutta on hyvä opetella tuntemaan. He etenevät vauhdilla myös perovskiiittialalla.

Tutkijat rakensivat kennon alustan lasilevystä ja tiiviistä titaanidioksidista. Alustan päälle he painoivat kolme huokoista kerrosta: yhden titaanidioksidista, toisen zirkoniumdioksidista ja kolmannen hiilestä. Lopuksi he ruiskuttivat päälle perovskiiittia, joka imeytyi huokosiin.

Kennon perovskiiittiyhdiste oli

metyyliammonium-lyijyjodidia, jonka bruttokaava on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

Yleisesti perovskiiitteja kuvataan kaavalla  $\text{ABX}_3$ . Siinä A ja B ovat erikokoisia kationeja ja X anioni. Rakenteella on monia jännittäviä ominaisuuksia.

Energiateknisesti kiinnostavaa on, että varauksenkuljettajat liikkuvat siinä pitkän matkan. Valon generoimat elektronit elävät tarpeeksi kauan muuttuakseen lämmön sijaan sähkövirraksi.

Suuri houkutus on myös valmistuksen yksinkertaisuus. Siinä voidaan käyttää matalan lämpötilan liuosmenetelmiä kalliiden tyhjöteknologioiden sijasta.

Uuden kennon hyötysuhde oli 12,8 prosenttia. Vaatimaton luku siihen verrattuna, että elektroniikkatutkija **Yang Yangin** ryhmä Los Angelesin yliopistosta on päässyt perovskiiitikennolla melkein 20 prosentin hyötysuhteeseen.

Hyötysuhde ei kuitenkaan ole uutiuskennossa tärkeintä. Olenaisista sveitsiläis-kiinalaisessa kennossa on, että se pysyi vakaana ulkona auringossa yli tuhat tuntia.

## Huima kehitysvauhti

Laboratoriotulosten toistaminen kaupallisessa tuotteessa vaatii vielä työtä. Kennon kestoikä on yhä kaukana vaadittavasta tasosta. Tavalli-

nen piikkeno tuottaa sähköä yli 20 prosentin hyötysuhteella ja toimii parikymmentä vuotta.

Perovskiiittitutkijoita kuitenkin innostaa kehityksen nopeus. Näin nuorelle tekniikalle jo nykyinen tulos on huikea.

On kulunut vasta viisi vuotta siitä, kun väriherkistettyjen aurinkokennojen tutkijan **Tsutomu Miyasakan** ryhmä japanilaisesta Toinin yliopistosta havaitsi, että perovskiiitti pystyy imemään valoa. Ryhmän kennon hyötysuhde oli 3,8 prosenttia.

Metyyliammonium-lyijyjodidi on suosituin mutta ei ainoa mahdollinen kennomateriaali.

Tutkijaryhmä Uppsalan ja Oxfordin yliopistoista on testannut hieinan erilaista perovskiiittia. Sen rakenteena on halidi, jossa on mukana myös klooria, bruttokaavalla esitettynä  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ . Kennon hyötysuhde oli 15 prosenttia.

Kokeiltu on myös yhdistelmiä. Tavallisen piikennon ja perovskiiitin kerrosvoileipä voi ylittää 32 prosentin hyötysuhteeseen. Perovskiiittia on yhdistetty myös grafeeniin.

Jotkin kaupallisetkin tuotteet odottavat nurkan takana. Oxford Photovoltaics -yritys kehittää ikkunoihin upotettavia perovskiiittiaurinkokennoja. Perovskiiittia sisältäviä ikkunapaneelija tehdään jo, mutta niiden rajoituksena on rus-

kehtava värisävy, joka harvoin kiinnostaa arkkitehteja.

Oxfordilainen **Giles Eperon** on kuitenkin valmistanut kollegoineen kennon, jossa perovskiitti on pieninä saarekkeina ehjän kalvon sijasta. Tuloksena syntyi puoliläpäisevä, väritön paneeli.

Yksi ongelma muutoin lupaavissa perovskiiteissa on lyijy, mutta tutkijat ovat jo kehittäneet myös lyijytömiä, tinapohjaisia perovskitteja. **Henry Snaithin** ryhmä Oxfordin yliopistosta ja **Robert Changin** ryhmä amerikkalaisesta Northwesternin yliopistosta ovat päässeet tinalla 5–6 prosentin hyötysuhteisiin.

### Hypelle on perusteita

Perovskittien näkymät vaikuttavat siis enemmän kuin houkuttelevilta.

Tutkimuksesta ja kehityksestä pois jättäytyminen sisältää riskin myöhästyä, kun kaupallinen tuotanto aikanaan pääsee kunnolla

vauhtiin. Toisaalta mukaan menemisessä on oma riskinsä.

Syyskuun 2014 *Nature Materials* -lehti puhuu jopa ”perovskittikuumesta”. Onko kyse jo liian ankaraasta hypetyksestä?

”Tutkijat ovat innoissaan eivätkä syyttä”, vastaa akatemitutkija **Simo Huotari** Helsingin yliopiston fyysikan laitoksesta.

Perovskiitit ovat hänen mukaansa yksi mahdollinen materiaali, joka voi tulla piin tilalle. Asialla on siis iso merkitys.

”Laboratorioissa on demonstroitu hyviä hyötysuhteita. Vaikka mahdolliseen kaupalliseen tuotantoon on vuosien matka, perovskittiin perustuvat aurinkokennot ovat kehittyneet nopeammin kuin piin muut kilpailijat”, Huotari sanoo.

Myös Helsingin yliopiston fyysikan laitoksen materiaalfysiikan osastossa tutkitaan perovskitteja nimenomaan aurinkokennojen materiaalina.

Helsinkiläiset ovat paneutuneet

muun muassa perovskittiin ja titaanidioksidin kerrosrakenteisiin. Materiaaleja tutkijat eivät valmista itse vaan saavat niitä käyttöönsä alan yrityksiltä.

”Sen sijaan teemme niillä erilaisia kokeita ja testaamme, kuinka hyvin simulaatiomme kuvaavat materiaalien käyttäytymistä.”

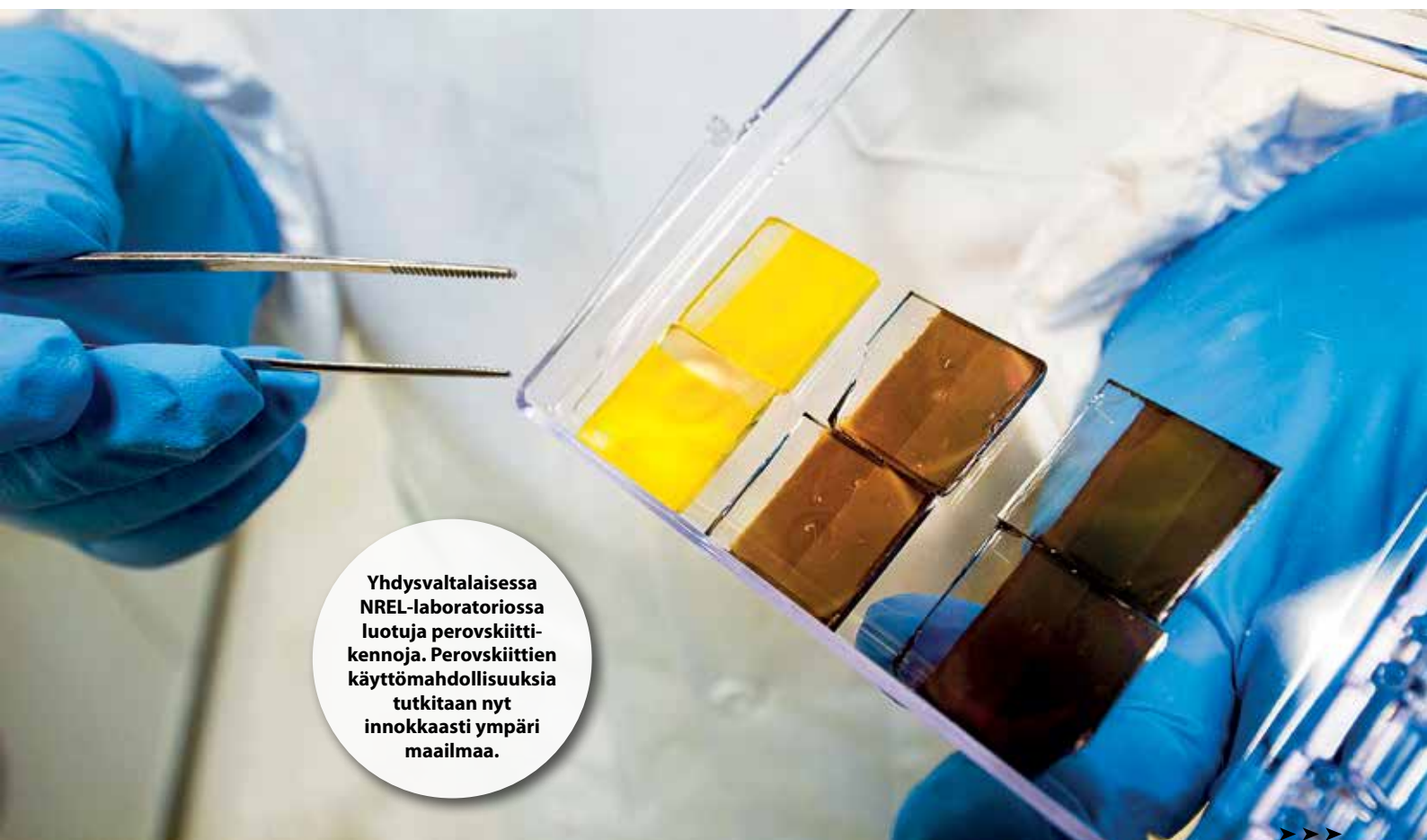
### Moneen käyttöön

Vaikka aurinkokennot ovat nyt kuummin teema, tutkimuksen ja kehityksen kohteena on monia muitakin perovskittirakenteita ja -sovelluksia.

Cambridgen ja Oxfordin yliopistojen tutkijat ovat osoittaneet, että perovskitista voidaan tehdä esimerkiksi ledi- ja laservaloja. Näkyvällä valolla pumpattu laser tuotti lähi-infrapuna-avaa.

Linköpingin yliopiston professori **Rickard Armiento** ja hänen työtoverinsa ovat etsineet hyviä pietso-sähköisiä perovskitteja.

» » »



Yhdysvaltalaisessa NREL-laboratoriossa luotuja perovskittikennoja. Perovskittien käyttömahdollisuuksia tutkitaan nyt innokkaasti ympäri maailmaa.



Aalto-yliopiston ja Helsingin yliopiston Proper-konsortio tutkii ohjelmoitavia perovskitteja professori **Roman Nowakin** johdolla.

Kansainvälisinä yhteistyökumppaneina työhön osallistuvat japanilainen Nagoyan yliopisto ja yhdysvaltalainen Hysitron Inc. Tutkimuksen sovelluksia voivat olla erilaiset sähköiset ja optiset laitteet.

”Tutkimme paineella muutetun perovskitiin ominaisuuksia”, selvittää Helsingin yliopiston fysiikan professori **Jyrki Räisänen**, joka kertoo fyysikkojen tekevän yhteistyötä myös saman yliopiston kemistien ALD-ryhmän kanssa.

Professori **Markku Leskelän** johtamassa epäorgaanisen kemian laboratoriossa toimiva ryhmä on syventynyt erilaisten perovskittien kasvatukseen atomikerrostekniikan (ALD) avulla.

”Olemme valmistaneet ALD:lla strontium- ja bariumtitanaatteja ja

viimeksi vismuttiferritejä, jotka ovat sekä ferrosähköisiä että ferromagneettisia, ja karakterisoineet niiden ominaisuuksia ohuina kalvoina”, Leskelä kuvailee.

### Suprajohteiden opetus

Perovskitille nimensä antanut Lev Perovski oli värikäs persoona, joka vuonna 1856 tapahtuneen kuolemansa jälkeen paljastui liiankin innokkaaksi mineraalien keräilijäksi. Yllätys oli nolo, kun miehen jäämistöstä löytyi varastettu smaragdi.

Tapaus tahrui Perovskin jälkimaineen, mutta perovskitti on säilyttänyt kunniansa. Mineraalinkin historiaan liittyy silti pohdittavaa.

Perovskitit saivat ensimmäisen kerran tunnettua 1980-luvulla, kun erään perovskittiryhmän, yttrium-barium-kuparioksidien, suprajohtavuus havaittiin.

Saksalainen **Georg Bednorz** ja sveitsiläinen **Alex Müller** valmisti-

vat IBM:n Zürichin laboratoriossa vuonna 1986 barium-lantaanikuparioksidirakenteen, joka oli suprajohtava vielä 35 kelvinasteen lämmössä. Kaksikko palkittiin tuoreeltaan vuoden 1987 Nobelilla.

Jo samana vuonna amerikkalaiset **Paul Chu** ja **Maw-Kuen Wu** saivat aikaan YBCO-perovskittia eli yttrium-barium-kupari-happirakennetta, joka oli suprajohtavaa huikkeassa 90 kelvinin eli nestemäisen tyypin lämpötilassa.

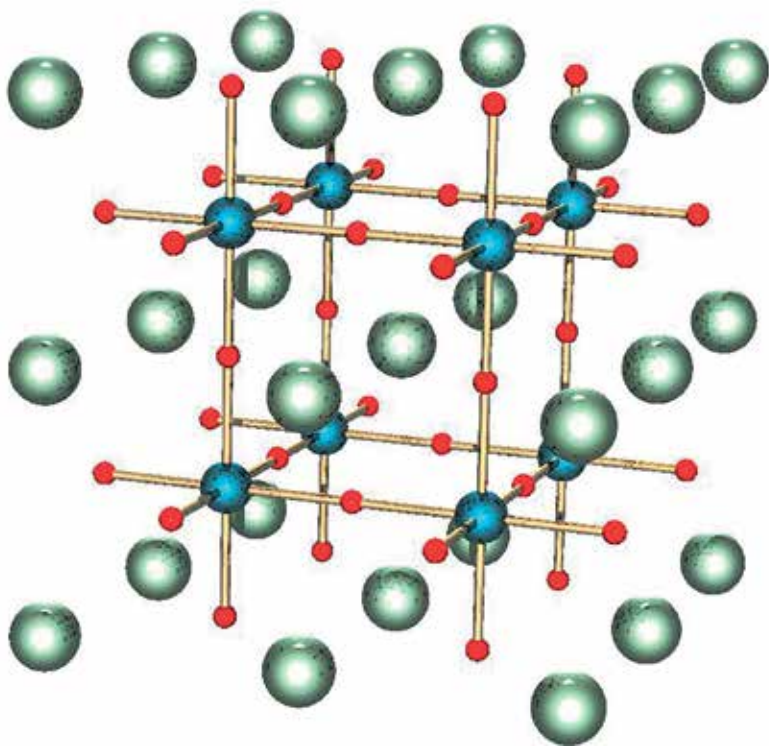
Tutkijayhteisön tunnelmat kohosivat kattoon. Jopa Amerikan fysiikan seuran suprajohteille omistettu kokous sai 1960-luvun rockfestivaalin mukaan nimen ”suprajohtavuuden Woodstock”.

Ilo oli kuitenkin ennenaikainen. Korkean lämpötilan suprajohteet alkavat vasta nyt kypsyä tuotteiksi, esimerkkinä YBCO-perovskittia sisältävä suprajohtelanka, jota valmistaa yhdysvaltalainen energiayritys American Superconductor.

Suprajohtavien perovskittien



Tältä näyttää perovskittimineraali. Sitä löytyi ensimmäisen kerran Uralilta vajaat 200 vuotta sitten.



Havainnekuva kuvitteellisen perovskitiin rakenteesta. Punaiset atomit ovat happianioneja, vihreät suurempia kationeja ja siniset pienempiä kationeja.

## Perovskitteja ja niiden sovelluksia

Perovskiitti. Nimitykset vaihtelevat. Aineen tunnistamiseksi varmasti on katsottava kaavaa.	Nykyinen tai mahdollinen käyttökohde
Metyyliammonium-lyijyjodidi $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	Aurinkokenno
Metyyliammonium-lyijyhalidi (metyyliammoniumkloridi) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	Aurinkokenno
Metyyliammonium-tinajodidi $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$	Aurinkokenno
Metyyliammonium-lyijyhalidi $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	Vihreä ja punainen ledivalo
Metyyliammonium-lyijybromidi $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	Vihreä ledivalo
Lantaanimangaani-trioksidi $\text{LaMnO}_3$	Pseudokondensaattori
Metyyliammonium-lyijyhalidi $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	Laser
Moniferriitti $\text{Bi-FeO}_3\text{-PbTiO}_3$	Optiset laitteet
Kaliumtantaali-niobiumoksidi $\text{K(Ta,Nb)O}_3$	Pietsosähköiset anturit ja toimilaitteet
Yttrium-barium-kuparioksidi YBCO $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Korkean lämpötilan suprajohte
SCFC $\text{Sr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	Membraani hapen erottamiseksi ilmasta
Bariumzirkonaatti $\text{BaZrO}_3$	Kiinteäoksidipolttokenno
Bariumtitanaatti $\text{BaTiO}_3$	Elektroniikka ja optiikka

tarina sisältää siis opetuksen: varmallakin näyttävä menestys on toteutumiseensa saakka epävarma.

### Yllätys Maan uumenissa

Toisaalta odotettavissa voi olla hyvinkin myönteisiä yllätyksiä, vaikkapa geologian suunnalta. 2000-luvun geologit ovat kiinnostuneet perovskiteista tosissaan.

”Suuri osa Maan sisäosasta voi koostua perovskitista”, perustelee dosentti **Arto Luttinen** Helsingin yliopiston Luonnontieteellisestä keskusmuseosta.

Maapallon vaipan syvässä kerroksessa on magnesium- ja rautasilikaatteja eli  $(\text{Mg,Fe}_{1-x})\text{SiO}_3$ -perovskitteja. Muuttuja  $x$  kuvaa jakautumista lähes puhtaan magnesiumsilikaatin  $(\text{MgSiO}_3)$  ja rautarikkaan faasin välillä.

Vaipan perovskiitti esiintyy korkeassa paineessa, joten sitä ei voi olla luonnossa Maan pinnalla. Vaipan olosuhteita on kuitenkin pystytty simuloimaan laboratoriossa.

Kansainvälinen mineraloginen seura IMA antoi tänä vuonna vaipan perovskitille oman nimenkin. Aine on nyt bridgmaniittia vuoden 1946 fysiikan nobelistin **Percy Bridgmanin** mukaan.

Nykytutkijat selvittävät innokkaasti, voiko vaipan perovskitissa olla vettä ja miten paljon. Kysymys on tärkeä, sillä vaipan vesipitoisuus vaikuttaa suuresti maapallon kehitykseen. Uusimmat tutkimukset viittaavat siihen, että perovskiitti voisi sisältää vettä noin 0,01 painoprosenttia.

Pitoisuus on pieni, mutta toisaalta perovskiittia on Maan uumenissa ilmeisesti valtava määrä.

”Juuri siksi syvässä vaipassa voi olla moninkertaisesti enemmän vettä kuin maapallon valtamerissä yhteensä”, Luttinen kuvaa.

Kuten tieteen historia osoittaa, tällainen uteliaisuusvetoinen tutkimus voi synnyttää odottamattomia tuloksia. □

Kirjoittaja on vapaa tiedetoimittaja.  
kalevi.rantanen@kolumbus.fi