

Ein Klassiker im neuen Gewand: Perowskit-Solarzellen

Bettina V. Lotsch*

Materialwissenschaften · Perowskite · Photovoltaik · Solarzellen · Dampfabscheidung

Es gibt nur wenige anorganische Materialien, die einen solchen Einfluss auf die Festkörperforschung hatten wie die Perowskite. Ungeachtet ihrer scheinbar einfachen Struktur besitzen die archetypischen Perowskite vom ABO_3 -Typ ein ureigenes Potenzial für Komplexität und überraschende Entdeckungen. Die Geschichte der Perowskite ist verwickelt und schillernd zugleich, aufgrund ihrer vielen faszinierenden Eigenschaften waren sie aber immer eine der zentralen Verbindungsklassen in der Festkörperchemie und -physik. Perowskite, benannt nach dem russischen Mineralogen Lew A. Perowski, bilden eine große Klasse von ternären Oxiden; darüber hinaus kennt man auch Nitride, Halogenide und andere Zusammensetzungen. Abgesehen von bemerkenswerten Ausnahmen wie SrTiO_3 , entfalten Perowskite ihr volles Potenzial insbesondere dann, wenn sich ihre Komplexität erhöht, z.B. in Verzerrungsvarianten, durch Ausbildung komplexer Verwachsungen (wie in den Aurivillius-Phasen) oder ganz allgemein durch Dotierung. Feine Störungen des oktaedrischen Subgitters können magnetisches Verhalten und Orbitalordnung verursachen, Nichtstöchiometrien in Kombination mit Elektronenkorrelationen steigern die kritische Temperatur in Hochtemperatur-Supraleitern wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, und Sauerstoff-Fehlstellen können die ionische Leitfähigkeit um Größenordnungen erhöhen. Aufgrund dieser und anderer Eigenschaften, wie Ferro- und Piezoelektrizität oder Riesenmagnetwiderstand, finden Perowskite vielfältige Anwendungen in Hochleistungsmaterialien für Kondensatoren, elektrooptische Schalter, Elektroden oder Speicherelemente.

Interessanterweise war es eine Technologie, die zuvor nie mit Perowskiten in Verbindung gebracht wurde, die nun ein völlig neues Anwendungsfeld für diese Materialien aufgetan hat: die Photovoltaik. Noch interessanter ist, dass nun eine kleine, exotische Klasse von Perowskiten von sich Reden macht, die sich deutlich von den bekannten, „steinharten“ Perowskitoxiden unterscheidet. Es handelt sich um Methylammoniumzinn- und -bleihalogenide der allgemeinen Formel $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MX}_{3-x}\text{Y}_x$ ($\text{M} = \text{Pb}$ oder Sn ; $\text{X}, \text{Y} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$). Sie

gehören zu einer Familie von künstlichen Hybridperowskiten unterschiedlicher Dimensionalität, die zunächst von Weber entdeckt und später von Mitzi und Mitarbeitern signifikant weiterentwickelt wurden.^[1,2] Durch Verwendung dieser Klasse von Perowskiten konnte die Photokonversionseffizienz (PCE; photoconversion efficiency) von farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSCs; dye-sensitized solar cells) auf über 15 % gesteigert werden – ein Wert, von dem man ein Jahr zuvor kaum zu träumen gewagt hätte.

Hybridperowskite wurden ab Beginn der 90er Jahre intensiv erforscht, vor allem wegen ihres durchstimmbaren Metall-Halbleiter-Übergangs als Funktion der Dicke der Perowskitblöcke.^[3] Ausgehend von dem 3D-Perowskit ABX_3 mit $n = \infty$, in dem kleine Alkylammoniumionen in A-Position von eckenverknüpften MX_6 -Oktaedern eingefasst sind, können die Perowskitblöcke nach und nach elektronisch entkoppelt werden, indem man in die Perowskitmatrix organische Schichten aus sperrigen Organoammoniumkationen einfügt (Abbildung 1). Ähnlich wie die eng verwandten Alkalimetallhalogenidperowskite ($\text{A} = \text{Alkalimetall}$) können Organohalogenidperowskite in Lösung verarbeitet werden, was es ermöglicht, die Perowskitstruktur bei niedriger Temperatur aus vollständig löslichen Vorstufen abzuscheiden. Neben ihren modularen Strukturen und ihrer inhärent hohen Kristallisierungsneigung zeichnen sich Organoperowskite durch eine Reihe von attraktiven physikalischen Eigenschaften aus: hohe molare Absorptionskoeffizienten und Panchromatismus (d.h. Lichtabsorptionsvermögen über den gesamten sichtbaren Spektralbereich), hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten, ungewöhnlich große Excitonendiffusionslängen und, was wichtig ist, Bandstrukturen, die zu denen üblicher Loch- und Elektronentransportmaterialien in DSSCs kompatibel sind.^[4,5] Mit dieser günstigen Eigenschaftskombination sollten Organoperowskite geeignet sein, dem Konzept der reinen Festkörpersolarzelle einen beträchtlichen Schub zu verleihen.

Das Tempo, mit dem sich die DSSC-Technologie seit ihrer Entdeckung durch O'Regan und Grätzel 1991^[6] weiterentwickelte, ist unzertrennbar verknüpft mit den inhärenten Schwächen derartiger fein-abgestimmter Systeme einerseits, und andererseits mit bahnbrechenden Entdeckungen, die solche Schwächen überwinden. Im Vergleich zu anderen häufig verwendeten Solarzellen wie Silicium-, CdTe- und CIGS-Solarzellen (CIGS = Kupferindiumgalliumselenid), die Wirkungsgrade von bis zu 20 % aufweisen, zeigten sich die DSSCs zwar als einigermaßen konkurrenzfähig, waren aber dennoch in der Regel weniger leistungsfähig und robust. Das

[*] Prof. B. V. Lotsch
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
und
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: b.lotsch@fkf.mpg.de

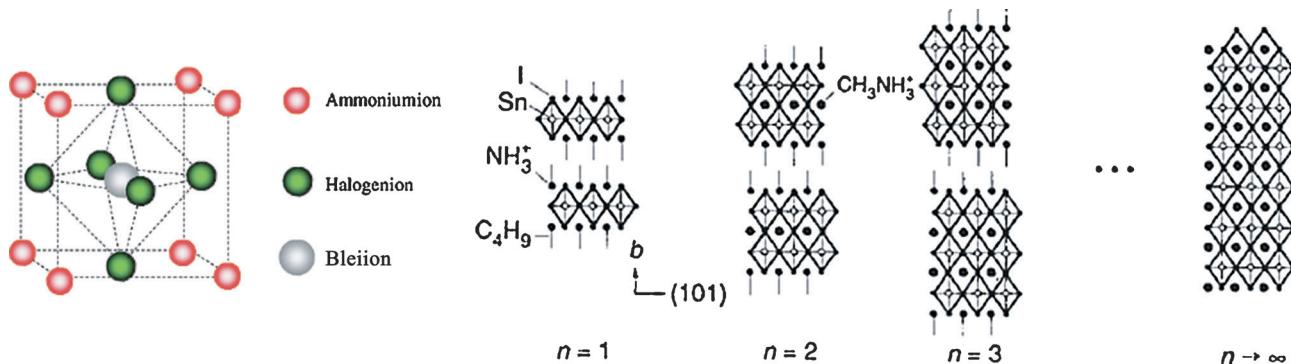


Abbildung 1. Elementarzelle von Bleihybridperowskiten (links) und schematische Darstellung einer Serie von schichtartigen Zinnperowskiten mit Blockgrößen von $n=1$ bis unendlich für die Zusammensetzung ABX_3 (rechts).^[3,7]

feine Wechselspiel zwischen der TiO_2 -Photoanode, dem Farbstoff und dem Elektrolyten erfordert eine genau abgestimmte Wahl der Materialien, was in vielen Fällen schwer zu erreichen ist. Auf der anderen Seite basieren DSSCs auf preiswerten Materialien und sind bezüglich Materialauswahl und Herstellungsprozess außerordentlich flexibel. DSSCs können zu niedrigen Kosten in verschiedensten Ausführungen und Designs hergestellt werden, was ihnen eine erfolgreiche Zukunft verheißen würde, wären da nicht einige inhärente Nachteile, wie lichtinduziertes Bleichen der Farbstoffe, Dichtigkeitsprobleme und unvermeidliche Energieverluste an den Grenzflächen.

In Anbetracht dieser Probleme erwies sich die Erfundung der Perowskit-Solarzelle als ein großer Schritt vorwärts. Erste vielversprechende Ergebnisse wurden 2009 durch Miyasaka et al. erhalten, die Photozellen auf Basis von mesoporösen TiO_2 -Photoanoden entwickelten, wobei $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) als Sensibilisator fungierte. Die PCEs waren jedoch nur mäßig ($\eta = 3.81\%$ für das Triiodid) und die Zellstabilitäten schlecht.^[7] Es wurden allerdings ungewöhnlich große Leerlaufspannungen (V_{oc}) von fast 1 V für eine Bleibromid-Zelle beobachtet,^[7,8] was die Grundlage schuf für eine Trendwende in der Solarzellkonzeption und ein enormes Interesse an der Erforschung von Perowskit-Solarzellen (PSCs) entfachte. 2012 stellten Kanatzidis und Mitarbeiter eine Zelle vor, in der der anorganische Perowskit CsSnI_3 als p-Typ-Halbleiter diente. Während die klassische farbstoffsensibilisierte Architektur beibehalten wurde,

führte die Verwendung eines Perowskites als Lochleitermaterial zu einem Wiederaufleben des Konzepts der rein anorganischen Festkörpersolarzelle – mit Wirkungsgraden bis zu 10%.^[9] Gleichzeitig verwendeten Grätzel und Mitarbeiter ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) als Lichtabsorbermaterial in Kombination mit dem festen Lochleiter 2,2',7,7'-Tetrakis(*N,N*-dimethoxyphenylamin)-9,9'-spirobifluoren (spiro-MeOTAD) und erzielten damit eine PCE von 9.7% (Abbildung 2).^[10]

Diese Entdeckungen deuteten bereits auf die Vielseitigkeit der Perowskite hin, die gleichermaßen effizient als Farbstoffersatz wie auch als Lochleitermaterial dienen können.. Das nächste Ziel bestand folglich darin, eine „Zwei-in-einem“-Struktur innerhalb einer Perowskit/ TiO_2 -Heterokontakte zu realisieren, in der der Perowskit simultan als Lichtabsorber und Lochleiter agiert.^[11]

Doch das Ende der Fahnenstange war noch lange nicht erreicht: Kürzlich entdeckten Snaith und Mitarbeiter, dass in

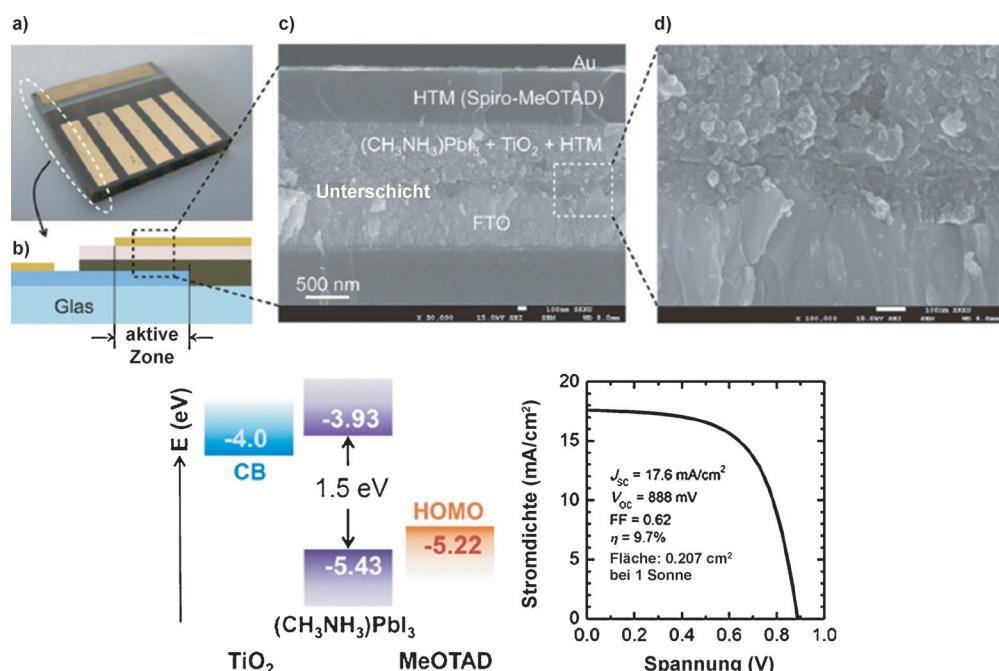


Abbildung 2. a, b) Mesoskopische Festkörpersolarzelle. c, d) SEM-Bilder (Querschnitte). Unten: Energieniveaudiagramm der Perowskit-sensibilisierten Solarzelle (links) und Photostromdichte als Funktion der Durchlassspannung (rechts).^[10] FTO = Fluordotiertes Zinnoxid, HTM = Lochtransportmaterial.

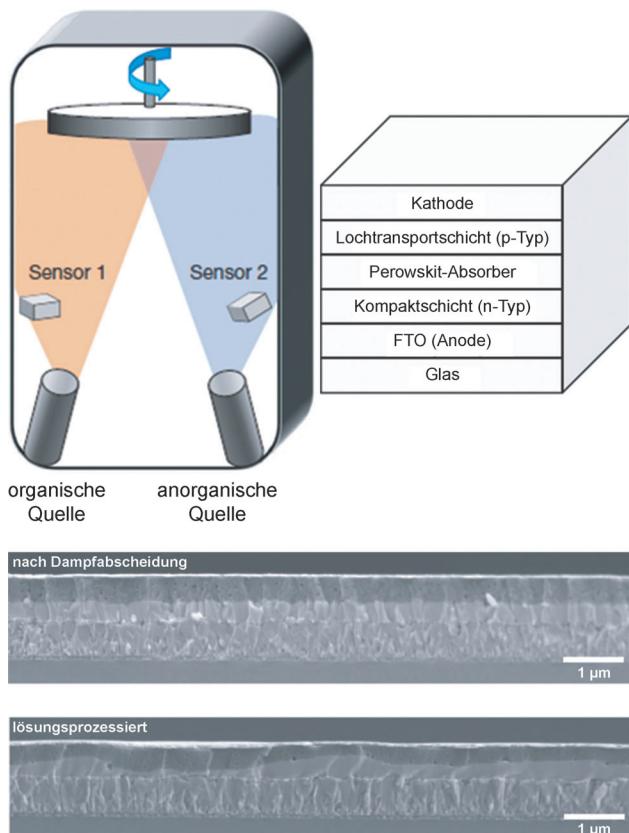


Abbildung 3. Oben links: Detaillierte Schematische Darstellung eines dualen Verdampfungssystems mit einer organischen Quelle (Methylammoniumiodid) und einer anorganischen Quelle (PbCl₂). Oben rechts: Querschnittsansicht der planaren Heterokontaktsolarzelle mit den Schichten: Kathode, Lochtransportschicht (p-Typ), Perowskit-Absorber, Kompaktschicht (n-Typ), FTO (Anode) und Glas. Unten: Zwei SEM-Bilder von Perowskitfilmen. Das obere Bild zeigt einen Film, der durch Dampfabscheidung erhalten wurde, und das untere Bild zeigt einen lösungsprozessierten Film.^[14]

sogenannten mesosuperstrukturierten Solarzellen das n-Oxid durch eine inerte Matrix wie Al₂O₃ ersetzt werden kann, die mit CH₃NH₃PbI₂Cl beschichtet wird. Dieses Ergebnis zeigt, dass im Perowskit sowohl Lichtabsorption als auch Elektronentransport stattfinden, was Energieverluste an der Absorber/Elektronenakzeptor-Grenzfläche minimiert.^[12]

Die darauffolgenden Studien von Snaith und Mitarbeitern galten der Reduktion der Zellkomplexität, was letztlich einen Trend zurück zur planaren Dünnfilmsolarzelle einleitete. Nach der Entwicklung einer Tieftemperaturmethode für die Erzeugung des Al₂O₃-Substrats^[13] bestand die nächste Aufgabe darin, die mesoporöse Matrix ohne Abstriche an den Wirkungsgrad gänzlich wegzulassen. Duale Dampfabscheidung wurde genutzt, um einheitliche flache Filme von CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x als Bestandteil einer konventionellen Dünnfilmarchitektur zu erzeugen. In diesem System operiert der Perowskit, der zwischen zwei ladungsselektiven Kontakten eingebunden ist, effektiv als Dünnfilmabsorber und ambipolares Ladungstransportmaterial – genauso wie in einer planaren p-i-n-Heterokontaktsolarzelle. Bemerkenswerterweise ist der durch Dampfabscheidung erzeugte Film weitaus homogener als ein lösungsprozessierter Film, was zu Rekordwirkungsgraden von über 15 % führt (Abbildung 3).^[14]

Obwohl die Photovoltaikforschung das Potenzial der Perowskite für die Entwicklung von Solarzellen rasch erkannt und umgesetzt hat, gibt es noch reichlich Spielraum für Verbesserungen. Der Ersatz von Blei durch andere, gleichermaßen verfügbare, aber weniger giftige Elemente, ist zwingend nötig. Die Europäische Union und andere Länder haben den Einsatz von Blei und anderen gefährlichen Substanzen in elektronischen Geräten streng reglementiert, was den Ruf nach der Entwicklung bleifreier Perowskite laut werden lässt.^[15] Die Feinabstimmung der Perowskit/Lochleiter-Grenzfläche,^[16] die Erforschung neuer, auch schichtartiger Perowskite mit noch besseren Lichtabsorptionseigenschaften, die Verbesserung der Langzeitstabilitäten und ein besseres Verständnis der Photophysik der Ladungserzeugung und des Ladungstransports sind entscheidende Ansätze für die weitere Optimierung von PSCs. Nicht zuletzt macht die erwiesene Flexibilität bei der Verarbeitung^[14,17] PSCs zu vielversprechenden Kandidaten als hocheffiziente Top-Zellen in Tandemkonfigurationen, die eine weitere Verbesserung der PCEs klassischer Dünnfilmsolarzellen ermöglichen.^[18] Einmal mehr sind die Zukunftsaussichten für Perowskite glänzend.

Eingegangen am 28. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 18. Dezember 2013

- [1] D. Weber, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1443.
- [2] D. B. Mitzi, C. A. Field, W. T. A. Harrison, A. M. Guloy, *Nature* **1994**, *369*, 467.
- [3] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, *Science* **1999**, *286*, 945.
- [4] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, H. J. Snaith, *Science* **2013**, *342*, 341.
- [5] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, T. C. Sum, *Science* **2013**, *342*, 344.
- [6] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [7] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
- [8] J. H. Im, C. R. Lee, J. W. Lee, S. W. Park, N. G. Park, *Nanoscale* **2011**, *3*, 4088.
- [9] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2012**, *485*, 486.
- [10] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, *Sci. Rep.* **2012**, *49*, 591.
- [11] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17396.
- [12] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, *338*, 643.
- [13] J. M. Ball, M. M. Lee, A. Hey, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1739.
- [14] M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature* **2013**, *501*, 395.
- [15] Restriction of the use of certain hazardous substances (RoHS), Directive **2011/65/EU**.
- [16] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C.-S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 486.
- [17] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature* **2013**, *499*, 316.
- [18] Z. M. Bailey, M. D. McGehee, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9173.