

Perowskit als Lichtabsorptionsmaterial: ein Durchbruch in der Photovoltaik

Samrana Kazim, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Michael Grätzel und Shahzada Ahmad*

Festkörpersolarzellen · Lochtransportmaterialien · Perowskite · Photovoltaik · Sensibilisierte Solarzellen

Es geschieht nicht oft, dass die Forschung auf ein Material stößt, das zu größten Hoffnungen Anlass gibt und von verschiedenster Seite Interesse erfährt. Wenn es geschieht, verläuft die Entwicklung rasant. Ein solches Material ist Perowskit, das gänzlich neue Konzepte in der Energieumwandlung angestoßen hat. Perowskite sind aufgrund ihrer panchromatischen Lichtabsorption und ihrem ambipolaren Verhalten von herausragendem Interesse als Material für die Photovoltaik. Der maximale Wirkungsgrad von Perowskit-Solarzellen hat sich in weniger als einem Jahr verdoppelt und erreicht nun Werte von 15 % unter Laborbedingungen. Dies ist besonders markant in einem wissenschaftlichen und industriellen Umfeld, in dem jede Steigerung in der Nachkommastelle als Erfolg gefeiert und breit diskutiert wird. Wir fassen hier den Stand der Forschung bei der Verwendung von Perowskitmaterialien für Solarzellen zusammen.

1. Einleitung

Die zukünftige Entwicklung unserer Gesellschaften hängt in entscheidender Weise von der Verfügbarkeit kostengünstiger Energiequellen ab. Gegenwärtig werden mehr als 85 % des weltweiten Energiebedarfs durch die Verbrennung von Öl, Kohle und Erdgas gedeckt, was zur globalen Erderwärmung beiträgt und schädlich für die Umwelt ist. Die Entwicklung von CO₂-neutralen Energiequellen ist daher von überragender Bedeutung. Die Photovoltaik (PV) wird als ein idealer Energieumwandlungsprozess betrachtet, der diesen Bedarf erfüllen kann. Schätzungen gehen davon aus, dass bis zum Jahr 2050 ein zusätzlicher Energiebedarf von rund 15 Terawatt entstehen wird. Die Photovoltaik ist ein effektiver Weg zur Umwandlung von Sonnenenergie in Elektrizität und wird seit 60 Jahren stetig erforscht und verbessert. So-

larzellen auf der Basis von kristallinem Silicium^[1a,b] und anderen Halbleitern haben hohe Wirkungsgrade (power conversion efficiencies; PCEs) von > 20 %, leiden aber unter relativ teuren und aufwändigen Produktionsprozessen, die lange Amortisierungszeiten bedingen. Dies schafft einen dringenden Bedarf an der Entwicklung von neuen Solarzelltypen mit radikal verringerten Produktionskosten. Von besonderem Interesse ist hierbei die Einführung von organischen, anorganischen oder hybriden Materialsystemen, die als dünne Filme eingesetzt werden können. Solche Solarzellen der zweiten Generation auf der Basis von Cadmiumtellurid (CdTe) und Kupferindiumgalliumselenid (CIGS) erreichen Wirkungsgrade von bis zu 19.6 % (1-cm²-Zellen).^[1b] Allerdings ist die Massenproduktion solcher Bauelemente problematisch.^[1c] Vielversprechende Kandidaten für eine preiswerte Photovoltaik der dritten Generation sind derzeit mesoskopische Solarzellen, die kostengünstig und einfach herstellbar sind. Ein anderer Typ von Solarzellen mit überlegenen Eigenschaften sind farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSCs). DSSCs bestehen aus nanostrukturiertem TiO₂ als Elektronenleiter, einem Farbstoff als Lichtabsorber, einem Elektrolyten mit Redox-Shuttle zur Regenerierung des Farbstoffs und einer Gegenelektrode, die Elektronen sammelt und in der Zelle erzeugte positive Ladungen reduziert. DSSCs erreichen derzeit Wirkungsgrade von > 13.0 % unter

[*] Dr. S. Kazim, Dr. S. Ahmad
Abengoa Research, C/Energía Solar nº 1
Campus Palmas Altas-41014, Sevilla (Spanien)
E-Mail: shahzada.ahmad@research.abengoa.com
Dr. M. K. Nazeeruddin, Prof. M. Grätzel
Laboratory of Photonics and Interfaces, Department of Chemistry
and Chemical Engineering, Swiss Federal Institute of Technology
Station 6, 1015 Lausanne (Schweiz)

Laborbedingungen und etwa 10 % in Modulform.^[2,3] Da der Flüssigelektrolyt klassischer DSSCs ein Problem für die Realisierung stabiler und effizienter Solarzellen darstellt, begann man mit der Entwicklung von Festkörper-DSSCs (ss-DSSCs), die einen Feststoff anstelle des Flüssigelektrolyten enthalten. Die Funktionsweise von ss-DSSCs ist ähnlich der von Flüssig-DSSCs, außer dass die Flüssigkeit durch einen Feststoff für die Farbstoffregenerierung und den Lochtransfer ersetzt ist. Zur Fertigung einer ss-DSSC wird eine relativ dünne Schicht eines mesoporösen TiO₂-Films auf einer kompakten Sperrsicht auf einem Glasträger aus transparentem leitfähigem Oxid (TCO) abgeschieden. Die Funktion der Sperrsicht besteht darin, den direkten elektrischen Kontakt zwischen dem TCO und dem Lochtransportmaterial (HTM) zu verhindern und damit die Ladungsrekombination an dieser Grenzfläche zu minimieren. Beim klassischen Triiodid/Iodid-Redoxshuttle wäre der Effekt einer Sperrsicht aufgrund des langsamem Zwei-Elektronen-Reduktionsprozesses des Triiodids vernachlässigbar. Eine Monoschicht des Sensibilisators wird auf der mesoporösen Schicht abgeschieden, danach wird die HTM-Lösung in die Mesoporen eindringen gelassen. Die Verteilung des Lochtransportmaterials in den Poren des TiO₂-Films ist ein entscheidender Punkt bei der Fertigung einer ss-DSSC. Falls die Poren nicht vollständig benetzt werden, wird der nach Elektroneninjektion in den TiO₂-Film erfolgende Lochtransport vom Farbstoff zum HTM behindert, was die Geräteleistung begrenzt. Eine dünne Photoanode wird benötigt, um die Befüllung der Poren mit dem Lochtransportmaterial zu erleichtern und akzeptable Diffusionslängen zu erzielen, sodass Ladungsrekombination unterdrückt werden kann. Schließlich wird ein dünner Met-

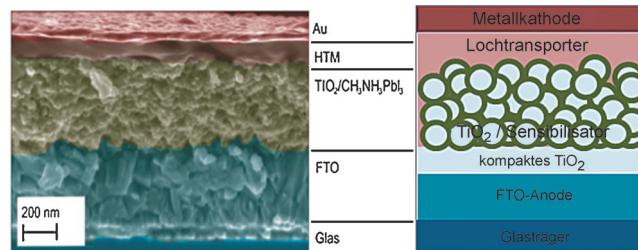


Abbildung 1. Links: SEM-Bild (Querschnitt) einer Perowskit-sensibilisierten mesoskopischen Festkörper-Solarzelle. Rechts: Schematisches Diagramm einer mesoskopischen Festkörper-Solarzelle. Abdruck nach Lit. [73] mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd, Copyright 2013.

talfilm (Au oder Ag) als Gegenelektrode zur Ladungssammlung aufgetragen (Abbildung 1, rechts).

2. Mesoskopische Festkörper-Solarzellen: von Farbstoffen zu Perowskiten

Die erste ss-DSSC wurde mit 2,2'-7,7'-Tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamin)-9,9'-spirobifluoren (spiro-OMeTAD) als HTM hergestellt und zeigte einen Wirkungsgrad von 0.74 % unter vollem Sonnenlicht.^[4] Der niedrige Wirkungsgrad wird durch Rekombinationsverluste an den Grenzflächen verursacht. Der Wert konnte auf 2.56 % verbessert werden, indem das spiro-OMeTAD-Material mit 4-*tert*-Butylpyridin (tBP) und Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) dotiert wurde.^[5] Eine weitere Verbesserung auf



Samrana Kazim ist Senior Researcher bei Abengoa Research, Sevilla (Spanien). Sie promovierte 2008 in Materialchemie und ging anschließend an das Institute of Macromolecular Chemistry in Prag (IUPAC/UNESCO-Stipendium). Ihre Forschungen gelten der Entwicklung, Synthese und Charakterisierung von nanostrukturierten Materialien, organisch-anorganischen Solarzellen, den Ladungstransporteigenschaften organischer Halbleiter, SERS und Energieumwandlung.



Md. K. Nazeeruddin ist Senior Scientist an der Eidgenössisch Technischen Hochschule in Lausanne (EPFL) und Professor an der World Class University Korea. Er veröffentlichte über 350 Forschungsarbeiten, 10 Übersichtsbeiträge/Buchkapitel und 45 Patente. Seine Forschungen gelten der Entwicklung, Synthese und Charakterisierung von Platinmetallkomplexen für farbstoffsensibilisierte Solarzellen und organische Leuchtdioden. Vor kurzem nahm er einen Ruf auf eine Professur am Sion-EPFL Energy Center an.



Michael Grätzel ist Leiter des Laboratoriums für Photonik und Grenzflächen an der EPFL. Er leistete bahnbrechende Arbeiten im Bereich mesoskopischer Materialien für Energiewandlungssysteme, insbesondere photovoltaische Zellen, Lithiumionenbatterien und photoelektrochemische Bauelemente für die Wasserspaltung mittels Sonnenlicht, und entdeckte einen neuartigen Typ von Solarzellen aus farbstoffsensibilisierten nanokristallinen Oxidfilmen. Er veröffentlichte 1060 Originalarbeiten, 40 Übersichtsbeiträge/Buchkapitel und über 50 Patente.



Shahzada Ahmad ist Senior Scientist bei Abengoa Research, Sevilla (Spanien), wo er eine Forschungsgruppe für Energiespeicherung und -umwandlung leitet. Er promovierte 2006 und forschte anschließend am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Alexander von Humboldt-Stipendium) in der Gruppe von Prof. H.-J. Butt über Grenzflächeneigenschaften von elektrodeponierten Polymeren in ionischen Flüssigkeiten. Er ist regelmäßiger Gast in Michael Grätzels Gruppe an der EPFL, wo er nanoporöse Filme für metallfreie Elektrokatalysatoren entwickelte. Seine Forschungen gelten der Energieumwandlung und Energiespeichermaterialien.

7.2% wurde erzielt, indem ein organischer Farbstoff mit hohem Extinktionskoeffizienten eingeführt und die Löcherbeweglichkeit des spiro-OMeTAD durch Dotierung mit einem Cobalt(III)-Komplex um mehr als eine Größenordnung gesteigert wurde.^[6] Trotz der vielversprechenden Eigenschaften kann der Wirkungsgrad dieses System aber noch nicht mit den Werten analoger Flüssig-DSSCs konkurrieren. Als Hauptgrund wurde die niedrige Löcherbeweglichkeit im spiro-OMeTAD identifiziert,^[7] einhergehend mit um zwei Größenordnungen höheren Grenzflächenrekombinationsverlusten^[8] als bei Flüssig-DSSCs.^[9] Mehrere Versuche wurden unternommen, um ein alternatives HTM mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit als Ersatz für spiro-OMeTAD zu finden.^[10–17] Allerdings erreichte keines dieser organischen Lochtransportmaterialien die Leistungsfähigkeit der auf spiro-OMeTAD basierten Solarzellen, vor allem aufgrund unvollständiger Porenfüllung.^[10–17] Verschiedene andere HTM-Typen wurden für ss-DSSCs untersucht, wie z.B. anorganische p-Typ-Halbleiter,^[18–20] niedermolekulare organische Moleküle vom p-Typ^[21] und p-Typ-Polymeren.^[22–24] In den meisten Fällen war jedoch die externe Quantenausbeute (IPCE; incident photon-to-electron conversion) dieser ss-DSSCs niedriger als von analogen Flüssig-Solarzellen. Die höchsten berichteten Wirkungsgrade waren 6.8% mit Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDOT)^[25] und 7.4% mit CuI^[26] als HTM. Ein anorganischer Perowskit, CsSnI₃ (p-Typ-Halbleiter mit direkter Bandlücke), wurde als effizientes Lochtransportmaterial in einer ss-DSSC mit N719 als Farbstoff beschrieben; das System erreichte einen Wirkungsgrad von 8.5%.^[27] Attraktive Eigenschaften von CsSnI₃ als Lochtransportmaterial in ss-DSSCs sind die hohe Löcherbeweglichkeit bei Raumtemperatur, die kleine Bandlücke (1.3 eV) sowie auch die Tatsache, dass das Material in Lösung verarbeitet werden kann. Die vollständige Verteilung in der nanoporösen TiO₂-Struktur gewährleistet eine effiziente Ladungstrennung und effizienten Lochtransport. Eine daraus gefertigte Solarzelle erreichte die höchsten Wirkungsgrade (10.2% unter Luftmasse 1.5 (AM 1.5) und 8.5% mit einer Maske), wenn CsSnI₃ mit 5% F und SnF₂ dotiert wurde. Diese Ergebnisse eröffneten Perspektiven für die weitere Optimierung von ss-DSSCs und für die Suche nach neuen Sensibilisatoren.

Ein anderer Forschungsschwerpunkt war die Entwicklung von anorganischen p-Typ-Halbleitern wie z.B. Quantenpunkten als Sensibilisatoren in ss-DSSCs anstelle von Metallkomplexen oder organischen Farbstoffen. Vorteile dieser Materialien sind ihre hohen molaren Extinktionskoeffizienten^[28] und einstellbaren optischen Eigenschaften.^[29] Ein enormes Interesse fand das Konzept der extrem dünnen Absorber(ETA)-Zellen basierend auf einem anorganischen Halbleiter.^[30–34] Bei diesem Aufbau befindet sich die ETA-Schicht mit typischer Dicke von 2–10 nm zwischen den miteinander verschachtelten Elektronen- und Löcherleitern, und ein Wirkungsgrad von 6.3% wurde berichtet.^[33] Ein Nachteil des ETA-Konzepts ist die schnelle Ladungsträgerrekombination an den Systemgrenzflächen^[35] und die niedrige Photospaltung, verursacht durch das elektronisch ungeordnete n-TiO₂ mit niedriger Ladungsträgerbeweglichkeit.^[36]

Ein großer Durchbruch bei ss-DSSCs wurde durch die Verwendung von organisch-anorganischen Perowskiten als Lichtabsorptionsmaterial zur Herstellung von mesoskopischen Solarzellen erzielt. Perowskite sind seit mehr als 100 Jahren bekannt, wurden aber erst in jüngster Zeit für eine Verwendung in der Photovoltaik untersucht. Sie bieten exzellente Perspektiven für die Entwicklung von kostengünstigen, hoch effizienten Solarzellen. Nachdem Grätzel und Mitarbeiter zunächst einen Rekordwert von 14.1% Wirkungsgrad erreicht hatten, folgte eine weitere Verbesserung auf 16.2% durch eine Forschungsgruppe am Korean Institute of Chemical Technology (siehe <http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiencychart.jpg>). Es gibt aber noch viel Raum für Verbesserungen.^[1, 37] In diesem Kurzaufsatz beschreiben wir jüngste Entwicklungen bei ss-DSSCs auf der Basis multifunktioneller Halbleiter-Perowskite als Absorbermaterial,^[38–40] als kombiniertes Absorber- und Lochtransportmaterial^[41] und als kombiniertes Absorber- und Elektronentransportmaterial.^[42] Des Weiteren werden Ansätze zur Optimierung der Photoanode und des Lochtransportmaterials sowie das Funktionsprinzip und der PV-Mechanismus der Ladungakkumulation und -trennung Perowskit-basierter ss-DSSCs diskutiert.

3. Perowskit-Solarzellen

Die Geschichte der Perowskite, benannt nach dem russischen Mineralogen L. A. Perowski, begann mit der Entdeckung des Calciumtitanats (CaTiO₃) in Russland durch Gustav Rose im Jahr 1839. Festkörper mit der Kristallstruktur von CaTiO₃ werden als Perowskite bezeichnet. Idealerweise wird ein Perowskit durch den einfachen Baustein AMX₃ repräsentiert, in dem M das Metallkation und X das Oxid- oder Halogenidanion usw. ist. Kationen und Anionen bilden einen MX₆-Oktaeder mit M im Zentrum und X an den Eckpositionen (Abbildung 2). Die MX₆-Oktaeder bilden ein ecken-

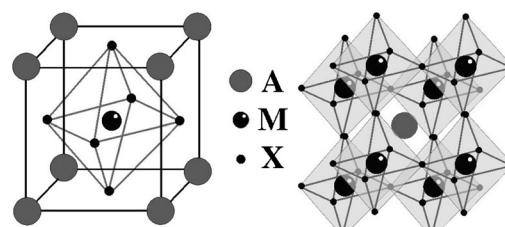


Abbildung 2. Links: Kugel-Stab-Modell der Perowskit-Struktur. Rechts: Perowskit-Gitter mit eckenverknüpften Oktaedern. Abdruck nach Lit. [43] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

verknüpftes dreidimensionales Netzwerk (Abbildung 2). A ist ein Kation, das die von acht benachbarten Oktaedern gebildete Lücke besetzt und die Ladung des Gitters ausgleicht. Das große Metallkation A kann Ca, K, Na, Pb, Sr oder verschiedene seltene Metalle sein. Im Fall der organisch-anorganischen Perowskite ist A ein organisches Kation, das von zwölf nächsten X-Anionen umgeben ist. Bedingung für eine dicht gepackte Perowskitstruktur ist, dass das organische

Kation in die durch die acht benachbarten, eckenverknüpften Oktaeder gebildete Lücke passen muss. Allzu sperrige organische Kationen passen nicht in das Perowskitgitter. Die Größe des organischen Kations und des Metallions sind wichtige Faktoren, welche die optischen und elektronischen Eigenschaften des Perowskitmaterials bestimmen.

Perowskite haben ideal kubische Geometrie, tatsächlich sind sie pseudo-kubisch oder verzerrt-kubisch.^[43] Jede Art von Strukturverzerrung beeinflusst die physikalischen Eigenschaften des Perowskitmaterials, wie z.B. elektronische, optische, magnetische und dielektrische Eigenschaften.

Zweidimensionale schichtartige organisch-anorganische Perowskite enthalten alternierende organische und anorganische Schichten. Sie leiten sich von einer dreidimensionalen AMX_3 -Struktur in der Weise ab, dass eine Lage des 3D-Perowskites entlang $\langle 100 \rangle$ abgeschnitten wird. A wird durch ein geeignetes kationisches organisches Molekül ersetzt, das ein aliphatisches oder aromatisches Ammoniumkation sein kann. Die anorganische Schicht – die „Perowskit-Schicht“ – besteht aus eckenverknüpften Metallhalogenid-Oktaedern (MX_6). Die möglichen Strukturen sind in Abbildung 3 dargestellt und

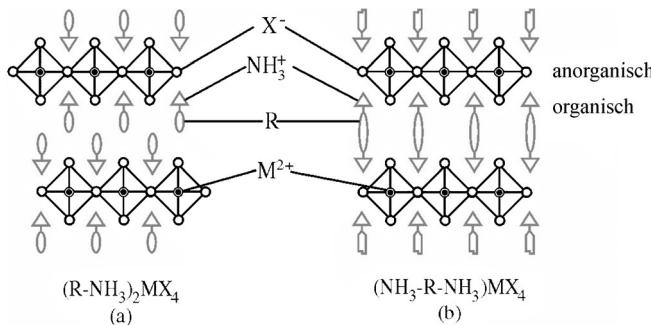


Abbildung 3. Strukturen von zweidimensionalen organisch-anorganischen Perowskiten mit a) einer Doppelschicht und b) einer Einzelschicht von interkalierten organischen Molekülen. Abdruck nach Lit. [44] mit Genehmigung des IBM Journal of Research and Development.

können mit den Formeln $(RNH_3)_2MX_4$ oder $(NH_3^+\text{-R-NH}_3)\text{MX}_4$ angegeben werden (X ist ein Halogen, und M ist ein zweiwertiges Metallion wie Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+} oder ein dreiwertiges^[45] wie Bi^{3+} und Sb^{3+}). Die organische Schicht besteht aus entweder einer Doppelschicht (für $(RNH_3)_2MX_4$) oder einer Einzelschicht (für $(NH_3^+\text{-R-NH}_3)\text{MX}_4$) der kationischen organischen Moleküle. Im Fall der Doppelschicht (Monoammonium-Kation, $R\text{-NH}_3^+$) (Abbildung 3a) binden die NH_3^+ -Gruppen über Wasserstoffbrücken und ionische Bindungen an die Halogene in der anorganischen Schicht, während die R-Gruppen in die Lücke zwischen den anorganischen Schichten ragen (Van-der-Waals-Wechselwirkungen). Im Fall der Einzelschicht (Diammonium-Kation, $NH_3^+\text{-R-NH}_3^+$) (Abbildung 3b) binden beide NH_3^+ -Gruppen des organischen Kations an jeweils eine der anorganischen Schichten. Die physikalische Wechselwirkung zwischen dem NH_3^+ der organischen Moleküle und den anorganischen Perowskischichten spielt eine bedeutsame Rolle für die Strukturbildung.^[46]

Perowskite der allgemeinen Formel $CH_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ mit $M = \text{Sn, Pb}$ und $X = \text{Cl, Br, I}$ wurden beschrieben.^[47–52] Mitzi et al.^[53–55] berichteten erstmals über die Verwendung als aktive Schicht für Feldeffekttransistoren^[56] und elektrolumineszente Bauelemente.^[57,58] Perowskite haben große direkte Bandlücken, die durch Austausch der Alkylgruppe, des Metallatoms oder des Halogenids gezielt abgestimmt werden können.^[45,59–63] Größe, Struktur, Konformation und Ladung der organischen Kationen bestimmen somit die Struktur des Materials und dessen Eigenschaften.^[64–66] In neuerer Zeit fanden insbesondere Organobleihalogenid-Perowskite ein erhebliches Interesse als Lichtabsorber in mesoskopischen Solarzellen aufgrund ihrer großen Absorptionskoeffizienten,^[59] hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten,^[56] Verarbeitbarkeit in Lösung und modulierbaren optischen und elektronischen Eigenschaften.

3.1. Perowskite als Sensibilisatoren in mesoskopischen Flüssigssolarzellen

Miyasaka et al. waren die ersten, die Nanokristalle von $CH_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ -Perowskit (X = Br, I) als Sensibilisatoren in elektrolytbasierten DSSCs untersuchten. Für $CH_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ - und $CH_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -basierte Zellen wurden Wirkungsgrade von 3.8% bzw. 3.1% gemessen. Eine sehr hohe Photospannung von 0.96 V wurde mit einer Bleibromid-basierten Zelle erreicht, was auf das höhere Valenzband des Bromids im Vergleich zum Iodid zurückgeführt werden kann.^[40] Anschließend konstruierten Park et al. eine Flüssig-DSSC mit 2–3 nm großen $CH_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Nanokristallen und Iodid-Redoxshuttle und erzielten einen verbesserten Wirkungsgrad von 6.54% bei 1 Sonne.^[38] $CH_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ wurde durch Schleuderbeschichtung eines äquimolaren Gemisches von $CH_3\text{NH}_3\text{I}$ und PbI_2 in γ -Butyrolacton *in situ* auf einer nanokristallinen TiO_2 -Oberfläche abgeschieden. Die Bandlücke wurde mittels UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und UV/Vis-Spektroskopie zu 1.5 eV bestimmt. In einer weiteren Studie wurde der entsprechende Ethylammonium-Perowskit $C_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{PbI}_3$ synthetisiert, dessen Kristallstruktur als orthorhomatische 2H-Perowskit-Phase bestimmt wurde. Die Lage der Valenzbandes wurde mittels UPS zu 5.6 eV ermittelt, die Bandlücke lag laut Absorptionsspektren bei ca. 2.2 eV. Eine $C_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -sensibilisierte Solarzelle mit I_3/I^- -Redoxshuttle lieferte einen Wirkungsgrad von 2.4% bei 1 Sonne (100 mW cm^{-2}) (100 mW cm^{-2}).^[67] Allerdings waren diese Systeme instabil, und ihre Leistung sank rapide, da sich der Perowskit im flüssigen Elektrolyten auflöste. Um den Perowskit vor Korrosion und Rekombination zu schützen und direkten Kontakt mit dem Elektrolyten zu verhindern, wurde eine isolierende Aluminiumoxidschicht zwischen dem $CH_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -sensibilisierten TiO_2 -Film und dem flüssigen Elektrolyten eingeführt, wonach der Wirkungsgrad von 3.56 auf 6.00 % anstieg.^[68]

Anschließende Überlegungen, Perowskite in ss-DSSCs zu verwenden, verliehen dem Gebiet der Photovoltaik einen starken Forschungsschub. Eine Perowskit-sensibilisierte mesoskopische Solarzelle ähnelt in ihrem Aufbau der in Abbildung 1 (rechts) gezeigten ss-DSSC; der einzige Unterschied

ist die Verwendung von Perowskit als Lichtabsorber anstelle des Farbstoffs.

3.2. Perowskite als Sensibilisatoren in mesoskopischen Festkörper-Solarzellen

3.2.1. Mesoporöse Photoanoden

Der höhere Absorptionskoeffizient von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Nanokristallen im Vergleich zum konventionellen N719-Farbstoff bringt Vorteile für deren Einsatz als Sensibilisatoren in ss-DSSCs mit sich. In ss-DSSCs werden sehr viel dünneren TiO_2 -Schichten ($< \mu\text{m}$) als in Flüssig-DSSCs verwendet. Ein bemerkenswerter Wirkungsgrad von 9.7% wurde für eine Solarzelle mit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ als Lichtabsorber auf einem 0.6 μm dünnen, mesoporösen TiO_2 -Film und spiro-OMeTAD als HTM erzielt.^[39] Das Bauelement zeigte eine hohe Kurzschlussphotostromdichte (J_{sc}) von 17.6 mA cm^{-2} , eine Leerlaufspannung (V_{oc}) von 888 mV und einen Füllfaktor (FF) von 0.62 bei respektabler Langzeitstabilität. Zwar wurde ein Rückgang in J_{sc} beobachtet, der aber durch einen Anstieg des FF überkompensiert wurde, sodass der globale Wirkungsgrad über 500 h unverändert blieb.^[39] Es wurde auch berichtet, dass bei dicker werdender TiO_2 -Schicht ($> 0.6 \mu\text{m}$) V_{oc} und FF sanken, hauptsächlich aufgrund der Zunahme des Dunkelstroms und des Elektronentransportwiderstands (untersucht mittels Impedanzspektroskopie). Hingegen war die Stromdichte unabhängig von der Dicke der TiO_2 -Schicht. Die hohe Stromdichte wurde dem großen optischen Absorptionsquerschnitt (Absorptionskoeffizient $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bei 550 nm) der Perowskit-Nanokristalle sowie der vollständigen Porenfüllung durch das HTM zugeschrieben. Das spiro-OMeTAD bewirkte eine vollständige Lochextraktion, wie durch Femtosekundenspektroskopie der transientes Absorption bestätigt wurde, die eine reduktive Lösung von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ durch das HTM aufzeigte.

Die geringen Füllfaktoren dieser Solarzellen wurden auf den schlechten Ladungstransport und dementsprechend niedrigen Vorwiderstand von spiro-OMeTAD zurückgeführt. Mit dem Ziel, den FF mesoskopischer $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Heterokontaktsolarzellen zu steigern, wurde spiro-OMeTAD mit FK209 (Tris[2-(1*H*-pyrazol-1-yl)-4-*tert*-butylpyridin]cobalt(III)-tris(bis(trifluormethylsulfonyl)imid)) zur Verbesserung der Ladungstransporteigenschaften dotiert. Das Gemisch aus spiro-OMeTAD, FK209, LiTFSI und 4-*tert*-Butylpyridin (TBP) zeigte deutlich bessere Eigenschaften als das undotierte System mit einem verbesserten FF von 0.66 sowie $J_{sc} = 18.3 \text{ mA cm}^{-2}$ und einem $V_{oc} = 0.865 \text{ V}$ bei einem Wirkungsgrad von 10.4% unter Standardsonne.^[69]

Nachfolgend demonstrierten Etgar et al., dass $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ zugleich als Lichtabsorber und HTM in einer $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ -Heterokontaktsolarzelle fungieren kann.^[41] Eine lochleiterfreie mesoskopische $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ -Festkörperheterokontaktsolarzelle wurde aufgebaut, wobei das $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Material aus einer Lösung von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ und PbI_2 in γ -Butyrolacton auf einem 400 nm dicken TiO_2 (Anatas)-Nanofilm mit dominanten (001)-Flächen mittels Schleuderbeschichtung abgeschieden wurde. Diese einfache mesoskopische $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ -Heterokontaktsolarzelle zeigte

bemerkenswerte Eigenschaften, mit $J_{sc} = 16.1 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0.631 \text{ V}$ und $FF = 0.57$ bei einem Wirkungsgrad von 5.5% bei 1 Sonne. Bei einer niedrigeren Lichtintensität von 100 W m^{-2} wurde sogar ein höherer Wirkungsgrad von 7.3% mit $J_{sc} = 2.14 \text{ mA cm}^{-2}$, $FF = 0.62$ und $V_{oc} = 0.565 \text{ V}$ gemessen.

In einer erst kürzlich erschienenen Studie gelang es Etgar et al., den Wirkungsgrad von HTM-freien Perowskit-Solarzellen unter Verwendung eines 300 nm dicken mesoporösen TiO_2 -Films weiter zu steigern.^[70] Eine abgereicherte HTM-freie $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ -Heterokontaktsolarzelle wies einen Wirkungsgrad von 8% bei $J_{sc} = 18.8 \text{ mA cm}^{-2}$ auf. Abbildung 4a,b zeigt das Schema der abgereicherten $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ -Heterokontaktsolarzelle.

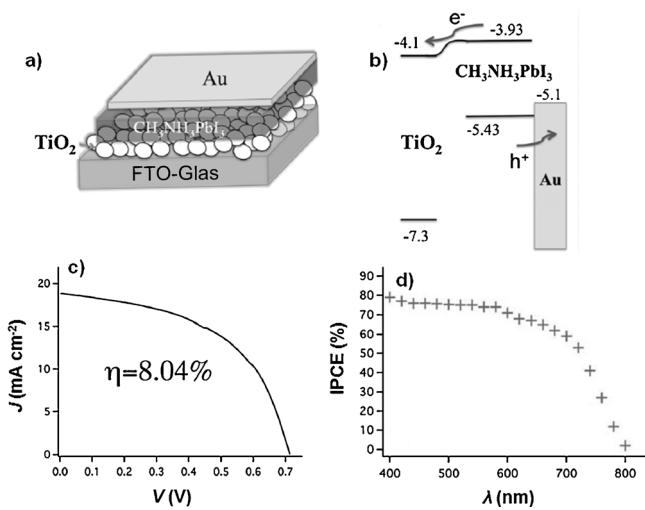


Abbildung 4. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ -Heterokontaktsolarzelle: a) Konfiguration des Bauelements, b) Energieniveaudiagramm, c) J - V -Kennlinie, d) IPCE. Abdruck nach Lit. [70] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

TiO_2 -Heterokontaktsolarzelle und ihr Energieniveaudiagramm. Die Verarmungsschicht entsteht durch den Ladungstransfer vom TiO_2 in die $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Schicht. Bei Lichteinstrahlung injiziert die $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Schicht Elektronen in den TiO_2 -Film, zugleich wandern die Elektronenlöcher zu den Goldkontakte. Die Verarmungsregion wurde mittels Kapazitäts-Spannungs-Messungen bestätigt. Ihr inhärentes Feld unterstützt die Ladungstrennung und unterdrückt die Rückreaktion von Elektronen vom TiO_2 -Film in den $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Film. Abbildung 4c,d zeigt die J - V -Spektren und das IPCE-Spektrum der $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ -Heterokontaktsolarzelle. Der IPCE spricht im Bereich 400–800 nm gut an und erreicht einen Maximalwert von 80% zwischen 400 und 600 nm.^[70]

Die Entwicklung dieser mesoskopischen Heterokontaktsolarzellen bereitete weiter den Weg für die Erforschung von neuen Organobleihalogenid-Perowskiten. Erstaunliche Ergebnisse wurden mit einem neu synthetisierten kristallinen $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ -Perowskit ohne mesoporöses n- TiO_2 in einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ /spiro-OMeTAD-Heterokontaktsolarzelle erreicht. Ein Wirkungsgrad von 10.9% mit $V_{oc} = 1.1 \text{ V}$ wurde für FTO/bl-TiO₂/Al₂O₃-CH₃NH₃PbI₂Cl/spiro-OMeTAD berichtet. In diesem System dient das mesoporöse Al₂O₃ als

Träger für eine wenige Nanometer dünne Schicht von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, die die Elektronenladungen über die FTO-Anode aus dem Bauelement ableitet, während das spiro-OMeTAD die Elektronenlöcher sammelt und sie zum Rückkontakt transportiert (Abbildung 5a). Der gemischte Halogenid-Perowskit dient in diesem Fall sowohl als Lichtabsorber als auch Elektronenleiter mit einem gesteigerten Lichtabsorptionsvermögen über den sichtbaren bis nahinfraroten Bereich sowie einer ungewöhnlich guten Luft- und Lichtstabilität im Vergleich zum rein iodidhaltigen $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskit.^[42] Die mit isolierendem Al_2O_3 konstruierten Bauelemente zeigten einen um 200 mV höheren V_{oc} -Wert als das entsprechende TiO_2 -Element (Abbildung 5b). Die höheren V_{oc} -Werte und dementsprechend niedrigen Energieverluste dieser Zellen werden auf den Umstand zurückgeführt, dass das mesoporöse Al_2O_3 als ef-

fektive inerte Matrix für den Perowskit-Absorber wirkt und so den Elektronentransport durch die Perowskitphase erleichtert. Allerdings konnte auch mit mesoporösem TiO_2 anstatt Al_2O_3 in der Konfiguration $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ ein Wirkungsgrad von nahezu 8% unter 1 Sonne erreicht werden.^[42]

Mit dem Ziel, die Leistungsfähigkeit Al_2O_3 -basierter Solarzellen weiter zu erhöhen, wurden Kern/Schale-Au@ SiO_2 -Nanopartikel in die Al_2O_3 -Schicht eingeführt. Ein gesteigerter Photostrom mit Wirkungsgraden bis zu 11.4% wurde für meso-superstrukturierte metallorganische Halogenidperowskit-Solarzellen berichtet. Der Anstieg des Photostroms wurde eher der reduzierten Excitonenbindungsenergie anstatt einer erhöhten Lichtabsorption zugeschrieben.^[71]

Durch Austausch von Cl gegen Br wurde das neuartige Lichtabsorptionsmaterial $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ mit größerem Absorptionskoeffizienten und höherer Leitungsbandkante erhalten. Das Material wurde als Sensibilisator auf eindimensionalen TiO_2 -Nanodrahtfeldern (NWAs; nanowire arrays) für ss-DSSCs abgeschieden. Das daraus hergestellte Bauelement FTO/bl-TiO₂/TiO₂NWAs/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ /spiro-OMeTAD/Au lieferte einen Wirkungsgrad von 4.87% mit $V_{oc} = 0.82$ V; sowohl V_{oc} als auch der Wirkungsgrad waren höher als beim entsprechenden $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Element. Abbildung 6

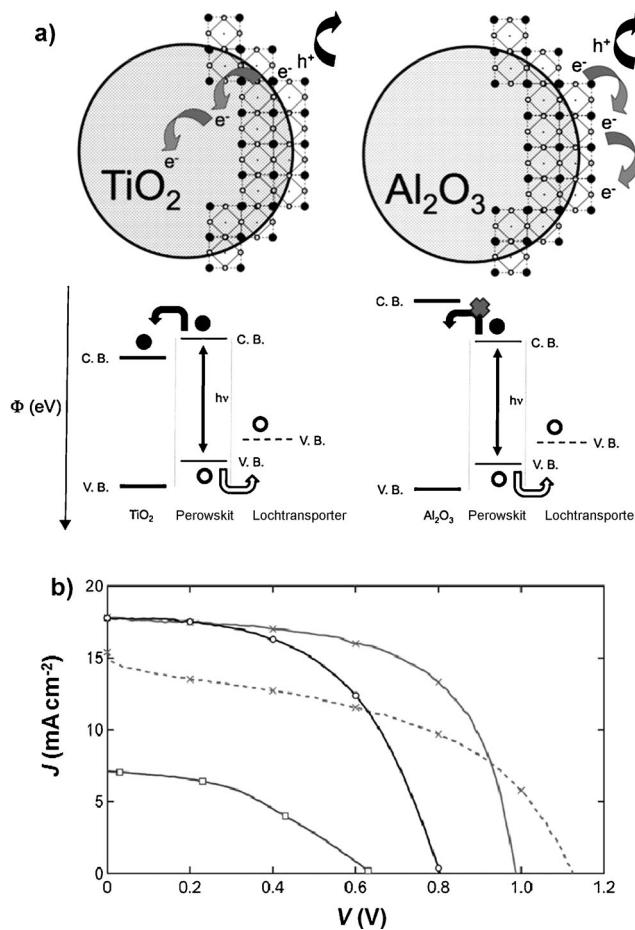


Abbildung 5. a) Ladungstransfer und Ladungstransport in einer Perowskit-sensibilisierten TiO_2 -Solarzelle (links) und einer nicht-injizierenden Al_2O_3 -Solarzelle (rechts). Darunter sind die zugehörigen Energieschemata mit Elektronen als ausgefüllte Kreise und Elektronenlöchern als offene Kreise dargestellt. b) J-V-Kurven unter 1 Sonne für 1) Al_2O_3 -Solarzellen [eine Zelle mit hohem Wirkungsgrad (durchgezogene Linie mit Kreuzen), eine mit $V_{oc} > 1.1$ V (gestrichelte Linie mit Kreuzen)], 2) eine Perowskit-sensibilisierte TiO_2 -Solarzelle (schwarze Linie mit Kreisen) und 3) eine Planardiode der Zusammensetzung FTO/ $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ (durchgezogene Linie mit Quadraten). Abdruck nach Lit. [42] mit Genehmigung der American Association for the Advancement of Science, Copyright 2013.

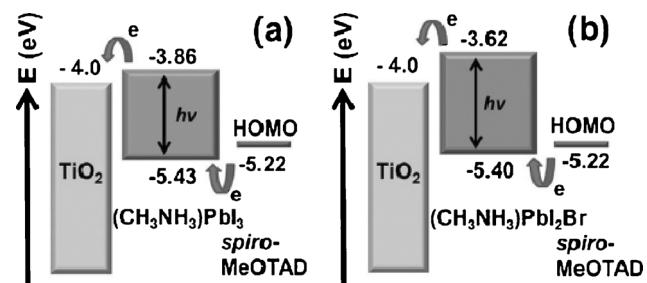


Abbildung 6. Energieniveaudiagramme von TiO_2 -Nanodrahtfeldern mit a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ und b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$. Abdruck nach Lit. [72] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

zeigt die Energieniveaudiagramme der beiden Hybrid-Solarzellen. Die gesteigerte Elektroneninjektion vom $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ -Sensibilisator in die TiO_2 -NWAs wurde auf die höhere Leitungsbandkante des $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ und die dementsprechend größere Triebkraft für den Transfer photogenerierter Elektronen in die TiO_2 -NWAs zurückgeführt.^[72]

Bei der klassischen Methode für die Perowskit-Abscheidung auf mesoporösen Metalloxidfilmen wird der Perowskit in einem einstufigen Prozess relativ unkontrolliert abgeschieden, was zu morphologischen Unregelmäßigkeiten einhergehend mit breiten Leistungsschwankungen der Solarzellen führt. Ein wichtiger Durchbruch war die kürzliche Einführung einer modifizierten Methode zur Perowskit-Abcheidung, die Zugang zu verbesserten Materialien mit erhöhten Lichtabsorptionseigenschaften bietet. Bei diesem sequenziellen Verfahren wird das Perowskitmaterial auf einem mesoporösen TiO_2 -Film abgeschieden, und das Bauelement erzielte einen Wirkungsgrad von 15% (mit einem beglaubigten, hoch reproduzierbaren Wert von 14.1%).^[73,1b] Im

ersten Schritt dieses zweistufigen Prozesses wurde PbI_2 durch Schleuderbeschichtung auf dem nanoporösen TiO_2 -Film aufgebracht, anschließend wurde diese Elektrode in eine Lösung von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ getaucht, wodurch binnen Sekunden $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ gebildet wurde. Der Verlauf der Perowskitbildung wurde durch optische Absorption, Emissionsspektroskopie und Röntgenbeugung verfolgt. Die Autoren folgerten, dass diese zweistufige Methode eine bessere Verfüllung des PbI_2 in das nanoporöse TiO_2 -Netzwerk ermöglicht und dessen Umwandlung in einen morphologisch regelmäßigen Perowskit erleichtert.^[73] Das Lochtransportmaterial – mit einem Co^{III} -Komplex dotiertes spiro-OMeTAD^[6] – wurde anschließend durch Schleuderbeschichtung aufgetragen.

Das SEM-Bild eines typischen Bauelements ist in Abbildung 1 gezeigt. Abbildung 7 stellt die Parameter der Zelle dar. Der beträchtliche Kurzschlussstrom wird der erhöhten

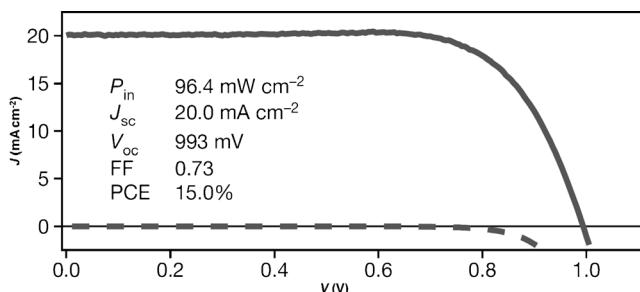


Abbildung 7. Gemessene J-V-Kurven einer Solarzelle bei simulierter AM1.5G-Bestrahlung von 96.4 mW cm^{-2} (durchgezogene Linie) und im Dunkeln (gestrichelte Linie). Abdruck nach Lit. [73] mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd, Copyright 2013.

Beladung des porösen TiO_2 -Films mit Perowskit-Nanokristallen sowie der hohen Lichtstreuung zugeschrieben. Letzteres bedingt ein stärkeres Ansprechverhalten der Zelle bei höheren Wellenlängen. Der höchste beglaubigte Wirkungsgrad dieses Bauelements von 16.2 % ist ein Meilenstein in der Entwicklung von organischen Dünnfilm- oder organisch-anorganischen Hybridsolarzellen.

Mesoporöse Metalloxidfilme sind Standardmaterialien für mesoskopische Festkörpersolarzellen. Allerdings erweist sich die Befüllung nanopartikulärer TiO_2 -Filme mit dem Lochtransportmaterial aufgrund der komplizierten mesoporösen Struktur solcher Filme als schwierig, sodass nach besserem TiO_2 -Matrizen wie Nanostab- und Nanoröhren-Filmen gesucht wurde. Hochkristalline Rutil- TiO_2 -Nanostäbe zeichnen sich durch hohe Elektronenbeweglichkeit^[74–76] und einfache kontrollierbare Abmessungen aus^[77] und wurden zur Verwendung in ss-DSSCs untersucht.^[78] Allerdings wurde ein niedriger Wirkungsgrad (ca. 2.9 %) aufgrund einer nur niedrigen Farbstoffbeladung gefunden, und das Lichtabsorptionsvermögen war geringer als das des gesinterten Nanopartikelfilms. Mögliche Wege zur Leistungssteigerung Nanostab-basierter Solarzellen bestehen in der Vergrößerung der Oberfläche oder der Einführung eines Sensibilisators mit hohem Extinktionskoeffizienten. Demzufolge wurde $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ aufgrund seines hohen Extinktionskoeffizienten als Sensibilisator gewählt, trotz der relativ niedrigen Ober-

flächenbedeckung dieses Materials (ca. 28 %) auf TiO_2 . Dieses System lieferte die nahezu doppelte Photostromdichte im Vergleich zum N719-Farbstoff in Perowskit-basierten Festkörpersolarzellen.^[79] Eine Solarzelle mit einem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -sensibilisierten Rutil- TiO_2 -Nanostabfilm von 600 nm Dicke und spiro-OMeTAD als HTM wurde durch ein Hydrothermalverfahren hergestellt und lieferte Werte von $J_{sc} = 15.6 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 955 \text{ mV}$ und $FF = 0.63$ bei einem Wirkungsgrad von 9.4 %. Trotz der deutlich reduzierten Oberfläche im Vergleich zum nanopartikulären TiO_2 -Film war aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten des $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ein enorm erhöhter J_{sc} -Wert festzustellen. Die Länge der Nanostäbe wurde über die Synthesezeit variiert, und es wurde gefunden, dass die Leistung der Solarzelle (Photostrom und Photospannung) in umgekehrter Abhängigkeit von der Länge der Nanostäbe stand. Der sinkende J_{sc} -Wert mit ansteigender Nanostablänge wurde auf die schlechtere Befüllung der Poren mit dem Lochtransportmaterial zurückgeführt, während der Abfall in V_{oc} mit der sinkenden Effizienz der Ladungsträgererzeugung erklärt wurde.

Die zweistufige Abscheidungstechnik wurde auch für $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -sensibilisierte Solarzellen mit ZrO_2 und TiO_2 als mesoporöse Schicht verwendet und resultierte in Wirkungsgraden von 10.8 % bzw. 9.5 %. Die ZrO_2 -Solarzelle zeigte eine hohe Photospannung und längere Elektronenlebensdauern als die TiO_2 -Zelle. Die Autoren stellten außerdem einen Vergleich des zweistufigen Abscheidungsprozesses mit der einstufigen Methode an und fanden mit ersterer Methode einen höheren J_{sc} -Wert. Ursache hierfür ist eine höhere Perowskit-Beladung in der Matrix und eine bessere Löslichkeit. Der hohe V_{oc} -Wert von ZrO_2 -Solarzellen führte zu einem höheren Wirkungsgrad. Für die TiO_2 -Zelle wurde ein Mechanismus basierend auf einem Elektronentransfer vom Perowskit in den TiO_2 -Film vorgeschlagen, wohingegen bei der ZrO_2 -Solarzelle die Elektronen nach Anregung im Perowskit verweilen, was den höheren V_{oc} und die längeren Elektronenlebensdauern erklärt.^[80]

Bei allen bis hierhin beschriebenen Perowskit-Solarzellen wurde für die Verarbeitung des elektronenleitenden Films aus TiO_2 ^[38,39,41,71,79,80] oder einem Metalloxid^[42,80] eine thermische Sinterung bei 500 °C benötigt. Die Erniedrigung der Verfahrenstemperatur wäre wichtig, um die Herstellungskosten zu senken sowie eine Verarbeitung auf flexiblen Substraten und die Herstellung von Mehrkontaktelementen zu ermöglichen.^[81] Obwohl die Fertigung von Festkörpersolarzellen bei niedrigen Temperaturen (< 150 °C) beschrieben wurde,^[82] sind die PV-Parameter dieser Zellen nicht überzeugend.^[42]

Kürzlich entwickelten Snaith et al. eine neuartige und vielseitige Synthesemethode für die Bildung von mesoskopischen TiO_2 (Anatas)-Einkristallen, bei der die Poren eines mesoporösen SiO_2 -Templats mit Kristallkeimen geimpft werden. Die Synthese gelang bei Temperaturen unter 150 °C, und die Perowskit-sensibilisierten Festkörpersolarzellen zeigten einen Wirkungsgrad von 7.3 %.^[83] Diese großflächigen mesoskopischen Anatas-Einkristalle zeigten höhere Leitfähigkeiten und Elektronenbeweglichkeiten als konventioneller nanokristalliner TiO_2 -Anatas und könnten auch in anderen Technologien Verwendung finden. Anschließend führten Snaith et al. eine bei niedriger Temperatur syntheti-

sierte, mesostrukturierte inerte Al_2O_3 -Matrix ein und stellten hocheffiziente Solarzellen basierend auf einer $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ -sensibilisierten Al_2O_3 -Oberfläche her.^[84] Zum ersten Mal wurde damit demonstriert, dass Perowskit-Absorber bei niedriger Temperatur ($< 150^\circ\text{C}$) in Lösung synthetisiert werden können. Das in einer Flachzellenarchitektur verarbeitete Material kann Ladungstrennung und ambipolaren Ladungstransport von sowohl Elektronen als auch Elektronenlöchern bei minimalen Rekombinationsverlusten bewirken. Mit einer optimalen Al_2O_3 -Filmdicke von ca. 400 nm wurde ein bemerkenswerter Wirkungsgrad von 12.3% bei einer internen Quantenausbeute von nahezu 100% erzielt. In Optimierungsstudien wurde die Dicke der Al_2O_3 -Schicht variiert, um den Einfluss auf die Leistung der Solarzelle zu ermessen. Die mesostrukturierte Al_2O_3 -Matrix wurde durch Schleuderabscheidung einer kolloidalen Dispersion von 20 nm großen Al_2O_3 -Nanopartikeln erzeugt und anschließend bei 150°C getrocknet, bevor die Lösung der Perowskit-Vorstufe aufgeschleudert wurde. Der Wirkungsgrad von 12.3% übertrifft die höchste Effizienz hochtemperaturprozessierter Solarzellen. Zusätzlich wurde gezeigt, dass ein dünner Film von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ auch ohne mesostrukturiertes Al_2O_3 als Absorber in einer lösungsprozessierten planaren Heterokontaktsolarzellkonfiguration genutzt werden kann. Ein Wirkungsgrad von 5% wurde berichtet, was zeigt, dass Perowskit in planaren Gerätearchitekturen funktionieren kann. Um zu verstehen, ob ein mesostrukturer Halbleiter wirklich nötig ist, um bessere Ergebnisse zu erhalten, oder ob ein planarer Heterokontakt die bessere Technologie darstellt, wurden planare p-i-n-Heterokontaktsolarzellen mit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ als Absorber, einer kompakten Schicht von $n\text{-TiO}_2$ als Elektronenkollektorschicht und spiro-OMeTAD als p-Typ-Lochleiter hergestellt. Ein dünner Perowskitfilm wurde durch duale Dampfabscheidung aufgetragen, und unter 1 Sonne wurde ein Wirkungsgrad von über 15% gemessen. Die so hergestellten Perowskitfilme waren extrem einheitlich und bestanden aus kristallinen nanometergroßen Plättchen, während aus Lösungen hergestellte Filme das Substrat oft nur unvollständig bedecken und Lücken zwischen den mikrometergroßen Plättchen aufweisen.^[85] Die Autoren postulierten, dass die überlegene Einheitlichkeit der per Dampfabscheidung erhaltenen Perowskitfilme der Grund für die verbesserte Solarzelleleistung war.

3.2.2. Lochtransportmaterialien (HTMs)

Die Erforschung von stark lichtabsorbierenden Perowskiten als Lichtabsorber in mesoskopischen Festkörper-solarzellen lieferte neue Ansätze für den Einsatz dünner mesoporöser TiO_2 -Filme und beseitigte das Problem der Porenfüllung im Zusammenhang mit Lochtransportmaterialien. Die Studien erschlossen neue Wege zur Erforschung neuer HTMs, wie leitfähige Oligomere und Polymere, als Ersatz für spiro-OMeTAD. Die Bedingungen, die ein Lochtransportmaterial idealerweise erfüllen muss, sind ausreichende Löcherbeweglichkeit, thermische und UV-Stabilität und ein zum Halbleiterabsorber gut abgestimmtes HOMO. Bisher kennt man nur wenige effektive HTMs für ss-DSSCs. Spiro-

OMeTAD und Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) sind die niedermolekularen bzw. polymeren Modellmaterialien.

Im Anschluss an die Entwicklung der meso-superstrukturierten Organohalogenidperowskit-Solarzellen durch Snaith und Mitarbeiter, wo der Perowskit auf einem mesoporösen Al_2O_3 -Substrat anstatt auf mesoporösem TiO_2 in einer Bulk-Heterokontaktsolarzelle aufgetragen ist, berichteten Edri et al., dass durch geeignete Abstimmung des Organobleihalogenidperowskit-basierten Absorbers/Elektronenleiters mit dem HTM hohe V_{oc} -Werte^[86] in beiden Konfigurationen erzielt werden können, d.h. sowohl als Bulk-Heterokontakt wie auch als ETA-Zelle (ETA = extrem dünner Absorber). Die Autoren untersuchten vier Arten von HTMs als Komponenten in Bulk-Heterokontakt- und ETA-Zellen mit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -beschichteten Al_2O_3 - oder TiO_2 -Matrizen. Unter diesen waren P3HT und *N,N*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N*-diphenylbenzidin (TPD) bereits als Lochtransportmaterial in organischen elektronischen Bauelementen benutzt worden, während *N,N*-Dialkylperylendiimid (PDI) und [6,6]Phenyl-C₆₁-butyrsäuremethylester (PCBM) als Elektronenakzeptoren/Elektronenleiter Verwendung fanden. Beide Zelltypen unterscheiden sich in der Art des Oxids sowie im photovoltaischen Wirkmechanismus. Bei beiden Zelltypen ist jedoch gleich, dass die Ladungsträger durch eine dichte TiO_2 -Schicht wandern und der Transfer zur transparenten Elektrode einen Spannungsverlust aufgrund der Differenz zwischen dem Leitungsband des Perowskits und des TiO_2 verursacht. Allerdings war der V_{oc} -Verlust im Fall der Al_2O_3 -Matrix nur minimal, und mit PDI, dessen HOMO eine niedrigere Energie im Verhältnis zum Vakuum-Niveau hat, wurde ein höherer V_{oc} -Wert bis zu 1.3 V erreicht. Die Generierung hoher V_{oc} -Werte beruht auf der einzigartigen Kombination der Eigenschaften des Perowskits – hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, relativ hohe Dielektrizitätskonstante, niedrige Excitonenbindungsenergie,^[87] niedriges Valenzband, reduziertes Band-Tailing aufgrund hoher Kristallinität^[88] – mit der richtigen Wahl des Lochtransportmaterials mit niedrigem HOMO sowie geeigneten optischen und elektronischen Eigenschaften.

In einem anderen Bericht wurde das p-Typ-Polymer Poly[N-9-heptadecanyl-2,7-carbazol-*alt*-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-]pyrrol-1,4-dion] (PCBTDP) als HTM in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ - und $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Zellen verwendet.^[89] PCBTDP zeichnet sich durch eine hohe Löcherbeweglichkeit und gute Stabilität aus, und das HOMO von PCBTDP liegt auf ähnlichem Niveau wie das von P3HT. Die Solarzellen wurden in einer Konfiguration mp- TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)/PCBTDP/Au konstruiert. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ und PCBTDP wurden nacheinander durch Schleuderbeschichtung auf dem mesoporösen TiO_2 abgeschieden. Die $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -sensibilisierten Zellen lieferten einen Wirkungsgrad von 3.0% mit einem bemerkenswerten V_{oc} -Wert von 1.15 eV. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ lieferte einen signifikant höheren J_{sc} -Wert von 13.9 mA cm^{-2} und einen höheren Wirkungsgrad von 5.55%. Die Ursache hierfür ist die bessere Absorption von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ im Vergleich zu $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Der hohe V_{oc} -Wert dieser Systeme weist auf niedrige thermodynamische Verluste hin. Mehrere andere Faktoren wurden außerdem als Ursache für die hohen V_{oc} -

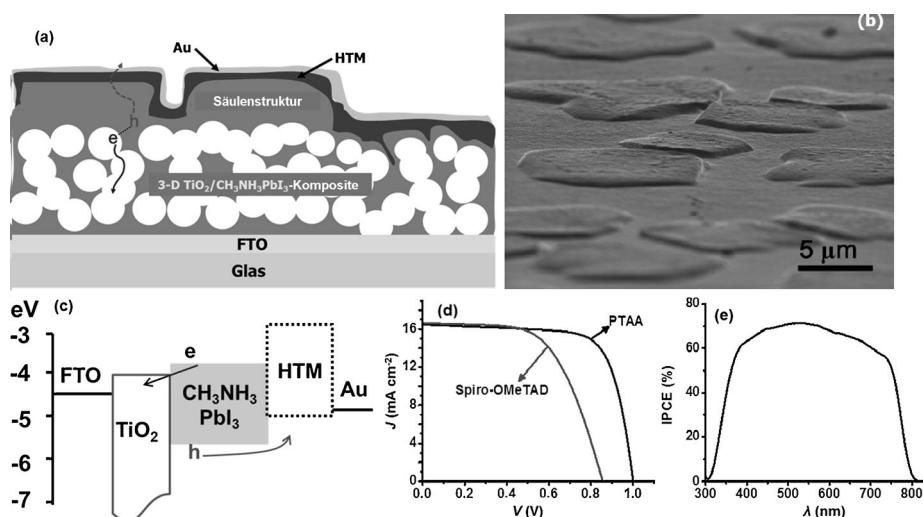


Abbildung 8. a) Architektur eines Solarmoduls mit säulenartiger Struktur; b) SEM-Bild eines $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -bedeckten mesoporösen TiO_2 -Films; c) Energiediagramm des Bauelements; d) J - V -Kurve der besten Zellen in der Konfiguration FTO(600 nm)/bl-TiO₂/mp-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/PTAA oder spiro-OMeTAD/Au; e) IPCE-Spektrum des Solarmoduls mit PTAA als HTM. Abdruck nach Lit. [90] mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd, Copyright 2013.

Werte ausgemacht, wie die sehr hohe Löcherbeweglichkeit von PCBTDP, eine vernachlässigbare Differenz zwischen dem HOMO von PCBTDP und dem Valenzbandmaximum von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ und ein großer Abstand zwischen dem quasi-Fermi-Niveau von TiO_2 und dem Valenzbandminimum von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Aufgrund dieser Ergebnisse bietet PCBTDP deutlich Vorteile gegenüber P3HT zum Erreichen hoher V_{oc} -Werte.

In weiteren Studien wurde eine Zweischichtarchitektur bestehend aus einem dreidimensionalen Nanokomposit von mesoporösem TiO_2 mit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ als Lichtabsorber und einem polymeren Lochleiter eingeführt (Abbildung 8a). Vier Polymere – P3HT, Poly[2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4b]dithiophen-2,6-diyl]] (PCPDTP), Poly[[9-(1-octynonyl)-9H-carbazol-2,7-diyl]-2,5-thiophendiyli-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-2,5-thiophendiyli] (PCDTBT) und Poly(triarylamin) (PTAA) – wurden als Lochleiter getestet. Abbildung 8b zeigt eine SEM-Aufnahme des $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -beschichteten mp- TiO_2 -Films, bedeckt mit PTAA/Au. Die Bildung von mikrometergroßen $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Inseln auf dem mp- TiO_2 -Film ist deutlich zu erkennen. Abbildung 8c zeigt das Energiediagramm des Bauelements, und Abbildungen 8d und e zeigen die J - V -Kurve bzw. das IPCE-Spektrum der besten Zellen in der Konfiguration mp- TiO_2 (600 nm)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PTAA oder spiro-OMeTAD/Au. Man erkennt, dass PTAA unter den polymeren HTMs die beste Leistung mit dem höchsten Wirkungsgrad ergibt. Die Werte von $V_{oc}=0.997$ V, $J_{sc}=16.5 \text{ mA cm}^{-2}$ und $FF=0.727$ sind auch höher als die mit molekularem spiro-OMeTAD erzielten Parameter. Mit PTAA als HTM beträgt der IPCE 71 % bei 500 nm Wellenlänge, und der Wirkungsgrad beträgt 12 % unter 1 Sonne.^[90]

In der Folge dieser Studien wurde PTAA zum bevorzugten Material für die Entwicklung von organisch-anorganischen Solarzellen in Kombination mit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$. Diese transparentfarbigen Solarzellen könnten unter anderem als „intelligente“ Fenster auf Dächern und an Fassaden

Anwendung finden.^[91] Durch molekulares Engineering können die Bandlücke des $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ -Perowskits und damit die Transparenzfarbe gezielt eingestellt werden. Solarzellen mit einer Bandbreite von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ -Phasen auf mp- TiO_2 und PTAA als HTM wurden hergestellt. Die UV/Vis-Absorptionsspektren von mp- $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) wurden gemessen, um die optischen Eigenschaften der legierten Hybridperowskte zu evaluieren (Abbildung 9a). Die entsprechenden Farben der mp- $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ -Elemente sind in Abbildung 9b gezeigt. Es ist interessant festzustellen, dass sich mit steigendem Br-Gehalt die Farbe von Dunkelbraun für mp- $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0$) über Braun/Rot für mp- $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ nach Gelb für mp- $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ($x=1$) ändert und folglich die Energiebandlücke (E_g) gezielt abgestimmt werden kann. Die Absorptionsbandkante der $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ -Legierung verschiebt sich von längerer (1.58 eV) zu kürzerer Wellenlänge (2.28 eV). Die Änderung von E_g (berechnet aus dem Anfang der Absorptionsbande) mit dem Br-Gehalt in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ist in Abbildung 9c aufgetragen. Für die Bandlücken von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ und $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ wurden Werte von 1.5 bzw. 2.3 eV ermittelt.^[39,40] Der höchste Wirkungsgrad von 12.3 % wurde für den $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ -Perowskit mit $x=0.2$ erzielt. Es wurde bestätigt, dass der Ersatz von I gegen Br ebenfalls in einem erhöhten Wirkungsgrad resultierte.

Der wichtigste limitierende Faktor für die Leistung von Perowskit-Solarzellen ist das Gleichgewicht zwischen Vor- und Nebenschlusswiderstand. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit von Perowskiten wird eine dicke Schicht des Lochleitermaterials benötigt, um die Bildung von Lochstellen zu vermeiden, allerdings bedingt diese dickere, weniger leitfähige Schicht einen hohen Vorwiderstand. Bi et al.^[80] studierten den Ladungstransferprozess verschiedener Lochleitermaterialien und ihren Einfluss auf die Leistung der Perowskit-Solarzelle. Untersucht wurden spiro-OMeTAD, P3HT und 4-(Diethylamino)benzaldehyddiphenylhydrazon (DEH)

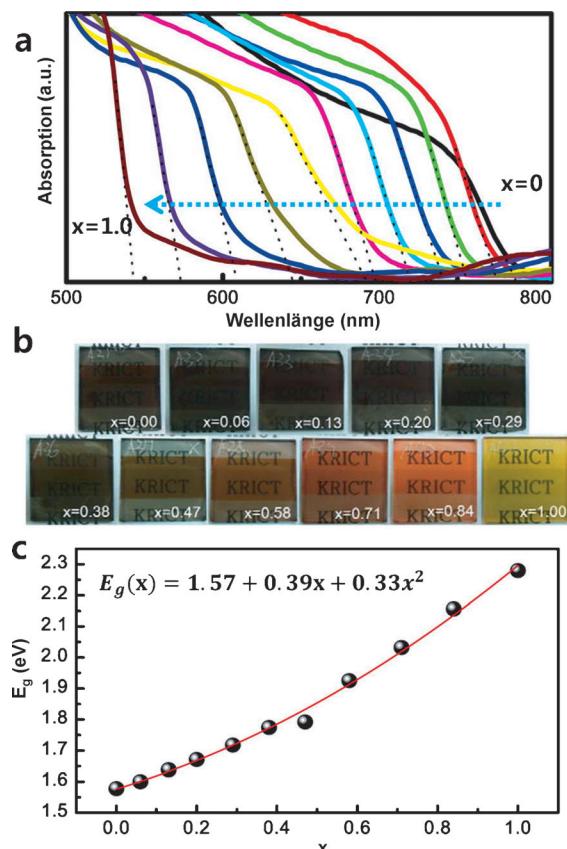


Abbildung 9. a) UV/Vis-Absorptionsspektren von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$. b) Aufnahmen von $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ -Doppelschichtnanokompositen auf FTO-Glas. c) Quadratische Beziehung zwischen der Bandlücke von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ als Funktion des Br-Gehalts (x). Abdruck nach Lit. [91] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013.

in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -sensibilisierten Solarzellen, und es wurden Wirkungsgrade von 8.5 %, 4.5 % bzw. 1.6 % berichtet. Die Unterschiede in der Ladungsrekombination, dem Ladungstransport und im Wirkungsgrad wurden genau untersucht, um das ideale Lochleitermaterial für Perowskit-Solarzellen identifizieren zu können. Mittels photoinduzierter Absorptionsspektroskopie wurde gezeigt, dass in allen Bauelementen der Lochtransfer vom $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in das Lochtransportmaterial nach Anregung des $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ stattfindet. Aus Messungen des Abklingverhaltens der transientes Photospaltung wurde die Elektronenlebensdauer (τ_e) in diesen Bauelementen ermittelt, und eine Reihenfolge spiro-OMeTAD > P3HT > DEH wurde gefunden. Es wurde vorgeschlagen, dass die Unterschiede in den Elektronenlebensdauern auf die unterschiedlichen Geschwindigkeiten des Elektronentransfer in den oxidierten Lochleiter (ein Rekombinationsprozess) zurückzuführen sind. Dies erklärt den niedrigeren Wirkungsgrad der Zellen mit DEH und P3HT im Vergleich zu spiro-OMeTAD. Es wurde ferner gefunden, dass das Lochtransportmaterial möglichst so entworfen werden muss, dass Ladungsrekombination verhindert wird, und es wurde vorgeschlagen, dass sich über die raumfüllenden Alkylketten die Perowskit-HTM-Wechselwirkung steuern lässt. Die photovoltaischen Parameter Perowskit-basierter Solar-

zellen zusammen mit der Rolle des Perowskits sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

4. Ursprung der elektronischen Eigenschaften und Ladungstransfermechanismus von Perowskit-Solarzellen

Das mechanistische Verhalten des Perowskit-Materials in Solarzellen ist bisher unzureichend verstanden. Das Verständnis dieser Mechanismen ist aber wichtig für die weitere Optimierung solcher Systeme bis an ihr thermodynamisches Limit. Für $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ wurde experimentell nachgewiesen, dass die Absorption beim Übergang $\text{I} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl}$ in den blauen Spektralbereich verschoben wird. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ und das gemischte Halogenid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ (oder $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) zeigen überraschend ähnliche Absorptionsschwellen bei 800 nm, während für $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ die Absorption zu 700 nm blauverschoben ist.

Um weiteren Einblick in die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Perowskiten zu gewinnen, wurden DFT-Rechnungen für $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{X}$ durchgeführt, und es wurde gefunden, dass die berechneten Bandstrukturen mit den experimentellen Bandlücken übereinstimmen. Für gemischte Halogenidperowskite zeigten Rechnungen die Existenz zweier unterschiedlicher Arten von stabilen Strukturen mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften auf, deren Stabilität vom Halogenid X abhängt. Für X = I haben diese beiden Typen von Strukturen fast die gleiche Bandlücke, während für X = Br und Cl große Unterschiede in den Bandlücken und der Stabilität gefunden wurden. Die stabilste berechnete Struktur für X = I zeigte eine Kopf-Schwanz-Anordnung der organischen Moleküle, sehr ähnlich zur beschriebenen Kristallstruktur der orthorhombischen Phase dieses Materials. Die Bildungsenergien folgen der Reihe I > Br > Cl, was im Einklang ist mit der beobachteten Mischbarkeit von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ - und $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -Verbindungen, wogegen der Einbau von Chlor in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ -Verbindungen in geringerem Ausmaß gelingt. Übereinstimmend mit den berichteten Gitterparametern wurde auch gefunden, dass die Cl-Atome bevorzugt die apikalen Positionen im PbI_4X_2 -Oktaeder besetzen, während die Br-Atome sowohl apikale als auch äquatoriale Positionen besetzen. Darüber hinaus könnten Wasserstoffbrücken zwischen den Ammoniumgruppen und den Halogeniden eine Schlüsselrolle für die Strukturbildung spielen, und es besteht die Möglichkeit, unterschiedliche Lichtabsorptionseigenschaften gezielt zu entwickeln.^[92]

In Solarzellen finden zwei aufeinanderfolgende Schritte statt: Akkumulation von Ladung und Ladungstrennung. Um eine Solarzelle gezielt optimieren zu können, ist es daher wichtig zu bestimmen, wie und wo diese Ladungen akkumuliert werden. Die Funktionsprinzipien Perowskit-sensiblisierte Solarzellen sind ungenügend verstanden, und man vermutet, dass sie anders funktionieren als klassische DSSCs. Um ein klares Verständnis von den Funktionsweisen und Mechanismen der Ladungskumulation in diesen Bauelementen zu gewinnen, wurden Impedanzspektroskopiemessungen im Dunkeln und unter Bestrahlung ausgeführt. In

Tabelle 1: Zusammenfassung der Parameter verschiedener Perowskit-Solarzellen und der Rolle des Perowskites.

Zellkonfiguration ^[a]	Rolle des Perowskites	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF	PCE [%]	Lit.
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro/Au	Sensibilisator	17.6	0.88	0.62	9.7	[39]
bl-TiO ₂ /TiO ₂ -Nanoschichten/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Au	Sensibilisator & HTM	16.1	0.63	0.57	5.5	[41]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Au	Sensibilisator & HTM	18.8	0.71	0.66	8	[69]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro(dotiert)	Sensibilisator	18.3	0.865	0.66	10.4	[70]
bl-TiO ₂ /mp-Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl/Spiro/Ag	Sensibilisator & ETM	17.8	0.98	0.63	10.9	[42]
bl-TiO ₂ /TiO ₂ -NWAs/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro/Au	Sensibilisator	10.67	0.74	0.54	4.29	[72]
bl-TiO ₂ /TiO ₂ -NWAs/CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Br/Spiro/Au	Sensibilisator	10.12	0.82	0.59	4.87	[72]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro/Au	Sensibilisator	20.0	0.99	0.73	15.0	[73]
bl-TiO ₂ /Rutil-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro/Au	Sensibilisator	15.6	0.95	0.63	9.4	[79]
bl-TiO ₂ /mp-ZrO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro/Au	Sensibilisator & ETM	17.3	1.07	0.59	10.8	[80]
bl-TiO ₂ /TiO ₂ -Kristall/CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl/Spiro/Ag	Sensibilisator	12.86	0.79	0.70	7.29	[83]
bl-TiO ₂ /mp-Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ Pb(I _{1-x} Br _x) ₃ /Spiro/Ag	Sensibilisator & ETM	18.0	1.02	0.67	12.3	[84]
bl-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro/Ag	Sensibilisator & ETM	21.5	1.07	0.67	15.4	[85]
bl-TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ /P3HT/Au	Sensibilisator & ETM	1.13	0.84	54	0.52	[86]
bl-TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ /TPD/Au	Sensibilisator & ETM	1.22	1.20	46	0.67	[86]
bl-TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ /PCBM/Au	Sensibilisator & ETM	1.57	1.06	43	0.72	[86]
bl-TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ /PDI/Au	Sensibilisator & ETM	1.08	1.30	40	0.56	[86]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ /PDI/Au	Sensibilisator	1.14	1.00	41	0.47	[86]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ (0.1 m)/PCBTDP/Au	Sensibilisator	0.44	0.72	0.35	0.11	[89]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ (0.2 m)/PCBTDP/Au	Sensibilisator	2.21	1.12	0.39	0.96	[89]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ (0.3 m)/PCBTDP/Au	Sensibilisator	3.17	1.15	0.41	1.50	[89]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ (0.4 m)/PCBTDP/Au	Sensibilisator	4.00	1.14	0.49	2.21	[89]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ (0.5 m)/PCBTDP/Au	Sensibilisator	4.47	1.16	0.59	3.04	[89]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ (0.5 m)/P3HT/Au	Sensibilisator	2.98	0.50	0.51	0.76	[89]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /P3HT/Au	Sensibilisator	12.6	0.73	0.73	6.7	[90]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCPDTBT/Au	Sensibilisator	10.3	0.77	0.67	5.3	[90]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCDTBT/Au	Sensibilisator	10.5	0.92	0.43	4.2	[90]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PTAA/Au	Sensibilisator	16.4	0.90	0.61	9.0	[90]
bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ Pb(I _{1-x} Br _x) ₃ /PTAA (x = 0–0.2)	Sensibilisator	19.3	0.91	0.70	12.3	[91]

[a] Abkürzungen: bl = Sperrsicht; mp = mesoporöse Schicht; NWA = Nanodrahtfeld; ETM = Elektronentransportmaterial; HTM = Lochtransportmaterial; PCE = Wirkungsgrad; Spiro = 2,2'-7,7'-Tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamin)-9,9'-spirobifluoren; P3HT = Poly(3-hexylthiophen); TPD = *N,N*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N*-diphenylbenzidin; PCBM = [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyrsäuremethylester; PDI = *N,N*-Dialkylperyleneimide; PCBTDP = Poly[N-9-heptadecanyl-2,7-carbazol-*alt*-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-di-octyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-]pyrrol-1,4-dion]; PCPDTBT = Poly[2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4b]dithiophen-2,6-diyl]]; PCDTBT = Poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazol-2,7-diyl]-2,5-thiophendiy-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-2,5-thiophendiy]; PTAA = Poly(triarylamino).

DSSCs wurde mittels Impedanzmessungen keine Ladungakkumulation im Farbstoff (Absorber) nachgewiesen, während für quantenpunktsensibilisierte Solarzellen (QDSSCs) die Messung einer Kapazitätsänderung Beweise für eine Ladungakkumulation erbrachte. Die Ladungakkumulation in CH₃NH₃PbI₃ auf TiO₂- und ZrO₂-Substraten, die völlig unterschiedliche elektrische Charakteristika haben, wurde mittels Kapazitätsmessungen untersucht.^[93] Die chemische Kapazität ist ein Maß für die Fähigkeit eines Systems, zusätzliche Ladungsträger aufzunehmen oder freizusetzen.^[94] Es ist gut bekannt, dass die chemische Kapazität, die für DSSCs gemessen wird, die chemische Kapazität der nanostrukturierten TiO₂-Schicht darstellt.^[94] Insgesamt belegen die Beobachtungen, dass Perowskit-Solarzellen zu einer neuen Klasse von photovoltaischen Bauelementen gehören. Obwohl DSSCs und Perowskit-Solarzellen ähnlich aufgebaut sind (wenn eine nanostrukturierte TiO₂-Elektrode benutzt wird), sind die Funktionsprinzipien verschieden, wie durch die sehr hohe Zustandsdichte (DOS) in den Perowskitkomponenten bestätigt wird.

Augenscheinlich fungieren Organometallhalogenid-perowskite sowohl als Absorber als auch ambipolare La-

dungsträger. Um zu bestätigen, dass auch in planaren Dünnfilmkonfigurationen hohe Zustandsdichten auftreten, wurde eine Flachzelle aufgebaut, in der eine dünne Schicht des CH₃NH₃PbI₃-Perowskites (300 nm) zwischen n- und p-Kontakten eingebettet ist. Impedanzspektroskopiemessungen an dieser Dünnfilmkonfiguration ergaben hohe Kapazitäten, die zweifelsfrei der Perowskischicht zuzuordnen sind und das vorherige Ergebnis einer hohen intrinsischen Zustandsdichte dieses Materials bestätigen. Mittels Kelvin-Kraftmikroskopie (KPFM) konnten wir kürzlich eine homogene Verteilung der elektrischen Eigenschaften auf Nanometerebene nachweisen, und die erhaltenen photovoltaischen Eigenschaften waren in gutem Einklang mit den Gesamteigenschaften des Bauelements. Eine Ladungakkumulation in der HTM-Schicht wurde ebenfalls mit dieser Technik beobachtet.^[95]

5. Ausblick

In diesem Kurzaufsatz haben wir den aktuellen Stand der Forschung über farbstoffsensibilisierte Festkörpersolarzellen

auf der Basis von organisch-anorganischen Perowskit-Absorbern und -Sensibilisatoren zusammengefasst. Perowskite sind preisgünstig und können bei niedrigen Temperaturen verarbeitet werden (Abscheidung aus Lösung oder der Dampfphase). Sie sind multifunktionell und vermögen alle drei für den Betrieb einer Solarzelle benötigten Grundfunktionen auszuüben: Lichtabsorption, Ladungsträgergenerierung sowie Elektronen- und Lochtransport. Ihre einmalige Kombination aus hohem Extinktionskoeffizienten und ambipolarer Natur verleiht Perowskiten einen klaren Vorteil gegenüber Quantenpunkten und anderen gebräuchlichen Absorbermaterialien in Dünngfilmsolarzellen. Ihr breites (panchromatisches) Absorptionsfenster im Solarspektrum gewährt eine verbesserte Lichtabsorption. Ein Nachteil von Perowskit-Solarzellen ist jedoch der Bleigehalt. Für eine zukünftige Kommerzialisierung sollte daher die Verwendung von umweltschonenden Metallen wie Zinn oder Kupfer erforscht werden.

Für die Verarbeitung von Perowskiten mittels nasschemischer Techniken wurde eine sequentielle Abscheidungsmethode entwickelt, bei der zuerst eine konzentrierte PbI_2 -Lösung aufgeschleudert und anschließend $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ durch Tauchbeschichtung abgeschieden wird, um $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskit zu bilden. Homogene Perowskit-Filme können durch Dampfabscheidung erzeugt werden, wobei die so zugängliche Heterokontakt-Dünngfilmarchitektur ohne mesoporöse Elektronentransportschicht (TiO_2) auskommt. Mit Hilfe dieser Techniken sollte es möglich sein, mechanisch flexible Solarzellen oder Tandemkonfigurationen herzustellen. Das Vorliegen hoher Ladungszustandsdichten in diesen planaren Dünngfilm-Heterokontakten wurde anhand hoher Kapazitätswerte nachgewiesen. Dieser Befund bestätigt, dass Perowskit-Solarzellen zu einer neuen Klasse von Photovoltaiksystemen gehören.

Das Lochtransportmaterial bildet derzeit die Schwachstelle bei der Entwicklung kosteneffektiver und stabiler Solarzellen. Obwohl gezeigt wurde, dass nur mit der Perowskit-Phase allein, d.h. ohne die Verwendung eines Lochtransportmaterials, ein Wirkungsgrad von 8 % erreicht werden kann, führt eine zusätzliche HTM-Schicht zu deutlichen Leistungssteigerungen. Ein vielversprechendes Lochtransportmaterial mit hoher Löcherbeweglichkeit und großer Arbeitsfunktion ist Poly(triarylamino). Da Organohalogenid-basierte Perowskite besonders leitfähig sind (10^{-3} Scm^{-1}), gibt es einen Konflikt zwischen Vorwiderstand und Nebenschlusswiderstand, der für den niedrigen Füllfaktor in diesen Bauelementen verantwortlich ist. Höhere Füllfaktoren könnten durch die Verwendung von lochfreien Perowskit-Dünngfilmen oder deren Kombination mit neuen HTMs mit relativ niedrigen Vorwiderständen erreicht werden.

Eine $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Solarzelle mit einer Bandlücke von 1.55 eV (entsprechend einer Wellenlänge von 800 nm) kann theoretisch eine Kurzschlussstromdichte (J_{sc}) von 28 mA cm^{-2} erreichen. V_{oc} , FF- und J_{sc} -Werte von 1.1 V, 0.7 bzw. 21 mA cm^{-2} wurden bereits erzielt. Kalkulieren wir 15 % Verlust aufgrund von Reflexion und der Gerätearchitektur mit ein, so bleibt eine realistische Photostromdichte von 24 mA cm^{-2} , entsprechend einem Wirkungsgrad von 20 %. Das Optimieren der Absorberstöchiometrie und das Auffin-

den neuer Lochtransportmaterialien mit höherer Ladungsträgerbeweglichkeit und einem HOMO über 5 eV ist nur eine Frage der Zeit.

Die gezielte Entwicklung von Materialien und Gerätekonfigurationen steht im Zentrum der aktuellen Solarzellforschung. Perowskite sind aufgrund ihrer hohen Absorptionskoeffizienten und panchromatischen Absorption ideale Kandidaten für Dünngfilmsolarzellen. Eine weitere Effizienzsteigerung könnte durch das Ausdehnen der Lichtabsorption in den NIR-Bereich erzielt werden, etwa durch gezielte Ausnutzung des plasmonischen Effekts metallischer Nanostrukturen. Plasmonische Effekte können auch nichtlineare Prozesse wie Aufkonvertierung verstärken. Bei diesem Prozess absorbiert ein elektrisch isolierendes lumineszierendes Material zwei oder mehr energiearme Photonen und emittiert anschließend ein Photon höherer Energie, das dann in der Solarzelle in Energie umgewandelt werden kann. Diese Konzepte sind vielversprechend, und ihre praktische Realisierung wird das Leistungsvermögen von Solarzellen drastisch steigern.

Eine andere Strategie besteht in der Verwendung von Tandemkonfigurationen. Die Tatsache, dass Perowskit-Solarzellen hohe Leerlaufpotentiale bieten und das Absorptionspektrum von Silicium komplementieren, kann zur Erstellung von neuartigen Hybridtandemzellen genutzt werden. Es wird geschätzt, dass solche Bauelemente mit Perowskit-basierten transparenten Absorptionsmaterialien eine 25 % höhere Energieabsorption bei sehr viel niedrigeren Kosten ermöglichen.

M.K.N. und M.G. danken dem FP7 Program (NANOMATCELL-Projekt) für finanzielle Unterstützung. M.K.N. dankt der World Class University (Photovoltaic Materials, Department of Material Chemistry, Korea University), gefördert durch die National Research Foundation of Korea (No. R31-2008-000-10035-0). S.A. dankt Torres y Quevedo für Fördermittel sowie F. Javier Ramos und Manuel Doblaré für hilfreiche Diskussionen.

Eingegangen am 7. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 12. Februar 2014

- [1] a) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2012**, *20*, 12–20 [Solar cell efficiency tables (version 39)]; b) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2013**, *21*, 827–837 [Solar cell efficiency tables (version 42)]; c) V. Fthenakis, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *13*, 2746–2750.
- [2] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, *Science* **2011**, *334*, 629–634.
- [3] S. Ahmad, E. Guillen, L. Kavan, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3439–3466.
- [4] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* **1998**, *395*, 583–585.
- [5] J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2085–2087.

- [6] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N. L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18042–18045.
- [7] D. Poplavskyy, J. Nelson, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 341–346.
- [8] G. Kron, T. Egerer, J. H. Werner, U. Rau, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3556–3564.
- [9] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, L. Cevey, P. Chen, M. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 558–562.
- [10] C. Jäger, R. Bilke, M. Heim, D. Haarer, H. Karickal, M. Thelakkat, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1543–1544.
- [11] U. Bach, Y. Tachibana, J. E. Moser, S. A. Haque, D. R. Klug, M. Grätzel, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7445–7446.
- [12] K. Peter, H. Wietasch, B. Peng, M. Thelakkat, *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 65–71.
- [13] Y. Saito, N. Fukuri, R. Senadeera, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 71–74.
- [14] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, J. Wienke, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 5023–5029.
- [15] R. Cervini, Y. B. Cheng, G. Simon, *J. Phys. D* **2004**, *37*, 13–20.
- [16] S. Spiekermann, G. Smestad, J. Kowalik, L. M. Tolbert, M. Grätzel, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1603–1604.
- [17] K. R. Haridas, J. Ostrauskaite, M. Thelakkat, M. Heim, R. Bilke, D. Haarer, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1573–1574.
- [18] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha, P. M. Sirimanne, *Semicond. Sci. Technol.* **1995**, *10*, 1689–1693.
- [19] B. O'Regan, D. T. Schwartz, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1501–1509.
- [20] L. Bandara, H. Weerasinghe, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85*, 385–390.
- [21] J. Hagen, W. Schaffrath, P. Otschik, R. Fink, A. Bacher, H. W. Schmidt, D. Haarer, *Synth. Met.* **1997**, *89*, 215–220.
- [22] K. Murakoshi, R. Kogure, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 471–472.
- [23] W. Zhang, Y. Cheng, X. Yin, B. Liu, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 15–23.
- [24] W. Zhang, R. Zhu, F. Li, Q. Wang, B. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7038–7043.
- [25] J. Kim, J. K. Koh, B. Kim, S. H. Ahn, H. Ahn, D. Y. Ryu, J. H. Kim, E. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4633–4639.
- [26] H. Sakamoto, S. Igarashi, M. Uchida, K. Niume, M. Nagai, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 514–518.
- [27] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2012**, *485*, 486–489.
- [28] J. Sun, E. M. Goldys, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9261–9266.
- [29] I. Mora-Seró, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3046–3052.
- [30] J. A. Chang, J. H. Rhee, S. H. Im, Y. H. Lee, H.-J. Kim, S. I. Seok, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2609–2612.
- [31] S. H. Im, H.-J. Kim, S. W. Kim, S.-W. Kim, S. I. Seok, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4181–4186.
- [32] S. H. Im, C.-S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, N. Maiti, H.-J. Kim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4789–4793.
- [33] J. A. Chang, S. H. Im, Y. H. Lee, H. J. Kim, C. S. Lim, J. H. Heo, S. I. Seok, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1863–1867.
- [34] Y. Itzhaik, O. Niitsoo, M. Page, G. Hodes, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4254–4256.
- [35] P. P. Boix, Y. H. Lee, F. Fabregat-Santiago, S. H. Im, I. Mora-Seró, J. Bisquert, S. I. Seok, *ACS Nano* **2012**, *6*, 873–880.
- [36] J. Nelson, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15374–15380.
- [37] N.-G. Park, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2423–2429.
- [38] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, *Nanoscale* **2011**, *3*, 4088–4093.
- [39] 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**, *2*, 591.
- [40] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.
- [41] L. Etgar, P. Gao, Z. Xue, Q. Peng, A. K. Chandiran, B. Liu, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17396–17399.
- [42] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science* **2012**, *338*, 643–647.
- [43] Z. Cheng, J. Lin, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2646–2662.
- [44] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, C. R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 29–45.
- [45] D. B. Mitzi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6107–6113.
- [46] D. B. Mitzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1–12.
- [47] K. Yamada, Y. Kuranaga, K. Ueda, S. Goto, T. Okuda, Y. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 127–134.
- [48] D. B. Mitzi, C. A. Feild, Z. Schlesinger, R. B. Laibowitz, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 159–163.
- [49] A. Poglitsch, D. Weber, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6373–6378.
- [50] O. Knop, R. E. Wasylissen, M. A. White, T. S. Cameron, M. J. M. Van Oort, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 412–422.
- [51] K. Yamada, *Z. Naturforsch.* **1990**, *46a*, 307.
- [52] D. Weber, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 862.
- [53] D. B. Mitzi, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2355–2365.
- [54] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, A. M. Guloy, *Nature* **1994**, *369*, 467–469.
- [55] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Field, C. A. Chess, A. M. Guloy, *Science* **1995**, *267*, 1473–1476.
- [56] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, *Science* **1999**, *286*, 945–947.
- [57] K. Chondroudis, D. B. Mitzi, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3028–3030.
- [58] M. Era, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2436–2438.
- [59] A. Kojima, M. Ikegami, K. Teshima, T. Miyasaka, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 397–399.
- [60] S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo, G. Calestani, G. Gigli, F. De Angelis, R. Mosca, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4613–4618.
- [61] D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, L. L. Kosbar, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3728–3740.
- [62] J. L. Knutson, J. D. Martin, D. B. Mitzi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4699–4705.
- [63] „Synthesis Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials“: D. B. Mitzi in *Prog. Inorg. Chem.*, Wiley, New York, **2007**, S. 1–121.
- [64] T. M. Koh, K. Fu, Y. Fang, S. Chen, T. C. Sum, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, P. P. Boix, T. Baikie, *J. Phys. Chem. C* **2014**, DOI: 10.1021/jp411112k.
- [65] S. Zhang, G. Lanty, J. S. Lauret, E. Deleporte, P. Audebert, L. Galmiche, *Acta Mater.* **2009**, *57*, 3301–3309.
- [66] D. G. Billing, A. Llemmerer, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 686–695.
- [67] J. H. Im, J. Chung, S. J. Kim, N.-G. Park, *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 353.
- [68] W. Li, J. Li, L. Wang, G. Niu, R. Gao, Y. Qiu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11735–11740.
- [69] J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Choi, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. II Seok, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11842–11847.
- [70] W. A. Laban, L. Etgar, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3249–3253.
- [71] W. Zhang, M. Saliba, S. D. Stranks, Y. Sun, X. Shi, U. Wiesner, H. J. Snaith, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4505–4510.
- [72] J. Qiu, Y. Qiu, K. Yan, M. Zhong, C. Mu, H. Yan, S. Yang, *Nanoscale* **2013**, *5*, 3245–3248.
- [73] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. H. Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature* **2013**, *499*, 316–319.
- [74] X. Feng, K. Shankar, O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. Latempa, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3781–3786.
- [75] B. Liu, E. S. Aydin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3985–3990.
- [76] E. Hendry, M. Koeber, B. O'Regan, M. Bonn, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 755–759.

- [77] Y. Liao, W. Que, Q. Jia, Y. He, J. Zhang, P. J. Zhong, *Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7937–7944.
- [78] M. Wang, J. Bai, F. L. Formal, S. J. Moon, L. C. Ha, R. Humphry-Baker, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3266–3273.
- [79] H.-S. Kim, J.-W. Lee, N. Yantara, P. P. Boix, S. A. Kulkarni, S. Mhaisalkar, M. Grätzel, N.-G. Park, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2412–2417.
- [80] D. Bi, S. J. Moon, L. Häggman, G. Boschloo, L. Yang, E. M. J. Johansson, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 18762–18766.
- [81] Z. M. Beiley, M. D. McGehee, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9173–9179.
- [82] C. Y. Jiang, W. L. Koh, M. Y. Leung, S. Y. Chiam, J. S. Wu, J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 113901.
- [83] J. W. Crossland, N. Noel, V. Sivaram, T. Leijtens, J. A. Alexander-Webber, H. J. Snaith, *Nature* **2013**, *495*, 215–220.
- [84] J. M. Ball, M. M. Lee, A. Hey, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1739–1743.
- [85] M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature* **2013**, *501*, 395–398.
- [86] E. Edri, S. Kirmayer, D. Cahen, G. Hodes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 897–902.
- [87] K. Tanaka, T. Takahashi, T. Ban, T. Kondo, K. Uchida, N. Miura, *Solid State Commun.* **2003**, *127*, 619–623.
- [88] P. K. Nayak, G. G. Belmonte, A. Kahn, J. Bisquert, D. Cahen, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6022–6039.
- [89] B. Cai, Y. Xing, Z. Yang, W. H. Zhang, J. Qiu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1480–1485.
- [90] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C.-S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. J. Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Il Seok, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 486–491.
- [91] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. I. Seok, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1764–1769.
- [92] E. Mosconi, A. Amat, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, F. D. Angelis, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13902–13913.
- [93] H. S. Kim, I. M. Sero, V. G. Pedro, F. F. Santiago, E. J. Perez, N.-G. Park, J. Bisquert, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2242.
- [94] J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5360–5364.
- [95] P. Qin, A. L. Domanski, A. K. Chandiran, R. Berger, H.-J. Butt, M. I. Dar, T. Moehl, N. Tetreault, P. Gao, S. Ahmad, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nanoscale* **2014**, *6*, 1508–1514.