

Perowskit-Solarzellen: dem hohen Wirkungsgrad auf der Spur

Silvia Collavini, Sebastian F. Völker und Juan Luis Delgado*

Professor Fernando Langa
zum 60. Geburtstag gewidmet

Exzitonen · Perowskite · Photovoltaik · Solarzellen

Die meisten der heutigen Solarzellen basieren auf Silicium und haben einen Wirkungsgrad von über 15%. Da die Produktion von Silicium-Solarzellen kostspielig ist, wurde in den letzten Jahrzehnten an alternativen Technologien basierend auf organischen Materialien (OPVs; organische Photovoltaik) oder Hybridmaterialien (DSSCs; farbstoffsensibilisierte Solarzellen) geforscht. OPVs und DSSCs stellen eine kostengünstige Massenproduktion in Aussicht, leiden jedoch immer noch unter geringeren Wirkungsgraden der Energieumwandlung von 8–13%.^[1]

Bei den kommerziell verfügbaren Solarzellen ist die Exzitonenbindungsenergie hinreichend klein, dass nach Absorption eines Photons Elektron und Loch getrennt werden und ein Stromfluss entsteht. In einem organischen Material führt die Absorption eines Photons hingegen zu einem stark gebundenen Exziton, das als neutrales Elektron-Loch-Paar angesehen werden kann. Das bedeutet, dass die Photonenabsorption zu einer neutralen Anregung führt und nicht zu freien Ladungsträgern. Um diese zu erzeugen, ist eine Grenzfläche erforderlich, welche die Ladungen trennt. In organischen Solarzellen, in denen z. B. der bekannte P3HT/PCBM-Heterokontakt genutzt wird (Abbildung 1: Donor/Akzeptor), sind folgende Schritte für die Umwandlung von Sonnenlicht in Elektrizität notwendig: 1) Absorption von Sonnenlicht und Bildung eines Exzitons, 2) Exzitonendiffusion zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche, 3) Exzitonentrennung zu freien Ladungsträgern (Elektronen und Löcher) und 4) Ladungstransport zu und Ladungsextraktion an den Elektroden.^[2]

In den letzten Jahren hat die Photovoltaik einen immensen Schub durch die Entwicklung von Perowskit-basierten Solarzellen (PSCs) bekommen. Mit einem beispiellosen Entwicklungstempo haben PSCs nach nur wenigen Jahren der Forschung die lange und intensiv studierten OPVs und DSSCs überflügelt. Zwar wurden Perowskit-Solarzellen ursprünglich als eine Klasse von DSSCs vorgestellt, jedoch belegten nachfolgende Studien ihrer Funktionsweise, dass es

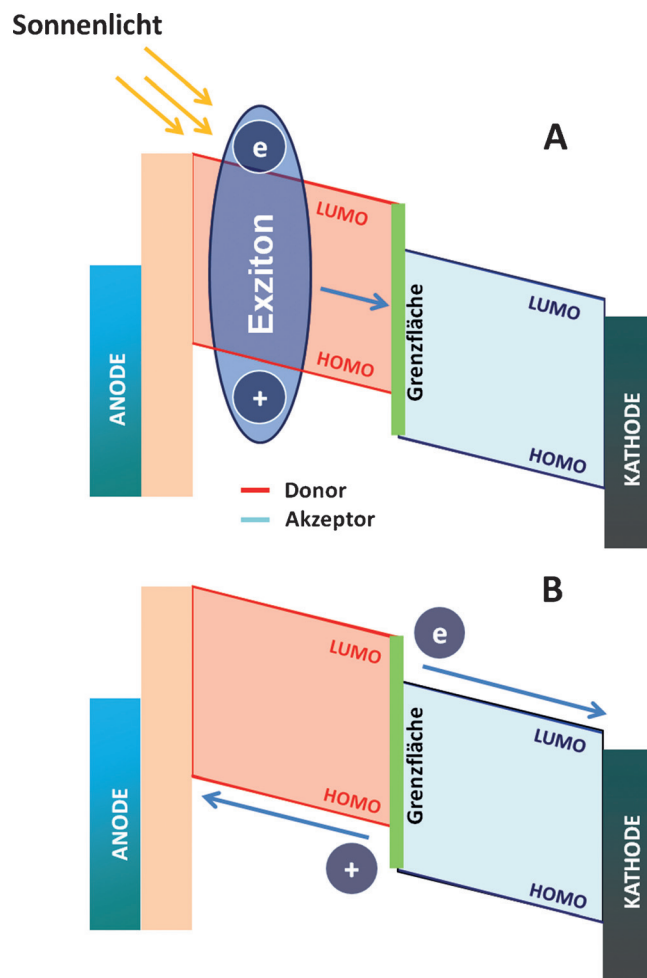


Abbildung 1. A) Schematische Darstellung der Schritte 1. Absorption von Sonnenlicht und Bildung eines Exzitons und 2. Exzitonendiffusion zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche. B) 3. Exzitonentrennung zu freien Ladungsträgern (Elektronen und Löcher) und 4. Ladungstransport zu und Ladungsextraktion an den Elektroden.

[*] S. Collavini, Dr. S. F. Völker, Dr. J. L. Delgado^[†]
BERC POLYMAT, University of the Basque Country UPV/EHU
Avenida de Tolosa 72, 20018 Donostia-San Sebastián (Spanien)
E-Mail: juanluis.delgado@polymat.eu
Homepage: <http://www.polymat.eu/en/groups/hybrids-materials-for-photovoltaics>

[†] Ikerbasque, Basque Foundation for Science
48011 Bilbao (Spanien)

sich um einen eigenständigen Solarzellentyp handelt. Nicht überraschend waren und sind PSCs als „Solarzellen der dritten Generation“ eines der heißesten Themen auf dem Gebiet der nachhaltigen Energien. Ihr genaues Funktionsprinzip wird jedoch seit der Veröffentlichung der ersten hocheffizienten Zellen kontrovers diskutiert.^[3]

Eine der ersten Publikationen, die sich mit der Funktionsweise von PSCs befasste, stammt von Mora-Sero, Park et al.^[4] In dieser Studie wurde eine Ladungsansammlung im Lichtsammelmaterial $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ beschrieben, was erahnen ließ, dass es sich bei Perowskit-Solarzellen tatsächlich um ein neuartiges Photovoltaikelement handelt. In einer späteren Arbeit bestimmten Snaith, Petrozza et al.^[5] eine Exzitonenbindungsenergie von etwa 50 meV für den $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ -Perowskitkristall, was einer nahezu vollständigen Ionisation unter Betriebsbedingungen entspricht, vergleichbar mit Silicium-Solarzellen. Das bedeutet, dass die Grenzflächen zwischen Perowskit und den Elektronen- und Lochtransportmaterialien nur die Ladungsextraktion fördern, jedoch nicht zur Ladungstrennung selbst beitragen. Des Weiteren zeigten Burn, Meredith et al.,^[6] dass die statische Dielektrizitätskonstante des $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskits in vorherigen Studien deutlich unterbewertet wurde. Mit diesem Befund konnte eine sogar noch kleinere Exzitonenbindungsenergie von ca. 2 meV bestimmt werden, was ihre weitgehend nichtexzitonische Natur bestätigte. Die Autoren fanden ferner eine deutliche Unterdrückung der Ladungsrekombination in ihren Systemen und eine nahezu vollständige Ladungsgeneration und -extraktion. Erst vor kurzem zeigten Nicholas et al.,^[7] dass die Exzitonenbindungsenergie in der Niedertemperaturphase des verwendeten $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskits bei ca. 16 meV liegt und bei Raumtemperatur aufgrund der Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante auf einen Wert von nur einigen meV sinkt. Dies bestätigt abermals, dass unter Betriebsbedingungen freie Ladungsträger im Photovoltaikelement gebildet werden.

In einer jüngsten Studie präsentieren nun Huang et al.^[8] einen direkten Beleg für den nichtexzitonischen Charakter der organischen Metallhalogenidperowskite. Hierzu wurde die Dielektrizitätskonstante bestimmt und die Änderung der Leerlaufspannung (V_{OC}) in Abhängigkeit der LUMO-Differenz zwischen dem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskit und einer Reihe von Fullerenderivaten untersucht. Für die Exzitonenbindungsenergie von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, deren Betrag eine Unterscheidung zwischen exzitonischen und nichtexzitonischen Halbleitern erlaubt, finden sich in der Literatur schwankende Angaben zwischen 20 und 56 meV. Der Wert ist größer als typische Werte anorganischer Materialien, jedoch deutlich kleiner als die Werte der meisten organischen Halbleiter, die gewöhnlich im Bereich 0.2–1.0 eV liegen. Die Autoren bestimmten eine relative Dielektrizitätskonstante von über 500 bei einer niedrigen Frequenz von 20 Hz und bestätigten damit, dass $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ein nichtexzitonisches Material ist, da die Anziehungskräfte zwischen Elektron-Loch-Paaren wirkungsvoll unterbrochen werden können.

Dieser Befund wurde kürzlich durch Ergebnisse von Ng, Lee et al.^[9] weiter untermauert. In dieser Studie wurde ermittelt, dass Perowskit-Solarzellen mit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ -Perowskit/[60]Fulleren mehr einem n-n-Kontakt ähneln als einem p-n-Kontakt, welcher typisch ist für OPVs. Die Autoren zeigten auf, dass die Perowskit/[60]Fulleren-Grenzfläche nicht genügend Triebkraft für die Ladungstrennung bereitstellen kann. Mit anderen Worten ist die Effizienz des Bauelements auf die sofortige Ladungstrennung zurückzuführen,

welche auf effektive Weise freie Ladungsträger im Perowskitfilm erzeugt.

Die oben beschriebenen Studien enträtseln die photovoltaische Umwandlung in PSCs und lassen den Schluss zu, dass PSCs als „siliciumartige“ photovoltaische Bauelemente betrachtet werden können, in welchen bei Absorption einfallender Photonen nahezu gleichzeitig freie Ladungen gebildet werden (Abbildung 2).

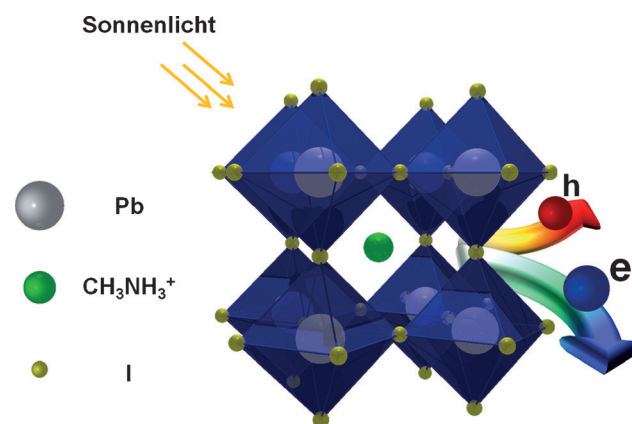


Abbildung 2. Effiziente Bildung von freien Ladungsträgern nach der Photoanregung im $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -Perowskit.

Der nichtexzitonische Charakter von PSCs ist entscheidend für die mögliche Produktion von Hochleistungsbaulementen. Die effiziente Bildung freier Ladungen in einem Schritt ist einer der Hauptvorteile von Perowskit-Solarzellen, und darin unterscheiden sie sich von exzitonischen Solarzellen, in denen beträchtliche Energieverluste durch Exzitonendiffusion, Exzitonentrennung, Ladungstransport und Ladungsextraktion auftreten. Während die Wirkungsgrade moderner kommerzieller Silicium-Solarzellen unter Laborbedingungen stagnieren, hat das Gebiet der Perowskit-Solarzellen, das sich immer noch in den Anfängen befindet, binnen zwei Jahren einen gewaltigen Anstieg der Wirkungsgrade von 15 %^[10] auf ca. 20 % erlebt.^[11]

Nachdem der photovoltaische Mechanismus enträtselt ist, eröffnen sich vielzählige Möglichkeiten für die Forschung. Zum Beispiel könnten organische Verbindungen – Polymere, aber auch kleinere Moleküle – bezüglich Ladungstransport und Kompatibilität zu den verwendeten Perowskiten untersucht werden, um hocheffiziente Solarzellen herstellen zu können. In diesem Zusammenhang ist eine Zielsetzung, die Energieniveaus der organischen Materialien an die energetischen Bedingungen der organischen Metallhalogenidperowskite anzupassen.

Zusammengefasst wird der Materialklasse der Perowskite eine zentrale Rolle dabei zukommen, den steigenden Energiebedarf unserer Gesellschaften zu befriedigen und die Entwicklung und Lebensqualität zukünftiger Generationen zu sichern.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9757–9759
Angew. Chem. **2015**, 127, 9893–9895

- [1] a) S. Zhang, X. Yang, Y. Numata, L. Han, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1443–1464; b) N. Kaur, M. Singh, D. Pathak, T. Wagner, J. M. Nunzi, *Synth. Met.* **2014**, *190*, 20–26; c) N. Sharifi, F. Tajabadi, N. Taghavinia, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 3902–3927; d) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663; e) J. S. Yu, Y. F. Zheng, J. Huang, *Polymers* **2014**, *6*, 2473–2509; f) M. A. Green, K. Emery, Y. His-hikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaics* **2015**, *23*, 1–9; g) S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- [2] J. L. Delgado, P.-A. Bouit, S. Filippone, M. A. Herranz, N. Martín, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4853–4865.
- [3] 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*, DOI: 10.1038/srep00591.
- [4] H.-S. Kim, I. Mora-Sero, V. Gonzalez-Pedro, F. Fabregat-Santiago, E. J. Juarez-Perez, N.-G. Park, J. Bisquert, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, DOI: 10.1038/ncomms3242.
- [5] V. D’Innocenzo, G. Grancini, M. J. P. Alcocer, A. R. S. Kandada, S. D. Stranks, M. M. Lee, G. Lanzani, H. J. Snaith, A. Petrozza, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, DOI: 10.1038/ncomms4586.
- [6] Q. Lin, A. Armin, R. C. R. Nagiri, P. L. Burn, P. Meredith, *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 106–112.
- [7] A. Miyata, A. Mitoglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith, R. J. Nicholas, **2015**, arXiv:1504.07025; nach Korrektur bei *Nat. Phys.* eingereicht.
- [8] M. Hu, C. Bi, Y. Yuan, Z. Xiao, Q. Dong, Y. Shao, J. Huang, *Small* **2015**, *11*, 2164–2169.
- [9] M.-F. Lo, Z.-Q. Guan, T.-W. Ng, C.-Y. Chan, C.-S. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1213–1218.
- [10] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature* **2013**, *499*, 316–320.
- [11] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.

Eingegangen am 10. Juni 2015
Online veröffentlicht am 14. Juli 2015