

Hoher Bedarf, wenig Platz: Fotovoltaik soll bis 2050 einen Großteil des deutschen Stroms liefern. Da für Solar-kraftwerke wie hier im hessischen Bad Arolsen nur begrenzt Flächen zur Verfügung stehen, müssen die Anlagen effizienter werden, etwa durch Solarzellen aus Perowskit.



TUNING FÜR DEN SONNENSTROM

TEXT: ANDREAS KNEBL

Bis 2045 soll Deutschland klimaneutral werden. Das kann nur durch massiven Ausbau der Solarenergie und bessere Fotovoltaikmodule gelingen. Neue Materialien wie Perowskite versprechen günstigere und effizientere Anlagen. Stefan Weber und Rüdiger Berger vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz klären die Vorgänge in Perowskit-Solarzellen auf, um die Entwicklung voranzubringen.

Die Zukunft des Sonnenstroms könnte schwarz aussehen, pechschwarz – das sind gute Aussichten. Derzeit schimmern die meisten Solarzellen in einem Blauton, denn noch werden sie aus Silicium gefertigt, das nur aus einem Teil des Lichts Strom gewinnt. Doch schon bald könnten Perowskit-Solarzellen diese Module verdrängen. Sie sind weniger aufwendig herzustellen, vor allem aber versprechen sie höhere Energieausbeute: Sieben Kilo Perowskit könnten so viel Strom erzeugen wie 35 Tonnen Silicium, nicht zuletzt weil Perowskit es erlaubt, einen größeren Teil des Sonnenspektrums in Strom umzuwandeln. Genau deshalb erscheinen die Module tiefschwarz.

Viele Länder setzen auf den großflächigen Ausbau der Solarenergie, um klimaneutral zu werden. So auch Deutschland, das laut einer Studie der Denkfabrik Agora Energiewende im Jahr 2050 bis zu 40 Prozent seines Strombedarfs durch Fotovoltaik decken soll. Da haben auch schon kleine Verbesserungen der Stromausbeute und Senkungen der Material- und Herstellungskosten einen deutlichen Effekt. Fotovoltaikmodule aus Silicium sind heute zwar deutlich kostengünstiger, leistungsfähiger und weniger energieaufwendig in der Herstellung als noch vor 15 Jahren. Doch ihre Entwicklung ist bereits ziemlich ausgereizt. Deshalb richten Forschende weltweit den Blick auf andere Materialien, etwa auf solche mit Perowskit-Struktur. So erforschen Stefan Weber und Rüdiger Berger, beide Gruppenleiter am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, schon seit Jahren, wie Solarzellen aus oder mit Perowskit genau funktionieren und wie sie sich weiter verbessern lassen.

„Perowskit“ bezeichnete ursprünglich ein Mineral aus Calcium, Titan und Sauerstoff. Es wurde zuerst im Ural entdeckt und nach Lew Alexejewitsch Perowski benannt, einem russischen Mineralogen. Später wurde es jedoch namengebend für eine ganze Klasse von Materialien mit einer bestimmten

Kristallstruktur. Dazu gehören zahlreiche Verbindungen aus Metallen und Nichtmetallen mit vielfältigen Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten. Mit den bleihaltigen Methylammonium-Halogeniden wurde vor etwas mehr als zehn Jahren ein halbleitender Perowskit entdeckt, der sich für fotovoltaische Elemente eignet. Damit erzielten Forschende weltweit rasante Fortschritte: Während die erste Solarzelle aus Perowskit mit einer Effizienz von circa vier Prozent arbeitete, kommen die neuesten Module auf mehr als 20 Prozent und nähern sich damit den Solarzellen aus Silicium, die momentan eine maximale Effizienz von 27 Prozent aufweisen. Theoretisch kann eine Perowskitzelle sogar eine Effizienz von über 30 Prozent erreichen.

Für den großflächigen Einsatz von Perowskit-Solarzellen spricht vor allem, dass das Material kostengünstig und mit geringem Energieaufwand produziert werden kann. Denn prinzipiell erzeugt der Halbleiter selbst in dünnen Schichten von 300 bis 400 Nanometern effizient Strom. Da zudem die Zusammensetzung von Perowskiten so gewählt werden kann, dass sie einen bestimmten Anteil des Sonnenlichts in Strom umwandeln, ist auch der energiereiche blaue und grüne Anteil des Sonnenlichts zu-

63



gänglich. Silicium dagegen muss in dicken Schichten von mehreren Hundert Mikrometern verwendet werden und verwertet vor allem die infrarote und rote Sonnenstrahlung, während es die blaue weitgehend ungenutzt lässt. So könnte eine Kombination aus Silicium und Perowskit oder aus unterschiedlichen Perowskiten bald Strom aus dem gesamten Spektrum des Sonnenlichts generieren. Diese Perowskit-Solarzellen wären dann sogar effizienter und günstiger als moderne, rein auf Silicium basierende Module. Nicht von ungefähr betitelte die *Frankfurter Allgemeine Zeitung* Perowskit bereits als „Wundermaterial der Fotovoltaik“. Doch bevor Perowskit-Solarzellen im großen Stil zum Einsatz kommen können, müssen die Materialien noch optimiert werden, unter anderem in puncto Langlebigkeit und Stromausbeute. Eine entscheidende Stellschraube ist dabei ihre chemische Zusammensetzung. „Die Herstellung von Perowskit-Solarzellen war bislang eher Alchemie als Chemie, da man kein gutes wissenschaftliches Verständnis

des Materials hatte. Mit unseren Methoden können wir nun viele grundlegende Vorgänge aufklären. Und durch das gewonnene Verständnis sind dann systematische Verbesserungen möglich“, sagt Rüdiger Berger.

Blick in die Solarzellen

Eigentlich sind er und Stefan Weber Experten für Rastersondenmikroskopie, mithilfe derer sie Grenzflächen untersuchen. Diese Methode nutzt die Wechselwirkung zwischen einer sehr feinen Spitze, der sogenannten Sonde, und der Oberfläche einer Probe, um diese zu kartieren. Die Methode gibt dabei wahlweise Aufschluss über die Struktur oder über die elektronischen Eigenschaften, und das mit einer Auflösung vom Nano- bis zum Pikometerbereich. Zum Vergleich: Atome haben einen Durchmesser von bis zu 100 Pikometern. Die Mainzer Forscher entwickeln die Rastersondenmikroskopie ständig weiter und un-

tersuchen damit ganz unterschiedliche Materialien. Zu den Solarzellen aus Perowskit kamen sie dabei eher auf Umwegen.

Am Anfang von Stefan Webers Zeit am Max-Planck-Institut für Polymerforschung – er hatte als Doktorand gerade in Rüdiger Bergers Arbeitsgruppe angefangen – stand ein Forschungsaufenthalt an der Seoul National University in Südkorea. Dort blätterte er durch ein Fachjournal und stieß auf einen Artikel über die Messung lichtinduzierten Stroms in organischen Solarzellen. Zellen also, die im Wesentlichen aus einer Kunststoffolie bestehen. Die Autorinnen und Autoren beschrieben darin, wie sie den Strom mithilfe von Rastersondenmikroskopie auf der Nanoebene untersuchten. Stefan Weber war begeistert: „Eine so simple Messung, die unglaublich viele Informationen liefert.“ Ihm war sofort klar: „Das will ich in meiner Doktorarbeit machen.“ Rüdiger Berger war von der Idee auch schnell überzeugt, und zusammen fassten sie den Plan, ähnliche Untersuchungen an organischen Solarzellen zu machen, die als ebenfalls kostengünstige und zudem flexible Alternative zu Siliciumzellen gehandelt werden.

Die beiden Forscher wollten mithilfe der Rastersondenmikroskopie nicht nur die Oberflächen der Solarzellen kartieren, sondern auch in diese hineinschauen. Ihr Plan war es, das Zusammenspiel der verschiedenen Schichten im Querschnitt zu untersuchen. Davon gibt es – unabhängig, ob es sich um Silicium-, Kunststoff- oder Perowskitzellen handelt – mindestens drei: In der Mitte liegt das Halbleitermaterial, das im Fall der organischen Solarzelle aus Kunststoff besteht; unterhalb und oberhalb befinden sich zwei leitende Schichten, die als Elektroden dienen und die elektrischen Pole bilden. Sie sammeln die Ladungsträger ein, die durch das Licht im Halbleiter erzeugt werden – nur deshalb wird eine Solarzelle zur Stromquelle. Damit das Licht den Halbleiter erreicht, muss eine der beiden Leiterschichten durchsichtig sein. In manchen Solarzellen kommen weitere Schichten hinzu, etwa um den



Wundermaterial der Fotovoltaik – so nannte die *Frankfurter Allgemeine Zeitung* Perowskit. Einen einzelnen Kristall hat das Mainzer Max-Planck-Team mit dem Rasterkraftmikroskop gescannt und anhand der Messung ein farbiges 3D-Bild erzeugt.

AUF DEN PUNKT GEBRACHT

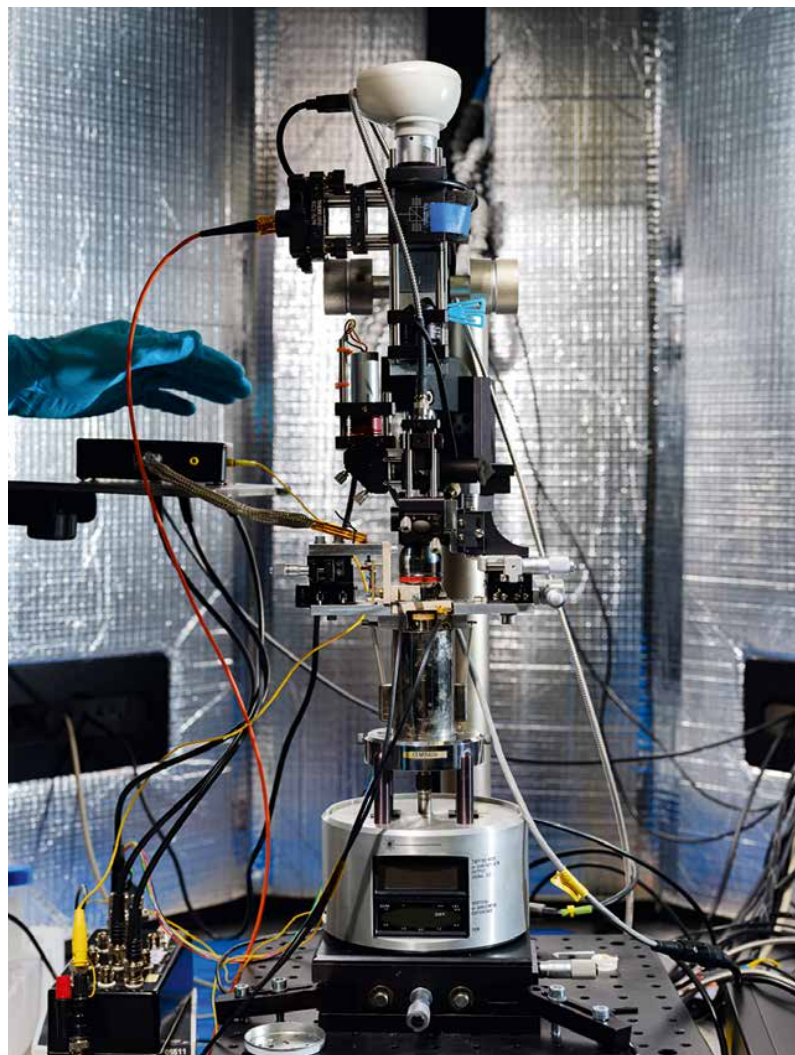
Solarzellen aus oder mit Perowskit könnten leistungsfähiger und preiswerter sein als rein auf Silicium basierende Module.

Forschende des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung untersuchen mittels Rastersondenmikroskopie die Vorgänge in Perowskitzellen, um weitere Verbesserungen etwa in deren Effizienz zu ermöglichen.

Mit ihren Untersuchungen haben sie aufgeklärt, dass die Hysterese – die Verzögerung im Stromfluss – in den Perowskitzellen durch Ansammlungen von Ladungsträgern verursacht wird.

Zudem haben die Forschenden in dem Material eine streifenförmige Anordnung unterschiedlicher Kristallorientierungen entdeckt. Da elektrische Ladungen entlang der Streifen bis zu 60 Prozent schneller fließen als senkrecht dazu, könnte ein entsprechendes Design die Solarzellen effizienter machen.

FOTO: KATRIN BINNER FÜR MPG



Vielseitiges Instrument: Ein Rasterkraftmikroskop tastet eine Probe mit einer feinen Spitze ab und liefert dabei wahlweise ein Oberflächenprofil oder Informationen über die elektronischen Eigenschaften des Materials.

Ladungstransport zu dirigieren oder die Halbleiterschicht zu schützen. Stefan Weber und Rüdiger Berger interessierten sich besonders für die Grenzflächen zwischen den verschiedenen Schichten. Denn wenn die Schichten nicht optimal zusammenspielen, kommt es an den Übergängen zum Ladungsträgerstau, und die Effizienz der Zelle nimmt ab.

Um Einblick in die Materialsandwiches zu erhalten, mussten die Mainzer Forscher die organischen Solarzellen sauber schneiden. Doch trotz zahlreicher Versuche lösten sich die einzelnen Schichten dabei stets voneinander und blättern auf. Den Ladungstransport im Inneren der Zellen konnte Rüdiger Bergers Team so

nicht untersuchen. Nun war es wieder ein Zufall, der das Mainzer Team 2012 auf eine frische Spur zu neuartigen Solarzellen brachte. Shahzada Ahmad, ein ehemaliger Kollege von Rüdiger Berger, berichtete ihm von seiner Forschung an neuartigen Perowskit-Solarzellen in Michael Grätzels Arbeitsgruppe an der École Polytechnique Fédérale in Lausanne. Die Zellen erreichten bereits in dem frühen Stadium, in dem sie sich damals befanden, erstaunliche Effizienzen. Die Schweizer Gruppe stellte den Mainzer Forschern für deren Untersuchungen auch eine Perowskit-Solarzelle zur Verfügung, die ein Diplomand eigens mit dem Zug in der Schweiz abholte. Und anders als die organischen Zellen ließ sich die Probe

auch sauber schneiden. Endlich konnten die Forscher mit der Rastersondenmikroskopie elektrische Potentiale entlang des Querschnitts einer Solarzelle messen. Damit war der Grundstein für die weitere Forschung an den Perowskit-Solarzellen gelegt.

Zunächst einmal wollte das Mainzer Team verstehen, was genau in den Perowskitzellen geschieht, wenn sie Strom erzeugen. „Im Gegensatz zu Silicium, das eher einem Stein gleicht und sich bei der Stromerzeugung kaum verändert, ist Perowskit sehr dynamisch“, sagt Stefan Weber. Denn wie eine Batterie bilden der Perowskit und die angrenzenden Schichten eine elektrochemische Zelle, in der Ionen wandern. Doch was sich genau in den

Schichten abspielt, war lange unklar. „Mit den elektrischen Methoden der Rastersondenmikroskopie haben wir die Möglichkeit, auf der Nanoebene Einblicke in das Material zu erhalten.“

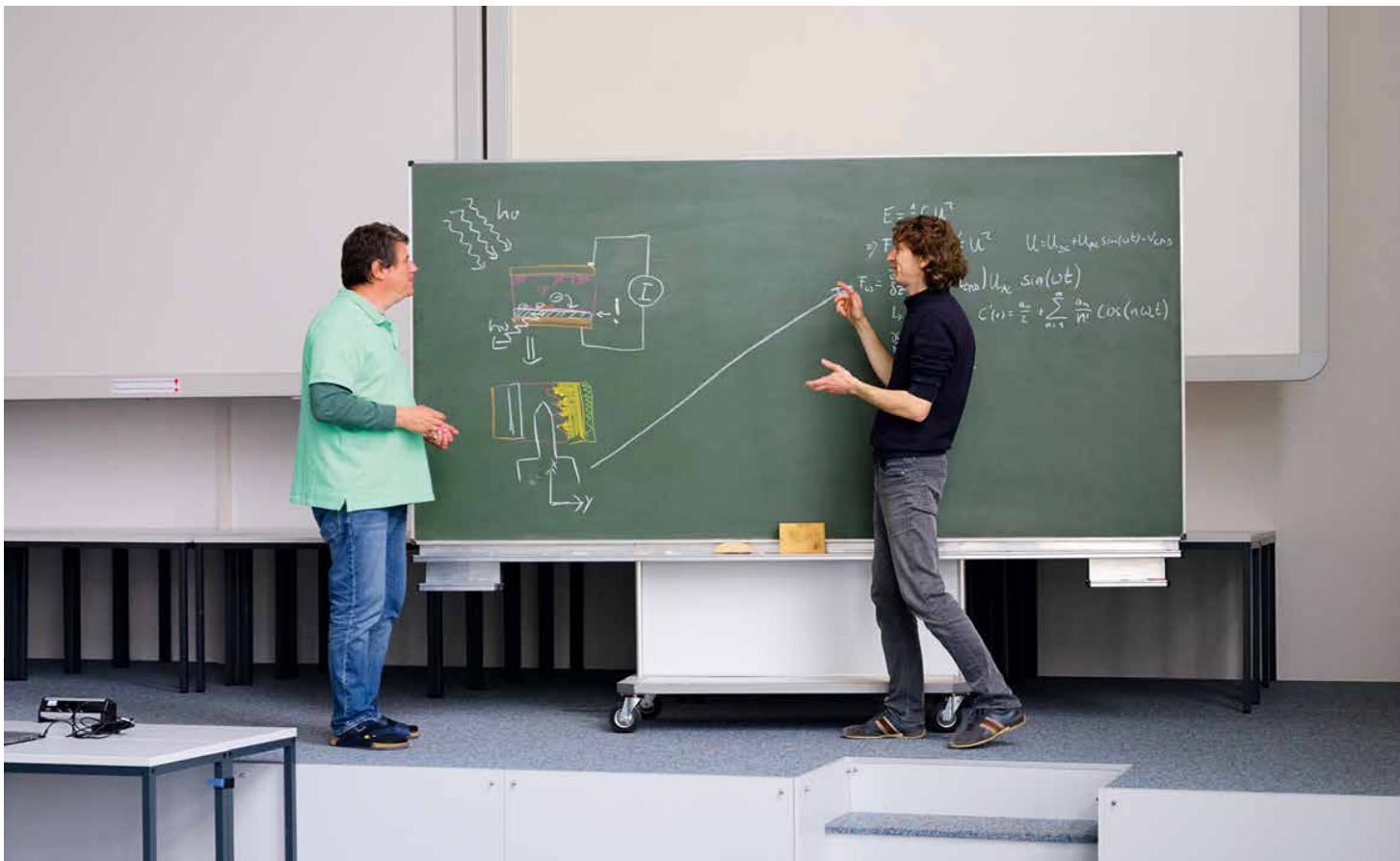
Nicht zuletzt um bei der Effizienz Fortschritte zu machen, versuchten die Mainzer Forscherinnen und Forscher etwa das Rätsel der Hysterese in Perowskit-Solarzellen zu lösen. Lange Zeit war unbekannt, warum es einen Moment dauert, bis die Zelle Strom liefert, sobald sie von Licht beschienen wird. Umgekehrt fließt der Strom noch für einen kurzen Moment weiter, wenn kein Licht mehr leuchtet. Diese Verzögerung, Hysterese genannt, tritt bei Silicium-Solarzellen nicht auf, muss aber in der Praxis berücksichtigt werden. Denn sie ist der Grund, warum die gemessene Effizienz von Perowskitzellen davon abhängt, wie die Messung genau durchgeführt wird. „Diese Ungenauigkeit ist unerwünscht“, erklärt Stefan Weber „Denn die Effizienz ist die wichtigste

Kennzahl, um verschiedene Zellen zu vergleichen. Außerdem verkürzen die Prozesse hinter der Hysterese die Lebensdauer der Zellen.“

Erst dem Team um Stefan Weber und Rüdiger Berger gelang es zu entschlüsseln, wie es zu der Verzögerung in der Stromproduktion kommt – mithilfe eines Rastersondenmikroskops. Einen ganzen Tag lang tastete die Nanospitze des Geräts den wenige Mikrometer großen Querschnitt einer Perowskit-Solarzelle ab. Punkt für Punkt schaltete das Mainzer Team eine künstliche Lichtquelle an und aus und zeichnete den zeitlichen Verlauf des elektrischen Potenzials auf. Dabei nahmen die Forschenden gewissermaßen einen Film auf, der zeigt, wie sich die Ladungsverteilung entlang der verschiedenen Schichten der Solarzelle ändert. So machte das Mainzer Team eine Beobachtung, die schließlich die Hysterese erklärte: Gleich nachdem das Licht eingeschaltet wird, sammeln sich positive La-

dungsträger am Rande der Perowskit-schicht. Sie schirmen den dahinter liegenden Minuspol ab und stören somit den Stromfluss. „Da diese Ladungen an den Grenzflächen des Perowskits auch nach dem Ausschalten des Lichts für etwa eine halbe Sekunde stabil bleiben und ein elektrisches Feld in der Zelle aufrechterhalten, spielen sie die Hauptrolle für die Hysterese“, sagt Stefan Weber. „Umgekehrt bedeutet das, dass Hysterese durch gezielte Modifikationen an diesen Grenzflächen beeinflusst oder ganz unterdrückt werden kann.“

Doch nicht nur die Vorgänge an den Grenzflächen zwischen den verschiedenen Schichten bestimmen über den Abtransport der Ladungsträger, sondern auch die elektrischen Eigenschaften der Perowskit-schicht selbst. Je schneller die vom Licht erzeugten Ladungsträger zu den Polen gelangen, desto höher ist die Stromausbeute. Daher untersuchte das Forschungsteam die elektrischen Eigenschaften



des Perowskitmaterials im Detail. Dieses ist nämlich nicht nur ein Halbleiter, sondern bringt auch weitere, bisher nur wenig verstandene Eigenschaften wie die Piezoelektrizität mit. Piezoelektrische Materialien verformen sich, wenn sie einer elektrischen Spannung ausgesetzt sind. Um diese Eigenschaft zu untersuchen, tastete Ilka Hermes aus Stefan Webers Gruppe eine Probe mit einer Mikroskopspitze ab, an der eine Wechselspannung anlag. Als Reaktion auf die Wechselspannung verformte sich der Perowskit periodisch und bewegte dabei die Spitze des Kraftmikroskops. Diese Auslenkung zeichneten die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler genau auf und erhielten so ein hochaufgelöstes Bild der piezoelektrischen Eigenschaft des Perowskites. Nach den ersten Messungen berichtete Ilka Hermes Stefan Weber überrascht, dass sie nur Streifen sehe. Aber was zunächst als unbrauchbare Messung erschien, entpuppte sich schließlich als neue Eigenschaft des

Perowskites: Entlang der Streifen änderte sich die piezoelektrische Eigenschaft des Materials kaum, zwischen hellen und dunklen Streifen dagegen sehr. Der Unterschied erklärt sich durch zwei verschiedene Orientierungen des Perowskitkristalls in benachbarten Streifen. „Danach stellen wir uns die Frage, ob die Streifen auch Einfluss auf die Funktion einer Perowskit-Solarzelle haben“, sagt Stefan Weber.

Autobahnen für Elektronen

2020 wiesen Ilka Hermes und Stefan Weber dann tatsächlich nach, dass diese mikroskopischen Strukturunterschiede eine Rolle für den Ladungstransport spielen. Dazu kombinierten sie die Bilder eines Piezokraftmikroskops mit Daten eines Photolumineszenzmikroskops. „Unser Photolumineszenz-Detektor funktioniert ähnlich wie eine Radarfalle“, erklärt Ilka Hermes. „Wir messen damit auf mikroskopischer Ebene die Geschwindigkeiten der Elektronen in verschiedenen Richtungen.“ So stellten die Forschenden fest, dass sich die Elektronen entlang der Streifen rund 50 bis 60 Prozent schneller bewegten als senkrecht dazu. „Die Streifen sind wie winzige Autobahnen für die Elektronen“, sagt Stefan Weber. Entsprechend könnten Perowskit-Solarzellen, bei denen man darauf achtet, dass die Streifen zu den Elektroden führen, deutlich effizienter sein. Dies könnte man beispielsweise durch gezielte mechanische Bearbeitung oder eine geeignete Temperaturbehandlung des Materials erreichen.

Ob sich Perowskit als Material für Solarzellen letztlich durchsetzen wird, hängt von weiteren Fortschritten ab. Ein großes Problem ist aktuell die Kurzlebigkeit des Materials. Denn Feuchtigkeit und Sonnenlicht setzen Perowskit zu, sodass die Leistung eines Solarmoduls nach und nach sinkt. Und obwohl die Zellen stetig langlebiger werden, hat man die gewünschten 20 bis 25 Jahre noch nicht erreicht. Diesem Ziel widmet Rüdiger Berger ein neues Forschungsprojekt, das er

GLOSSAR

PEROWSKITE

sind Materialien mit einer kubischen Kristallstruktur. Dazu zählen bleihaltige Ammonium-Halogenide, die als Halbleiter in Solarzellen Verwendung finden können.

PIEZOELEKTRISCHE MATERIALIEN

verformen sich, wenn eine Spannung an sie angelegt wird, weil sich dadurch ihre Kristallstruktur ändert.

RASTERSONDENMIKROSKOPIE

Diese Methode, bei der eine Probe mit einer feinen Spitze abgetastet wird, gibt je nach Betriebsmodus Aufschluss über die Oberflächenstruktur oder die elektrischen Eigenschaften einer Probe.

zusammen mit Shahzada Ahmad startet. Ahmad hatte die Mainzer Forschung an den neuartigen Solarzellen 2012 angestoßen und leitet mittlerweile eine Arbeitsgruppe am Basque Center for Materials, Applications & Nanostructures nahe Bilbao. „Wir werden eine Schutzschicht einbauen, um die Diffusion von Wasser zu verhindern und die Zellen langlebiger zu machen“, erläutert Rüdiger Berger.

Ein weiteres Problem ist, dass die vielversprechendsten Perowskit-Solarzellen Blei enthalten, das zumindest in der EU als giftiger Inhaltsstoff geächtet ist. Viele Forschungsanstrengungen suchen deshalb nach einem guten Ersatz für das Blei oder aber Mittel und Wege, das Blei in den Solarzellen unschädlich zu machen. Oxford PV, der Marktführer auf dem Gebiet der Perowskit-Solarzellen, lässt sich von diesen Problemen allerdings nicht beirren. Spätestens für 2022 hat das Unternehmen den Start der Produktion einer Tandemzelle aus Silicium und Perowskit in Brandenburg angekündigt. Bald dürften die ersten Solarzellen also schwarz von den Dächern grüßen.

Ein Plan für neue Experimente: Rüdiger Berger (links) und Stefan Weber besprechen, welche Erkenntnisse über Perowskit-Solarzellen ihre Versuche liefern können.

