

Perowskit-Halbleiter für Solarzellen und Optoelektronik

Eine Halbleiter-Tinte für die Zukunft

LUKAS SCHMIDT-MENDE | SELINA OLTTHOF | VLADIMIR DYAKONOV

Nasschemisch hergestellte Halbleiter haben den Vorteil, dass sie einfach, skalierbar und auf beliebigen Untergründen prozessiert werden können. Bisher galten sie aber als defektreich und daher ungeeignet für Halbleiterbauelemente, insbesondere Solarzellen, Leucht- oder Laserdioden. Bestimmte metallhalogenidhaltige Perowskite brechen nun mit dieser Regel. Ein Einblick in den Stand dieser neuen Materialentwicklung und aktuelle Forschungsergebnisse.

Perowskite sind Verbindungen mit einer bestimmten Kristallstruktur, die in einer Vielzahl verschiedener Zusammensetzungen existieren. Viele Perowskite besitzen außergewöhnliche und spannende Eigenschaften. So werden oxidische Perowskite in keramischen Hochtemperatur-Supraleitern eingesetzt, andere Perowskite sind ferroelektrisch, weisen also spontane dielektrische Polarisierung auf.



Abb. 1 Pilotlinie für die Produktion von Silizium-Perowskit-Tandemsolarzellen bei der Oxford PV GmbH in Brandenburg (© 2019 Oxford PV).

Eine neue Entdeckung ist die Anwendung bestimmter halbleitender, halogenhaltiger Perowskite in Solarzellen. Solche Solarzellen können thermisch aufgedampft oder nasschemisch hergestellt werden. Im letzteren Fall verarbeitet man das Perowskitmaterial aus einer Lösung wie eine „Solarzellenfarbe“, um damit Dünnschicht-Solarzellen herzustellen (Abbildung 1). Bisher dachte man, dass eine solche Herstellungsweise aufgrund von ungepaarten chemischen Bindungen immer zu vielen Defekten im auskristallisierten Film führt. Damit wäre das Verfahren für Solarzellen oder andere Halbleiteranwendungen ungeeignet. Perowskit-Solarzellen haben uns aber demonstriert, dass sie trotz dieser Herstellungsweise sehr wohl hohe Wirkungsgrade von mehr als 25% aufweisen können. Damit funktionieren sie ähnlich gut wie aufwendig hergestellte einkristalline Silizium-Solarzellen.

Schon lange war man auf der Suche nach einem Material, das einfach und günstig produzierbar ist, aber dennoch hervorragende Eigenschaften als Halbleiter aufweist. In einem verwandten Forschungsgebiet gibt es schon länger Bestrebungen, organische Halbleitermaterialien zu verwenden – auch für Solarzellen. Diese lassen sich zwar ebenso einfach aus der Lösung herstellen, haben aber den entscheidenden Nachteil, dass sie wegen vieler Defekte deutlich schlechter elektrische Ladung leiten können.

Warum Perowskite so fehlertolerant sind, wird derzeit ebenso intensiv untersucht wie viele weitere interessante Besonderheiten dieser Materialien. Auch die Arbeitsgruppen der Autoren in Köln, Konstanz und Würzburg forschen daran. Neben der nasschemischen Herstellung dünner Filme sind auch Einkristalle auf einfachste Weise herstellbar, die sehr niedrige Defektdichten aufweisen. Was bei Silizium kompliziert und enorm energieaufwendig ist, kann hier sehr einfach und energiesparend bei Temperaturen nahe der Raumtemperatur bewerkstelligt werden.

Das Material Perowskit

Der Name Perowskit bezeichnet eine bestimmte Kristallstruktur, die in einer Vielzahl verschiedener Zusammensetzungen in der Natur existiert. Der deutsche Mineraloge Gustav Rose entdeckte diese Kristallform vor mehr als hundert Jahren in Kalziumtitanat (CaTiO_3). Dieses Mineral stammte aus dem Uralgebirge, und so wurde die Struktur

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

nach dem russischen Mineralogen Graf Lev Perovski benannt. Abhängig von der Materialklasse besitzen Perowskitkristalle unterschiedliche Eigenschaften, manche sind ferroelektrisch, andere supraleitend oder etwa photovoltaisch – was uns hier interessiert. Abbildung 2a zeigt die zugrunde liegende Kristallstruktur, die sich durch eine Elementkombination ABX_3 ausdrücken lässt.

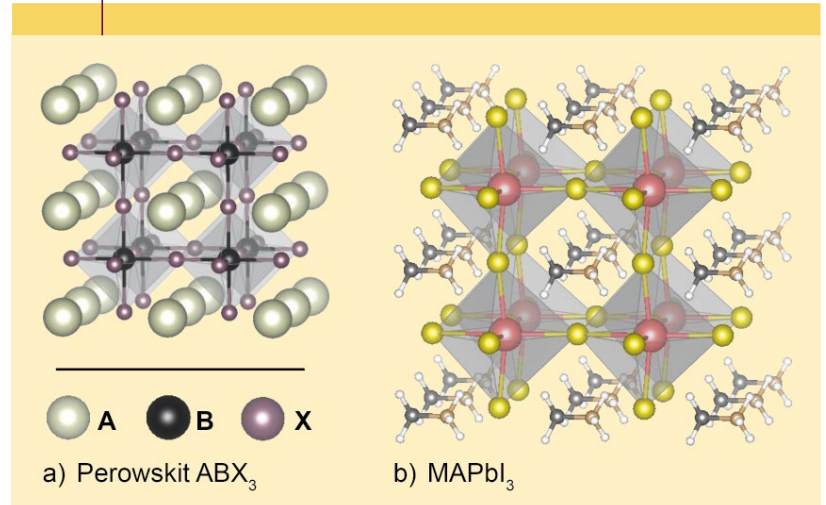
In der Vergangenheit waren hauptsächlich oxidische Verbindungen wie Strontiumtitanat ($SrTiO_3$) im Fokus der Forschung, die typischerweise eine große Bandlücke besitzen und daher keinen elektrischen Strom leiten. Erst mit dem Austausch von Sauerstoff gegen ein Halogenid wie Iod oder Brom verkleinert sich die Bandlücke und macht diese Perowskite interessant für Halbleiteranwendungen. Auf den verbleibenden Positionen A und B des Kristallgitters können nur bestimmte Elemente platziert werden, welche die Ladung kompensieren und den passenden Ionenradius besitzen. Auf der B-Position sind dies zweiwertige Metalle wie Pb, Sn, oder Ge. Auf der A-Position kann ein Cs-Kation platziert werden, aber auch ein kleineres organisches Molekül [1]. Hier passen sowohl Methylammonium ($CH_3NH_3^+$, kurz MA) als auch Formamidinium ($CH(NH_2)_2^+$, kurz FA). $MAPbI_3$ ist dabei das wohl am besten untersuchte Material dieser Klasse (Abbildung 2b).

Durch Änderung der Zusammensetzung lässt sich die elektronische Struktur über einen weiten Bereich variieren. Besonders eindrucksvoll sieht man dies wohl an der Veränderung der Bandlücke und als Folge der Farbe der Perowskitfilme, wie Abbildung 3 zeigt. Iodverbindungen haben die kleinste Bandlücke, wodurch sie einen weiten Spektralbereich absorbieren und dunkel erscheinen. Bromide weisen eine Bandlücke im grünen Bereich des Spektrums auf und sehen daher gelb bis orange aus. Im Gegensatz zu diesen halbleitenden Verbindungen absorbieren Schichten mit Chlor nicht im sichtbaren Bereich, sind also transparent und haben demnach eine große Bandlücke. Aber nicht nur eine vollständige Substitution, also Ersetzen, der verschiedenen Komponenten ist möglich, sondern auch graduelle Änderungen in den Energieniveaus und Bandlücken können durch Mischen der Komponenten erreicht werden. So kann die Bandlücke ideal an die jeweilige Anwendung angepasst werden.

Dies ist zudem nützlich, um die Stabilität der Materialien zu verbessern. Schon bald musste man nämlich feststellen, dass $MAPbI_3$ sich durch Hitze oder Luftfeuchte schnell in die Ausgangsstoffe PbI_2 und MAI zersetzt. Andere Materialien wie $FAPbI_3$ oder $CsPbI_3$ sind thermisch stabiler, neigen aber zu unerwünschten Phasenübergängen. Durch gezieltes Mischen kann man sowohl eine hohe Absorption als auch gute Stabilität erreichen, beispielsweise in der Mischung $Cs_{0,1}FA_{0,9}Pb(Br_{0,1}I_{0,9})_3$. Zu geringen Teilen kann auch Rb^+ eingebaut werden, obwohl der Ionenradius eigentlich zu klein für das Gitter ist. Auch damit wurden Verbesserungen der Solarzellenstabilität demonstriert [2].

Das Material ist aber nicht nur vielseitig, es weist auch außergewöhnlich gute Materialeigenschaften auf. Dies gilt

ABB. 2 | PEROWSKITE



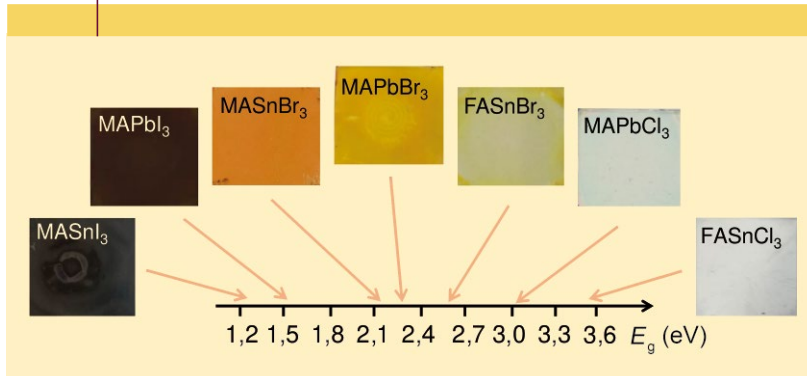
a) Allgemeine kubische Perowskitstruktur ABX_3 . b) Struktur des organisch-anorganischen Mischkristalls $MAPbI_3$.

vor allem für die optoelektronischen Halbleiteranwendungen. Perowskit-Halbleiter lassen sich so designen, dass die Bandlücke energetisch zur Absorption von Photonen aus dem sichtbaren Spektrum passt. Auf diesem Gebiet schlagen sie sogar Galliumarsenid, das als ideales anorganisches Halbleitermaterial zum Beispiel für Solarzellen gilt. Die Bandstruktur weist zudem eine starke Krümmung auf. Dabei gilt die Regel: Je stärker diese gekrümmt ist, desto geringer ist die effektive Masse der darin befindlichen Ladungsträger. Das heißt, dass die Elektronen im Leitungsband und die Löcher im Valenzband vergleichsweise leicht beweglich sind und so für einen ausgeglichenen Ladungsträgertransport sorgen.

Am meisten überrascht allerdings die hohe Defekttoleranz. Obwohl noch nicht alle Fragen dazu geklärt sind, weist vieles darauf hin, dass die stark ionische Bindung zwischen dem Metall und Halogenid im Perowskit dazu führt, dass Defekte im Kristall wie Korngrenzen, Fehlstellen oder Zwischengitteratome höchstens zu energetisch flachen Fallenzuständen führen. Das heißt, dass sich die Defekte innerhalb der Bandlücke nahe an den Bandkanten befinden (Abbildung 4 rechts). Viele Defekte liegen sogar in den Bändern selbst und beeinflussen daher die elektronischen Eigenschaften nicht.

Deshalb kommt es in Solarzellen oder Fotodetektoren kaum zu Verlusten, indem die durch Photonenabsorption erzeugten Elektronen und Löcher wieder rekombinieren. Die Ladungsträgermobilität ist hoch, und die Spannungsverluste in den Solarzellen sind extrem gering. Dies ist nicht der Fall in den konventionellen Halbleitern wie Silizium oder auch anderen Dünnschichtanwendungen wie Cadmiumtellurid. Bei diesen können Defekte generell auch tief in der Bandlücke liegen, wo sie dann wie eine energetische Trittleiter in der sonst verbotenen Bandlücke die Rekombination ungünstig befördern können. Deshalb müssen diese

ABB. 3 | BANDLÜCKEN UND FARBEN

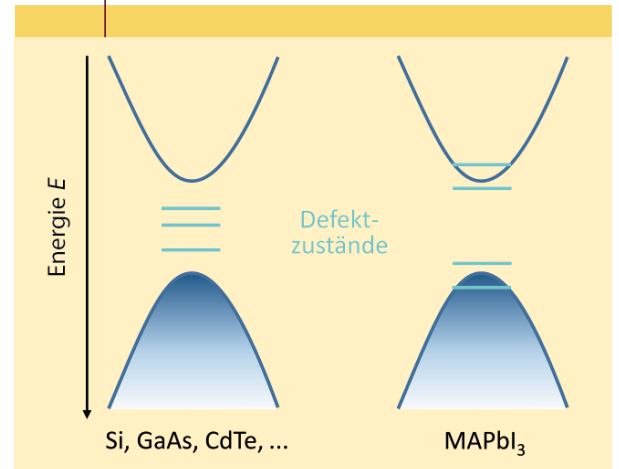


Fotos von Perowskitfilmen auf Glas sowie die dazugehörige Bandlücke E_g .

Materialien möglichst defektfrei hergestellt werden, um effiziente Bauteile zu schaffen (Abbildung 4).

Ein weiterer Faktor ist die geringe Bindungsenergie von Elektronen-Loch-Paaren, Exzitonen, in den Perowskit-Halbleitern. Sie erlaubt es, die negativen und positiven Ladungsträger bei Raumtemperatur einfach voneinander zu trennen und abzutransportieren. Das ist für Solarzellen vorteilhaft, bei der Anwendung in Leuchtdioden allerdings von Nachteil. In einer leuchtenden Diode müssen schließlich die Ladungsträger, auch wenn sie kaum in Exzitonen gebunden sind, effizient unter Lichtabstrahlung rekombinieren können. Um diese Rekombination zu garantieren, muss man auf Perowskit-Nanopartikel zurückgreifen oder Schichten aufbauen, die einen unerwünschten Abtransport der Ladungsträger blockieren.

ABB. 4 | FALLENZUSTÄNDE



Schematische Darstellung von tiefen Fallenzuständen in „konventionellen“ Halbleitermaterialien (links), die durch Defekte verursacht werden, verglichen mit den flachen Fallenzuständen in MAPbI_3 (rechts).

Solarzellen

In Solarzellen wird Licht in elektrischen Strom umgewandelt (s. Kasten „Solarzellen“). Gerade für die Herstellung von Solarzellen wäre ein Prozess auf Basis einer Lösung sehr erstrebenswert für eine günstige Massenproduktion. Solche Solarzellen könnte man flächendeckend einsetzen – quasi über Drucken mit einer Solarzellentinte. Wie beim Zeitungsdruck will man „Solarzellenfarbe“ im Rolle-zu-Rolle-Druckverfahren auf Meterware auftragen, als Film mit aktiven Schichtdicken von wenigen hundert Nanometern. Dies könnte die Kosten für solche Solarzellen erheblich senken.

Auch die Energierücklaufzeit würde sich stark verkürzen, das heißt, die Solarzelle kann im Betrieb den Energieaufwand für ihre Herstellung schon in kurzer Zeit zurückgewinnen. Da die Herstellung konventioneller Solarzellen sehr energieintensiv ist, haben diese eine Energierücklaufzeit bis zu einigen Jahren. Herstellungsverfahren hingegen, die bei niedrigen Temperaturen laufen, haben das Potenzial, die Energierücklaufzeit auf wenige Wochen oder sogar nur Tage zu reduzieren.

Daher wird intensiv an Materialien geforscht, die aus Lösung prozessiert werden können. Eine solche Forschungsrichtung sind organische Solarzellen [3], die man auch als Lösung auftragen kann. Diese erreichen inzwischen relativ beeindruckende Wirkungsgrade von mehr als 15%, kommen damit aber bei Weitem nicht an den Wirkungsgrad von kristallinen anorganischen Halbleitersolarzellen heran. Es kam daher überraschend, als 2012 aus Lösung hergestellte Perowskit-Solarzellen auf Anhieb Wirkungsgrade von etwa 10% erreichten. Trotz ihrer intrinsischen Fehlerhaftigkeit, die bei einer nasschemischen Filmherstellung aus Lösung unvermeidlich ist, gelang es dann innerhalb von nur wenigen Jahren, den Wirkungsgrad dieser Solarzellen mit mehr

SOLARZELLEN

In Solarzellen wird Licht in elektrischen Strom umgewandelt. Dafür benötigt man Halbleiter mit einer Bandlücke, deren Energie im Bereich der Energie des sichtbaren Lichtes liegt. Die Absorption von Licht im Halbleiter führt dazu, dass elektronische Zustände angeregt werden, es bilden sich Elektron-Loch-Paare, Exzitonen genannt. Die Bindung dieser Paare muss gebrochen werden, damit die Elektronen und Löcher getrennt werden. Das ist bei Solarzellen wichtig, damit die negativen und positiven Ladungsträger auf entgegengesetzten Wegen in einem äußeren Schaltkreis als Strom abgeführt werden können.

Eine Solarzelle wird durch verschiedene Parameter charakterisiert: Kurzschlussstrom (J_{SC}), offene Klemmspannung (V_{OC}) und den Füllfaktor (FF), aus denen der Wirkungsgrad (η) einer

Solarzelle berechnet werden kann [3, 10]. In einfachen Solarzellen, die auf nur einem Halbleitermaterial beruhen, ist der theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrad auf circa 34% begrenzt. Der Grund für dieses Shockley-Queisser-Limit: Höher energetisches Licht, etwa UV-Licht, führt zwar in einen höher angeregten elektronischen Zustand, das Elektron relaxiert aber anschließend von dort sehr schnell in den ersten angeregten Zustand und verliert dabei die zusätzliche Energie in nicht nutzbarer Form. Zugleich wird niederenergetisches Licht nicht absorbiert, da dessen Energie nicht ausreicht, um ein Elektron über die Bandlücke anzuregen. Dies führt dazu, dass Halbleiter mit einer Bandlücke von etwa 1,3 eV ideal für die optimale Lichtausbeute des Sonnenlichtes sind.

als 25% an Siliziumsolarzellen heranzubringen. Damit wurden die Perowskit-Solarzellen in der Dünnschicht-Solarzellentechnologie sogar führend, etwa im Vergleich zu Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS).

In Abbildung 5 sind die Wirkungsgrade verschiedener Solarzellentypen aufgetragen [4]. Für die Photovoltaik geeignete Perowskitkristalle sind aus organischen (Kationen) und anorganischen Komponenten (Anionen) aufgebaut. Besonders vielversprechende Verbindungen bestehen derzeit aus den drei Kationen Rb^+ , Cs^+ und Formamidinium (FA). Diese *Dreifach-Kationen-Perowskite* weisen eine erhöhte Stabilität gepaart mit einem photovoltaischen (PV) Wirkungsgrad von mehr als 20% auf. Den derzeit höchsten PV-Wirkungsgrad von über 25% erzielte vor kurzem das südkoreanische Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT). Die eindrucksvolle Steigerung des Wirkungsgrads durch den Fortschritt bei Perowskit-Solarzellen ist in Abbildung 5 deutlich erkennbar (orangene Kurve). Keine andere Solarzellentechnologie hat einen vergleichbar steilen Anstieg vorzuweisen.

Daher ist es kein Wunder, dass die Entdeckung, wie gut dieses Material in Solarzellen einsetzbar ist, in der Forschung ein extrem starkes Interesse hervorgerufen hat. Wegen der bestehenden Eigenschaften dieses nasschemisch hergestellten Halbleiters sprechen viele von einem Paradigmenwechsel. Die Grundlagen und die Funktionsweise von Perowskit-Solarzellen und von weiteren optoelektronischen Anwendungen der Perowskite, etwa als Leuchtdioden oder Fotodetektoren, sind allerdings noch nicht vollständig verstanden.

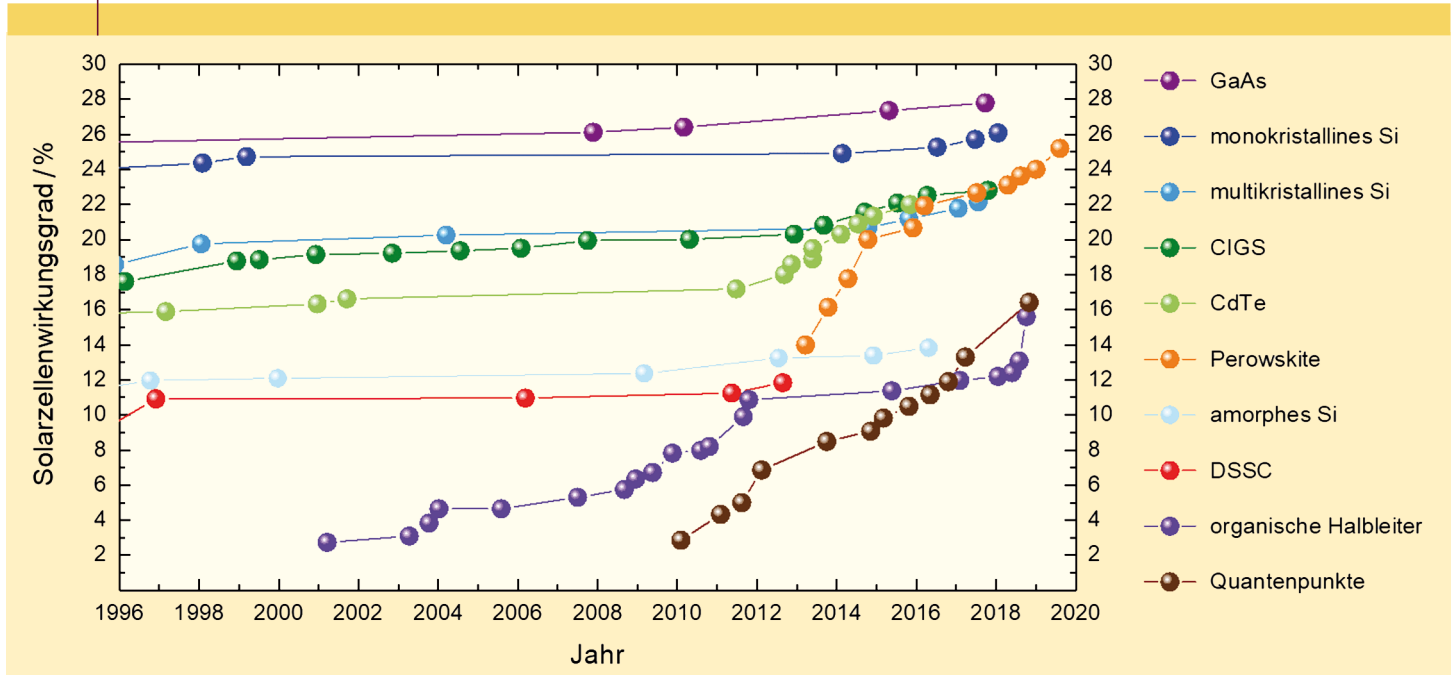
Im Fokus der derzeitigen Forschung stehen die verschiedenen Modifikationen des Perowskitmaterials selbst, Grenzflächeneigenschaften und Schichtarchitekturen, mit dem Ziel, die Leistung der Solarzellen zu verbessern, das heißt, sie effizienter und stabiler zu machen. Auch wenn inzwischen schon viele Fortschritte im Bereich der Stabilität gemacht wurden, ist dies gerade im Hinblick einer Kommerzialisierung dieser neuen Technologie wichtig. Abhängig vom speziellen Typ erreichen Perowskit-Solarzellen inzwischen auch teilweise unter erschwerten Umweltbedingungen, zum Beispiel bei erhöhter Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Beleuchtungsstärke schon Lebensdauern von mehreren tausend Stunden, bis ihr anfänglicher Wirkungsgrad auf 85% gesunken ist [5].

Daneben spielt auch die Toxizität eine Rolle. Bisher basieren die effizientesten Perowskit-Solarzellen auf Pb-Basis, enthalten also toxisches Blei. Trotz vieler spannender Ansatzpunkte, das Blei zu ersetzen, gelang es bisher nicht, bleifreie Perowskit-Solarzellen mit vergleichbar hohem Wirkungsgrad zu entwickeln. Hier muss die Rolle des Bleis besser verstanden werden, um gezielt nach ungiftigen Alternativen zu suchen. Um dem großen Forschungsbedarf gerecht zu werden und dem hohen wissenschaftlichen Interesse entgegenzukommen, initiierten wir, die Autoren dieses Artikels, einen DFG-Forschungsschwerpunkt (s. „DFG-Forschungsschwerpunkt SPP2196“, S. 302).

Leuchtdioden

Die faszinierenden Eigenschaften der Perowskit-Halbleiter legen es nahe, über Solarzellen hinaus an weiteren opto-

ABB. 5 | WIRKUNGSGRAD VON SOLARZELLEN



Entwicklung des Wirkungsgrads verschiedener Solarzellen im Lauf der Jahre. Perowskit-Solarzellen sind in orange dargestellt. Derzeit erreichen sie Wirkungsgrade über 25%. Sie sind damit vergleichbar mit anderen Dünnschichttechnologien und auch kristallinen Siliziumsolarzellen (Daten aus [4]).

elektronischen Anwendungen zu forschen. Eine davon sind Leuchtdioden, denn eine LED funktioniert im Prinzip wie eine umgekehrte Solarzelle. Statt Licht in elektrischen Strom umzuwandeln, verwandelt sie elektrischen Strom in Licht. Dabei rekombinieren innerhalb der Leuchtdiode elektrische Ladungsträger unter Emission von Photonen. Ähnlich wie bei Solarzellen kann man auch für Leuchtdioden einen Wirkungsgrad definieren, der bestimmt, welcher Prozentsatz der injizierten Ladungsträger unter Emission von Licht rekombiniert.

Bei Leuchtdioden spielt jedoch nicht nur der Wirkungsgrad eine Rolle, sondern auch die abgestrahlte Wellenlänge. Je nach Material gibt es verschiedene LEDs, die Licht einer spezifischen Wellenlänge, zum Beispiel rot, grün oder blau, abstrahlen. Die große Vielfalt der chemischen Zusammensetzung von Perowskiten erlaubt ein einfaches Einstellen der gewünschten Wellenlänge. Dank dieser Flexibilität lässt sich das gesamte sichtbare Lichtspektrum abdecken.

Wie bei den Solarzellen ist die Qualität des Perowskitfilms entscheidend für die Leistungsfähigkeit einer LED. In verschiedenen Beispielen wurde gezeigt, dass das Einbauen bestimmter Polymere glatte, dichte und damit weitgehend defektfreie Filme ergibt, die hohe Wirkungsgrade aufzeigen. Abbildung 6 zeigt das Foto einer LED, bei der durch Zusätze in der Perowskitlösung die Filmkristallisation positiv beeinflusst wurde, um so eine LED mit 15,5% Quantenwirkungsgrad zu erhalten [6].

Bei Leuchtdioden sind Perowskit-Nanopartikel oder Strukturen mit eingebauten ladungsträgerblockierenden Schichten besonders interessant, weil sie die Bewegung der Ladungsträger auf eine Fläche begrenzen und so die Rate der lichtemittierenden Rekombination erhöhen. Hier ist es auch wichtig, die Defektdichte im Perowskitfilm zu minimieren, da an Defekten häufig nichtstrahlende Rekombination stattfindet und diese somit einen Verlustkanal darstellen. Da die Defektdichte an Oberflächen besonders hoch ist,

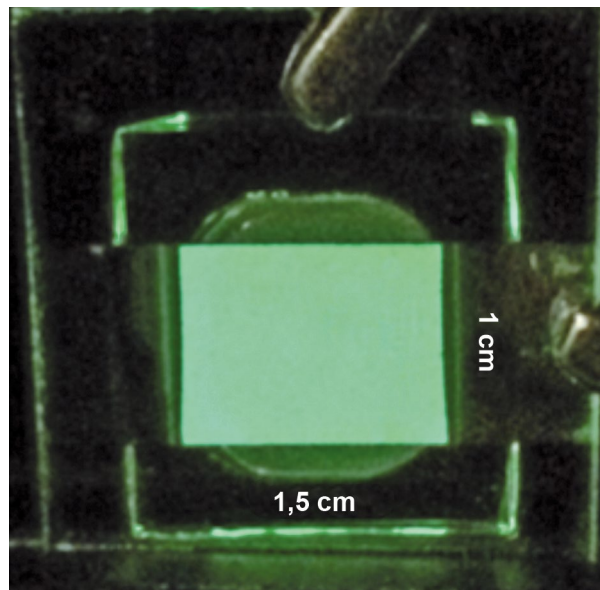


Abb. 6 Grüne LED (aus [6]).

kann hier eine Oberflächenpassivierung zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades führen. Für den Nahinfrarotbereich konnten besonders effiziente Perowskit-LEDs hergestellt werden, mit Quantenwirkungsgraden von mehr als 20%.

Um kommerzielle Weißlicht-LEDs herzustellen, wird meist ein gelbgrüner oder rotgrüner Phosphor durch eine blaue LED, zum Beispiel aus GaN, angeregt [7]. Die Alternative ist eine UV-LED, die rote, grüne und blaue Phosphore zum Leuchten bringt. Leider sind Farbreinheit und Farbmischung bei solchen konventionellen LEDs deutlich eingeschränkt. Hier bieten Perowskite mit schier unendlichen Möglichkeiten der chemischen Zusammensetzung eine einfache Möglichkeit, die Farbe der Lichtemission einzustellen und so durch Mischung verschiedener LEDs Weißlicht mit der gewünschten spektralen Zusammensetzung zu generieren. Es gibt inzwischen auch geschichtete Perowskite, die schon von sich aus eine breitbandige Photolumineszenz aufweisen. Bisher wurde hauptsächlich an Perowskit-Solarzellen geforscht, aber die Ergebnisse im Bereich der Perowskit-LEDs sind auch außerordentlich vielversprechend, sodass wir hier in Zukunft sicher noch einige spannende Innovationen sehen werden.

Fotodetektoren

Fotodetektoren, also Fotodioden, sind als Anwendung den Solarzellen zur Stromerzeugung im Prinzip sehr ähnlich, nur dass hier der Fokus auf der Messung von geringen Lichtintensitäten liegt, die ein elektrisches Signal erzeugen sollen. Gute Fotodetektoren müssen daher sehr empfindlich sein, das heißt, eine hohe und schnelle Detektionsrate für Photonen aufweisen. Dafür ist es notwendig, dass der Detektor im zu messenden Wellenlängenbereich sehr gut absorbiert und einen schnellen Ladungstransfer erlaubt, ohne dass die von den Photonen freigesetzten Ladungen durch Rekombination in Defektzuständen verloren gehen.

DFG-FORSCHUNGSSCHWERPUNKT SPP2196

In Deutschland gibt es derzeit ein durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördertes Schwerpunktprogramm (SPP) zur Perowskit-Halbleiter-Forschung. Im Rahmen des SPP2196 „Perovskite Semiconductors: From Fundamental Properties to Devices“ werden in einer Vielzahl verschiedener Forschungsprojekte die fundamentalen Eigenschaften von Perowskit-Halbleitern untersucht.

Das Programm startet gerade mit seiner ersten Förderperiode und wird eine Gesamtlaufzeit von sechs Jahren haben. Die dort geförderten Projekte wurden durch ein internationales Gutachterkomitee aus einer Vielzahl

von spannenden Vorschlägen ausgewählt.

Das Forschungsfeld hat einen stark interdisziplinären Charakter und umfasst Physik, Chemie und Materialwissenschaften mit vielen unterschiedlichen Fragestellungen. Daher haben sich schon Forscherinnen und Forscher mit verschiedenen Schwerpunkten mehrheitlich aus Deutschland, aber auch der Schweiz, Luxemburg und England für einzelne Projekte zusammengefunden. Weitere Informationen zu dem Schwerpunktprogramm, den einzelnen Projekten und den Teilnehmern finden sich auf www.perovskite-research.de.

Gerade für Fotodetektoren, die auf einem Chip integriert sind, sind lösungsprozessierbare Halbleitermaterialien hochinteressant, weil sie in kleinsten Strukturen geschrieben oder gedruckt werden können. Es gibt erste, vielversprechende Perowskit-Detektoren, die auf unterschiedlichen Probengeometrien basieren. Neben Detektoren für das sichtbare Spektrum, wurden auch schon Röntgenstrahlen-Detektoren hergestellt, allerdings mit relativ großen Einkristallen.

Komplexere Anwendungen wie Fototransistoren wurden ebenfalls schon demonstriert. Solche Transistoren enthalten eine Fotodiode, arbeiten aber zugleich als Verstärker für den Fotostrom, weshalb sie besonders empfindlich sind.

Laser

Zu den derzeitigen Anwendungen konventioneller Halbleiter gehören Laser. Auch Perowskit-Halbleiter können Laserstrahlung erzeugen, wie gezeigt wurde. Für die meisten Laserexperimente wurden spezielle hochkristalline Nanostrukturen aus Perowskiten verwendet, wie Nanodrähte, Quantenpunkte oder auch Nanoplättchen.

Abbildung 7 zeigt ein Beispiel für einen Mikrolaser auf Basis von Nanoplättchen aus CsPbX_3 [8]. Bei solchen Lasern kann man ebenfalls die Wellenlänge variieren, indem man für die Halogenid-Ionen X Brom, Chlor, Iod oder deren Kombinationen einsetzt. Auch hier sehen wir wieder den großen Vorteil der chemischen Anpassungsmöglichkeit, der in konventionellen Halbleitern nicht möglich ist.

Zukunftsperspektiven

Alle diese Anwendungsbeispiele von der Solarzelle bis zum Laser zeigen das Potenzial der Perowskite für optoelektronische Anwendungen.

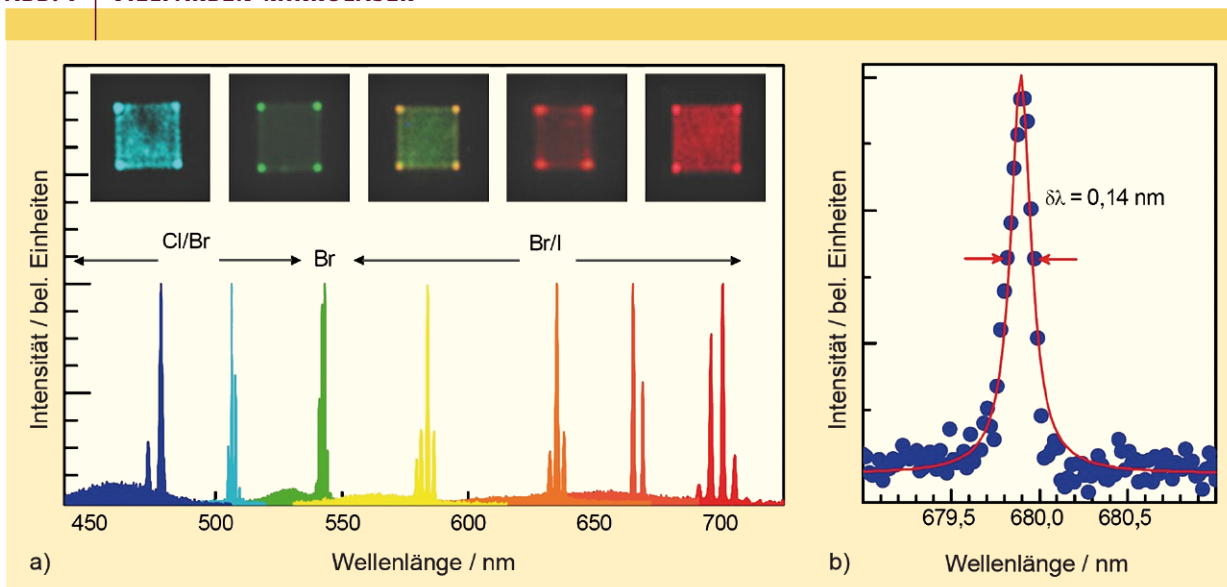
Die Vorteile der Perowskite sind die einfache, nasschemische Herstellung und die hohe Flexibilität in der chemischen Modifizierung, die es erlaubt, ihre Eigenschaften für die jeweiligen Anwendungen maßzuschneidern.

Auf dem Weg in die Kommerzialisierung von Perowskit-Halbleitern sind allerdings auch noch Hindernisse zu überwinden. Als die zwei größten Hindernisse gelten derzeit die geringe Langzeitstabilität und das toxische Blei als Inhaltstoff. Die Forschung arbeitet derzeit intensiv daran, die Stabilität zu erhöhen, und die Lebensdauern sind in der Tat schon deutlich angestiegen. Es gibt eine Vielzahl an Firmen und Forschungseinrichtungen, die in dem Bereich intensive Entwicklung betreiben – von jungen Startups bis zu etablierten Unternehmen.

Abbildung 8 listet die Einrichtungen auf, die beispielsweise auf dem Gebiet der Perowskit-Solarzellen-Patente führend sind. An erster Stelle steht Oxford PV, ein Startup, das unter anderem in Brandenburg eine Pilot-Linie für die Herstellung von Silizium-Perowskit-Tandem-Solarzellen aufbaut (Abbildung 1). Gerade in Tandem-Solarzellen können Perowskite zum idealen Partner für ein herkömmliches Material wie Silizium werden, da deren Bandlücke beliebig an dessen Eigenschaften angepasst werden kann. So lässt sich in einem recht einfachen Verfahren eine optimierte Tandem-Solarzelle herstellen.

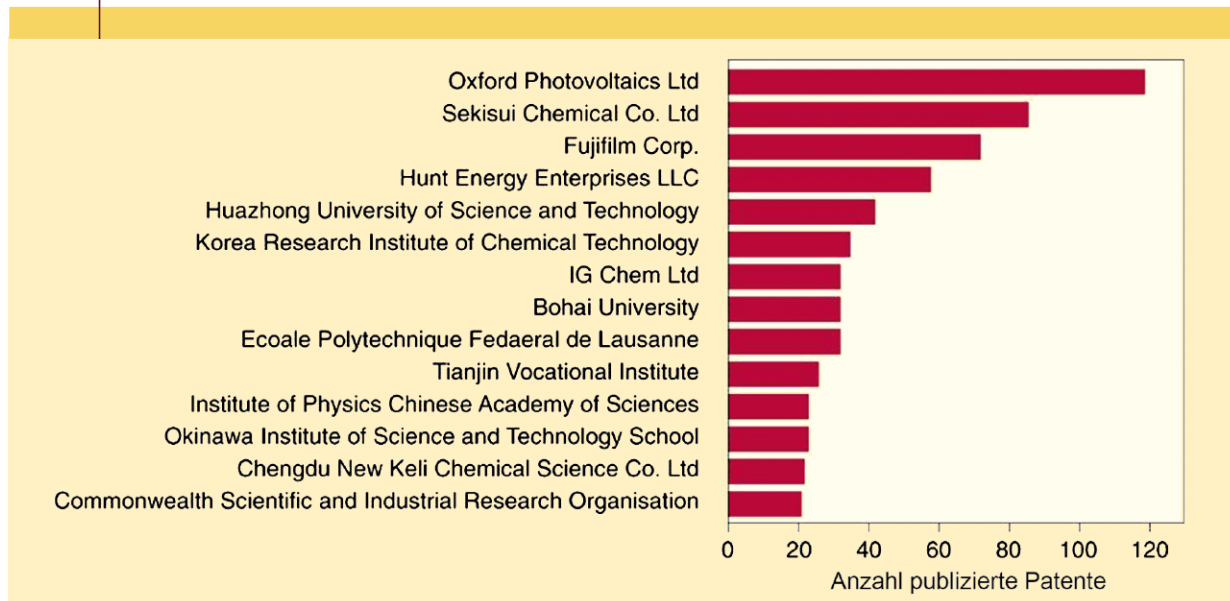
Wir sind überzeugt davon, dass uns auf dem Gebiet der Perowskite noch einige Überraschungen und viele neue Erkenntnisse erwarten. Neben der Grundlagenforschung, die weitere Informationen über die genaue Funktionsweise und Besonderheiten ergeben wird, werden wir in nicht allzu weiter Zukunft erste Produkte auf dem Markt sehen.

ABB. 7 | VIELFARBEN-MIKROLASER



Vielfarben-Mikrolaser auf der Basis von anorganischem CsPbX_3 -Perowskit. Links: Spektren der Perowskit-Nanoplättchen, die mit verschiedenen Halogenid-Ionen verwendet werden, von links nach rechts steht X für $\text{Cl}_a\text{Br}_{3-a}$, Br , und $\text{Br}_d\text{I}_{3-d}$. Rechts: Laser-mode für CsPbBr_3 -a (aus [8], © 2016 John Wiley and Sons).

ABB. 8 | SOLARZELLEN-FORSCHUNG



Diese 14 Einrichtungen besitzen die meisten Patente auf dem Gebiet der Perowskit-Solarzellen (aus [9], © 2018 Nature Materials).

Zusammenfassung

Das Forschungsgebiet der Perowskit-Halbleiter entwickelt sich rasant. Ein Vorteil besteht darin, dass sich damit Solarzellen und optoelektronische Bauelemente von der Fotodiode bis zum Laser einfach aus einer Lösung herstellen lassen. Damit ist zum Beispiel die Herstellung durch Drucken einer „Solarzellentinte“ möglich. Der geringe Energiebedarf durch niedrige Prozesstemperaturen verkürzt zudem die Energierückgewinnungszeit drastisch im Vergleich zu konventionellen Solarzellen. Obwohl noch eine junge Technologie, erreichen Perowskit-Solarzellen bereits heute Wirkungsgrade bis etwa 25% und sind damit auf Augenhöhe mit konventionellen Dünnschichttechnologien. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass sich die Bandlücke durch chemische Modifikation einfach an Anwendungen anpassen lässt. Zu den Herausforderungen der Forschung zählen noch die geringe Lebensdauer und chemische Langzeitstabilität sowie die Suche nach ungiftigen Ersatzstoffen für das Blei. Kommerzielle Anwendungen sind bereits absehbar.

Stichwörter

Perowskit-Halbleiter, Perowskit-Solarzellen, aufdruckbare Solarzellenfarbe, Energierückgewinnungszeit, Fotodetektoren, Halbleiter-Laser.

Literatur

- [1] D. Weber, Zeitschrift für Naturforschung B **1978**, 33, 1443.
- [2] M. Saliba et al., Science **2016**, 354, 206.
- [3] B. Ecker, Physik in unserer Zeit **2011**, 42(2), 84.
- [4] www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html
- [5] R. Wang et al., Adv. Funct. Mater. **2019**, 2, 1808843.
- [6] M. Ban et al., Nat. Commun. **2018**, 9, 3892.
- [7] C. Kölper et al., Physik in unserer Zeit **2011**, 42(2), 92.
- [8] Q. Zhang et al., Advanced Functional Materials **2016**, 26, 6238.
- [9] H. J. Snaith, Nature Materials **2018**, 17, 372.
- [10] O. Breitenstein, Physik in unserer Zeit **2013**, 44(6), 294.

Die Autoren



Lukas Schmidt-Mende studierte Physik in Aachen und Heidelberg und promovierte an der Universität Cambridge, UK. Es folgten Postdoc-Aufenthalte an der Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne und Cambridge, UK. 2007 wurde er Professor an der LMU München. Seit 2011 ist er Professor an der Universität Konstanz im Fachbereich Physik. Seine Arbeitsgruppe untersucht fundamentale Eigenschaften von Metalloxid-Nanostrukturen und organischen, hybriden und Perowskit-Solarzellen.



Selina Olthof studierte Physik in Stuttgart, machte ihre Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Festkörperphysik und promovierte 2010 an der TU Dresden, gefolgt von einem Postdoc-Aufenthalt in Princeton. Seit 2013 leitet sie eine Nachwuchsgruppe zum Thema Oberflächenforschung an der Universität zu Köln. 2018 hatte sie als Eleonore Trefftz-Stipendiatin eine halbjährige Gastprofessur an der TU Dresden.



Vladimir Dyakonov promovierte am Ioffe-Institut in Sankt-Petersburg in Russland. Danach folgten Forschungsaufenthalte an den Universitäten Bayreuth, Antwerpen, Linz und Oldenburg. Seit 2004 leitet er den Lehrstuhl für Experimentalphysik an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg sowie den Bereich Energieeffizienz am Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE Bayern). Seine Forschung umfasst u.a. neuartige Funktionsmaterialien für den Energiebereich.

Anschrift

Prof. Dr. Lukas Schmidt-Mende, Universität Konstanz, Fakultät für Physik, Fach 680, Universitätsstr. 10, 78457 Konstanz.
lukas.schmidt-mende@uni-konstanz.de,
dyakonov@physik.uni-wuerzburg.de,
solthof@uni-koeln.de