

Tandemsolarzellen mit Perowskiten – Die neuen Stars der Photovoltaik



HZB

Prof. Dr. Christiane Becker
christiane.becker@helmholtz-berlin.de

Prof. Dr. Steve Albrecht
steve.albrecht@helmholtz-berlin.de

Fraunhofer ISE

Prof. Dr. Stefan Glunz
stefan.glunz@ise.fraunhofer.de

ISFH

Dr. Sarah Kajari-Schröder
kajari-schroeder@isfh.de

Dr. Sascha Wolter
wolter@isfh.de

KIT

PD Dr. Alexander Colsmann
alexander.colsmann@kit.edu

Dr. Ulrich W. Paetzold
ulrich.paetzold@kit.edu

ZAE

Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
vladimir.dyakonov@zae-bayern.de

ZSW

Dr. Erik Ahlswede
erik.ahlswede@zsw-bw.de

Prof. Dr. Michael Powalla
michael.powalla@zsw-bw.de

Die globale Energiewende kann nur gelingen, wenn die Photovoltaik einen maßgeblichen Beitrag zur nachhaltigen Stromerzeugung leistet. Die Photovoltaik-Forschung arbeitet daran, die Stromerzeugungskosten von Solarzellen zu minimieren und die Wettbewerbsfähigkeit weiter zu steigern. Die marktdominierende Technologie von Silizium-Solarzellen ist – erfreulicherweise – mittlerweile so ausgereift, dass sich deren Wirkungsgrade dem physikalischen Limit von etwa 29,5% [Richter, Schäfer] annähern.

Durch Reduktion der Kosten von Solarzellenmaterialien und Solarzellenherstellung allein ist die Senkung der Stromerzeugungskosten allerdings nur noch begrenzt möglich, da jede Solarzelle gewisse Fixkosten hat, so genannte „Balance of System Costs“ (BOS). Dazu gehören beispielsweise Kosten für Kabel, Wechselrichter, Modulrahmen und insbesondere die limitiert zur Verfügung stehenden Flächen. Daher ist es sehr wichtig, an der Stellschraube „Effizienz“ zu drehen und deutlich höhere Wirkungsgrade für die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrischen Strom zu realisieren. Es müssen also neue Solarzellenkonzepte entwickelt werden, die signifikant höhere Wirkungsgrade als reine Silizium-Solarzellen ermöglichen und mehr Leistung pro Fläche generieren.

Verlustmechanismen

Der Wirkungsgrad von Silizium-Solarzellen, wie auch von allen anderen Einfachsolarzellen, ist unter anderem durch zwei große Verlustmechanismen beschränkt:

- Zum einen können Photonen des Sonnenspektrums, deren Energie geringer ist als die elektronische Bandlücke von Silizium, nicht absorbiert werden. Daher können sie auch nicht zur Umwandlung in elektrischen Strom genutzt werden (► *Abbildung 1a*). Dieser Verlustmechanismus betrifft den Teil des Sonnenspektrums mit einer Wellenlänge größer als circa 1200 nm.
- Zum noch größeren Anteil wirken sich Thermalisierungsverluste aus: Photonen mit einer Energie größer als die elektronische Bandlücke von Silizium werden zwar absorbiert, setzen aber den überschüssigen Anteil ihrer Energie gegenüber der elektronischen Bandlücke in Wärme um. Dieser überschüssige Anteil ist so für die Stromumwandlung verloren.

Das Tandemsolarzellen-Konzept

Genau hier setzt das Tandemsolarzellen-Konzept an, um die Thermalisierungsverluste zu verringern. Der hochenergetische Anteil des Sonnenlichts wird von einem Solarzellenmaterial mit großer elektronischer Bandlücke in einer so genannten „Topzelle“ absorbiert und mit viel geringeren Thermalisierungsverlusten in Strom umgewandelt. Der niederenergetische Anteil des Sonnenlichts ist nicht verloren, sondern wird von einer darunter liegenden Solarzelle, der „Bottomzelle“ mit niedrigerer elektronischer Bandlücke absorbiert und ebenfalls mit reduzierten Thermalisierungsverlusten verwertet (► *Abbildung 1b*).

Welche Materialien eignen sich nun als „Topzellen“-Partner für die etablierte Silizium-Photovoltaik oder für ebenfalls kommerziell erhältliche Dünnschicht-Solarzellen, die auf Chalkopyriten basieren? Silizium und Chalkopyrite, wie beispielsweise Kupfer-Indium-Gallium-Selenid, weisen eine ähnliche Bandlücke E_G von 1.12 bzw. 1.15 eV auf. Das Partnermaterial sollte also eine elektronische Bandlücke im Bereich von 1.5 bis 2 eV haben und selbst mit hoher Effizienz Sonnenlicht in Strom umwandeln.

Bei Verwendung von III-V-Halbleitern als „Topzelle“ zeigt sich deutlich das enorme Potenzial des Mehrfachsolarzellenkonzepts. Unlängst wurde eine monolithische Mehrfachsolarzelle basierend auf III-V-Halbleitern und Silizium realisiert, die einen stabilen Weltrekord-Wirkungsgrad von 34,1% auf einer Fläche von 4 cm² aufweist [Cariou, ISEPresse22]. Damit wird das physikalische Limit einer reinen Siliziumsolarzelle von etwa 29,5% [Richter, Schäfer] deutlich übertroffen. Die Unterzelle aus Silizium weist passivierende Kontakte (TOPCon) auf beiden Seiten und eine spezielle Lichtfallenoptik für infrarotes Licht auf. Darauf befinden sich die mittlere Solarzelle aus GaAs und die Topsolarzelle aus GaInP [Cariou]. Für eine großtechnische Umsetzung dieser vielversprechenden Technologie ist allerdings noch eine deutliche Senkung der Prozesskosten notwendig, die momentan intensiv bearbeitet wird.

Bis vor circa 10 Jahren war außer den III-V-Halbleitern kein Solarzellenmaterial in Sicht, das als Topzellenpartner für die etablierte Silizium- und Chalkopyrit-Solarzellentechnologie in Frage käme und selbst gut genug ist, um eine Wirkungsgradsteigerung zu ermöglichen.

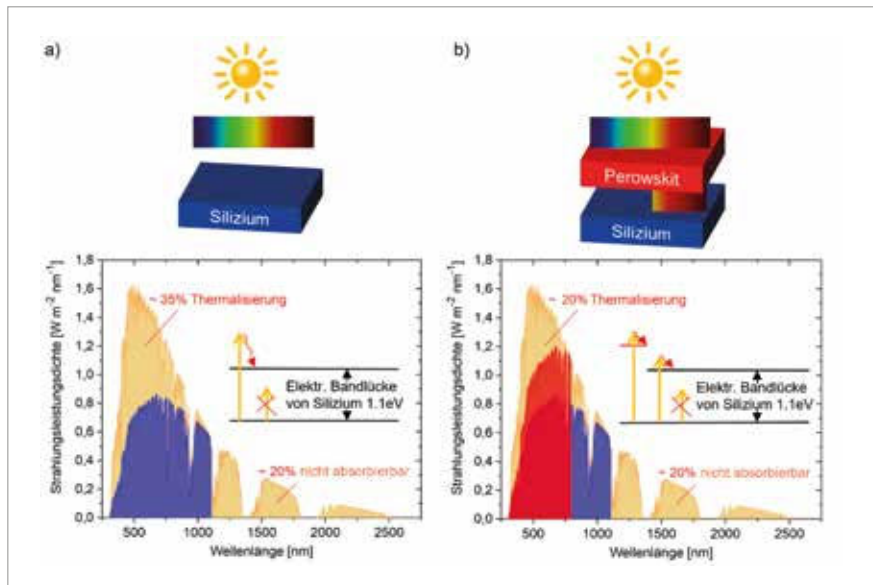


Abbildung 1

Ausnutzung des Sonnenspektrums

a) Verlustmechanismen in Einfachsolarzellen:

- Photonen mit einer Wellenlänge größer 1200 nm werden nicht absorbiert.
- Photonen mit einer Wellenlänge kleiner 1100 nm verlieren Energie durch Thermalisierung.

b) Tandemsolarzellen Konzept:

Durch Kombination der Silizium-Solarzelle mit einer „Topzelle“ lassen sich Thermalisierungsverluste reduzieren und so das Sonnenspektrum besser ausnutzen.

Das hat sich mit dem Aufkommen von Perowskit-Materialien (► *Abbildung 2*) grundlegend geändert. Der Kristall, der den Perowskiten seinen Namen gab, ist Kalzium-Titan-Oxid und hat eine kubische oder orthorhombische Gitterstruktur, die mit der chemischen Formel ABC_3 auftritt (► *Abbildung 2a*):

- A) Bei den verwendeten Solarzellen-Materialien nimmt den Gitterplatz A des Kalzium-Kations entweder ein organisches Molekül oder Cäsium (Cs) ein.
- B) An die Stelle des Titans auf Gitterplatz B kommen Blei (Pb) oder Zinn (Sn).
- C) Die C-Gitterplätze des Oxids nehmen die Halogenide Jod (I), Brom (Br) oder Chlor (Cl) ein.

Perowskit-Solarzellen haben eine rasante Entwicklung hinter sich und spielen nach nur 10 Jahren Forschungsarbeit mit Einfachsolarzellen-Rekordwirkungsgraden über 25 % in derselben Liga mit wie die etablierten Solarzellen-Materialien Silizium, Chalkopyrite und III-V-Halbleiter.

Die Gründe dafür sind vielfältig. Perowskit-Materialien weisen einige für Solarzellenanwendungen günstige Eigenschaften auf.

Zu den Vorteilen gehören unter anderem

- Hoher Absorptionskoeffizient: Nur wenige 100 Nanometer dünne Schichten reichen aus, um alle hochenergetischen Photonen zu absorbieren.
- Defekt-Toleranz: Defekte in der Kristallstruktur wirken sich vergleichsweise wenig auf die Solarzellen-Wirkungsgrade aus.
- Gezielt durchstimmbare elektronische Bandlücke.
- Herstellung aus billigen und häufig vorkommenden Materialien
- Einfache und großflächige Herstellungstechniken: beispielsweise Schleuderbeschichtung, Ko-Verdampfen und Drucken aus der flüssigen Phase [Lim]

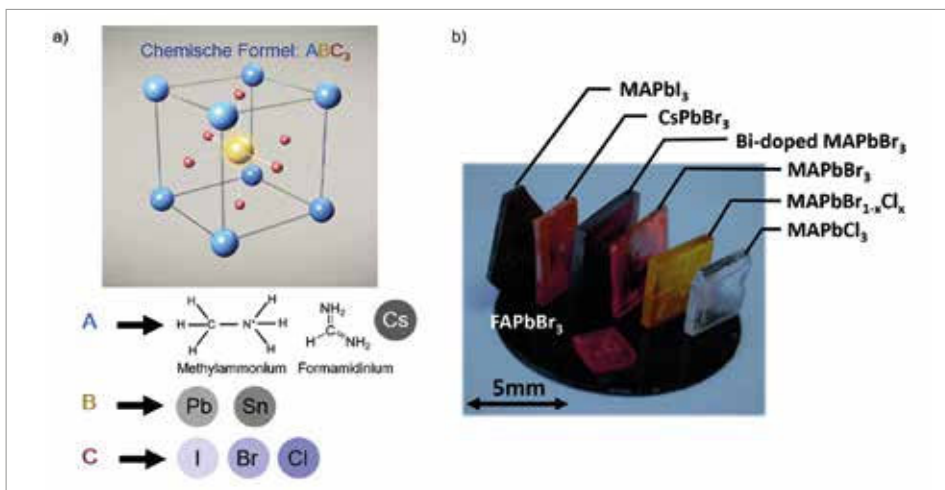


Abbildung 2

Perowskite als Topzellen-Materialien

a) Perowskite treten mit der chemischen Formel ABC_3 auf:

Gitterplatz A: organische Moleküle oder Cäsium
 Gitterplatz B: Blei (Pb) oder Zinn (Sn)
 C-Gitterplätze: Halogenide wie Jod (I), Brom (Br) oder Chlor (Cl).

b) Optimierter Mix:

Durch Mischen dieser Einzelkomponenten lassen sich Perowskit-Materialien mit maßgeschneiderten optischen und elektronischen Eigenschaften herstellen.

Abbildung 3

Monolithische Perowskit-Silizium-Tandemsolarzelle:

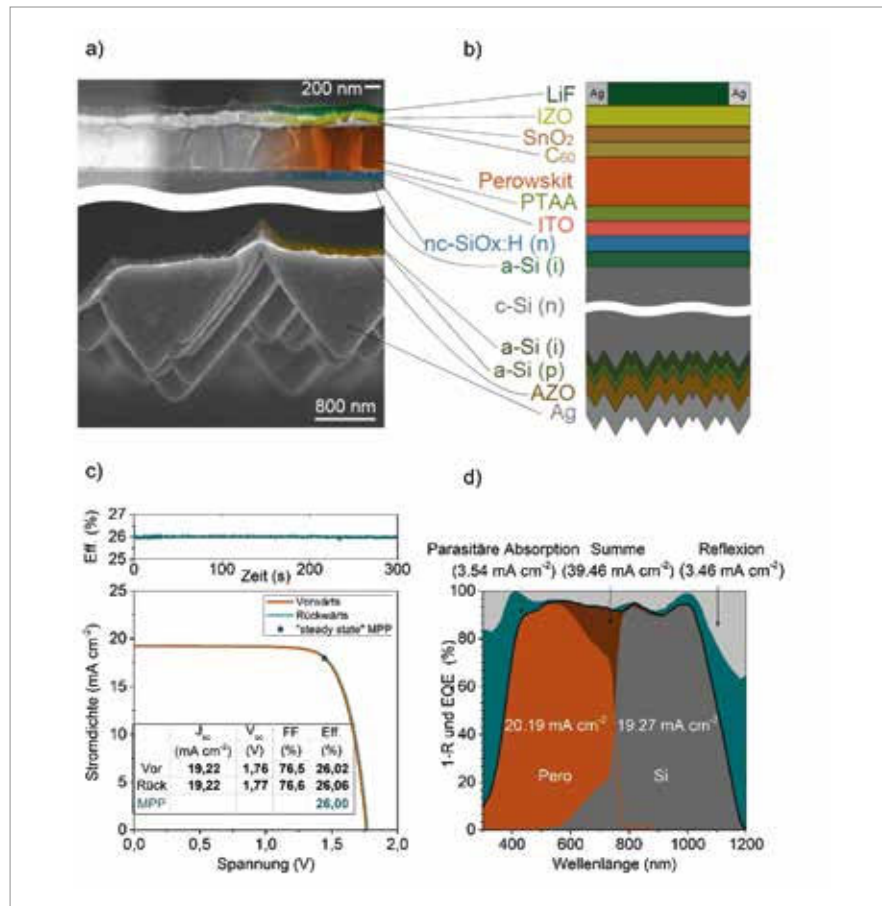
a) Querschnitt mit der Perowskit-Topzelle (oben) und der Rückseite der Silizium-Bottomzelle (unten)

b) schematische Darstellung des Schichtstapels

c) Strom-Spannungskennlinie und Wirkungsgrad-Verlauf

d) 1-Reflexion (1-R) und Externe Quanten Effizienz (EQE): Die integrierten Stromdichten für Perowskit-Topzelle (20.19 mA cm^{-2}) und Silizium-Bottomzelle (19.27 mA cm^{-2}) sind gut angepasst.

(Adaptiert von [Köhnen] – Published by The Royal Society of Chemistry.)



Es gibt allerdings auch noch zwei große Herausforderungen, an denen derzeit intensiv geforscht wird:

- Mangelnde Stabilität, insbesondere, wenn Perowskite organische Komponenten enthalten
- Blei-Anteil

In ► **Abbildung 3** ist ein monolithisches Tandemsolarzellen-Bauteil aus Perowskit und Silizium dargestellt [Köhnen]. „Monolithisch“ bedeutet, dass die Perowskit-„Topzelle“ und die Silizium-„Bottomzelle“ direkt miteinander in Serie geschaltet sind und somit nicht mehr BOS-Kosten als für eine Einfachszelle anfallen. Die gezeigten 26% Wirkungsgrad gehören zu den höchsten demonstrierten Effizienzen weltweit für diesen Solarzellentyp.

► **Abbildung 3a** zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme und ► **3b** die entsprechende schematische Darstellung des Schichtstapels.

► **Abbildung 3c** zeigt die gemessene Strom-Spannungskennlinie und den Verlauf der Effizienz (Eff.) über den Zeitraum von 5 Minuten.

Aufgrund der Serienschaltung von „Topzelle“ und „Bottomzelle“ ist es wichtig, dafür zu sorgen, dass in beiden Teilsolarzellen die gleiche Anzahl von Photonen absorbiert und so der gleiche Strom generiert wird. Sonst würde die Teilzelle mit dem geringeren

Strom die Leistung des gesamten Tandembauzeils limitieren.

Aus der in ► **Abbildung 3d** gezeigten Quantenausbeute wird ersichtlich, dass die beiden Stromdichten mit 20.2 mA/cm^2 und 19.3 mA/cm^2 sehr gut angepasst sind. Die Tandemsolarzelleneffizienz liegt dabei auch höher als die Wirkungsgrade der entsprechenden Einfachszellen: Das Tandemsolarzellen-Konzept ist also auch für Perowskite bereits experimentell demonstriert.

Es gibt auf internationaler Ebene aktuell weitreichende Forschungsaktivitäten, um den Wirkungsgrad von Tandemsolarzellen mit Perowskiten weiter zu steigern und die Kompatibilität mit vorhandenen Technologien zu verbessern. Hier sind exemplarisch drei Forschungsgebiete genauer beschrieben:

Anpassung der elektronischen Bandlücke

Im Hinblick auf den Einsatz in Tandemsolarzellen, bestehen organisch-anorganische Hybrid-Perowskit-Halbleiter durch die mögliche Variation der Bandlücke in diesen Materialien. Insbesondere Perowskit-Materialien mit einer weiten Bandlücke ($E_G \sim 1,65 - 1,75$) eV sind ein Schwerpunkt der aktuellen

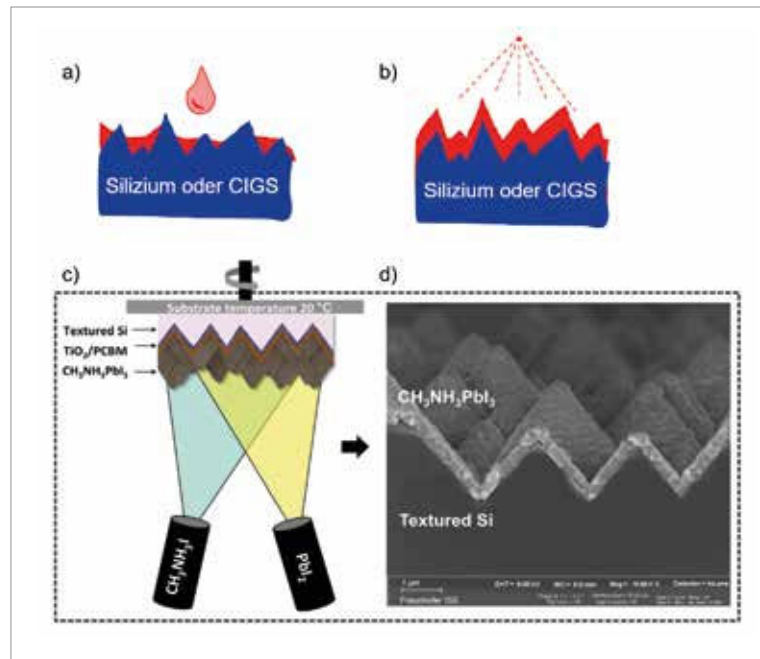


Abbildung 4
Alternative Abscheidemethoden für Perowskite und Kontaktschichten:
 a) Texturierte (nicht plane) Oberflächen eignen sich nicht für Schleuderbeschichtung mit flüssigem Beschichtungsmaterial
 b) Alternative Abscheidemethoden ermöglichen eine konformale Beschichtung texturierter Oberflächen.
 c) Simultane Verdampfung von zwei Perowskitkomponenten,
 d) Ko-verdampfte Perowskitschicht auf texturiertem Silizium.
 (Quelle: (c) und d) aus [Cojocaruu])

Forschung, da sie sich ideal für das Top-Absorbermaterial in Tandem-PV-Architekturen eignen, die auf etablierten PV-Technologien wie den marktbeherrschenden kristallinen Si-Solarzellen oder Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid(CIGS)-Dünnschicht-Solarzellen basieren.

Perowskit-Halbleiter mit weiter Bandlücke werden aufgrund ihrer Schlüsselbedeutung von mehreren Forschungsinstituten im FVEE-Verbund weiterentwickelt [Liu, Gharibzadeh]. Ein Highlight aus dem Jahr 2019 sind am KIT entwickelte 2D/3D-Perowskit-Heterostrukturen, die eine neues Konzept darstellen die Stabilität weiter zu verbessern und die Leerlaufspannung (VOC) von Multikation-Perowskit-Solarzellen zu erhöhen [Gharibzadeh]. Diese Materialkombination erlaubte es einen Wirkungsgrad von bis zu 19,4%, bei einer bemerkenswert hohen Leerlaufspannung (VOC) von 1,31 V zu erzielen.

Alternative Abscheidemethoden

Die bisher am häufigsten verwendete Herstellungsmethode für Perowskit-Schichten ist Schleuderbeschichtung aus der flüssigen Phase. Das funktioniert am besten auf planen Oberflächen, weshalb in vielen aktuellen Tandemsolarzellen-Bauteilen die Silizium-Bottomzelle eine plane Vorderseite aufweist (► *Abbildung 3a und 3b*). Dies ist aus optischer Hinsicht allerdings nicht ideal, da plane Grenzflächen oft zu erheblichen Reflexionsverlusten führen (► *grauer Bereich in Abbildung 3a*).

Die etablierte Silizium-Solarzellen-Technologie arbeitet aus diesem Grund mit Silizium-Scheiben, die

pyramidenförmige oder andere zufällige Oberflächentexturen mit Abmessungen von einigen Mikrometern aufweisen. Derartige Texturen erlauben eine sehr effektive, breitbandige Entspiegelung des Solarzellenbauteils.

Leider sind Schleuderbeschichtungsprozesse von dünnen Perowskit- und Kontaktschichten auf derartigen Texturen schwer zu realisieren (► *Abbildung 4a*). Es müssen also alternative Abscheidemethoden für Perowskit-Solarzellen entwickelt werden, um die Kompatibilität mit der etablierten Silizium-Solarzellen-Technologie zu gewährleisten (► *Abbildung 4b*). Eine aussichtsreiche Herstellungsmethode für Perowskit-Solarzellen auf texturierten Oberflächen ist Ko-Verdampfen, z.B. Blei(II)iodid (PbI₂) und Methylammoniumiodid (CH₃NH₃I). (► *Abbildung 4c*). [Wolter,Cojocaruu].

Dadurch können konformale Perowskit-Schichten selbst auf stark texturierten Oberflächen abgeschieden werden (► *Abbildung 4d*).

Eine weitere Innovation, die in den vergangenen Monaten signifikante Wirkungsgradsteigerungen im Bereich Perowskit-basierter Tandemsolarzellen ermöglicht hat, ist die Entwicklung von alternativen Lochleiterschichten. Diese so genannten „SAMs“ (engl. „self-assembled monolayers“) bedecken selbst texturierte Oberflächen konformal und sind zudem billig und transparent [Magomedov].

Dünnschicht-Solarzellen mit Chalkopyrit-Bottomzelle Dünnschicht-Solarzellen-Technologien weisen einige Vorteile auf. So sind die Verwendung von flexiblen Substraten und eine signifikante Kostenreduktion

durch weniger Materialverbrauch möglich. Perowskit-Topzellen werden daher gerne mit Chalkopyrit-Dünnschicht-Bottomzellen kombiniert. Von entscheidender Bedeutung sind dabei unter anderem die transparent leitenden Schichten des Tandemverbands. Das konventionell für den Frontkontakt auf Glas oft verwendete Indium-Zinn-Oxid (ITO) weist eine sehr geringe Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts auf, ist aber für den langwelligen Spektralbereich nicht optimal, da dort die Absorption durch freie Ladungsträger stark zum Tragen kommt.

Alternative leitfähige Kontaktschichten müssen daher eine geringe Ladungsträgerkonzentration bei gleichzeitig sehr guter Beweglichkeit der Ladungsträger erreichen können. Ein aktuell sehr interessantes Material ist hierbei Wasserstoff-dotiertes Indium-Oxid (IO:H), das deutlich geringere Absorptionsverluste im nahen Infrarotbereich ermöglicht, so dass mehr nutzbares Restlicht an der unteren Bottom-Zelle ankommt [Schultes].

Mit Hilfe der oben genannten SAM-Lochleiterschichten ist es kürzlich gelungen ein Perowskit-Chalkopyrit-Tandemsolarzellenbauteil mit Weltrekord-Wirkungsgrad von 23.3% zu realisieren [Al-Ashouri]. Zertifiziert wurde dieser Wirkungsgrad am Callab des Fraunhofer ISE. Die zertifizierte Messung von Tandemsolarzellen ist eine noch größere Herausforderung als die von Einfachsolarmodulen [Siefer] und wird weltweit nur von einer sehr kleinen Gruppe von Kalibrierlaboren wie dem AIST in Japan, dem NREL in den USA und dem Callab des Fraunhofer ISE beherrscht. Für die korrekte Vorhersage des Jahresertrages von Tandemsolarzellen sind diese exakten Messungen von größter Bedeutung

Fazit

Zusammenfassend sind Tandemsolarzellen mit Perowskiten äußerst aussichtsreiche Kandidaten, um aktuelle Wirkungsgrad-Limits von Einfach-Solarzellen zu übertreffen. Im Labormaßstab werden schon Rekord-Wirkungsgrade von Tandemsolarzellen gemessen, die oberhalb der aktuell maximalen Wirkungsgrade von Einfach-Solarzellen liegen. Kürzlich wurde am Helmholtz-Zentrum Berlin eine Perowskit-Silizium Tandem-Solarzelle mit 29,15% Wirkungsgrad realisiert [Albrecht].

Quellennachweise

- [Richter] Richter et al., Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells, *IEEE Journal of Photovoltaics* 3, 1184–1191 (2013), doi: 10.1109/JPHOTOV.2013.2270351
- [Schäfer] Schäfer und Brendel, Accurate Calculation of the Absorptance Enhances Efficiency Limit of Crystalline Silicon Solar Cells With Lambertian Light Trapping, *IEEE Journal of Photovoltaics* 8, 1156–1158 (2018), doi: 10.1109/JPHOTOV.2018.2824024
- [Cariou] Cariou et al., III–V-on-silicon solar cells reaching 33% photoconversion efficiency in two-terminal configuration, *Nature Energy* 3, 326–333 (2018), doi: 10.1038/s41560-018-0125-0
- [ISEPresse22] Pressemitteilung # 22, ISE Freiburg, 2019, <https://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-und-medien/presseinformationen/2019/fraunhofer-ise-stellt-zwei-wirkungsgradrekorde-fuer-monolithische-dreifachsolarzellen-auf-siliciumbasis-auf.html>
- [Lim] Lim et al., Wege zur Industrialisierung von c-Si/Perowskit-Tandemsolarzellen, *FVEE Themenheft 2019*, S. 47–50
- [Köhnen] Köhnen et al., Highly efficient monolithic perovskite silicon tandem solar cells: analyzing the influence of current mismatch on device performance, *Sustainable Energy Fuels* 3, 1995–2005 (2019), doi: 10.1039/C9SE00120D
- [Liu] Liu et al., Open-Circuit Voltages Exceeding 1.26 V in Planar Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* 4, 110–117 (2019), doi: 10.1021/acsenergylett.8b01906
- [Gharibzadeh] Gharibzadeh et al., Record Open-Circuit Voltage Wide-Bandgap Perovskite Solar Cells Utilizing 2D/3D Perovskite Heterostructure, *Adv. Energy Mater.* 9, 1803699 (2019), doi: 10.1002/aenm.201803699
- [Wolter] Wolter et al., Determination and influence evaluation of the acoustic impedance ratio for thermal co-evaporation, *Appl. Phys. Lett.* 113, 013301 (2018), doi: 10.1063/1.5037403
- [Cojocar] Cojocar et al., Detailed Investigation of Evaporated Perovskite Absorbers with High Crystal Quality on Different Substrates, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 26293 (2018), doi: 10.1021/acsmi.8b07999
- [Magomedov] Magomedov et al., Self-Assembled Hole Transporting Monolayer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 8, 1870139 (2018), doi: 10.1002/aenm.201801892
- [Schultes] Schultes et al., Sputtered Transparent Electrodes (IO:H and IZO) with Low Parasitic Near-Infrared Absorption for Perovskite–Cu(In,Ga)Se₂ Tandem Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.* (2019), doi: 10.1021/acsaem.9b01224
- [Al-Ashouri] Al-Ashouri et al., Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells, *Energy & Environmental Science* 12, 3356–3369 (2019), doi: 10.1039/C9EE02268F
- [Siefer] Siefer und Bett, Calibration of III-V concentrator cells and modules. 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion Hawaii. Hawaii, S. 745–748 (2006)
- [Albrecht] NREL, Best Research-Cell Efficiencies, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>