

Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH

Lichtmanagement in Perowskit/Silizium Tandemsolarzellen

Abschlussbericht über ein Projekt, gefördert unter dem Az:
37908/01 – 24/2 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr. Christiane Becker

Berlin, den 23.05.2024

Industriepate:



Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	4
2. Einleitung	4
3. Hauptteil	5
4. Fazit	13

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 1 - Herstellung von texturierten Glassubstraten mittels Nanopräge-Lithografie.....	6
Abb. 2 - Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen ausgewählter Nano-, Mikro- und Biotexturen	7
Abb. 3- Schematische Darstellung eines bifazialen PV-Moduls, für das Berechnungen des Energieertrags mit verschiedenen texturierten Gläsern durchgeführt wurden.....	8
Abb. 4 – Sonnen-Einstrahlung auf Vorder- und Rückseite des bifazialen Solar-Moduls als Funktion des Einfallswinkels für PV-Modulgläser	9
Abb. 5 - Rasterelektronenmikroskop-Querschnittsbilder von Perowskit-Solarzellen-Schichtstapeln auf unterschiedlich strukturierten Substraten.....	10
Abb. 6 - Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von oben von Perowskit-Filmen, die auf den verschiedenen Texturen gewachsen sind.	11
Abb. 7 – Schematische Darstellung des Schlitzdüsen-Beschichtungsprozesses.....	12
Abb. 8 – Fotografie eines mittels Schlitzdüsenbeschichtung hergestellten Perowskit-Films.....	12
Abb. 9 – Strom-Spannungskennlinien	13

1. Zusammenfassung

Im Rahmen des Projekts „Lichtmanagement in Perowskit/Silizium Tandemsolarzellen“ sollte die Anschlussfähigkeit von hocheffizienten, nanotexturierten Perowskit/Silizium-Tandemsolarzellen an die industrielle Umsetzung gestärkt werden. Dabei waren vor allem folgende Aspekte Gegenstand der Untersuchungen: Es sollten mit Hilfe optimierter Nano- oder Mikrostrukturen Reflexionsverluste der Solarzellen weiter reduziert werden. Ein Hauptaugenmerk lag dabei auf der Kompatibilität der Texturen mit dem Wachstum von Perowskit-Solarzellen aus flüssigen Vorläufermaterialien. Es ging darum möglichst allgemeingültig Textureigenschaften zu identifizieren, die ein defektfreies Wachstum von Perowskit-Solarzellen ermöglichen.

Als weiteren Schritt in Richtung industrielle Umsetzung wurde die Schleuderbeschichtungsmethode durch Schlitzdüsenbeschichtung als großflächig anwendbarer Perowskit-Beschichtungsmethoden ersetzt. Es konnten so texturierte Perowskit-Schichten auf bis zu 12.5 cm² Fläche hergestellt werden.

Final wurden 4-terminale Perowskit-Silizium Tandemsolarzellen präsentiert. Zum aktuellen Zeitpunkt liefern die planen Bauteile noch etwas bessere Wirkungsgrade als die Bauteile mit texturierten Oberflächen. Das Projekt hat jedoch viele wertvolle Hinweise geliefert wie dieser Herausforderung in naher Zukunft zu begegnen ist. Aktuell wird daran gearbeitet etwas flachere Texturen zu verwenden, die ein besseres Perowskit-Wachstum ermöglichen.

Im Rahmen der Arbeiten in diesem Projekt wurden etliche Texturen verwendet, die vom Industriepaten des Projekts, der temicon GmbH aus Freiburg, Deutschland, zur Verfügung gestellt wurden.

2. Einleitung

Die Vereinigung von konventionellen Silizium-Solarzellen mit neuartigen Perowskit-Solarzellen zu einem Tandem-Bauteil wird aktuell als sehr vielversprechendes Konzept in der Photovoltaik angesehen: Silizium-Solarzellen operieren bereits nahe am physikalischen Wirkungsgrad-Limit und mit Hilfe einer zusätzlichen Perowskit-Solarzelle kann dieses Limit zu potenziell geringen Kosten übertroffen werden. Zum Zeitpunkt der Antragstellung des Projekts, im November 2021, war es am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH gelungen, den Wirkungsgrad von Perowskit/Silizium-Tandemsolarzellen auf einen dieser Zeit neuen Rekordwert von 29,8 % zu steigern [1,2]. Eine entscheidende Innovation war dabei die Implementierung von Nanotexturen, die den Lichteintrag verbessern und optische Verluste minimieren. Mittlerweile hat sich das Forschungsfeld weltweit äußerst dynamisch weiterentwickelt mit demonstrierten Wirkungsgraden bis zu 33.9% [3]. In vielen der bisher demonstrierten hocheffizienten Perowskit/Silizium Tandemsolarzellen spielen Nano- oder Mikrostrukturen für ein verbessertes Lichtmanagement eine wichtige Rolle.

Die Jagd nach immer höheren Solarzellen-Wirkungsgraden ist sehr relevant für die Umwelt: Die Photovoltaik wird eine Hauptrolle spielen bei der Umstellung auf ein vollständig CO₂-freies Energiesystem. Auch wenn die Stromgestehungskosten aus der Photovoltaik in den vergangenen Jahren massiv zurückgegangen sind, ist eine weitere Kostenreduktion aus zwei Gründen nur mit innovativen Schritten möglich: 1) Der Wirkungsgrad der marktbeherrschenden Silizium-Solarzellen nähert sich dem physikalischen Limit, und 2) die fixen Systemkosten („Balance-of-System costs“) beispielsweise für Modulrahmen, Kabel, Wechselrichter und den Flächenbedarf lassen sich schwer weiter reduzieren. Die Steigerung des Wirkungsgrads von Solarmodulen ist

daher von entscheidender Bedeutung, um die Stromgestehungskosten (engl. „levelized cost of electricity“, LCOE) dieser nachhaltigen Energietechnologie - insbesondere im Hinblick auf gleichbleibend hohe System- und Flächenkosten - weiter zu senken. Dadurch wird die Photovoltaik zu einer immer wettbewerbsfähigeren Technologie zur CO₂-armen Stromerzeugung und hilft, den kompletten Ausstieg aus fossilen Energieträgern zu einem möglichst frühen Zeitpunkt zu erreichen.

Das Projekt hatte zum Ziel, die Anschlussfähigkeit von hocheffizienten, nanotexturierten Perowskit/Silizium-Tandemsolarzellen an die industrielle Umsetzung zu stärken. Dabei sollten mit Hilfe optimierter Nano- oder Mikrostrukturen Reflexionsverluste weiter reduziert und damit der Wirkungsgrad weiter gesteigert werden. Durch Verwendung großflächig anwendbarer Perowskit-Beschichtungsmethoden (Schlitzdüsenbeschichtung, Inkjet-Druck) und Nanostrukturierungsmethoden (Nanopräge-Lithographie, Heißpressen) sollte die aktive Solarzellenfläche von bisher 1 cm² auf > 20 cm² hochskaliert werden. Im Gegensatz zu den bisher präsentierten Weltrekord-Bauteilen lag in diesem Projekt der Fokus nicht auf monolithischen Tandemsolarzellen-Bauteilen mit in Serie verschalteten Perowskit- und Silizium-Teilzellen, sondern auf so genannten 4-terminalen Bauteilen: Die getrennte Kontaktierung der beiden Teilzellen trägt den bisher noch stark unterschiedlichen Lebensdauern von Perowskit- und Silizium-Solarzellen Rechnung. Perowskit-Teilzellen mit kürzerer Lebensdauer können einfacher ausgetauscht werden, was zum aktuellen Zeitpunkt die Anschlussfähigkeit an die etablierte Silizium-Solarzellentechnologie verbessert.

Aus diesem Ziel leiteten sich drei Arbeitspakete ab: Im Arbeitspaket 1 (AP1) sollten geeigneten Substrattexturen identifiziert werden, die Lichteinkopplung und Energieertrag von Solarmodulen verbessern. Zu beachten gilt hierbei, dass die Perowskit-Schichten aus der flüssigen Phase konformal, also mit doppelseitiger Textur, aufwachsen können. Im Anschluss sollten die als aussichtsreich identifizierten Texturen in Folien implementiert werden. Das darauf aufbauende Arbeitspaket 2 (AP2) hatte die Hochskalierung der aktiven Fläche von Perowskit-Solarzellen auf mindestens 20 cm² zum Ziel unter der Verwendung der in AP1 entwickelten Texturen. Entscheidend war hierbei die Anwendung von industriekompatiblen Beschichtungsmethoden wie z.B. Schlitzdüsenbeschichtung. Im finalen Arbeitspaket 3 (AP3) sollten diese großflächigen, nanotexturierten Perowskit-Solarzellen mit Silizium-Solarzellen in ein 4-terminales Tandem-Solarzellen Bauteil implementiert werden.

3. Hauptteil

a. Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte

AP1 - Herstellung und Identifizierung von geeigneten Substrattexturen

Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse sind bereits Open Access (CC BY 4.0) in den folgenden Artikeln veröffentlicht: *F. Riesebeck et al., Investigation of perovskite layer growth from solution on textured substrates, EPJ Photovoltaics 2024, <https://doi.org/10.1051/epjpv/2024017> (Abb. 1, 5-6), Referenz [4]; sowie *D. Yoo et al., Comparative Optical Analysis of Imprinted Nano-, Micro- and Biotextures on Solar Glasses for Increased Energy Yield, Solar RRL 7, 2300071 (2023), <https://doi.org/10.1002/solr.202300071> (Abb. 2-4), Referenz [5].**

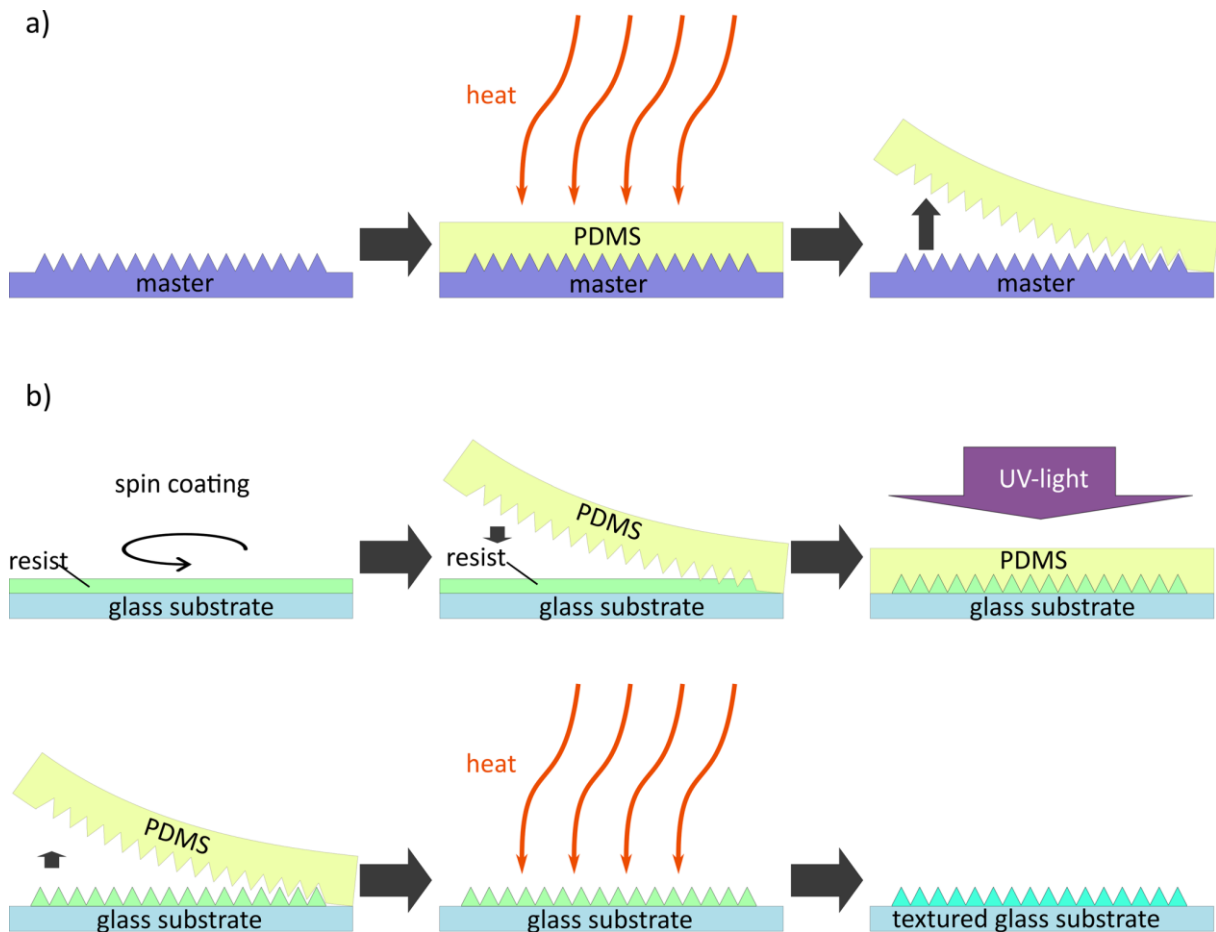


Abb. 1 - Herstellung von texturierten Glassubstraten (engl.: textured glass substrates) mittels Nanopräge-Lithografie. (a) Replikation einer invertierten Masterstruktur in einem PDMS-Stempel. (b) Prozessschritte, die erforderlich sind, um die invertierte Textur des Stempels in einen Lack (engl.: resist) auf dem Glas-Substrat zu übertragen und mit Hilfe von Hitze (engl.: heat) auszuhärten. (Abbildung ist Referenz [4] entnommen, CC BY 4.0.)

Oberflächentexturen sind unverzichtbar, um die optischen Verluste in Solarzellen zu minimieren. Insbesondere in modernen Photovoltaik (PV) Systemen wie bifazialen und gebäudeintegrierten Modulen, fällt ein großer Teil des Sonnenlichts unter großen Einfallswinkeln auf die Luft-Glas Modul-Grenzfläche. Diese PV-Modulausrichtungen erfordern in hohem Maße wirksame omnidirektionale Antireflexionsmaßnahmen. Die Texturierung von PV-Gläsern kann die Reflexionsverluste in einem breiten Spektral- und Winkelbereich wirksam verringern. In diesem Projekt wurden zunächst mehrere verschiedene künstliche und bioreplizierte Nano- und Mikrostrukturen auf Glas mittels Nanopräge-Lithographie hergestellt und der deren Einfluss auf den Energieertrag abgeschätzt.

Der Nanopräge-Lithografie-Prozess (Abb. 1) beginnt mit einer so genannten "Masterstruktur", welche künstlich hergestellt sein kann oder auch eine natürlich biologische Vorlage sein kann, wie beispielsweise ein Blatt. Zunächst wird eine invertierte Version der Masterstruktur mit einem Polydimethylsiloxan (PDMS)-Polymer hergestellt. Abbildung 1a zeigt, wie das zähflüssige PDMS auf die Masterstruktur gegossen und thermisch bei 70 °C für 30 min ausgeheizt wird. Anschließend kann der negative Stempel rückstandsfrei und zerstörungsfrei von der Masterstruktur entfernt werden, so dass das Verfahren bei Bedarf mehrfach durchgeführt werden kann. Der Stempel kann nun im zweiten Prozessschritt verwendet werden, um die Struktur auf ein beliebiges Substrat zu übertragen. Hier wurde SchottT-eco 264® Glas mit einer Dicke von 1,1 mm und einer Fläche von 25 cm² mit einem UV-härtenden Lack beschichtet. Wir verwenden hierfür

das Hybridpolymer OrmoComp 94[®] (Micro Resist Technologies). Abbildung 1b zeigt die Schritte zur Übertragung der invertierten Textur des PDMS-Stempels auf das Substrat. Der Lack wird auf das Glassubstrat in einem Schleuderbeschichtungs-Verfahren aufgetragen. Danach wird das Substrat auf einer Heizplatte erhitzt, um eventuelle Lösungsmittelreste nach der Schleuderbeschichtung zu entfernen. Der Stempel wird nun vorsichtig auf das Zielsubstrat mit Hilfe eines Metallzylinders vorsichtig auf das Zielsubstrat gerollt und eingepresst. Zum Aushärten wird unter einer handelsüblichen UVB-Breitbandlampe beleuchtet. Danach wird der PDMS-Stempel vorsichtig vom Substrat entfernt.

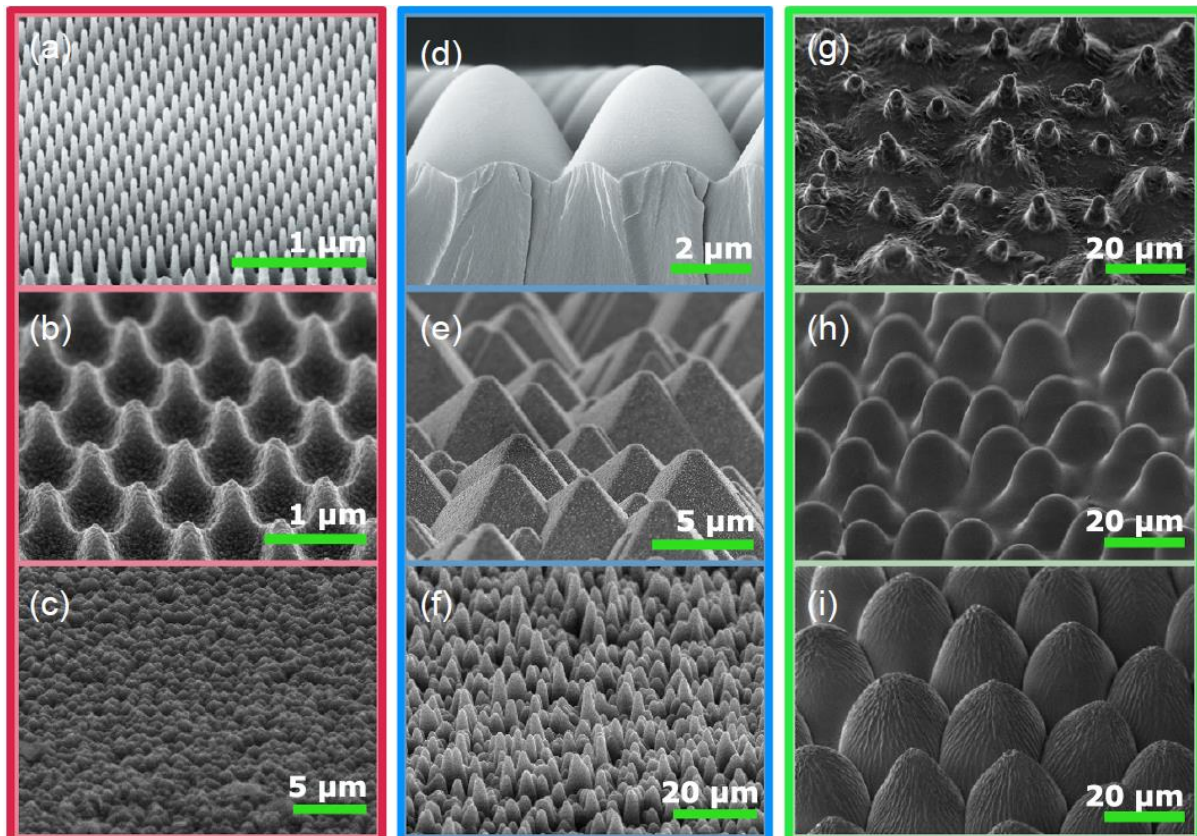


Abb. 2 - Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen ausgewählter a-c) Nanotexturen (rot umrandet), d-f) Mikrotexturen (blau umrandet) und g-i) replizierter Biotexturen (grün umrandet), die mittels Nanopräge-Lithografie auf Gläsern repliziert wurden. a) Mottenaugen-Struktur von der temicon GmbH, Freiburg, Deutschland, b) sinusförmige Struktur, c) zufällige Nanopyramiden, d) Mikrolinsen-Arrangement von der temicon GmbH, Freiburg, Deutschland, e) zufällige Mikropyramiden, und f) weitwinkliger kreisförmiger Diffusor von der temicon GmbH, Freiburg, Deutschland. REM-Bilder von nachgebildeten Bio-Strukturen sind für g) Lotosblatt, h) Weihnachtssternblatt und i) Rosenblütenblatt zu sehen. (Abbildung ist Referenz [5] entnommen, CC BY 4.0.)

Abbildung 2 zeigt rasterelektronenmikroskopische Bilder von ausgewählten nanogepprägten Texturen auf Glas: Nanotexturen in Subwellenlängengröße (roter Rahmen), künstliche Mikrotexturen (blauer Rahmen) und Biotexturen (grüner Rahmen). Als Nanotexturen in Abb. 2a-c sind rot eine Mottenaugenstruktur (Abb. 1a, temicon GmbH), eine sinusförmige Textur in hexagonaler Anordnung (Abb. 2b), und zufällige Nanopyramiden (Abb. 2c) gezeigt. Die Merkmalsgrößen dieser Nanotexturen sind im Submikrometerbereich zu finden. Die künstlichen Mikrotexturen in Abb. 2d-f umfassen einen Mikrolinsen-Array (Abb. 2d, temicon GmbH), zufällige Mikropyramiden wie sie in Silizium-Wafer geätzt werden (Abb. 2e) und einen stochastisch texturierten, weitwinkligen kreisförmigen Diffusor (Abb. 2f, temicon GmbH). Diese Mikrotexturen haben laterale Abmessungen im Bereich von 1,7 µm bis 7,7 µm und Höhen von 2 bis 6 µm. Die epidermalen Topographien der Biotexturen in Abb. 2g-i sind von natürlichen Vorlagen abgeformt.

Dies sind ein Lotosblatt (Abb. 2g), ein Blatt des Weihnachtssterns (Abb. 2h), und ein Rosenblütenblatts (Abb. 2i).

Verschiedene Texturen (Invertierte Pyramiden mit $1.25\ \mu\text{m}$ und $4\ \mu\text{m}$ Periode und ein Liniengitter mit $690\ \text{nm}$ Periode wurden mittels Nanopräge-Lithografie auf PEN- und PET-Folien repliziert. Wenn die Folien vor der Prozessierung auf einem rigiden Substrat fixiert wurden, wurden keine nennenswerten Unterschiede im Nanoprägeprozess im Vergleich zu Glassubstraten beobachtet. Der Prozess lässt sich also problemlos auf flexible Substrate ausweiten.

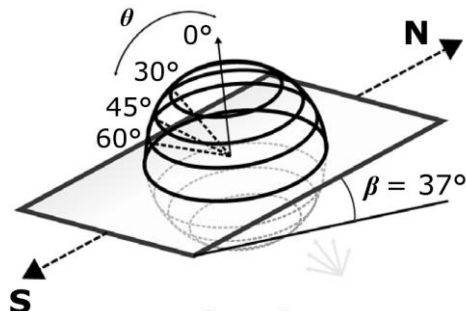


Abb. 3- Schematische Darstellung eines bifazialen PV-Moduls, für das Berechnungen des Energieertrags mit verschiedenen texturierten Gläsern durchgeführt wurden. Es wurde ein optimaler Neigungswinkel β für Berlin, Deutschland, und Ausrichtung nach Süden angenommen. (Abbildung ist Referenz [5] entnommen, CC BY 4.0.)

Von den in Abb.2 gezeigten Glästexturen wurde für verschiedene Einfallswinkel die Reflexionsverluste vermessen und das gemittelte Reflexionsvermögen der Oberfläche im Wellenlängenbereich zwischen 420 und 1.150nm bestimmt. Auf der Grundlage dieser experimentellen Reflexionsmessungen wurde die Auswirkung der texturierten PV-Gläser auf den potenziellen Energieertrag von PV-Modulen mit Hilfe von Simulationen berechnet. Als Anwendungsbeispiel wurde die jährliche Sonnen-Einstrahlung (engl.: *radiant exposure*) auf ein bifaziales PV-Modul in Berlin, Deutschland bestimmt (Abb. 3). Als Quelle für die meteorologische Bestrahlungsstärke wurden Daten vom Copernicus Atmosphere Monitoring Service [6] verwendet und die Bestrahlungsstärke auf der Vorder- und Rückseite der PV-Module wird mit einer selbst entwickelten Software berechnet. Hierbei wird auch der Einfallswinkel der Sonnen-Strahlung auf der Vorder- und Rückseite des PV-Moduls in Form des Polarwinkel θ bezogen auf die der Moduloberfläche berücksichtigt.

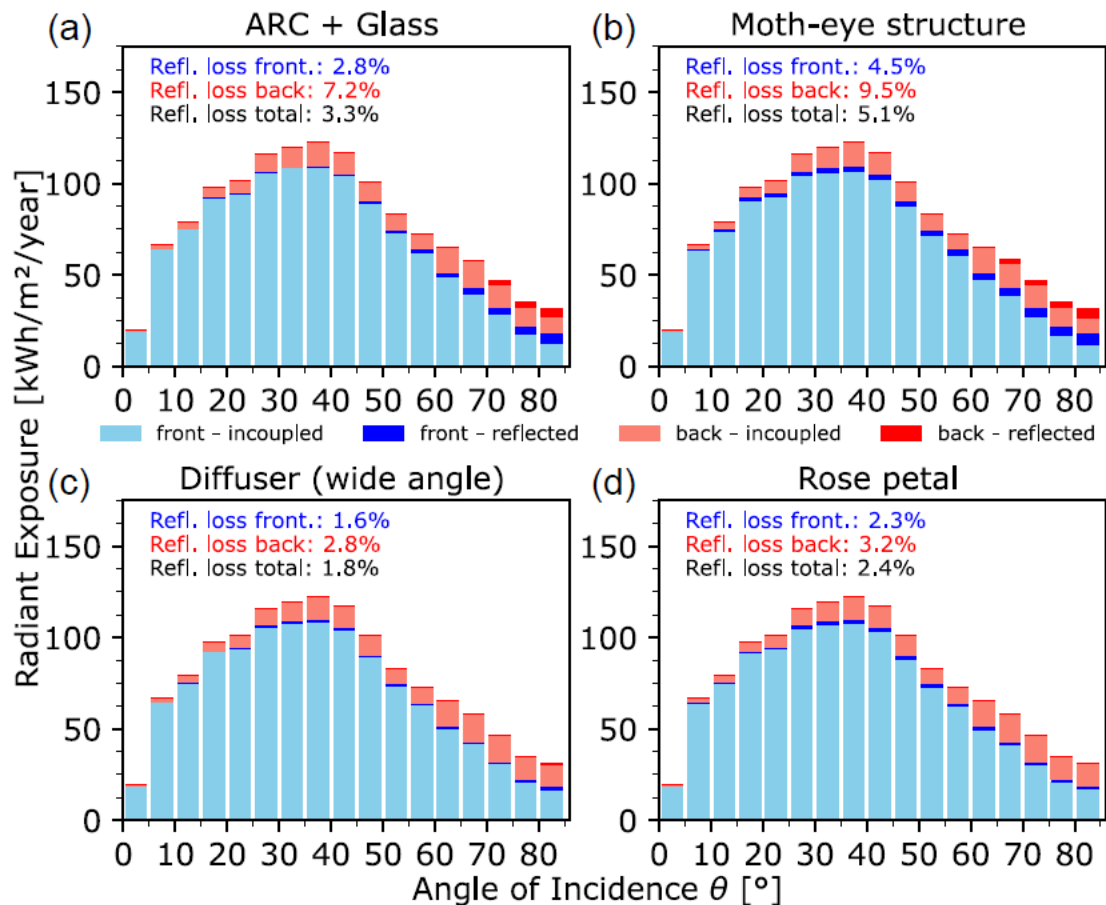


Abb. 4 – Sonnen-Einstrahlung (engl.: radiant exposure) auf Vorder- und Rückseite des bifazialen Solar-Moduls als Funktion des Einfallswinkels (engl.: angle of incidence) θ für PV-Modulgläser mit a) einer Antireflex-Beschichtung (engl.: ARC), b) einer Mottenaugen-Struktur (engl.: Moth-eye structure) von der temicon GmbH, Freiburg, Deutschland, c) einem weitwinkligen kreisförmigen Diffusor (engl.: diffusor (wide angle)) von der temicon GmbH, Freiburg, Deutschland, und d) einer Rosenblütenstruktur (engl.: rose petal). Die auf Vorder- (engl.: front, blau) und Rückseite (engl.: back, rot) des PV-Moduls auftreffende Sonnenstrahlung ist in einen eingekoppelten Anteil (helle Farben) und reflektierten Verlusten (dunkle Farben) aufgeteilt angezeigt. Die Berechnung der gesamten (engl.: total) Reflexionsverluste basiert auf dem gemittelten Reflexionsvermögen der Oberfläche zwischen 420 und 1.150nm. (Abbildung ist Referenz [5] entnommen, CC BY 4.0.)

Die berechnete jährliche Sonnen-Einstrahlung (engl.: radiant exposure) auf Vorder- und Rückseite des bifazialen Solar-Moduls ist für ausgewählte Modulglas-Texturen als Funktion des Einfallswinkels in Abb. 4 gezeigt. So gehen bei Verwendung einer einlagigen Antireflexbeschichtung auf Glas, circa 3.3% der eingestrahlten Leistung durch Reflexion verloren. Die Texturierung der Glasoberfläche mit einer Mottenaugentextur bringt keine Verbesserung (5.5% Verlust). Allerdings wird die Gesamtenergieausbeute um 1% bzw. 1.5% erhöht, wenn eine weitwinkliger, kreisförmiger Diffusor -Textur (engl.: diffusor (wide angle)) von der temicon GmbH, Freiburg, Deutschland, oder eine Rosenblütenstruktur verwendet werden. Es ist hervorzuheben, dass insbesondere die Rückseite des bifazialen Moduls von einer omnidirektionalen Antireflexionsstruktur profitiert, da ein großer Teil des einfallenden Lichts auf einen großen Einfallswinkel auftrifft.

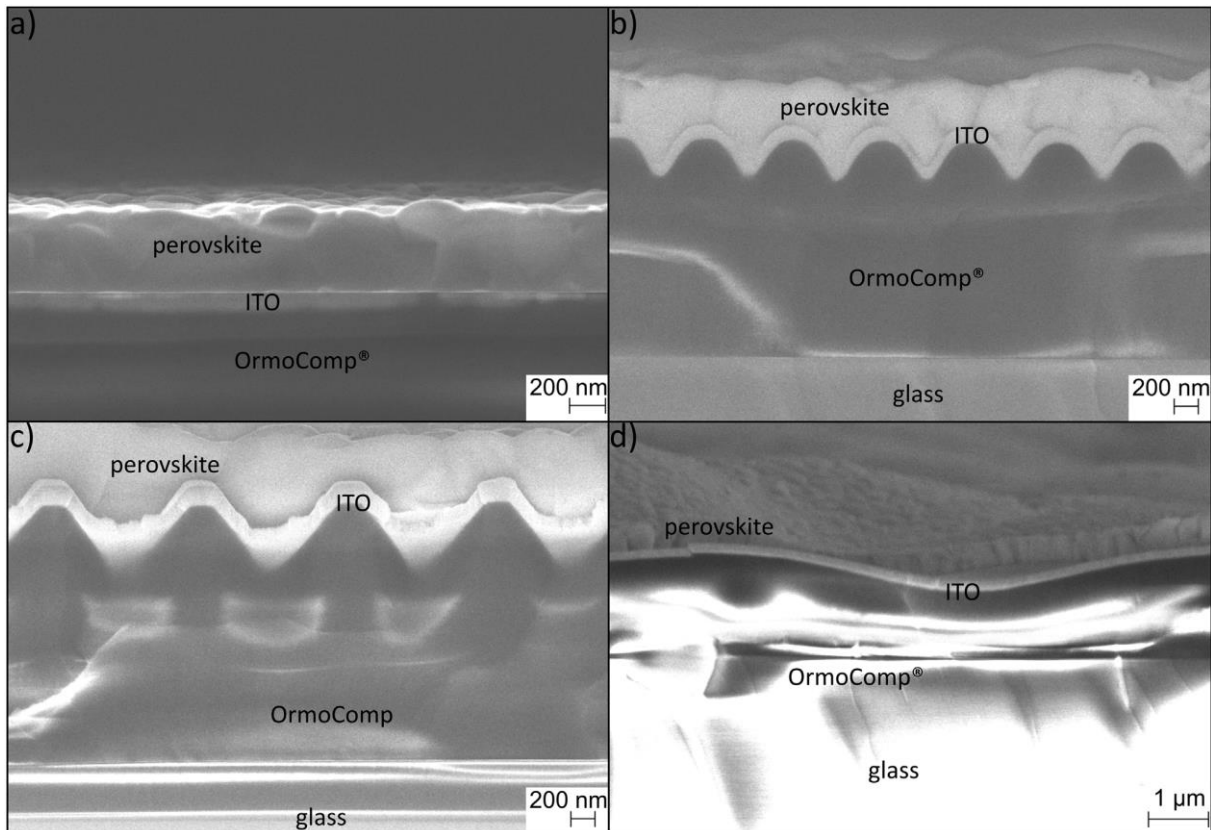


Abb. 5 - Rasterelektronenmikroskop-Querschnittsbilder von Perowskit-Solarzellen-Schichtstapeln auf unterschiedlich strukturierten Substraten. Gekennzeichnet sind die Perowskit-Schicht (engl.: perovskite), die Indium-Zinnoxid-Schicht (ITO), der Nanopräge-Lack OrmoComp®, und das Glas (engl.: glass) Substrat. (a) Planare Referenz, (b) sinusförmige Textur, (c) umgekehrte Pyramiden und (d) kleinwinkliger kreisförmiger Diffusor von der temicon GmbH, Freiburg, Deutschland. (Abbildung ist Referenz [4] entnommen, CC BY 4.0.)

Wie oben gezeigt können Texturen auf PV-Gläsern die Lichteinkopplung und den Energieertrag von PV-Modulen verbessern lässt. Allerdings ist die Abscheidung von Perowskit-Solarzellen aus der Lösung oft nicht mit texturierten Substraten kompatibel, und es ist wenig über das Perowskit-Filmwachstum auf solchen Substraten bekannt. Ziel des zweiten Teils dieser Studie war es, den Wachstumsprozess von Perowskit-Schichten aus Lösungen auf texturierten Substraten zu untersuchen und die Textur-Charakteristika zu identifizieren, die die Kompatibilität mit der Herstellung aus Perowskit-Lösungen gewährleisten. Mit Hilfe der Nanopräge-Lithografie haben wir drei verschiedene periodische sowie zufällig texturierte Glassubstrate für schleuderbeschichtete Perowskit-Solarzellen ausgewählt und hergestellt. Abbildung 5 zeigt Rasterelektronenmikroskop-Querschnittsbilder von Perowskit-Solarzellen-Schichtstapeln auf einem planen Referenz-Substrat (Abb. 5a), einer sinusförmigen Textur (Abb. 5a), auf einer Textur bestehend aus umgekehrten Pyramiden (Abb. 5c), und einer kleinwinkligen kreisförmigen Diffusor-Textur von der temicon GmbH, Freiburg, Deutschland (Abb. 5d).

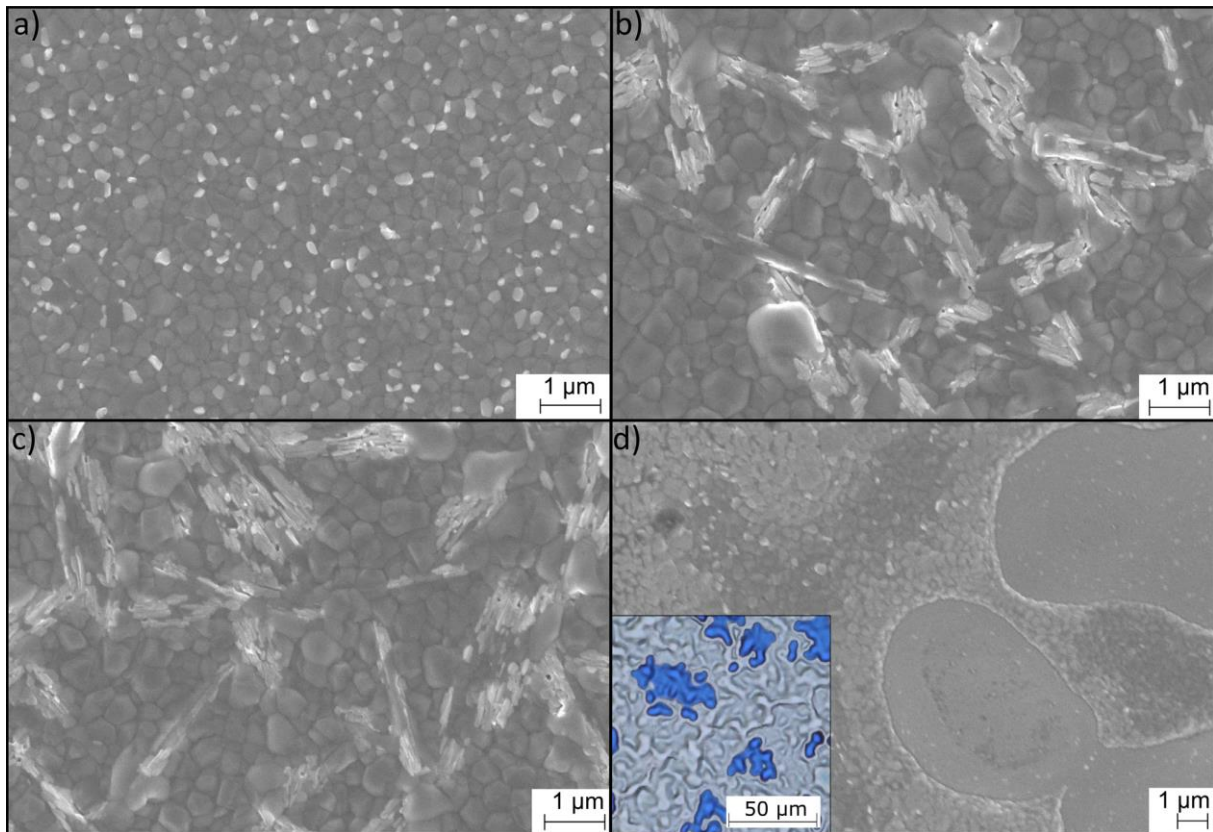


Abb. 6 - Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von oben von Perowskit-Filmen, die auf den verschiedenen Texturen (a-d) gewachsen sind. (a) Planare Referenz, (b) sinusförmige Textur, (c) umgekehrte Pyramiden und (d) kleinwinkliger kreisförmiger Diffusor von der temicon GmbH, Freiburg, Deutschland. Das eingefügte Bild in (d) zeigt einen größeren Bereich des letzteren, aufgenommen durch optische Mikroskopie. Löcher in der Perowskit-Schicht sind als bläuliche Bereiche zu sehen. (Abbildung ist Referenz [4] entnommen, CC BY 4.0.)

Die Draufsicht der gewachsenen Perowskit-Schichten ist in Abb. 6 zu sehen. Abbildung 6a zeigt die Draufsicht auf die planare Referenz-Schicht. Sie weist eine typische Oberflächenstruktur einer Perowskit-Schicht bestehend aus vielen Einkristallen auf. In Abb. 6b und c sind Wachstumsartefakte auf den Schichten zu erkennen. Diese Artefakte könnten sogenannte dendritische Strukturen sein. Da diese Strukturen im Querschnitt nicht sichtbar sind, kann man annehmen, dass es sich um eine recht dünne Schicht handelt und das Wachstum des darunter liegenden Perowskits nicht beeinflusst wird. Im Gegensatz zu den in Abb. 6a-c gezeigten Schichten, führen Texturen von mehreren zehn Mikrometern Größe zu makroskopischen Löchern in der Perowskit-Schicht (Abb. 6d). Daher wurde in den folgenden Arbeitspaketen auf derartige große Texturen verzichtet und stattdessen Texturen im (Sub-)Mikrometer-Bereich verwendet.

AP2 - Hochskalierung der aktiven Fläche von Perowskit-Solarzellen

Die in Forschungsinstitutionen oft angewendete Schleuderbeschichtung von Perowskit-Schichten lässt sich nicht auf industriell relevante Modulgrößen hochskalieren. Eine Industriekompatible Alternative ist die Schlitzdüsen-Beschichtung (siehe Abb. 7). Diese Technologie hat viele Vorteile wie eine einfache Bedienbarkeit, leichte Reinigung und die genaue Einstellbarkeit der Schichtdicke. Um den Trocknungsprozess des beschichteten Nassfilms zu steuern, werden häufig Stickstoff (N_2)-Gasströme aus sogenannten N_2 -Klingen verwendet, was auch für die Rolle-zu-Rolle-Produktion hochskaliert werden kann. Durch Variation der Tintenzusammensetzung kann auch einfach die Bandlücke der resultierenden Perowskit-Schichten eingestellt werden.

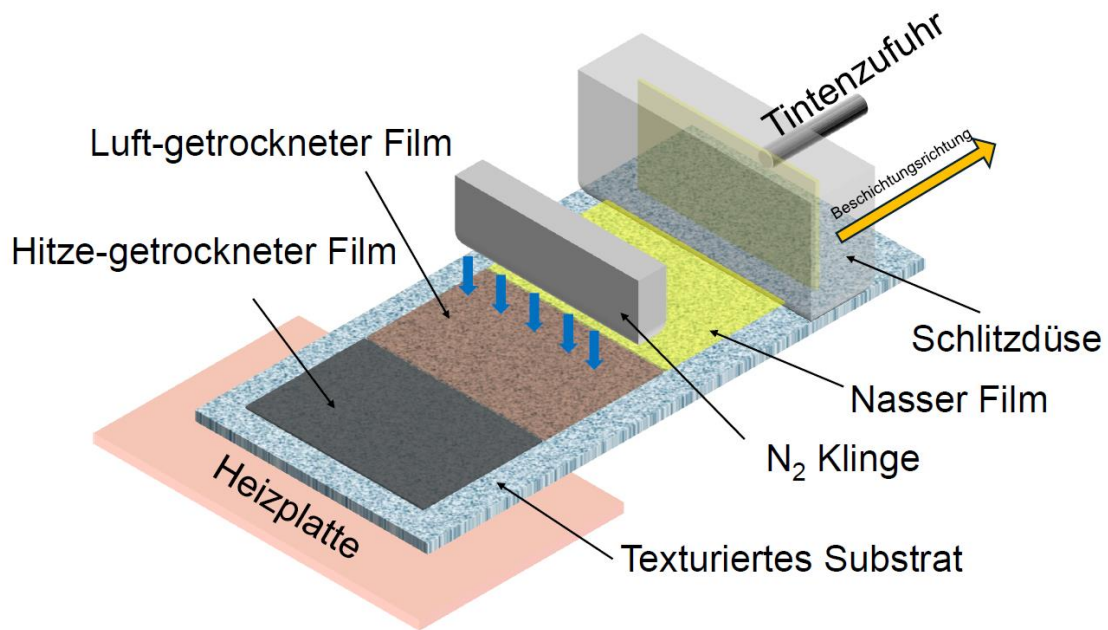


Abb. 7 – Schematische Darstellung des Schlitzdüsen-Beschichtungsprozesses zur Herstellung von großflächigen Perowskit-Solarzellen auf texturierten Substraten. Als Tinte wird eine Perowskit-Lösung verwendet, die nach Abscheidung durch eine Stickstoff (N_2) Klinge luftgetrocknet und durch eine Heizplatte kristallisiert wird.



Abb. 8 – Fotografie eines mittels Schlitzdüsenbeschichtung hergestellten Perowskit-Films auf Glas mit einer Fläche von circa 5 cm x 2.5 cm (12.5 cm^2). Die Scangeschwindigkeit betrug 30 mm pro Minute.

Abbildung 8 zeigt eine Perowskit-Schicht, die auf einer Fläche von 12.5 cm^2 mittels Schlitzdüsenbeschichtung hergestellt wurde. Als Perowskit-Lösung wurde $\text{Cs}_{0.22}\text{FA}_{0.78}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ + 5% MAPbCl_3 verwendet mit FA: Formamidinium und MA: Methylammonium. Es wurden auch großflächige Perowskit-Schichten mittels Schlitzdüsenbeschichtung auf texturierten Substraten hergestellt (hier nicht gezeigt). Die so hergestellten Schichten sind konformal angewachsen, das heißt, dass sowohl Ober- als auch Unterseite der Perowskit-Schicht texturiert sind, was die Reflexionsverluste effektiv reduziert (hier nicht gezeigt).

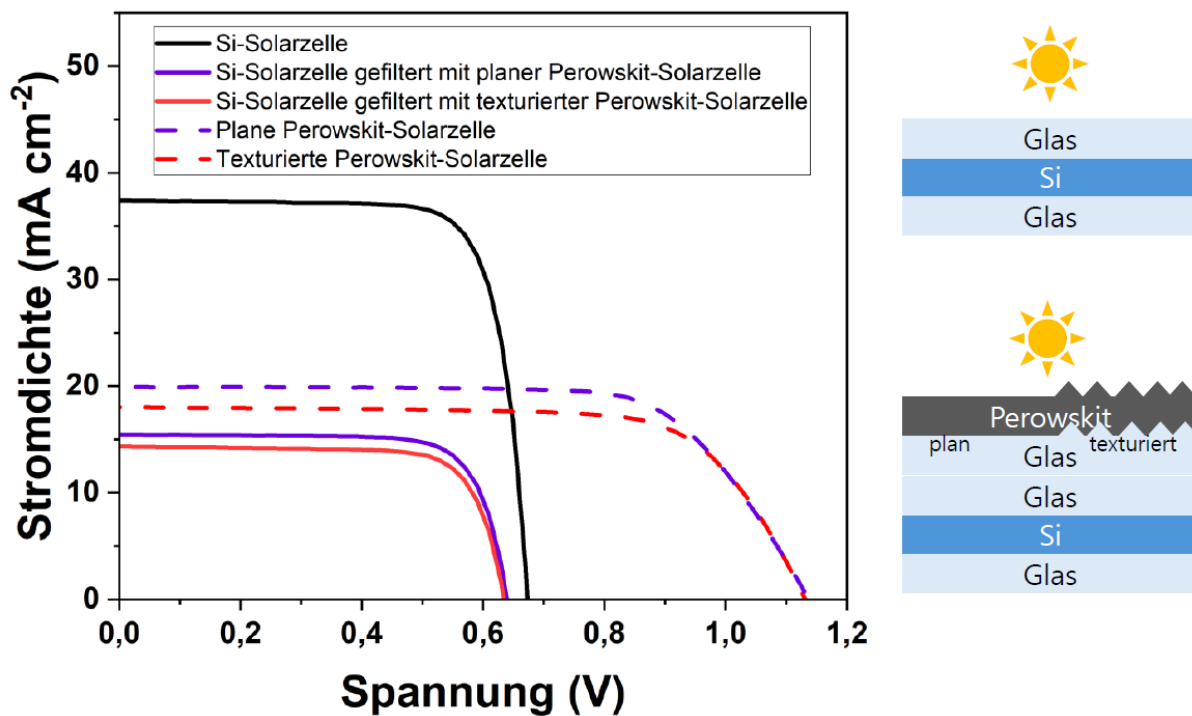


Abb. 9 – Strom-Spannungskennlinien einer eingekapselten Silizium-Solarzelle (schwarz), jeweils gefiltert mit einer darauf liegenden planen (lila, durchgezogen) und texturierten (rot, durchgezogen) Perowskit-Solarzelle. Gestrichelt sind die Kennlinien von Perowskit-Solarzellen gezeichnet, die nicht identisch mit den Filtern der Si-Solarzellen, aber in einem ähnlichen Prozess hergestellt waren. Die Messkonfiguration für die Kennlinien mit durchgezogenen Linien sind rechts dargestellt.

AP3 - 4-terminales Tandem-Solarzellen Bauteil

In dem abschließenden Arbeitspaket AP3 sollten großflächige, nanotexturierte Perowskit-Solarzellen mit Silizium-Solarzellen in ein 4-terminales Tandem-Solarzellen Bauteil implementiert werden. Abbildung 9 zeigt die entsprechenden Strom-Spannungskennlinien. Die charakteristischen Parameter sowie die Wirkungsgrade sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Silizium-Solarzelle war beidseitig in Glas einlaminiert und hat einen Wirkungsgrad von 19.5% (schwarze durchgezogene Linie). Wenn man eine plane oder texturierte Perowskit-Solarzelle als Filter auf die Silizium-Solarzelle legt, so reduziert sich ihr Wirkungsgrad auf 7.5% bzw. 6.9% (lila bzw. rote durchgezogene Linie). Addiert man jedoch die Wirkungsgrade von entsprechenden Perowskit-Solarzellen dazu (lila bzw. rote gestrichelte Linien), so werden in Summe höhere Wirkungsgrade erzielt als mit einer Silizium-Solarzelle alleine. Es sei hier angemerkt, dass es sich bei den als Filter benutzen Solarzellen und den vermessenen Perowskit-Solarzellen zwar um baugleiche, aber nicht um identische Solarzellen gehandelt hat, so dass die summierten Wirkungsgrade einen Schätzwert darstellen. Es fällt des Weiteren ins Auge, dass die texturierte Perowskit-Solarzelle eine geringere Kurzschlussstromdichte aufweist als die planare Referenz, obwohl die optische Absorption nachweislich höher liegt. Wir vermuten dahinter nicht-ideales Schichtwachstum auf der verwendeten Textur (invertierte Pyramiden) und den Einbau von Defekten. Wie die Textur modifiziert werden muss, um ein Defekt-freies Perowskit-Wachstum zu ermöglichen ist Gegenstand aktueller Arbeiten, die über das Projekt hinausgehen.

Tabelle 1 – Solarzellen-Eigenschaften (Stromdichte J_{sc} , offene Klemmspannung V_{oc} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η) einer eingekapselten Silizium-Solarzelle ohne Filter (Si), jeweils gefiltert mit einer darauf liegenden planen (Pero_plan) und texturierten (Pero_text) Perowskit-Solarzelle, sowie Solarzellen-Eigenschaften von einer planen (Pero_plan) und einer texturierten (Pero_text) Perowskit-Solarzelle. Die zum Filtern der Silizium-Solarzelle benutzten Perowskit-Solarzellen waren nicht identisch mit den vermessenen Perowskit-Solarzellen, weshalb die summierte 4-terminale Tandem-Effizienz (kursiv) lediglich als Schätzwert zu betrachten ist.

	Si	Si gefiltert Pero_plan	Si gefiltert Pero_text	Pero_plan	Pero_text	Si gefiltert + Pero_plan	Si gefiltert + Pero_text
J_{sc} (mA/cm)	37.4	15.5	14.3	19.9	18.0		
V_{oc} (V)	0.673	0.639	0.634	1.14	1.13		
FF (%)	77.4	76.3	75.8	70.3	71.4		
η (%)	19.5	7.5	6.9	15.9	14.5	23.5	21.4

b. Diskussion der Ergebnisse

AP1 wurde mit großer Intensität bearbeitet und es wurden viele Ergebnisse erzielt, die zu mehreren wissenschaftlichen Publikationen [4,5] und Präsentationen auf internationalen Konferenzen [7-9] führten. Dabei konnten konkrete Hinweise gesammelt werden, wie eine texturierte Oberfläche zu beschaffen sein hat, damit ein homogenes und defektfreies Wachstum von Perowskit-Schichten darauf möglich ist. Auf diesen gewonnenen Erkenntnissen können etliche weitere Entwicklungen aufbauen. Zudem wurde ein Machbarkeitsnachweis erbracht, dass der Nanopräge-Texturierungsprozess auch auf flexiblen Folien umsetzbar ist.

Die Ergebnisse von AP2 und AP3 sind als Machbarkeitsnachweis und Startpunkt für darauf aufbauende, zukünftige Projekte anzusehen. Dabei wurden wichtige technologische Herausforderungen identifiziert, die es in Zukunft anzugehen gilt. Die geplante Hochskalierung der Solarzellenfläche von 1 cm² auf 20 cm² in AP2 wurde nicht ganz erreicht, es wurde jedoch ein Verfahren mittels Schlitzdüsenbeschichtung entwickelt, das die Beschichtung von texturierten Gläsern mit Perowskit-Schichten auf einer Fläche von circa 12.5 cm² ermöglicht. Es ist geplant, zunächst anfallende technologische Herausforderungen auf dieser Fläche zu lösen und danach den Schritt zu Solarzellenflächen von > 20 cm² zu gehen. Zu den aktuellen Herausforderungen gehören die Optimierung der Perowskit-Vorläuferlösung, sowie des Trocknungsprozesses mit der Stickstoff-Klinge. In AP3 wurde ein 4-terminales Perowskit-Silizium Tandemsolarzellen-Bauteil präsentiert. Hier liegt die aktuelle Herausforderung darin, dass die texturierten Perowskit-Solarzellen trotz verminderter Reflexionsverlusten bisher noch geringere Wirkungsgrade aufzeigen als ihre planen Gegenstücke. Als zu lösende Herausforderungen wurden ein noch nicht optimales Zusammenspiel zwischen Textur und Schicht-Wachstum identifiziert, was derzeit in nachfolgenden Studien angegangen wird. Ansatzpunkt ist die Verwendung von flacheren Texturen.

c. Bewertung der Vorhabensergebnisse

Die Photovoltaik spielt eine Hauptrolle bei der Umstellung auf ein vollständig CO₂-freies Energiesystem. Die Stromgestehungskosten aus der Photovoltaik sind in den vergangenen Jahren massiv zurückgegangen. Allerdings ist eine weitere Kostenreduktion aus zwei Gründen nur mit innovativen Schritten möglich: 1) Der Wirkungsgrad der marktbeherrschenden Silizium-Solarzellen nähert sich dem physikalischen Limit, und 2) die fixen Systemkosten („Balance-of-System costs“) beispielsweise für Modelrahmen, Kabel, Wechselrichter und den Flächenbedarf lassen sich schwer weiter reduzieren. *Die Steigerung des Wirkungsgrads von Solarmodulen ist daher von entscheidender Bedeutung, um die Stromgestehungskosten (engl. „levelized cost of electricity“, LCOE) dieser nachhaltigen Energietechnologie - insbesondere im Hinblick auf*

gleichbleibend hohe System- und Flächenkosten - *weiter zu senken*. Dadurch wird die Photovoltaik zu einer immer wettbewerbsfähigeren Technologie zur CO₂-armen Stromerzeugung und *hilft, den kompletten Ausstieg aus fossilen Energieträgern zu einem möglichst frühen Zeitpunkt zu erreichen*.

Aktuell wird die Vereinigung von konventionellen Silizium-Solarzellen mit neuartigen Perowskit-Solarzellen zu einem Tandem-Bauteil als sehr vielversprechend angesehen, da sich damit verschiedene spektrale Anteile des Sonnenlichts effizienter in Energie umwandeln lassen und die großflächige und kostengünstige Herstellbarkeit von Perowskit-Halbleitern die *direkte Umsetzbarkeit in der Praxis* verspricht. Mittlerweile übertreffen Perowskit-Silizium-Tandemsolarzellen im Labormaßstab die Wirkungsgrade von Silizium-Solarzellen bei Weitem. Somit können in der Photovoltaik als wichtige Säule für die CO₂-freie Energieerzeugung die Stromgestehungskosten weiter gesenkt und der Ausstieg aus fossilen Energieträgern beschleunigt werden. Texturierten Oberflächen fällt hierbei eine Schlüsselrolle zu, da sie ermöglichen die Reflexionsverluste bei variablen Beleuchtungsbedingungen zu minimieren. Im Gegensatz zu den bisher präsentierten Tandemsolarzellen mit Weltrekord-Wirkungsgraden lag in diesem Projekt der Fokus nicht auf monolithischen Tandemsolarzellen-Bauteilen mit in Serie verschalteten Perowskit- und Silizium-Teilzellen, sondern auf so genannten 4-terminalen Bauteilen: Die getrennte Kontaktierung der beiden Teilzellen kann den bisher noch stark unterschiedlichen Lebensdauern von Perowskit- und Silizium-Solarzellen Rechnung tragen. Perowskit-Teilzellen mit kürzerer Lebensdauer können einfacher ausgetauscht werden, was zum aktuellen Zeitpunkt die Anschlussfähigkeit an die etablierte Silizium-Solarzellentechnologie verbessert.

In dem Projekt wurde viel grundlegendes Wissen zum Wachstum von Perowskit-Solarzellen aus der Lösung auf texturierten Oberflächen gewonnen. Zudem wurden Machbarkeitsnachweise erbracht, dass das Perowskit-Wachstum auch mittels einer industriekompatiblen Beschichtungsmethode (Schlitzdüsenbeschichtung) auf texturierten Oberflächen möglich ist und dass, implementiert in ein 4-terminales Tandem Solarzellenbauteil zusammen mit Silizium, höhere Wirkungsgrade möglich sind als mit den jeweiligen Einzelzellen. Im Hinblick auf Projektlaufzeit und Projektvolumen ist dies als sehr zufriedenstellendes Ergebnis zu werten.

d. Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Die Ergebnisse von AP1 wurden bereits in folgenden Artikeln in begutachteten Journalen [4,5] veröffentlicht:

- F. Riesebeck, F. Mathies, D. Yoo, S. Trofimov, E. Unger, C. Becker, Investigation of perovskite layer growth from solution on textured substrates, EPJ Photovoltaics, accepted (2024), <https://doi.org/10.1051/epjpv/2024017>
- D. Yoo, P. Tillmann, T. Kraus, J. Sutter, A. Harter, S. Trofimov, B. Naydenov, K. Jäger, H. Hauser, C. Becker, Comparative optical analysis of imprinted nano-, micro- and bio-textures on solar glasses for increased energy yield. Solar RRL 7, 2300071 (2023). <https://doi.org/10.1002/solr.202300071>

Des Weiteren wurden die Ergebnisse von AP1 auf internationalen Konferenzen vorgestellt [7-9]:

- D. Yoo, P. Tillmann, K. Jäger & C. Becker, HZB, Berlin, Germany; T. Kraus & H. Hauser, temicon, Freiburg, Germany, Bio-Replicating and Artificially Textured Glasses for Maximized Energy Yield in Bifacial and Building-Integrated PV, 41st European

Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 17 - 22 September 2023, Lissabon, Portugal (Vortrag)

- F. Riesebeck, F. Mathies, E. Unger, C. Becker, HZB, Berlin, Germany, Investigation of Perovskite Layer Growth from Solution on Textured Substrates, 41st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 17 - 22 September 2023, Lissabon, Portugal (Poster)
- C. Becker, HZB, Berlin, Germany, Solar energy: Current trends, recent developments and the role of nanophotonics, Spanish Conference on Nanophotonics – Conferencia Española de Nanofotónica (CEN), 12 - 14 June 2023, Zaragoza, Spanien (Plenarvortrag)

Zu den Ergebnissen von AP2 und AP3 sind aktuell Veröffentlichungen in begutachteten Journalen in Vorbereitung.

4. Fazit

Im Rahmen des Projekts „Lichtmanagement in Perowskit/Silizium Tandemsolarzellen“ wurden Maßnahmen ergriffen, um der industriellen Umsetzbarkeit von optimierten Texturen in solchen Solarzellentypen einen Schritt näher zu kommen. Texturierte Grenzflächen sind notwendig, um Reflexionsverluste in Perowskit/Silizium Tandemsolarzellen zu reduzieren und das volle Wirkungsgradpotenzial ausschöpfen zu können. Die größte Herausforderung lag darin, Texturen zu entwickeln, die nicht nur Reflexionsverluste vermindern, sondern auch kompatibel mit dem Wachstum von Perowskit-Solarzellen aus flüssigen Vorläufermaterialien sind. Es ging darum möglichst allgemeingültig Textureigenschaften zu identifizieren, die ein defektfreies Wachstum von Perowskit-Solarzellen ermöglichen. Dabei stand im Vordergrund, dass Herstellungsmethoden zur Anwendung kommen, die die Prozessierung auf industriell relevanten Flächen ermöglichen.

Im Projekt wurde eingehend das Wechselspiel zwischen Textureigenschaften und Perowskit-Filmwachstum auf Basis von flüssigen Vorläufermaterialien untersucht. Als weiteren Schritt in Richtung industrielle Umsetzung wurde die im Labormaßstab häufig angewendete Schleuderbeschichtungsmethode durch Schlitzdüsenbeschichtung als großflächig anwendbarer Perowskit-Beschichtungsmethode ersetzt. Es konnten so texturierte Perowskit-Schichten auf bis zu 12.5 cm² Fläche hergestellt werden. Letztendlich wurden plane und texturierte 4-terminale Perowskit-Silizium Tandemsolarzellen präsentiert.

Die Projektergebnisse geben klar die Richtung vor, in die weitere Arbeiten zu erfolgen haben: Es ist der Schwerpunkt auf Oberflächentexturen zu setzen, deren Abmessungen wenige Mikrometer nicht überschreiten. Die Schlitzdüsenbeschichtung ist als Methode zur Herstellung von großflächigen Perowskit-Solarzellen weiter zu optimieren. Dabei sind Kontakte zu Industrieunternehmen weiter auszubauen, die in den Bereichen texturierte Oberflächen und Perowskit/Silizium Tandemsolarzellen aktiv sind.

Literaturverzeichnis

- [1] Pressemeldung vom 22.11.2021, Helmholtz-Zentrum Berlin, Weltrekord wieder beim HZB: Fast 30 % Wirkungsgrad bei Tandemsolarzellen der nächsten Generation, https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/news_seite?nid=23248;sprache=de;seitenid=1
- [2] P. Tockhorn#, J. Sutter#, A. Cruz, P. Wagner, K. Jäger, D. Yoo, F. Lang, M. Grischek, B. Li, J. Li, O. Shargaieva, E. Unger, M. Stolterfoht, A. Al-Ashouri, E. Köhnen, D. Neher, R. Schlatmann, B. Rech, B. Stannowski, S. Albrecht*, C. Becker*, Nano-optical designs for high-efficiency monolithic perovskite–silicon tandem solar cells. *Nature Nanotechnology* 17, 1214–1221 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41565-022-01228-8>
- [3] Pressemeldung vom 03.11.2023, LONGi sets a new world record of 33.9% for the efficiency of crystalline silicon-perovskite tandem solar cells, <https://www.longi.com/en/news/new-world-record-for-the-efficiency-of-crystalline-silicon-perovskite-tandem-solar-cells/>
- [4] F. Riesebeck, F. Mathies, D. Yoo, S. Trofimov, E. Unger, C. Becker, Investigation of perovskite layer growth from solution on textured substrates, *EPJ Photovoltaics*, accepted (2024), 43<https://doi.org/10.1051/epjpv/2024017>
- [5] D. Yoo, P. Tillmann, T. Kraus, J. Sutter, A. Harter, S. Trofimov, B. Naydenov, K. Jäger, H. Hauser, C. Becker, Comparative optical analysis of imprinted nano-, micro- and bio-textures on solar glasses for increased energy yield. *Solar RRL* 7, 2300071 (2023), <https://doi.org/10.1002/solr.202300071>
- [6] Z. Qu, A. Oumbe, P. Blanc, B. Espinar, G. Gesell, B. Gschwind, L. Klüser, M. Lefèvre, L. Saboret, M. Schroedter-Homscheidt, L. Wald, Fast radiative transfer parameterisation for assessing the surface solar irradiance: The Heliosat-4 method, *Meteorol. Z.*, 26, 33 (2017).
- [7] D. Yoo, P. Tillmann, K. Jäger & C. Becker, HZB, Berlin, Germany; T. Kraus & H. Hauser, temicon, Freiburg, Germany, Bio-Replicating and Artificially Textured Glasses for Maximized Energy Yield in Bifacial and Building-Integrated PV, 41st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 17 - 22 September 2023, Lissabon, Portugal (Vortrag)
- [8] F. Riesebeck, F. Mathies, E. Unger, C. Becker, HZB, Berlin, Germany, Investigation of Perovskite Layer Growth from Solution on Textured Substrates, 41st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 17 - 22 September 2023, Lissabon, Portugal (Poster)
- [9] C. Becker, HZB, Berlin, Germany, Solar energy: Current trends, recent developments and the role of nanophotonics, Spanish Conference on Nanophotonics – Conferencia Española de Nanofotónica (CEN), 12 - 14 June 2023, Zaragoza, Spanien (Plenarvortrag)