

Filmreife Festkörperforschung

Wie mit Supercomputern neue Materialien für Solarzellen entdeckt werden

David Egger

Die Entdeckung neuer Materialien war schon immer eng mit technologischen und gesellschaftlichen Entwicklungen verknüpft. Die Einteilung der Urgeschichte in Stein-, Bronze- und Eisenzeit, also jener Materialien, welche die Menschheit für Werkzeuge und Waffen genutzt hat, ist ein Beispiel dafür. Unsere Ära wird oft als das „Silizium-Zeitalter“ bezeichnet, weil Silizium essentiell für die Entdeckung und Entwicklung elektronischer Bauteile wie Transistoren war, auf welchen die gesamte Informationstechnologie basiert. Silizium spielt auch immer noch eine wichtige Rolle in der Entwicklung von Solarzellen, welche Sonnenlicht in elektrische Energie umwandeln können. Weltweite Forschungsbestrebungen sind heute darauf ausgerichtet, neue Materialien zu entdecken, um diese Zellen effizienter zu machen, indem man also mehr Energie aus dem Sonnenlicht gewinnt. Diese Suche nach neuen Materialien wird unter anderem durch quantentheoretische Berechnungen mit hochparallelen Supercomputern vorangetrieben: riesige, ganze Hallen füllende Hightech-Geräte, mit denen aller Voraussicht nach schon bald Filme von atomaren und elektronischen Prozessen auf der Nanoskala aufgenommen werden.

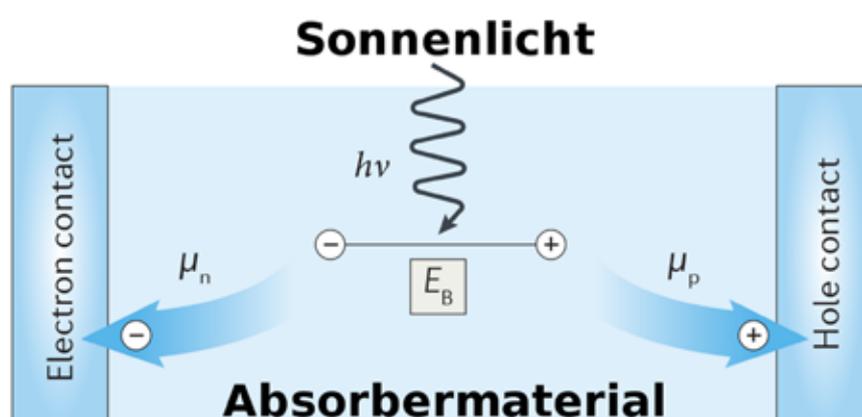
„Es werde Licht!“

Die Sonne ist ein riesiger Energiereaktor, von dessen Oberfläche aus Licht und Wärme ins Weltall strahlen. Der Abstand zwischen Sonne und Erde beträgt rund 150 Millionen Kilometer. Nur acht Minuten benötigt das Licht der Sonne, bis es zu unserem Planeten gelangt. Hat uns dieses Sonnenlicht erreicht, so wird es essentiell für das Leben auf der Erde. Es treibt dieses im Großen (z. B. das Klima) wie im Kleinen (z. B. die Photosynthese) an. Aus physikalischer Sicht ist die Sonneneinstrahlung eine nahezu unermessliche Ressource an Energie: Die Leistung des Sonnenlichts, das auf die Erdatmosphäre strahlt, beträgt mehr als 120 Petawatt pro Jahr („Peta“ steht für eine Billiarde). Um dies begreifbar zu machen, sei erwähnt, dass bereits etwa eine Stunde davon ausreichen würde, um den derzeitigen Energiebedarf der Menschheit

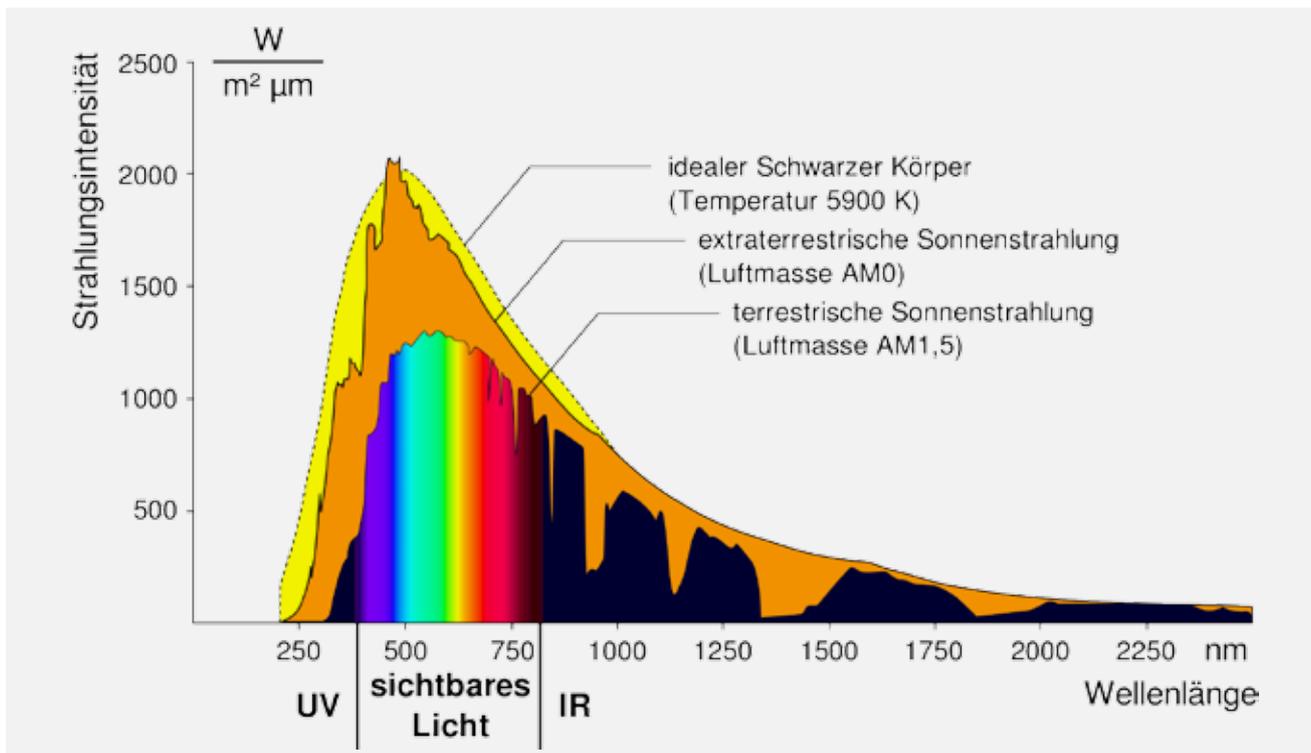
für ein gesamtes Jahr zu decken. Es liegt auf der Hand, dass es von größter Bedeutung ist, diese Energieressource bestmöglich zu nutzen.

Quantenphysik, Thermodynamik und effiziente Solarzellen

Solarzellen sind dafür konzipiert, die Energie des Sonnenlichts in elektrische Energie umzuwandeln. Das zentrale Element einer Solarzelle ist das in Abb. 1 dargestellte *Absorbermaterial*, zumeist ein Festkörperkristall, welcher das Licht der Sonne aufnimmt und damit elektrische Ladungsträger erzeugt. Der physikalische Prozess, der dem zu Grunde liegt, ist ein elementares Phänomen der Quantenphysik, nämlich der *photoelektrische Effekt*. Albert Einstein stellte 1905 die Theorie auf, dass Licht-



1 Schematische Darstellung der Absorption des Sonnenlichts durch das Absorbermaterial und der dadurch entstehenden Elektronen (negativ geladen) und Löcher (positiv geladen), die zu den Kontakten fließen und einen elektrischen Strom erzeugen. Bildquelle: Nature Rev. Mater. 1, 15007 (2016).



2 Intensität der Sonnenstrahlung bei AM0 (erdnaher Weltraum) und AM1,5 (etwa zum Sonnenhöchststand in Karlsruhe) als Funktion der Wellenlänge bzw. Energie. Bildquelle: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sonne_Strahlungsintensitaet.svg.

quanten (sogenannte „Photonen“) mit Bausteinen der Materie, in diesem Fall Elektronen, wechselwirken und die Energie der Elektronen verändern können. Mit dieser Theorie konnten verschiedene, bis dahin unzureichend verstandene experimentelle Beobachtungen besser erklärt werden, wofür Einstein 1922 mit dem Physiknobelpreis ausgezeichnet wurde. Der photoelektrische Effekt liegt auch dem Absorbermaterial der Solarzelle zu Grunde, indem die Lichtquanten des Sonnenlichts aufgenommen werden. Sie verändern dabei die Energieverhältnisse von Ladungsträgern (Elektronen und Löchern) genau so, dass, wie in [1] gezeigt, ein elektrischer Strom zu fließen beginnt. Dabei sollen möglichst leicht bewegliche Elektronen und Löcher gebildet werden, die auf speziellen Bahnen wellenartig durch den Kristall gleiten können.

Fest steht, dass man diesen Prozess effizient gestalten will, um möglichst viel elektrische Energie aus dem Sonnenlicht zu generieren. Dabei ist man einerseits durch die physikalischen Eigenschaften des Sonnenlichtes beschränkt, das gemessen an seiner Energie unterschiedlich intensiv auf der Erde eintrifft: Abbildung [2] zeigt ein sogenanntes Spektrum, also die Intensität der Sonneneinstrahlung gemessen an der Wellenlänge des Lichtes; letztere ist

ein Maß für die Energie des Lichtes. Das „Design“ des Absorbermaterials, welches die Energie des Lichtes in elektrischen Strom umwandeln soll, muss nun gezielt so gestaltet werden, dass genau im *intensivsten Bereich des Sonnenspektrums am meisten Licht absorbiert wird*. Damit wird die Suche nach effizienteren Solarzellen automatisch zu einer Herausforderung der physikalischen und chemischen Forschung im Entdecken, Charakterisieren und Beschreiben neuer funktionaler Materialien, die diese Eigenschaft besitzen. Darüber hinaus gibt es in konventionellen Solarzellen unvermeidbare thermodynamische Energieverluste. Dies wurde von Shockley und Queisser in den 1960er Jahren theoretisch begründet, indem sie für den Wirkungsgrad einer einzelnen Solarzelle eine fundamentale Grenze von ca. 33 % entdeckten. Die heute effizientesten konventionellen Solarzellen basieren auf „harten“ anorganischen Kristallen, an deren Entwicklung bereits seit Jahrzehnten geforscht wird. Ein Beispiel ist das Material Gallium-Arsenid (GaAs), mit welchem derzeit ein Wirkungsgrad von ca. 28 % erreicht wird, also bereits nahe der fundamentalen Grenze von Shockley und Queisser. GaAs Bauteile sind allerdings so aufwendig und kostspielig in der Herstellung, dass sie oft nur in Nischen, wie z. B. der Raumfahrt, Anwendung finden.

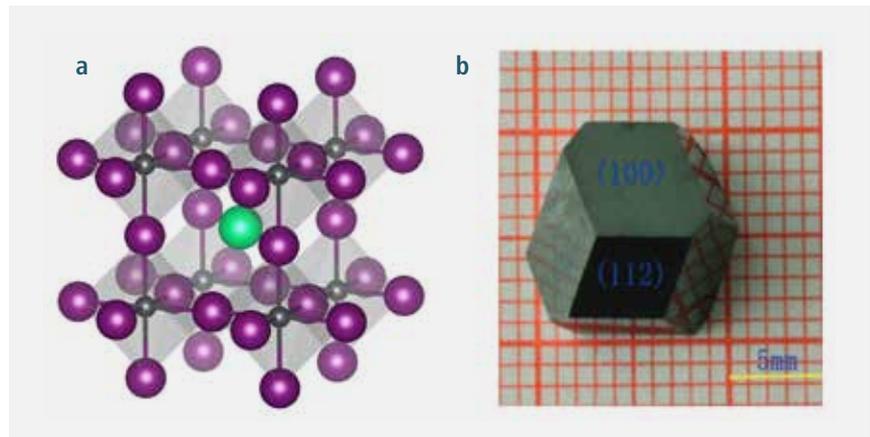
den. Kommerzielle Solarzellen basieren daher vor allem auf dem Halbleiterkristall Silizium, mit dem man momentan im Labor einen Wirkungsgrad von bis zu 22–25 % erreichen kann. Die Gretchenfrage lautet nun: Wie kann man den Wirkungsgrad von Solarzellen bis zum Maximum erhöhen und die Kosten des Absorbermaterials gleichzeitig moderat halten?

Hybride Halogenid Perowskite: neue Stars unter der Linse des „theoretischen Mikroskops“

Perowskit bezeichnet eine bestimmte Klasse von Festkörpern, in welchen die Atome unterschiedlich geladen – als positive Kationen und negative Anionen – periodisch im Raum angeordnet sind [3a]. Das Mineral Perowskit wurde bereits in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts entdeckt, seine häufigsten Vertreter sind die Oxide, also Festkörper, in denen Sauerstoffatome die Anionen bilden. Die physikalischen Eigenschaften der Oxid-Perowskite sind bereits hochinteressant: Sie zeigen ein stark temperaturabhängiges dielektrisches Verhalten. Unter gewissen Voraussetzungen können sie auch ferroelektrisch sein, so dass sie zur Speicherung von Information

geeignet sind, welche später ausgelesen werden kann. Der neue „Star der Solarzellenforschung“ sind jedoch die *hybriden Halogenid Perowskite* [3b]. Sie wurden erst 1978 in Stuttgart entdeckt. Trotz ihrer engen Verwandtschaft mit den Oxiden verhalten sie sich gänzlich anders: Sie enthalten sowohl organische als auch anorganische „atomare Bausteine“ (daher der Zusatz „hybrid“), was ihre Herstellung verglichen mit den oben genannten „harten“ anorganischen Kristallen sehr einfach und daher kostengünstig macht. Erst 2009 wurde das Potential dieser Perowskite für die Verwendung in Solarzellen entdeckt, bereits wenige Jahre später hatte man im Labor den Wirkungsgrad von Siliziumzellen nahezu erreicht, ein bis dato beispiellos schneller Siegeszug in der Solarzellenforschung.

Um diese rekordverdächtige Entwicklung zu erklären, muss man die physikalischen Eigenschaften der Perowskitkristalle mikroskopisch analysieren. Neben präzisen Experimenten sind dafür vor allem quantentheoretische Berechnungen hilfreich, also das Lösen der Gleichungen, welche die Eigenschaften der Elektronen und Atomkerne auf kleinen Skalen beschreiben. Dazu bildet man Modelle, in welchen die charakteristischen Eigenschaften des Materials, abgebildet als Einheitszelle des Kristalls und den verschiedenen chemischen Elementen, unbedingt berücksichtigt werden müssen. Diese theoretischen Modelle sind für realistische Materialien, wie sie

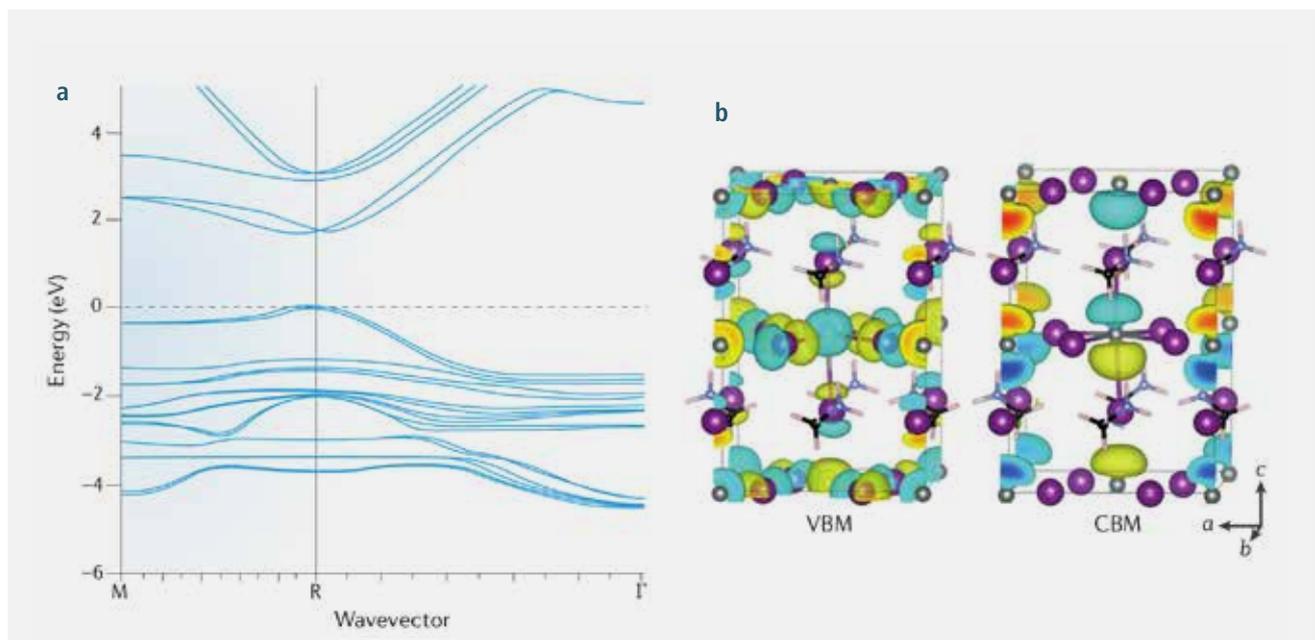


3a Schematische Abbildung der Atome innerhalb der Einheitszelle eines Perowskitkristalls.

3b Foto eines Einkristalls des hybriden Perowskits auf Basis von Halogeniden, das sogenannte MAPbI₃. Bildquelle: Chem. Soc. Rev. 45, 655 (2016).

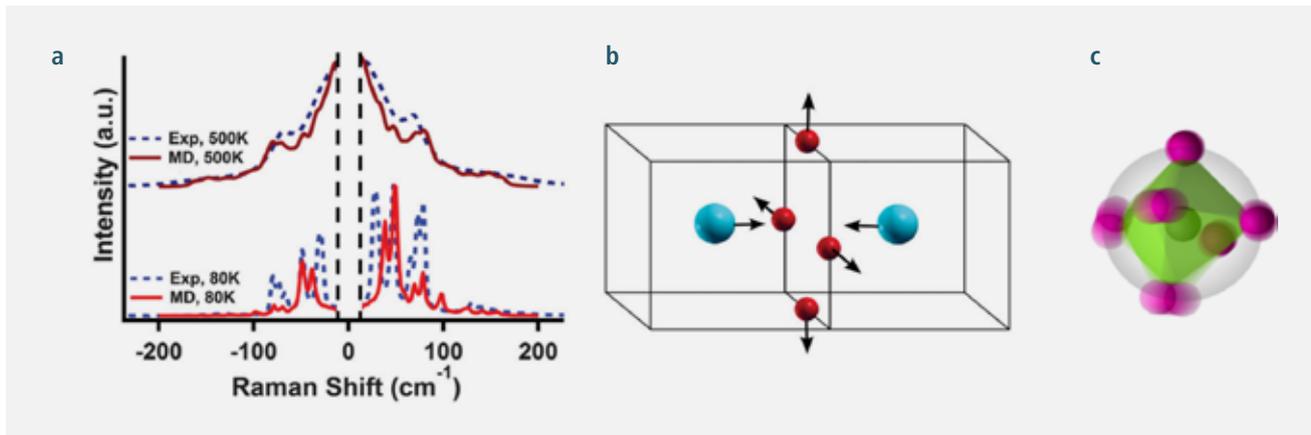
auch im Labor experimentell untersucht werden können, besonders trickreich, da man auf äußerst komplexe theoretische und numerische Näherungsverfahren zurückgreift, um überhaupt etwas Vernünftiges berechnen zu können. Mit der Hilfe moderner Algorithmen und Supercomputern, also tausenden, ganze Räume und Hallen füllenden Recheneinheiten, können schließlich quantentheoretische Berechnungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften durchgeführt werden. So wird der Supercomputer zum „theoretischen Mikroskop“, in welchem Materialeigenschaften gezielt verstanden und verändert werden können.

Abbildung [4] zeigt die Ergebnisse derartiger Berechnungen für den hybriden Halogenid Perowskit MAPbI₃: einerseits die berechnete näherungsweise Energieverteilung der durch das Sonnenlicht induzierten Elektronen und Löcher (Panel a), also jener Teilchen, die letztlich den elektrischen Strom ausmachen, sowie deren räumliche Verteilung (Panel b). Aus diesen Ergebnissen ergibt sich, dass MAPbI₃ nahezu ideale Eigenschaften aufweist, um Sonnenlicht effizient zu absorbieren: Die Energie zur Erzeugung von freien Elektronen und Löchern passt fast perfekt zur erwähnten Intensitätsverteilung des Sonnenlichts auf der Erde. Die Berechnungen zeigen auch



4a Elektronische Bandstruktur des hybriden Halogenid Perowskits MAPbI₃.

4b Schematische Darstellung relevanter elektronischer Zustände in MAPbI₃. Bildquelle: Nature Rev. Mater. 1, 15007 (2016).



5a Ergebnisse für den Halogenid Perowskit CsPbBr₃ aus Ramanspektroskopie Experimenten (blau gestrichelte Kurve) und Molekulardynamik-Berechnungen (rote Kurve) bei verschiedenen Temperaturen.
5b Schematische Darstellung der relevanten atomaren Dynamik in CsPbBr₃.
5c Visualisierung der Unordnung des Halogenid Oktaeders. Bildquellen: Phys. Rev. Lett. 118, 136001 (2017). Science Advances 3, 1602388 (2017).

den Grund dafür, nämlich die besondere quantentheoretische Wechselwirkung der elektronischen Zustände im Kristall des hybriden Halogenid Perowskit. Sind die Ladungsträger erst einmal freigesetzt, so zeigen Berechnungen, dass diese hoch beweglich sind, ähnlich wie im Topmaterial GaAs. Die Perowskite wären also prädestiniert, sehr viel elektrischen Strom aus Sonnenlicht zu erzeugen – Ende gut alles gut?

Widerspruch zwischen Experiment und Theorie

Die Physik war für den österreichisch-britischen Philosophen Karl Popper ein Paradebeispiel der *Naturwissenschaft*: Wichtige Wegbereiter der physikalischen Entwicklungen des 20. Jahrhunderts, allen voran der bereits erwähnte Albert Einstein, räumten dem Kriterium der Widerlegbarkeit (oder „Falsifizierbarkeit“) – ein zentraler Aspekt der wissenschaftstheoretischen Abhandlungen Poppers – einen beachtlichen Stellenwert in ihrer physikalischen Arbeit ein. Naturwissenschaftliche Theorien sind nach Popper ausschließlich solche, deren Aussagen mit Experimenten (jedenfalls prinzipiell) widerlegt werden können. Naturwissenschaftliche Gedankengebäude, im Gegensatz zu denen der Mathematik und Logik, können daher nach Popper niemals als endgültig „richtig“ oder „bewiesen“ gelten. Sie haben sich bestenfalls bewährt, insofern sie (noch) nicht widerlegt (oder „falsifiziert“) wurden. Von Einstein ist dazu der berühmte Satz überliefert: „No amount of experimentation can

ever prove me right; a single experiment can prove me wrong.“ Interessanterweise ist es genau die Widerlegung etablierter naturwissenschaftlicher Konzepte, die in der Wissenschaftsgeschichte zu immer neuen, verbesserten Theorien und Modellen geführt hat. Die Ideen Poppers wurden natürlich weiterentwickelt und ausgebaut, am eindrucksvollsten von Ludwig Fleck, Thomas Kuhn und Paul Feyerabend. Das Kriterium der Widerlegbarkeit (Falsifizierbarkeit) ist aber für den Physiker bis heute unbestritten gültig – auch in der theoretischen Festkörperforschung.

Insofern ist es besonders interessant, dass es für eine der zentralen Kenngrößen der hybriden Perowskite, nämlich für die Beweglichkeit von Elektronen und Löchern, derzeit einen fundamentalen Widerspruch zwischen Experiment und Theorie gibt: Misst man die Beweglichkeit der Ladungsträger nämlich als Funktion der Temperatur, so erhält man eine Abhängigkeit, die mit den theoretisch bestimmten Werten nicht zusammenpasst. Immer mehr deutet im Moment darauf hin, dass die gängigen Theorien der Halbleiterphysik für die Dynamik der Ladungsträger im Halogenid Perowskit zum Teil nicht unmittelbar anwendbar sind. Was ist so speziell an diesen Kristallen?

Weiche Halbleiter und dynamische Unordnung

Eine Besonderheit der Halogenid Perowskite betrifft deren mechanische Eigenschaften. Es zeigt sich, dieses Mal in na-

hezu perfekter Übereinkunft von Theorie und Experiment, dass diese Materialien *besonders weich und nachgiebig sind*, also die Gleichgewichtslage der Atome mit wenig Aufwand (bzw. Energie) verändert werden kann. Dies ist ein großer Unterschied zu „traditionellen“ Halbleitern wie Silizium und GaAs, die weitaus härter sind, was weitreichende Konsequenzen mit sich bringt: Während in harten Kristallen die Atome bei Raumtemperatur wohldefinierte, harmonische Schwingungen durchführen, ist die Situation bei weichen Halogenid Perowskiten deutlich komplexer. Eine Möglichkeit, diese komplexere atomare Dynamik theoretisch zu beschreiben sind Molekulardynamik-Berechnungen, in welchen abhängig von der Temperatur das Verhältnis von Ordnung und Unordnung wie in einem molekularen Film auf kleinen Skalen zu beobachten ist. Aus derartigen, sehr aufwändigen Molekulardynamik-Berechnungen und experimentellen Daten bei unterschiedlichen Temperaturen [5] muss man schließen, dass die Atome in Halogenid Perowskitkristallen bei erhöhten Temperaturen eine *dynamische Unordnung* zeigen. Diese ist fundamental anders als die atomaren Schwingungen in härteren Kristallen: Die wohldefinierte und geordnete Form des Perowskit, durch welchen die mit dem Sonnenlicht angeregten Elektronen und Löcher in Wellenform hindurchziehen könnten, ergibt sich erst im Mittel über eine große Probe des Kristalls. Innerhalb des Materials hingegen, auf der Skala von Nanometern (einem Milliardstel Meter) zeigen sich sehr starke Verzerrungen des atomaren Gitters und der elektrischen Landschaft für die Ladungsträger, die

wenig mit harmonischen Schwingungen gemein haben, sondern wie in Abbildung [5] dargestellt ungeordnet sind. Diese lokalen Störungen der perfekten räumlichen Symmetrie der Atome entstehen nur für kurze Zeit, um dann zu verschwinden und an anderer Stelle des Perowskit wieder aufzutauchen. Es liegt nahe, dass dieses Phänomen auf kurzen Zeitskalen auch die Bewegungen der durch das Sonnenlicht angeregten Ladungsträger und damit die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie beeinflusst. Vollständige theoretische oder experimentelle Nachweise für derartige Wechselwirkungen im Perowskit gibt es aber bis dato noch nicht. Es bleibt also spannend: Die Frage, inwieweit dieses Verhalten die außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Materialien mitbestimmt, ist noch völlig offen.

Neue theoretische Entwicklungen für filmreife Molekül- und Festkörperforschung

Die dynamische Unordnung in Halogenid Perowskiten, und die möglichen Konsequenzen daraus, sind nur ein Beispiel für eine Reihe von Phänomenen in *weichen Molekülen, Festkörpern und Materialien*, bei denen komplexe atomare Schwingungen mit Ladungsträgern wechselwirken können. Der Zusatz „weich“ impliziert, dass derartige Phänomene bereits bei Raumtemperatur eine wichtige Rolle spielen können. Interessanterweise haben viele Moleküle und Festkörper, die unter anderem auch für Fragestellungen der Biologie relevant sind, wie z.B. Peptidketten oder kristallines Guanin, genau diese Eigenschaft. Umfassende theoretische Forschung ist jedoch notwendig, um die oben

Zum Sofja Kovalevskaja-Preis

Der Physiker Dr. David Egger wurde 2016 für seine Forschungen in der Theoretischen Festkörperphysik mit dem Sofja Kovalevskaja-Preis ausgezeichnet, einem der höchstdotierten deutschen Wissenschaftspreise. Mit dem Preisgeld in Höhe von über 1,6 Millionen Euro forscht er ab 2017 fünf Jahre lang am Institut für Theoretische Physik der Universität Regensburg.

Dr. David Egger nutzt die enorme Rechenleistung von hochmodernen Supercomputern an der Universität Regensburg, um Materie auf kleinsten Skalen möglichst genau beschreiben zu können. Dies dient dazu, die Eigenschaften von Materialien besser verstehen und neue optimierte Systeme theoretisch vorhersagen zu können.

Mit dem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gestifteten Sofja Kovalevskaja-Preis zeichnet die Alexander von Humboldt-Stiftung die wissenschaftlichen Spitzenleistungen von vielversprechenden Nachwuchswissenschaftlerinnen und Nachwuchswissenschaftlern aus. Benannt wurde der Preis nach der 1850 geborenen russischen Mathematikerin Sofja Kovalevskaja.



erwähnten Widersprüche mit experimentellen Beobachtungen aufzuklären. Notwendig hierfür sind weitreichende methodische Entwicklungen zur verbesserten Berechnung der elektronischen Struktur und atomaren Anregungen. Sie müssen nicht nur die Vielzahl der möglichen molekularen Strukturen und deren Dynamik berücksichtigen, sondern auch den Einfluss von Licht und der Bewegung von Ladungsträgern mit einbeziehen. Die daraus resultierende Traumvorstellung wäre ein neues theoretisches Verfahren, das es erlaubt, *Filme von molekularen und elektronischen Prozessen auf der Nanoskala zu drehen*. Mit derartigen Simulationen können die höchstinteressanten Wechselwirkungen komplexer molekularer Vibrationen und Lichtanregungen in Molekülen und Materialien im Detail verstanden und anschließend neue verbes-

serte Systeme vorgeschlagen werden. Die Anwendungsmöglichkeiten solcher Verfahren sind unglaublich weitreichend, von neuen Festkörpern für Solarzellen über biologische Materialien bis hin zu Molekülen für spannende Fragen der Photokatalyse.

Literatur

- T. M. Brenner, D. A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, D. Cahen, Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge transport properties. *Nature Reviews Materials* 1 (2016), S. 15007–15023.
- O. Yaffe et al., Local polar fluctuations in lead halide perovskite crystals. *Physical Review Letters* 118 (2017), S. 136001-1–136001-6.
- X. Wu et al., Light-induced picosecond rotational disordering of the inorganic sublattice in hybrid perovskites. *Science Advances* 3 (2017), S. 1602388-1–1602388-7.



Dr. **David Egger**, geb. 1987 in Klagenfurt (Österreich). Promotion in Physik an der TU Graz (2013), danach Post Doc am Weizmann Institut für Wissenschaften in Rehovot (Israel). Seit 2017 Leiter der Sofja Kovalevskaja Gruppe „Computational Materials Science“ am Institut für Theoretische Physik der Universität Regensburg. Zu seinen Hobbies zählt vor allem das Reisen: Das Foto zeigt ihn auf den Galapagos Inseln (Ecuador) im September 2017.

Forschungsschwerpunkt: Theoretische und computergestützte Molekül- und Festkörperphysik.