

Bereich

SE Solarenergieforschung

Der Forschungsschwerpunkt Solarenergie befasst sich mit **grundlegenden Fragen der photovoltaischen und photoelektrochemischen Wandlung der Sonnenenergie**. Ein zukünftiger großtechnischer Einsatz der Photovoltaik für die Elektrizitäts- und Brennstoffherzeugung wie Wasserstoff erfordert neue Technologien, die geringen Material- und Energieverbrauch, einfache Prozesstechnologie und die Möglichkeit zur kostengünstigen großflächigen Fertigung gewährleisten. Der Forschungsschwerpunkt konzentriert sich auf entsprechend zielorientierte Grundlagenforschung und darauf aufbauende technologische Entwicklung von Prototypen für die industrielle Anwendung. Die Arbeiten betreffen einerseits die Entwicklung von effizienten Dünnschichtsolarzellen, die sich an den zur Zeit weltweit am weitesten entwickelten Halbleitermaterialien orientieren. Andererseits werden neue Materialkombinationen aus häufigen und umweltfreundlichen Elementen erforscht und die Brennstoffumsetzung in nassen Energiesystemen nach natürlichen Vorbildern erprobt. Insgesamt reichen die Arbeiten von der angewandten Grundlagen- und Materialforschung bis hin zur Technologieentwicklung für konkrete Zellenstrukturen und Herstellungsverfahren. Mit diesen Zielsetzungen betreiben die Abteilungen SE1 bis SE5 und die Arbeitsgruppe SE6 ihre Forschungsvorhaben:

- SE1 Silizium-Photovoltaik**
- SE2 Heterogene Materialsysteme**
- SE3 Technologie**
- SE4 Dynamik von Grenzflächenreaktionen**
- SE5 Solare Energetik**
- SE6 Arbeitsgruppe Elektronische Struktur von Halbleitergrenzflächen**

Die anderen Abteilungen aus dem HMI stützen diese Aktivitäten durch ihre eigenen langjährigen, spezifischen Erfahrungen, so z. B. bei den Heterostrukturen, den Festkörpergrenzflächen, den chemischen und elektrochemischen Verfahren. Dabei steht das weitgefächerte Angebot an analytischen Methoden wie die konventionelle Material- und Bauelementdiagnostik, die Grenzflächenanalytik, die Ionenstrahltechniken einschließlich der Wasserstoffanalytik, die Methoden der nuklearen Festkörperphysik, der Neutronenstrahlung und die Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung zur Verfügung.

Alle Forschungsarbeiten sind auch auf die Aktivitäten der anderen FuE-Programme in der Bundesrepublik insbesondere bei den Partnerinstituten innerhalb der Helmholtz Zentren (HGF) und des Forschungsverbundes Sonnenenergie (FVS) abgestimmt. Im Raum Berlin/Brandenburg unternimmt das HMI auf dem Gebiet der Materialforschung spezielle Anstrengungen, den Kontakt und die Kooperationen zu festkörperphysikalisch orientierten universitären und außeruniversitären Einrichtungen sowie zur Industrie im Rahmen der Arbeitsgemeinschaft „Solare Materialien“ zu vertiefen.



Abteilung

SE1 Silizium-Photovoltaik

Die mittelfristig den Markt beherrschenden Solarzellen auf der Basis von mono- und multikristallinen Siliziumscheiben (Wafertechnologie) zeichnen sich durch Umweltverträglichkeit, ergiebige Ressourcen, Stabilität und Zuverlässigkeit aus. Dem stehen jedoch die hohen Herstellungskosten gegenüber. Eine Senkung dieser Kosten kann zum einen durch eine Vereinfachung der Prozesstechnik zum anderen durch drastische Materialeinsparungen erreicht werden. Beides erscheint möglich durch den Einsatz von Dünnschichttechnologien. Die Forschungsarbeiten der Abteilung zielen deshalb auf die Erarbeitung der wissenschaftlichen und technologischen Grundlagen für den Einsatz von Dünnschichttechnologien in der Siliziumphotovoltaik.

Zentrales Thema ist die Entwicklung von **Dünnschichtsolarzellen aus kristallinem Silizium** aufgebracht auf Billigsubstraten (Glas). Solche Zellen verbinden die Vorzüge der traditionellen Siliziumtechnologie mit hoher Produktivität von Dünnschichttechniken und geringem Materialverbrauch (Verringerung der Zellenstärke um Faktor 100). Die Abscheidung auf Glas begrenzt die mögliche Prozessstemperatur auf Werte unterhalb der Erweichungstemperatur des Glassubstrats ($T < 550\text{ °C}$). Für diesen Temperaturbereich müssen geeignete Abscheidungsverfahren (Plasmatechnologie) und Prozessierungsprozesse erprobt werden.

Auf Kostensenkung durch einfachere Prozesstechnik zielen Zellenkonzepte, die auf **Silizium-Heterostrukturen** basieren, bei denen die hochdotierten Schichten des Front- und Rückkontakts auf mono- oder multikristallinen Si-Scheiben oder auf polykristalline Si-Dünnschichten aus der Gasphase bei niedrigen Temperaturen abgeschieden werden. Diese Konzepte erfordern ein gezieltes "Grenzflächen-Engineering" des Übergangs vom Si-Absorber zum Heteroemitter.

Arbeitsschwerpunkte

- Zellenprozesstechnik für $T < 550\text{ °C}$
- Zellenkonzepte: Dünnschichtsolarzellen und Si-Heterostrukturen
- Plasmadepositionstechnologie
- Verfahren zur Kristallisierung von amorphem Silizium
- Materialwissenschaftliche Grundlagen
- Entwicklung innovativer Messtechnik

Silizium Photovoltaik

Dünnschichtsolarzellen aus kristallinem Silizium

Projektziel ist die Entwicklung von Dünnschichtsolarzellen aus mikrokristallinem und polykristallinem Silizium auf Glassubstraten. Dazu müssen konsequent Niedertemperaturprozesse eingesetzt werden ($T < 550\text{ °C}$). Zur Herstellung der kristallinen Si-Filme werden Verfahren der Plasmatechnologie (PECVD, ECR-PECVD) eingesetzt. Dabei sollen die spezifischen Vorteile der ECR-Technologie ausgenutzt werden (hohe Depositionsraten, Niedertemperaturepitaxie). Folgende Wege werden erprobt: (1) Direkte Abscheidung auf Glassubstrate, (2) Deposition von amorphen Filmen und anschließende thermische Kristallisierung, (3) Herstellung von Saatschichten (Laserkristallisation, Me-induzierte Kristallisation) und deren Verdickung durch Niedertemperaturepitaxie. Die Filme werden mit dem Ziel charakterisiert, Zusammenhänge zwischen relevanten physikalischen Eigenschaften und den Prozessparametern zu erarbeiten: Morphologie und Struktur, elektronische Eigenschaften, Defektstruktur, Transport- und Rekombinationsmechanismen.

Ein zentrales Konzept für die Herstellung einer polykristallinen Silizium-Solarzelle auf Glas besteht darin, dass die elektronisch aktive Absorberschicht auf eine grobkristalline Saatschicht durch epitaktisches Wachstum abgeschieden wird. Eine Solarzelle wird dann mit einem bei niedriger Substrattemperatur aus der Gasphase abgeschiedenen Emitter (Niedertemperaturemitter) realisiert. In drei Teilschritten wurden ermutigende Fortschritte er-

zielt, die nahelegen, dieses Saatschichtkonzept mit Nachdruck weiter zu verfolgen:

1. Saatschichten

Sowohl durch Al-induzierte Kristallisation als auch durch Laserkristallisation wurden polykristalline Siliziumfilme (pc-Si) auf Glassubstraten hergestellt.

2. Niedertemperaturepitaxie

Im Temperaturbereich $300\text{--}450\text{ °C}$ wurde mit der ECR-PECVD-Technik (Electron-Cyclotron-Resonance Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) epitaktisches Wachstum mit einer Schichtdicke um $1\text{ }\mu\text{m}$ auf Si(100) realisiert.

3. Niedertemperaturemitter

Es wurden Solarzellen aus monokristallinem Si sowohl durch epitaktische Abscheidung von c-Si(P) als auch als Heterokontakt mit amorphem a-Si:H(P) mit Wirkungsgraden von 14-15 % bzw. 13,6 % hergestellt.

Saatschichten

- Metall-induzierte Kristallisation

Amorphes Silizium kann im Kontakt mit Metallen deutlich unterhalb der eutektischen Temperatur des Me/Si-Systems kristallisieren. Im Falle der Al-induzierten Kristallisation kann dabei ein kompletter Schichtaustausch realisiert werden: Aus der Schichtfolge Glas/Al/a-Si wird durch Temperung bei $300\text{--}500\text{ °C}$ Glas/pc-Si/Al(Si). Dieser Kristallisationsprozess ist nicht mit der Bildung eines stabilen Silizids verbunden und findet deutlich unterhalb der eutektischen Temperatur des Al/Si-Systems von 577 °C statt. Abb.1 zeigt die zeitliche Entwicklung. Nach einer Temperzeit von $t = 5\text{ min}$ bei 500 °C bildet sich ein Si-Kristallit an der a-Si/Al Grenzfläche, der bei weiterer Temperung zunächst vertikal und dann horizontal weiterwächst. Nach $t = 10\text{ min}$ hat der Kristallit eine Ausdehnung von etwa $2\text{ }\mu\text{m}$.

Er wächst weiter, bis sein laterales Wachstum durch andere Kristallite begrenzt wird, nach 60 min hat sich ein geschlossener polykristalliner Si (pc-Si) Film ergeben.

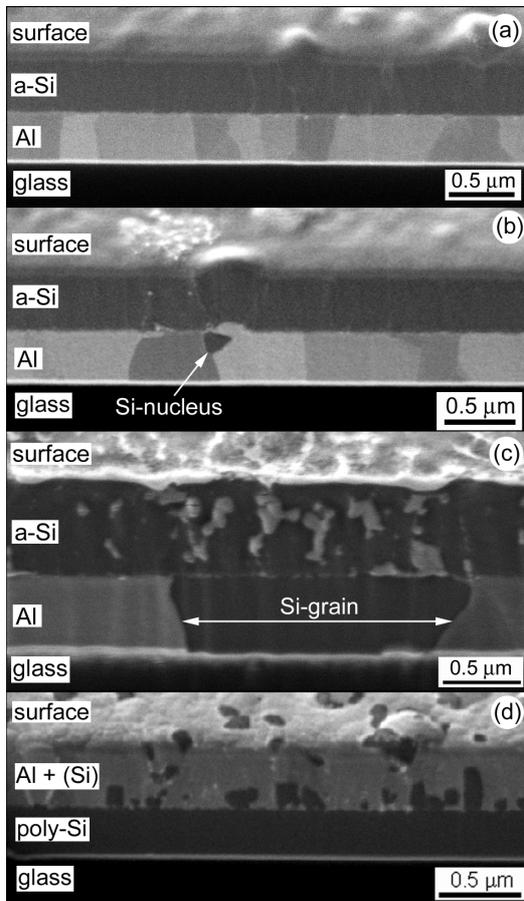


Abb. 1: Querschnittsaufnahmen (Focused Ion Beam) a) vor und nach Temperung bei 500 °C für b) 5 min, c) 10 min und d) 60 min.

Der Al-induzierte Schichtaustausch (ALILE) stellt den ersten echten Niedertemperaturprozess dar, der zu einem grobkörnigen polykristallinen Si-Film auf Glas führt. Die Korngröße solcher Filme beträgt um 10 µm, die Körner haben (100)-Vorzugsorientierung und sind hoch mit Al dotiert. Solche Filme empfehlen sich deshalb als p⁺-Saatschichten für eine epitaktische Abscheidung eines p⁺ Absorbers. Dazu müssen aber zunächst Schichtstrukturen des Typs Glas/Al/pc-Si(p⁺) für Zellenstrukturen realisiert werden.

Große Körner entstehen bei dem ALILE-Prozess, weil mit wachsender Korngröße die Keimbildung unterdrückt wird. Man kann den Kristallisationsprozess in vier Einzelschritte zerlegen: (1) a-Si-Dissoziation und Lösung im Al, (2) Si-Diffusion im Al, (3) Nukleation an Korngrenzen an der Oberfläche der Al-Schicht und (4) Wachstum der Kristallite. Der zeitbestimmende Prozess ist dabei der Diffusionsprozess. Die treibende Kraft ist der Unterschied der chemischen Potentiale des Si an den a-Si/Al und Al/c-Si Grenzflächen. Das Wachstum von großkörnigem Si kann damit quantitativ beschrieben werden, dass die Si-Verarmungsgebiete um die wachsenden Körner zu einem frühen Stadium der Filmbildung überlappen und damit die weitere Nukleation unterbunden wird.

- Laserkristallisierung

Durch stufenweise Laserkristallisation (EXCIMER-Laser) von undotiertem amorphem Silizium (a-Si:H) wurden auf Glas polykristalline Si-Filme mit Korngrößen von bis zu 5 µm hergestellt. Die interessante Frage dabei war, ob es möglich ist, durch Verwendung von a-Si:H eine in-situ Passivierung der pc-Si-Filme zu realisieren. Durch geeignete Prozessführung kann man in der Tat erreichen, dass die pc-Si-Filme bis zu 4 at% Wasserstoff enthalten. Infrarotspektroskopie zeigt, dass ein großer Teil dieses Wasserstoffs in Clustern gebunden ist. Dotierung der Filme führt zu einer Änderung von Prozessparametern nicht aber zu einer grundsätzlichen Änderung der Struktur. Die {111}-Vorzugsorientierung der Schichten mit großen Körnern wird weder durch moderate noch durch hohe n- oder p-Dotierung beeinflusst.

Niedertemperaturepitaxie

Mit Hilfe der ECR-PECVD-Technik wurde epitaktisches Filmwachstum mit guter kristalliner Qualität auf Si-Wafern mit (100)-Orientierung bereits bei Temperaturen von 325 °C realisiert. Fig. 2 zeigt Rutherford-Rückstreu-Spektren (RBS) für unterschiedlich dicke Filme. Für den 300 nm dicken Film ergibt sich die für eine periodische Struktur typische niedrige Streurrate. Dagegen zeigt die Erhöhung der Streurrate im Falle des dickeren Films (1,3 µm) die Entstehung von struktureller Unordnung an.

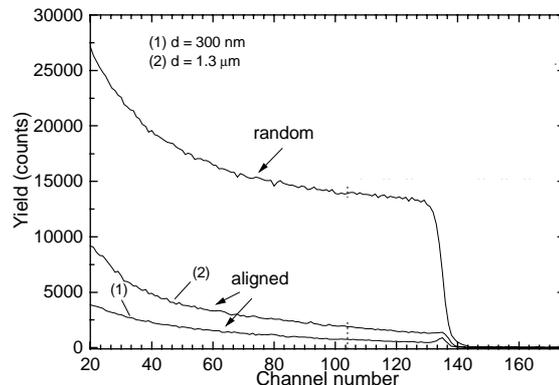


Abb. 2: Rutherford-Rückstreuung (RBS) von epitaktisch auf Si(100)-Wafern bei 325 °C deponierten undotierten Si-Filmen.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich dabei nicht einfach um einen Umschlag von epitaktischem kristallinem zu amorphem Wachstum handelt. Vielmehr wächst die Unordnung graduell mit der Dicke an. An größeren Defekten entsteht amorphes Wachstum, das sich trichterförmig zur Oberfläche hin fortsetzt. Bei einer Dicke von 1,6 µm bestanden etwa 10-15 % der Oberfläche aus solchen amorphen Inseln. Mit steigender Substrattemperatur nimmt der Grad der Fehlordnung stark ab.

Solarzellen mit Niedertemperaturemitter

Durch epitaktische Abscheidung dotierter Si-Filme (P oder B) auf Si(100) Substrate können Emitter-schichten für Solarzellen bei niedrigen Temperaturen abgeschieden werden. Fig. 3 zeigt die Struktur der Solarzelle, bei der die epitaktische Schicht in einer Dicke von 100 nm auf einem Cz-Si-Wafer bei 325 °C deponiert wurde. Mit Antireflexschicht (ARC) ergibt sich mit einfacher Zellentechnologie ein Wirkungsgrad von 14,5 %.

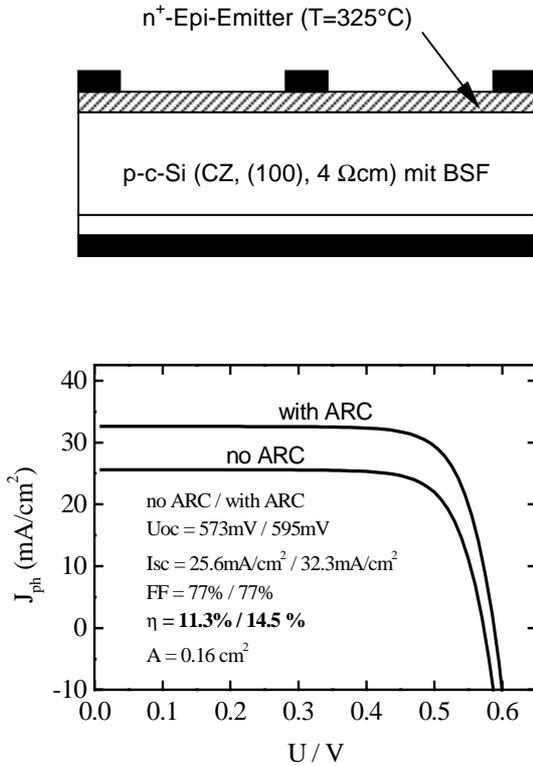


Abb. 3: Struktur und I-V-Kennlinien einer Si-Solarzelle mit epitaktisch bei 325 °C aus der Gasphase abgeschiedenen Emitter.

Messungen von elektrisch detektierter magnetischer Resonanz (EDMR) erlauben die mikroskopische Identifizierung von spinabhängigen Transport und Rekombinationspfaden. Im EDMR-Spektrum der Zellen mit phosphordotiertem Emitter tritt bei 5 K im Kurzschlussstrom ein Signal mit Dublettsstruktur auf, das der Hyperfeinstruktur von ³¹P zuzuordnen ist (Abb. 4).

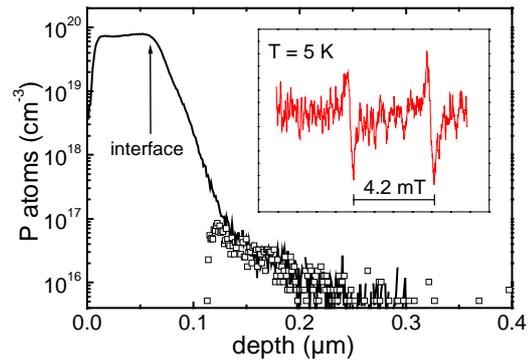


Fig. 4: Anomale P-Diffusion in Si-Solarzelle, SIMS-Profil und EDMR-Signal bei 5 K

Dieses Signal kann nicht im phosphordotierten Emitter entstehen, da bei der P-Konzentration von fast 10²⁰ cm⁻³ die Feinstruktur als Folge der Störbandbildung nicht auftreten kann. Das Signal muss deshalb auf P-Atome zurückgeführt werden, die in geringer Konzentration in den Si-Wafer trotz der niedrigen Prozesstemperatur eindiffundiert sind. Sorgfältige SIMS-Messungen bestätigten diese Schlussfolgerung (Fig. 4). Die anomale Phosphordiffusion ist nicht nur wissenschaftlich sondern auch technologisch interessant. Sie kann zur Realisierung eines vergrabenen pn-Übergangs genutzt werden. Möglicherweise ist dies der Grund für die gute Qualität dieser Solarzellen.

W. Fuhs, L. Elstner, K. Lips, M. Birkholz, Ch. Böhme, E. Conrad, S. Brehme, W. Henrion, P. Kanschatsch, P. Lengsfeld, Müller, O. Nast, N. Nickel, J. Platen, P. Reinig, M. Rebien, B. Selle, I. Sieber

Grenzflächen und Passivierung

Grenzflächen sind wegen Potentialdiskontinuitäten und erhöhter Zustandsdichte Ursache von Rekombinationsverlusten. Es ist das Ziel des Projekts, Niedertemperaturverfahren zur Passivierung für die unterschiedlichen Grenzflächen von konventionellen Solarzellen und von Dünnschicht-Solarzellen und die für die Analytik notwendige innovative Meßtechnik zu entwickeln. Zur Vorreinigung, Glättung und chemischen Konditionierung der Oberflächen vor Depositionsprozessen und zur Präparation passivierender Zwischenschichten sollen nasschemische und elektrochemische Verfahren eingesetzt werden.

Zur Konditionierung von Silizium-Oberflächen wurden in den letzten Jahren die Wasserstoff(H)-Terminierung und die Passivierung mit ultradünnen Oxidschichten entwickelt und vielfach bei der Präparation von Heterostrukturen eingesetzt. Durch geeignete Prozesstechnik konnte die Stabilität der H-Terminierung gegen Rückoxydation an Luft für Si(100) auf 2 Stunden und für Si(111) auf bis zu 48 Stunden verbessert werden. Vergleichende Untersuchungen oxydierender nasschemischer Behandlungen mittels Oberflächen-Photospannung (SPV)-Messungen ergaben, dass die klassischen Reinigungs- und Oxydationsverfahren generell zu hohen positiven Ladungen und hohen Zustandsdichten $D_{it,min} > 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ an der Grenzfläche führen. Dagegen wurden für die Oxydation in deionisiertem

Wasser Bedingungen gefunden, unter denen die Dichten der positiven Oxydladung und der Defekte im Verlauf der Oxydation signifikant reduziert werden können (Abb. 5).

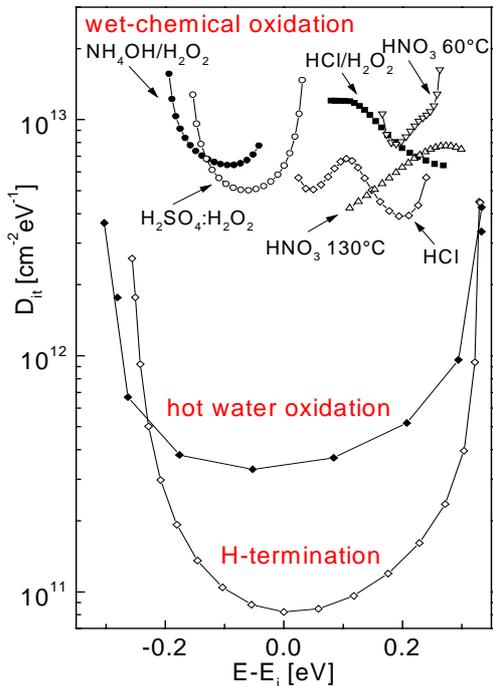


Abb. 5: Zustandsdichteverteilungen nasschemisch behandelter Si(111)-Oberflächen

Als neue Variante einer Niedertemperatur-Passivierung von Si-Oberflächen wurde die elektrochemische Beschichtung mit organischen Molekülen erprobt. Besonders interessant ist dabei die Frage, ob es möglich ist, Pufferschichten für Heterostrukturkontakte mit durch die Molekülstruktur definierten Dipolmomenten zu realisieren. Die Untersuchungen wurden mit 4-Bromobenzen-Radikalen begonnen, die sich aus einem wässrigen Elektrolyten abscheiden lassen. Photolumineszenzmessungen zeigten, dass sich die Defektdichte gegenüber einer klassisch H-terminierten Oberfläche nur um den Faktor 2 erhöht. Die Wirkung des Dipols zeigte sich in einer Reduzierung der Bandverbiegung an der Si-Oberfläche von bis zu 65 meV.

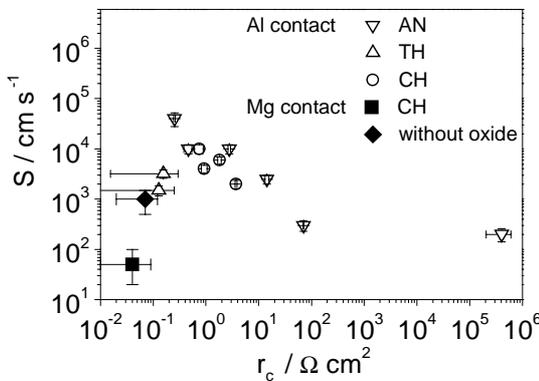


Abb. 6: Korrelation von Rekombinations-geschwindigkeit S an der Grenzfläche und Kontaktwiderstand r_c für MIS-Kontakte auf n -Si; Präparation der Tunneloxidschicht anodisch (AN), thermisch (TH) und nasschemisch (CH).

Als Alternative zum Rückkontakt mit diffundiertem back surface field (BSF) wurden MIS-Tunnelkontakte untersucht. Für n -Si konnten mit Mg als Kontaktmetall applikativ verwertbare Ergebnisse erzielt werden. Mit optimierten nasschemisch erzeugten Tunneloxidschichten gelang es, die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche auf $S = 50$ cm/s und den Kontaktwiderstand auf $r_c = 0,04 \Omega\text{cm}^2$ zu senken (Fig. 6). Der Einsatz wurde in einer p^+n -Solarzelle erfolgreich erprobt. Damit steht für diesen Zellentyp eine einfache Niedertemperatur-Präparationsmethode für einen rekombinationsarmen Rückkontakt zur Verfügung.

W. Füssel, H. Angermann, W. Fuhs, Hartig, K. Kliefoth, J. Rappich

Silizium-Heterostrukturen

Interfaceengineering von TCO/Si- und a-Si:H/Si-Heterostrukturen mit dem Ziel, effiziente Heteroemittersolarzellen auf kristallinem Silizium zu entwickeln. Dies erfordert exzellente Grenzflächenpassivierung und Einstellung der Bandoffsets durch geeignete Pufferschichten. Analyse der elektronischen Eigenschaften dünner Emitterschichten. Umsetzung der Ergebnisse in technologisch relevante Verfahren wie Sputtern und CVD.

a-Si:H(n)/c-Si(p) Heterosolarzelle

Bei einer a-Si:H(n)/c-Si(p) Heterosolarzelle wird auf einem monokristallinen Si-Wafer eine dünne amorphe Emitterschicht (20nm) bei etwa 200 °C durch Plasmadeposition abgeschieden (Abb. 7). Kritische Parameter bei der Herstellung eines solchen Niedertemperaturemitters sind vor allem die Dicke der Emitterschicht und die Konditionierung der Si-Oberfläche vor der Abscheidung. Wegen der Absorptionsverluste in der Emitterschicht nimmt der Wirkungsgrad mit abnehmender Dicke der a-Si:H Schicht zu. Die besten Ergebnisse wurden mit nasschemisch geglätteten und anschließend H-terminierten Oberflächen erzielt. Die effektive Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche konnte dabei auf Werte von 80-100 cm/s gesenkt werden.

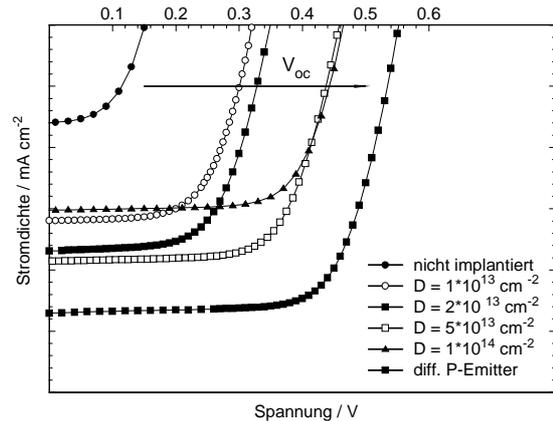
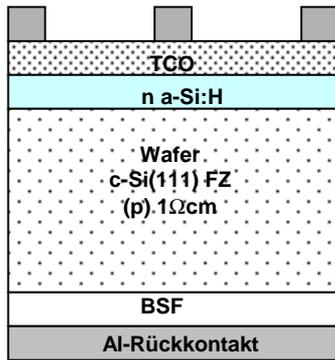


Abb. 8: Hellkennlinien von ZnO:Al/(n)p-Si Solarzellen mit unterschiedlicher Antidotierung (Parameter: Implantationsdosis). Im Gegensatz zu V_{oc} sind die Werte von I_{sc} aus meßtechnischen Gründen nicht relevant.

Simulationsrechnungen zeigen, dass bereits eine geringe Antidotierung von einigen 10^{18} cm^{-3} mit einer Tiefe von 20 bis 30 nm zu einer effektiven Barriere von mehr als 0.9 eV führt. Die Leerlaufspannung erreicht damit Werte nahe denen einer pn-Struktur bei hohem Kurzschlußstrom. In der Tat ergibt sich in einer ZnO:Al/Si Heterostruktur bei einer Gegendotierung eines p-leitenden Si Wafers an der Oberfläche mit Phosphor eine Erhöhung der Leerlaufspannung. Fig. 8 zeigt als Beispiel Ergebnisse an ZnO:Al/p-Si Heterostrukturen, bei denen die Antidotierung durch eine stufenweise P-Implantation bis in eine Tiefe von etwa 30-50 nm realisiert wurde.

M. Schmidt, M. Brauer, F. Fenske, W. Fuhs, A. Fritzsche, A. Schöpke, B. Selle

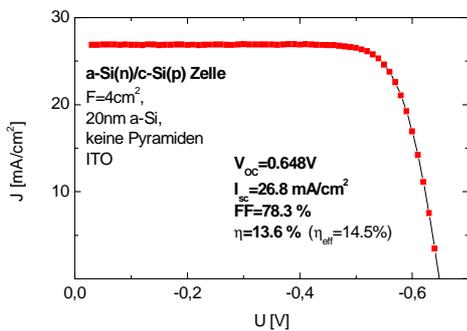


Abb. 7: Zellenaufbau und Hellkennlinie einer a-Si:H(n)/c-Si(p) Heterosolarzelle.

Der bisher erreichte Wirkungsgrad auf planarer Si-Oberfläche beträgt 13,6 %.

Die Anpassung der Energiebänder an der Heterogrenzfläche (Bandoffset) stellt neben der Rekombination die entscheidende Größe für die Effizienz der Heterosolarzelle dar. Untersuchungen der Photoinjektion ergaben einen geringen Offset von $\Delta E_c = 70 \text{ meV} \pm 50 \text{ meV}$ der Leitungsbänder und einen erheblich höheren Wert am Valenzband $E_v = 460 \text{ meV} \pm 50 \text{ meV}$. Überraschend war das Ergebnis, dass die Barrierenenergie des ZnO:Al/a-Si:H Heteroüberganges den Potentialverlauf in der Emitterschicht und die Bandverbiegung im c-Si erheblich beeinflussen kann.

TCO/c-Si-Heterosolarzellen

Heteroübergänge aus transparenten leitfähigen Schichten und Silizium sind wegen ihres einfachen Aufbaus für die Photovoltaik besonders interessant. In der Literatur haben solche Zellen zuweilen sehr hohe Wirkungsgrade von bis zu 16 % erreicht. Das Wirkprinzip solcher Zellen ist allerdings noch weitgehend ungeklärt. Es könnte sich um eine reine Schottkystruktur, eine MIS-Tunnelstruktur oder aber auch um eine Erhöhung der Potentialbarriere durch eine ultraflache Antidotierung handeln.

Abteilung

SE2 Heterogene Materialsysteme

Mit der Zielsetzung, die Herstellungskosten für Solarzellen zu reduzieren, werden Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis von hochabsorbierenden Verbindungshalbleitern entwickelt. Die Auswahlkriterien betreffen unter anderem für die Basismaterialien, die aus mehreren Elementen bestehen, die Größe der Energielücke (zwischen 1 eV und 2 eV), einen hohen Absorptionskoeffizienten, (beinahe vollständige Absorption des nutzbaren Sonnenlichts innerhalb 1/1000 mm) und schnelle, kostengünstige Präparationsbedingungen für alle Materialkomponenten der Zelle (sequenzielle oder simultane Depositionsmethoden der Ausgangsstoffe durch Sputtern, Verdampfen, Gasphasentransportreaktionen oder nasschemische Verfahren).

Um effiziente Einzelzellen mit hohen Fotospannungen und Tandemsolarzellen zu entwickeln, werden vor allem Absorberschichten aus CuInS_2 und CuGaSe_2 mit Energielücken > 1.5 eV bearbeitet. Für die Herstellung dieser Schichten werden mehrere unterschiedliche Verfahren parallel eingesetzt, um durch einen Vergleich der Ergebnisse eine Optimierung der Schichtherstellung zu erreichen und einen Einblick in die relevanten Eigenschaften der Absorber zu gewinnen. Zusätzlich werden auch unterschiedliche Materialien und unterschiedliche Herstellungsverfahren für die Kontaktmaterialien wie den Rückkontakt, die Pufferschicht und das Fenstermaterial untersucht und weiterentwickelt.

Neben planaren Zellenstrukturen werden auch Bauelemente mit hochstrukturierten Grenzflächen konzipiert und entwickelt: Es wird das Zellenkonzept mit extrem dünnen Absorbern auf porösen Materialien (Eta-Zelle) bearbeitet. Aufgrund unserer Erfahrungen mit Fullerenen werden außerdem in Kooperation mit externen Partnern neue Studien zu den Komposit-Solarzellen auf Polymer-Basis in Angriff genommen.

Zur Unterstützung der zukünftigen Weiterentwicklung von schmal- wie breitbandigen Chalkopyrit-Solarzellen wurde mit Hilfe externer Partner der Aufbau eines Präparation-/Messsystems für die in-situ Grenzflächendiagnostik mit Synchrotronstrahlung gestartet. Die Anlage soll Ende 2001 bei BESSY zur Verfügung stehen.

Chalkopyrit Solarzellen

CSVT – Closed-Spaced Vapour Transport

Ziel dieses Projektes ist es, eine neue Depositionstechnologie für die Herstellung von dünnen halbleitenden Filmen für die Photovoltaik (CCSVT) zu entwickeln. Als Vorstufe dazu gilt es, die Abscheidebedingungen von halogenunterstütztem Gasphasentransport von CuGaSe_2 und ZnSe zu untersuchen.

Weiterentwicklung von Charakterisierungsmethoden für Halbleitermaterialien auf Nanometer-Skala. Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis von CuGaSe_2 .

Die Arbeiten zu den Herstellungsbedingungen von CuGaSe_2 - und ZnSe -Schichten mittels Niederdruck CVD in Abhängigkeit der Prozesstemperaturen und des Iodpartialdrucks wurden weitergeführt. Zusätzlich wurde eine weitere Halogenquelle für Iod eingebaut. Die ersten Versuche mit dieser Anordnung zeigten, daß das Prozessfenster, im Unterschied zum 2-Quellen-Transport mit zwei unterschiedlichen Transportgasen (Cu_2Se mit Iod; Ga_2Se_3 mit HCl) stark verkleinert wurde.

Die 2-Quellen-CVD-Experimente mit den zwei unterschiedlichen Transportgasen (Cu_2Se mit Iod; Ga_2Se_3 mit HCl) ermöglichten die kontrollierte Variation des Cu:Ga-Verhältnisses in der Gasphase. Ebenso ermöglichte diese Versuchsanordnung den reproduzierbaren Abtrag der Ausgangsmaterialien. Die kontrollierte Variation des Cu:Ga-Verhältnisses in der Gasphase erlaubte gezielte Untersuchungen des Schichtwachstums und den Übergang von einphasigem CuGaSe_2 bei Cu:Ga-Verhältnissen größer als 1:10 in der Gasphase zu CuGaSe_2 mit $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_x$ Fremdphasen bei kleineren Verhältnissen. Obwohl die Schichten immer noch pin-holes aufweisen, die die Eigenschaften der Solarzellen beeinträchtigen,

konnte die Schichtdicke deutlich verbessert werden.

Die so hergestellten Schichten wurden mittels Photolumineszenz auf ihre optoelektronischen Eigenschaften hin untersucht. Folgende Rekombinationspfade lassen sich durch $\text{PL}(I_{\text{exec}})$ - und $\text{PL}(T)$ -Messungen für stöchiometrische und Cu-reiche Schichten den gemessenen Emissionen zuordnen:

- Exzitische Lumineszenz nahe der Bandkante (BX,FX) bei 1.726 eV.
- Zwei Donator-Akzeptor-Paarübergänge (DA1 und DA2) bei 1.675 eV und 1,639 eV.
- Eine Phononenreplik des DA2-Übergangs bei 1,606 eV unter Beteiligung eines longitudinal-optischen Phonons der Energie 33(2) meV.
- Eine Phononenreplik des DA1-Übergangs bei 1,640 eV unter Beteiligung eines longitudinal-optischen Phonons der Frequenz 35(2) meV.

Ga-reich gewachsene Schichten zeigen eine deutlich modifizierte Photolumineszenzstruktur. An der Bandkante sind keine Übergänge meßbar. Dagegen zeigt sich eine breite, in Ihrer energetischen Lage kompositionsabhängige Struktur um 1.6 eV. Mit der Literatur gut übereinstimmenden intensitäts- und temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen konnte gezeigt werden, daß es sich um sogenannte Quasi-DAP-Rekombinationen handelt. Erklären lassen sich diese im Modell der Potentialfluktuationen für Schichten hoher Dotierung und Kompensation, wie sie für Schichten mit Stöchiometrie-Abweichungen zu erwarten sind.

Bisher konnten Solarzellen mit Wirkungsgraden über 4% hergestellt werden, wobei bei der bisher besten Solarzelle ein Wirkungsgrad von $\eta = 4.8\%$ und eine offene Klemmenspannung von $V_{\text{oc}} = 863$ mV erreicht wurde. Die erzielte offene Klemmenspannung liegt im Bereich der bisher besten CuGaSe_2 -Dünnschicht-Solarzellen ($V_{\text{oc}}=861$ mV)

und lässt erwarten, dass bei einer weiteren Verringerung einzelner Löcher in den polykristallinen Absorberschichten die Effizienz weiter verbessert werden kann.

Mit Elastischer Rückstreuungsanalyse (ERDA) wurde das Diffusionsverhalten des Iods in CIGS-Solarzellen studiert. Die bisherigen Ergebnisse weisen darauf hin, daß das Iod kaum diffundiert. Jedoch konnte qualitativ die Diffusion von Indium aus dem Absorber in die Pufferschicht nachgewiesen werden. Bei den untersuchten Materialien handelt es sich um komplexe polykristalline Materialien mit hoher Rauigkeit, was qualitative Aussagen erschwert. Deshalb wurden weitere Untersuchungen an ZnSe-Einkristallen vorgenommen. An diesem Modellsystem kann die Diffusion des Indium in den Kristall abgeschätzt werden. Genauere Rückschlüsse auf die Solarzeleigenschaften werden von den weiteren Experimenten erwartet.

Das Verfahren der UHV-Kelvin-Mode-Kraftmikroskopie (KPFM) wurde im Berichtsjahr modifiziert, um es auf polykristallines Material anwenden zu können.

Es wurden erste Versuche gestartet, die Einkristalle mit den präparierten Schichten im UHV zu brechen und die cross-section mit dem KPFM zu untersuchen. Die nach dem Spalten exponierte Fläche schließt mit der mit CGS beschichteten (110)-Oberfläche einen Winkel von 60° ein. Für das kubische ZnSe liegt damit ebenfalls eine der (110) äquivalente Fläche vor. Anhand von Punktmessungen über die Grenzfläche hinweg konnte die Heterostruktur charakterisiert werden. Abb. 1 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Im oberen Bildabschnitt ist zur Verdeutlichung ein REM Bild der Struktur gezeigt. Es ist deutlich die Variation der Austrittsarbeit auf den unterschiedlichen Bereichen der Probe zu erkennen. Im ZnSe liegt die Austrittsarbeit bei ca. $\Phi = 6.05$ eV, auf der CGS Schicht bei $\Phi = 5.19$ eV an. Der Wert auf ZnSe liegt allerdings höher als der Wert, der auf den UHV gespaltenen Proben gemessen wurde. Der Wert auf der CGS-Schicht liegt niedriger als die Messungen auf der Oberfläche der CVD präparierten CGS-Schicht. Eine Erklärung für die Abweichungen kann bislang nicht gegeben werden.

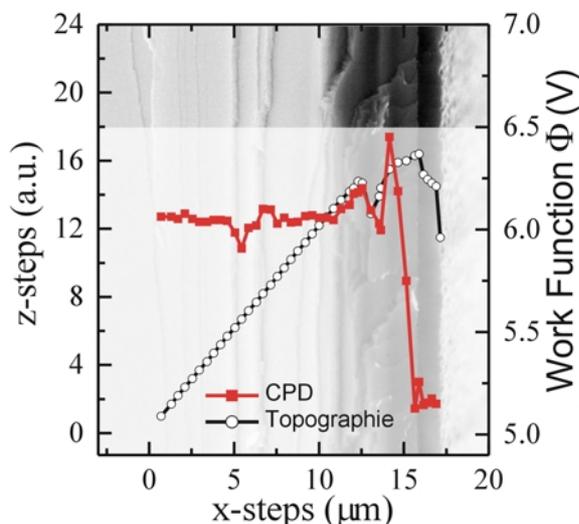


Abb. 1: Cross-section Messungen an einer UHV-gespalteten ZnSe/CGS Probe. Die Kreise zeigen die Höhenänderung, und die Quadrate repräsentieren

die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz. Im Hintergrund ist eine REM-Aufnahme der Probe zu sehen

Jäger-Waldau, J. Beckmann, T. Dylla, D. Fischer, D. Fuertes-Maron, T. Glatzel, K. Höhn, C. Kelch, M. Kirsch, M.Ch. Lux-Steiner, A. Meeder, N. Meyer, T. Münchenberg, A. Rumberg, S. Sadewasser, A. Sembian, Ch. Sommerhalter, S. Wiesner in Kooperation mit W. Fritsch [SF5], S. Fichter und Y. Tomm [SE5]

MOCVD - Metallorganic Chemical Vapor Phase Deposition

Innerhalb dieses Projektes werden folgende Fragestellungen bearbeitet:

- Entwicklung einer Multispektral-Zelle: dazu zunächst Entwicklung von Solarzellen mit großer Absorberbandlücke auf der Basis von Cu-GaSe₂ mittels industrierelevanter Techniken (MOCVD und PVD/RTP)
- Aufklärung fundamentaler Prozesse in Chalkopyritsolarzellen
- Untersuchung von Dotierung und Transport in Chalkopyriten
- Entwicklung einer Cd-freien Bottomzelle auf Basis von CIGS-Absorbern
- Untersuchung der CuGaSe₂/ZnSe-Grenzfläche

Die elektrischen Transporteigenschaften epitaktischer CuGaSe₂ Schichten, unter Cu-Überschuss mittels MOCVD gewachsen, wurden durch Hall-Messungen bestimmt. Es wurden zwei unterschiedliche Akzeptoren gefunden, 134 und ca. 80 meV tief, deren Konzentrationsverhältnis vom Cu-Überschuss während des Wachstums abhängt. Der Kompensationsgrad der Schichten ist sehr hoch: 50-98%. Diese Ergebnisse bestätigen das aus Photolumineszenzmessungen (PL) abgeleitete Defektmodell.

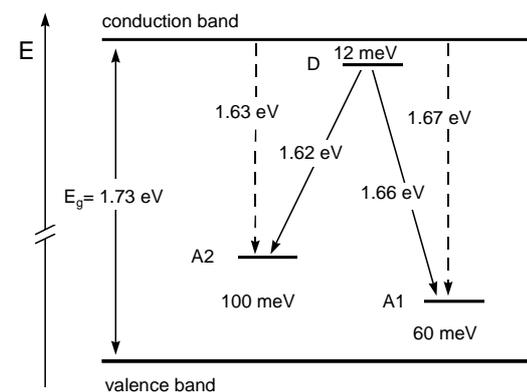


Abb. 1: Defektmodell für CuGaSe₂, aus PL-Messungen

Die PL-Spektren Cu-reich präparierter CuGaSe₂-Epifilme zeigen neben der exzitonischen Lumineszenz zwei Donator-Akzeptor-Übergänge, deren relative Intensität vom Cu-Überschuss während des Wachstums abhängt. Detaillierte temperaturabhängige Untersuchungen zeigen, daß beide den gleichen flachen Donator sowie zwei Akzeptoren, 60 und 100meV tief, involvieren [1]. Abb. 1

zeigt das daraus abgeleitete Defektmodell, das sich im Widerspruch zur Literatur befindet. Insbesondere wird dort der Übergang bei 1.62 eV in Anlehnung an die Ergebnisse beim CuInSe_2 interpretiert als Übergang zwischen einem 100meV tiefen Donator und einem flachen Akzeptor. Hall-Messungen sollten die Existenz zweier Akzeptoren entsprechender Tiefe bestätigen. Sie werden im folgenden diskutiert.

Kleine $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Proben epitaktischer CuGaSe_2 -Schichten auf GaAs wurden aus unter einem Cu-Gradienten beschichteten Wafern gebrochen und an den Ecken mit Mo-Kontakten versehen und in der Hall-Anlage der Abteilung SE1 nach van der Pauw vermessen. Sie wurden mit der Konstant-Feld und der Sweep-Methode untersucht. Bei Temperaturen unterhalb etwa 150K traten dabei noch nicht verstandene Driteffekte auf, die die Messung unmöglich machten. Deshalb beschränken die Ergebnisse sich auf den Temperaturbereich oberhalb von ca. 150K.

Die Probe, deren Ladungsträgerkonzentration über den größten Temperaturbereich messbar war, ließ sich mit der Annahme eines Akzeptor- und eines Donatorniveaus anpassen. Die Anpassung auf Grund der Neutralitätsbedingung und der Temperaturabhängigkeit des Fermi-Niveaus ergibt eine Akzeptortiefe von 134 meV, eine Akzeptorkonzentration von $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und 52% Kompensation. Für die Analyse der weiteren Hall-Messungen an Proben mit anderer Zusammensetzung wurde die hier bestimmte Akzeptortiefe vorausgesetzt. Abb. 2 zeigt exemplarisch, dass es nicht möglich ist, den Temperaturverlauf der Ladungsträgerkonzentration mit einem einzigen Akzeptorniveau anzupassen. Die gestrichelte Linie zeigt die beste Anpassung unter dieser Annahme. Ein weiterer flacher Akzeptor von etwa 80 meV Tiefe muss vorhanden sein.

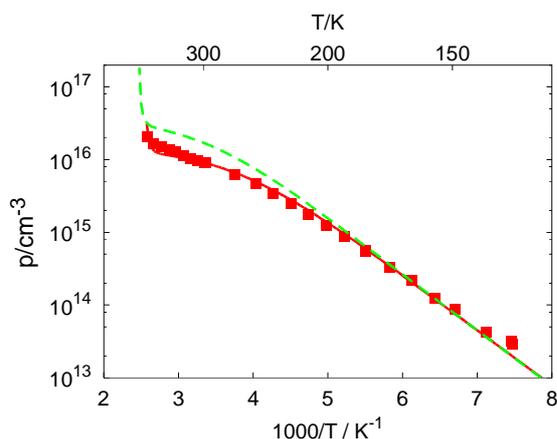


Abb. 2: Temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration - gestrichelt: Anpassung mit einem Akzeptor, durchgezogen: Anpassung mit zwei Akzeptoren

Die Änderung des Konzentrationsverhältnisses der beiden Akzeptoren deckt sich mit den Ergebnissen der PL-Untersuchungen: für nahe-stöchiometrische Schichten überwiegt der flachere Akzeptor, für Schichten, die mit hohem Cu-Überschuss hergestellt wurden, der tiefere. Die Differenz der ermittelten Defekttiefen (134 meV – 100 meV und 80 meV – 60 meV) überrascht dabei nicht und kann auf die

unterschiedlichen Gleichgewichtsbedingungen für optische und elektrische Messungen zurückgeführt werden. Der Kompensationsgrad ist in allen Proben sehr hoch: bis zu 98% sind bestimmt worden.

Somit haben die Hall-Messungen die Existenz zweier Akzeptoren bestätigt und der Analogieschluss zum CuInSe_2 , dass der 100 meV Defekt ein Donator ist, ist widerlegt. Offensichtlich verhalten sich die Defektspektren auch sehr nahe verwandter Chalkopyrite unterschiedlich.

[1] A. Bauknecht, S. Siebentritt, J. Albert, M. Ch. Lux-Steiner, J. Appl. Phys. 89,9 (2001), in press

S. Siebentritt, A. Gerhard, A. Bauknecht, S. Brehme, M. C. Lux-Steiner

Chalkopyrit Solarzellen

*Entwicklung der CuInS_2 - Musterzelle
Optimierung der Schichteigenschaften durch Dotierung und Legierung (z.B. Ga)
Sulfurisierung mit H_2S , DTBS
Untersuchung des Ladungsträgertransports
Bereitstellung der Fenster-Baseline($\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{Gitter}$)
Raman-Spektroskopie
Projektkoordination (EU-Projekt SULFURCELL)*

Untersuchung der Reaktionskinetik im System Cu-In-Ga-S

Die vorangegangenen Arbeiten der Gruppe zeigen, dass die Beimischung von Gallium bei der auf sequentieller Aufdampfung der Metalle mit anschließender Sulfurisierung beruhenden Präparation zu einer Verbesserung von Haftung, Reproduzierbarkeit, Leerlaufspannung und Wirkungsgrad führt. Im Gegensatz zur ursprünglichen Stapelfolge der Metallschichten ist in der sulfurierten Schicht die Galliumkonzentration am Rückkontakt am höchsten und nimmt in Richtung Absorberoberfläche stark ab, ist aber durch die Dauer und Temperatur der Sulfurisierung in gewissen Grenzen einstellbar. Die Charakterisierung der Solarzellen, Tiefenprofile der Elemente (SNMS), Röntgendiffraktometrie und Raman Spektroskopie führten zu einem ersten Modell der Schichtformation in dem die Interdiffusion einer galliumreichen Schicht am Rückkontakt und einer indiumreiche Schicht an der Oberfläche eine zentrale Rolle spielt. Der Diffusionsmechanismus wurde im Berichtsjahr mit Modellexperimenten (*diffusion couples*) weiter untersucht. Dabei wurde auch ein numerisches Verfahren zur Berechnung von XRD Spektren für die zerstörungsfreie Beurteilung der Interdiffusion entwickelt. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass die Anwesenheit der CuS Phase die Interdiffusion stark beschleunigt. Das Diffusionsprofil kann nur unter der Annahme unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten im Korn und an den Korngrenzen erklärt werden.

Das bisherige Modell beschreibt im wesentlichen nur die letzte Phase der Sulfurisierung und kann keine Aussagen über die Veränderung von Schichteigenschaften durch den direkten Einfluss des Galliums auf die Reaktionskinetik machen. Im Berichtsjahr wurde dieses Modell um wesentliche Aspekte der Dynamik der Schichtformation erweitert. Grundsätzlich zu unterscheiden sind ein direkter Reaktionsweg, d.h. der Chalkopyrit entsteht direkt

aus einer metallischen Legierung durch Reaktion mit Schwefel, und der indirekte Pfad bei dem zunächst binäre Sulfide oder ternäre Komponenten mit vom Chalkopyrit abweichender Zusammensetzung und Kristallstruktur als Zwischenstufe gebildet werden. Der hier verfolgte experimentelle Ansatz war die Sulfurisierung in einer Apparatur mit geringer thermischer Trägheit (*rapid thermal processor*) verbunden mit einer Unterbrechung der Reaktion und anschließender Analyse. Eine Übersicht der gebildeten Phasen folgt aus den XRD Spektren, die jeweiligen oberflächennahen Phasen wurde mit Raman Spektroskopie bestimmt. Durch die Zusammenarbeit mit dem Institut für Oberflächenmodifikation wurden durch Ionenstrahlätzen Schrägschliffe angefertigt, die es ermöglichen eine tiefenaufgelöste Phasenbestimmung mit der μ -Raman Spektroskopie durchzuführen. Ein weiterer Ansatz wurde in Zusammenarbeit mit der Universität von Barcelona verfolgt, dabei wurde die Schicht durch Sputtern schrittweise abgetragen und das Tiefenprofil der Zusammensetzung durch Augerelektronenspektroskopie, die Phasen wiederum mit Raman Spektroskopie bestimmt.

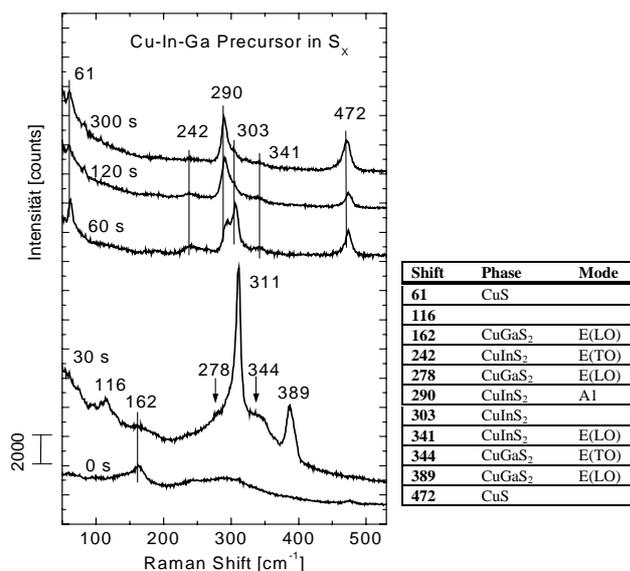


Abb. 1: Raman-Spektren nach 0, 30, 60, 120, und 300 s Sulfurisierung in Schwefeldampf bei 500 °C Substrattemperatur

In der Abwesenheit von Gallium wird im wesentlichen ein direkter Reaktionsweg festgestellt, d.h. als Phasen werden nacheinander CuIn₂, Cu₁₁In₉, und CuInS₂ gebildet. Zum Ende der Reaktion segregiert infolge des Kupferüberschusses CuS. Durch die Beimischung von Gallium ergibt sich ein komplexerer Reaktionsverlauf, der auch von der Chalkogenquelle abhängt (H₂S bzw. Schwefeldampf). Die wesentlichen, durch die Beimischung von Gallium verursachten Unterschiede im Reaktionsverlauf sind:

- Die CuIn₂ Bildung im precursor wird unterdrückt
- CuGaS₂ bildet sich teilweise schon während der Aufheizung
- Die Reaktion zu CuInS₂ wird indirekt, erfolgt über die Spinellphase (CuIn₅S₈) und verschiebt sich zu höheren Temperaturen

Ein Beispiel der Raman-Spektren zeigt Abb. 1. Die Reaktion wurde zu den angegebenen Punkten unterbrochen. Man erkennt, dass die Reaktion mit dem Schwefel bei Erreichen der Solltemperatur (aufgeheizt von Raumtemperatur in einer Minute) bereits begonnen hat. Nach 30 s findet man ein breites Maximum im Bereich von 300 cm⁻¹ und die wegen der Resonanzanregung besonders ausgeprägten charakteristischen Moden von CuGaS₂. Aus anderen Messungen ist zu schließen, dass das breite Maximum aus mehreren Moden der Spinellphase zusammengesetzt ist. Nach 60 s besteht die Schichtoberfläche aus CuInS₂ und CuS. Der Ursprung der gegenüber der A1 Mode leicht verschobenen zusätzlichen Linie ist noch nicht geklärt; sie ist stets dann zu beobachten wenn aufgrund der Prozessbedingungen eine hohe Defektdichte anzunehmen ist. So zeigt auch hier die Abnahme der Intensität die strukturelle Verbesserung der CuInS₂ Phase im weiteren Reaktionsverlauf.

R. Klenk, M.C. Lux-Steiner; T. Matthes, I. Hengel, A. Neisser, J. Reiß, T. Riedle, C. Kelch, M. Kirsch

Neue Materialien

In dem Projekt werden insbesondere Cadmium-freie Pufferschichten für Chalkopyritsolarzellen entwickelt und in Zusammenarbeit mit Siemens Solar (München) getestet.

Chalkopyrite wie CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂ oder CuInS₂ sind zu vielversprechenden Materialien für die industrielle Produktion von Dünnschichtsolarzellen geworden. Im Labor wurden Zellen mit Wirkungsgraden von über 18% [1] hergestellt. Die besten Zellen enthalten eine Zwischenschicht, die sogenannte Pufferschicht, die aus CdS besteht. Sie wird

nasschemisch im chemischen Bad (CBD) abgeschieden. Der nasschemische Schritt scheint notwendig, um Zellen mit hohen Wirkungsgraden herzustellen. Die CdS-Pufferschicht soll nun aufgrund ihrer Toxizität durch alternative Materialien wie ZnSe oder ZnS ersetzt werden.

Auf Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Schichten (CIGSS), die von der Siemens AG München zur Verfügung gestellt werden, wurden ZnSe- und ZnS-Pufferschichten mittels CBD aufgebracht. Vielversprechende Ergebnisse mit Wirkungsgraden bis nahe 15% (totale

Fläche) wurden mit den ZnSe- bzw. ZnS- Pufferschichten erzielt.

Die Pufferschichten werden in alkalischen wässrigen Lösungen hergestellt, die ZnSO_4 , NH_3 , N_2H_4 und $\text{XC}(\text{NH}_2)_2$ (X= Se,S) enthalten. Vor der eigentlichen Abscheidung der Pufferschicht wird eine Vorbehandlung in einer alkalischen Zinklösung durchgeführt.

Die auf CIGSS-Absorber aufgewachsenen Schichten sind homogen und bedecken den Absorber gleichförmig. TEM- Aufnahmen an ZnSe – Schichten zeigen, dass die Pufferschicht aus zwei Bereichen besteht: Einer nanokristallinen ZnSe-Schicht (Abb. 1: Dunkler Bereich 1) und einer amorphen-Hydroxid-, Wasserschicht (Heller Bereich 2), die schon während der Vorbehandlung aufwächst. Gut sind auch die Netzebenen des Absorbers zu sehen (Bereich 4). Außerdem ist eine dunkle Zone an der Absorberoberfläche zu erkennen (Bereich 3), deren Komposition unbekannt sind.

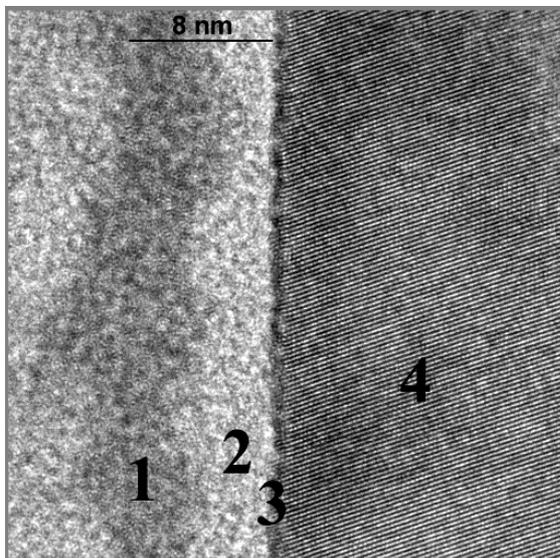


Abb. 1: Bereich 1 und 2 bezeichnen die ZnSe-Schicht, Bereich 4 die $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ - Schicht und Bereich 3 eine Zwischenschicht.

XPS- Messungen belegen, dass die helle amorphe Schicht in Abb. 1 (Bereich 2) große Mengen an Sauerstoff enthält, der hauptsächlich als Hydroxid, Wasser, aber auch an Kohlenstoff gebunden ist.

Viel Sauerstoff wird auch in die nanokristalline ZnSe-Schicht (Abb. 1 Bereich 1) eingebaut, der Hydroxidanteil ist jedoch kleiner. Dass Wasserstoff in erheblichem Umfang (bis zu 10%) in der gesamten Pufferschicht (Abb. 1 Bereich 1,2) enthalten ist, belegen NRA-Messungen.

Die Zink-Vorbehandlung (Zink-Treatment) und das Abscheiden der ZnSe- bzw. ZnS-Schicht verbessern die Solarzelleneigenschaften deutlich (Tab. 1).

Puffer	Eta [%]	FF [%]	Isc [mA/cm ²]	Voc [mV]
Ohne	5.09	54.3	30.06	312
Zn-Treatment	12.1	69.89	33.64	515
ZnSe	14.5	72.3	35.2	569.5
ZnS	13.7	66.8	35.8	571

Tab. 1: Solarzelleneigenschaften in Abhängigkeit von der Behandlung mit Zn, ZnSe, ZnS

Da nach wie vor nasschemische Verfahren bei der Aufbringung der Pufferschicht deutlich bessere Solarzellenwirkungsgrade ergeben als trockene Verfahren wird angenommen, daß im chemischen Bad eine Oberflächenmodifizierung des Absorbers stattfindet. Der Einbau von Hydroxid und Wasser in die Pufferschicht könnte positiven Einfluss auf die Eigenschaften der Solarzelle haben.

Möglicherweise findet außerdem eine Diffusion von Zinkionen statt, die für eine Dotierung des Absorbers an der Oberfläche sorgt, Defekte absättigt und die vorhandenen Oxidschicht des Absorbers reduziert [2,3]. Ebenso wird eine Bildung von Mischphasen an der Grenzfläche zwischen Absorber und Pufferschicht diskutiert [4]. Es kommt zu einer Inversion an der Oberfläche. Der p-n-Übergang ist vergraben und die Grenzflächenrekombination herabgesetzt, was die Eigenschaften der Solarzelle deutlich verbessert.

[1] J.R. Tuttle, M.A. Contreras, T.J. Gillespie, K.R. Ramanathan, A.L. Tennant, J. Keane, A.M. Gabor and R. Noufi, Progress in Photovoltaic 33 (1999), p. 235.

[2] U. Rau, H.W. Schock Appl. Phys. A 69:131-147 (1999)

[3] K.R. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Niles, N. Bhattacharya, J. Keane, M.A. Contreras, and R. Noufi, Proceeding of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion. Vol. 1 (1998) pp. 477-481

[4] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, L.J. Terminello, S. Kakar, M.M. Grush, T.A. Callcott, F.J. Himpfel, D.L. Ederer, W. Riedl, F. Karg, Appl. Phys. Lett Vol. 74 (1999) p. 1451

A. Ennaoui, M.C.Lux-Steiner, W. Eisele

Eta-Zelle

Untersuchung neuartiger, nicht-planarer Solarzellegeometrien für Verbindungshalbleiter aus dem II-VI und I-III-VI System. Realisierung möglichst vakuumfreier Depositionsbedingungen. Aufbau einer p-i-n-Heterosolarzelle mit strukturierten Grenzflächen und dadurch extrem kurzen Transportwegen im Absorber: eta-Solarzelle (extremely thin absorber)

Zum Aufbau der CIS Absorberzelle wurde eine Reihe von Grundlagenuntersuchungen durchgeführt. Diese befassten sich hauptsächlich mit den transparenten Kontaktmaterialien. Es gelang erstmals, die Leitfähigkeit des n-leitenden, nano-porösen TiO₂ durch Li-Interkalation dauerhaft zu erhöhen. Dieses Ergebnis ist für die CIS-Solarzelle von Bedeutung, da mit der erhöhten Dotierung das Diffusionspotential an der TiO₂/CIS Grenzfläche verbessert werden kann.

Die Deposition von CuSCN wurde apparativ weiter verbessert. Es wurde damit begonnen, CuSCN in und auf flexiblen Substraten zu deponieren.

Die Einbettung von CIS in nano-poröse Substrate wurde ebenfalls verfolgt, jedoch wurden bisher keine hohen Wirkungsgrade der TiO₂/CIS/CuSCN Solarzelle erreicht.

Die Arbeiten an der CdTe Solarzelle führten zu einer offenen Klemmenspannung von 0.68 V und einer Kurzschlussstromstärke von 9 mA/cm² - ein sehr respektables Ergebnis im Vergleich zur internationalen Konkurrenz.

ZnTe wird von uns nicht mehr als ein geeignetes Substratmaterial für die eta-Solarzelle betrachtet, nachdem die elektrische Charakterisierung bisher keine ausreichende Eigenschaften nachweisen konnte. Stattdessen ergab eine Zusammenarbeit mit dem CNRS Paris, dass säulenförmiges ZnO ein mögliches Substrat für weiterentwickelte eta-Zellen sein kann (siehe Abbildung 1). Eine eingehende elektrische, optische und strukturelle Charakterisierung deutet daraufhin, dass die Säulen-Struktur zahlreiche Vorteile gegenüber herkömmlichen Substraten besitzt. Auch für Absorber aus Dünnschicht-

silizium ergeben sich mit dem von uns hergestellten ZnO einige Vorteile.

Es wurde ein erster Ansatz zu einem elektrischen Modell der CdTe - eta-Zelle erarbeitet. Es wurden die Lage der Bänder an der TiO₂/CdTe Grenzfläche, die Diffusionslänge im CdTe, das Ausmass der Lichteinkopplung durch Streuung und die Barrierenhöhen am Rückkontakt bestimmt. In Zusammenarbeit mit der Uni Gent wurde erstmals ein numerisches Simulationsmodell auf die eta-Zelle angewandt.

Zwei EU-Projekte mit Arbeitsgruppen aus den Niederlanden, Belgien, Schweden, England und Spanien greifen das von uns vorgeschlagene eta-Konzept auf.

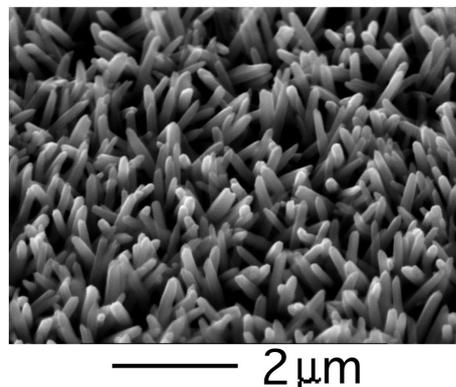


Abb.1: Mittels Elektrodeposition selbstorganisiert auf SnO₂ Substrat gewachsene hexagonale ZnO-Säulen. Der Säulendurchmesser beträgt etwa 200 nm, die typische Länge der einkristallinen Säulen liegt im Bereich von 2 µm

R. Könenkamp, L. Dloczik, K. Ernst, Ch. Olesch, M. Poschenrieder, R. Engelhardt, J. Chen

Pufferschichten, alternative Dünnschichttechnologie

Anwendung sequentieller, chemischer Abscheidungsverfahren zur Herstellung von Pufferschichten für Chalkopyrit-Solarzellen. Im Vordergrund steht der von uns entwickelte ILGAR-Prozess (Ion Layer Gas Reaction), der sich durch ökologische und ökonomische Vorteile und unempfindliche Prozessbedingungen auszeichnet. Das Verfahren wird weiterentwickelt und auf neue Materialien ausgedehnt. Andere Anwendungsgebiete außerhalb der Photovoltaik werden in Kooperation mit der Industrie bzw. anderen Forschungszentren erschlossen. Automatisierung des Baseline-CBD-Prozesses für CdS-Pufferschichten.

Schichten für Verbindungshalbleiter-Solarzellen

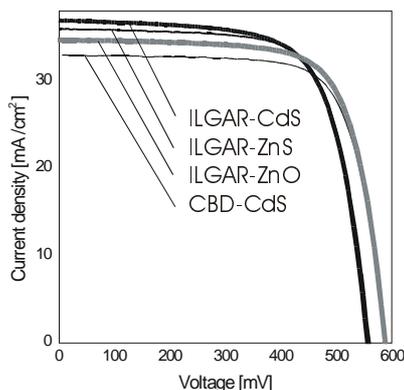
ILGAR-ZnS wurde im Hinblick auf die Verwendung als Pufferschicht in CIGSse-Dünnschicht-Solarzellen weiter optimiert. Dabei zeigte sich, daß bedingt durch die geringe Leitfähigkeit des ZnS solche Pufferschichten sehr dünn sein müssen. Dies kann Probleme verursachen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit geschlossener Filme. Da auch die Zn(OH)₂ bzw. ZnO-Deposition mittels ILGAR sehr gut beherrscht wird, wurden Zn(OH₂,O,S)-Mischschichten erprobt, wie sie beim CBD-Verfahren zwangsläufig entstehen. Infolge der besseren Leit-

fähigkeit von ZnO kann man mit größeren Schichtdicken arbeiten. Der technologisch und ökologisch interessante ILGAR-Prozess, der sich bestens zur Integration in eine Produktionslinie eignet, bietet außerdem den großen Vorteil, das Verhältnis OH/O/S bequem steuern zu können. Mit derartigen ILGAR-Pufferschichten wurden Solarzellen basierend auf CIGSSe-Absorbern der Fa. Siemens Solar GmbH München (SSG) hergestellt, die völlig frei von Cadmium im Wirkungsgrad ($\eta=14.2\%$) bereits knapp über dem korrespondierender Zellen mit dem Standard CdS-Puffer ($\eta=14.1\%$) lagen. Zellen aus CIGSSe-Absorbern von ZSW Stuttgart und ILGAR-CdS-Puffern erreichten $\eta=12.9\%$: Dabei wiesen die „ILGAR“-Zellen deutlich höhere Kurzschlussströme (J_{sc}), jedoch bisher noch geringere Füllfaktoren (FF) und offene Klemmspannungen (V_{oc}) auf.

Auch das ILGAR-Oxid-Verfahren wurde weiterentwickelt und für SSG-Absorber optimiert. Mit ILGAR-ZnO wurde erfolgreich das Konzept der „Window Extension Layer“ (WEL) eingeführt. Wir verstehen darunter eine Schicht mit Puffereigenschaften aus dem gleichen Material wie das Fenster, jedoch hergestellt durch eine milde, chemische Methode. Die schädlichen Auswirkungen z.B. des Sputterns auf die Absorberschicht fehlen also, wogegen ein positiver Effekt einer naßchemischen Behandlung auf die Absorberoberfläche eintritt. Auf diese Weise wurde mit $\eta=14.6\%$ ein Rekord aufgestellt mit erstmals deutlich besserer Zellperformance als die Referenz-Zelle mit CBD-CdS ($\eta=14.1\%$, vgl. Abb. rechts). Versuche deuten darauf hin, dass mit diesem Konzept die i-ZnO-Fensterschicht und damit ein ganzer Prozessschritt einzusparen ist.

Beide, ILGAR-ZnS-Puffer und ILGAR-ZnO-WELs, benötigen für hohe Zellwirkungsgrade vor der eigentlichen Schichtdeposition ein kurzes Pretreatment in warmer ammoniakalischer $ZnCl_2$ - bzw. $CdSO_4$ -Lösung. Als nächstes soll auch hier das Cadmium ersetzt werden.

CdS-Schichten für CdTe-Zellen benötigen normalerweise in einem Extraschritt eine Wärme-Behandlung mit $CdCl_2$. In einer Kooperation mit der ETH Zürich sowie dem ISFH und Antec wurde ILGAR-CdS getestet, präpariert aus unvollständig umgesetztem $CdCl_2$. Allererste Versuche ohne Optimierung führten zu Zellen mit $\eta=6\%$ und bemerkenswert hoher Quantenausbeute zwischen 300 und 500nm. Dafür wurde auch erstmalig auf $5 \times 5 \text{cm}^2$ Substraten mit hervorragender Homogenität abgechieden.



	CBD-CdS	ILGAR-		
		CdS	ZnS	ZnO
V_{oc} [mV]	588	555	559	587
J_{sc} [mA/cm ²]	32.9	36.8	35.9	34.6
FF [%]	73.1	69.3	70.7	72.1
η [%]	14.1	14.2	14.2	14.6

Abb. 1 / Tab. 1: J(V)-Kennlinien und Zellparameter von CIGSSe-Solarzellen mit verschiedenen Puffern (Absorber: SSG).

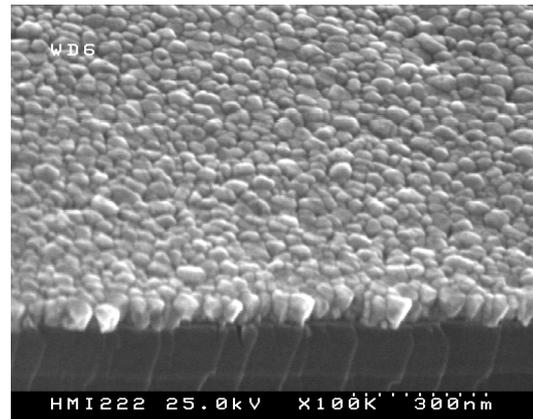


Abb. 2: ILGAR-ZnO-Schicht auf Silizium

Ein theoretisches Simulationsprogramm wurde zur Beschreibung der optischen Absorptionsspektren nanokristalliner ILGAR-Dünnschichten erarbeitet. Es berücksichtigt den Quantum-Size-Effekt, die Kristallitgrößenverteilung und Phonon-Photon-Wechselwirkung und ermöglicht so einen Vergleich unterschiedlicher Proben in dieser Hinsicht.

Spin-off Aktivitäten

Das ILGAR-Verfahren hat wegen seiner Einfachheit, Vielseitigkeit und günstigen Prozessführung auch das Interesse anderer Gebiete außerhalb der Solarenergie gefunden. Da es sich auch besonders für eine Roll-to-roll-Bandbeschichtung eignet, hat Thyssen-Krupp großes Interesse an einer derart auf Bandstahl aufgetragenen Antikorrosionsbeschichtung. In einem ersten Auftrag hergestellte ZnO- und Al_2O_3 -Musterschichten bestanden Korrosionsschnelltests mit Bestnote. Mit Daimler-Chrysler wurde ein Geheimhaltungsabkommen abgeschlossen, um nun erste Schichten für Brennstoffzellen herzustellen. Eine Kooperation mit der GKSS Teltow hat die ILGAR-Beschichtung der inneren Oberflächen von nano-porösen, keramischen Trägern mit katalytisch aktivem Material zum Gegenstand. Dabei steht momentan Chromoxid im Mittelpunkt.

C.-H. Fischer, M.C. Lux-Steiner, H.-J. Muffler, M. Bär

Ionenstrahlenwendungen

Wasserstoff-Tiefenprofile und leitende Ionen Spuren

Messung von Wasserstoff-Tiefenprofilen mit der Kernreaktion ^1H (^{15}N , $\alpha\gamma$) ^{12}C . Einfluss von Wasserstoff auf die Eigenschaften von Chalkopyrit- und II-VI-Halbleitern. Untersuchung von leitenden Ionen Spuren.

Wasserstoffkonzentration in Chalkopyrit Dünnschicht-Solarzellen

In einem längerfristigen Forschungsvorhaben wurde die Wasserstoffverteilung in den einzelnen Schichten von Solarzellenmaterialien gemessen. Diese Untersuchungen begleiten die Herstellung und Optimierung von Solarzellen der anderen Gruppen der Abteilung. In Abb. 1 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse für eine CIS-Solarzellenstruktur dargestellt.

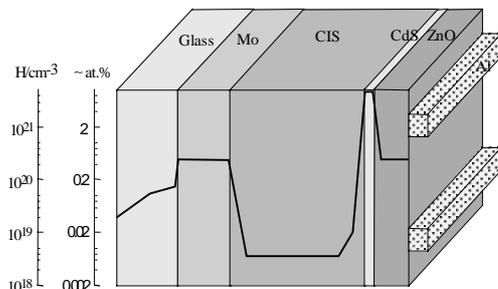


Abb. 1: Überblick über die Wasserstoffkonzentration in den einzelnen Schichten einer CIS-Solarzelle. Auf der linken Seite sind die Konzentrationen in H/cm^2 bzw. mit ihrer ungefähren Entsprechung in at.% angegeben. Die Schichtdicken sind nicht maßstabsgerecht dargestellt.

In allen Schichten sind erhebliche Mengen von Wasserstoff vorhanden, vor allem in der CdS-Schicht und im Mo-Rückkontakt. In der CIS-Schicht ist die Wasserstoffkonzentration verhältnismäßig gering aber immer noch höher als die aktive Ladungsträgerkonzentration, so dass mit einer wesentlichen Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften durch Wasserstoff zu rechnen ist.

Begleitend zu der Entwicklung von alternativen Pufferschichten, insbesondere von ZnS, wurden die Wasserstoffverteilungen in diesen Schichten gemessen. Da diese Schichten durch chemische Badabscheidung hergestellt werden, enthalten sie hohe Konzentrationen von Wasserstoff. Die Kenntnis der Wasserstoffverteilung wird zur Funktionsoptimierung der Schichten benutzt.

Mit Myon-Spin-Rotations (μSR)- Experimenten kann, auf Grund der Analogie von Myon und Proton, das intrinsische Verhalten von einzelnen Wasserstoffatomen studiert werden. Es wurden μSR Experimente an Chalkopyriten und II/VI Halbleitern durchgeführt. Ein wesentliches Ergebnis ist, daß das Myon, und in Analogie dazu auch der

Wasserstoff, mit dem Chalkogen bzw. dem Sauerstoff eine Bindung eingeht. Es entsteht ein flacher Donator mit Bindungsenergien von einigen 10 meV.

Leitende Ionen Spuren in diamantartigen Kohlenstoff-Filmen

In Zusammenarbeit mit der FhG Dresden, der Universität Göttingen und der GSI Darmstadt wurde die Ionen Spur-Bildung in diamantartigen Kohlenstoff-Filmen (DLC) untersucht. Die Filme werden durch Ionendeposition auf hochdotierten Si-Substraten hergestellt und haben eine Dicke im Bereich von 40 nm bis einige 100 nm. Die Filme sind amorph und haben einen sp^3 Gehalt von 70 % bis über 80 %.

Die Bestrahlungen mit schweren Ionen wurden am HMI mit 140 MeV Xe und an der GSI mit 1 GeV U durchgeführt. Der hohe Energieeintrag entlang der Ionen Spur führt zu einer Transformation des Kohlenstoffs von isolierend und diamantartig zu leitend und graphitartig. In Abb. 2 ist das Strombild einer solchen Schicht dargestellt. Die Spitzen entsprechen den Stromerhöhungen an den Einschlagstellen der Ionen.

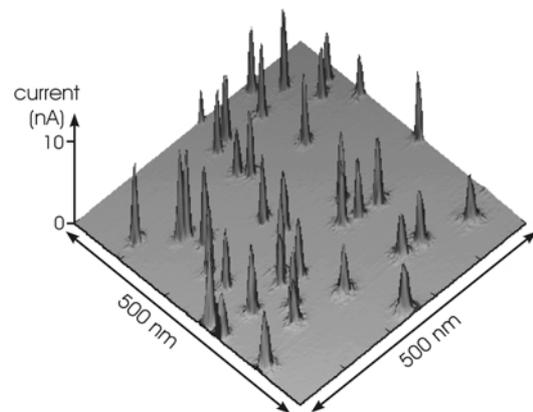


Abb. 2: Dreidimensionale Darstellung des Stromes durch die DLC-Schicht. Der Strom wurde mit einem AFM in contact-mode und mit einer leitenden Spitze gemessen. Die 100 nm dicke Schicht war mit 1 GeV U-Ionen bestrahlt worden. An den Einschlagstellen der Ionen findet man eine Stromerhöhung um mehr als drei Größen-ordnungen.

Die allgemeine Zielsetzung dieser Art Forschung wird in der Möglichkeit gesehen, Nanostrukturen herzustellen, die sich in ihren Materialeigenschaften deutlich von ihrer Umgebung unterscheiden. Im vorliegenden Fall werden leitende Kanäle aus graphitischem Material gebildet, die in eine isolierende diamantartige Matrix eingebettet sind. Eine mögliche Anwendung dieser Nanostrukturen wird in der Verwendung als Elektronen-Feldemitter in Displays oder anderen Bauelementen der

Vakuumelektronik (als Ersatz für Glühwendel) gesehen.

A. Weidinger, J. Krauser, B. Mertesacker, M.C. Lux-Steiner

Fullerene Festkörpereigenschaften von modifizierten Fullerenen

In diesem Projekt werden Möglichkeiten für die Anwendung von Fullerenen und Nanoröhren untersucht, die internationalen Bestrebungen zur Entwicklung von Plastiksolarzellen auf Fulleren / Polymer-Basis werden beobachtet. Die eigenen Arbeiten beziehen sich insbesondere auf die Dotierung der Fullerene mit Fremdatomen und die dadurch bewirkten Veränderungen der opto-elektrischen Eigenschaften.

Konzept für einen Elektronspin Quantencomputer

Wir schlagen vor, den Elektronspin von N@C₆₀ (Stickstoff in C₆₀) und ähnlichen Systemen wie P@C₆₀ als neuen Typ eines Qubits für Quantencomputing zu verwenden. Die wesentliche Eigenschaft dieser endohedralen Fullerene, die sie für Quantencomputing geeignet machen, ist, dass die eingeschlossenen Atome fast frei im Inneren der Fullerene aufgehängt und sehr gut von der Außenwelt abgeschirmt sind. Diese Abschirmung führt zu extrem langen Spin-Relaxationszeiten. Außerdem sind die Fullerene verhältnismäßig leicht mechanisch und chemisch zu manipulieren, so dass sie an Oberflächen z.B. in linearen Ketten angeordnet werden können.

Unser Konzept für Quantencomputing mit endohedralen Fullerenen hat die folgenden Bestandteile (vgl. Abb. 1):

1. Die Quanteninformation ist in der Spinorientierung der paramagnetischen Atome kodiert.
2. Die Kopplung zwischen den Qubits wird durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung hergestellt.
3. Die Kopplung wird durch Einstellung des Winkels der dipolaren Wechselwirkung geschaltet (J-Gate).
4. Die Adressierung eines spezifischen Qubits kann durch Ladungstransfer auf den Fullerenkäfig realisiert werden (A-Gate).
5. Spezifische Anordnungen der Qubits werden durch molekulare Bindungen zwischen den Fullerenen und Bindungsplätzen auf dem Substrat erzielt.

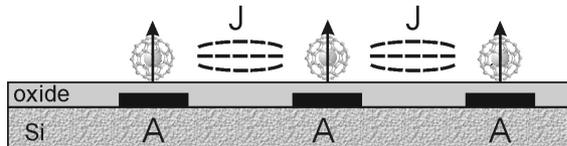


Abb. 1: Allgemeines Konzept für einen Festkörper-Quantencomputer mit endohedral dotierten Fullerenen. Die Informationsträger sind die Elektronenspins der eingeschlossenen Atome (z.B. Stickstoff in C₆₀), die Rechenoperationen können über spezielle ESR/NMR Pulsfolgen realisiert werden. Die J-Gates dienen der Steuerung der Kopplung (J) zwischen den Spins und die A-Gates der Adressierung (A) der einzelnen Spins.

Wichtige Parameter für die Realisierung eines Quantencomputers sind die Stärke der Dipol-Dipol-Kopplung und die Spin-Relaxationszeiten. Dazu wurden entsprechende Messungen durchgeführt. Abb. 2 zeigt ESR-Spektren für verschiedene Konzentrationen von N@C₆₀ in C₆₀-Pulver. Die deutlich sichtbare Verbreiterung der Linien mit zunehmender Konzentration ist auf die zunehmende Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückzuführen, die durch einander näher kommende N@C₆₀ Moleküle entsteht. Die für die statistische Verteilung errechneten Linienbreiten stimmen gut mit den gemessenen Linienbreiten überein, so dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung als die dominante Wechselwirkung bestätigt wird. Für zwei unmittelbar nebeneinander liegende N@C₆₀ errechnet sich eine maximale Kopplungsstärke von J = 50 MHz.

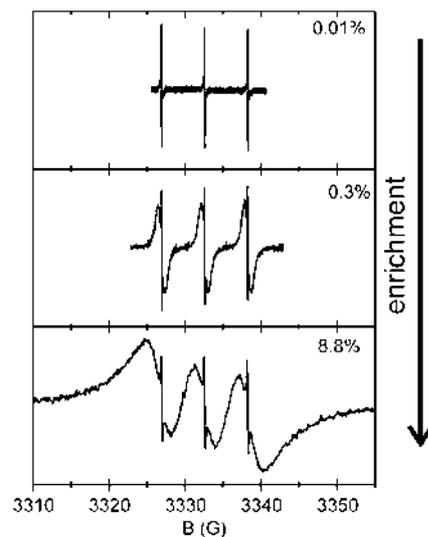


Abb. 2: ESR Spektren von N@C₆₀ in C₆₀ für verschiedene Konzentrationen der gefüllten Fullerene. Die drei breiten Linien entsprechen dem erwarteten Spektrum für wechselwirkende N@C₆₀. Die scharfen Linien entstehen aufgrund von diffundierenden Fullerenen an der Oberfläche der Kristallite (motional narrowing).

In Zusammenarbeit mit der Universität Stuttgart wurden die Spin-Gitter-Relaxationszeiten für N@C₆₀ als Funktion der Temperatur gemessen. Bei Raumtemperatur ist T₁ = 140 μs, bei 4 K ist T₁ in der Größenordnung von 1 s. Damit erhält man eine verhältnismäßig lange Kohärenzzeit im Vergleich zur Wechselwirkungszeit 1/4J = 5 ns, die ein Maß für die Geschwindigkeit des Quantencomputers ist (cycle time).

A. Weidinger, W. Harneit, M. Waiblinger, N. Meyer, B. Mertesacker

Abteilung

SE3 Technologie

Konzeptübergreifend, d.h. für alle im HMI bearbeiteten Materialsysteme der Solarenergieforschung, werden anwendungsorientierte Probleme der Photovoltaik bearbeitet. Diese Arbeiten werden zunächst an den am weitesten fortgeschrittenen CIS-Solarzellen auf Schwefelbasis (Base-Line-Prozess) durchgeführt, um dann auf andere im Schwerpunkt

entwickelte Dünnschicht-Materialsysteme angewendet zu werden. Neben Prozessentwicklung und ex- und in-situ-Prozesskontrolle werden innovative Strukturierungsmethoden zur integrierten Serienschaltung von Dünnschicht-Solarzellen, Probleme zur Langzeitstabilität und zur Strahlenresistenz bearbeitet.

Technologie

Chalkopyrit-Solarzellen: Entwicklung sequentieller Prozesse auf Grundlage des CIS-Materialsystems

Aufgabenstellung ist die Erprobung und Umsetzung der Forschung im technologischen Prozess, sowie Forschungen zu den sich ergebenden spezifischen Problemen bei der Optimierung der Technologie. Im Mittelpunkt steht der Einsatz eines Cluster-Tools zur Erzeugung großflächiger Muster-Solarzellen auf Basis des CIS-Systems ($\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$) mit einem Zellenwirkungsgrad von 10 % und darüber. Hierzu dienen sequentielle Abscheidung dünner Schichten auf einem Glasträger, chemische Umsetzung der metallischen oder sulfidischen Precursor mit elementarem Schwefel zu CIS-Absorberschichten mit Hilfe thermischer Verfahren (z.B. Rapid Thermal Processing, RTP), die chemische Aufbringung einer Pufferschicht und die Erzeugung eines transparenten und elektrisch gut leitenden Fensters. Hier existiert eine enge Zusammenarbeit mit der Abteilung Heterogene Materialsysteme. Der Aufbau der Zelle (Träger / Mo / CuInS_2 / Puffer / Fenster) soll nach Gesichtspunkten erfolgen, die eine spätere Strukturierung zur seriellen Verschaltung zu Modulen ermöglichen. Diese Arbeiten werden begleitet vom Einsatz vorhandener oder aufzubauender Charakterisierungsmöglichkeiten, die die Prozesse zur Herstellung und die Funktionsweise der Zelle zu kontrollieren gestatten. Das weiterentwickelte Cluster-Tool mit RTP-Reaktor ermöglicht einen zuverlässigen und reproduzierbaren base-line-Prozess, der auch für die Versorgung anderer Abteilungen und des EU-Projektes „SULFURCELL“ zuständig ist. Auch größere Musterzellen mit $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ wurden mit hoher Ausbeute hergestellt, ebenso verbesserte Kleinmodule auf $5 \times 5 \text{ cm}^2$ -Substraten mit integrierter Serienschaltung. Die dabei erzielten Wirkungsgrade sind die weltweit höchsten.

Daten zu Materialeigenschaften, Funktionsparametern und Störgrößen werden durch eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden gewonnen und dienen der Optimierung des Prozesses und als Eingaben für Simulationsroutinen.

Der Einsatz der IR-Lock-In-Thermographie ermöglicht u.a. die großflächige kontaktlose Überprüfung von Homogenität des Absorbers und von der Qualität der Strukturierungsschritte.

Anwendungsspezifische Anpassungen der Material- und Zellen-Eigenschaften werden untersucht (in-door-, Dachziegel- und Weltraum-Einsatz). Die Beschichtung von Dachziegelmaterialien ergeben ähnliche Wirkungsgrade wie auf Glasträgern.

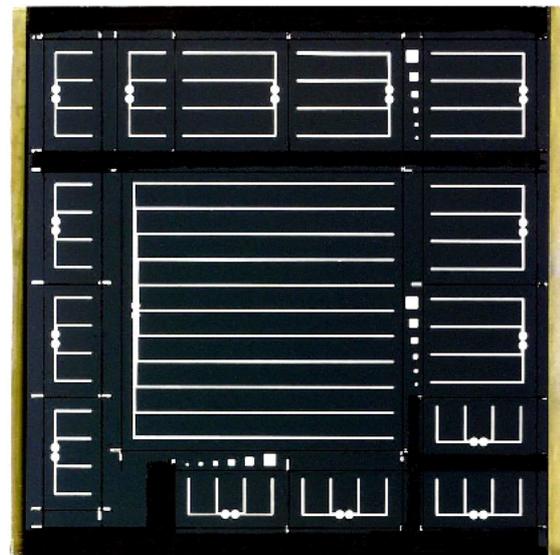


Abb. 1: CIS-Testzellen unterschiedlicher Größe (bis $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$). Die maximale Streuung im Wirkungsgrad der verschiedenen Zellen gleicher Größe ist kleiner als 0.2%.

Ebenso wurde durch Zusatz von Silber zur Absorber-Herstellung ein erheblich verbesserter Betrieb der Solarzellen unter geringer Ausleuchtung erzielt (Anwendungen bei Kunstlicht).

Eine Vorrichtung zum fachgerechten Laminieren von Zellen ist nunmehr vorhanden, wodurch auch die Untersuchungen zur Langzeitstabilität des Systems weitergeführt werden können. Erste Langzeituntersuchungen bei 85°C in Stickstoff zeigen eine sehr gute Stabilität der untersuchten Zellen über mehrere Wochen (keine messbare Degradation).

D. Bräunig, J. Klaer, I. Luck, A. Boden, K. Siemer, A. Werner, S. Neve, M. Gavilanes-Perez

Chalkopyrit-Solarzellen: In-situ-Prozesskontrolle und Dotierung

Die Optimierung von CuInS_2 Solarzellen steht im Vordergrund des Projektes. Es ist zu erforschen, ob durch den Einbau von Dotierstoffen in dünne Schichten eine Verbesserung der opto-elektronischen Eigenschaften erzielt werden kann. Weiterhin soll in diesem Projekt der Einsatz neuartiger Verfahren zur Kontrolle und Charakterisierung der Schichtabscheidung getestet werden.

Die Forschung auf dem Gebiet der Dotierung von CuInS_2 Schichten konnte im Planjahr aus Gründen personeller Ausstattung nur in geringem Umfang fortgeführt werden. Untersucht wurde der Einbau von Zn in CuInS_2 Standardschichten. Hiervon verspricht man sich eine Erhöhung der Leerlaufspannung von CuInS_2 Solarzellen. Erste Ergebnisse liegen vor, es sind jedoch weitere Versuchsreihen durchzuführen, um den Einfluss des Dotanden Zn abschliessend beurteilen zu können.

Zur Unterstützung der Entwicklung eines stabilen und effizienten Solarzellenprozesses (Baseline CuInS_2) wurde im Jahr 2000 intensiv der Aufbau eines optischen *in-situ* Monitor-Systems vorangetrieben. Dieses System detektiert die von der Probe diffus gestreute Lichtintensität eines Halbleiterlasers. Die Wellenlänge beträgt 635 nm. Damit ist das diffus gestreute Signal empfindlich auf die optische Eigenschaft der Probenoberfläche und deren Rauigkeit. Simultan zu der Reflektion kann die laterale elektrische Leitfähigkeit gemessen werden. Beide Messsignale werden zusammen mit den Prozessparametern aufgezeichnet. Anwendung der Laserlichtstreuung (LLS) auf das Wachstum von verdampften Schichten wurde auch am Beispiel von epitaktischen Schichten getestet. Hierbei war besonders die Entwicklung der Rauigkeit Cu-reicher Schichten interessant, die durch die Ausscheidung von Cu-Binärphasen gekennzeichnet sind. Es ergaben sich Hinweise auf eine verzögerte Ausscheidung, die mit der Existenz einer begrenzten Löslichkeit von Cu_2S in CuInS_2 bei Wachstumstemperatur (500°C) in Verbindung gebracht werden kann.

Zentraler Gegenstand der Prozesskontrolle war jedoch die Untersuchung des sequentiellen Prozesses wie er in der Baseline Anwendung findet. Hierbei werden Cu,In Vorläuferschichten in Schwefeldampf zu CuInS_2 umgesetzt. In der Abbildung ist der Verlauf der Substrattemperatur sowie der Signale der Laserlichtstreuung und der lateralen Leitfähigkeit dargestellt. Der Prozess lässt sich in die Phasen Aufheizen, Halten und Abkühlen einteilen. Man erkennt in der Abbildung, dass das LLS Signal durch eine grosse Dynamik im gesamten Prozessverlauf gekennzeichnet ist. Es ist empfindlich auf Änderungen der Vorläuferschichten sowie des Prozessverlaufs. Dies legt nahe, das Verfahren für einen technologischen Einsatz weiter zu entwickeln. Mittels Experimentreihen zur sequentiellen Umsetzung von Cu,In-Vorläuferschichten wurde im Planjahr der Einfluss von

- Aufheizgeschwindigkeit
- Zusammensetzung der Vorläuferschicht
- Zugabe von Ga

studiert. Dabei ergaben sich wichtige Hinweise auch für die Auslegung einer industriellen Sulfurierungsanlage. So konnte erstmals die Verlängerung der Aufheizphase studiert werden. Es zeigte sich, dass CuInS_2 Schichten für effiziente Solarzellen mit Aufheizraten zwischen 25 K min^{-1} und 500 K min^{-1} präpariert werden können. Eine weitere Erniedrigung der Aufheizrate jedoch (16.6 K min^{-1}), führt zu Kurzschlüssen in der Zelle. Dennoch erweist sich auf der Basis dieser und anderer Untersuchungen, dass der sequentielle CuInS_2 Prozess mit grosser Flexibilität ausgestattet ist. Dies ist insbesondere für die Prozessierung von effizienten

Solarzellen auf grossen Glasflächen von Bedeutung.

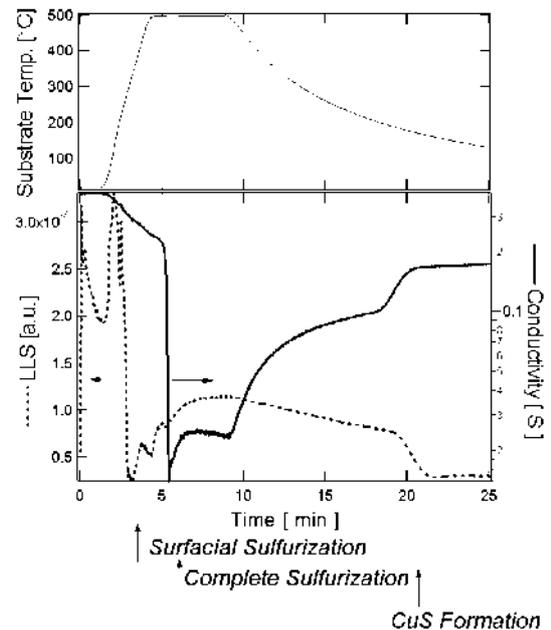


Abb.: 1: Substrattemperatur, Intensität des diffus gestreuten Laserlichtes (LLS) und laterale elektrische Leitfähigkeit aufgezeichnet während der Umsetzung einer Cu,In Vorläuferschicht ($\text{Cu/In}=1.8$) zu CuInS_2 . Pfeile deuten auf markante Zeitpunkte während der Umsetzung hin (vorläufige Zuordnung). Die initiale Sulfurisierung der Oberfläche wird angedeutet durch den Abfall des LLS-Signal bei ca. 3 min ($\approx 200^\circ\text{C}$). Beendigung der Sulfurisierung nach Erreichen der Maximaltemperatur deutet sich aus dem Minimum der Leitfähigkeit an. Die Bildung einer semimetallischen Cu-Binärphase spiegelt sich in den Stufen von LLS und Leitfähigkeit während der Abkühlphase wieder.

R. Scheer, C. Pietzker

Strahlungsbelastbarkeit von Dünnschicht-Solarzellen

Die Thematik des Projekts ist die Bestimmung des Verhaltens von Halbleiter-Bauelementen, hier speziell von Dünnschicht-Solarzellen, für Weltraumanwendungen unter der Einwirkung von Strahlung. Grundlegende Arbeiten zu Wechselwirkung von Strahlung mit Halbleitermaterialien und Bauelementen sind hierfür notwendig. Die bisherigen Bestrahlungsuntersuchungen an Dünnschicht-Solarzellen zeigten deren im Vergleich zu anderen Solarzellentypen hohe Strahlenresistenz. Neben diesem Vorteil haben sie eine hohe Leistung bezogen auf ihr Gewicht und bieten die Möglichkeit auf flexiblen Folien hergestellt zu werden. Sie besitzen damit gute Eigenschaften für den Weltraumeinsatz.

Die Strahlenresistenz beruht u.a. auf dem dünnen aktiven Volumen der Zellen. TRIM-Tiefenuntersuchungen zeigen, dass die Strahlenteilchenreichweite in die dünne CIS-Schicht

der Zelle fallen muss, um sie deutlich zu schädigen. Es gibt also für jede Teilchenart und –energie in Abhängigkeit vom Aufbau der Solarzelle nur ein sehr schmales Fenster, in dem eine merkliche Schädigung möglich ist, ein Grund für die hohe Strahlenfestigkeit von Dünnschicht-Solarzellen. Der Mechanismus ist in der Abbildung unten zu erkennen. Durch Geometrieänderungen kann somit die Dünnschicht-Solarzelle für ein entsprechendes Strahlenumfeld optimiert werden. Dies gilt insbesondere für Protonenstrahlung mit ihrem ausgeprägten Schädigungsmaximum kurz vor Ende der Teilchenreichweite. Neben den Protonenuntersuchungen wurde begonnen, das Verhalten von CIS-Solarzellen des Schwefel- und Selentyps unter Elektronenbestrahlung zu untersuchen. Eine Elektronenfluenz von 10^{17} cm^{-2} ist erforderlich um ihren Wirkungsgrad um 10% zu verschlechtern. Somit kann die CIS-Dünnschicht-Solarzelle auch für längere Weltraummissionen eingesetzt werden.

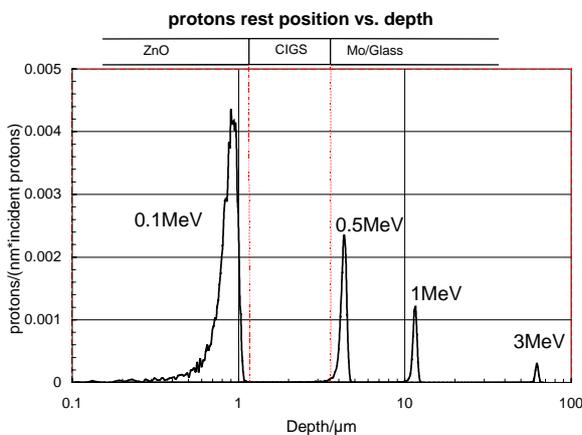


Abb.:1: Berechnete Protonenruhelage in einer CIS-Solarzelle pro nm und eintreffendem Proton über der Tiefe in μm , im log. Maßstab, um die gesamte Reichweite von Protonen unterschiedlicher Anfangsenergie zu überdecken. Über dem Diagramm ist schematisch die Zellenstruktur dargestellt.

A. Boden

Abteilung

SE4 Dynamik von Grenzflächenreaktionen

Das primäre Ziel des Arbeitsprogramms der Abteilung „Dynamik von Grenzflächenreaktionen“ ist es, eine Festkörper-Injektions-Solarzelle im Labor-Maßstab zu realisieren. Ein zweites Ziel ist es, die Funktionsweise einer bereits vor einigen Jahren von einer Lausanner Gruppe als Laborprototyp eingeführten elektrochemischen Farbstoff-Injektions-Solarzelle aufzuklären sowie kritische Parameter zu überprüfen. Dies schafft eine Basis für eine bessere Abschätzung des Anwendungspotenzials dieses elektrochemischen Zelltyps.

Der Begriff „Injektionszelle“ wird hier als Kürzel für eine effiziente photovoltaische Zelle mit sehr dünner Absorberschicht (0,5 - 500 Nanometer) verwendet. Der Einsatz einer solch dünnen Absorberschicht in einer effizienten Solarzelle macht eine besondere Zellgeometrie notwendig.

Das Interesse an einer Injektionszelle entsteht aus der Erwartung, dass weniger perfekte und damit kostengünstigere Materialien eingesetzt werden können als bei Solarzellen mit dicker Absorberschicht. Ladungsträger können eine solch dünne Schicht extrem schnell durchqueren. Zur Beobachtung dieser Prozesse können direkt zeitaufgelöste (Femtosekunden) Messmethoden eingesetzt werden.

Eine für die Anwendung interessante solare Konversionseffizienz im Bereich von 10 % ist bisher nur im Labor mit einer elektrochemischen Injektions-Solarzelle erreicht worden. Es ist jedoch noch nicht sicher abschätzbar, welches Anwendungspotential dieser ungewöhnliche "nasse" Zelltyp hat. Alle bisherigen Erkenntnisse deuten darauf hin, dass eine effiziente Festkörper-Injektions-Solarzelle nicht in direkter Analogie zur elektrochemischen Injektionszelle realisiert werden kann. Die Festkörper-Injektionszelle muss anders konzipiert werden. Bei ihrer Entwicklung muss an mehreren Stellen wissenschaftliches und technologisches Neuland betreten werden. Ein wesentlicher Schritt ist dabei die Präparation eines für die Ladungsträgertrennung geeigneten Heterokontakts zwischen Absorber- und Elektronentransport-Schicht

Injektionsolarzellen

Präparation von mesoskopisch strukturierten Oxidschichten

Präparation von Hohlräumen geeigneter Dimension in einer optisch transparenten Oxidschicht (TiO₂, ZnO). Letztere soll als Elektronenakzeptor und als Transportmedium für die injizierten Elektronen dienen können. Die strukturierte Schichtstruktur soll unter Einsatz eines geeigneten Templats entweder direkt über eine Reaktion von Precursormolekülen oder durch Auffüllen mit präformierten nano-Oxidteilchen aufgebaut werden. Ladungstransport zwischen den nano-Oxidteilchen wird durch einen Sinterprozess erleichtert.

Es wurden Verfahren zur Einführung einer geeigneten Strukturierung entsprechend einer Oberflächenvergrößerung zwischen einem Faktor 10 und 100 unter Einsatz von Polystyrolkugeln erprobt. Die Herstellung einer strukturierten Schicht aus TiO₂ ist über den direkten Einsatz von Precursormolekülen nicht zufriedenstellend gelungen. Es sind Versuche aufgenommen worden, eine Strukturierung über "Softlithographie" nach Whitesides et al. mit extrem kleinen TiO₂ nano-Teilchen zu erreichen.

H. Möckel, F. Willig, A. Chemseddine, W. Storck

Präparation und Charakterisierung von III-V-Halbleitern und deren Grenzflächen in der Gasphase

Aufbau von dünnen geeignet dotierten Absorberschichten (InP, InGaP, InPSb, etc.) durch Zersetzung von Precursormolekülen (MOCVD) bei möglichst niedriger Temperatur. Eine in-situ Kontrolle des Schichtwachstums wird über optische Reflexionsanisotropie (RAS) an der jeweiligen Oberfläche erreicht. Über einen speziellen Probentransfer in das Ultrahochvakuum (Patent) können alle Methoden der "Surface Science" im Ultrahochvakuum für

die Charakterisierung der atomaren und elektronischen Eigenschaften der Probenoberfläche eingesetzt werden. Es werden epitaktische Homo- und auch Heterokontakte entwickelt. Diese werden durch eine Kombination verschiedener Messsignale, z.B. Photoemission, LEED, STM, SIMS, SEM, TEM charakterisiert. Die letztlich entscheidenden Kriterien für Photovoltaik sind das elektrische und optische Verhalten. Letzteres wird zusammen mit den anderen SE4 Projekten ermittelt. Insbesondere soll die Ladungsträgerdynamik an der Oberfläche und am Heterokontakt über Zwei-Photonen-Photoelektronen-Emission mit Femtosekunden Auflösung untersucht werden. Volumeneigenschaften der Schichten werden u.a. über 2K Lumineszenzspektren ermittelt.

Präparation und Charakterisierung von epitaktischen III-V Halbleiterschichten

Es wurden dünne Schichten sowohl von InP als auch von GaP mit verschiedener Dotierung in einer MOCVD Anlage gewachsen. Mit Hilfe von optischer in-situ-Spektroskopie (Reflexions-Differenz-Spektroskopie RDS, auch RAS) wurde direkt während des Wachstums im MOCVD Reaktor die Oberflächenrekonstruktion kontrolliert.

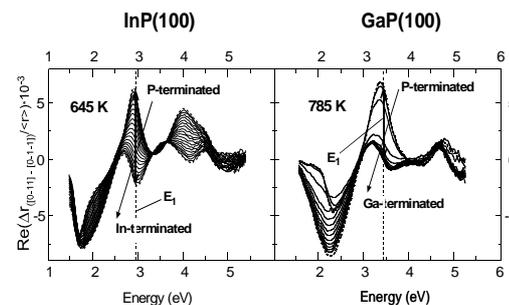


Abb. 1: In-situ Spektren für InP(100) und GaP(100)

In Abb. 1 sind die in-situ Spektren für InP(100) und GaP(100) dargestellt. Die Ähnlichkeit der Spektren für die beiden Materialien ist gut zu erkennen. Der erste niederenergetische reine Oberflächen- "peak" liegt bei InP für die beiden verschiedenen Oberflächen-Rekonstruktionen (In-reich bzw. P-reich) nahezu bei derselben Energie, während er für GaP bei deutlich verschiedenen Energien liegt. Leicht zu verfolgen ist der Vorzeichenwechsel des bei höherer Energie folgenden Signals beim Übergang von der Kation-reichen zur Anion-reichen geordneten Oberfläche. Letzteres Signal wird offenbar von einem im "bulk" auftretenden optischen Übergang abgeleitet. Solche für die Praxis wichtigen Signale, die von "bulk" Übergängen stammen, sind bisher sehr unzureichend theoretisch verstanden und tauchen in theoretischen RDS Spektren erst in jüngster Zeit mit noch nicht realistischer Form auf. Die in-situ Charakterisierung der atomaren Rekonstruktion der P-reichen Oberfläche ist erst ermöglicht worden durch den Einsatz des nach unserem Informationsstand weltweit leistungsfähigsten kontaminationsfreien Transfersystems zwischen MOCVD Reaktor Umgebung und UHV Umgebung. Über diesen Proben transfer ins UHV wurde die Korrelation zwischen dem jeweiligen RDS Signal und der zugehörigen atomaren Rekonstruktion hergestellt. Dazu wurden insbesondere STM und LEED Messungen im UHV eingesetzt. Diese Messungen sind zusammen mit der Arbeitsgruppe Elektronische Struktur von Halbleitergrenzflächen, SE6; durchgeführt worden. Kontrolliert über das zugehörige RDS Signal kann die geordnete Anion-reiche bzw. Kation-reiche Oberfläche sowohl von InP als auch von GaP reproduzierbar im MOCVD Reaktor präpariert werden. Zur Bestimmung der elektronischen Niveaus und der chemischen Zusammensetzung der jeweiligen Oberfläche ist Photoelektronen-Spektroskopie bei Anregung mit UV-Licht (UPS) bzw. mit Röntgenlicht (XPS) aufgebaut und eingesetzt worden. Die chemische Zusammensetzung wurde mit AES und XPS untersucht. RDS-Messungen wurden im UHV auch bei niedriger Temperatur (20K) durchgeführt. Solche experimentellen 20K Spektren sind in der Abb. 2 wiedergegeben. Sie werden nach unserer Informationsstand bisher weltweit nur in unserem Labor gemessen. Sie erlauben einen wesentlich genaueren Vergleich mit den theoretischen RDS Spektren für 0 Kelvin, die in jüngster Zeit für InP(100) und für GaP(100) in der Literatur angeboten worden sind.

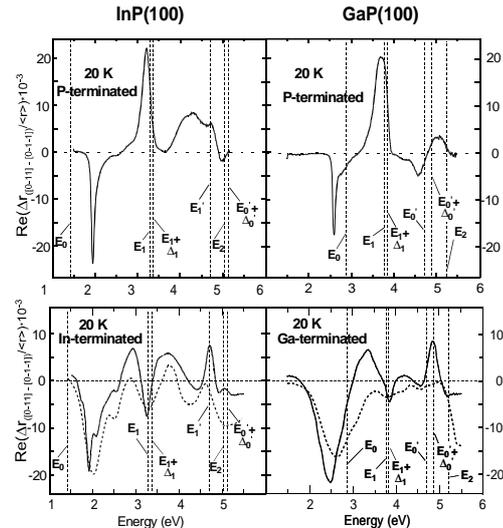


Abb. 2: RDS Messungen im UHV bei 20K

Konzeption von UHV Kammern

Es ist eine UHV-Kammer konzipiert worden, in der aus dem MOCVD Reaktor ins UHV überführte Proben mit IR- bzw. Raman-Spektrometrie untersucht werden können. Eine zweite UHV-Anlage wurde zum Aufdampfen von organischen Molekülen konzipiert. Der Plan für eine dritte UHV Kammer wurde ausgearbeitet, um die Oberfläche einer Festkörperprobe definiert mit einer Flüssigkeit in einer Schutzgasatmosphäre in Kontakt bringen zu können. Anschließend kann das Lösungsmittel wieder entfernt werden. Eine kommerzielle Sputteranlage wurde ausgewählt für die Präparation von Heterokontakten und ohmschen Kontakten über das Verdampfen von Dielektrika bzw. Metallen und unter Einsatz eines load-lock Systems, das bei allen UHV-Anlagen der Abteilung integriert ist.

Nicht-epitaktischer Heterokontakt

Der atomare Aufbau der Grenzfläche des Heterokontakts n-SnO₂/p-InP wurden unter Einsatz der im MOCVD Reaktor präparierten Anion- bzw. Kation-reichen Oberfläche von InP und durch MBE Aufdampfen einer dünnen Sn-Schicht im UHV gezielt variiert. Der Aufbau der n-dotierten transparenten SnO₂ Schicht gelang ausgehend von einer definierten atomaren Struktur unter dem Schutz einer aufgedampften extrem dünnen Sn-Schicht. Damit wurde einfache Spraypyrolyse reproduzierbar (SE4.D). Die elektrischen Eigenschaften und die TEM Struktur der Grenzflächen wurden durch Einsatz verschiedener Präparationsrezepte in gezielter Weise stark verändert. In der Solarzelle mit der bisher am besten präparierten Grenzfläche, kann durch Präparation nur im UHV noch wesentlich verbessert werden, konnte der bisher beste photovoltaische Wirkungsgrad von 16.3 Prozent für die n-SnO₂/p-InP Materialkombination erzielt werden.

T. Hannappel, F. Willig

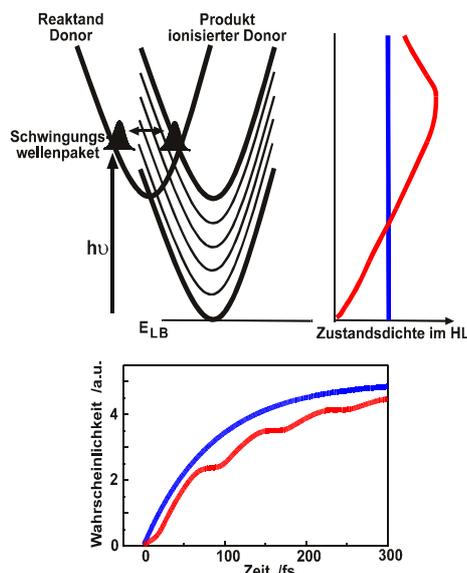
Dynamik und Energetik von Licht-induziertem Ladungstransfer

Direkte zeitaufgelöste Messung (Femtosekunden) der Licht-induzierten Erzeugung und der nachfolgenden Trennung bzw. Rekombination von energiereichen Elektron-Loch Paaren an der Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Materialien (Heterokontakt) und an verschiedenen terminierten und mit Adsorbatmolekülen bedeckten Halbleiteroberflächen. Messsignale wie Transiente Absorption, Fluoreszenz-Up-conversion und 2-Photonen-Photoemission (2PPE) geben direkten Einblick in die Dynamik der Ladungsträger, d.h. Erzeugung, Energie-Relaxation, Transport und schliesslich Trennung in Konkurrenz zur Rekombination.

Es wurde der Einfluss eines Schwingungs-Wellenpakets (kohärente Anregung von Grundschiwingung und Oberton) im Chromophoren Perylen, der über eine molekulare Brücke von den Oberflächenatomen der TiO_2 Elektrode getrennt wurde, auf die Dynamik der heterogenen Elektrontransferreaktion untersucht. Periodische Oszillationen in der transienten Absorption des vollständig ausgebildeten Produktzustands bei der Elektroneninjektion, d.h. des ionisierten Chromophoren, sind mit Laserpulsen von 20 Femtosekunden Halbwertsbreite nachgewiesen worden. Die Oszillationen entstehen aus der periodischen Modulation des optischen Übergangs auf Grund der Bewegung des Wellenpakets in der Potentialfläche des Chromophoren. Eine Fouriertransformation ergab die Frequenzen bekannter Normalmoden, die totalsymmetrischen Schwingungen des Perylens entsprechen. Zur Kontrolle wurden periodische Oszillationen aus denselben Normalmoden für Perylen auch in der stimulierten Emission und in der transienten Absorption des ersten angeregten Singulettzustands in Lösung gemessen. Dieselben Frequenzen wurden im Ramanpektrum des Chromophoren gemessen. Ein lange weltweit gesuchter Effekt eines Schwingungs-Wellenpakets bei einer Reaktion eines großen organischen Moleküls ist der stufenförmige Anstieg des zeitlichen Aufbaus des Produktzustands, d.h. bei der Elektroneninjektion des ionisierten Chromophoren. Diese Stufen entsprechen einer gepulsten Elektronenübertragung für die eine in den meisten Systemen geltende zeitunabhängige Reaktionsrate offensichtlich nicht mehr zutrifft. Die Stufen entstehen, da das Schwingungs-Wellenpaket nur in der Nähe eines Kreuzungspunkts von Reaktanden- und Produktpotential eine Elektronenübertragung verursacht. Gleichzeitig kann das bei konstanter elektronischer Zustandsichte auftretende sogenannte "wide band limit" nicht mehr erfüllt sein. Es stehen dann nicht mehr alle Franck-Condon Faktoren mit gleichem Gewichtsfaktor parallel für die Elektroneninjektion zur Verfügung.

Die Theorie für diese ultraschnelle Licht-induzierte heterogene Elektronenübertragung ist im Berichtsjahr wesentlich vorangetrieben worden. Es ist der Einfluss der Reorganisationsenergie auf die Reaktion in die Theorie eingeführt worden zusammen mit dem Einfluss einer energievariablen

bzw. auch einer an der Bandkante abgeschnittenen Zustandsichte im Leitungsband des Halbleiters.



Letztere Bedingungen führen in der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung zu dem im Experiment beobachteten stufenförmigen Anstieg der Reaktionsausbeute, entsprechend einer gepulsten Reaktionsrate, wie sie zuerst für den Extremfall eines elektronischen Zwei-Niveau-System bereits von anderen Gruppen theoretisch vorhergesagt worden ist. Eine zeitlich oszillierende Besetzung von vielen benachbarten elektronischen Niveaus im Halbleiter (komplexes elektronisches Wellenpaket) auf Grund der pulsierenden Injektion aus der Bewegung des Schwingungs-Wellenpakets im Chromophoren ist von uns jetzt theoretisch beschrieben worden.

Es sind erste experimentelle Untersuchungen der Rekombination zwischen dem ionisierten Chromophoren Perylen und dem in das nano-strukturierte TiO_2 injizierten Elektron durchgeführt worden. Es wurde die transiente Absorption dieser beiden Reaktionsprodukte untersucht bei Variation der Photonenzahl im Laserpuls und für Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 20 Kelvin. Die Rekombinationsreaktion ist extrem schwach von der Temperatur abhängig. Dies deutet auf Kerntunneln auch bei Raumtemperatur. Eine genauere Analyse dieser Rekombination soll im nächsten Berichtsjahr erarbeitet werden. Parallel dazu soll der für das Verständnis der elektrochemischen Farbstoff-Solarzelle wesentliche Vergleich zwischen UHV und Lösungsumgebung experimentell durchgeführt werden.

Es wurden erste sondierende Messungen der Relaxation von heißen Leitungsbandelektronen im InP mit Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) durchgeführt. Zumindest nahe der Bandkante kann diese Relaxation mit der vorhandenen Apparatur zeitaufgelöst werden. Es ist jedoch eine genauere Kontrolle der Laserpulsform für eine präzise Auswertung erforderlich. Es ist geplant, im kommenden Jahr für solche wichtigen Messungen die experimentellen Voraussetzungen zu schaffen.

Dazu muss eine Erweiterung der Pulsanalyse und Pulsformung aufgebaut werden.

R. Eichberger, F. Willig, C. Zimmermann, W. Storck, Ramakrishna (VW), Biswas (Humboldt), L. Gundlach (DFG), R. Ernstorfer(DFG)

Funktion und Charakterisierung von Injektionszellen

Optische Eigenschaften, Lage der Elektronenterme, Rekombinationsverluste, kapazitives Verhalten, Photostrom und Photospannung werden an allen Teilsystemen der Injektions-Solarzelle gemessen und analysiert. Aufbauend auf den Ergebnissen aller anderen Projekte dieser Abteilung werden komplette Festkörper-Injektionszellen im Labormaßstab aufgebaut und charakterisiert. Es wird die solare Konversionseffizienz ermittelt. Eine differenzierte Charakterisierung wird an Hand von zeitaufgelösten elektrischen und optischen Signalen vorgenommen. Parallel dazu werden solche Untersuchungen an der elektrochemischen Farbstoff-Injektionszelle durchgeführt, um deren kritische Parameter zu ermitteln und eine genauere Prognose des Anwendungspotentials für diesen Zelltyp zu erhalten. Es werden Modelle für die Funktionsweise der kompletten Injektions-Solarzelle aufgestellt und experimentell überprüft. Sie dienen als Basis einer Verbesserung der solaren Konversionseffizienz eines bestimmten experimentellen Systems.

An der elektrochemischen Farbstoff-Injektions-Solarzelle wurde die physikalische Natur des in Impedanzmessungen beobachteten exponentiellen Anstiegens der Kapazität mit der angelegten Vorwärtsspannung mit einer einfachen Modellrechnung aufgeklärt. Im Gegensatz zur Raumladungskapazität der Zelle, die in guter Näherung als eine elektrostatische Kapazität definiert werden kann und nur eine geringe Abhängigkeit von der angelegten Spannung zeigt, kann das bei Stromfluß mit der Impedanzmessung erfaßte Kapazitätsverhalten befriedigend als eine Umverteilung von abgeschirmtem Elektronen in der TiO₂ Schwammelktrode modelliert werden. Diese Impedanz zeigt keine entartete Besetzung der elektronischen Niveaus in der Schwammelktrode an, wie manchmal in der Literatur vermutet worden ist. Die Größe dieser dynamischen Impedanz steht im Einklang mit bekannten Parametern der elektrochemischen Farbstoff-Solarzelle. Ihr Auftreten ist problemlos vereinbar mit dem von uns bereits früher entwickelten Modell der Ladungstrennung in der elektrochemischen Farbstoff-Solarzelle.

Der zweite Schwerpunkt im Berichtsjahr war die Untersuchung von Solarzellen auf der Basis der n-SnO₂/p-InP Grenzfläche. Ziel dieser Arbeit war es, unter Verwendung der technologisch vorteilhaften Spraypyrolyse für die n-SnO₂ Schicht einen möglichst definierten Heterokontakt mit InP herzustellen und zu charakterisieren. Die verschiedenen hergestellten Heterokontakte wurden mit einer Vielzahl verschiedener Messmethoden (SIMS, spektrale Abhängigkeit des Photostroms, EBIC, TEM, j-V Kurven etc.) vergleichend charakterisiert. Die besten von uns hergestellten Zellen erreichten Wirkungsgrade von über 16%. In diesen Zellen konnte

durch eine spezielle Präparation der Grenzfläche die Ausbildung einer amorphen Schicht am Heterokontakt vermieden werden, allerdings konnte in der erreichten polykristallinen Kontaktzone noch keine gleichmäßige Dotierungshöhe hergestellt werden. Aus den vorliegenden Ergebnissen ist jedoch eine

Elektronenmikroskopie von Solarzellen

Informationen über die atomare Struktur von Grenzflächen, insbesondere bei Solarzellen, können nach einer Querschnittspräparation mit hochauflösender TEM erhalten werden. Bei der Querschnittspräparation wird das Material senkrecht zur Grenzfläche mit verschiedenen Methoden bis zu einer hinreichend dünnen Schichtdicke abgetragen, bei der eine TEM Abbildung der Grenzfläche mit hoher Auflösung erreicht wird. Die Auswirkung von präparativen Modifikationen auf die Struktur der Grenzfläche kann auf diese Weise überprüft werden. Zusammen mit anderen Meßmethoden, z.B. Ladungstransport, können aus der TEM Struktur der Grenzfläche Hinweise auf mögliche Besonderheiten des Ladungstransports bzw. der Rekombination gewonnen werden.

In Zusammenarbeit mit der HU Berlin wurden hochaufgelöste TEM Untersuchungen an Querschnitten von Kupfer-Indium-Disulfid (CIS) Solarzellen (SE2) fortgeführt. Es wurden Stapelfehler, Zwillingstrukturen, anti-Phasen und partielle Versetzungen nachgewiesen.

An Hand von TEM Aufnahmen konnte in verschiedenen präparierten InP/SnO₂ Kontakten das Auftreten von amorphen gegenüber polykristallinen Oxidschichten unterschieden werden.

M. Giersig, M. Hilgendorff

Nasschemische Präparation von Heterokontakten

Das Projekt gliedert sich in zwei Schwerpunkte:

- 1. Synthese und Charakterisierung von Precursormolekülen für a) Indiumphosphid und b) eine Zwischenschicht molekularer Dimension sowie*
- 2. Nasschemische Präparation dünner Adsorptionsschichten mit Hilfe der unter 1. genannten Verbindungen*

Die Synthese, Reinigung und Charakterisierung geeignet erscheinender Precursorverbindungen wurden weitestgehend abgeschlossen (1). Bezüglich (1.A) konzentrierten sich die Arbeiten auf den Single-Source-Precursor (t-Bu₂P)₃In. Erste Zerlegungs- und Abscheideversuche (dipping) mit diesem Precursor waren vielversprechend (2). Als Vorläuferverbindungen für die organische Zwischenschicht (1.B) wurden bifunktionelle p-substituierte Benzoesäurederivate der allgemeinen Form R₂PC₆H₄COOH mit R = Phenyl, i-Propyl und t-Butyl dargestellt. Adsorptionsversuche (dipping) dieser Spezies aus Acetonitrillösungen auf porösen TiO₂-Schichten (präpariert nach dem Sol-Gel-Verfahren) waren erfolgreich (2).

S. Felber, F. Willig

Abteilung

SE5 Solare Energetik

Die Vorhaben der Abteilung SOLARE ENERGETIK haben zum Ziel, strom- und brennstoff erzeugende Solarzellen mit elektrochemischen Verfahren zu entwickeln, also energieumwandelnde Systeme zu untersuchen, bei denen photoaktive bzw. (photo)katalytische Materialien mit Flüssigkeiten Grenzflächen bilden. Die Aufgabenstellung besteht darin, Stoffe zu finden, die einen effizienten Elektronentransfer bei gleichzeitiger Stabilität der Grenzfläche aufweisen. Dafür sind Verbindungshalbleiter zu entwickeln, bei denen in einer elektrochemischen Zelle ein photoinduzierter Elektronentransfer über Metallzentren an der Grenzfläche Halbleiter / Elektrolyt stattfindet. Die Präparation der angestrebten Elektrodenmaterialien soll durch eine Synthese bei möglichst tiefen Temperaturen erfolgen.

Im Zentrum der Untersuchungen stehen Chalkogenide mit Übergangsmetallen, die eine hohe (photo)katalytische Aktivität bei der Sauerstoffreduktion sowie der Wasseroxidation erwarten lassen.

Wegen der periodischen Verfügbarkeit des Sonnenlichts ist die gewonnene Solarenergie mit geeigneten Energiespeichersystemen zu koppeln. Hier können brennstoff erzeugende, elektrochemische Zellen in Verbindung mit geeigneten Brennstoffzellen zukunftsorientierte Lösungen bieten. Der Schlüssel für die Entwicklung dieser Technologie ist die Optimierung von Festkörper / Elektrolyt-Grenzflächen geeigneter Elektrodenmaterialien und ein Verständnis der Elektronentransferprozesse.

Die Erforschung neuartiger Mechanismen zur Umwandlung von Licht in Energie konzentriert sich auf die Untersuchung der Stabilität der Sensibilisierungszelle, Mechanismus der CO₂ Fixierung sowie auf die Bionik solarer Energiesysteme.

Solare Energetik

Charakterisierung und Optimierung von neuen Materialien und Heterostrukturen

Dieses Projekt zielt auf die Erschließung neuer Materialien und auf die chemische Modifizierung von Grenzflächen für die Energieumwandlung sowie auf die Entwicklung neuer Charakterisierungstechniken zur Beschleunigung der Forschung bei der Materialoptimierung. Dieses Projekt lässt sich in zwei Aufgabenschwerpunkte unterteilen:

a) Halbleitende Schichtgitterverbindungen wie WSe₂ haben in photoelektrochemischen Solarzellen Wirkungsgrade bis 15% gezeigt. In diesem Projekt sollen Selen-freie Materialien WS₂ und MoS₂ in Form von Einkristallen sowie dünnen Schichten entwickelt und deren Oberflächen elektrochemisch modifiziert werden.

Schwerpunkte im Berichtszeitraum waren

- *Gasphasentransport von Kristallen*
Untersuchung der Gasphasenzusammensetzung und der Dotierbarkeit
- *Herstellung reaktiv gesputterter Filme*
- *Elektrochemische Modifizierung der Oberfläche von Kristallen und dünnen Schichten.*

b) Untersuchung der Ladungsträgerkinetik und der Entwicklung bildgebender Analysetechniken für die Anwendung in der Photoelektrochemie und Photovoltaik.

Untersucht werden Halbleiter mit Schichtgitterstruktur sowie Siliziumheterostrukturen.

Durch transiente Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen in Potenzialabhängigkeit werden diese Strukturen mit dem Ziel der Verbesserung des Wirkungsgrades in Solarzellen (z.B. a-Si/c-Si, SiO₂/Si und Si₃N₄/c-Si Heterostrukturen sowie Elektrolytgrenzflächen) untersucht.

Es werden bildgebende Verfahren durch Vermessung der Photoströme (LBIC), der Elektreflexion bzw. photoakustischer Signale an Heterostrukturen (z.B. Schichtgitter / Elektrolyt) mit einer Auflösung >1µm untersucht. Dem neu entwickelten Gerät wurde der Name SMSC

(Scanning Microscope for Semiconductors) gegeben. Es eignet sich auch für kombinatorische Techniken (Untersuchung katalytischer Materialien bzw. von Farbstoffen auf Halbleiteroberflächen).

a) Schichtgittermaterialien

Beste Wirkungsgrade in elektrochemischen Solarzellen wurden bisher mit Kristallen erzielt. Um die Dotierung und das elektrochemische Verhalten zu untersuchen, wurden der Versuch unternommen Einkristalle durch chemischen Transport über die Gasphase (CVT) von den Verbindungen WS₂, WSe₂, MoS₂ und MoSe₂ herzustellen. Dazu wurde polykristallines Ausgangsmaterial durch Reaktion der Elemente in evakuierten und geschlossenen Quarzglasampullen bei 1000°C synthetisiert. Über die Temperatur konnte die Größe der entstehenden Kristallite eingestellt werden, die auch für die Herstellung dünner Filme von Interesse waren.

Es wurde die Leitfähigkeit der Pulver bestimmt. Bei Teilchengrößen von ≤ 100nm lag die spezifische Leitfähigkeit zwischen 0.1 - 0.5 (Ωcm)⁻¹, bei Teilchen ≤ 10µm zwischen 5 - 11 (Ωcm)⁻¹.

Die Einkristallzüchtung der Verbindungen von WSe₂ und MoSe₂ über CVT von heiß nach kalt (1000°C - 980°C) mit Jod als Transportmittel führte zu Kristallen mit Oberflächen im 1 cm²-Bereich, einer Kristallgröße, die elektrochemische Experimente zur Modifizierung an Oberflächen - wie unten beschrieben - erlaubt. Die Züchtung von WS₂ und MoS₂ Kristallen hingegen erfordert den Einsatz von Oxyiodiden wie MoO₂I₂ und WO₂I₂. Die Gesamtmenge des Transportmittels und die Züchtungstemperatur müssen sehr genau eingestellt werden, um die spontane Keimbildung zu verringern und größere Einkristalle wachsen zu lassen.

Mit Hilfe der SMSC-Apparatur wurden folgende elektrochemische Arbeiten durchgeführt:

-Photostromaufnahmen in Iod/Iodid-Elektrolyt mit einem He/Ne-Laser als Anregungsquelle;

- Untersuchung der örtlichen Verteilung des Photostroms;
- Detailaufnahmen von Stufen und Vergleich mit optischen Aufnahmen;
- Potenzialabhängigkeit der Photostromverteilung;
- örtliche Photostromkennlinienaufnahme;
- Versuch einer orts aufgelösten Ätzung;
- Messung des reflektierten Lichtes eines Kristalls;
- Untersuchung der Potenzialabhängigkeit des Rückkontaktes für p-leitende Proben mit Silber- und Platinkontakten.

Es wurden zunächst überwiegend p-leitende Schichtgittereinkristallproben mit der SMSC - Apparatur untersucht. Dabei wurden im Iod/ Iodid-Elektrolyt orts aufgelöste Photostrommessungen durchgeführt, die starke örtliche Unterschiede zeigten. Ein Vergleich mit lichtmikroskopischen Aufnahmen ließ auf eine deutliche Verminderung des Photostromes an zwei- und dreidimensionalen Baufehlern wie z.B. Kristallkanten von Sekundärkeimen auf der Oberfläche, aber auch durch mechanische Schäden wie Kratzern und Rissen schließen. In hoch aufgelösten (ca. 2 μm Auflösung) Photostromaufnahmen konnten die Stufen eines sechseckigen Kristallkeims auf der Kristalloberfläche deutlich sichtbar gemacht werden.

Ebenso wurde die Potenzialabhängigkeit des örtlichen Photostroms untersucht. Eine deutliche Abhängigkeit ergab sich wiederum an Kristallinhomogenitäten. Neben den schon genannten mehrdimensionalen und makroskopischen Baufehlern könnten diese auf eine unterschiedliche Dicke der dünnen Kristalle oder Unterschiede in der örtlichen Dotierung der vermessenen Kristalle zurückzuführen sein.

In ersten Versuchen wurde eine Passivierung mit EDTA versucht und eine Erhöhung der Photoströme gemessen. Da aber die Probe wegen der zu geringen Dimensionen nur ganzflächig behandelt werden konnten, war ein Vergleich mit unbehandelten Bereichen noch nicht möglich.

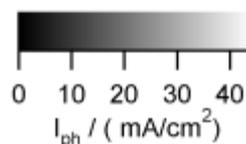
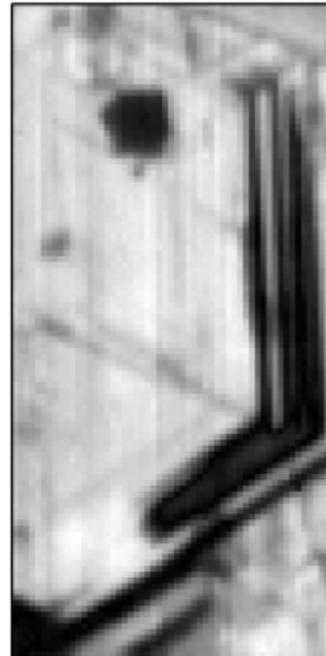


Abb. 1: Photostromabbildung eines p-leitenden WSe_2 -Kristalls (Ausschnitt $110 \times 230 \mu\text{m}^2$), vermessen mit dem SMSC in einem Iod/Iodid-Elektrolyten bei 200 mV / SCE (Spotgröße 2 μm , Schrittweite 2 μm). Die dunklen Partien markieren Kristallstufen eines Sekundärkeims auf der Oberfläche des Kristalls, an denen Ladungsträgerrekombination stattfindet.)

Ein in der Literatur beschriebener Versuch einer Ätzung in verdünntem Königswasser ergab keine im Photostrombild sichtbare Veränderung im Leitfähigkeitsverhalten.

Zum Vergleich mit den Photostromaufnahmen und zur Vorbereitung von Elektreflektionsmessungen wurde das an einigen Kristallen reflektierte Licht ortsabhängig unter den gleichen Bedingungen wie die Photostrommessungen gemessen. Makroskopische Baufehler und mechanische Schäden konnten abgebildet werden, örtliche Inhomogenitäten der ansonsten relativ gleichmäßig reflektierenden Proben lassen sich auf die Welligkeit der Probenoberfläche zurückführen.

Da auch der Rückkontakt einen Einfluss auf die Potenzialabhängigkeit der Photostromaufnahmen haben kann, wurden Dunkelkennlinien der Proben aufgenommen, bei denen die Frontkontakte durch Silber oder Platin gebildet wurden. Bei Platin-kontaktierten Proben zeigte sich ohmsches Verhalten, was für p-leitende MoS_2 - oder WS_2 -Proben aufgrund der mit der Austrittsarbeit des Platins vergleichbaren Lage des Fermi-niveaus erwartet wurde. Die Leitfähigkeit und Potenzialabhängigkeit in Abhängigkeit der Kontaktierung wurden an verschiedenen Proben gemessen.

sen, die durch Hallmessungen ergänzt werden sollen.

b1) Ladungsträgertransport in Si-Heterostrukturen

Mit p a-Si/ n c-Si Heterostrukturen wurden erste Solarzellen hergestellt und elektronisch charakterisiert. Die erzielten Wirkungsgrade liegen mit 8.7% noch hinter den komplementären Strukturen n a-Si / p c-Si ($\eta = 11\%$) zurück.

Zeitaufgelöste Mikrowellenreflexionsmessungen (TRMC) an den Heterokontakten haben gezeigt, daß ein Teil des TRMC-Signals Überschußladungsträgern zuzuordnen ist, die in der Raumladungszone des c-Si Substrates gespeichert sind und dort zu einer in einem externen Stromkreis meßbaren Photospannung führen. Letzteres ermöglicht die Korrelation von in-situ und ex-situ TRMC-Signalen mit der Leerlaufspannung der fertigen Solarzelle.

a-Si/c-Si Heterokontaktsolarzellen können unter anderem dadurch optimiert werden, daß zwischen dem kristallinen Substrat und dem stark dotierten amorphen Emitter eine nur wenige Nanometer dünne Schicht aus undotiertem amorphem Silizium eingebracht wird. Zur Weiterentwicklung dieser Methode wurden die Herstellungsparameter diese Zwischenschicht variiert.

Die passivierenden und antireflektierenden Eigenschaften von plasmadeponierten Si_3N_4 -Schichten auf kristallinem Silizium wurden in Kombination mit a-Si-Passivierungen der Rückseite mit Hilfe der zeitaufgelösten Mikrowellenreflexion näher untersucht.

b2) Transparent leitende Oxid-Schichten (TCO)

TCO-Schichten, hergestellt durch Sputtern mit DC- bzw. RF-Anregung, wiesen deutliche Unterschiede in ihrem Leitfähigkeitsverhalten auf. Dies könnte durch die unterschiedlichen Anteile hochenergetischer Spezies im Plasma (z.B. am Target reflektiertes Argon und/ oder negative Sauerstoffionen vom Target) für beide Anregungsarten verursacht werden. Durch in situ-energie-dispersive Röntgenbeugung (EDXRD) am DESY/ HASYLAB wurde die Keimbildung und das Kristallitwachstum während der Abscheidung für verschiedene Abscheidebedingungen untersucht.

In einer Literaturrecherche wurden die elektrischen Eigenschaften von verschiedenen hergestellten Zinkoxidschichten zusammengestellt. Dabei zeigte sich, daß offensichtlich eine untere Grenze des spezifischen Widerstandes von etwa $2 \cdot 10^4 \Omega \text{cm}$ für polykristalline ZnO-Schichten existiert. Diese Grenze hat sich trotz der deutlichen technologischen Verbesserungen in den letzten 20 Jahren im wesentlichen nicht verändert. Ein Vergleich mit entartet dotiertem n-leitenden einkristallinen Silizium ergibt, dass die spezifischen Widerstände des Si im gleichen Bereich liegen, wie die des ZnO. Durch Vergleich mit analytischen (Brooks-Herrin-Dingle, 1955) und semiempirischen (Klaassen, 1992) Modellen des Ladungsträgertransports in entarteten Halbleitern kommt man zu dem Schluß, daß diese Grenze beim ZnO wahrscheinlich durch Streuung der Elektronen an ionisierten Störstellen bedingt ist und damit durch präparative Maßnahmen nicht unterschritten werden kann.

K. Ellmer, S. Fiechter, M. Kunst, H. Tributsch; , v. S. Aichberger, A. Barkschat, Y. Tamm, F. Wunsch

Photoelektrochemische und (photo)elektrokatalytische Prozesse

Das Projekt zielt auf die Entwicklung neuartiger Elektroden-Materialien für die (Photo)Elektrokatalyse und (Photo)Elektrochemie in nassen Systemen:

(Photo)Elektrokatalyse

Neben Platin als Katalysatormaterial in Brennstoffzellen gibt es bisher keine Alternative. Ein Ziel des Projekts ist daher die Entwicklung neuer Platin-freien Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion im sauren. Außerdem widmet sich das Projekt der Untersuchung der Photo-Oxidation von Wasser. Im Zentrum der Untersuchungen stehen die strukturelle, physikalisch-chemische und elektrochemische Charakterisierung der Systeme, die Aufklärung der Reaktionsmechanismen, die Erforschung synergetischer Prozesse sowie die Erprobung neuer Katalysatoren in industrieller Kooperation in Polymer - Elektrolyt - Membran (PEM) Brennstoffzelle.

(Photo)elektrochemie

Die Entwicklung von photoelektrochemischen Zellen in Richtung besserer Reaktivität und Stabilität (metallzentrierter Elektronentransfer, Grenzflächenkoordinationschemie) ist Ziel dieses Projekts.

Katalysatorentwicklung

Die Weiterentwicklung und strukturelle Aufklärung von Katalysatorteilchen im Stoffsystem Ru-Se-C-H-O stand im Vordergrund der Arbeiten. Diese konzentrierten sich darauf, die katalytische Aktivität des Ru-Katalysators zu verbessern und die Verteilung des Katalysators auf dem Kohlesubstrat (Nanoteilchen, geträgert auf Vulcan) hinsichtlich der technischen Anwendung in Brennstoffzellen zu optimieren.

Dazu wurden verschiedene neue Herstellungsverfahren auf der Basis der Kolloidchemie entwickelt und die Katalysatoren im Rahmen des Projekts bei Daimler Chrysler in Brennstoffzellen erprobt. Durch Optimierung dieser Verfahren und Anwendung geeigneter Aktivierungsschritte konnte eine weitere Steigerung der Effizienz gegenüber dem letzten Berichtsjahr erzielt werden.

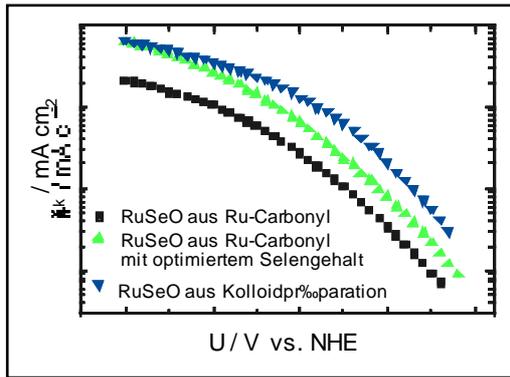


Abb. 2: Kinetische Stromdichten bei der Sauerstoffreduktion unterschiedlich präparierter Ru-Katalysatoren.

Umfangreiche Untersuchungen zur Struktur des Katalysators ergaben, dass Ruthenium-Partikel (2 - 4 nm groß) durch Liganden an der Oberfläche stabilisiert werden. Obwohl der positive Einfluß des Selens auf die katalytische Aktivität noch nicht geklärt wurde, konnte dessen Konzentration optimiert werden. Desorptionsexperimente haben gezeigt, dass Selen nicht elementar, sondern gebunden an Ruthenium vorliegt. EXAFS-Messungen haben ergeben, dass die Bindung und Koordination des Selens nicht identisch ist mit den Verhältnissen in RuSe_2 . Aus XPS-Messungen konnte geschlossen werden, daß die Oberfläche der Katalysatorteilchen auch Oxide und Hydroxide des Rutheniums enthält. Kohlenstoff liegt bei ungeträgertem Katalysator als CO-Ligand vor. Dieser reagiert mit den Oxiden unter Bildung von CO_2 bei 250°C .

Erste Versuche, edelmetallfreie Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion in saurem Elektrolyten herzustellen, lieferten auf der Basis von Eisen vielversprechende Ergebnisse.

Katalysatoren für die Wasserspaltung

In Kooperation mit einer israelischen und einer japanischen Gruppe wurde versucht, die Wasserstoffherzeugung mittels photovoltaischer Energie zu optimieren. Es konnte mit einer 20% effizienten Tandem-Solarzelle aus AlGaAs/Si eine Wasserstoffenergiegewinnung von über 18% durch Katalyse an RuS_2 erreicht werden. Dies bedeutet die Umsetzung von mehr als 90% der photovoltaischen in chemische Energie.

H. Tributsch, P. Bogdanoff; S. Fiechter; M. Bron; M. Hilgendorf, H. Schulenburg

Neue Energiesysteme

Es werden neuartige Mechanismen zur Umwandlung von Licht in chemische und elektrische Energie erforscht.

Sensibilisierungssolarzelle

Es wurden Injektionssolarzellen anhand von orts aufgelösten Photostrommessungen unter Kurzschlußbedingungen untersucht, um bei standardisierten Bedingungen unterschiedliche Farbstoffe vergleichen zu können. Der als Referenz eingesetzte bekannte Ru-Farbstoff zeigte fast immer ein deutliches Photostromsignal, während aus Blüten und Früchten extrahierte biologische Farbstoffe kaum meßbare Photostrome hervorriefen. Einige Zellen wurden mit kleinen Partikeln von Schichtgitterhalbleitern als Ersatz für den Farbstoff präpariert. Kleine örtliche Änderungen der Photostrome in der Nähe der Partikel waren nachweisbar.

Gemeinsam mit einem japanischen Gast wurden örtliche Inhomogenitäten, die sowohl beim Aufbringen des TiO_2 als auch beim Abscheiden des Rutheniumfarbstoffs entstehen können, sowie Degradationseffekte mit dem SMSC-Gerät untersucht.

Dazu wurden neben IR- und Kennlinienmessungen orts aufgelöste Photostrommessungen unter Kurzschlußbedingung durchgeführt. Um die Vielzahl der Proben vermessen zu können, wurden spezielle Halterahmen mit Umschaltern entworfen, so daß die langwierigen Messungen weitgehend automatisiert werden konnten. Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit war die Messung örtlicher Änderungen in der Effizienz von langzeitbelichteten Zellen. Bei dazu durch Masken belichteten Zellen konnte der im belichteten Bereich feststellbare Effekt der Degradation zeitlich verfolgt werden. Bei anderen Zellen, die durch einen Graukeilfilter belichtet wurden, konnte eine linear von der Lichtintensität abhängende Abnahme des Photostroms konstatiert werden.

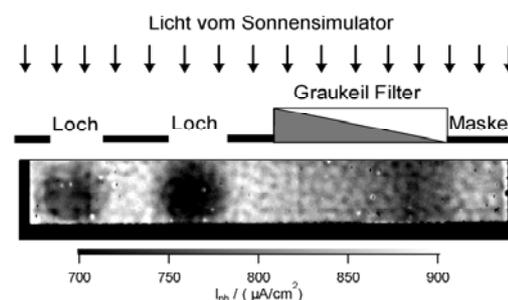


Abb. 1: Langzeitbelichtung (55 Tage im Sonnensimulator unter AM 1 Bedingungen) einer Sensibilisierungssolarzelle (Abmessung $9 \times 50 \text{ mm}^2$) durch Masken und Graukeilfilter zur Bestimmung der lichtinduzierten Degradation (orts aufgelöste Photostromaufnahme mit dem SMSC, He/Ne-Laser, 100 mW/cm^2).

Bionik solarer Energiesysteme

Die Auswertung von Experimenten zur solaren Verdunstung in Kapillaren lieferten neue Einblicke in die Gesetzmäßigkeiten der Umwandlung von solarer in hydromechanische Energie. Es handelt sich wahr-

scheinlich um einen nichtlinearen Mechanismus, der lokal erzeugte Temperaturgradienten an den Verdunstungsprozess koppelt.

H. Tributsch, A. Barkschat, B. Macht, Koike (Japan), Aratounian (Georgien)

Grenzflächenengineering

Teilprojekt A: Grenzflächenengineering

Oberflächenmodifizierung mit dem Ziel der Optimierung der optoelektronischen Eigenschaften von Halbleitergrenzflächen sowie der gezielten Beeinflussung der Bandanpassung in Halbleiter-Heterostrukturen.

Themenschwerpunkte:

- Entwicklung und Optimierung von chemischen, elektrochemischen und photoelektrochemischen Verfahren zur Oberflächenkonditionierung polykristalliner und epitaktischer Schichten
 - Modellexperimente zur Bandanpassung in Halbleiter-Heterostrukturen: Adsorption von Atomen, Ionen und Molekülen zur Dipolbildung auf Oberflächen
 - elektrochemisch präparierte Grenzflächenphasen als neuartige Pufferschichten.
- Untersuchte Materialien:
Schwerpunkt CuInS_2 , daneben Oberflächenmodifizierung an Schichtgittern und Si als Modellsystem

Unerwünschtes CuS in kupferreich präparierten $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ Solarzellen konnte mit einer neuartigen Methode entfernt werden. Das bisher übliche selektive Ätzen von CuS mit stark toxischen Zyanidlösungen wurde durch einen kombinierten chemischen/ elektrochemischen Prozeß ersetzt, bei dem nur noch Chemikalien (alkalische Lösungen) Verwendung finden, deren Belastung für Gesundheit und Umwelt verschwindend oder zumindest weit geringer als die der Zyanide ist. Die Behandlung führt zu einer Umwandlung von CuS in Cu_2S durch elektrochemische Reduktion in alkalischen Lösungen; Cu_2S wird in alkalischen Lösungen anschließend weitgehend chemisch aufgelöst. Verbleibende Reste von Cu_2S konnten durch Zugabe geringer Mengen von In_2S_3 in den Elektrolyten vollständig entfernt werden. Die CIS-Kristallite werden bei Anwendung dieses Verfahrens nicht angegriffen und entsprechend behandelte Proben zeigen einen Photoeffekt, der sich nicht von dem KCN-geätzten Proben unterscheidet. Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet. In der September-Ausgabe des MRS Bulletin erschien ein Bericht über die Arbeiten.

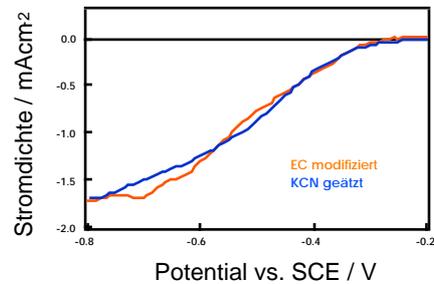


Abb.1 : Vergleich des Photoeffekts an elektrochemisch (EC) und KCN-geätzten CIS-Proben.

Auf n- und p-Silizium wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (tapping und contact mode) Oxidinseln auf n- und p-Si hergestellt, deren laterale und vertikale Abmessungen in einem weiten Bereich durch Variation der Versuchsparameter eingestellt werden konnten. Neben Dotierung, Höhe und Dauer der angelegten Spannung zwischen leitfähiger AFM-Spitze und Substrat hatte die relative Luftfeuchtigkeit einen deutlichen Einfluß auf die Größe der gebildeten Oxidinseln. Der drastische Einfluß der Luftfeuchtigkeit wurde über einen Kondensationsmechanismus im Bereich des zwischen Spitze und H-terminierter Si-Oberfläche vorhandenen Meniskus erklärt. Das Modell erlaubte zugleich die Erklärung der Kontrastumkehr in Reibungsbildern, die in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit gefunden wurde.

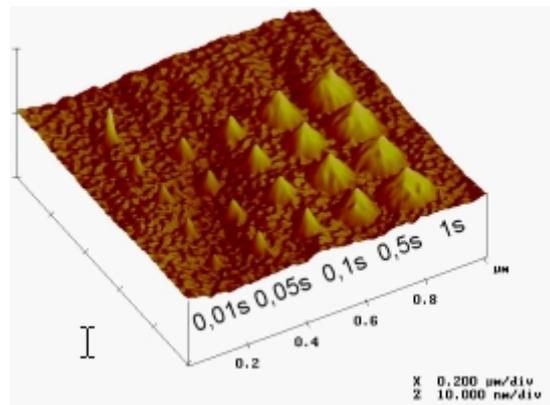


Abb. 2: AFM-induziertes Oxidinselwachstum auf n-Si(100). Parameter: Zeitdauer der zwischen Spitze und Substrat angelegten Spannung (10 V).

Weiterhin wurde eine neue Theorie zur Entstehung von elektrochemischen Stromoszillationen am Silizium-Elektrolytkontakt entwickelt. Einen wesentlichen Teil der Theorie stellen Annahmen über die morphologische und strukturelle Beschaffenheit der Oxidfilme dar, die bei der kon-

kurrierenden Oxidbildung und -auflösung in fluordhaltigen Elektrolyten gebildet werden. Aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen Oxid und Silizium weisen diese Poren und Risse auf, was zu lokal unterschiedlichen Ätz- und Neubildungsprozessen von Oxid führt. Unter bestimmten Bedingungen laufen diese Prozesse synchronisiert ab und man erhält ungedämpfte Oszillationen. Die Übereinstimmung zwischen Simulationen und experimentellen Befunden ist insbesondere in Hinsicht auf das Einschwingverhalten der Oszillationen - hervorragend. Theoretische Vorhersagen zu morphologischen Veränderungen der Oxidoberfläche im Falle gedämpfter Oszillationen konnten anhand von Echtzeit in-situ AFM-Messungen bestätigt werden.

H.-J. Lewerenz, H. Jungblut, U. Störkel, Murrell (England), W. Calvet

Teilprojekt B: Untersuchung elektrochemischer Prozesse mit Synchrotronstrahlung

Innerhalb der Cooperating Research Group (CRG) werden zwei Themenschwerpunkte bearbeitet:

- *Untersuchung und Simulation von grundlegenden Eigenschaften der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche (Kontaktbildung, Solvation, Doppelschichtbildung, spezifische Adsorption);*

- *ortsaufgelöste Untersuchung von chemisch/elektrochemisch modifizierten Halbleiteroberflächen mit PEEM.*

Valenzbandspektroskopie an CuInS_2 nach elektrochemischer Behandlung mit K_2SO_4 und In_2S_3 (s. Teilprojekt A) zeigte, dass Valenzbandkante und Fermienergie mit 0.8 eV einen größeren Abstand voneinander aufwiesen als im Falle von KCN-geätzten Proben (0.5 eV). Dies deutet darauf hin, daß das Cu:In-Verhältnis im oberflächennahen Bereich durch die elektrochemische Behandlung offenbar anders als durch KCN-Ätzen eingestellt werden kann.

Oberflächenempfindliche Messungen an Silicium im Bereich der porösen Si-Bildung zeigten, dass zwar anoxidierte (1+, 2+) Spezies, jedoch keine Oxide nachgewiesen werden konnten. Ein deutlicher Übergang von divalenter Si-Auflösung (poröse Si-Bildung) zu tetravalenter Auflösung (Elektropolieren) konnte dagegen im Bereich des ersten Strommaximums nachgewiesen werden. Es zeigte sich ferner, daß bei der porösen Si-Bildung eine Bandverbiegung auftritt, die beim Elektropolieren wieder aufgehoben wird.

H. J. Lewerenz, M. Aggour (Gastwiss.)

Arbeitsgruppe

SE6 Elektronische Struktur von Halbleitergrenzflächen

Halbleitergrenzflächen

Auf der Basis von gut charakterisierten Modellsystemen wird die elektronische und morphologische Struktur von Halbleiterheterogrenzflächen an Materialien, die im HMI für die Solarenergieumwandlung bearbeitet werden untersucht. Zum Einsatz kommen dabei Präparations- und Analysemethoden der modernen Oberflächenphysik. Neben dem Integrierten System wird die Arbeitsgruppe dazu einen Meßplatz bei BESSY betreiben.

Aufbau des TGM7

Die Synchrotronstrahlungsquelle BESSYII liefert an den meisten Strahlplätzen hochintensive Strahlung im Bereich ab 70 eV. Für den VUV Bereich sind nur wenige Strahlrohre vorhanden. Deshalb wurde 1999 entschieden den TGM7 als Dipolstrahlrohr bei BESSYII weiter zu betreiben. Der Umzug des Dipolstrahlrohres TGM7 zu BESSYII erforderte erhebliche Umbauten an der seit 1989 bei BESSYI betriebenen Anlage. Da der Abstand Quellpunkt - Vorspiegelkammer gegenüber BESSYI vergrößert ist und die deutlich höhere thermische Belastung einen gekühlten Vorspiegel erforderlich macht, wurde die Vorspiegelkammer sowie der Vorspiegel vollständig neu konzipiert. Der gesamte Teil des Strahlrohres vom Auslasssystem bis zum Eintrittspalt wurde überarbeitet. Die Konstruktionen für Kammer und Spiegel wurden in enger Kooperation mit BESSY-Mitarbeitern begonnen und im HMI im Detail vollendet. Große Teile des Strahlrohres sind bereits vor Ort aufgebaut; insbesondere sämtliche Ständerungen, die Vakuumrohre und zugehörigen Pumpen, sowie die Refokussierkammer, eine Umlenkammer. Das Spektrometersystem ADES wurde an das Strahlrohr angepaßt und wird momentan noch mit Laborquellen in Betrieb genommen. Sämtliche Vakuumteile des Strahlrohres sind bereits evakuiert. Die Spaltköpfe des TGM 7 und die Schrittmotorsteuerung wurden überarbeitet. Am zweiten Strahlauslaß wird im März 2001 ein Photoelektronenmikroskop mit einer Ortsauflösung <10nm installiert.

Epitaxie von CuInS_2

In der Präparation von epitaktischen CIS Schichten konnten Fortschritte erzielt werden. In Abhängigkeit der Vorbehandlung der Si Substrate konnten wesentliche Verbesserungen in der Morphologie der CIS Schichten erhalten werden. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß auf GaAs (100) Flächen CIS-Epitaxie möglich ist.

Im letzten Jahr wurden entscheidende Experimente zur Heteroepitaxie von CuInS_2 auf unterschiedlichen Substraten, wie Si(111), Si(113), Si(115), GaAs(100) und SiGe-Mischkristallen durchgeführt. Dadurch konnte in Abhängigkeit vom Substrat und der Stöchiometrie der Einfluß des Wachstums dünner epitaktischer CuInS_2 -Schichten mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) und Elektronenbeugung (LEED) untersucht werden. Es zeigt sich, dass das Wachstum auf Silizium stark gestört ist und nicht zu optimalen Schichten führt. Die Ergebnisse auf Galliumarsenid dagegen ergeben bes-

sere Resultate. Es wurde zum ersten Mal das Beugungsbild von CuInS_2 in der Chalkopyritphase mittels LEED nachgewiesen.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit ist die Untersuchung der Heterokontakte Si/ CuInS_2 gewesen. Hier wurde der Einfluss von Na auf das Wachstum näher untersucht.

Grenzflächen von ZnO-Schichten

Als Modellsystem für gleichrichtende Heterokontakte von Dünnschichtsolarzellen wurden ZnO-Schichten auf Si abgeschieden und die elektronischen Eigenschaften in situ mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Als Abscheideverfahren wurden Magnetronspütern und Chemical Beam Deposition angewandt. Von besonderem Interesse war die Grenzflächenreaktion und deren Kontrolle über die Sputterparameter Bias-Potential und Sauerstoffpartialdruck. Da sich gezeigt hatte, dass die elektronischen Eigenschaften der Proben durch die ionisierende Strahlung des Messprozesses teilweise massiv beeinflusst werden, wurden alle Messungen zeitaufgelöst aufgenommen und ausgewertet. Es zeigte sich, dass diese strahlungsinduzierte Veränderung auf zwei Effekten beruht. Als Ursache wird eine Diffusion von Sauerstoff- bzw. Wasserstoff angenommen, die die lokale Konzentration von elektrisch aktiven Dotierzentren beeinflusst.

In situ Spektroskopie an einem arbeitenden Batteriesystem

Batteriesysteme werden in der Regel in wässrigen Lösungen realisiert und sind damit den oberflächenphysikalischen Spektroskopien nicht ohne weiteres zugänglich. Am Integrierten System wurde für das technologisch relevante TiS_2 Interkalationsbatteriesystem eine im UHV arbeitende Batterieanordnung aufgebaut, die die EMK liefernde Einlagerung und Auslagerung des Interkalates in der TiS_2 -Elektrode mit XPS und UPS während des Lade und Entladevorganges beobachten läßt. Damit sind die elektronischen Veränderungen im Elektrodensystem und die Verknüpfung mit der Batteriespannung erstmalig direkt meßbar geworden.

Ex situ Analytik

Für die Abteilungen des Bereiches Solarenergie wurden am Integrierten System XPS Untersuchungen an ex situ eingeschleusten Proben in Kooperation mit den Abteilungen durchgeführt. Dies umfaßte Arbeiten an Cd-freien Pufferschichten für CIS-Zellen, Untersuchungen an Katalysatoren für Brennstoffzellen, Grenzflächen von CuInS_2 -Zellen aus dem HMI-Baselineprozess und Messungen an TiO_2 -CdTe Systemen für die \square -Zelle. Ebenfalls wurden mit MOCVD hergestellte InP Schichten mit LEED und UHV-STM untersucht. Diese Arbeiten erscheinen in den Berichten der einzelnen Abteilungen

Ch. Pettenkofer, S. Tiefenbacher

**Entwicklungsprojekte des
Teilbereichs**

HAD Informationstechnik



Informationstechnik

Der Teilbereich Hauptabteilung D (HAD) umfasst die drei Abteilungen DH (Messtechnik und Hardware), DN (Zentrale DV-Systeme und Netze) und DS (Experimentssysteme). DH entwickelt und betreut spezielle Messtechniken und Hardware-Teilsysteme. DN ist für den gesamten Rechner- und Netzbetrieb und die Betreuung und Entwicklung von allgemeiner Anwendungssoftware verantwortlich. DS entwickelt und betreut komplette HW/SW-Systeme für die Experimentsteuerung, Experimentdatenaufnahme und -auswertung in enger Zusammenarbeit mit den dezentralen, d.h. den Infrastruktureinheiten der Bereiche bzw. den direkt betroffenen wissenschaftlichen Mitarbeitern und den anderen Abteilungen des Bereiches I.

Die in der HAD erarbeiteten Produkte und Verfahren werden nicht nur intern genutzt, sondern mit Partnern in der Berliner Wirtschaft weiter vermarktet (Technologietransfer).

Multimedia-Arbeitsplatz

- Mit Hilfe des Multimedia-Arbeitsplatzes soll das HMI als Forschungseinrichtung mit elektronischen Medien präsentiert werden.
- Die technische Einrichtung des Arbeitsplatzes wird vom Projekt betreut (Digitalkamera, Videoschnittleinrichtung, Photoscanner etc.) und steht den HMI-Mitarbeitern zur Verfügung.

In Zusammenarbeit mit den Fachabteilungen wurden Präsentationen auf CDs erstellt. Ein Rechner-Schnittplatz für digitales Video (DV) wurde angeschafft und eingerichtet. Neue Software zur Erstellung von komprimierten Videopräsentationen wurde beschafft. Open Source Software für die digitale Videobearbeitung wurde aus dem Internet beschafft und getestet.

Außerdem wurde mit den Abteilungen SE1, SE2 und SE3 eine Präsentation der Solarenergie erstellt und auf der „Solar Energy 2000“-Messe in Berlin und bei der HGF-Ausstellung "Lebendige Wissenschaft" im Deutschen Museum in München anlässlich der HGF-Herbsttagung 2000 mit großer Publikumsresonanz gezeigt. Es handelt sich um eine HTML-basierte Präsentation mit eingebundenen Shockwave-Animationen (http://www.hmi.de/dv/multimedia/solar_energy/).

Die Animationen wurden mit dem Macromedia Director erstellt und zeigen unter anderem die Funktionsweise einer Solarzelle, verschiedene Möglichkeiten der Zellenherstellung und animierte Diagramme (Wirkungsgrade verschiedener Zelltypen, Kostenaufteilung bei der Herstellung). Ferner wurden Videosequenzen im Labor (Herstellung von Farbstoffsolarzellen) aufgenommen, digital geschnitten und in Shockwave-Animationen eingebunden. Teile des HMI-Filmes wurden von der

S-VHS-Quelle gewandelt und in die Präsentation aufgenommen.

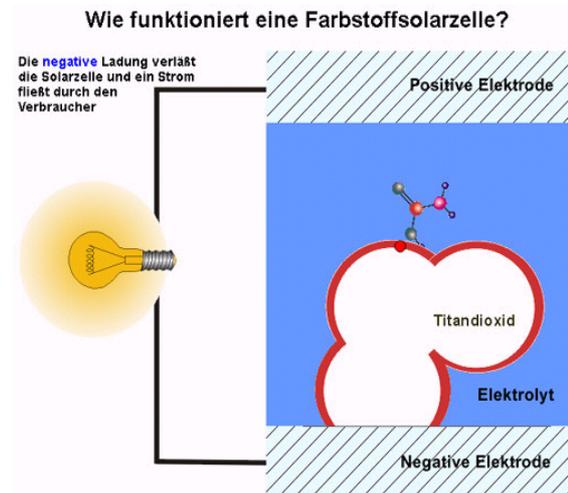


Abb. 1: Ausschnitt aus einer Shockwave-Animation

A. Tomiak, M. Fromme, M. Schröder, V. Denzer

Elektronisches Laborbuch

- Mit dem Elektronischen Laborbuch (ELAB) legen Wissenschaftler ihre Daten und Experimentbeschreibungen während des Experiments in einer Datenbank ab.
- Das Elektronische Laborbuch steht dabei allen berechtigten Teilnehmern im Intranet und Extranet (externe Kooperationspartner) für Datenabfragen offen.
- Die ELAB - Software beruht auf einem Dreischichtenmodell von Webbrowser, Webserver und Datenbankserver.

Die ELAB – Software wird am Hahn-Meitner-Institut in vier Abteilungen der Solarforschung eingesetzt, um die Abläufe von Produktionstestreihen unterschiedlichster Solarzellentypen aufzuzeichnen. Da diese Experimente teilweise in externen Kooperation durchgeführt werden (z.B. TU-Hamburg), wird die Möglichkeit der Datenabfrage über das Internet intensiv genutzt.

In einer anderen Anwendung wird die ELAB – Software bei BESSY in Adlershof als Elektronisches Runbuch (ERB) eingesetzt, um im Campus-weiten Intranet die Ausfall- und Nutzerstrahlzeiten am Elektronensynchrotron bekannt machen zu können. Die Abbildung gibt ein Beispiel für die Vielfalt der Darstellungsmöglichkeiten wieder, die die ELAB – Software für die Präsentation von Daten im Web-Browser zur Verfügung stellt:

Experimentdaten des Typs Filme/CuGaSe2

RunNo	Carrier gas	intention of experiment	T Jod °C	Dampfdr Jod mbar	Qtot source ml/min	Qtot reactor ml/min	T1 °C	T2 °C	Source weight before g	Source weight after g	weight diff mg	deposition
99121401	H2	Wiederholung von 99121301 mit verringerter Quellenmaterialmenge	45	1.97	460	1960	600	600	79.71	78.417	1293	duenner graeulicher Belag (Linierrohr gelblich-grau belegt im Substratbereich)
99121501	H2	verlaengerte Rundauer	45	1.97	460	1960	600	600	78.417	75.918	2499	homogene graue Belegung
99121601	H2		48	2.45	460	1960	600	600	75.918	74.654	1264	grauer Film mit einzelnen Loechern (schlechte Substratreinigung?)
99121701	H2	verdoppelte Rundauer zur abscheidung eines dickeren Films	48	2.45	460	1960	600	600	74.654	72.176	2478	graue Belegung, leicht fleckig
99121901	H2	Abscheidung auf Glas	48	2.45	460	1960	600	600	72.176	69.754	2422	fleckige und loechrige Deposition, Substrat vermutlich zu tief

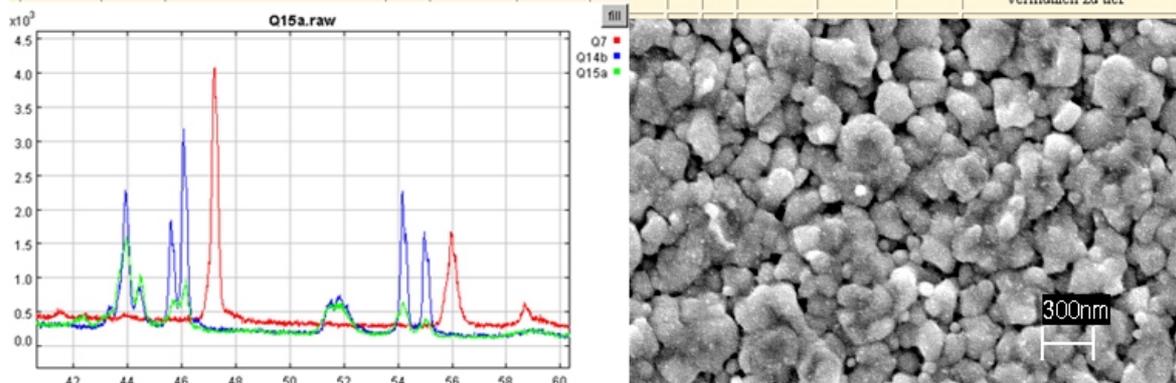


Abb. 1 : Ein Bildschirmabzug des Elektronischen Laborbuchs für Dünnschichtsolarzellen

In der Tabelle sind die typischen Experimentparameter mehrerer Produktionsläufe übersichtlich dargestellt. Jede einzelne Produktionslauf (RunNo) stellt seinerseits einen Link zu den Originaldaten dar, auf den über das Internet weiter zugegriffen werden kann („Surfen in den Experimentdaten“). Auf diese Weise können, wie in der Abbildung dargestellt, verschiedene Messkurven oder elektronenmikroskopische Aufnahmen von Solarzellenoberflächen im Web-Browser gezeigt werden. Im Berichtszeitraum wurde das Entwicklungsprojekt erfolgreich abgeschlossen. Die entwickelten Software-Werkzeuge werden für weitere Intranet-Anwendungen genutzt

M. Fromme, M. Schröder

Glasfaserdosimeter für TTF

Im Rahmen des Kooperationsvertrages mit DESY wird für den Linearbeschleuniger TESLA an der zur Zeit nutzbaren TESLA-Test-Facility (TTF) eine Machbarkeitsstudie zur orts aufgelösten Dosismessung durchgeführt. Für den sicheren Betrieb des Beschleunigers ist die Überwachung der Gammastrahlung durch Strahl(verlust)monitore entlang des Strahlrohres notwendig. Es wird ein Überwachungssystem benötigt, das in situ die Dosis und Dosisrate der Gammastrahlung außerhalb der strahlführenden Module orts aufgelöst erfasst. Gefordert wird eine Ortsauflösung im Dezimeterbereich über den Gesamtbereich des Strahlrohres - von 33 km bei TESLA - in Abschnitten von 100 m bis zu einigen km Länge. Die Dosisrate überstreicht dabei einen Bereich von einigen 100 mGy(Si)/h bis zu 15 kGy(Si)/h.

In der ersten Projektphase wurden zwei Messsysteme für TTF aufgebaut. Beide Systeme benutzen einen Lichtwellenleiter (LWL) zum Messen der Dosis bzw. Dosisleistung. Im ersten Teil des Projektes wird die im LWL absorbierte Dosis mit Hilfe eines Optical Time Domain Reflectometer (OTDR) orts aufgelöst bestimmt. Der zweite Teil des Projektes konzentriert sich auf die Messung der Dämpfung mit einem hochauflösenden Leistungsmessgerät.

Die genaue Ortsbestimmung mit einem OTDR-Messgerät wird durch die minimale Pulsdauer der Lichtquelle und der damit verbundenen maximal erzeugten Lichtleistung bestimmt. Der Dynamikbereich der Messung begrenzt die maximale Messstrecke und die maximal messbare Dosis. Bedingt durch die wellenlängenabhängige Dämpfung kann durch Umschalten von einer kleineren zu einer größeren Wellenlänge bei gleicher Faser ein höherer Dosisbereich gemessen werden. Das verwendete OTDR Tektronix TFP2A besitzt zwei Wellenlängen: 850 nm und 1300 nm.

Für den Einsatz wurde eine Ge-dotierte Multimode-Gradienten-Index (MM GI) Faser mit zusätzlicher P-Dotierung ausgewählt und von der Firma FiberCore Jena hergestellt. Sie besitzt bei 850 nm eine Dämpfung von 2,2 dB/km und bei 1300 nm eine Dämpfung von 0,43 dB/km. Die Dämpfung nimmt bis zu einer Dosis von 1-2 kGy(SiO₂) linear zu.

Eine gute Ortsauflösung verlangt eine hohe Bandbreite der Faser. Durch Modendispersion wird bei Multimodefasern die Bandbreite begrenzt. Multimode Gradientenfasern besitzen eine höhere Bandbreite, die aber durch Verringerung des Kerndurchmessers reduziert wird. Die Ankopplung an das ODTR-Gerät von Tektronix erfordert einen Kerndurchmesser von 50 µm.

Umfangreiche Messungen zur Bestimmung der optimalen Auflösung in Abhängigkeit der Pulsbreite, Wellenlänge, der absorbierten Dosis und des Abstands zwischen den bestrahlten Längen wurden durchgeführt. Daraus ergab sich für die verwendete Faser in Verbindung mit dem OTDR-Messgerät Tektronix TFP2A eine erreichbare Ortsauflösung von 20 cm.

Die durchgeführten Ausheilversuche durch thermische und optische Anregung haben gezeigt, dass dieser Fasertyp nur durch thermisches Ausheilen oberhalb von 150°C regenerierbar ist. Wird das Ausheilen der Faser bei 200-250°C durchgeführt, kann die Anfangsdämpfung weitestgehend erreicht werden. Entscheidend ist jedoch, dass die Strahlungsempfindlichkeit der bestrahlten und anschließend wieder ausgeheilten Faser die der unbehandelten Faser entspricht.

Die Empfindlichkeit eines OTDR-Gerätes reicht nicht aus, um die Dosis im kleinen Strahlungskegel an einem Undulator-Magneten zu messen. Andererseits ist die Dosismessung an den Magneten bedingt durch die kleinen Abstände nur durch die dünne Glasfaser (Durchmesser 0,24mm) überhaupt erst möglich. Es wurde daher versucht, die lokale Dosis an einem Magneten des Undulators durch eine hochauflösende Dämpfungsmessung zu bestimmen. Um eine Verfälschung der Messung zu vermeiden, muß die Sensorfaser über einen strahlungsresistenten LWL angekoppelt werden. Die Lichteinspeisung erfolgt über eine konstante LED-Quelle. Durch Aufspaltung können bis zu 15 Fasern gleichzeitig versorgt werden. Mit einem Mehrkanal-Leistungsmessgerät können dann die einzelnen Kanäle gemessen werden. Die Testmessungen wurden nur an einem Kanal durchgeführt. Die Realisierbarkeit der Dosismessung am Undulator konnte damit gezeigt werden. Bedingt durch die unerwartet hohe Dosis wurde der Sättigungswert (3 kGy) der Sensorfaser schon nach kurzer Betriebszeit erreicht. Wegen der schwierigen mechanischen Installationsbedingungen am Undulator ist ein Aus-

tausch der Faser sehr aufwendig. Es ist daher erforderlich, die Dämpfung der Faser durch Ausheilen wieder auf den Anfangswert zurückzuführen. Die dafür erforderlichen hohen Temperaturen sind in der Nähe der Magnete hinsichtlich der mechanischen Einflüsse sehr kritisch. Eine Optimierung der Methode ist erforderlich.

Messungen am TTF

Entlang der TESLA Test Facility wurde ein LWL-Kabel dicht am Strahlrohr und seinen Komponenten verlegt. Der Abstand zwischen LWL-Kabel und Strahl betrug je nach Größe der Komponenten 0,2-0,6 m. Die Streckenabschnitte in Abb. 1 sind gekennzeichnet durch den Weg zwischen OTDR und der Beschleunigerstrecke (PLUG), Collimator (COL), Beschleunigermodul 1 und 2 (ACC1, ACC2), dem bunch compressor BC2 und der capture cavity mit der electron gun (CAP). Die Abnahme der Lichtleistung ist proportional der Dämpfungszunahme und damit der absorbierten Dosis. Die höchste Strahlung trat am bunch compressor BC 2 auf und betrug in 8 Tagen Strahlzeit 200 Gy. Bedingt durch den Testbetrieb lassen sich z.Z. daraus keine Rückschlüsse auf zukünftige Strahlverluste ableiten. Durch diese Messungen konnten die Bereiche hoher Strahlverluste deutlich gemacht werden. Die ersten Messungen am TTF dokumentieren den sinnvollen Einsatz eines solchen Systems zur Dosisüberwachung großer Strecken und Räume. Auf der Basis der ersten Messungen wurde für TTF und TESLA ein Konzept für ein Überwachungssystem entwickelt, das in einen Bereich von 1,5 bis 3 km - unterteilt in 6 Segmente - eine Dosis von einigen Gy bis zu 3 kGy mit einer Ortsauflösung von ca. 20 bis 100 cm ermöglicht. Die Rohdaten (s. Abb. 1) werden für das Kontrollsystem entsprechend aufbereitet zur Verfügung gestellt. Aufgrund der sehr guten Unterstützung durch das Fraunhofer-Institut für Naturwissenschaftlich-Technische Trendanalyse und der im HMI schon 1981 erarbeiteten Untersuchungen über den Einsatz von LWL in strahlungsbelasteter Umgebung (Patent DE 3224775 A1) konnte das Konzept für TESLA vorzeitig zusammengestellt werden (TESLA Report No. 2000-26).

Eine Fortsetzung des Projektes mit folgenden Themen wird angestrebt:

- Optimierung der Auswertung hinsichtlich der Orts- und Dosisbestimmung
- Aufbereitung der Messdaten für die Übergabe an das TTF-Kontrollsystem DOOCS
- Ausheilung/Regenerierung festverlegter Sensorfasern
- Entwicklung eines LWL-Dosimeters für die Undulatoren
- Test von RPL-Sensoren mit LWL-Ankopplung
- Auswahl von LWL-Dosimetern für Dosiswerte oberhalb 3 kGy

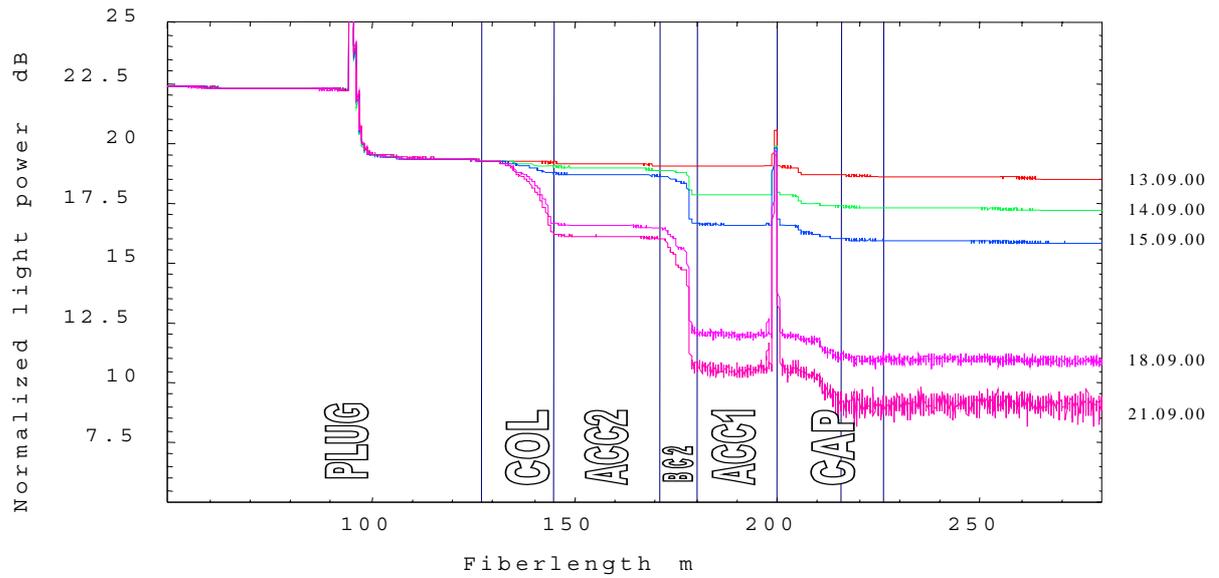


Abb. 1: Verringerung der Lichtleistung als Funktion der Dämpfungszunahme verursacht durch die Strahlung an den einzelnen Strahlführungssystemen.

F. Wulf, H. Henschel, M. Körfer

Anhang zum Ergebnisbericht Forschung & Entwicklung 2000

Der wissenschaftliche Berichtsteil des Ergebnisberichtes Forschung & Entwicklung 2000 wird über einen separaten Anhang ergänzt, der folgende zusätzliche detaillierte Informationen enthält:

Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge und Auswärtige Vorträge / Ausstellungen und Messen

Technologie Transfer / Patente

Lehre und Ausbildung

Kooperationen und Gäste

Drittmittel

Mitarbeit in externen Gremien

Auszeichnungen

Dieser Anhang steht als Download auf der Homepage des Hahn-Meitner-Instituts unter (<http://www.hmi.de/pr/druckschriften.html>) bereit oder kann auf Anfrage bei der Presse- und Öffentlichkeitsarbeit des Hahn-Meitner-Instituts bezogen werden:

Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH
Öffentlichkeitsarbeit
Glienicke Str. 100
14109 Berlin
e-mail: info@hmi.de.