

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.

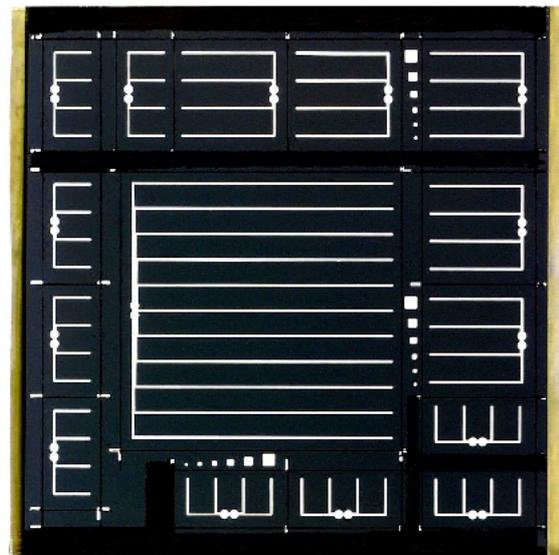


Abb. 1: CIS-Testzellen unterschiedlicher Größe (bis $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$). Die maximale Streuung im Wirkungsgrad der verschiedenen Zellen gleicher Größe ist kleiner als 0.2%.

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.

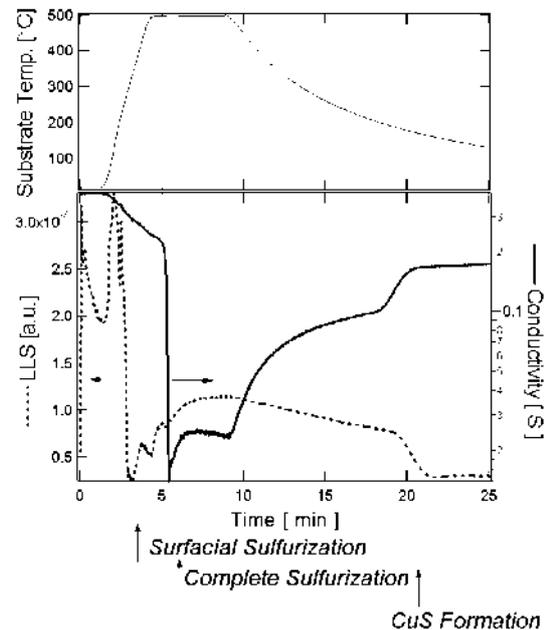


Abb.: 1: Substrattemperatur, Intensität des diffus gestreuten Laserlichtes (LLS) und laterale elektrische Leitfähigkeit aufgezeichnet während der Umsetzung einer Cu,In Vorläuferschicht ($\text{Cu/In}=1.8$) zu CuInS_2 . Pfeile deuten auf markante Zeitpunkte während der Umsetzung hin (vorläufige Zuordnung). 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 Selenstyps unter Elektronenbestrahlung zu untersuchen. Eine Elektronenflussdichte 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.

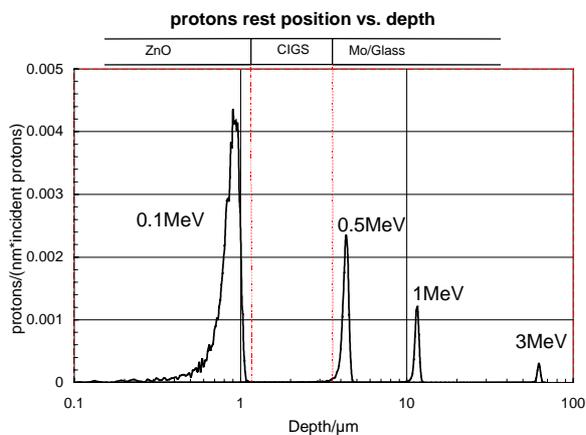


Abb.:1: Berechnete Protonenruhelage in einer CIS-Solarzelle pro nm und eintreffendem Proton über der Tiefe in μm , im log. Maßstab, um die gesamte Reichweite von Protonen unterschiedlicher Anfangsenergie zu überdecken. Über dem Diagramm ist schematisch die Zellenstruktur dargestellt.

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.

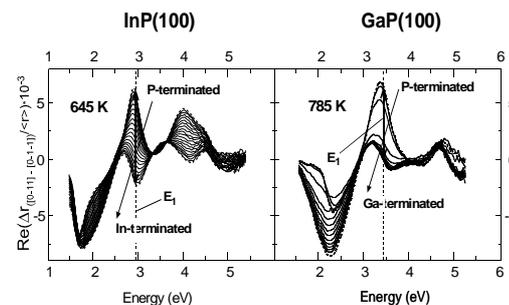


Abb. 1: In-situ Spektren für InP(100) und GaP(100)

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.

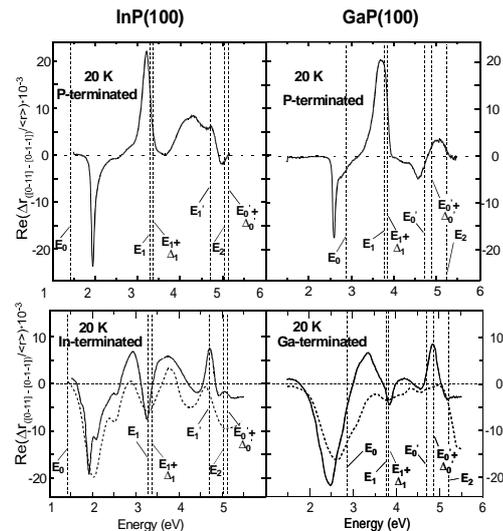


Abb. 2: RDS Messungen im UHV bei 20K

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

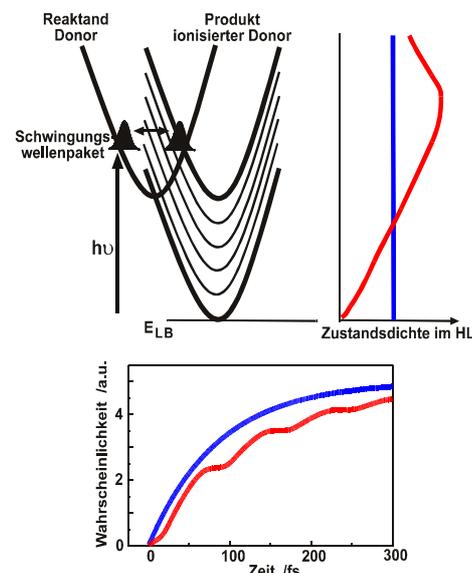
Dynamik und Energetik von Licht-induziertem Ladungstransfer

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 Anstiegs 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 Schwamm-elektrode modelliert werden. Diese Impedanz zeigt keine entartete Besetzung der elektronischen Niveaus in der Schwamm-elektrode 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 Precursor-molekülen 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