

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 Elektroflection 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 hochaufgelösten (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.

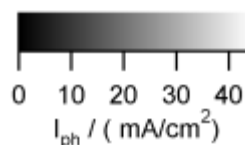


Abb. 1: Photostromabbildung eines p-leitenden WSe_2 -Kristalls (Ausschnitt $110 \times 230 \mu\text{m}^2$), vermessen mit dem SMSC in einem Iod/Iodid-Elektrolyten bei 200 mV / SCE (Spotgröße 2 μm , Schrittweite 2 μm). Die dunklen Partien markieren Kristallstufen eines Sekundärkeims auf der Oberfläche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

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.

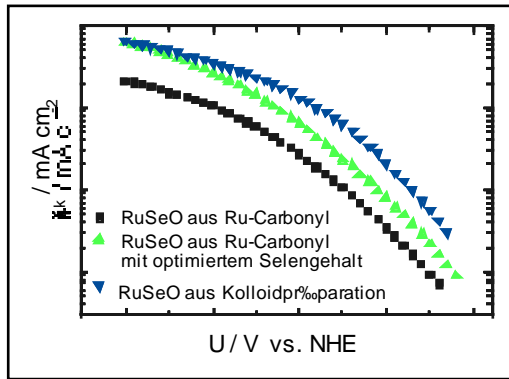


Abb. 2: Kinetische Stromdichten bei der Sauerstoffreduktion unterschiedlich präparierter Ru-Katalysatoren.

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 ungetragenem 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.

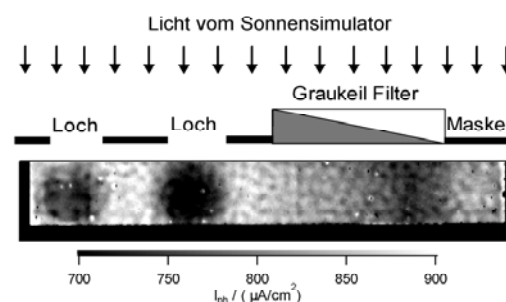


Abb. 1: Langzeitbelichtung (55 Tage im Sonnensimulator unter AM 1 Bedingungen) einer Sensibilisierungssolarzelle (Abmessung $9 \times 50 \text{ mm}^2$) durch Masken und Graukeilfilter zur Bestimmung der lichtinduzierten Degradation (orts aufgelöste Photostromaufnahme mit dem SMSC, He/Ne-Laser, 100 mW/cm^2).

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.

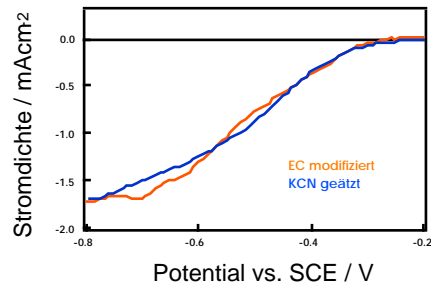


Abb.1 : Vergleich des Photoeffekts an elektrochemisch (EC) und KCN-geätzten CIS-Proben.

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.

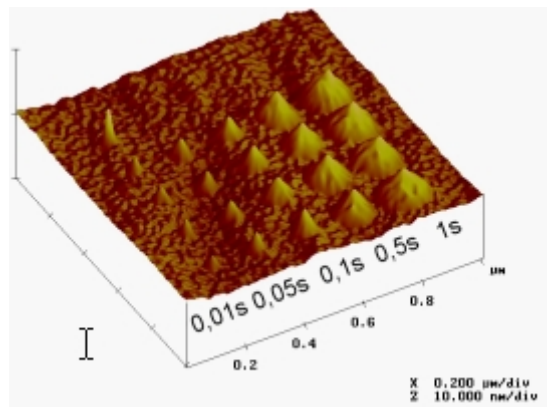


Abb. 2: AFM-induziertes Oxidinselwachstum auf n-Si(100). Parameter: Zeitdauer der zwischen Spitze und Substrat angelegten Spannung (10 V).

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 Magnetrionsputtern 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

