

ISFH

Vorhaben 0329580

**Energiespeichernde
photoelektrochemische Solarzellen**

Abschlußbericht

Berichtszeitraum 1.5.1995 - 31.5.1996

verantw. Projektleiter

bis Aug. 1995: Dr. Dieter Meissner

seit Nov. 1995: Dr. R. Reineke-Koch

Autor des Berichts: Dr. Rolf Reineke-Koch

Co-Autoren:

Andreas Bertram
Martin Deppe
Andrea Hoferichter
Christian Wirts
Guo Yeping

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie unter dem Förderzeichen 0329580 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Überblick und Zusammenfassung	1
2. Untersuchungen zur photoelektrochemischen Solarbatterie	
2.1 CdSe- und CdSexTe1-x-Elektroden	3
Literatur	33
2.2 Galvanische Herstellung von CdTe- und CdSexTe1-x-Elektroden	34
Literatur	45
2.3 CdTe-Monokornmembranen	46
Literatur	58
3. Elektrokatalyse an Halbleiterelektroden	59
Literatur	79
4. Kombinationselektroden organischer und anorganischer Halbleiter	80
Literatur	100
5. Veröffentlichungen	101

1. Zusammenfassung und Überblick

Das von Herrn Dr. D. Meissner eingeworbene Projekt "Energiespeichernde photoelektrochemische Solarzellen" begann am 1.5.1994 und wurde bis zu seinem Ausscheiden im August 1995 von ihm selbst geleitet. Das Projekt mit einer planmäßigen Laufzeit von 3 Jahren wurde vorzeitig am 31.5.1996 durch das ISFH abgebrochen, um eine Weiterführung an der KFA durch den ehemaligen Projektleiter zu ermöglichen. Die in diesem Zusammenhang geführten Verhandlungen zwischen KFA und ISFH über einen Gerätetransfer sind nahezu abgeschlossen, sodaß sich das ISFH zu einer Übertragung des Projektes entschließen konnte.

Im November 1995 übernahm ich die Projektleitung, und verfolgte das Ziel einer kontinuierlichen Weiterführung, um die Möglichkeit einer schnellen unkomplizierten Übertragung an die KFA offen zu halten. Für notwendig erachteten personellen Entscheidungen und inhaltliche Schwerpunktverlagerung, die den Zielen des Projektes "Energiespeichernde photoelektrochemische Solarzellen" dienen sollten, konnten wegen der geforderten Übertragung nicht vollzogen werden.

Mit einem Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt als photoaktive Grenzfläche lassen sich photoelektrochemische Solarzellen aufbauen, deren Reaktionsprodukte (Redoxsysteme), wie bei einer Batterie, zur Speicherung von Energie genutzt werden können. Basierend auf einer Arbeit von S. Licht, dem es gelungen war eine photoelektrochemische Solarzelle zu entwickeln, die über Tag-Nachtzyklen kontinuierlich Energie abgeben kann, war es Ziel dieses Projektes diesen Zelltyp weiter zu verbessern.

Das Projekt gliederte sich in mehrere wissenschaftliche Teilziele:

1. Es sollten an $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Einkristallelektroden ($0 \leq x \leq 1$) grundlegende Untersuchungen hinsichtlich der spektralen Empfindlichkeit bzw. optimalen Anpassung des Bandabstandes an das Sonnenspektrum durchgeführt werden. Insbesondere sollten in hinreichend guter Qualität nur an Einkristallelektroden durchführbare C-V-Messungen Aufschluß über die Bandposition am Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt geben, und damit die Auswahl geeigneter Redoxsysteme erleichtern.
2. Es sollten besonders preiswert herstellbare polykristalline Elektroden der genannten II/VI-Verbindungen auf ihre Eignung untersucht werden. Dies sind insbesondere gesinterte Elektroden aus $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, galvanisch abgeschiedene CdTe- und $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden und in Membranen fixierte einkristalline CdTe-Monokörner.

Der Hauptteil des Projektes konzentriert sich auf diese Fragestellung. Es wurden mehrere geeignete Redoxsysteme gefunden. Es konnte festgestellt werden, daß die Photospannung nahezu unabhängig vom Se/Te-Verhältnis ist, und damit voraussichtlich Halbleiter mit geringer

Bandlücke wegen des erhöhten Photostromes am interessantesten sind ($0 \leq x \leq 0.5$). Durch Adsorption von Cl⁻ kann die Position der Energiebänder in einem weiten Bereich variiert werden.

Galvanisch hergestellte Photoelektroden zeigen nicht optimiert hohe spektrale Quantenausbeuten zwischen 80 und 90% für kleine x .

Monokristalline CdTe-Kristalle wurden voneinander isoliert in eine polymere Membran so eingebettet, daß sie noch beidseitig der Membran kontaktierbar sind. Damit sollte der Vorteil der guten Kristallqualität mit der Großflächigkeit vereint werden. In einer vergleichenden Untersuchung von Schottky-Kontakten in dieser Anordnung mit denen von größeren Einkristallen konnte die Eignung nachgewiesen werden. Hinweise auf präparative Verbesserungsmöglichkeiten werden aufgezeigt.

3. Um die Photospannung einer photoelektrochemischen Solarzelle zu erhöhen, kann es notwendig sein, sogenannte Überspannungen von Redoxreaktionen zu minimieren, die direkt die Photospannung reduzieren. In vielen Fällen hat sich die Modifikation der Halbleiterelektrodenoberfläche mit feinverteilten Metallkolloiden als erfolgreiche Strategie bewährt. Diese am Institut in Hinblick auf die Wasserstoffentwicklung untersuchten modifizierten Grenzflächen sollten weiter vertieft werden.

Es wurden in einer bereits im August 1995 abgebrochenen Promotion an Si gezeigt, daß kolloidale Metalle als Punktkontakte die Photospannung erhöhen können.

4. Wie z.B. die am Inst. f. Angew. Photovoltaik untersuchte Grätzel-Zelle zeigt, können Halbleitermaterialien mit großer Bandlücke für sichtbares Licht mit Farbstoff-Monoschichten sensibilisiert werden. Mit einer analogen Strategie, aber physikalisch gänzlich andersartigem Kontakt, sollten organisch-anorganische Kombinationselektroden auf ihre photoelektrochemische Aktivität untersucht werden. Hierbei handelt es sich um sehr preiswert herstellbare Heterokontakte zwischen einem Halbleiter mit großer Bandlücke (TiO₂ oder WO₃) und einer mehrere nm dicken organischen Farbstoffschicht, die wiederum als Elektrode mit dem Elektrolyt im Kontakt steht.

Nach anfänglichen Mißerfolgen, konnten jetzt Systeme gefunden werden, die eine wenn auch sehr geringe Photoaktivität zeigen. Der Grund könnte allerdings darin bestehen, daß nur nm-dicke Schichten genügend hohe Quantenausbeuten zeigen, sodaß noch präparative Probleme zu lösen sind.

v. A. R. Reineke-Koch

Dr. Rolf Reineke-Koch

2. Untersuchungen zur photoelektrochemischen Solarbatterie

2.1. CdSe- und CdSe_xTe_{1-x}-Elektroden

Polysulfid als Redoxsystem

Zur Untersuchung der Effekte, die den Wirkungsgrad der photoelektrochemischen Solarbatterie begrenzen, wurden weitere Messungen zur Optimierung der photoelektrochemischen Zelle (siehe BMFT-Abschlußbericht 0329081 A) vorgenommen. Dabei wurde besonderer Wert auf die an der Halbleiterelektrode ablaufenden Vorgänge gelegt, die die Effizienz der photoelektrochemischen Zelle bestimmen und damit die Energie-generierende Seite der Solarbatterie bilden. Für diese Zwecke wurden II/VI-Halbleiter auf Basis von Cd-Chalkogeniden verwendet, die sich aufgrund ihrer günstigen Bandlücke in Bezug auf das Sonnenspektrum und ihrer relativ einfachen Herstellung anbieten. Weiterhin vorteilhaft ist die Kooperation mit einer Arbeitsgruppe der Universität Tallinn, die für uns verschiedene Halbleitermaterialien auf Basis des Cadmium-Selenid-Tellurid-Systems synthetisiert.

In diesem Zusammenhang wurden bislang hauptsächlich Strom/Spannungs-Kennlinien im Dunkeln und unter Weißlichtbestrahlung aufgenommen, die Aussagen über die Qualität der verschiedenen Halbleitermaterialien anhand der Leerlaufspannung, des Sättigungsphotostromes und des Füllfaktors zulassen. Insofern ist die Beurteilung, ob eine Elektrode aufgrund von einer verkleinerten integrativen Absorption oder von niedrigen Quantenausbeuten schlechte Wirkungsgrade zeigt, nicht möglich. Der erste Effekt wird vor allen Dingen durch die Größe der Bandlücke begrenzt, weil der materialspezifische Absorptionskoeffizienten bei allen Cd-Chalkogenid-Halbleitern sehr groß ist. Eine Erniedrigung der Absorption durch Reflektion an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche ist vernachlässigbar, da die Unterschiede der Brechungsindexes zwischen Fest- und Flüssigphase gering sind. Niedrige Quantenausbeuten können durch viele verschiedene Effekte verursacht werden, wobei als wichtigste folgende zu nennen sind:

- (1) Eine hohe Zahl von Störstellen (traps) führt zu starker Rekombination im Inneren des Halbleiters, d.h. generierte Ladungsträgerpaare werden vernichtet.
- (2) Die Raumladungszone ist zu klein (Dotierungskonzentration zu hoch), und somit werden Ladungsträger im Inneren des Halbleiters erzeugt, wo kein elektrisches Feld mehr existiert.
- (3) Ist die Dotierungskonzentration zu niedrig, so steigt der spezifische Widerstand des Halbleiters an, der Füllfaktor sinkt und die Quantenausbeute im Bereich schwacher

Polarisation scheint niedriger.

- (4) Oberflächenzustände dienen als Rekombinationszentren für an die Grenzfläche transportierte Ladungsträger.

Während die Effekte (1) und (2) eine Abhängigkeit der Quantenausbeuten vom Potential zeigen, sollte bei den unter (3) und (4) angeführten Punkten kein deutlicher Einfluß beobachtbar sein. Zur Klärung dieser Einflüsse wurden deswegen Photostrommessungen unter monochromatischer Belichtung vorgenommen.

Photostromspektren von $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden

Die untersuchten Elektroden waren aus CdSe- und/oder CdTe-Pulvern gesintert worden. Dazu werden die gasphasengereinigten, fein gemahlten und gut vermischten Pulver unter einem Druck von 50-100kg/cm² zu runden Tabletten gepreßt. Diese Pellets werden unter Vakuum in Quarzglasampullen eingeschmolzen und bei 700-800⁰C ca. 48h getempert. Bei CdCl₂-dotierten Materialien wurden die Pulver vor dem Pressen der Tabletten mit geringen Mengen an CdCl₂-Lösung aufgeschlämmt und anschließend getrocknet. Elektroden, die Cd dotiert sind, wurden in langen Glasampullen mit zusätzlichem Cd eingeschmolzen und im Zweizonenofen erhitzt, wobei in einer Temperaturzone die Elektroden lagen, in der anderen über die eingestellte Temperatur ein definierter Cadmium-Dampfdruck eingestellt wurde, um eine entsprechende Dotierung zu erreichen.

Alle Elektroden wurden vor den Messungen mit 50nm Al₂O₃-Pulver poliert und anschließend wie im Abschlußbericht 0329081A beschrieben mit verdünntem Königswasser geätzt. Die so präparierten Elektroden zeigten erheblich bessere Photoströme und Füllfaktoren als die unbehandelten. Als Redoxsystem wurde in allen Fällen alkalische Cäsiumpolysulfidlösung mit einem Verhältnis Cs₂S/S von 2M/3M verwendet. Eine weitere Verbesserung des Füllfaktors konnte durch einen anschließenden Photoätzprozeß erreicht werden, der in 1M HClO₄ bei +1V(SCE) durchgeführt wurde. Um eine reproduzierbare Oberfläche zu erhalten, wurde mit einer konstanten Ladungsmenge geätzt, die etwa einer Auflösung von 200 Monolagen entspricht.

Die Photostrommessungen sind mit einer Xenon-Lichtquelle und einem Monochromator durchgeführt worden, wobei die Elektrode über einen Spiegel von unten belichtet wurde. Die Eintauchtiefe der Elektrode wurde dabei möglichst konstant gehalten, damit die bestrahlte Fläche gleich groß und die Absorption des Elektrolyten konstant bleibt. Bei allen Meßreihen wurde vorher und nachher eine Vergleichsmessung mit einer kalibrierten Photodiode vorgenommen, um den wellenlängenabhängigen Photonenstrom der Lampe zu bestimmen. Hierbei wurde die Intensität direkt im Elektrolyten bestimmt (gleiche Position wie auch die Elektro-

den) und nach folgenden Formeln berechnet:

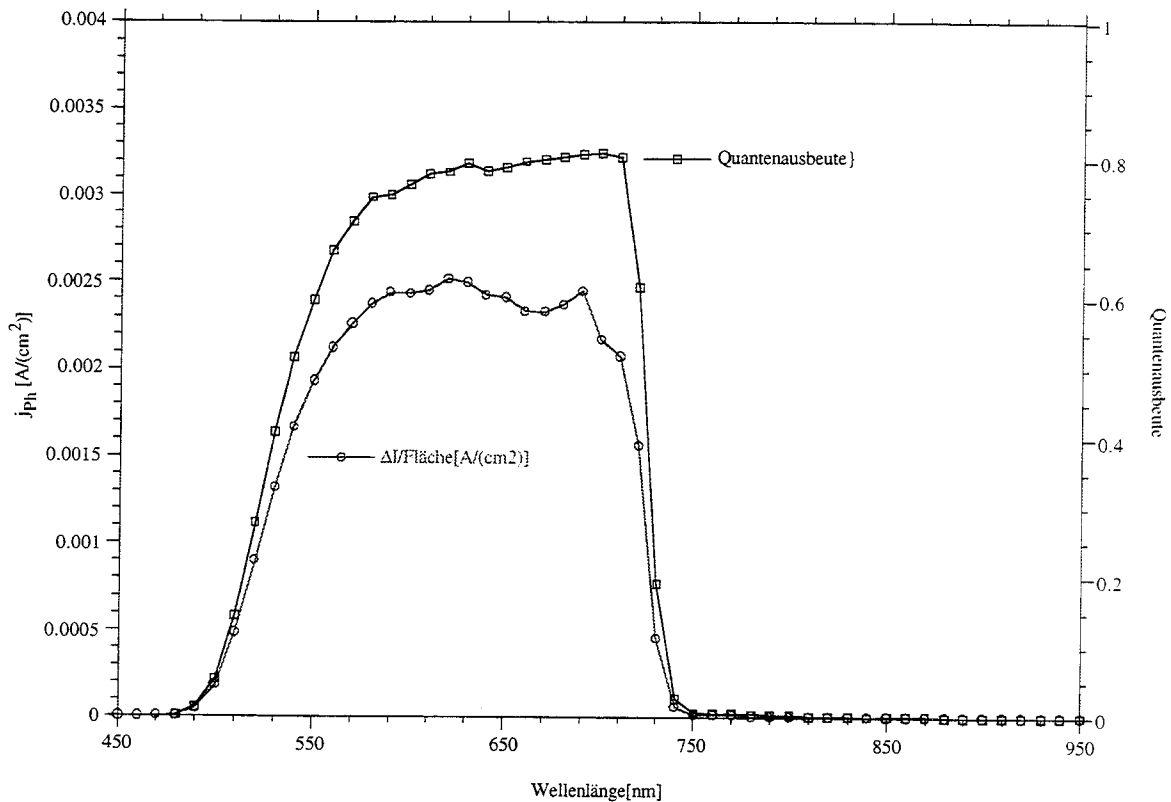


Abb. 1: Photostromkennlinie und Quantenausbeute einer einkristallinen CdSe-Elektrode. Die Photostromabnahme bei 550 nm ist auf die Absorption des Cs-Polysulfid-Elektrolyten zurückzuführen.

$$\phi = \frac{j_{\text{Photo}}}{J_{\text{Photonen}}}$$

$$J_{\text{Photonen}} = \frac{j_{\text{Photodiode}}}{\Phi_{\text{Photodiode}}}$$

mit:

- j_{photo} = Photostromdichte,
- J_{Photonen} = Photonenfluß,
- Φ = Quantenausbeute der Halbleiterelektrode,
- j_{Photonen} = Stromdichte der Photodiode und

$\Phi_{\text{Photodiode}}$ = bekannte Quantenausbeute der Photodiode,
wobei alle Größen von der Wellenlänge abhängig sind.

In *Abb. 1* ist das Photostromspektrum einer entsprechend präparierten CdSe-Einkristall-Elektrode abgebildet. Hierbei ist sowohl der Photostrom (linke Achse) als auch die Quantenausbeute (rechte Achse) eingezeichnet worden. Die deutliche Abnahme des Photostromes im kurzwelligen Bereich ($< 500\text{nm}$) ist auf die starke Absorption des Polysulfidelektrolyten zurückzuführen, der je nach Schwefel-Gehalt gelb bis orangerot gefärbt ist. Die Spitzen im Photostromspektrum sind auf Linien im Lampenspektrum zurückzuführen.

Die Grafik zeigt hohe maximale Quantenausbeuten von bis zu 80%, die im Wellenlängenbereich zwischen 520 und 700 nm annähernd konstant ist. Entsprechend der Bandlücke von $E_G = 1.72\text{ eV}$ für CdSe-Material fällt die Quantenausbeute ab 720 nm steil ab.

Die Quantenausbeuten für polykristalline Halbleiterelektroden sind in *Abb. 2* abgebildet. Wie hieraus ersichtlich ist, zeigt polykristallines CdSe-Material annähernd die gleiche Quantenausbeute wie einkristalline Elektroden, wobei der Photostrom einsetzt im roten Wellenlängenbereich geringfügig variiert.

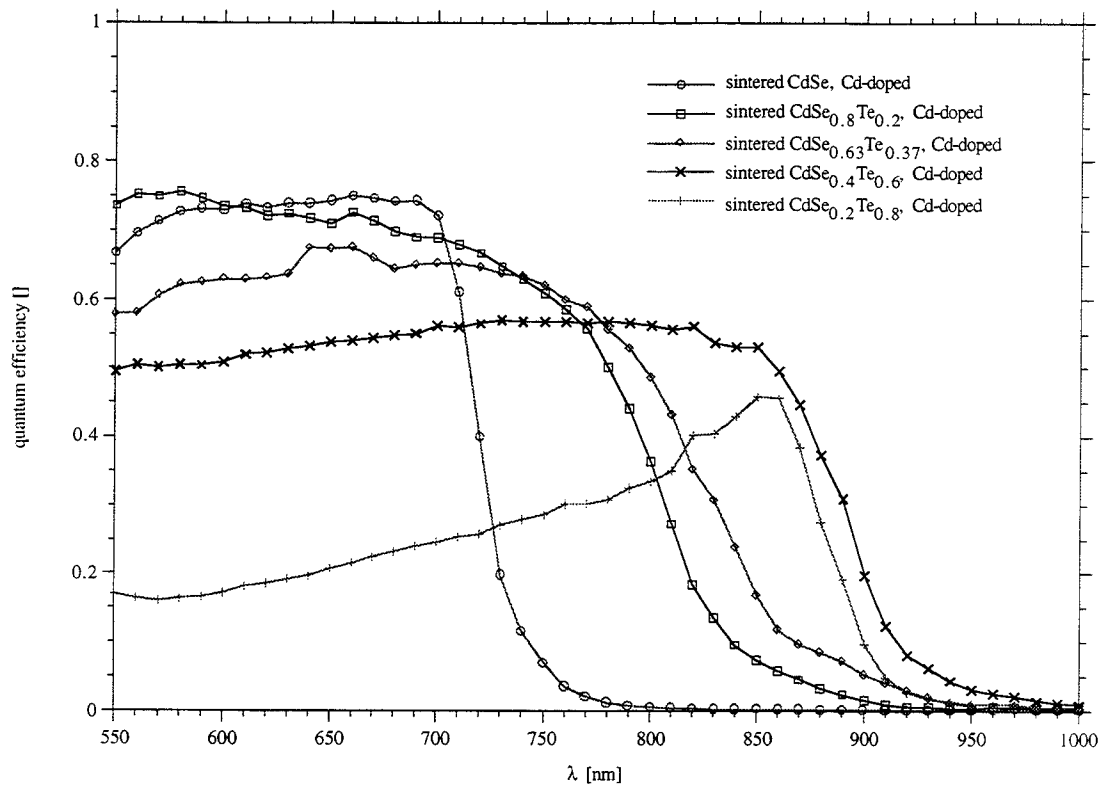


Abb. 2: Quantenausbeutespektren verschiedener gesinterter $CdSe_xTe_{1-x}$ -Elektroden bei $0V(Ag/AgCl)$. Die Quantenausbeuten nehmen mit ansteigendem Te-Gehalt ab.

Bei Materialien mit höherem Te-Gehalt verschiebt sich die Absorptionskante entsprechend einer Erniedrigung der Bandlücke in den langwelligeren Bereich. Gleichzeitig nimmt die Quantenausbeute der Halbleitermaterialien mit höherem Te-Gehalt tendenziell ab. Dies ist wahrscheinlich auf eine höhere Fehlstellenkonzentration zurückzuführen, die zu erhöhter Rekombination führt.

Die minimale Bandlücke ergibt sich bei einer Halbleiterzusammensetzung $CdSe_xTe_{1-x}$ von $x \approx 0.4$. Bei höherem Te-Gehalt steigt die Bandlücke wieder an.

Setzt man voraus, daß nur Ladungsträger zum Strom beitragen, die innerhalb einer konstanten Dicke d , die nicht von der Wellenlänge abhängen soll, innerhalb des Halbleiters generiert werden, so ist der absorbierte Photonenfluß $\Delta J_{\text{Photonen}}$ für Wellenlängen kleiner als die Bandlücke näherungsweise gleich groß wie der Photostrom j_{Photo} , der über die Quantenausbeute mit dem Gesamt-Photonenfluß verknüpft ist:

$$\Delta J_{\text{Photonen}} = J_{\text{Photonen}}^0 - J_{\text{Photonen}} \approx j_{\text{Photo}} = \Phi \cdot J_{\text{Photonen}}^0$$

Löst man diese Gleichung nach J_{Photonen} , dem transmittierenden Photonenfluß (groß für Wellenlängen $h\nu \approx E_g$), auf, so ergibt sich:

$$J_{\text{Photonen}} = J_{\text{Photonen}}^0 \cdot (1 - \Phi)$$

Mit obiger Formel läßt sich das Lambert Beersche Gesetz dann als Funktion von der Quantenausbeute Φ ausdrücken:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{J_{\text{Photonen}}}{J_{\text{Photonen}}^0} = -\frac{1}{d} \ln (1 - \Phi)$$

Für Halbleiter mit direkter Bandlücke ergibt sich dann folgender Zusammenhang für den Absorptionskoeffizienten α und die Wellenlänge λ bzw. Frequenz ν , wobei C eine Konstante darstellt:

$$\alpha (h\nu) = C (h\nu - E_g)^{1/2}$$

Mit dem Ausdruck für α als Funktion der Quantenausbeute ergibt sich dann folgender Zusammenhang:

$$\alpha^2 = C (h\nu - E_g) = \frac{1}{d^2} [\ln(1 - \Phi)]^2$$

Wenn $\ln(1-\Phi) \rightarrow 0$ wird damit $h\nu = E_g$.

Ein entsprechender Plot für die oben angeführten Photostromspektren ist in *Abb.3* abgebildet, wobei sich die minimale Bandlückenenergie für $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ mit $E_g = 1.36$ eV ergibt.

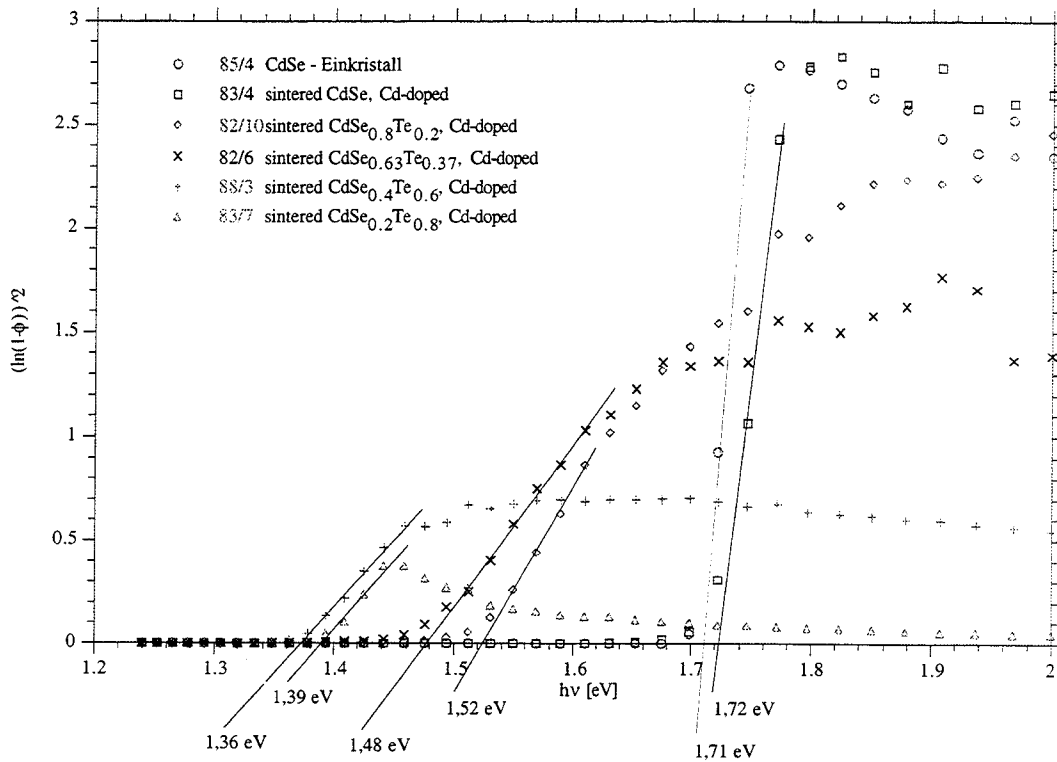


Abb. 3: Auftragung von $[\ln(\phi)]^2$ gegen die Photonenenergie für direkte Halbleiter. Die Bandlückenenergie E_g ergibt sich aus der angelegten Tangente.

Photostromspektren von verschieden stark dotierten Halbleitern

Weiterhin wurden Untersuchungen an verschieden stark dotierten Halbleitermaterialien vorgenommen. Die Dotierungskonzentration hat elementaren Einfluß auf den Wirkungsgrad der photoelektrochemischen Zelle, wie schon eingangs erwähnt worden ist. So ist die Dotierungskonzentration auf der einen Seite für die Dicke der Raumladungszone nach folgender Formel verantwortlich:

$$d = \left[\frac{2 \epsilon_s (U_b - U)}{e N_D} \right]^{1/2}$$

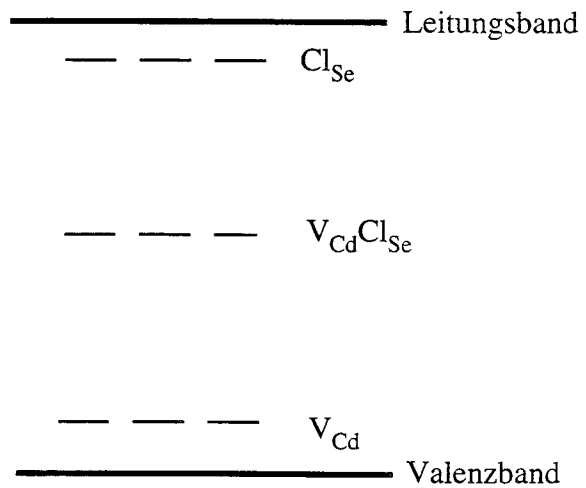


Abb.4: Vereinfachtes Energieschema für die CdCl₂-Dotierung bei CdSe.

Für polykristalline Halbleiter ist die Diffusionslänge der Ladungsträger klein, und man kann

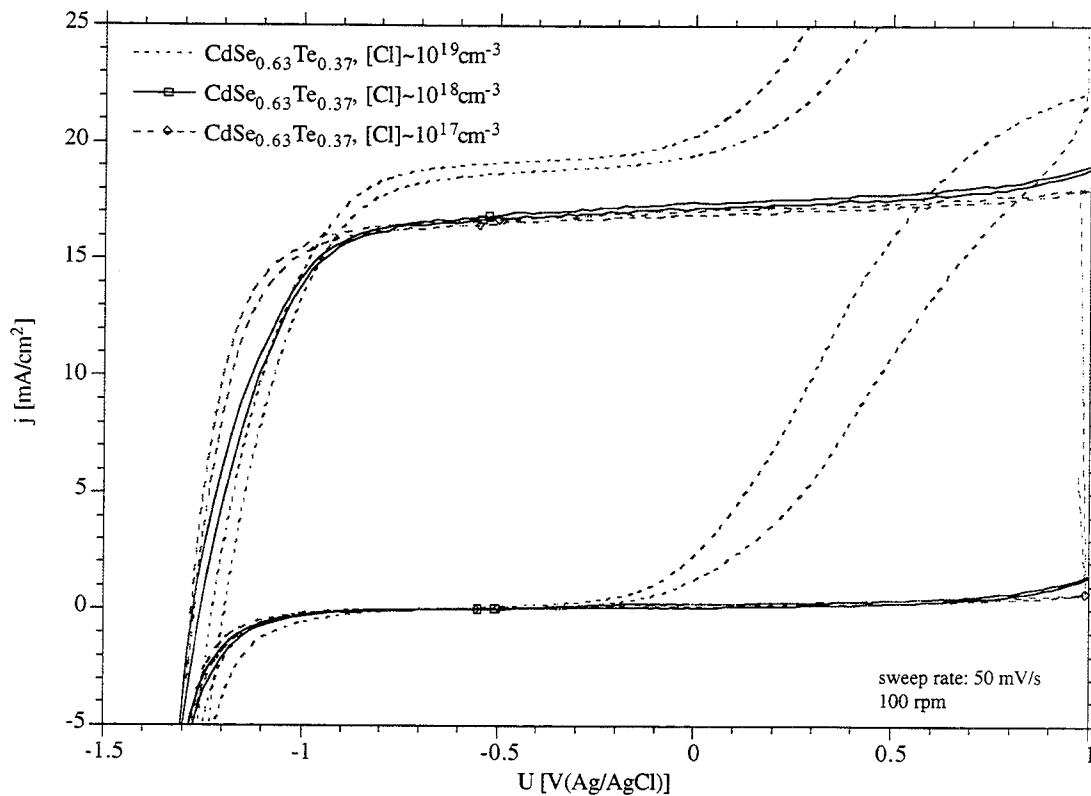


Abb.5: Strom/Spannungskennlinien verschieden stark CdCl_2 -dotierter $\text{CdSe}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ -Halbleiter unter Weißlichtbelichtung. Mit steigendem Cl-Gehalt verstärkt sich der Durchbruchstrom..

in erster Näherung annehmen, daß nur die Ladungen zum Strom beitragen, die ein elektrisches Feld spüren; d.h. nur Ladungsträger, die innerhalb der Raumladungszone, bzw. im Abstand einer freien Weglänge von dieser generiert werden, tragen zum Stromfluß bei. Hier-nach sollte die Raumladungszone maximal groß sein, damit möglichst viele Ladungsträger innerhalb der Zone in der ein elektrisches Feld existiert, generiert werden. Auf der anderen Seite nimmt nach Lambert Beer die Intensität exponentiell mit der Eindringtiefe ab, so daß eine weitere Erhöhung der Dicke nur noch unwesentliche Erhöhung des Gesamtphotonen-flusses bedeuten. Außerdem sinkt der Gradient des elektrischen Feldes und die Rekombina-tion erhöht sich. Damit ergibt sich eine optimale Dotierungskonzentration für eine gegebene Absorption und eine Bandverbiegung:

$$N_D = 4 \alpha^2 \epsilon_s \cdot (U_b - U) \cdot \ln \frac{J_{\text{Photonen}}}{J_{\text{Photonen}}^0}$$

Auf der anderen Seite steigt mit sinkender Dotierungskonzentration der spezifische Wider-stand σ des Halbleiters an, bis der Stromfluß bei schwacher Bandverbiegung durch ihn begrenzt wird. Dies führt zu einer niedrigen Steigung im Anstiegsbereich, also schlechten

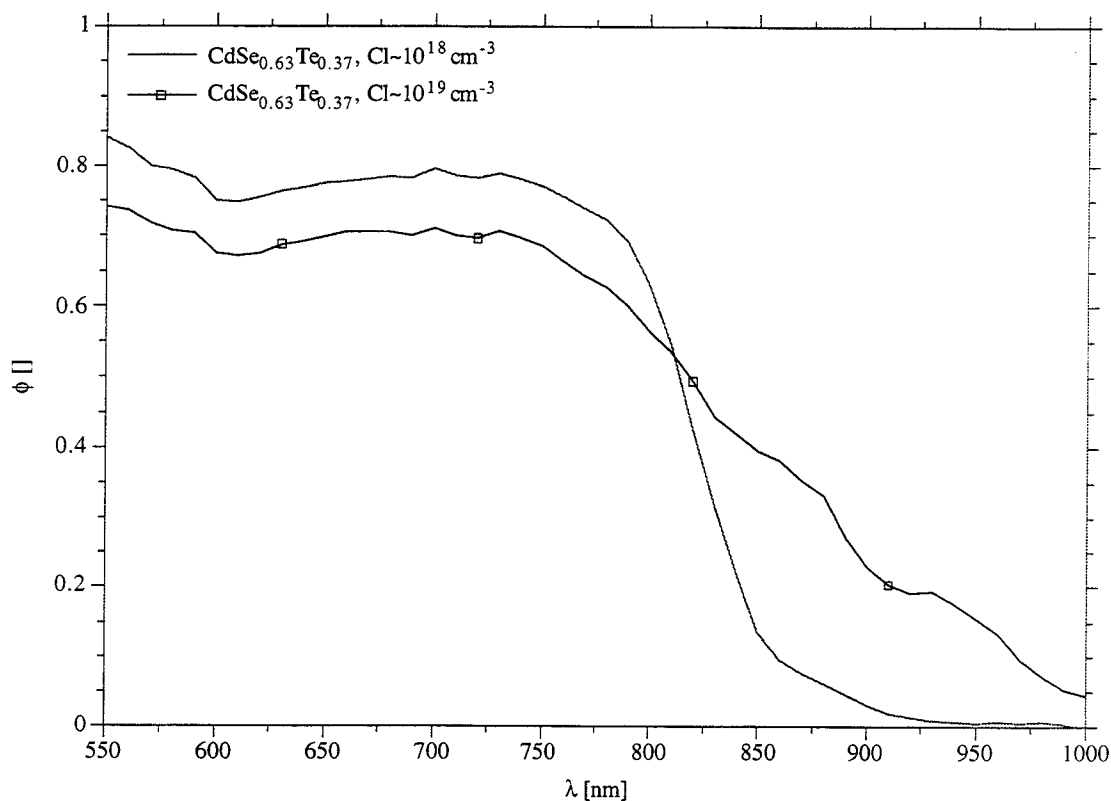


Abb.6: Quantenausbeutespektrum verschieden stark CdCl_2 -dotierter $\text{CdSe}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ -Halbleiter bei $0V(\text{Ag}/\text{AgCl})$. Mit steigender Cl -Konzentration sinkt die Quantenausbeute im Photonenenergiebereich kleiner als E_g .

Füllfaktoren.

Die Dotierung bei II/VI-Halbleitern kann auf verschiedene Art durchgeführt werden, meist zeigen die Cd-Chalkogenide – speziell CdS und CdSe – jedoch n-Eigendotierung. Dies rührt von einem Überschuß an Cd her, der durch zusätzliche Cd-Atome auf Zwischengitterplätzen Cd_i als auch von Selen- bzw. Schwefelfehlstellen V_{Se} herrührt. Diese sind im Gegensatz zu CdTe bisher nicht eliminierbar, so daß CdS und CdSe zur Zeit nur n-dotiert erhältlich sind.

Bei Zugabe von Fremdstoffen ist ebenfalls eine Dotierung möglich. Allerdings nur im Falle von CdTe ist auch p-Dotierung möglich. Bei allen anderen Cd-Chalkogeniden wird eine Zugabe von tiefen Akzeptorstellen durch eine erhöhte Anzahl Donatorniveaus kompensiert. Im Gegensatz zu Silizium treten bei Verbindungshalbleitern Kompensationsmechanismen auf. Eine bestimmte Konzentration von Fremdstoffen ist also nicht gleich der Dotierungskonzentration zu setzen, sondern wird womöglich durch induzierte Fehlstellen kompensiert.

Dotiert man CdSe-Halbleiter mit CdCl_2 , so können entsprechend verschiedene Arten von Fehlstellen auftreten, die sich anhand ihrer Energetik unterscheiden. N-dotierendes Niveau ist dabei nur das Chlor auf dem Se-Platz, Cl_{Se} . Aber weitere tiefer liegende Niveaus wären $\text{V}_{\text{Cd}}\text{Cl}_{\text{Se}}$ (Cd-Vakanz verbunden mit Cl auf Se-Platz) oder eine Cd-Fehlstelle V_{Cd} wie in

Hexacyanoferrat als Redoxsystem

Wie die vorausgegangenen Untersuchungen mit II/VI-Halbleitern in Polysulfid-Elektrolyten gezeigt haben, sind gute photoelektrochemische Zellen möglich. So zeigen die CdSe-Einkristalle Füllfaktoren bis zu 80%, Photoströme bis über 10 mA/cm² und gute Langzeitstabilität. Wie Untersuchungen anderer Gruppen gezeigt haben, ist die Langzeitstabilität dieses Systems nicht durch die Korrosion des Halbleiters, sondern vor allen Dingen durch die Zersetzung des Elektrolyten begrenzt. Dies konnte auch anhand einer photoelektrochemischen Speicherzelle beobachtet werden, die über mehrere Tage einen stabilen Verbraucherstrom lieferte, bis eine Ladung der Speicherelektrode aufgrund des zersetzten Elektrolyten nicht mehr möglich war. Dies konnte auch anhand der Entfärbung des Elektrolyten verfolgt werden.

Neben der Zersetzung des Elektrolyten zeigt das Polysulfid-Redoxsystem auch eine starke Lichtabsorption bei Wellenlängen kürzer als ca. 600 nm, so daß ein erheblicher Anteil des sichtbaren Lichtes schon im Elektrolyten eliminiert wird. Außerdem zeigen die photoelektrochemischen Zellen selbst bei CdSe-Halbleitern mit einer Bandlücke von 1.7 eV nur relativ geringe Leerlaufspannungen von max. 700 mV. Diese Effekte begrenzen den theoretisch maximalen Wirkungsgrad (CdSe/Polysulfid) auf ca 8.5%. Eine Veränderung der Zusammensetzung der Halbleitermaterialien (CdSe_xTe_{1-x}) zeigt nur geringe Abhängigkeiten der Leerlaufspannungen unter Belichtung.

Aus diesem Grund wurde nach einem anderen Redoxsystem gesucht, das folgende Anforderungen erfüllen sollte:

1. Gute Stabilität
2. Ein in Bezug auf die Flachbandposition deutlich anodischer liegendes Redoxpotential.
3. Höhere Transparenz im Absorptionsbereich des Halbleiters.

Hier bot sich das Hexacyanoferratsystem als Redoxsystem an.

Wie die Spektren in Abbildung 7 zeigen ist erst bei ca 400 nm eine deutliche Absorption der Hexacyanoferrat (II)-Spezies zu erkennen. Die dreiwertige Hexacyanoferrat-Spezies absorbiert allerdings schon ab ca 470 nm.

Die Redoxreaktion des Hexacyanoferratsystems ist vermutlich nicht als Reaktion der [Fe(CN)₆]^{3-/4-}-Spezies zu definieren, sondern als aktive Verbindungen treten die ein Kation bindenden Komponenten K[Fe(CN)₆]²⁻ bzw. K[Fe(CN)₆]³⁻ auf. Wie verschiedene Untersuchungen gezeigt haben, ist dieses System jedoch nicht dauerhaft stabil. So tritt bei hohen Lichtintensitäten spontan (Abb. 8) oder nach wenigen Stunden Photokorrosion ein, die zu passivierenden Deckschichten führt. In Abb. 8 ist eine Strom/Spannungskurve einer CdSe-Elektrode im Dunkeln und unter Belichtung abgebildet.

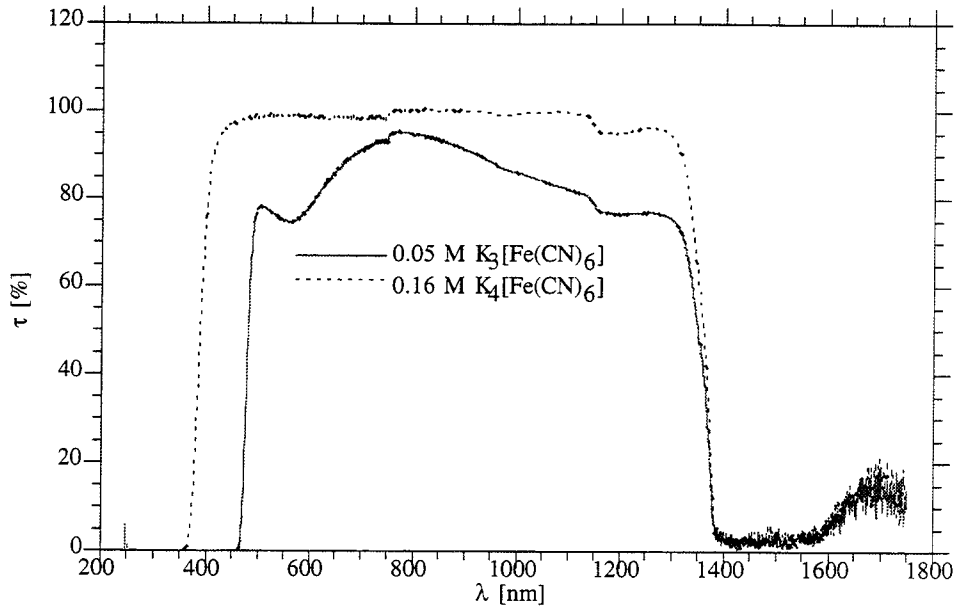


Abb. 7: Absorptionsspektren von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in Wasser. Die dreiwertige Spezies absorbiert wesentlich stärker und auch schon bei längeren Wellenlängen.

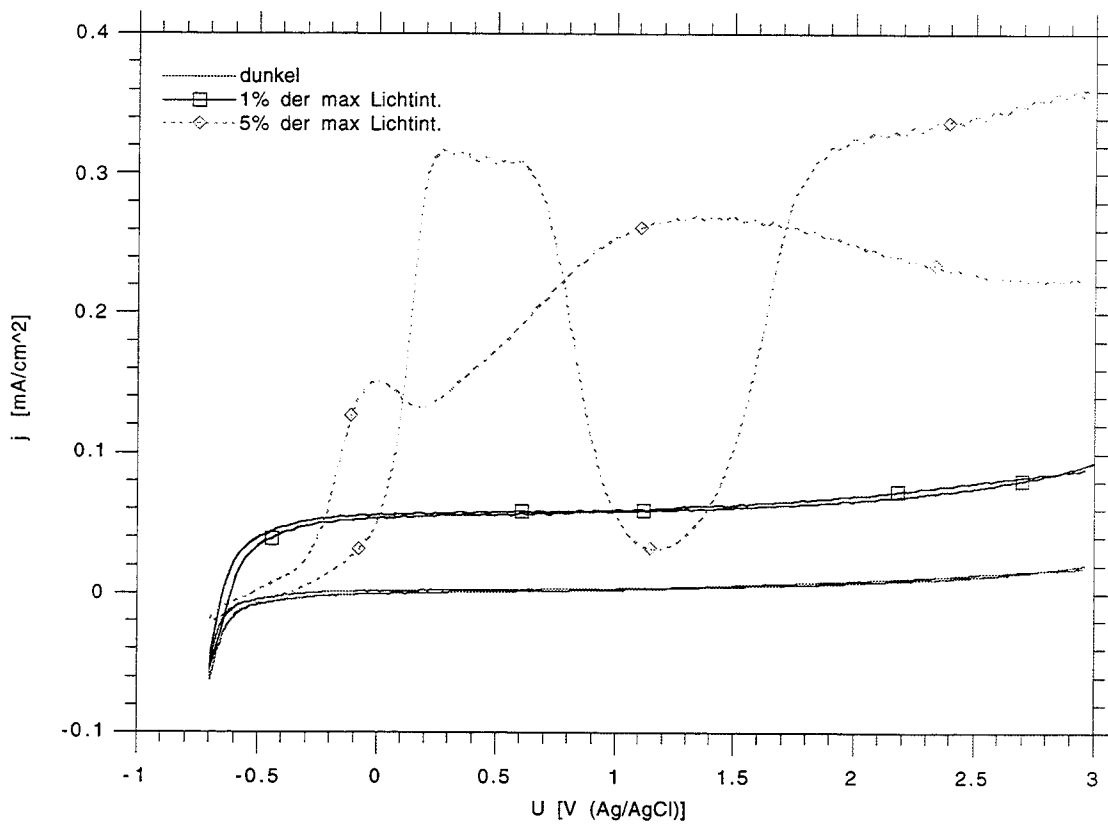


Abb. 8: Strom/Spannungs-Kurven einer CdSe-Elektrode im Dunkeln und unter Belichtung 1% und 5% der max Lichtintensität in 1M KOH und jeweils 10 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. (400 U/min, 50 mV/s Vorschub-Geschw.)

Da das Redoxpotential bei ca. +200 mV liegt, ergibt sich eine Photospannung unter Kurzschlußbedingungen von ca 0.9 V. Bei hohen Lichtintensitäten (OD 1.6) zeigt sich ein Einbruch im Anstiegsbereich des Photostromes, der auf eine Oberflächenaufladung hindeutet. Gleichzeitig verstärkt sich die Hysterese zwischen Hin- und Rückswep in diesem Bereich. Erhöht man die Lichtintensität noch weiter (OD1.3), so bricht der Photostrom während des Sweeps zusammen, und es treten nicht reproduzierbare Kurven auf.

Um diese Effekte genauer zu untersuchen wurden Impedanzmessungen durchgeführt, die genauere Aussagen über die Position der Bänder an der Oberfläche, Dotierungskonzentration und Oberflächenzustände geben sollten.

Impedanzmessungen in Abhängigkeit der Vorbehandlung

Tritt ein Halbleiter in Kontakt mit einem Elektrolyten (oder Metall etc.), so werden Ladungen zwischen denn beiden Phasen verschoben, bis das Fermi-niveau des Halbleiters gleich dem chemischen Potential des Elektrolyten ist. Es kommt zur Ausbildung einer Raumladungszone, d.h. die Bänder werden zur Grenzfläche hin verbogen. Setzt man eine homogene Dotierung bei einem Halbleiter voraus, so ist die ausgetauschte Ladungsträgerkonzentration innerhalb des Halbleiters bis zu einer Dicke w (Dicke der Raumladungszone) konstant. Die damit ausgetauschte Ladungsmenge ergibt sich somit als Funktion der Raumladungszonendicke w und der Dotierungskonzentration N_D zu :

$$Q = e N_D w$$

Da die Dotierungskonzentration nicht vom Ort abhängt ist der Gradient des elektrischen Feldes konstant.

Integriert man das elektrisch Feld über die Raumladungszone, so erhält man den Potentialabfall über der Raumladungszone, wobei ϵ die Dielektrizitätskonstante und e die Elementarladung ist.

$$\psi(x) = \int_x^w E dx = -\frac{e N_D (w-x)^2}{2\epsilon}$$

Wie aus dieser Formel ersichtlich, ändert sich der Potentialverlauf quadratisch mit x , während das elektrische Feld linear ansteigt. Mit $C=dQ/dU$ ergibt sich nach einigen Umformungen und unter Berücksichtigung einer angelegten Spannung die Kapazität der Raumladungszone wie folgt:

$$C = \left(\frac{e \epsilon N_D}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\Delta\Psi - \frac{kT}{e} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Durch Auftragung von $1/C^2$ erhält man die folgende Formel, wobei sich das Flachbandpotential als Extrapolation für $1/C^2$ gegen 0 ergibt. Diese Auftragung wird auch Mott-Schottky Auftragung genannt.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon N_D} \left(U_{fb} - \frac{kT}{e} \right) - \frac{2}{e\epsilon N_D} U$$

Wie aus obiger Formel ersichtlich ist für $1/C^2 = 0$ die angelegte Spannung U bis auf kT/e gleich dem Flachbandpotential ($-kT/e = 0.025V$).

Das Wechselspannungsverhalten einer Halbleiterelektrode läßt sich in 1. Näherung durch folgendes Ersatzschaltbild beschreiben (Abb. 9). Mißt man bei hinreichend großen Frequenzen und sind die thermionischen Ströme zu vernachlässigen (Sperrbereich), so reduziert sich dieses Ersatzschaltbild zu einer einfachen Reihenschaltung von R_s und C_{sc} . Unter diesen Bedingungen sind Messungen der Raumladungskapazität C_{sc} möglich.

Zur Bestimmung der Lage der Bandkanten sind Kapazitätsmessungen vorgenommen worden. Hierbei wird dem angelegten Gleichstrom ein Wechselspannungssignal überlagert, und die Stromantwort auf dieses Signal aufgezeichnet. Liegt dabei ein rein kapazitives Verhalten vor, so sind Strom und Spannung zueinander um 90° phasenverschoben.

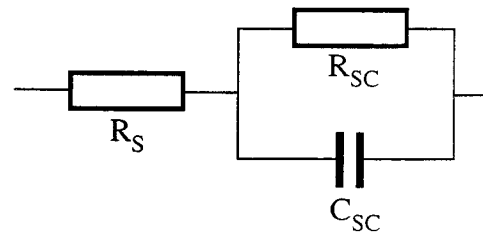


Abb. 9: Ersatzschaltbild für einen Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt.

Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Präparation sind Messungen von polierten, geätzten und photogeätzten Elektroden untersucht worden. In Abb. 10 ist der Mott-Schottky-Plot einer polierten ($50 \text{ nm Al}_2\text{O}_3$) CdSe-Elektrode abgebildet. Die Darstellung zeigt starke Hysteresen und läßt keinen Bereich erkennen, aus dem eine sinnvolle Extrapolation des Flachbandpotentials möglich ist.

Nach Ätzen mit H_2O_2/NH_3 zeigt die Mott-Schottky-Auftragung eine Gerade und es läßt sich ein Flachbandpotential von $U_{fb} = -0.78$ bestimmen. Dies ist ein typischer Wert für CdSe-Elektroden in KOH (pH 14). Die starke Hysterese und das schlechte Geradenverhalten der ungeätzten Elektrode läßt sich auf Oberflächenstörungen zurückführen, die durch das Polieren entstanden sind. Dies können z.B. Kratzer sein, die gebrochene Bindungen oder andere Störungen des Halbleiters erzeugen. Diese wirken wahrscheinlich wie eine zusätzliche Dotierung in der Oberfläche.

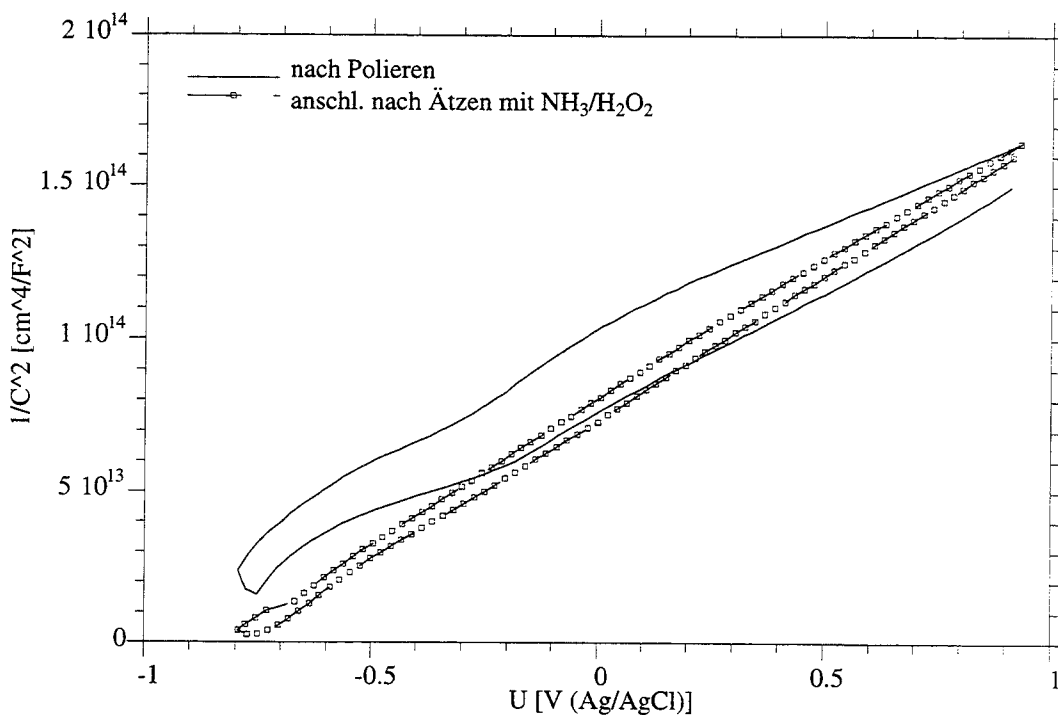


Abb. 10: Mott-Schottky-Plot einer CdSe-Elektrode in 0.5 M KOH, 0.25 M $K_4[Fe(CN)_6]$ und 0.0125 M $K_3[Fe(CN)_6]$ nach verschiedenen Präparationschritten. (400 U/min, 50 mV/sec, 50 kHz, 5mV Amplitude)

Dieser Einfluß ist auch anhand der Strom-/Spannungskennlinie unter Belichtung zu erkennen (Abb. 11). Die unbehandelten Elektroden (nur poliert) zeigen eine deutliche Stufe im Photostromanstiegsbereich, der auf Rekombinationseffekte zurückzuführen ist. Nach dem Ätzen der Elektroden steigt der Füllfaktor deutlich an, und der Sättigungsphotostrom wächst. Der bei sehr positiven Potentialen vermeintlich größere Photostrom ist vermutlich auf Tunneleffekte zurückzuführen, da aufgrund der sehr dünnen Raumladungszone (hohe Oberflächendotierung, starke Polarisation) Elektronen injiziert werden können. Gleichzeitig verschiebt sich der Strom unter Vorwärtspolarisation leicht um ca. 50 mV positiv.

Da photogeätzte Elektroden in Polysulfid-Lösung höhere Füllfaktoren zeigen wurde auch der Einfluß des Photoätzens untersucht. Der Photoätzprozeß wurde bei anodischen Potentialen in Perchlorsäure durchgeführt, wobei die Menge der geflossenen Ladungen kontrolliert wurde. Abb. 12 zeigt die Mott-Schottky-Darstellung einer geätzten und einer photogeätzten Elektrode. Diese Messungen wurden in 1M KOH-Lsg. durchgeführt.

Nach Photoätzen ist keinerlei Geradenverhalten mehr zu erkennen und die Kapazität nimmt im gesamten Potentialbereich deutlich zu. D.h durch den Photoätzprozeß werden nicht nur oberflächliche Fehlstellen erzeugt, sondern auch im Inneren des Halbleiters werden zusätzliche Kapazitäten erzeugt. Eine genauere Interpretation ist noch unklar. Allerdings zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 13) bei photogeätzten Elektroden Löcher. Vermutlich bewirken diese Löcher entsprechendes kapazitives Verhalten.

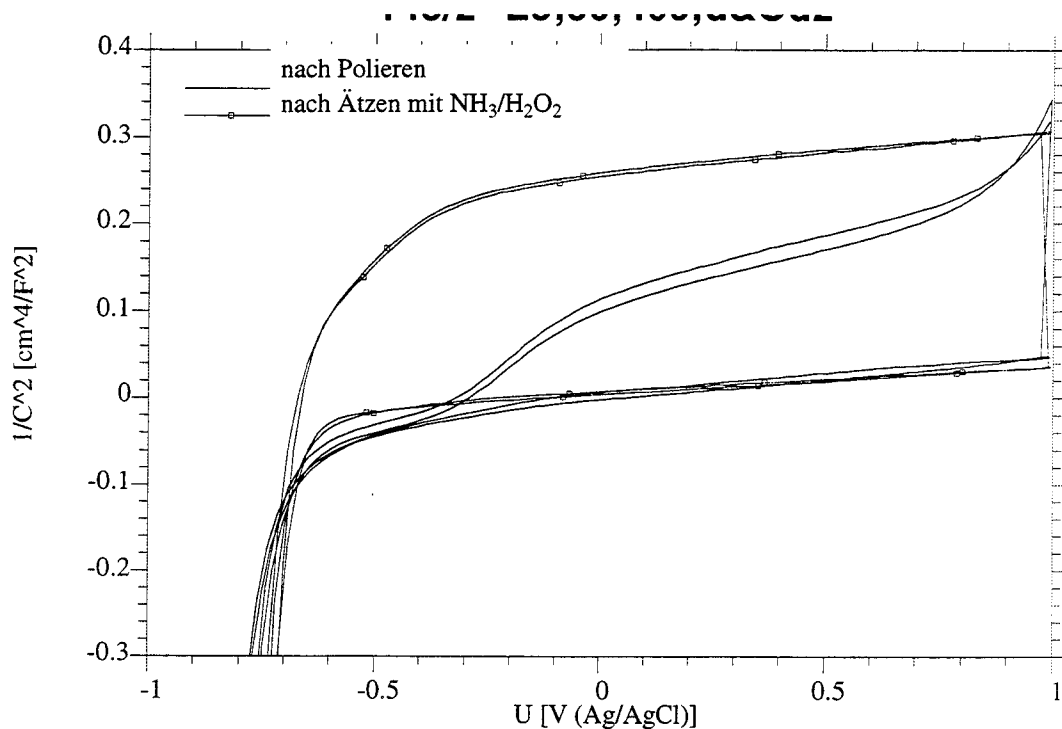


Abb. 11 :Strom/Spannungs-Kennlinie einer CdSe-Elektrode in 1M KOH (0.25 M K₄[Fe(CN)₆], 0.0125 M K₃[Fe(CN)₆]) nach verschiedenen Präparationschritten im Dunkeln und unter Od₂-Belichtung (1% der max. Lichtintensität). (400 U/min, 50 mV/sec.)

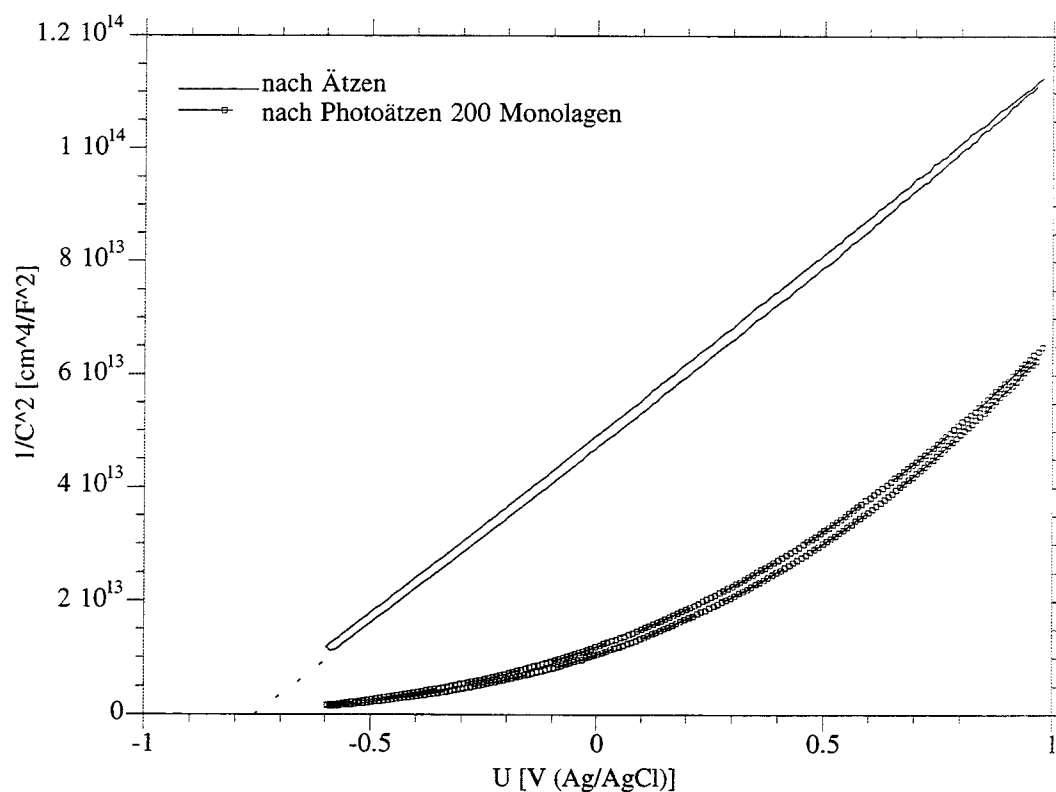


Abb. 12: Mott-Schottky-Plot einer CdSe-Elektrode in 1M KOH nach Photoätzen (200 Monolagen). Die Gesamtkapazität steigt erheblich an und es ist keine Gerade mehr vorhanden. (20 mV/sec, 400 U/min)

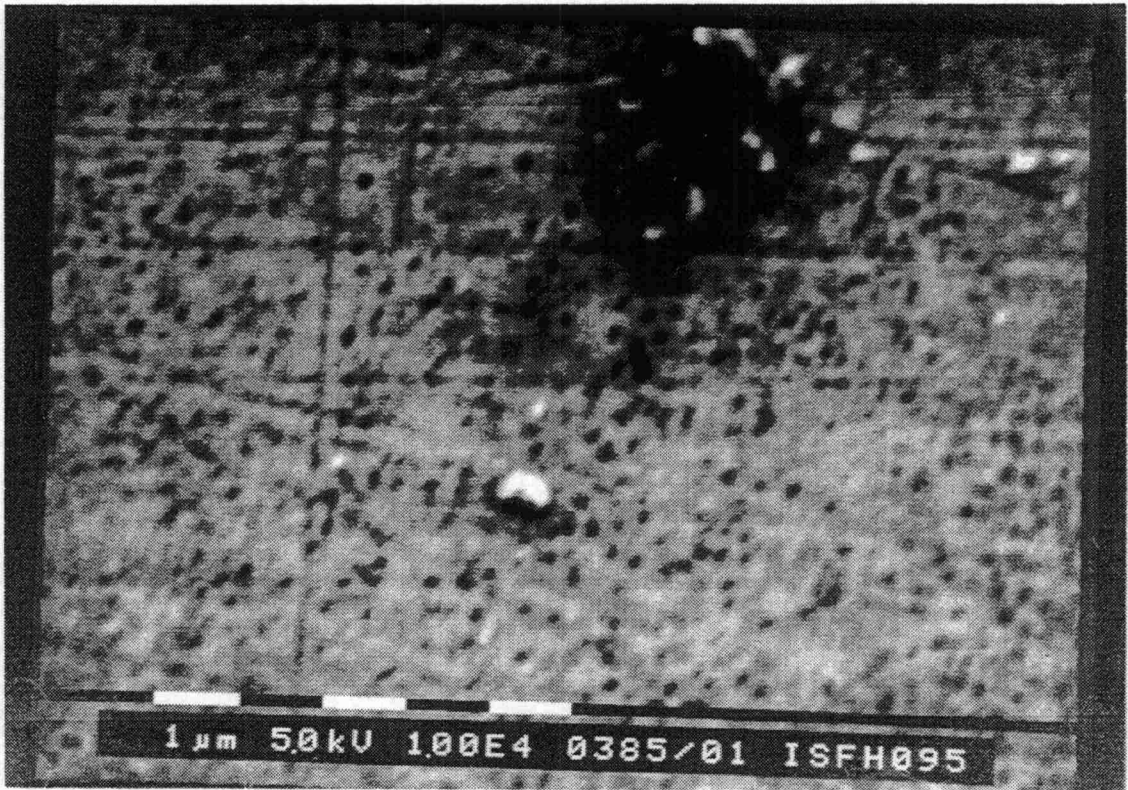


Abb. 13: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme einer CdSe-Elektrode nach dem Photoätzprozeß. In der Oberfläche sind Löcher zu erkennen.

Die Flachbandposition in Abhängigkeit vom Elektrolyten

Untersuchungen verschiedener CdSe-Elektroden (verschiedene Orientierung und Dotierung) in unterschiedlichen Elektrolyten zeigen deutlich verschiedene Position der Bandkanten. Zusätzlich sind noch starke Änderungen der Flachbandpotentiale festzustellen. So werden bei CdSe-Elektroden in alkalischem Elektrolyten (1M KOH ohne zusätzliches Redoxsystem) bei pH 14 Flachbandpotentiale zwischen -0.7 V und -1 V gemessen. Berücksichtigt man dabei die Hysterese der Kapazität zwischen anodischem und kathodischem Sweep, so werden sogar Unterschiede zwischen -0.7 und -1.3 V gemessen. Hysteresen treten vermutlich durch Umladung der Oberfläche auf (z.B.: $\text{Se} \rightarrow \text{Se}^{2-}$, Bildung von Oxidschichten, etc.). Speziell bei niedrig dotierten Elektroden wirken sich diese zusätzlichen Kapazitäten deutlich auf das gemessene Flachbandpotential aus. In Abb. 14 sind verschiedene Kapazitätsmessungen in 1 M KOH dargestellt.

Bei Zugabe von Hexacyanoferrat (III) setzt der Vorwärtsstrom deutlich früher ein und das Flachbandpotential verschiebt sich leicht anodisch. Wie aus Abb. 14 ersichtlich ergibt sich ein Flachbandpotential von -0.72. Außerdem setzt der Reduktionsstrom wesentlich früher ein. Eine logarithmische Auftragung des Reduktionsstromes ergibt eine Steigung von ca. 100 mV/Dek (siehe auch Abb. 16).

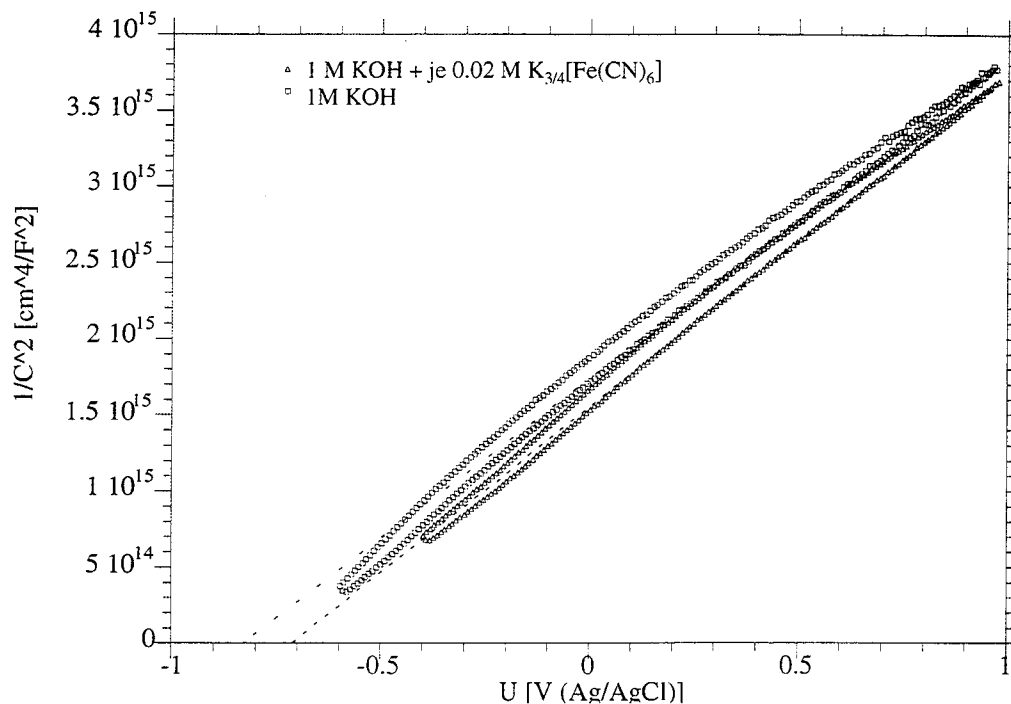


Abb. 14: Mott-Schottky-Plot einer CdSe-Elektrode in 1M KOH und je 0.02 M an $K_4[Fe(CN)_6]$ bzw. $K_3[Fe(CN)_6]$. Die Flachbandposition verschiebt sich von ca -0.82 V auf -0.72. (400 U/min, 20 mV/sec, 50 kHz, 5 mV Amplitude)

Verschiedene Untersuchungen (Spektroskopie und Mikrogravimetrie) [1] mit dem CdSe/ $Fe(CN)_6$ -System deuten daraufhin, daß sich an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche eine Oberflächenschicht von $KCd[Fe(CN)_6]$ bzw. $Cd_4[Fe(CN)_6]$ ausbildet, die analog des "Berliner Blau" zu formulieren ist. Diese Oberflächenschicht verringert die Korrosion und legt es nahe, daß die Bandkanten des Halbleiters an der Oberfläche "gepinnt" sind; d.h. sie sind durch das Redoxsystem festgelegt und nicht vom pH-Wert abhängig. Eine dauerhafte Stabilisierung ist mit diesem Redoxsystem ebenfalls nicht möglich, da nach wenigen Stunden -bzw. bei hohen Lichtintensitäten spontan- der Photostrom zusammenbricht (siehe Abb. 8). Der Photostromeinbruch ist vermutlich auf einen Korrosionsprozeß zurückzuführen, der eine passive Oberflächenschicht erzeugt, in der die generierten Ladungsträger rekombinieren.

Neben einer Unterdrückung der Korrosion, soll bei der Zugabe von freiem CN^- auch eine Erhöhung von Photostromdichte und Leerlaufspannung möglich sein [2]. Wie aus Abb. 15 ersichtlich verschiebt sich der Einsatz des Vorwärtsstromes deutlich zu negativen Potentialen. Gleichzeitig rutscht das Flachbandpotential mit. Allerdings ist der "Shift" von Strom/Spannungskurve und Mott-Schottky-Plot nicht konsistent. So ergibt sich in der nur Hexacyanoferrat enthaltenen Lösung ein Flachbandpotential von $U_{fb} = -0.76$, während nach Zugabe von CN^- U_{fb} um ca. 120 mV auf -0.88 verrutscht. Die Strom/Spannungskennlinien zeigen allerdings eine Verschiebung von ca. 180 mV. Dieser Effekt ist bisher noch nicht verstanden zumal die logarithmischen Auftragungen der Reduktionsströme in beiden Fällen

Steigungen von ca 100 mV/Dek ergeben. (Abb. 16)

Der Einfluß des Cyanids ist bislang noch nicht vollständig geklärt. Von Licht et al. wird allerdings vermutet, daß verschiedene Effekte die höheren Effizienzen erklären.

So wird 1. der Austausch von CN⁻-Gruppen am Hexacyanoferrat durch H₂O zurückgedrängt.

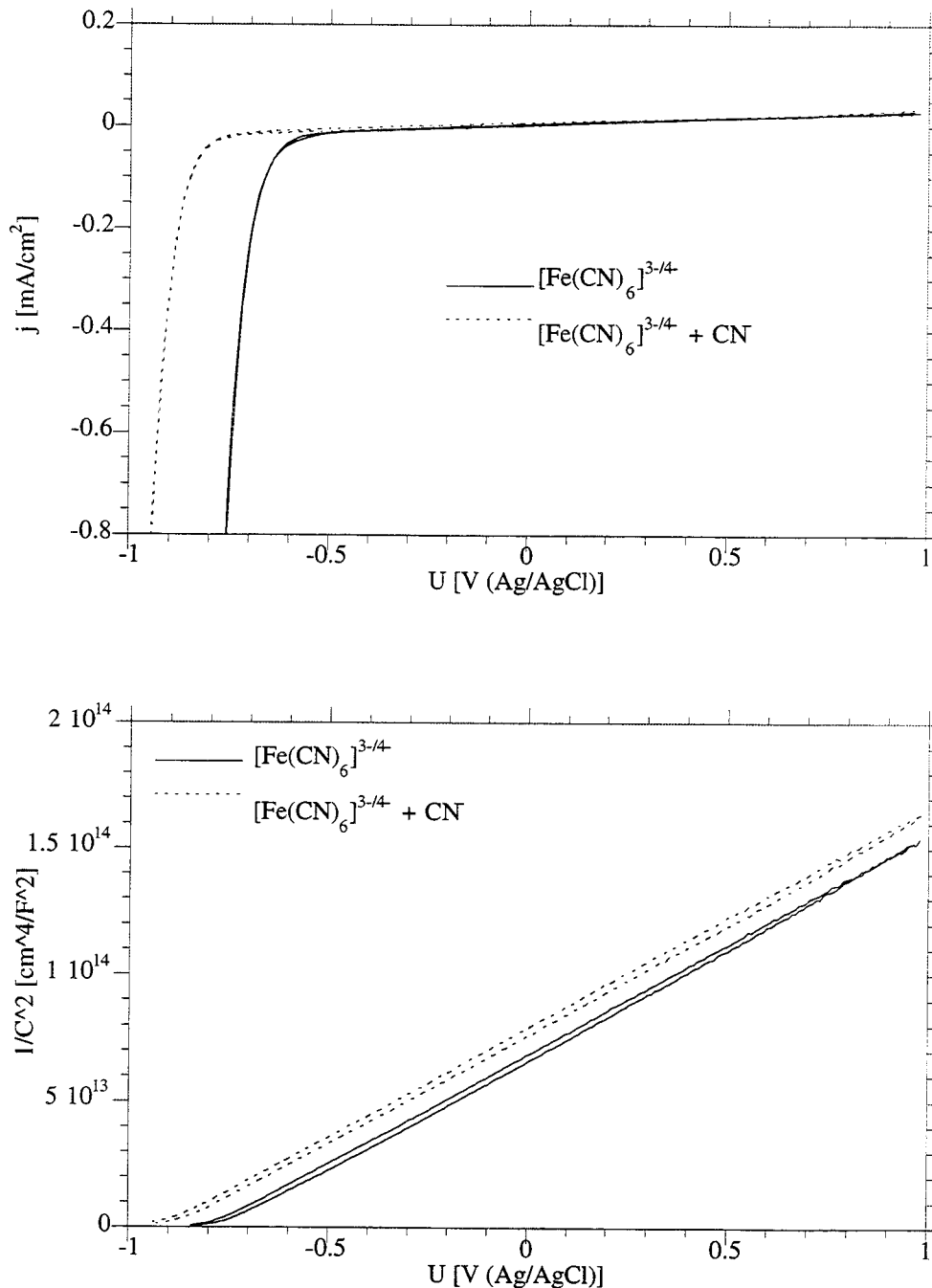


Abb. 15: Strom/Spannungskennlinie und Mott-Schottky-Plot mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (0.0125 M/0.25 M) als Redoxsystem vor und nach Zugabe von zusätzlichem Cyanid (0.05 M). Die Strom/Spannungs-Kennlinie verschiebt sich um 180 mV zu negativen Potentialen, während sich das Flachbandpotential nur um 120 mV ändert. (400 U/min, 20 mV/sec, 50 kHz, 5 mV Amplitude)

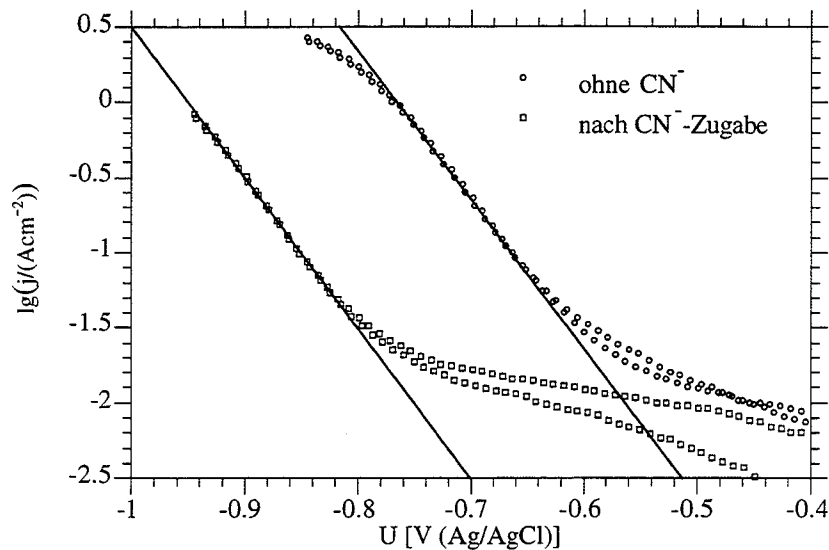
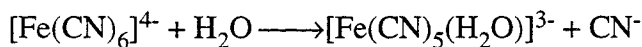
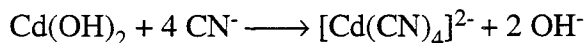


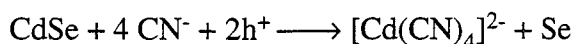
Abb. 16: Logarithmische Auftragung der Vorwärtsströme (Absolutwerte) oben abgebildeter Strom/Spannungskennlinien mit und ohne CN^- . In beiden Fällen ergibt sich eine Steigung von 100 mV/Dek. Der Knick bei hohen Strömen ist durch das Diffusionsbegrenzung verursacht.



2. ist freies CN^- in der Lage Cd zu komplexieren und löst sogar ausgefälltes $\text{Cd}(\text{OH})_2$.



Damit ist es möglich, daß oberflächliche $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Schichten aufgelöst werden und elementares Selen zurückbleibt und die Photokorrosionsreaktion läßt sich wie folgt zu formulieren:



Dieser Effekt des zusätzliche Cyanids verhindert eine Blockierung der Elektrode und könnte für die verbesserte Photostromstabilität verantwortlich sein (siehe Abb. 18). Die Verschiebung des Flachbandpotentials ist hierdurch allerdings nicht zu erklären, zumal das Redoxpotential mit und ohne Cyanid keine Veränderung des Redoxpotentials zeigt. Es ist zu vermuten, daß Cyanid an der Oberfläche ähnlich stark wie Hexacyanoferrat adsorbiert und es teilweise verdrängt. Durch die zusätzliche Aufladung der Oberfläche verschieben sich die Bandkanten zu negativen Potentialen.

Spezifische Adsorption ist auch in Polysulfid-Elektrolyt festzustellen, wobei die Aufladung und entsprechend die Flachbandverschiebung deutlich stärker ist. Abb. 17 zeigt die gemessene Lage der Bandkante in verschiedenen Elektrolyten relativ zum Potential der Ag/AgCl-

Elektrode.

Messungen unter Belichtung

Die Messungen unter Belichtung zeigen recht hohe Photoströme bei gleichzeitig recht guten Füllfaktoren; so sind Ströme mit bis zu 25 mA/cm^2 gemessen worden. Wie aus Abb. 18 ersichtlich erhöht die Zugabe von CN^- die Leerlaufspannung deutlich.

So liegt die Photospannung bezogen auf das Redoxpotential (+200 mV (Ag/AgCl)) ohne freies CN^- bei 0.934 und erhöht sich nach Zugabe um 140 mV auf 1.076 V. Allerdings nimmt der Füllfaktor gleichzeitig ab. Während sich für die CN^- -freie Lösung ein Wert $\text{FF}=0.75$ ergibt, sinkt er im zweiten Fall auf 0.61 ab. Die Abnahme des Photostromes ist hierbei aber auf ein Absinken der Lampenintensität von ca 5% zurückzuführen, die gleichzeitig gemessen

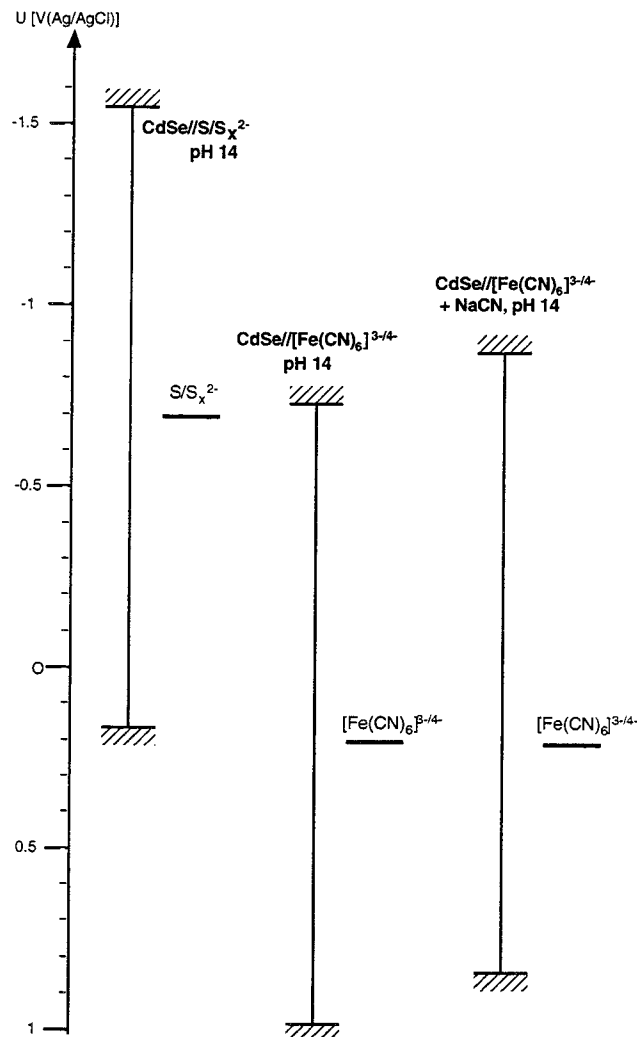


Abb. 17: Bandkanten von CdSe mit verschiedenen Redoxsystemen. Das Flachband für den Polysulfid-Elektrolyt liegt deutlich am negativsten.

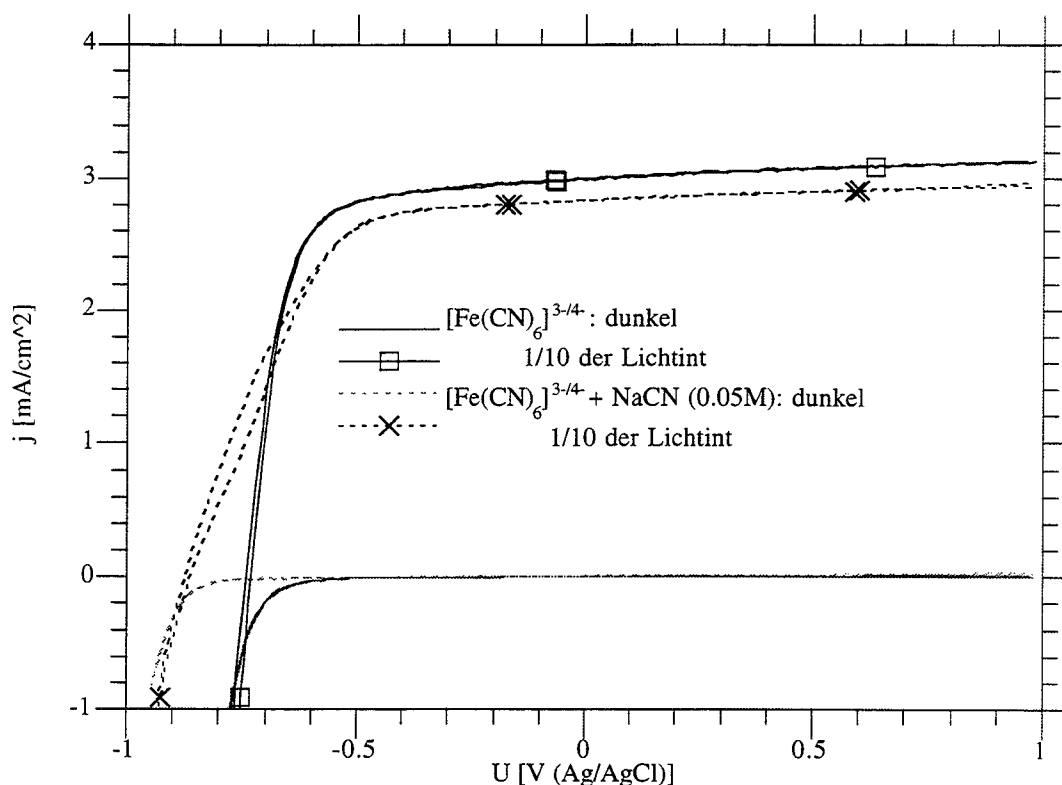


Abb. 18: Strom/Spaltungskennlinie unter $0,1$ Belichtung ($=10\%$ der max Lichtintensität) und im Dunkeln. Nach Cyanid-Zugabe steigt die Leerlaufspannung und der Photostrom bleibt annähernd konstant. Der Füllfaktor wird allerdings kleiner.

($0,5\text{ M KOH}$, $0,25\text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $0,0125\text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 400 U/min , 20 mV/sec)

wurde.

In Abb. 19 sind die dazugehörigen MS-Kurven aufgetragen. Es fällt deutlich auf, daß die Steigungen der MS-Geraden unter Belichtung kleiner werden. Dabei verschiebt sich das Flachbandpotential nur sehr geringfügig. So liegen die gemessenen Flachbandpotentiale unter Belichtung ca. $10\text{--}20\text{ mV}$ positiver. Dieser Effekt wird durch eine positive Aufladung der Halbleitergrenzfläche, durch die Entladung (oder 'Beladung mit Löchern') von Oberflächenzuständen, verursacht. Diese sogenannte Flachbandpotentialverschiebung wird bei vielen Halbleiter/Elektrolyt-Systemen beobachtet. Die Steigungsänderung der Mott-Schottky-Geraden ist allerdings schon schwieriger zu interpretieren, da sie nur von der Dotierung des Halbleiters abhängt (siehe Formel oben). Vermutlich tritt hier eine Änderung der Gesamtkapazität durch tiefe Störstellen auf, wie sie oft in Verbindungshalbleitern auftreten. Diese Störstellen beeinflussen die Kapazität im Dunkeln nicht, da sie aufgrund ihrer größeren Entfernung von der Bandkante besetzt sind. Erst unter Lichteinfluß werden sie entladen und tragen zum kapazitiven Stromfluß bei.

Der relativ flache Anstieg der Photostromkurve im Fall der Cyanid-Zugabe (Abb. 18) deutet weniger auf eine erhöhte Rekombination hin, als auf eine Verschiebung der Position der Bandkanten, wie oben erwähnt. Dieser Effekt verstärkt sich, wenn die Lichtintensität erhöht

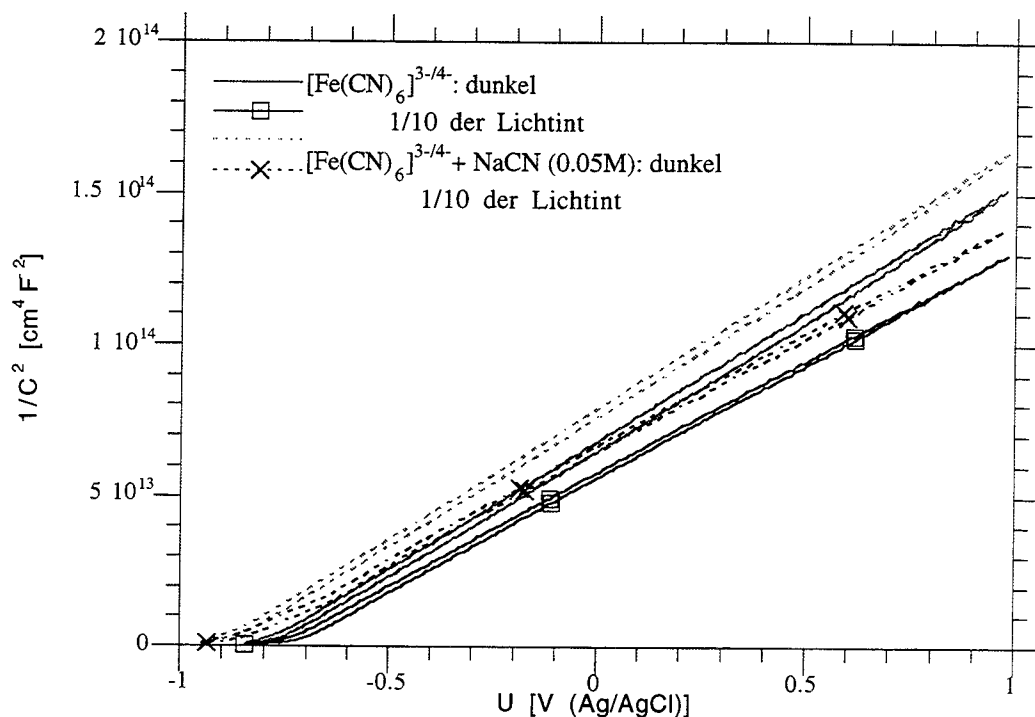


Abb. 19: Mott-Schottky Plots im Dunkeln und unter Od1-Belichtung. Unter Belichtung ändert sich die Steigung und das Flachbandpotential liegt leicht positiv. (0.5 M KOH, 0.25 M K₄[Fe(CN)₆], 0.0125 M K₃[Fe(CN)₆], 400 U/min, 50 mV/sec)

wird. In Abb. 20 ist eine Strom/Spannungskurve und der entsprechende Mott-Schottky-Plot unter Od 0.3-Beleuchtung (entspricht 50% der Lampenintensität) abgebildet. Die Leerlaufspannung bleibt annähernd gleich zu der bei niedriger Lichtintensität, während der Photostrom im Sättigungsbereich auf 12.5 mA/cm² ansteigt. Im Anstiegsbereich zeigt die Photostromkurve eine deutliche S-Form. Dieses deutet auf eine Umladung von Oberflächenzuständen unter Belichtung hin. Diese Vermutung kann durch die entsprechenden MS-Plots bestätigt werden. Ab -0.5 V zeigen die MS-Gerade einen deutlichen Knick; d. h. die Kapazität nimmt rapide zu. Polarisiert man weiter negativ erreicht sie ein Plateau, welches sich erst bei -0.8 V den Dunkelwerten annähert. Diese "Beule" in der Mott-Schottky-Geraden ist ein deutliches Indiz für Oberflächenzustände, wie sie auch an anderen Halbleitern beobachtet worden sind. Die Verschiebung der Flachbänder ist von der Konzentration der Oberflächenzustände abhängig. Dabei stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, daß durch den Photonenfluß und die Geschwindigkeit (Rate) ihrer Entladung durch den Elektrolyten bestimmt wird.

Für die photoelektrochemische Solarzelle relevant ist zusammenfassend: CdSe-Elektroden zeigen im Basischen mit Hexacyanoferrat als Redoxsystem gute Wirkungsgrade. Die Passivierung bei hohen Photoströmen kann durch die Zugabe von CN⁻ verbessert werden. Gleichzeitig erhöht sich die Leerlaufspannung und das Flachband verschiebt sich zu negativeren Potentialen. Dies wird vermutlich durch die Adsorption von CN⁻- Gruppen an der Oberfläche

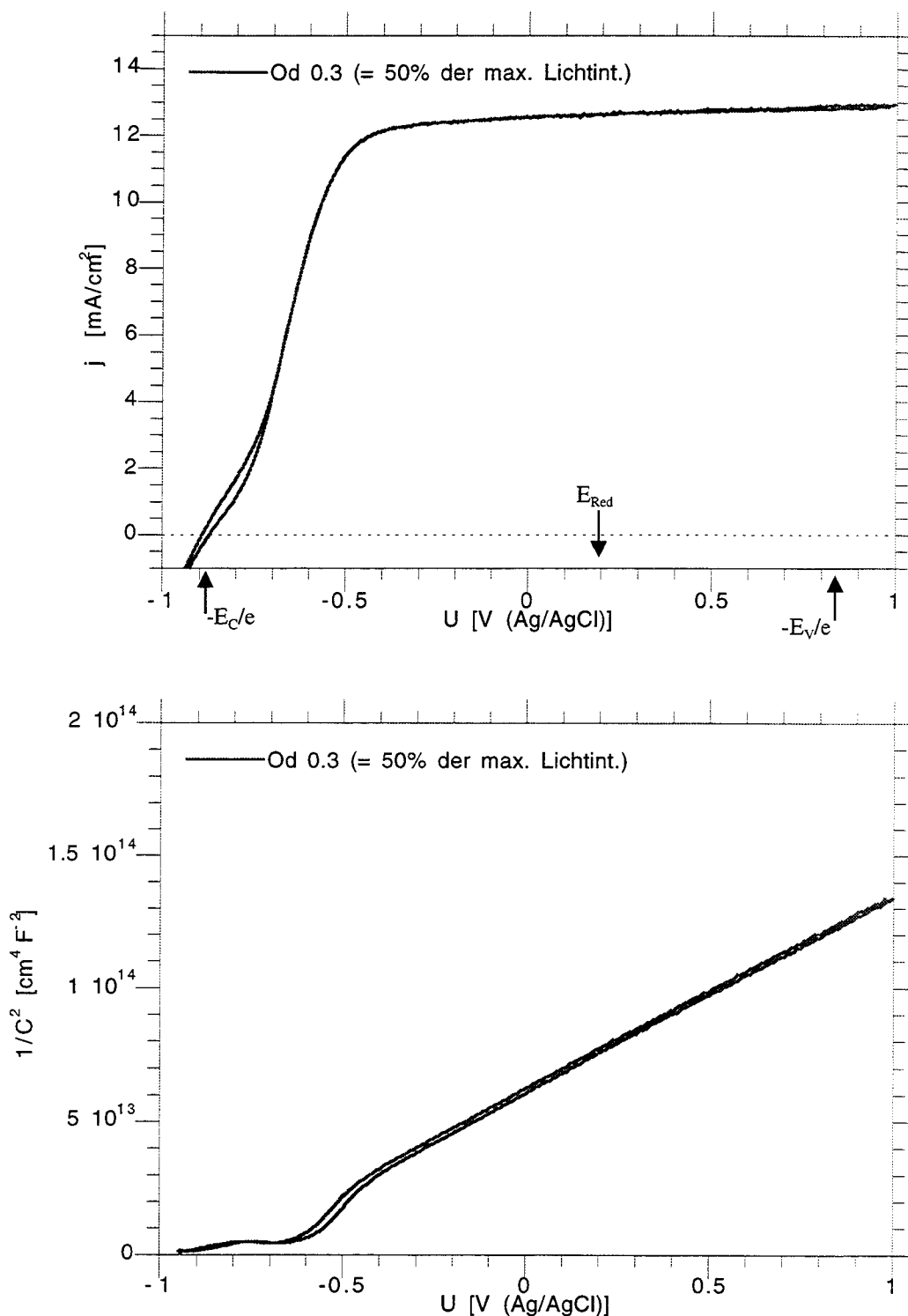


Abb. 20: Strom/Spannungskurve und MS-Auftragung einer CdSe-Elektrode in Hexacyanoferrat unter Od 0.3-Belichtung (50% der max. Lichtint.). Der Photostrom liegt bei 12 mA/cm² und zeigt im Anstiegsbereich eine S-Form. In der Mott-Schottky-Auftragung erkennt man einen Einbruch bei ca -0.5 V, der auf Oberflächenzustände hindeutet. (0.5 M KOH, 0.25 M K₄[Fe(CN)₆], 0.0125 M K₃[Fe(CN)₆], 400 U/min, 20 mV/sec, 50 kHz, 5 mV Amplitude)

erreicht.

Eine Übertragung der Ergebnisse auf polykristalline Elektroden sollte möglich sein, da auch im Falle des Polysulfidsystems die Verwendung von polykristallinen CdSe-Elektroden im Vergleich zu einkristallinen Materialien nur eine geringe Verschlechterung der Quantenausbeute im Sättigungsphotostrombereich gezeigt hat. Dabei können womöglich auch die gemischten $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Materialien verwendet werden, die aufgrund ihrer kleineren Bandlücke wesentlich höhere Photoströme zeigen.

Untersuchung von einkristallinen n-CdTe-Elektroden

Für die optimale Ausnutzung des Sonnenspektrums empfiehlt sich ein Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 1.4 eV. Diese Voraussetzung wird von den intensiv untersuchten CdSe-Elektroden mit einer Bandlücke von ca. 1.7 eV nicht erfüllt. Besser angepaßt ist CdTe, das mit einer Bandlücke von ca 1.5 eV aufwarten kann. Wie die spektral aufgelösten Photostrommessungen gezeigt haben, ist für $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiter mit $x=0.4$ die Bandlücke mit ca 1.36 eV annähernd optimal.

Im Falle der ternären Halbleiter standen uns nur polykristalline Materialien zur Verfügung. Deswegen erweist sich die Präparation der Elektroden gerade im Hinblick auf aussagekräftige Impedanzmessungen als schwierig. Sowohl die Oberflächenrauigkeit als auch der Effekt von Korngrenzen beeinflussen das Wechselstromverhalten dieser Elektroden, und die Mott-Schottky-Auftragung zeigt nur selten gute Geraden. Aus diesem Grunde wurden zuerst die verfügbaren Einkristallelektroden von CdSe und CdTe impedanzspektroskopisch vermessen. Die erhaltenen Flachbänder dienen als Anhaltspunkte für polykristalline Halbleiter mit ternärer Zusammensetzung.

Die zur Verfügung stehenden CdTe-Elektroden werden durch Auflöten von Indium ohmsch kontaktiert. Die zuvor polierten und mit Königswasser geätzten Elektroden zeigen auf Anhub -nach nur kurzer Temperphase- niedrige spezifische Widerstände um $1\Omega\cdot\text{cm}$.

Vor dem Messen wird die Frontseite des CdTe-Einkristalls mit einer Br_2 /Methanol-Lösung (0.5%) ca. 30 sec geätzt, mit bidestiliertem Wasser gespült und anschließend mit 6M Salzsäure oxidische Ätzrückstände entfernt. Photoelektrochemische Messungen wurden in Cäsium-Polysulfidlösung durchgeführt. Eine solche Messung mit einer CdTe-Einkristallelektrode ist in Abb. 21 abgebildet. Unter Vorwärtspolarisation zeigt die Elektrode im Dunkeln sich überkreuzende Strom/Spannungskennlinien, wobei sich der Rücksweep bei positiveren Potentialen als der Hinsweep befindet.

Diese Überkreuzung findet auch unter Belichtung statt. Der Unterschied zwischen Hin- und

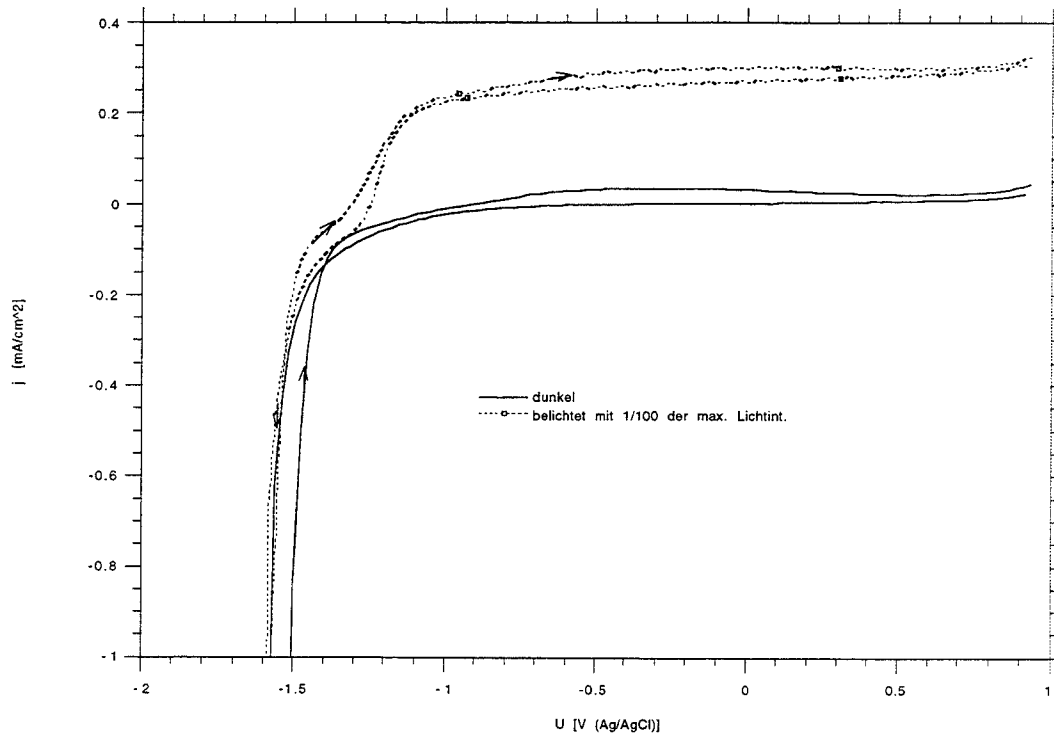


Abb. 21: CdTe-Einkristall-Elektrode in Polysulfid im Dunkeln und unter Belichtung (1/100 der max. Lichtintensität). Unter Vorwärtspolarisation kreuzen sich die Strom/Spannungskurven. Im belichteten Falle ist eine S-Form im Photostromanstiegsbereich zu erkennen. (50 mV/s Vorschub, 400 U/min)

Rücksweep ist allerdings weniger stark ausgeprägt. Die Ursache für diese Überkreuzung ist bisher unklar. Die einfache Umladung der Oberfläche sollte eine im Uhrzeigersinn verlaufende Hysterese zeigen. Der Fall muß hier also komplexer sein, d. h. die Umladung der Oberfläche führt zu einer Katalyse des Redoxprozesses. So kann die nicht reversible Adsorption einer Elektrolytspezies zu einer Flachbandverschiebung führen und den Majoritätsstrom über die Barriere erhöhen. Ähnliche Effekte können durch Oberflächenzustände erzeugt werden. Für letzteren Fall spricht auch der zu negativen Potentialen verschobene Einsatz des Vorwärtstromes im belichteten Fall.

Auffällig ist der Einsatz des Photostromes, der -im Gegensatz zu dem Fall bei CdSe-Elektroden- deutliche S-Form zeigt. Der Einsatz des Photostromes ist bei beiden Materialien annähernd gleich, wie Abb. 22 zeigt. Gleichzeitig ist im Falle der CdTe-Elektrode zwischen -1.35 V und -1.55 V eine starke Hysterese zu erkennen. Diese S-Form läßt sich durch eine Verschiebung der Bandkanten unter Belichtung oder eine geringe Irreversibilität der Valenzbandreaktion erklären. Der Photostrom unter Belichtung ist im Falle von CdTe deutlich größer, weil die Bandlücke um ca. 0.2 eV kleiner ist. Aufgrund der Absorption des Elektrolyten bei Wellenlängen kleiner als 550 nm, wird das recht schmale Absorptionsfenster für CdSe (550-720 nm) deutlich verbreitert (CdTe 550-820 nm).

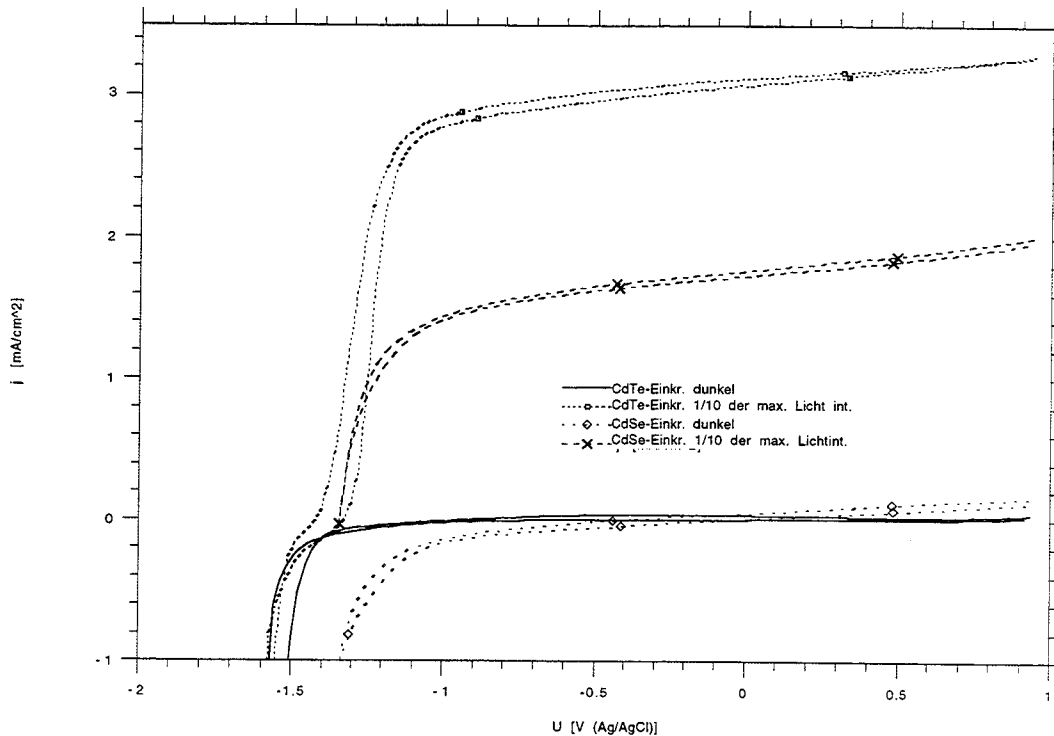


Abb. 22: CdTe-Einkristall im Vergleich zu einer CdSe-Elektrode. Der Photostrom beider Materialien setzt annähernd am gleichen Potential ein, während unter Vorwärtspolarisation der Strom der CdTe-Elektrode deutlich zu negativen Potentials verschoben ist. Der Unterschied in den Sättigungsphotoströmen ist auf die unterschiedliche Bandlücke zurückzuführen. (50 mV/s Vorschub, 400 U/min).

Um Aussagen über die Lage der Bandkanten des Halbleiters zu erhalten und inwieweit eine Flachbandpotentialverschiebungen an der S-Form der Strom/Spannungskurven beteiligt ist, wurden Impedanzmessungen durchgeführt. Die Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt. Diese hohe Frequenz wurde gewählt um weitestgehend störungsfrei von anderen Prozessen (traps, etc.) die Raumladungskapazität zu bestimmen. In Abb. 23 ist eine solche Messung in der Mott-Schottky-Darstellung aufgetragen. Die dazugehörige Strom/Spannungskennlinie ist in Abb. 21 abgebildet.

Die Mott-Schottky-Auftragung ergibt recht gute Geraden und es läßt sich ein Wert des Fermi-niveaus für flache Bänder im Dunkeln von -1.80 V(Ag/AgCl) ermitteln. Unter Belichtung (1/100 der Lichtint.) verschiebt sich der Wert um 60 mV positiv und liegt bei -1.75 V. Die Auswertung der Bandposition unter Vorwärtspolarisation (ab ca. -1.2 bis -1.4 V) ist mittels des in diesem Modell verwendeten Ersatzschaltbildes (RC-Glied) nicht mehr möglich. Die deutliche Änderung des Realteiles in diesem Potentialbereich indiziert, daß nicht mehr allein die Raumladungskapazität gemessen wird. Ein Rückschluß auf das Flachbandpotential in diesem Potentialbereich (-1.3 bis -1.6 V) ist also in Frage zu stellen und es wurde nur der positiver liegende Bereich ausgewertet.

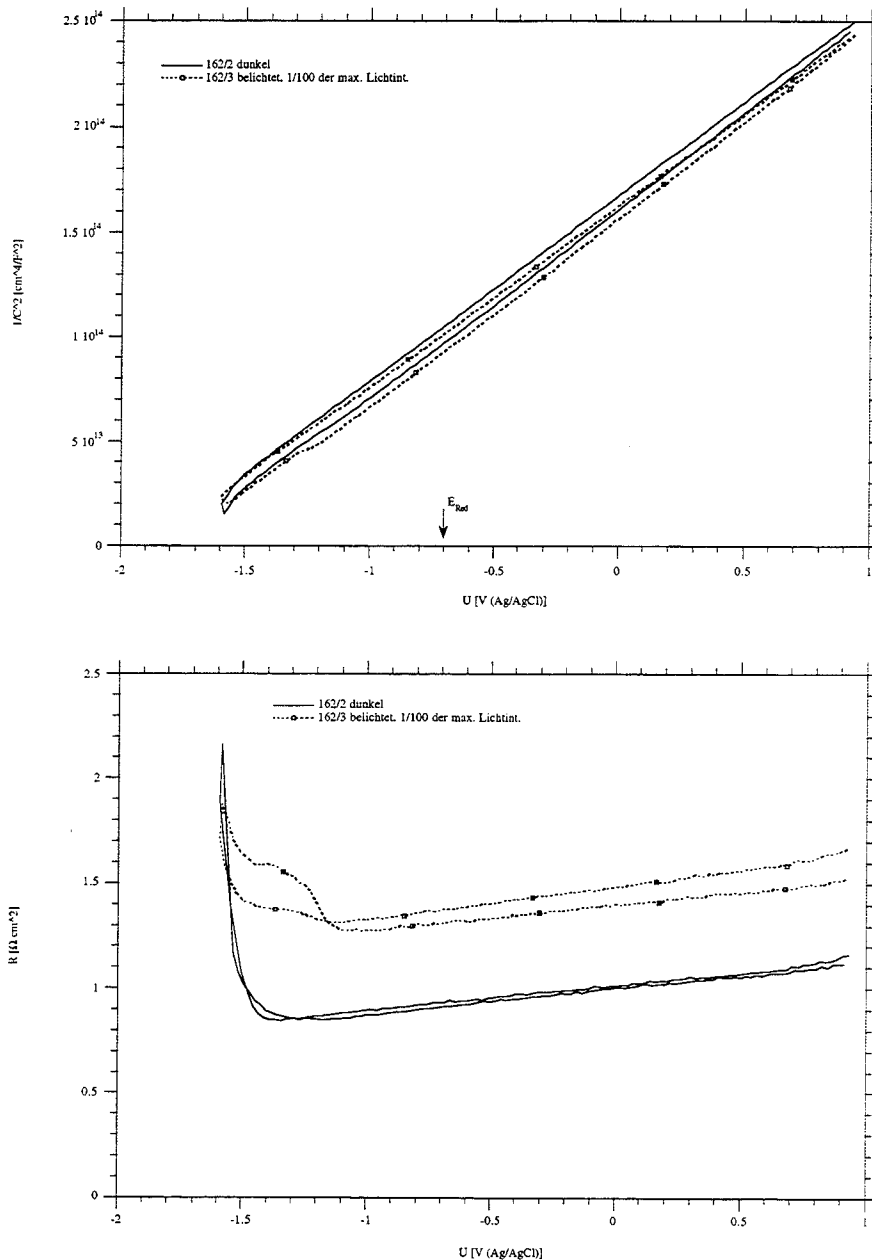


Abb. 23: Auftragung von $1/C^2$ und des Real-Teiles gegen das Potential für eine CdTe-Elektrode. Die Messung wurde bei 200 kHz und 5mV Wechselspannungsamplitude durchgeführt (50 mV/s Vorschub, 400 U/min).

Aus der Steigung der Geraden von $m = 9.1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^4/\text{F}^2 \text{ V}$ ergibt sich eine Dotierung für die CdTe-Elektrode von ca. $1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Der Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsband ergibt sich mit obiger Dotierung zu ca. 45 mV. Entsprechend liegt das Leitungsbandniveau an der Oberfläche für die CdTe-Elektrode bei -1.84 V, das für die CdSe-Elektrode (mit annähernd gleicher Dotierung) in Polysulfid bei ca. -1.44 V (Ag/AgCl). Wie aus der Abb. 24 ersichtlich ist damit die Lage des Redoxsystems in Bezug auf die Bandkanten der beiden Halbleitermaterialien deutlich verschieden. Liegt das Redoxpotential für den CdSe-Halbleiter noch annähernd in der Mitte zwischen Leitungsband und Valenzband so ist es im Falle des

Cadmiumtellurids nur ca. 300 mV über der Valenzbandkante. Unter Belichtung verschiebt sich das Flachbandpotential weiter zu positiven Werten; d. h. der Abstand zwischen Valenzbandkante und Redoxpotential nimmt zu.

Wie aus Abb. 25 ersichtlich nimmt die Flachbandpotentialverschiebung mit steigender Lichtintensität zu, bis man ab einem Photostrom von ca. 12 mA/cm^2 (50% der max. Lichtint.) keine stabilen Strom/Spannungskurven mehr erhält. Die Messung unter max. Belichtung zeigt über den gesamten Potentialbereich deutlich höhere Kapazitäten und ergibt ein Flachbandpotential von -2.34 V . Diese Änderung ist wahrscheinlich auf Korrosionsprodukte zurückzuführen, die die Oberfläche blockieren, und eine Messung der Raumladungskapazität ist nicht mehr möglich. In Abb. 26 ist die Verschiebung des Flachbandes gegen den Photostrom aufgetragen. Im gesamten untersuchten Bereich ist keine Sättigung zu erkennen.

Gleichzeitig mit der Flachbandverschiebung tritt im Potentialbereich zwischen -1.1 und -1.6 V eine ausgeprägte Stufe in der Mott-Schottky-Darstellung auf. Beide Effekte deuten auf eine Beteiligung von Oberflächenzuständen. Ein entsprechendes Modell ist in Abb. 27 dargestellt. Im Dunkeln sind die Oberflächenzustände neutral und das Flachbandpotential liegt weit kathodisch. Da das Redoxpotential nur ca. 300 mV über der Valenzbandkante liegt, ist die Zustandsdichte D_{Red} nur gering. Steigt durch

Belichtung die Löcherkonzentration an der Oberfläche an, so ist die Besetzungsdichte (=Zustandsdichte * Konzentration der Redoxkomp.) der reduzierten Spezies an der Valenzbandkante nicht ausreichend um alle Löcher abreagieren zu lassen. Entsprechend werden die Löcher an der Oberfläche akkumuliert und die Oberflächenzustände laden sich positiv auf (siehe Abb. 27b). Das führt zu einer Verschiebung der Bänder, bis die Besetzungsdichte an der Valenzbandkante soweit anwächst, daß die Generationsrate der Löcher gleich der Rate des Redoxprozesses ist. Erhöht man die Lichtintensität, so nimmt die Aufladung der Oberfläche -also die Konzentration der positiv geladenen Zustände- zu.

Schaltet man die Belichtung aus, so werden die Oberflächenzustände vom Elektrolyten reduziert und die Bänder verschieben sich wieder kathodisch. Die Aufladung der Oberflächenzustände wird also einerseits durch die Löcherkonzentration an der Oberfläche auf der anderen

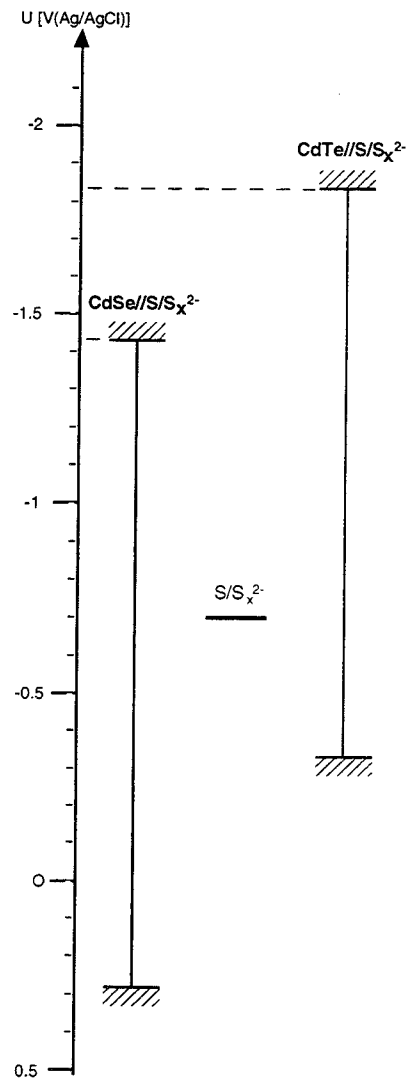


Abb. 24: Lage der Bänder von CdSe und CdTe im Dunkeln relativ zum Potential der Ag/AgCl-Elektrode.

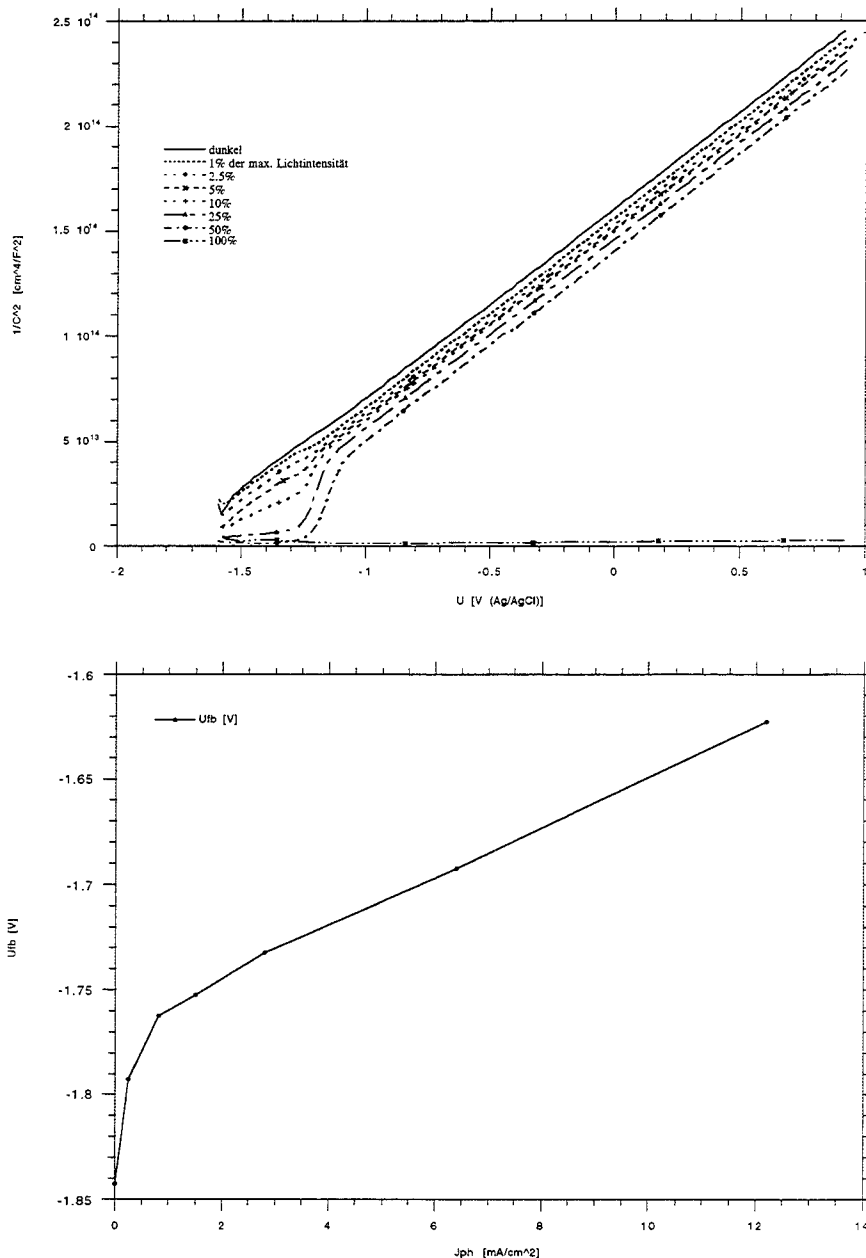


Abb.25 (oben) & 26: Auftragung der Kapazität im Mott-Schottky-Plot einer CdTe-Elektrode unter verschieden starker Belichtung. Die Meßfrequenz betrug 200 kHz bei 5 mV Wechselspannungsamplitude. Die entsprechenden Flachbandpotentiale sind gegen den Photostrom in der unteren Abbildung aufgetragen.

Seite durch Entladung über das Redoxsystem bestimmt. Dabei ist die Geschwindigkeit der Reaktion aus den Oberflächenzuständen deutlich langsamer als der Prozeß direkt an der Valenzbandkante. Nimmt man keine Wechselwirkung der Oberflächenzustände mit dem Redoxsystem an, so müßte die Flachbandpotentialverschiebung erhalten bleiben und erst nach kathodischer Polarisation wieder den ursprünglichen Wert ergeben. Dieser Fall konnte hier nicht beobachtet werden.

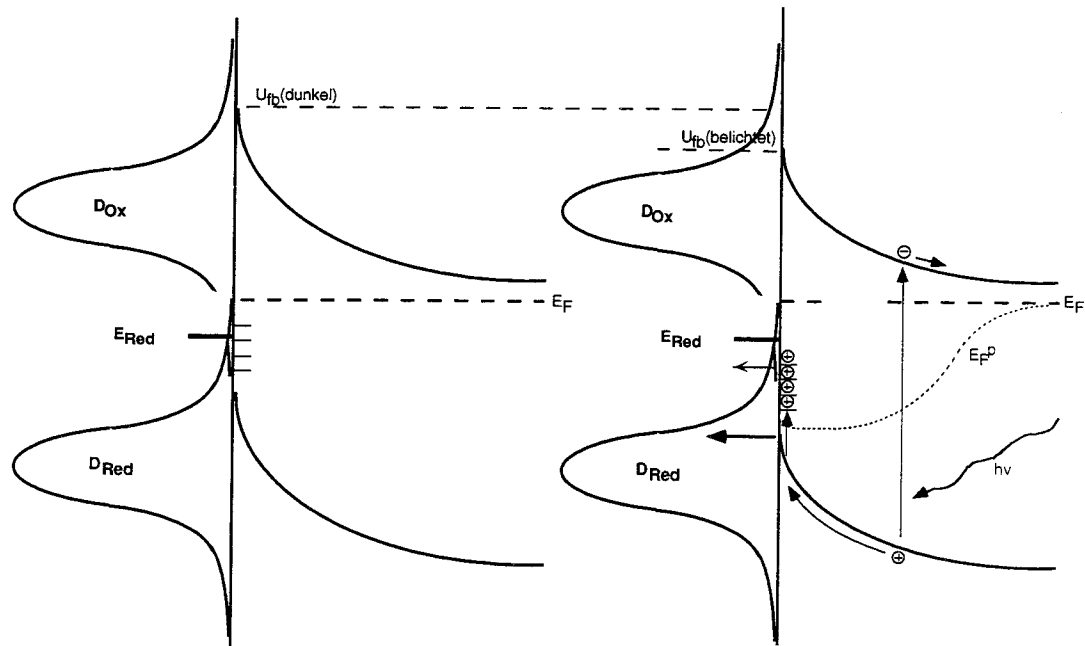


Abb. 27: Bandlage einer CdTe-Elektrode in Bezug auf das Redoxsystem im Dunkeln (a) und unter Belichtung (b). Unter Belichtung laden sich die Oberflächenzustände auf und die Bandkanten verschieben sich positiv.

Polarisiert man den Halbleiter in Vorwärtsrichtung, so bricht ab einem Potential von ca. -1.2 V der Photostrom zusammen. Hier wächst der Vorwärtsstrom- in untenstehendem Modell also der Majoritätsstrom über das Leitungsband- derartig an, daß er den oxidativen Photostrom kompensiert (siehe Abb. 21 & 22). Ab einem Potential von -1.4 V ist der Gesamtstrom annähernd gleich null; d.h. der Photostrom ist gleich dem Reduktionsstrom und die Oberflächenzustände werden entladen. Für letzteres Argument spricht, daß die Vorwärtsströme bei den Kennlinien (dunkel und hell) annähernd identisch verlaufen.

Die Lage der Oberflächenzustände ist in diesem Modell nahe an der Valenzbandkante gewählt worden. Prinzipiell ist gleiches Verhalten aber auch durch negativ aufladbare Oberflächenzustände unter der Leitungsbandkante zu beschreiben. Ebenfalls ist eine Verteilung von Oberflächenzuständen in der gesamten Bandlücke denkbar.

CdSe-Elektroden in Polysulfid-Elektrolyt, bei denen das Flachbandpotential ca. 400 mV positiver liegt, zeigen keinerlei Verschiebung der Bänder unter Belichtung. Die Strom/Spannungskennlinien zeigen keine Stufe. Die Vorwärtsströme setzen allerdings entsprechend des anderen Flachbandes deutlich positiver ein (Abb. 22). Die Ursache ist wahrscheinlich in der in Bezug auf die Lage der Bänder deutlich anderen Position des Redoxsystems zu sehen, daß im Falle des CdSe in der Mitte der Bänder liegt. Deswegen ist die Zustandsdichte des Redoxsystem an der Valenzbandkante hoch und der Ladungstransfer kann ungestört ablaufen.

Literatur

- [1] N.R. Tacconi, N. Myung, K. Rajeshwar, *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 6103-9
- [2] S. Licht, D. Peramunage, *Nature* Vol. 345 (May), (1990), 330-3

2.2 Galvanische Herstellung von CdTe- und CdSe_xTe_{1-x}-Elektroden

Abstract

Thin films of CdTe, CdSe_xTe_{1-x} were prepared on etched Ni substrates by the electrodeposition from a simple aqueous electrolyte. The variations in the composition of the as-deposited CdTe with cathodic potentials and constant current densities were studied by the polarographic method. It's more difficult to obtain stoichiometric CdTe films with the potentiostatic method than with the galvanostatic method. The potential range for the potentiostatic electrodeposition is narrow, because the CdTe atomic ratio and the current varies strongly with the potential. The electrodeposited CdTe and CdSe_xTe_{1-x} films by galvanostatic technique showed good photoelectrode behavior in a polysulphide electrolyte with high quantum efficiencies.

Introduction

Owing to their specific physical properties, cadmium chalcogenides such as CdTe, CdSe and $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ are semiconducting compounds which can be advantageously used as thin polycrystalline films in various applications and in particular for the conversion of solar energy in photovoltaic or photoelectrochemical cells. Among the various thin film preparation techniques, electrodeposition from aqueous solution appears to be particularly cheap, safe and easy to manage, especially for plating large areas. Cd-chalcogenide semiconducting films were successfully prepared with potentiostatic (1-4) and galvanostatic methods (5,6). Compared with the potentiostatic method, the galvanostatic method is more simple, easy to apply industrially and avoids that a reference electrode pollutes the plating solution. In this research, results on the preparation and PEC characteristics of galvanostatically deposited CdTe and $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ films are reported.

Experimental

CdTe thin films were prepared electrochemically from a basic plating solution containing 0.5 M CdSO_4 , saturated TeO_2 with pH = 1.4 (adjusted with sulphuric acid) on etched nickel substrates (0.25 mm thickness, 99.7% Heraeus). 0.25 mM SeO_2 was added to the basic electrolyte for the preparation of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$. A three-electrode and a two-electrode cell were used for potentiostatic and galvanostatic deposition, respectively. A platinum sheet counter-electrode and a 0.1 M KCl calomel electrode as reference were used.

A 663 VA Standpolarographic analyser and a 626 Polarrecord (Metrohm Swiss) were used to determine the Cd/Te atomic ratio in the film. CdTe films for analysis were scraped off and were dissolved in a few drops of concentrated nitric acid, after which a few drops of sulphuric acid were added and the excess of nitric acid was removed by evaporation. The solution was diluted to 5 ml with Milli-Q water. 20 ml 0.05 M NH_4SO_4 solution was added and the pH was adjusted to 10 with ammonia solution. As a check of this procedure, a single crystal CdTe was dissolved in the same manner and analysed.

The PEC cell had a single compartment consisting of the semiconductor photoelectrode, a graphite plate counter electrode and a standard saturated calomel reference electrode (SCE).

A sulfide-polysulfide electrolyte composition of 1 M Na₂S, 1 M S, 1 M NaOH or 1 M K₂S, 1 M S, 1 M KOH was used for PEC measurement. A fiber optic illuminator (model 77500, Oriol) was used as a light source.

Results

We studied the cathodic deposition process of CdTe and proposed that there are two reactions occurring at the potential more positive than that for Cd electrodeposition (7),

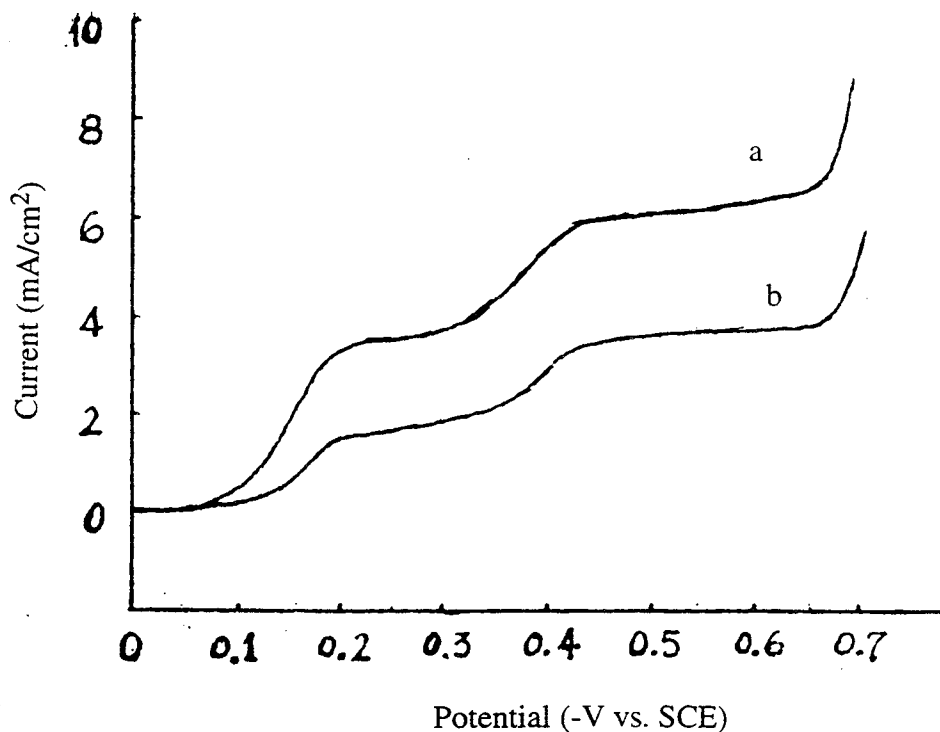


Fig. 1. The current vs. potential curves for CdTe electrodeposition.

(a): 0.5M CdSO₄, sat. TeO₂ and 0.5M H₂SO₄. (b): 0.5M CdSO₄, sat. TeO₂ and 0.05M H₂SO₄. Rotating rate 1000rpm, scanning rate 20mV/s.

Fig.1 shows the polarization curves for CdTe electrodeposition using a rotating disc electrode. At potentials more positive than -0.68 V vs. SCE, there are two plateaus between -0.18 V and -0.40 V vs. SCE and between -0.45 V and -0.68 V vs. SCE, corresponding to reaction (1) and (2), respectively. The ratio of the two diffusion current densities are close to $2/3$. Therefore, at more positive potentials than the potential of Cd-deposition (-0.68 V vs. SCE), the CdTe is deposited. At these potentials the CdTe film is Te-rich, only at a very small and varying potential range one gets a 1:1 Cd/Te-ratio. However, at constant current density the Cd and Te are codeposited as alloy.

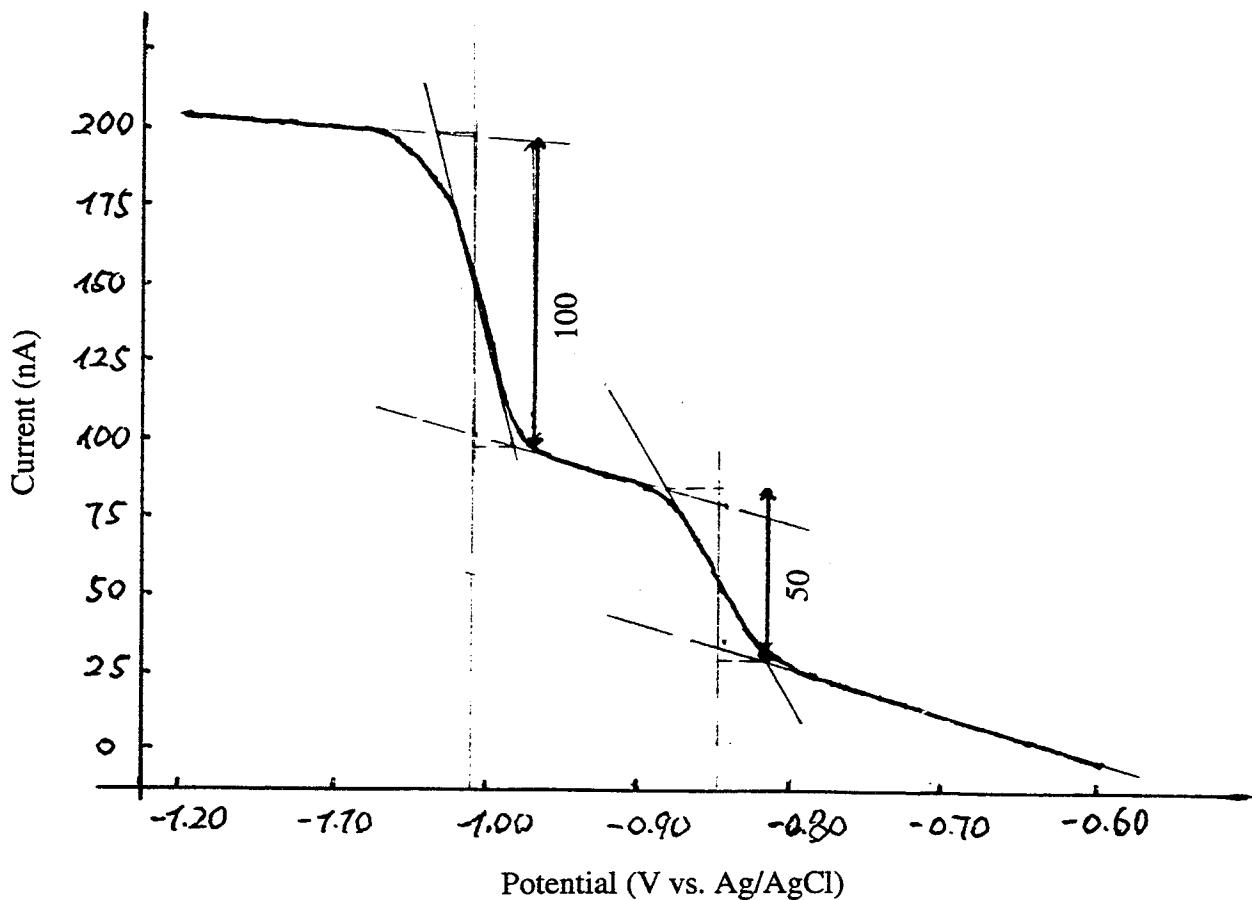


Fig. 2. Polarographic wave due to Cd(II) and Te(IV).

A polarogram of a single crystal CdTe sample shows two clean waves that are well separated, with $E_{1/2}$ at -0.840 V for Cd(II) and -1.010 V for Te(IV), vs. Ag/AgCl (fig.2). The diffusion current ratio between the two waves indicates the Cd/Te atomic ratio in the deposited film, since the Cd reduction involves two electrons and the Te reduction 4 electrons, the Te reduction current is twice of that of the Cd reduction for similar atomic ratio.

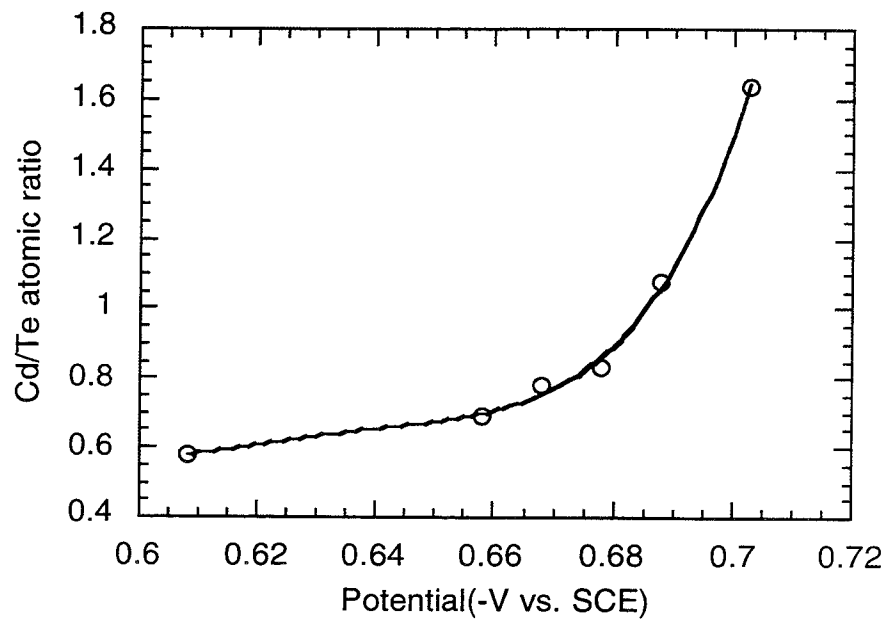


Fig. 3. Variation of the Cd/Te atomic ratio with the deposition potential for CdTe.
o marks a measurement

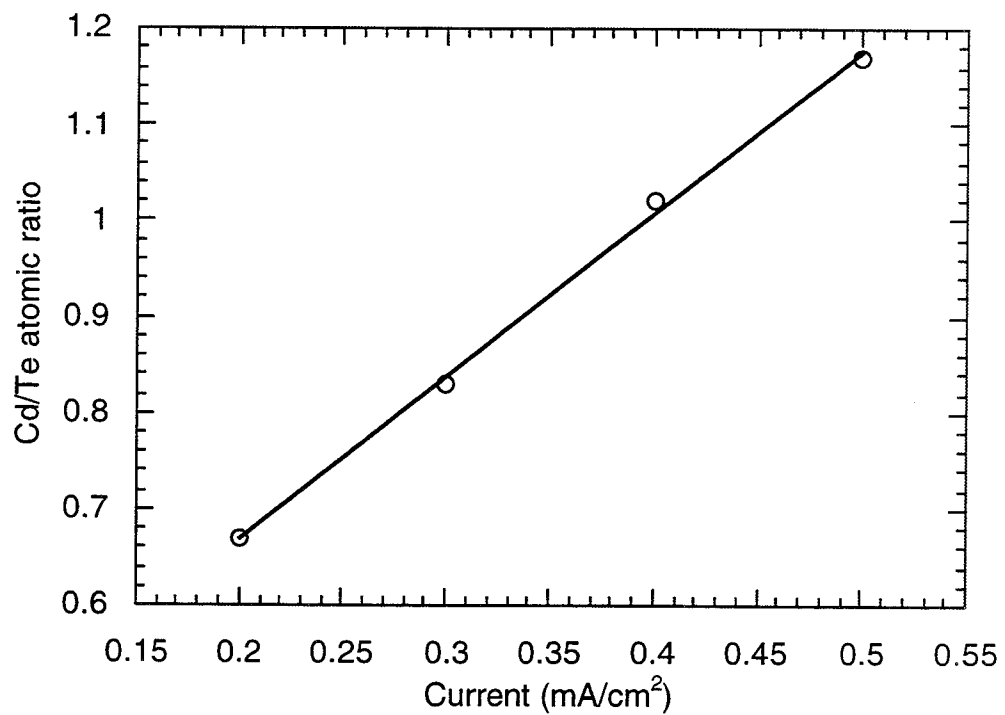
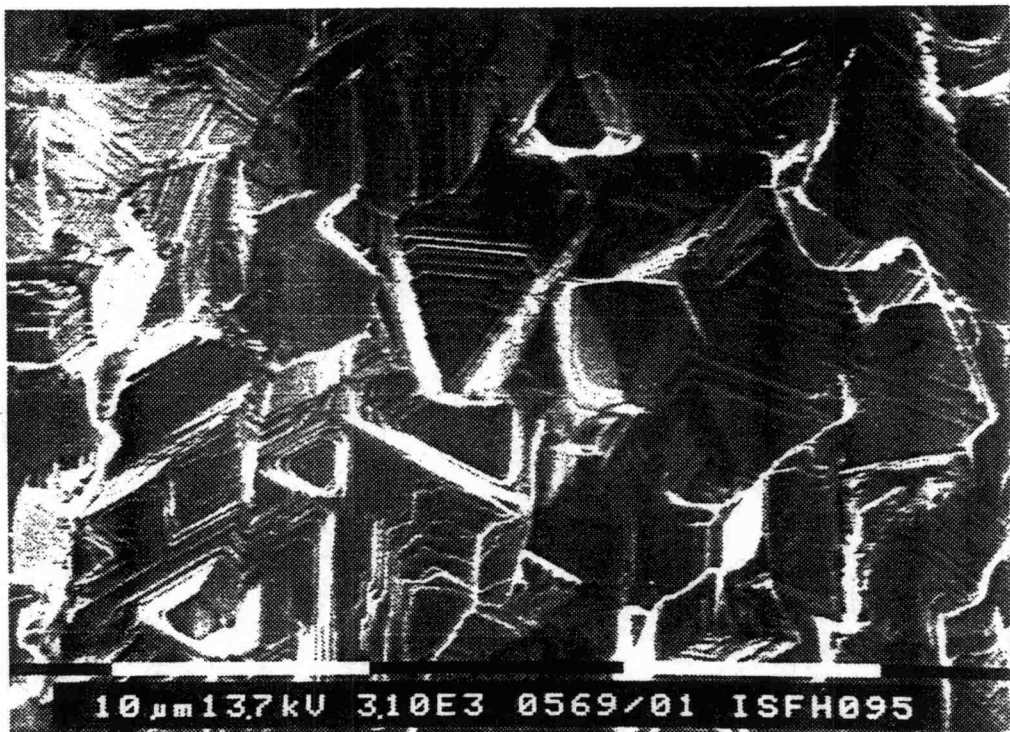


Fig. 4. Variation of the Cd/Te atomic ratio with depositing current density for CdTe.
o marks a measurement

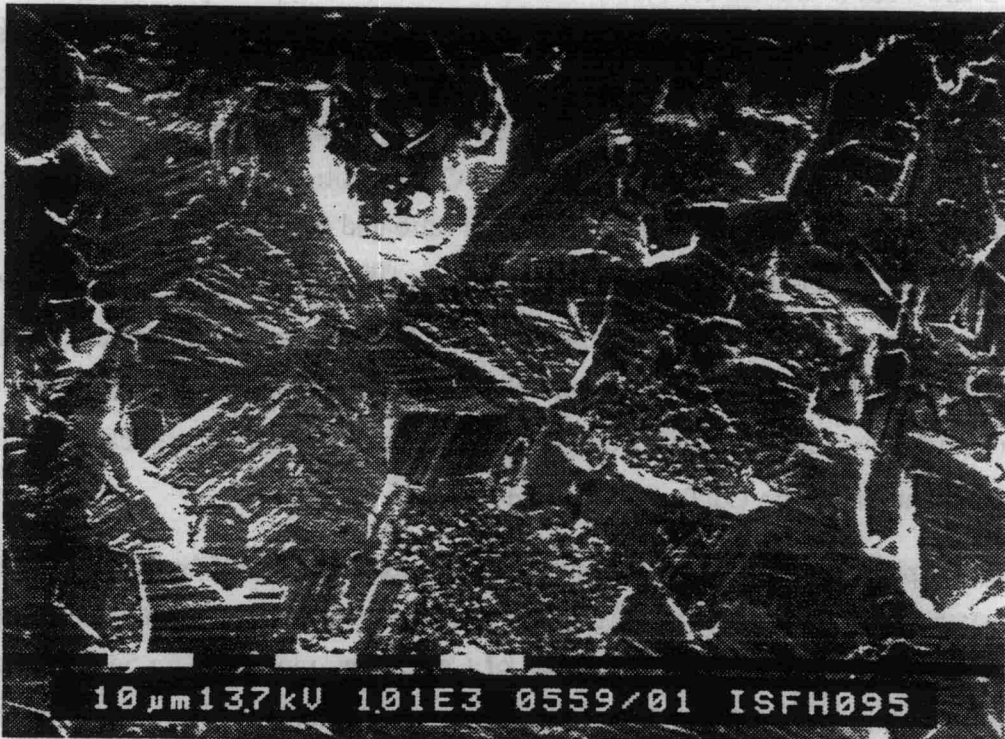
Fig. 3 and 4 show the Cd/Te atomic ratio as a function of applied potential and constant current density, respectively. The rise in Cd/Te ratio is initially slow and at potentials more negative than -0.78 becomes more rapid with increasing negative voltage. The stoichiometric CdTe film is obtained difficultly, because the potential range for the potentiostatical electro-deposition is narrow, beyond the potential of Cd deposition a fast dendritic growth of pure Cd occurs. However, the relation of the Cd/Te ratio and the current density is a nearly linear function. The total current is calculated by $j_{\text{total}} = j_{\text{lim}}^{\text{Te}} + j^{\text{Cd}} + j^{\text{H}_2}$. Because the deposition of Te is controlled by convective diffusion of the Te ions towards the cathode, j^{Te} is constant for potentials where j^{Te} is diffusion limited. Under the assumption, that j^{H_2} is much smaller than j^{Cd} (the overpotential for H_2 evolution at Ni is very high), one can calculate $j^{\text{Cd}} = j_{\text{total}} - j^{\text{Te}}$ and the atomic ratio Cd/Te is determined.

The SEM pictures of an etched Ni substrate and CdTe deposited by potentiostatic and galvanostatic methods are shown in fig.5. The steps and pits on the etched Ni substrate are seen in (fig.5a). On Ni-surface-pits the grains of CdTe grew randomly(fig.5d), but on the steps the grains grew in the crystal direction of the underlay(fig.5e). There is no clear difference between the two surface micrographs of prepared CdTe with potentiostatic(fig.5c) and galvanostatic(fig.5b) methods.

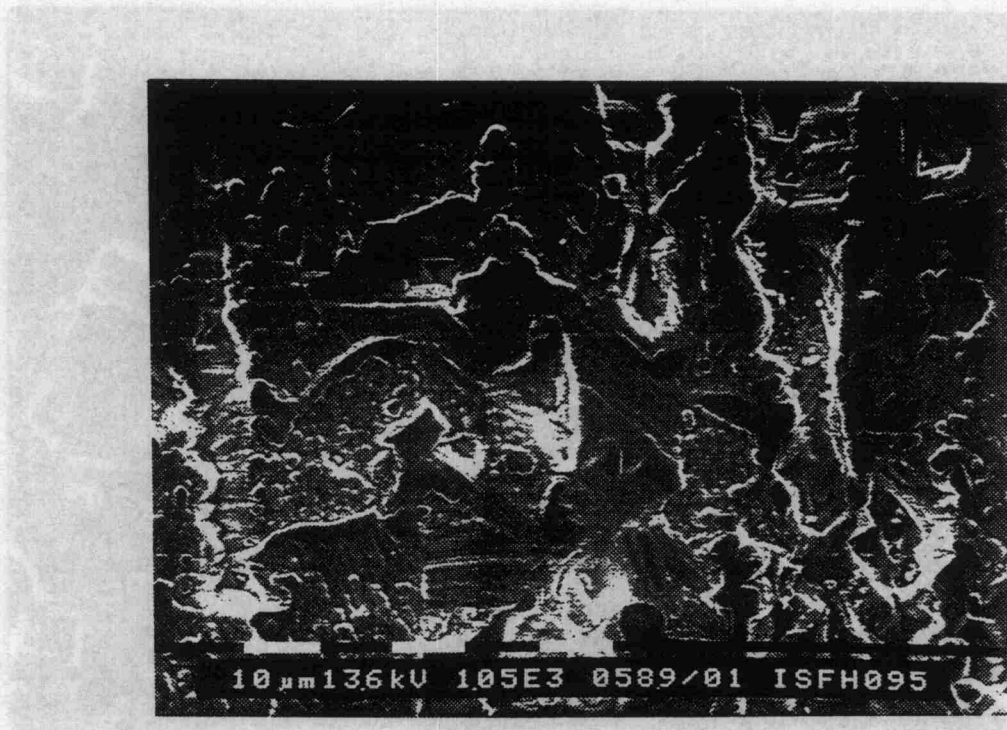


(a). An etched pure Ni substrate.

Fig. 5. The SEM pictures of an etched Ni substrate and electrodeposited CdTe.

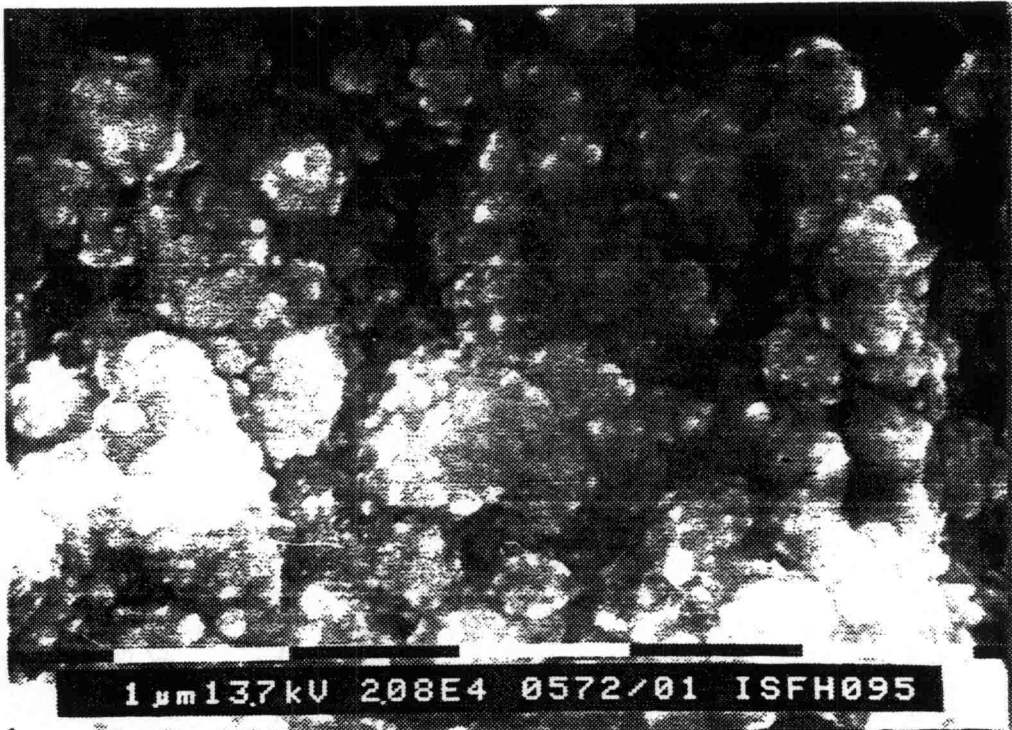


(b). Deposited CdTe by galvanostatic method on an etched Ni substrate.

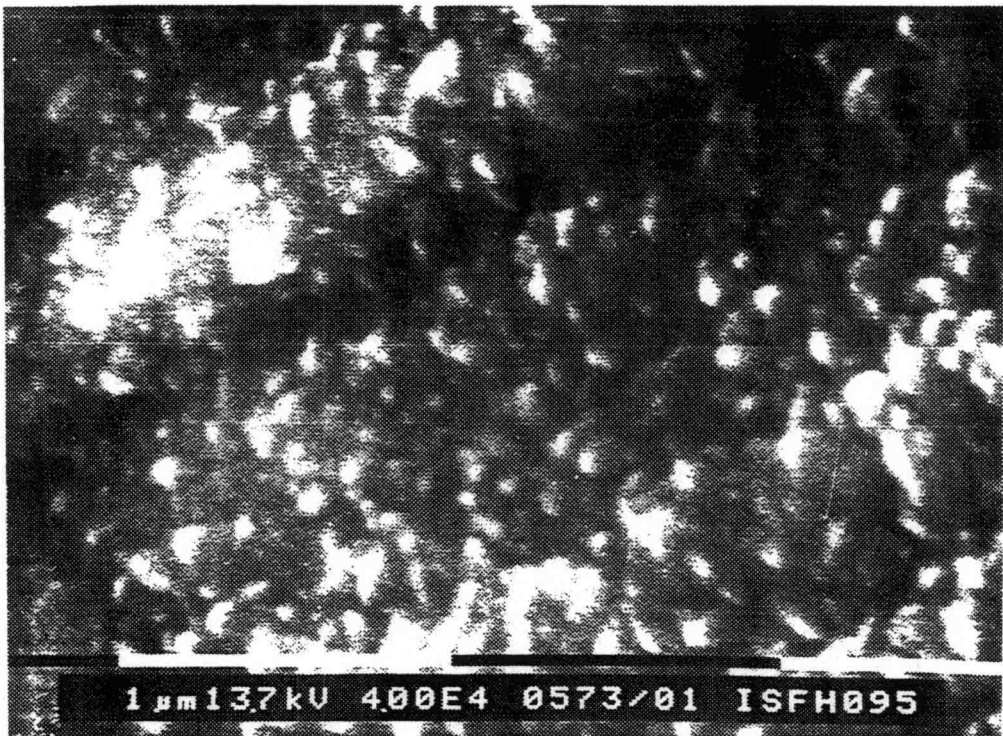


(c). Deposited CdTe by potentiostatic method on an etched Ni substrate.

Fig. 5. The SEM pictures of an etched Ni substrate and electrodeposited CdTe.



(d). Galvanostatically deposited CdTe on Ni-surface-pits.



(e). Galvanostatically deposited CdTe on Ni-surface-steps.

Fig. 5. The SEM pictures of an etched Ni substrate and electrodeposited CdTe.

Fig.6 shows the SEM pictures for samples annealed at 450°C, Cd atmosphere for 1 h. The grains of as-deposited CdTe (fig. 5a) are separable of each other before annealing. After heat treatment the grains were enlarged and connected to each other. Cd particles on the surface of annealed CdTe are obviously seen. It was restrained that Cd was lost by evaporating from the film surface.

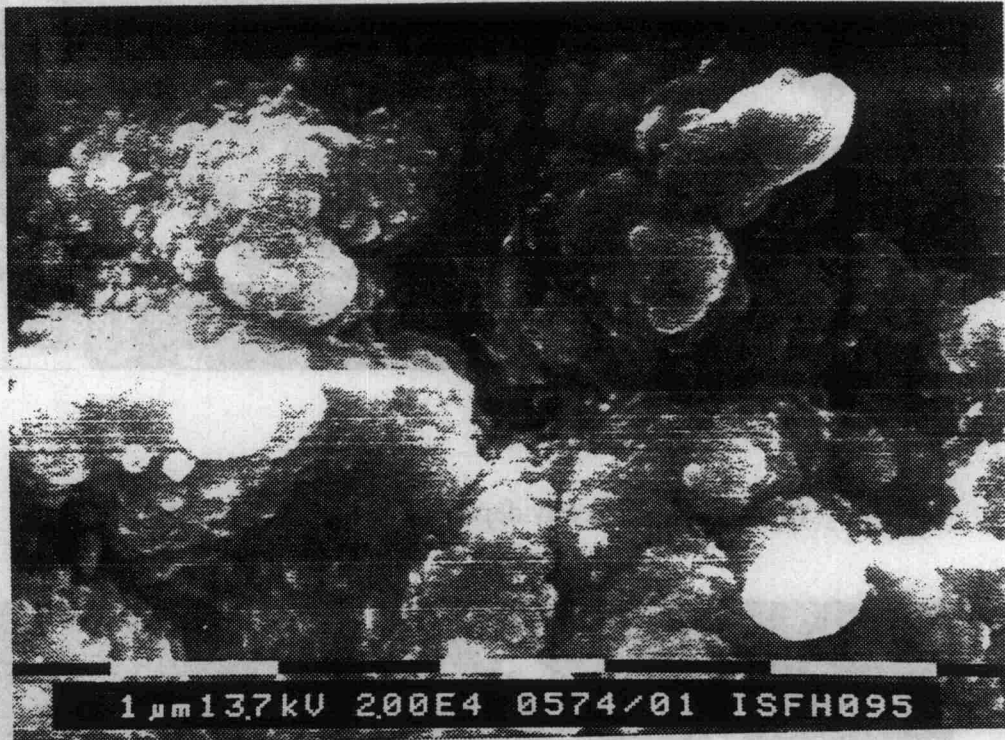


Fig. 6. The SEM pictures of CdTe annealed at 450°C, Cd atmosphere for 1h.

n-CdTe was deposited at a constant current of 1 mA/cm² from the basic plating solution for 40 min and annealing at 450°C in a Cd atmosphere for 1 h. A uniform, compact and well-adherent film was formed on the Ni. Fig.7 shows the voltammograms of CdTe electrode in the polysulfide solution before and after Pb-modification. A significant increase of anodic and cathodic currents for the modified electrode occurred. This result indicates that for modified CdTe film the electrode/electrolyte charge transfer kinetics are faster than for unmodified. The parameters of CdTe film PEC cells increased obviously after the Pb-modification, but compared with our previous work, the changes are relatively small (8). The quantum efficiencies of the CdTe film PEC photoanode before and after modification are shown in fig. 8. The results show that both spectral response curves superimpose on each other basically except the quantum efficiency increasing in all photoelectroresponse region after the surface modification. The band edge energy of the electrodeposited CdTe film is determined from

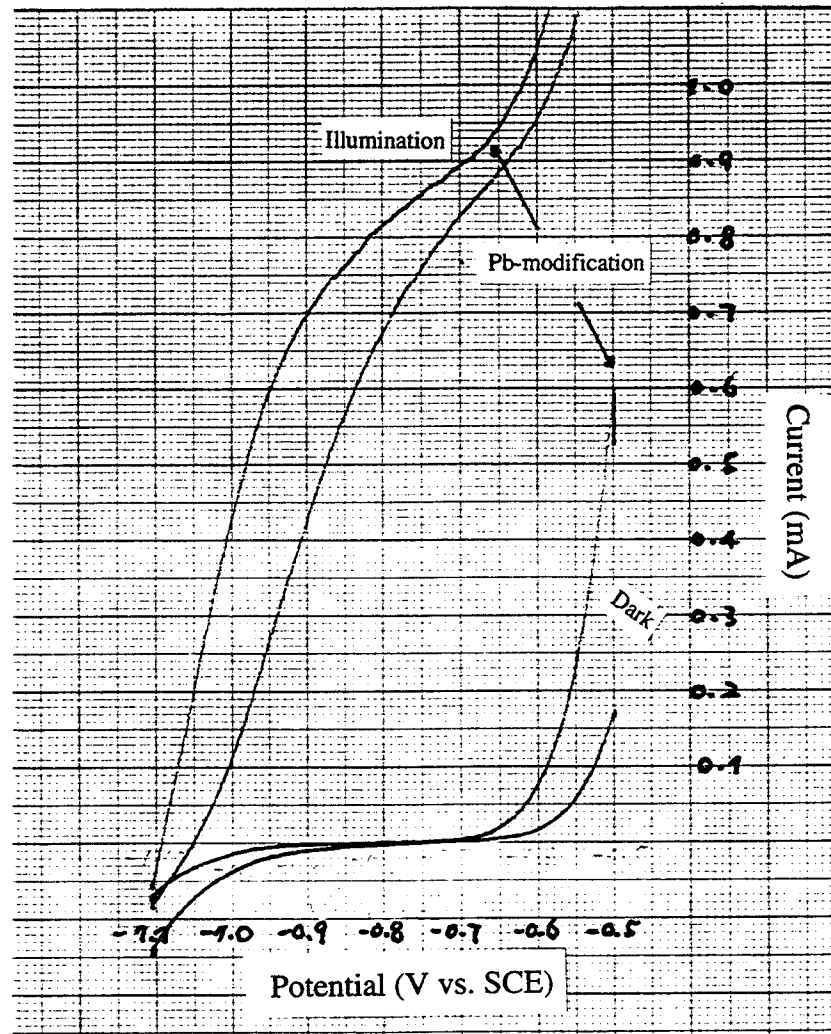


Fig. 7. Voltammograms of a CdTe electrode in the polysulphide solution at dark and under illumination.

fig. 8: $E_g = 1.44 \text{ eV}$ (about 860 nm).

$n\text{-CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ was deposited at a constant current of 1.5 mA/cm^2 for 25 min. An uniform, compact and well-adherent $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ film was annealed at the same condition as for CdTe. Fig. 9 shows the voltammograms of a $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ electrode in the polysulfide redox system at dark and under illumination. The spectral distribution of the quantum efficiency for the cell compared with an electrodeposited CdTe film PEC cell is given in fig.10. The short-wavelength cut-off is the same as CdTe photoelectrode due to absorption by the orange-red polysulphide solution. At about 540 nm the quantum efficiency reaches the highest value of 0.62 and then decreases linearly. An analysis of the photocurrent in the long-wavelength cut-off region yields a band gap of 1.37 eV (about 905 nm) which is smaller than that of CdTe and corresponds to $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ thin films with $x = 0.65$ (9).

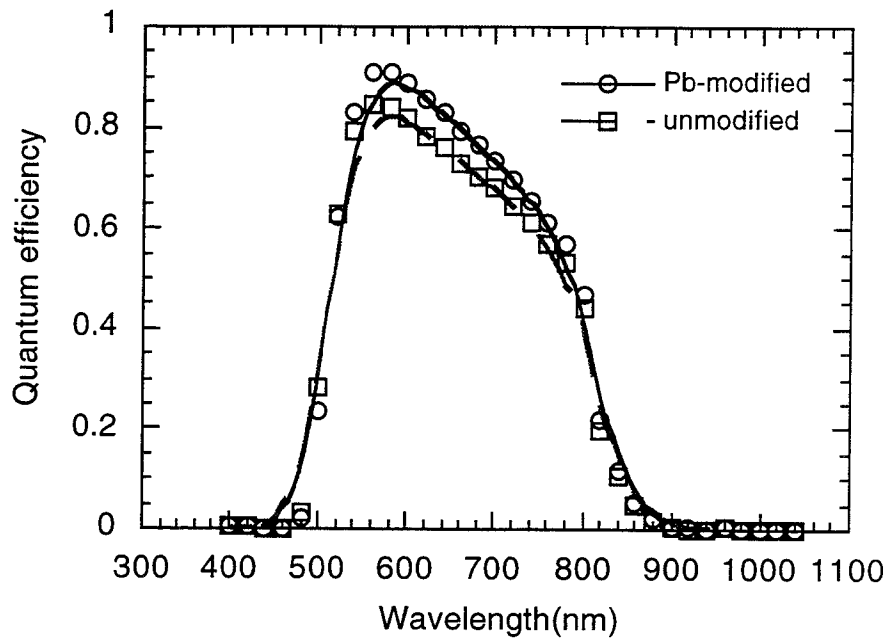


Fig. 8. Spectral responses of electrodeposited CdTe electrode before and after Pb-modification in Polysulphide solution.

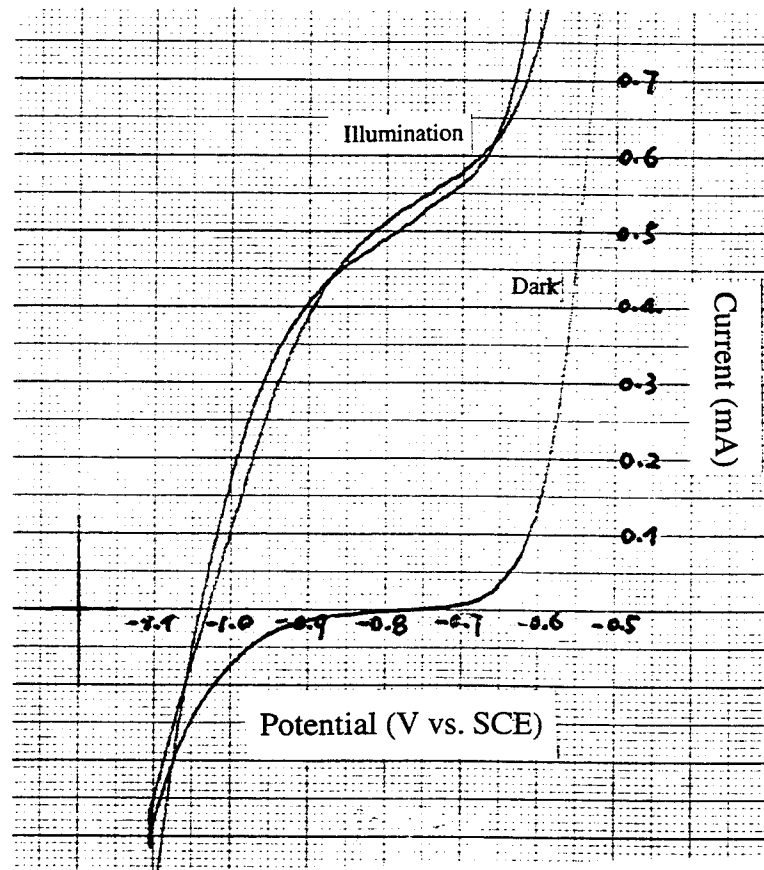


Fig. 9. Voltammograms of a $CdSe_xTe_{1-x}$ electrode in the polysulphide solution at dark and under illumination.

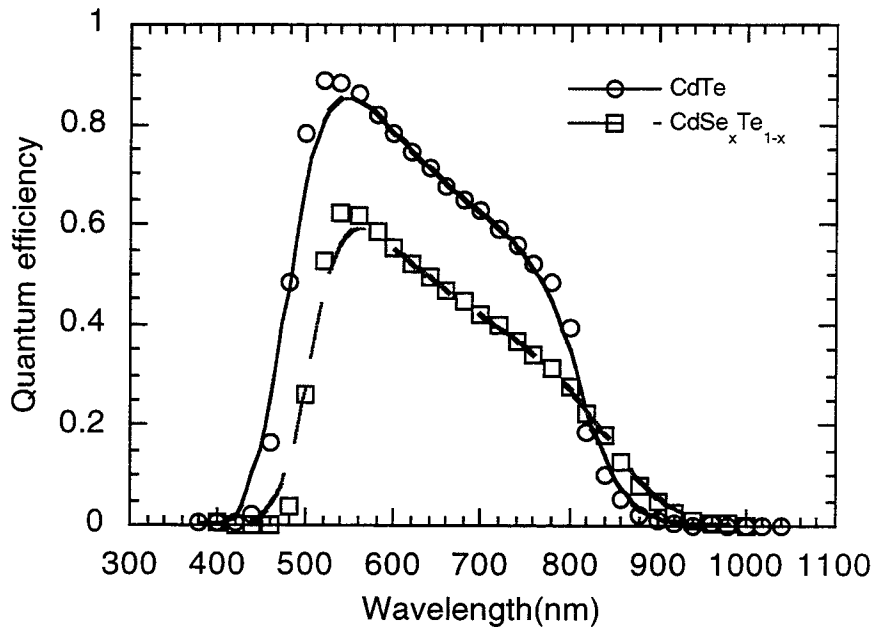


Fig. 10. Spectral responses of electrodeposited $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ and CdTe electrodes in the polysulphide solution.

References

- (1). Y. Mirovsky, R. Tenne, G. Hodes and D. Cahen, *Thin solid Films*, 91 (1982) 349.
- (2). R. N. Bhattacharya, *J. Appl. Electrochem.*, 16 (1986) 168.
- (3). M. T. Gutierrez and J. Ortega, *Sol. Energy Mater.*, 20 (1990) 387
- (4). A. Kampmann, P. Cowache, J. Vedel and D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.*, 387 (1995) 53
- (5). W. J. Danaher and L. E. Lyons, *Aust. J. Chem.*, 36 (1983) 1011.
- (6). Yeping Guo and Xunnan Deng, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 29 (1993) 115.
- (7). Jian Shen, Yeping Guo and Xunnan Deng, *Acta Physico-Chimica Sinica* 2 (1986) 554.
- (8). Yeping Guo and Xunnan Deng, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 29 (1993) 123.
- (9). Z. Loizos and N. Spyrellis G. Maurin and D. Pottier, *J. Electroanal. Chem.*, 269 (1989) 399.

2.3 CDTE - MONOKORNMEMBRANEN

Monokornmembranen bestehen aus einer dünnen Kunststoffolie, in der zahlreiche kleine einkristalline Halbleiterkörner (Monokörner) so eingebaut sind, daß sie auf beiden Seiten herausragen und durch aufgebraute Metallschichten oder einen Elektrolyten kontaktierbar sind. Der Kunststoff isoliert dabei die beiden Kontakte voneinander. Monokornmembranen bieten so die interessante Möglichkeit, billig herzustellende kleine Monokörner großflächig zu nutzen und damit die Vorteile von einkristallinem Material zu einem niedrigen Preis zur Verfügung zu stellen.

Die verwendeten Monokörner bestehen aus n-dotiertem CdTe und werden in einer Arbeitsgruppe von E. Mellikov an der Technischen Universität Tallinn, Estland, hergestellt. Dabei sind die Material- und Kontakteigenschaften weitgehend unbekannt. Für diese ersten Untersuchungen sind nun Festkörperkontakte an den Membranen in der Form von Schottky-Kontakten eingesetzt worden.

Zum Vergleich sind auch Untersuchungen an üblichen großen CdTe-Einkristallen durchgeführt worden, um die hier eingesetzten Verfahren zur Herstellung von Schottky-Kontakten an möglichst guten Substraten zu testen und dann erst auf die Membranen zu übertragen.

2.3.1 Herstellung der Monokornmembranen

Das Herstellungsverfahren besteht im wesentlichen darin, eine Schicht von Monokörnern, die auf einem Trägersubstrat anhaften, in noch nicht polymerisierten flüssigen Kunststoff zu tauchen, und nach der Polymerisation das Trägersubstrat wieder zu entfernen. Dabei entsteht durch kleine Unterschiede in der Größe der Monokörner eine sogenannte glatte und eine rauhe Seite der Membran. Ein folgender Ätzprozeß soll die Oberflächenschicht des Kunststoffes wieder entfernen und so die vom Kunststoff bedeckten Körner freilegen und sie dadurch überhaupt erst kontaktierbar machen.

Zunächst ist die Herstellung von Monokornmembranen wieder neu aufgebaut und der Größe der CdTe-Monokörner von 80 bis 100 μm angepaßt worden, wobei das Verfahren so ergänzt worden ist, daß die Membranen kurzschlußsicher kontaktiert werden können.

Um den Materialwiderstand der Monokörner zu erfassen, sind Membranen beidseitig mit einem ohmschen Indium-Kontakt versehen worden. Der Kontakt besteht aus einer 500 nm dicken aufgedampften In-Schicht. Wenn die Körner durch Ätzen freigelegt werden, liegt der Widerstand der Membranen je nach Probe zwischen

10 k Ω und 100 k Ω . Erst wenn die Membran zusätzlich mechanisch poliert wird, verringert sich der Widerstand auf ungefähr 30 Ω , also um den Faktor 1000. Das zeigt, daß die Körner zusätzlich zum Ätzprozeß poliert werden müssen, um sie hinreichend vom Kunststoff zu befreien und einen elektrischen Kontakt zu ermöglichen.

Die CdTe-Einkristalle sind nach einem Ätzen in Br₂/Methanol mit einer 20 nm dicken Gold-Schicht als Schottky-Kontakt versehen worden, wobei eine Probengruppe mit gesputterter und eine mit aufgedampfter Schicht hergestellt worden ist. Für die CdTe-Monokornmembranen ist dann ausschließlich der gesputterte Au-Kontakt verwendet worden.

2.3.2 Strom/Spannungs-Verhalten

Die Strom/Spannungs-Kennlinien der Einkristall-Dioden zeigen deutlich, daß die gesputterte Gold-Schicht zu einem Kontakt führt, der näher am idealen Verhalten mit dem Qualitätsfaktor von 1 liegt. Denn die gesputterten Dioden (Abb.1) weisen einen niedrigen Qualitätsfaktor von 1,2 bis 1,3 auf, während der Qualitätsfaktor der aufgedampften Dioden mit 1,8 bis 2,0 wesentlich größer ist. Deshalb sind die Membranen mit der gesputterten Schicht versehen worden.

Halbleiter sind oft von Oxidschichten bedeckt, die dazu führen, daß Schottky-Dioden fast immer eine isolierende Zwischenschicht besitzen. Eine solche Schicht hat zur Folge, daß die Barrierenhöhe nicht mehr spannungsunabhängig ist, sondern mit der Durchlaßspannung größer wird. Damit steigt der Strom nicht so stark an wie bei einer idealen Diode mit konstant bleibender Barriere. Eine Zwischenschicht dieser Art wird auch hier als Ursache für den Qualitätsfaktor von 1,2 bis 1,3 der gesputterten Dioden vermutet.

Die Barrierenhöhe der gesputterten Diode läßt sich aus dem linearen Bereich bei Durchlaßspannungen um 300 mV recht verläßlich ermitteln, denn der lineare Bereich erstreckt sich über 2 Dekaden. Die so bestimmte Barrierenhöhe dieser Probengruppe bei 0V beträgt 810 meV, und die vier Proben weichen von diesem Mittelwert um nicht mehr als 10 meV ab.

In der Literatur findet man für den Au/n-CdTe Kontakt Barrierenhöhen zwischen 720 meV [Wil86] und 930 meV [Dha89]. Das bestätigt die hier ermittelte Barrierenhöhe. Nach dem Schottky-Mott-Modell wird die Barrierenhöhe durch die Differenz zwischen der Austrittsarbeit des Metalls und der Elektronenaffinität des Halbleiters bestimmt. Die Austrittsarbeit von Au beträgt 5,1 eV [Sze81], die Elektronenaffinität von CdTe beträgt 4,28 eV [Wil86] und somit wäre die

Barrierrhöhe nach dem Schottky-Mott-Modell 820 meV groß. Das entspricht sehr genau der in dieser Arbeit ermittelten Barrierrhöhe von 810 meV an den gesputterten Au-Schichten.

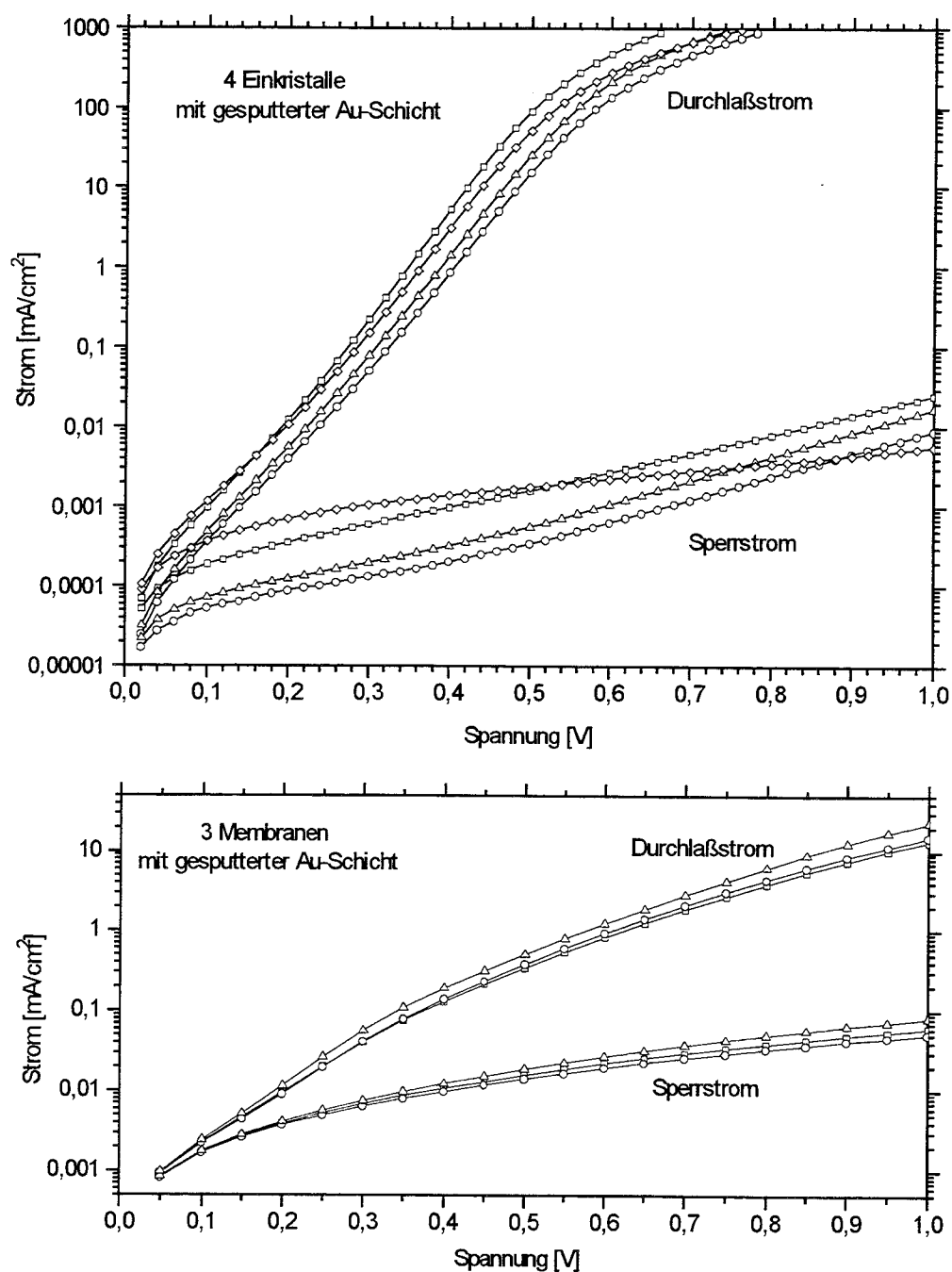


Abb.1 Strom/Spannungs-Kennlinien in halblogarithmischer Auftragung im Vergleich zwischen mehreren CdTe-Einkristall-Dioden (oben) und mehreren CdTe-Monokornmembran-Dioden (unten). Die Gold-Schichten sind alle auf die gleiche Art hergestellt.

Auch die mit Gold besputterten Membranen zeigen Diodenverhalten (Abb.1). Allerdings ist der Qualitätsfaktor mit etwa 2,5 wesentlich größer als bei den Einkristallen. Der Stromfluß bei den Membrandioden läßt sich damit nicht mehr durch

das thermionische Modell beschreiben und eine verlässliche Bestimmung der Barrierenhöhe ist unmöglich. Die Ursache für die große Abweichung vom idealen Verhalten ist wahrscheinlich in der Präparation der Membran zu suchen. Denn die sehr rauhe Oberfläche der Membran ist mit einem großen Serienwiderstand einzelner Körner verbunden.

2.3.3 Kapazitäts/Spannungs-Verhalten

Aus der Messung der Kapazität in Abhängigkeit von der Spannung läßt sich die Dotierung des Halbleiters und die Barrierenhöhe bestimmen. Die Kapazitätsmessungen sind zur Überprüfung und Absicherung der Barrierenhöhe durchgeführt worden, die sich aus den Strom/Spannungs-Kennlinien ergibt.

Der Verlauf von $1/C^2$ ist bei allen Einkristallen im Sperrbereich linear. Das deutet zunächst darauf hin, daß es sich tatsächlich um die Kapazität der Raumladungszone handelt. Aber der Achsenschnittpunkt ist viel zu groß. Er liegt bei den mit Gold besputterten Einkristallen bei 2 V (Abb.2) und bei den mit Gold bedampften Einkristallen sogar bei 4 V. Der Achsenschnittpunkt ist so viel größer als eine mögliche Barrierenhöhe, daß die Kapazität nicht allein die der Raumladungszone sein kann. Die Ursache liegt sehr wahrscheinlich in einer isolierenden Zwischenschicht mit ihrer in Reihe geschalteten Kapazität. Schon der Qualitätsfaktor der Strom/Spannungs-Kennlinie läßt ja auf eine solche Zwischenschicht schließen.

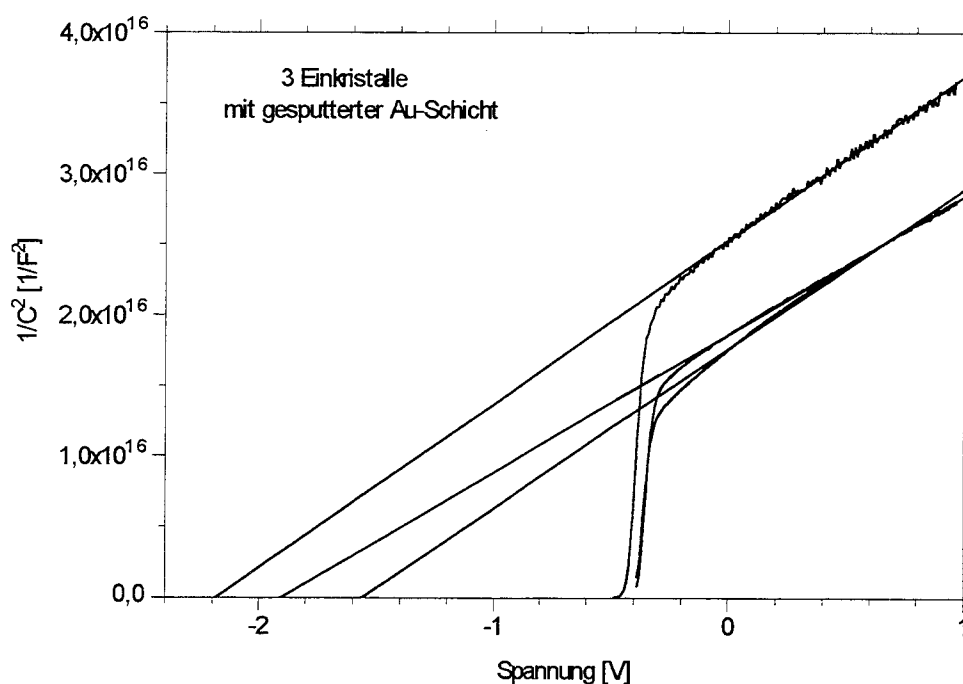


Abb.2 Messung der Kapazität bei 100 kHz von mehreren Einkristall-Dioden mit gesputterter Au-Schicht und im linearen Bereich angepaßte Geraden.

Auch die Membran-Dioden weisen einen viel zu großen Achsenschnittpunkt auf (Abb.3). Die Kapazitätsmessungen deuten also wie bei den Einkristallen auf eine isolierende Zwischenschicht hin. Zusätzlich ist aber eine starke Frequenzabhängigkeit der Kapazität zu beobachten, die möglicherweise durch den Einfluß von Grenzflächenzuständen hervorgerufen wird.

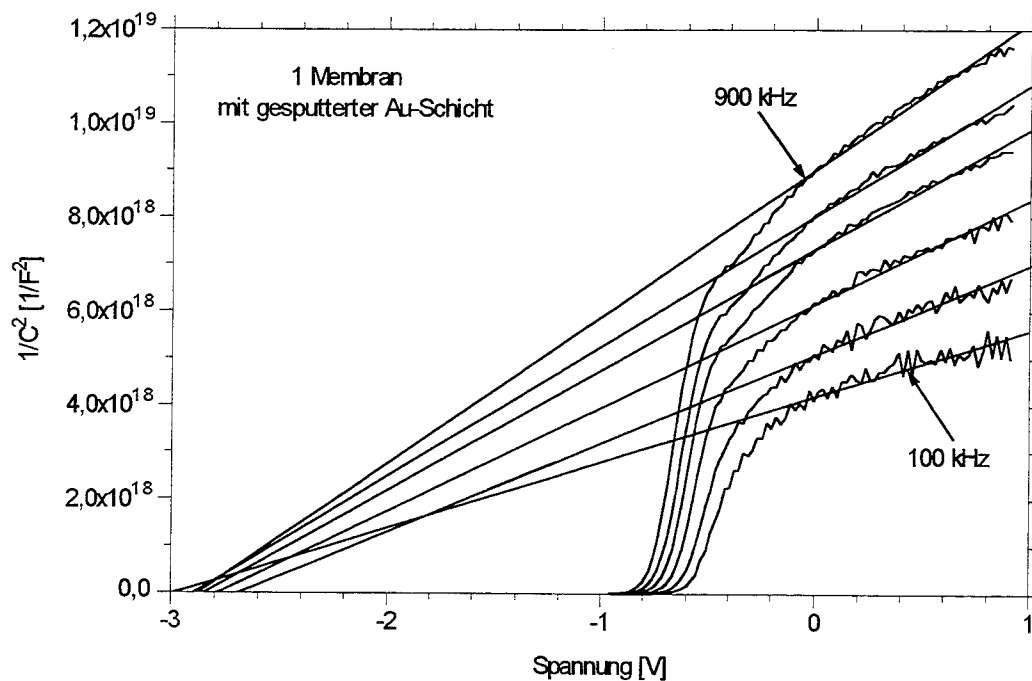


Abb.3 Kapazitätsmessungen an einer Membran-Diode mit verschiedenen Frequenzen: 100, 160, 250, 400, 600 und 900 kHz. Im Bereich von +1,0 bis -0,2V ist eine lineare Regression durchgeführt

2.3.4 Verhalten unter Belichtung

Einkristall- und Membran-Dioden sind mit Weißlicht konstanter Intensität belichtet worden. Der Photostrom der Membran-Dioden (Abb.4) ist viel stärker von der Spannung abhängig als der der Einkristalle. Das führt bei den Membranen zu einem sehr schlechten Füllfaktor von 0,32, während der Füllfaktor bei den Einkristallen mit 0,67 doppelt so groß ist.

Im Vergleich mit den Einkristallen ist der Kurzschlußstrom der Membran-Dioden mit $0,4 \text{ mA/cm}^2$ ungefähr 50 % niedriger. Der Strom der Membranen ist aber auf die gesamte Membranfläche inclusive der "toten" Kunststoffolie bezogen. Bezieht man den Strom auf die wirkliche Kontaktfläche der Monokörner, die hier nur ungefähr die Hälfte der Gesamtfläche der Membran ausmacht, ist der Kurzschlußstrom der Monokörner in der Membran etwa genauso groß wie der der Einkristalle. Das bestätigt das große Potential der Monokornmembranen.

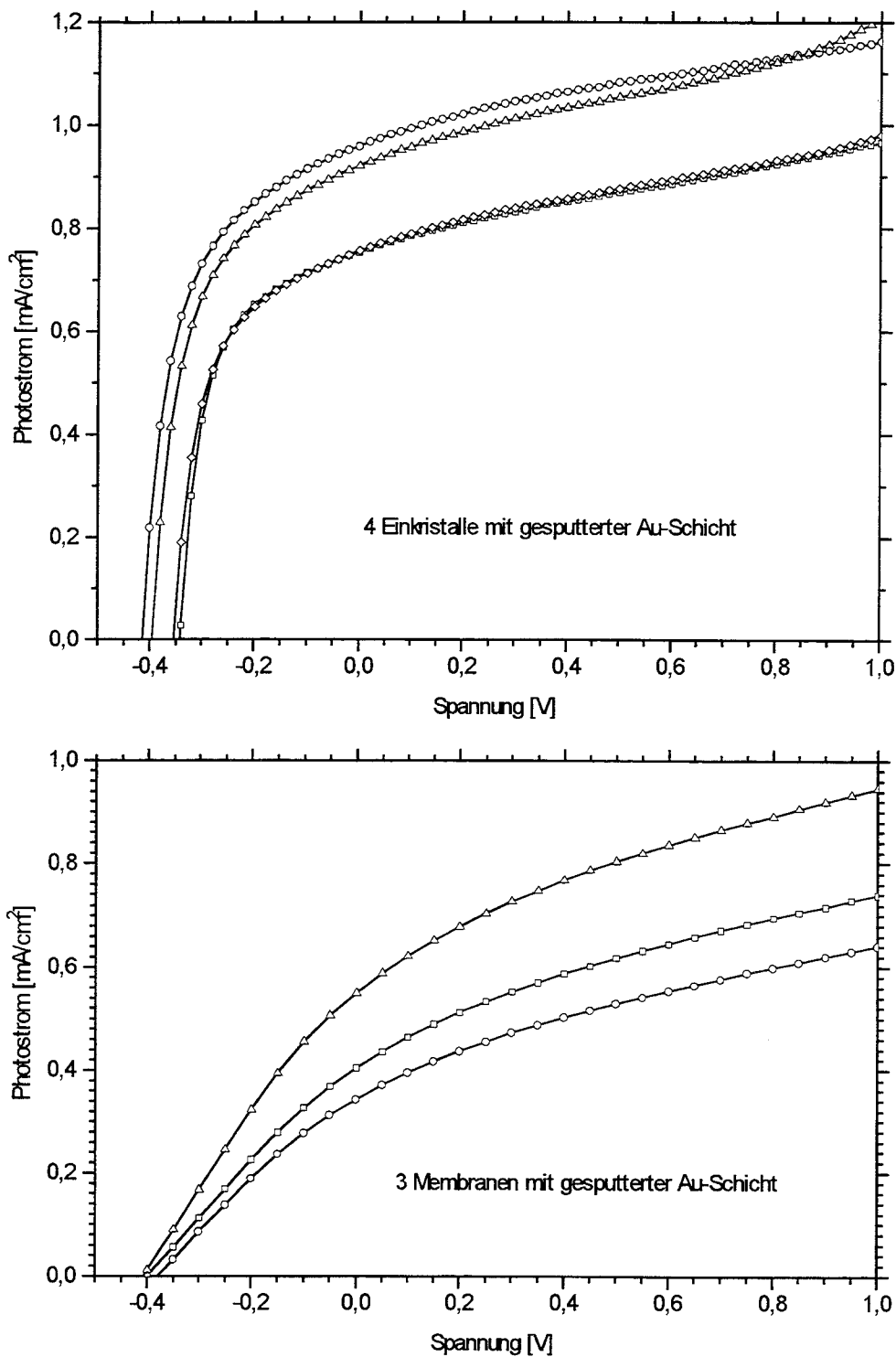


Abb.4 Der Photostrom, also die errechnete Differenz von Hell- und Dunkelkennlinie bei Belichtung mit Weißlicht mit ungefähr 100 mW/cm^2 im Vergleich zwischen Einkristall-Dioden (oben) und Membran-Dioden (unten).

2.3.5 Ortsaufgelöste Messungen an Membranen

Ortsaufgelöste Messungen sind sowohl mit einem Raster-Elektronenmikroskop (SEM) mit Beschleunigungsspannungen von 2 kV bis 30 kV als auch mit einem

Laser-Scan-Mikroskop mit einer Wellenlänge von 780 nm durchgeführt worden. Der Elektronen- bzw. Laserstrahl trifft dabei senkrecht auf die Membran-Diode und rastert diese ab. Dabei wird der durch die orts aufgelöste Anregung des Halbleiters erzeugte EBIC (elektron beam induced current) - bzw. Photostrom gemessen. Die an der Diode angelegte Spannung beträgt bei allen Messungen 0 V, so daß der gemessene Strom durch die Probe ein Kurzschlußstrom ist. Weiter sind mit dem SEM Sekundärelektronen-Bilder der Monokornmembranen aufgenommen worden.

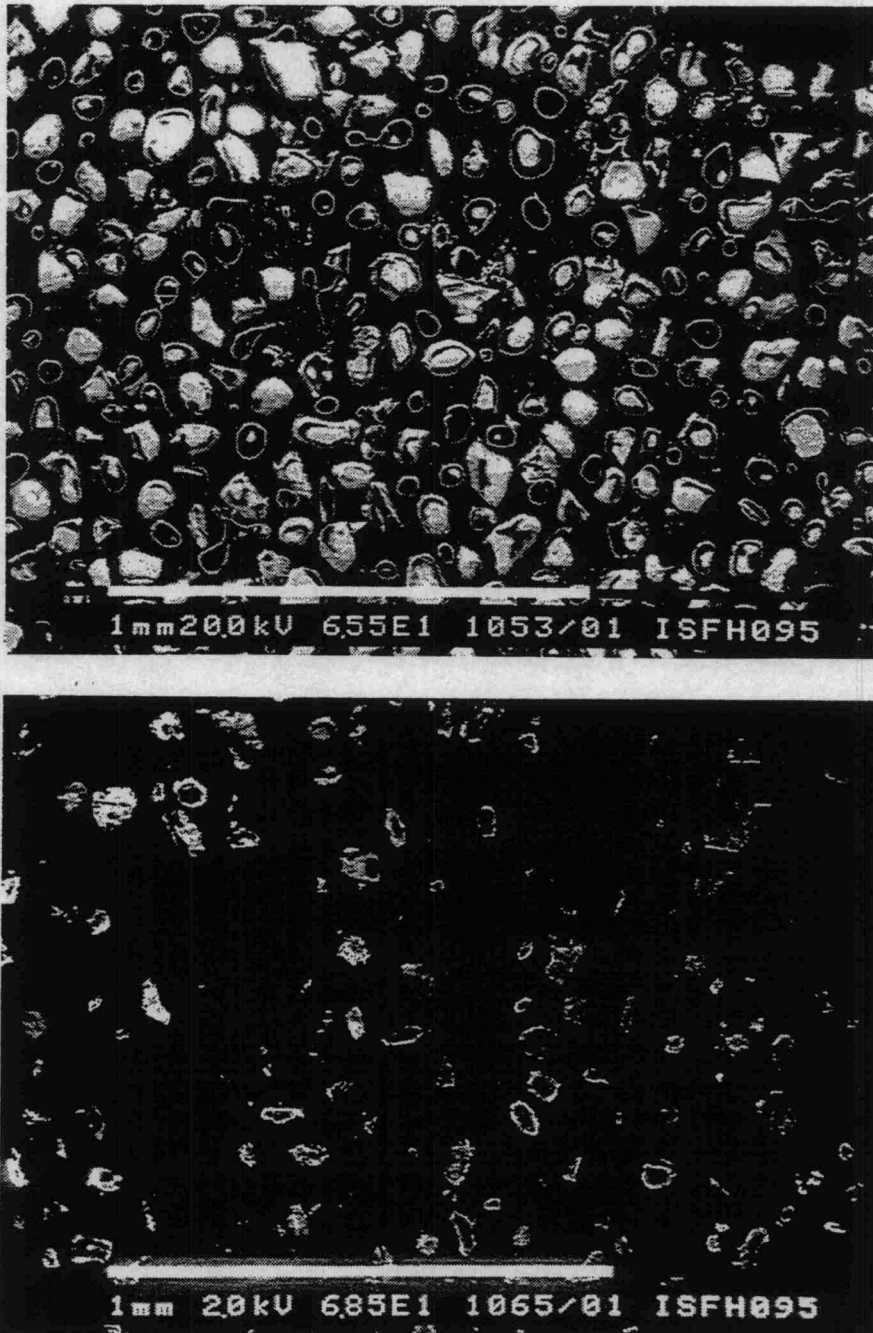


Abb.5 Ausschnitt einer Membran-Diode. Sekundärelektronen-Bild (oben) und EBIC-Bild (unten) bei 20 kV. Eine hohe Ausbeute an Sekundärelektronen und ein hoher EBIC-Strom sind hell dargestellt.

Abb.5 zeigt einen größeren Ausschnitt einer Membran-Diode. Im Sekundärelektronen-Bild sind die freiliegenden CdTe-Körner gut zu erkennen. Das dazugehörige EBIC-Bild zeigt, daß die meisten dieser Körner auch einen Strom liefern, der allerdings unterschiedlich groß ist. Einzelne freiliegende Körner, die keinen Strom zeigen, sind wahrscheinlich auf der Rückseite der Membran von Kunststoff bedeckt und nicht kontaktiert. Man kann also davon ausgehen, daß alle Körner, die beidseitig von den Metallschichten kontaktiert sind, auch einen EBIC-Strom zeigen.



Abb.6 Einzelnes CdTe-Korn in einer Membran. Sekundärelektronen-Bild (oben) und EBIC-Bild (unten).

Bei praktisch allen Körnern ist erkennbar, daß der Strom am Rand des Kornes deutlich größer als im Innern ist, so daß sich ringförmige Stromverteilungen ergeben. In Abb.6 ist nun ein typisches einzelnes Korn dargestellt. Daraus geht hervor, daß der EBIC-Strom gerade in den Randgebieten des Kornes besonders groß ist, in denen das Korn noch von einer dünnen Schicht Kunststoff bedeckt ist. Diese von kleinen Löchern durchsetzte dünne Kunststoffschicht wird im Sekundärelektronen-Bild etwas dunkler als die freie CdTe-Oberfläche abgebildet und ist deshalb zu erkennen.

Man muß sich prinzipiell vergegenwärtigen, daß der Strom im EBIC-Bild nicht an der Stelle dargestellt ist, an der er fließt, sondern an der Stelle, an der der Elektronenstrahl die Probe trifft und im Halbleiter Ladungsträger *erzeugt*. Die EBIC-Verteilung ließe sich erklären, wenn die Au-Schicht auf dem Kunststoff dünner wäre als die auf der freien Kornoberfläche, denn bei einer dünneren Au-Schicht werden mehr Ladungsträger erzeugt.

Einfluß der Au-Schicht

Um den Einfluß der Au-Schicht aufzuklären, sind zum einen EBIC-Messungen bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen und zum anderen SEM-Aufnahmen der Au-Schicht bei höchster Auflösung durchgeführt worden.

Erst bei Spannungen ab 2 kV tritt ein EBIC-Strom auf. Das ist darauf zurückzuführen, daß bei kleineren Spannungen der Elektronenstrahl vollständig in der Au-Schicht absorbiert wird. Für die Reichweite R in Au gilt im Spannungsbereich von 0,5 kV bis 10 kV ein experimentell abgeleitetes Potenzgesetz: $R = 14 E^{1,31}$ [Rei93]. Dabei wird die Reichweite als Massendicke in der Einheit $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ und die Elektronenenergie E in keV angegeben. Bei 2 kV ergibt sich damit eine Reichweite von 17 nm, was in guter Übereinstimmung mit der während des Sputterns durch einen Schwingquarz ermittelten Schichtdicke von 20 nm ist. Bei 30 kV ist die Reichweite mit 650 nm [Rei77] deutlich größer als die Dicke der Au-Schicht, und die Absorption im Gold spielt dann keine Rolle mehr. Die ringförmigen EBIC-Strukturen sind aber auch bei 30 kV deutlich vorhanden.

Die 50 nm Struktur der Au-Schicht kann sowohl auf der CdTe-Oberfläche wie auch auf der Kunststoff-Oberfläche im SEM aufgelöst werden. Die Au-Schichten lassen sich nicht voneinander unterscheiden und sind auf beiden Oberflächen zusammenhängend und weisen keine Löcher auf.

Es ist daher davon auszugehen, daß die Absorption in der Au-Schicht beim Au/CdTe- und Au/Kunststoff/CdTe-Kontakt dieselbe ist.

Einfluß der Kunststoff-Schicht

Beim Au/PUR/CdTe-Kontakt müssen die Strahlelektronen zusätzlich die Kunststoffschicht durchdringen. Aufgrund der geringen mittleren Ordnungszahl des

Kunststoffs und seiner geringen Dichte ist die Reichweite der Elektronen sehr groß und beträgt sicherlich ein mehrfaches der Reichweite von Si ($3 \mu\text{m}$ bei 15 kV). Bei mittleren Beschleunigungsspannungen ab 10 kV ist die Absorption des Elektronenstrahls in einer $1 \mu\text{m}$ dicken Kunststoffschicht deshalb unwesentlich. Wenn aber die Beschleunigungsspannung besonders klein oder die Schichtdicke besonders groß ist, nimmt der EBIC-Strom entsprechend ab. Diese Abhängigkeiten konnten beobachtet werden.

Es ergibt sich, daß der EBIC-Strom zwar von der Absorption im Au und im Kunststoff abhängt, aber die Tatsache, daß die kunststoffbedeckten Bereiche einen höheren Strom als die unbedeckten Bereiche liefern, ist so nicht zu erklären. Dieses Phänomen zeigt sich sowohl bei niedrigen Spannungen (2 kV), bei denen eine Absorption im Gold oder im Kunststoff wesentlich ist, als auch bei hohen Spannungen (30 kV), bei denen eine Absorption dort keine Rolle mehr spielt.

Trennung der Ladungsträger

Es stellt sich damit die Frage, ob die unter Polyurethan erzeugten Ladungsträger auch dort getrennt werden, oder ob sie zum Schottky-Kontakt der freien Kornoberfläche diffundieren und dort im elektrischen Feld getrennt werden. Aber gegen letzteres sprechen drei Beobachtungen:

- Großflächige PUR-Bedeckungen mit $40 \mu\text{m}$ Durchmesser weisen auch in der Mitte noch unverändert hohen Strom auf.
- Beide Zonen sind scharf voneinander abgegrenzt. Sogar Löcher in der Kunststoffschicht, die eine Größe von nur $1 \mu\text{m}$ haben, zeigen den niedrigen Strom der freien CdTe-Oberfläche. Die Diffusionslänge der Minoritäten muß entsprechend klein sein.
- Die freie Oberfläche müßte ebenfalls einen hohen Strom zeigen, wenn die unter Polyurethan erzeugten Ladungsträger dort getrennt werden.

Die Annahme kleiner Diffusionslängen von CdTe werden in der Literatur bestätigt. Die Diffusionslängen von Löchern in n-dotiertem CdTe liegen im Bereich von $0,4 - 0,8 \mu\text{m}$ für Cl-Dotierung bis zu $1,3 - 2,8 \mu\text{m}$ für undotiertes oder In-dotiertes Material [Gau81].

Daraus folgt, daß am PUR/CdTe-Kontakt eine Barriere vorhanden sein sollte, deren elektrisches Feld die erzeugten Ladungsträger besser trennt. Diese Trennung sollte also im PUR-bedeckten Bereich vollständiger ablaufen als im unbedeckten Bereich.

Abfluß der Minoritäten

Da es sich um n-dotiertes CdTe handelt, wird an der Oberfläche ein elektrisches Feld aufgebaut, in dem sich die in der Raumladungszone nach Anregung durch Licht oder

Elektronen erzeugten negativen Ladungsträger ins Innere des Halbleiters bewegen und ungehindert über den Rückkontakt abfließen. Die positiven Minoritäten sammeln sich in der Nähe der Oberfläche. Dabei stellt sich die Frage, ob die positiven Ladungsträger durch die Kunststoffschicht tunneln können, wie es bei einem MIS-Kontakt der Fall ist. Die Dicke der Schicht beträgt aber ungefähr 1 μm . Das läßt sich aus den Elektronenmikroskop-Bildern an schrägen Flächen und den Schatteneffekten von kleinsten Löchern in der Schicht abschätzen. Damit ist die exponentiell mit der Isolatorstärke fallende Tunnelwahrscheinlichkeit hier aber praktisch Null.

Ein Neutralisieren der positiven Minoritäten durch Strahlelektronen kann nicht der tragende Mechanismus sein, denn der erzeugte Strom ist ungefähr um den Faktor 1000 größer als der Strahlstrom. Die Minoritäten müssen also an der Oberfläche zum freien Kornbereich diffundieren, um über die geerdete Au-Schicht abzufließen.

Ursachen der verstärkten Ladungstrennung im PUR-bedeckten Bereich

Die freie Oberfläche ist offenbar durch das Polieren sehr stark zerstört und zeigt an den Kratzern keinen EBIC-Strom. Der Polierprozeß hat also eine erhöhte Rekombination zur Folge. Wenn die gesamte freie Oberfläche durch das Polieren eine sehr hohe Rekombinationsrate besitzt, würde der Kunststoffbereich wegen der darunter nicht zerstörten CdTe-Oberfläche auch bei einer kleineren Barriere einen größeren EBIC-Strom erzielen. Aber auch 1 μm große Löcher im Kunststoff, in denen die Oberfläche nicht poliert worden sein kann, zeigen den niedrigen Strom der freien Oberfläche. Der relativ hohe Strom im Kunststoffbereich kann nicht durch Polieren verursacht sein.

Damit bleibt noch die Möglichkeit, daß die Barriere unter der Kunststoffschicht größer ist als an der freien Oberfläche. Eine größere Barriere ist mit einer größeren Raumladungszone verbunden. Wenn aber bei gleichbleibender Elektronen-Reichweite die Raumladungszone größer ist, wird ein größerer Teil der erzeugten Elektronen/Loch-Paare in der Raumladungszone erzeugt. Damit werden mehr Paare getrennt. Die größere Barriere kann zwei Ursachen haben:

- Der Kunststoff lädt sich durch die Elektronenbestrahlung negativ auf und induziert eine entsprechend größere Barriere. Dieser Effekt kann nur auftreten, weil es sich um einen n-Halbleiter handelt.
- Die Barriere am Kontakt von CdTe mit Kunststoff kann ohnehin größer sein als die am direkten Kontakt mit Au auf der freien Kornoberfläche.

Die Untersuchungen mit dem Laser-Scan-Mikroskop sind durchgeführt worden, um eine dieser beiden Möglichkeiten auszuschließen. Denn die Bestrahlung mit Licht kann nicht zu den oben genannten Aufladungseffekten führen.

Abb.7 zeigt den direkten Vergleich zwischen EBIC- und Photostrom-Bild. Im Laser-Scan-Bild sind die ringförmigen Strukturen des EBIC-Bildes nicht zu erkennen. Die Ortsauflösung von $1\ \mu\text{m}$ sollte aber ausreichen, um einen erhöhten Strom nachzuweisen. Besonders deutlich läßt sich der Unterschied am Korn im Bild rechts oben erkennen. Die von Kunststoff bedeckte Hälfte des Kornes liefert den hohen EBIC-Strom, während der Photostrom gerade in der anderen unbedeckten Hälfte größer ist.

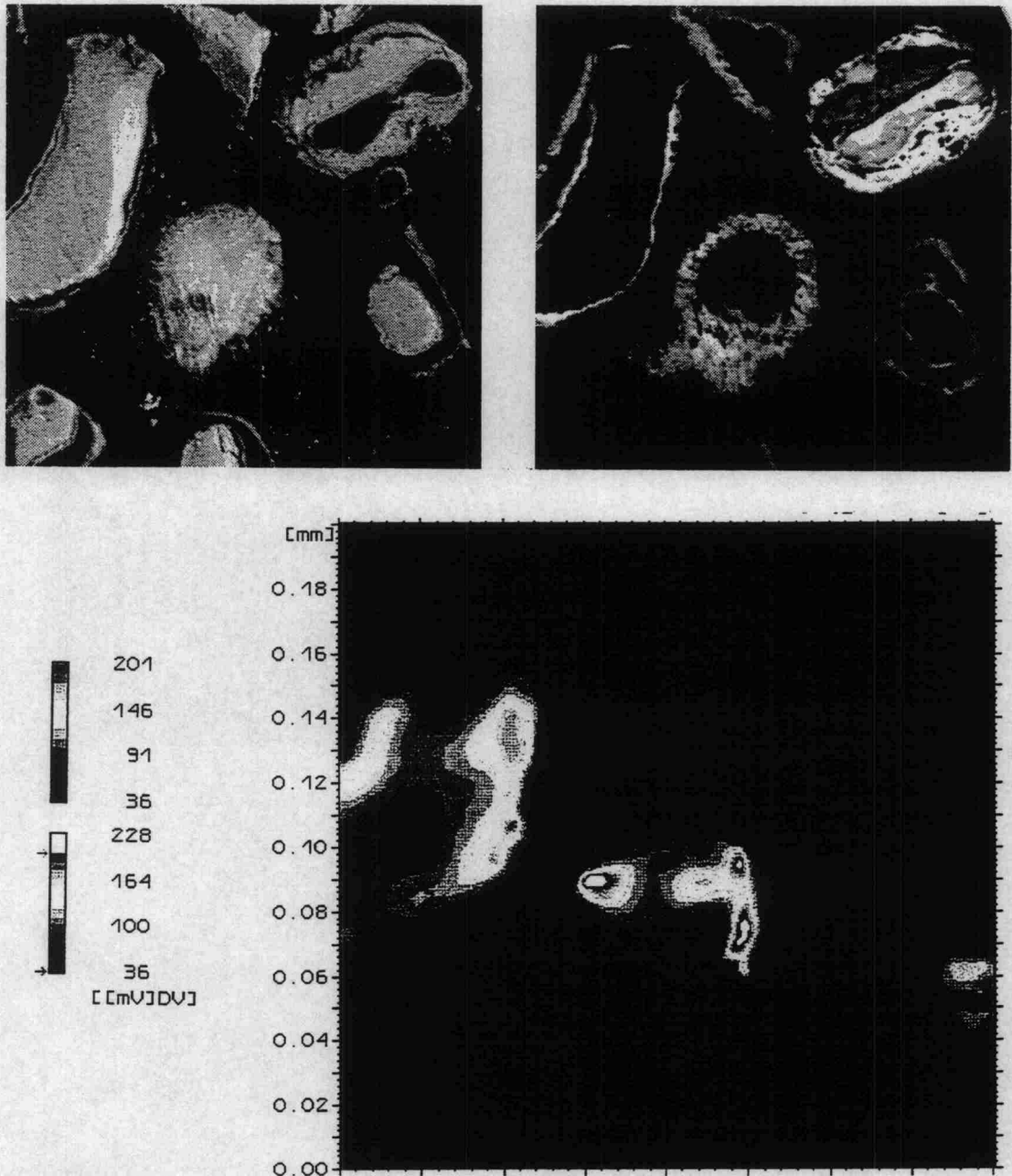


Abb.7 Membranbereich mit einem zur Hälfte von Kunststoff bedeckten Korn. Vergleich von Sekundärelektronen-Bild (oben links), EBIC-Bild (oben rechts) und ortsaufgelöstem Photostrom-Bild (unten). 100mV entsprechen einem Photostrom von $1\ \mu\text{A}$. Die Kantenlänge der Bilder beträgt jeweils $200\ \mu\text{m}$.

Das zeigt, daß der hohe EBIC-Strom in den mit Kunststoff bedeckten Bereichen die Folge einer negativen Aufladung des Kunststoffes durch den Elektronenstrahl ist.

Entstehung von Defekten durch das Polieren der Membran

Bei kleinen Beschleunigungsspannungen und großer Verstärkung des EBIC-Signals ist auch auf der freien Oberfläche des Kornes ein kleiner Strom erkennbar (Abb.8). An den Stellen, an denen im Sekundärelektronen-Bild Kratzer zu sehen sind, ist kein EBIC-Strom mehr meßbar. Damit wird deutlich, daß die Defekte, die das Polieren erzeugt, durch das Abätzen der Kornoberfläche vor dem Beschichten mit Gold nicht beseitigt werden. Große Kratzer führen zu Zonen stark erhöhter Rekombination, die keinen meßbaren EBIC-Strom mehr erzeugen.

Das Herstellungsverfahren der Membranen sollte also noch weiter verbessert werden. Nur durch schonenderes Freilegen der Monokörner durch Ätzen des Kunststoffes läßt sich die Notwendigkeit des Polierens vermeiden.

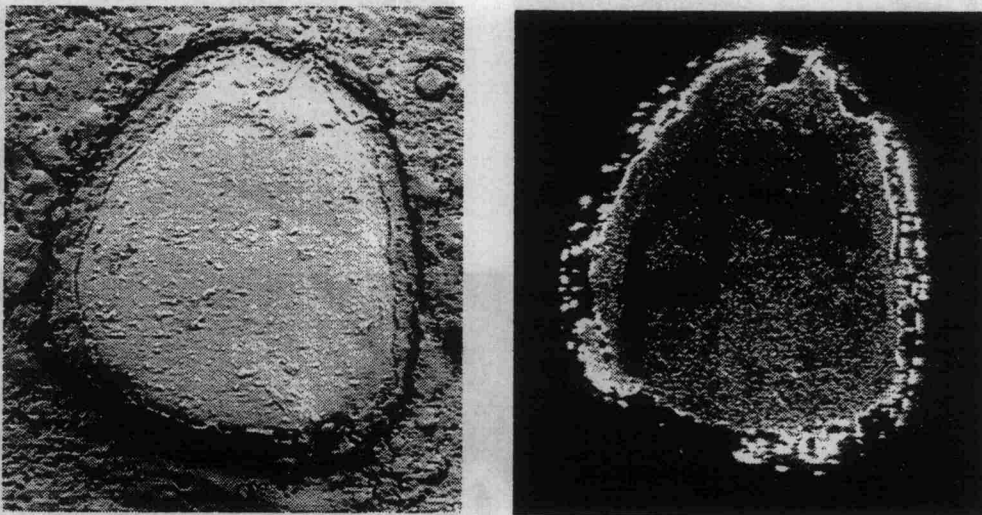


Abb.8 Sekundärelektronen (links) und EBIC-Bild (rechts) eines Kornes mit deutlichen Kratzern bei 2 kV

2.3.6 Literatur

- [Dha89] I.M.Dharmadasa, J.M.Thornton, R.H.Williams, *Appl.Phys.Lett.*, 54 (1989), 137
- [Gau81] P.Gaugash, A.G.Milnes, *J.Electrochem.Soc.*, 128 (4) (1981), 921
- [Rei77] L.Reimer, G.Pfefferkorn: "Raster-Elektronenmikroskopie", Springer, Berlin, 1977
- [Rei93] L.Reimer: "Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy", SPIEE, Bellingham, 1993
- [Sze81] S.M.Sze: "Physics of Semiconductor Devices", Wiley, New York, 1981
- [Wil86] R.H.Williams, I.M.Dharmadasa, M.H.Patterson, C.Maani, N.M.Forsyth, *Surface Science*, 186 (1986), 323

3. Elektrokatalyse an Halbleiterelektroden

Wie im Abschlußbericht zum Projekt 0329081 A gezeigt wurde, können MNCs (Multiple-Nano-Contacts) die Majoritätsladungsträgerströme über den Halbleiter/Metall-Kontakt deutlich verringern und damit eine effiziente Photokatalyse ermöglichen. Die diesbezüglich untersuchten Gold-Kolloide haben den großen Vorteil, daß sie gezielt in den verschiedensten Größen (Durchmesser von einigen wenigen bis etwa hundert Nanometer) in schmalen Verteilungen herstellbar sind. Für die Wasserstoffentwicklung aus Protonen ist das in den vorausgegangenen Untersuchungen verwendete Gold allerdings ein schlechter Katalysator. Deshalb wurde aufbauend auf den bekannten Ergebnissen untersucht, ob die Verwendung des bezüglich der Wasserstoffentwicklung hoch katalytisch wirkenden Edelmetalls Palladium zu einer zusätzlichen Verringerung der Überspannung der photoelektrochemischen Wasserstoffentwicklung führt. Zudem wurde untersucht, ob die aus Untersuchungen an Gold-modifizierten Halbleiterelektroden entwickelten Theorien auf Palladium-modifizierte Halbleiterelektroden übertragbar sind.

Für diese Untersuchungen wurden p-GaAs-RDEs (RDE = rotating disc electrode) auf zwei grundsätzlich verschiedene Arten mit Metall modifiziert. Zum einen wurde Palladium elektrolytisch aus PdCl_2 -Lösungen, zum anderen in Form von Kolloiden stromlos auf der p-GaAs-Elektrode abgeschieden. Zudem wurden Gold-Kolloide durch Zugabe von Pd^{2+} -Ionen palladiert und auf der p-GaAs-RDE stromlos abgeschieden. Die Reduktion zum metallischen Palladium erfolgte durch Wasserstoff.

In Abb. 1 ist exemplarisch eine SEM-Aufnahme von einer mit Palladium-Kolloiden bedeckten Elektrode gezeigt. Dabei zeigt sich, daß die Gold-Kolloide und damit auch die palladierten Gold-Kolloide eine wesentlich schmalere Größenverteilung haben als die Palladium-Kolloide (Vergl. die Ergebnisse für Goldkolloide im Abschlußbericht 0329081 A). Für die reinen und palladierten Gold-Kolloide wurde ein mittlerer Durchmesser von etwa 40 nm bestimmt. Das ist eher zu groß als zu klein, da die Umrisse der Teilchen im Rasterelektronenmikroskop nicht ganz scharf zu sehen sind. Für die Palladium-Kolloide wurde eine Durchschnittsgröße von etwa 30 nm abgeschätzt.

Von den metallmodifizierten Elektroden wurden in einem 0,1M NaClO_4 -Elektrolyten (pH=3) Strom/Spannungs-Kurven aufgenommen und die Impedanz bei einer Meßfrequenz von 10 kHz in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential gemessen.

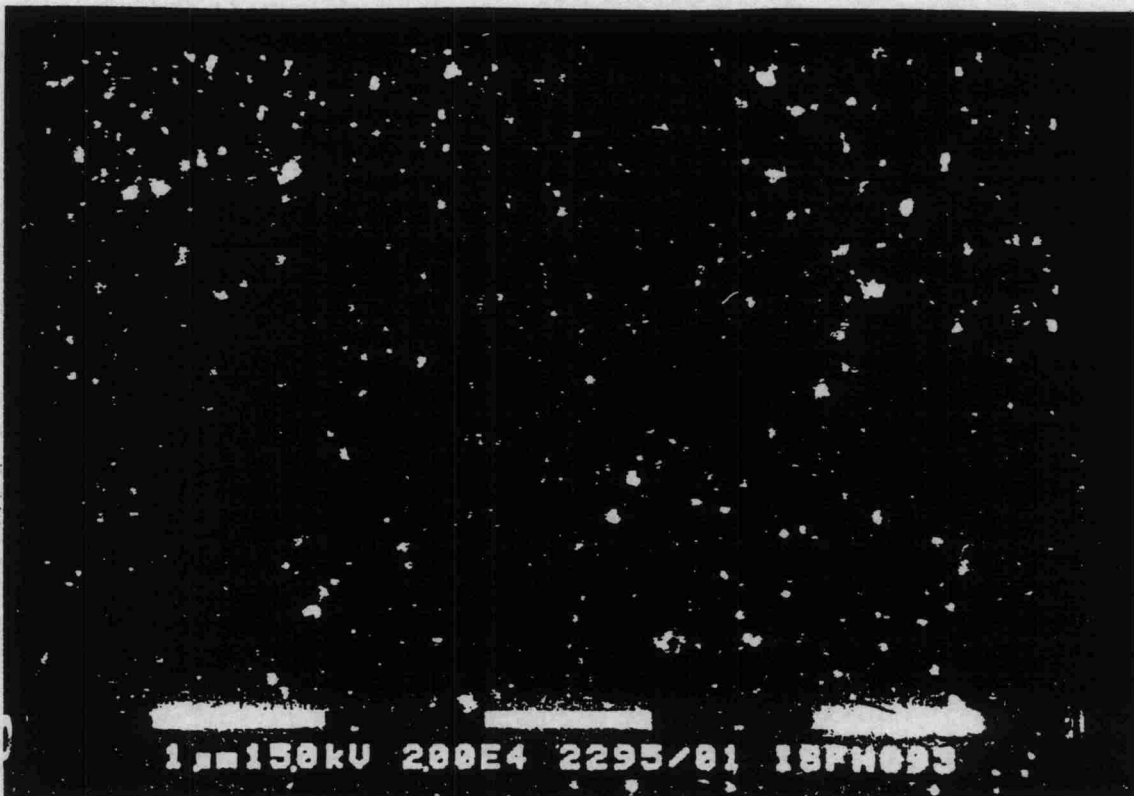


Abb. 1 Palladium-Kolloide auf p-GaAs, aufgenommen im SEM

Charakteristika von mit Palladium-Ionen modifizierten Halbleiter-Elektroden

Um zu untersuchen, welchen Einfluß Metallionen, die in der Kolloidlösung vorliegen können, auf das elektrochemische Verhalten einer p-GaAs-Elektrode haben, wurden 0,4, 1,6 und 18 Monolagen Palladium elektrolytisch bei $-0,75$ V (SCE) sowie 750 Monolagen Palladium bei $-0,3$ V (SCE) auf p-GaAs abgeschieden. Da die bei der Abscheidung fließenden Ströme äußerst klein waren, konnte die abgeschiedene Ladungsmenge nicht direkt über das Produkt aus Strom und Abscheidungszeit bestimmt werden. Stattdessen wurde die oben genannte Zahl der Monolagen mit Hilfe der Levich-Beziehung berechnet, wie es für die Abscheidung von Gold-Ionen im Abschlußbericht 0329081 A bereits detailliert beschrieben steht.

In Abbildung 2 ist die Strom/Spannungs-Kurve für eine p-GaAs-RDE gezeigt, die mit einer Schicht (750 Monolagen) Palladium bedeckt ist. Der anodische Strompeak bei etwa $-0,2$ V (SCE) kann der Oxidation des am Palladium verbliebenen Wasserstoffs zugeordnet werden.

Da sich die mit Palladium bedeckte p-GaAs-Elektrode praktisch genauso wie eine reine Palladiumelektrode verhält, mußte davon ausgegangen werden, daß sich bei der Abscheidung von Palladium aus Ionenlösungen ein Schottky-Kontakt mit einer nur sehr kleinen Barriere bildet. Um dies zu bestätigen, wurde das Strom/Spannungs-Verhalten des reinen p-GaAs/Palladium-

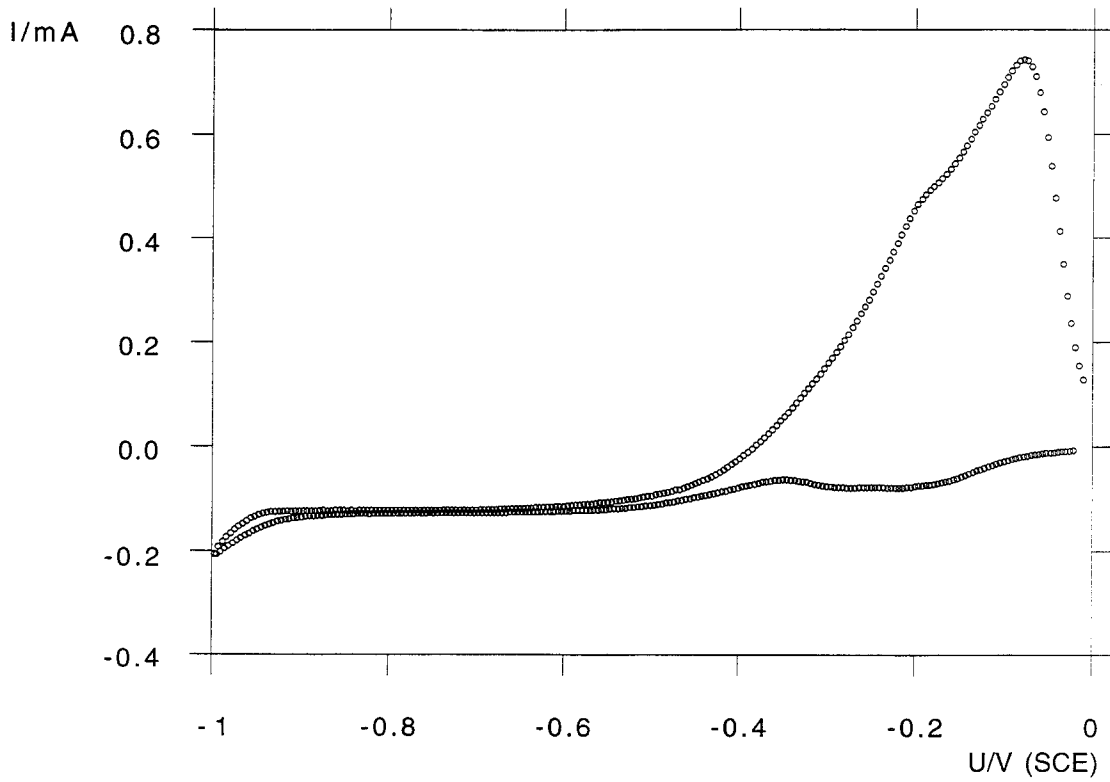


Abb.2: mit Pd beschichtete p-GaAs-Elektrode in 0,1M NaClO₄ , (pH=3), 200 min⁻¹

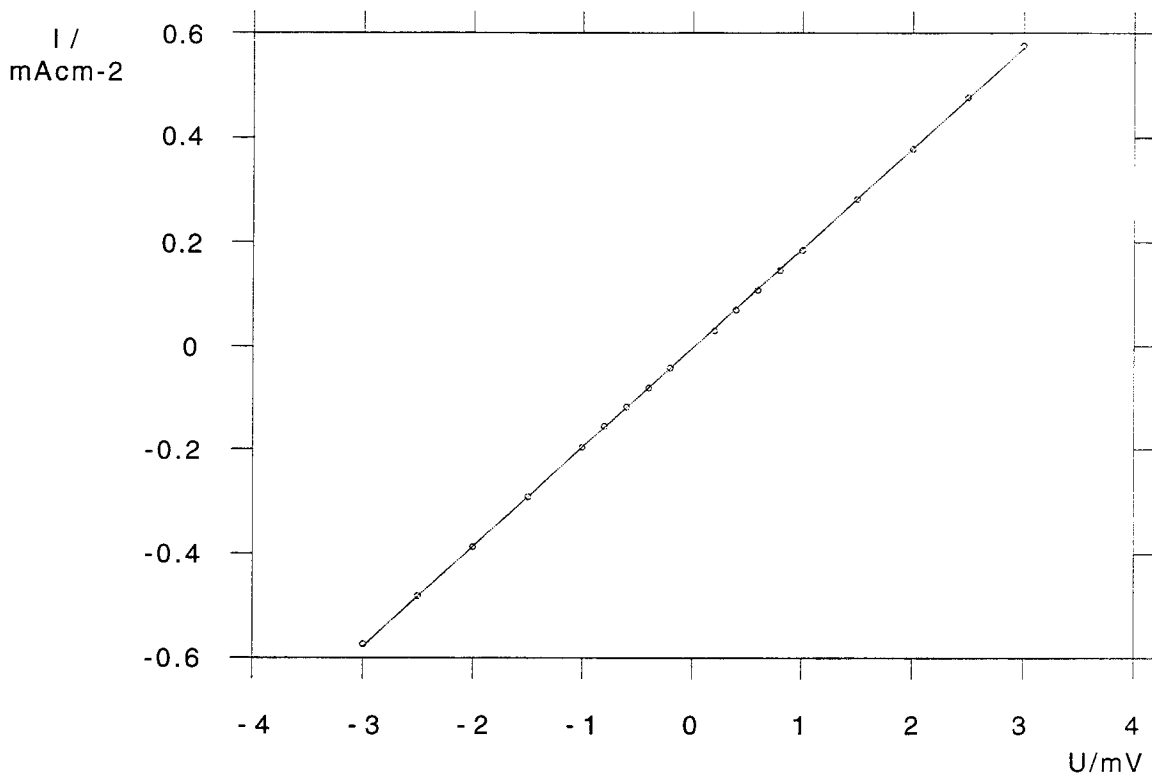


Abb.3: p-GaAs/Pd-Festkörper-Kontakt

Festkörper-Kontaktes in der Nähe des Spannungsnullpunktes untersucht. Die Strom/Spannungs-Kennlinie ist in Abb. 3 zu sehen. Sie läßt sich im betrachteten Potentialbereich gut durch eine lineare Funktion beschreiben. Der Achsenabschnitt der Ausgleichsgerade beträgt $-4.7 \cdot 10^{-4}$ mV und ihre Steigung $0,024 \text{ AV}^{-1}$. Sie verläuft praktisch durch den Nullpunkt und der nach dem Ohmschen Gesetz errechnete Widerstand hat einen Wert von $45 \text{ } \Omega$. Damit bestätigt sich die Annahme, daß die Schottky-Barriere der palladinierten p-GaAs-Elektrode im Elektrolyten sehr klein ist und bereits ohmschen Charakter hat.

Die Impedanzmessungen an den Palladium-modifizierten Elektroden wurden in Form der Mott/Schottky-Auftragung dargestellt, wie es in Abb. 4 zu sehen ist. Hierbei ist zu beachten, daß das für diese Auftragung vorausgesetzte Ersatzschaltbild, eine Serienschaltung aus einem Widerstand und einer Kapazität, für eine metallmodifizierte Halbleiterelektrode nicht mehr über den gesamten Potentialbereich gültig ist. Nach dem im Abschlußbericht 00329081 A dargestellten Modell für den Halbleiter/Metall/Elektrolyt-Kontakt ist dies nur bei sehr kathodischen Potentialen der Fall, nämlich dann, wenn eine lineare Abhängigkeit der reziproken Kapazität vom Elektrodenpotential gefunden wird. Dementsprechend erhält man durch Extrapolation des linearen Bereiches auf die Potentialachse das Flachbandpotential der Elektrode.

Die Impedanzmessungen an den Palladium-modifizierten Elektroden, wie sie in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt sind, lassen sich wie folgt charakterisieren:

- A Die Abscheidung von Palladium-Ionen bewirkt eine kathodische Flachbandverschiebung der Halbleiterelektrode. Diese ist um so stärker je höher der Bedeckungsgrad ist.

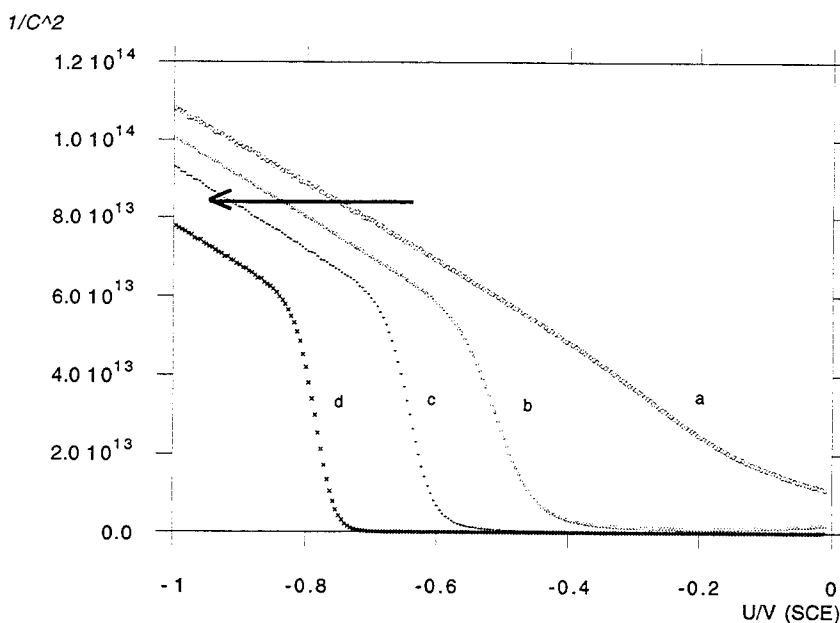


Abb.4:

Mott/Schottky-Kurven einer p-GaAs-RDE, 0,1M NaClO₄, (pH=3), 200 min⁻¹, 10 mVs⁻¹, 10kHz

a: unbedeckt und bedeckt mit

b: 0,4, c: 1,6 und

d: 18 Monolagen Palladium,

C in μFcm^{-2}

- B Bei etwa $-0,2\text{ V}$ (SCE) findet man, wie in Abb.5, ein Ausschnitt aus Abb.4, dargestellt ist, ein Kapazitätsmaximum. Ein solches Maximum bei in etwa dem gleichen Potential trat auch bei der Goldabscheidung aus Ionenlösungen auf. Es wurde deshalb wie für die mit Gold-Ionen modifizierte Halbleiterelektrode durch die Umladung von Oberflächenzuständen erklärt.

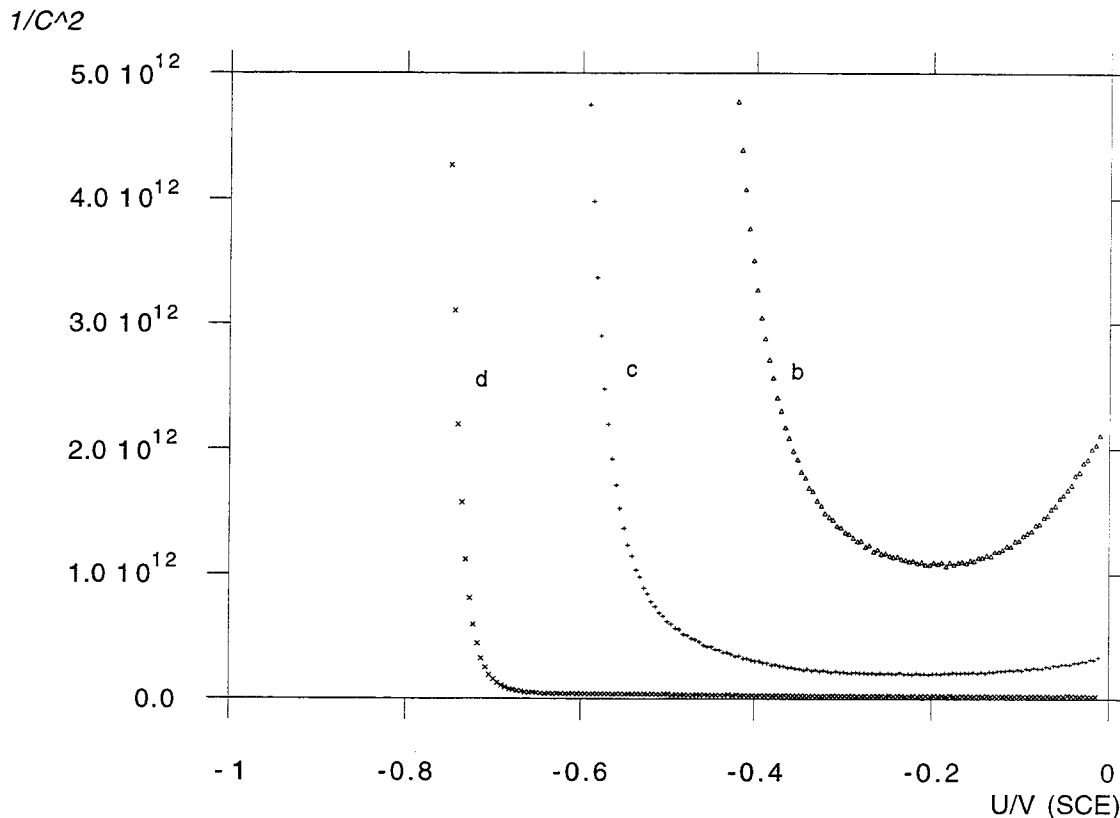


Abb.5: Ausschnitt aus Abb. 4, Mott/Schottky-Kurven einer p-GaAs-RDE, $0,1\text{M NaClO}_4$, ($\text{pH}=3$), 200 min^{-1} , 10 mVs^{-1} , 10kHz , a: unbedeckt und bedeckt mit b: 0,4, c: 1,6 und d: 18 Monolagen Palladium, C in μFcm^{-2}

Das Strom/Spannungsverhalten der mit Palladium-Ionen modifizierten p-GaAs-Elektroden ist in Abb. 6 dargestellt. Danach setzt die Protonenreduktion an der Elektrode, die mit einer Palladiumschicht (750 Monolagen) bedeckt ist, ohne Überspannung ein. Das entspricht den Erwartungen, da zum einen die aufgenommene Festkörper-Strom/Spannungs-Kennlinie auf ohmsches Verhalten bzw. eine sehr kleinen Schottkybarriere hindeutet, s. Abb. 3, und Palladium zudem ein Metall ist, an dem die Protonenreduktion ohne kinetische Hemmungen abläuft. An der mit achtzehn Monolagen Palladium bedeckten Elektrode hingegen setzt die Protonenreduktion mit einer Überspannung von $-0,25\text{ V}$ relativ zum Standard-Redoxpotential H^+/H_2 ein. Möglicherweise wächst Palladium mit sehr kleinflächigen Halbleiter/Metall-Kontakten auf, so daß 18 Monolagen Palladium noch keine zusammenhängende Palladiumschicht

bedeuten. Bei sehr hohen Stromdichten kann die Kinetik des Ladungstransfers über diese Kontakte die Ursache für die beobachtete Überspannung sein.

Hinzu kommt, daß zwar die achtzehn Monolagen Palladium, nicht aber die dicke Palladiumschicht unter Wasserstoffentwicklung abgeschieden wurden. Der Ladungstransfer am Palladium/Elektrolyt-Kontakt wird also möglicherweise durch eine hohe Wasserstoff-Konzentration gehemmt. In jedem Fall wirkt sich eine erhöhte Wasserstoffkonzentration an der Palladi-

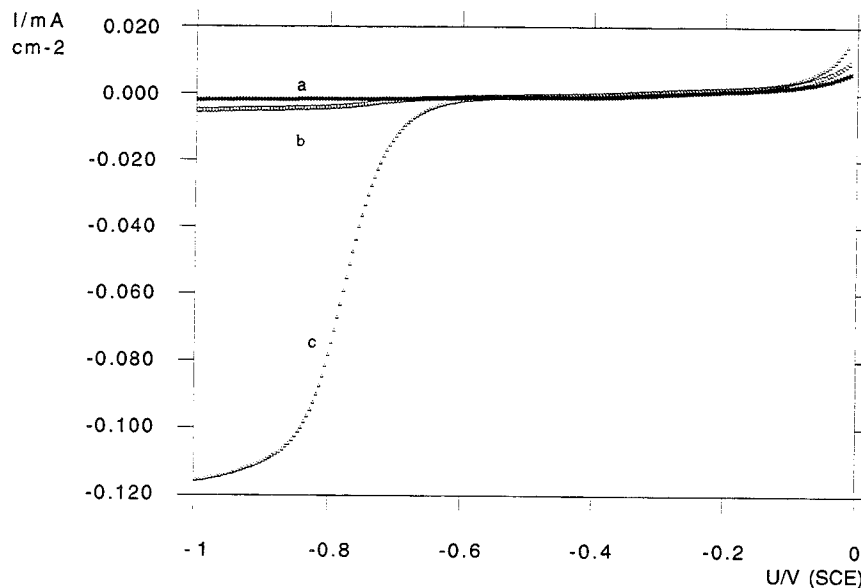


Abb. 6 *I/U-Kennlinien: Pd-Ionen abgeschieden auf der p-GaAs-Elektrode mit*

a: 0,4,

b: 1,6 und c: 18

Monolagen Pd,

0,1M NaClO₄,

(pH=3)

200 min⁻¹, 10 mVs⁻¹

umoberfläche dort auf das Redoxpotential aus. Dieses verschiebt sich nach der Nernst'schen Gleichung mit zunehmender Wasserstoffkonzentration zu kathodischeren Potentialen. Damit muß eine höhere Überspannung angelegt werden, um die Protonenreduktion zu ermöglichen.

Die Untersuchungen an mit Palladium-Ionen modifizierten Elektroden konnten also zum einen bestätigen, daß die elektrochemische Abscheidung von Metall-Ionen auf Halbleiterelektroden hinsichtlich einer Photokatalyse nicht geeignet ist. Zudem konnten die hier gewonnenen Ergebnisse viel zum Verständnis der im folgenden geschilderten experimentellen Ergebnisse an den mit palladinierten Gold- und reinen Palladium-Kolloiden modifizierten p-GaAs-Elektroden beitragen.

Charakteristika von mit palladinierten Goldkolloiden modifizierten Halbleiterelektroden

Wurden palladierte Gold-Kolloide auf p-GaAs abgeschieden, zeigten diese in der ersten Messung nach der Abscheidung weder einen Einfluß auf das Gleichstrom/Spannungs- noch auf das Impedanzverhalten der Halbleiterelektroden im Dunkeln, wie es auch für reine Gold-Kolloide gilt. Allerdings wurde eine Zeitabhängigkeit des elektrochemischen Impedanz-Ver-

haltens der modifizierten Elektrode gefunden. Dieser Zeiteffekt wurde grundsätzlich darauf zurückgeführt, daß Palladium in der Lage ist, Wasserstoff in großen Mengen zu absorbieren. Damit kann der bei einer Belichtungsmessung entstandene Wasserstoff zu einem nicht unerheblichen Teil im Palladium verbleiben, von wo er mit einer aus den Messungen nicht bestimmbar Zeitkonstanten in der Nähe der Halbleiteroberfläche wieder freigesetzt wird. So konnte davon ausgegangen werden, daß die beobachtbare Zeitabhängigkeit eine Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration am Palladium ist. Je öfter hintereinander belichtet wurde, desto größer wurde die Wasserstoffkonzentration und je länger im Dunkeln unter Stickstoff gemessen oder gar mit Stickstoff gespült wurde, desto kleiner wurde die Wasserstoffkonzentration am Palladium. Die beobachteten Änderungen der in der Nähe des Flachbandpotentials meßbaren Kapazität, wie sie in Abb. 7 zu sehen sind, konnten also durch die Abhängigkeit der Kinetik des Ladungstransfers über die Halbleiter/Metall/Elektrolyt-Phasengrenze von der Wasserstoff-Konzentration am und im Palladium erklärt werden. Im Einzelnen ergaben sich die elektrochemischen Charakteristika einer mit Palladium-Ionen belegten Halbleiter-Elektrode und deren Interpretationen wie folgt:

A Das Flachbandpotential der p-GaAs-Elektrode änderte sich durch die Abscheidung der palladinierten Gold-Kolloide nicht und blieb über alle Messungen praktisch konstant.

Dies deutete auf eine sehr kleine Kontaktfläche Halbleiter/Metall hin.

B Direkt nach der Kolloidabscheidung war die Kapazität der Doppelschicht an der Metall/Elektrolyt-Phasengrenze im Gegensatz zu mit Gold-Kolloiden modifizierten Halbleiterelektroden nicht sichtbar.

Für diesen Effekt wurde die äußerst geringe Überspannung der Protonenreduktion am Palladium verantwortlich gemacht, welche eine Aufladung der Kolloide verhindert. Die hohen Redoxaustauschströme am Metall bewirken, daß sich die Palladium-Kolloide bereits bei anodischeren Potentialen als Gold-Kolloide nicht mehr durch die am Halbleiter angelegte Spannung polarisieren lassen. So ist die Position der Bandkanten am Halbleiter/Metall-Kontakt über die konstante Schottky-Barriere bei entsprechend anodischeren Potentialen fixiert. Die Bandverbiegung sollte damit bei einer mit palladinierten Gold-Kolloiden bedeckten Halbleiter-Elektrode generell größer sein, und damit die thermionischen Austauschströme kleiner als bei einer mit Gold-Kolloiden bedeckten Elektrode. Dieser Unterschied konnte aufgrund der sehr kleinen Halbleiter/Metall-Kontaktfläche nicht als Flachbandverschiebung gemessen werden.

C Nach mehreren Belichtungsmessungen, nahm die in der Nähe des Flachbandpotentials, bei 0V (SCE), meßbare Kapazität von 0,5 auf $2.7 \mu\text{Fcm}^{-2}$ zu.

Der photoelektrochemisch entstandene Wasserstoff wirkt sich in erster Linie natürlich auf die Redox-Austauschströme am Metall aus. Zum einen wird sich das Redoxpotential an der Metalloberfläche nach Nernst mit zunehmender Wasserstoff-Konzentration kathodisch verschieben. Wegen der hohen Redox-Austauschströme am Metall hat dies eine kathodische Verschiebung des Metall-Ferminiveaus und aufgrund der konstanten Schottky-Barriere auch eine kathodische Verschiebung der Bandkanten an der Halbleiter/Metall-Phasengrenze zur Folge. Daraus resultiert eine verringerte Bandverbiegung, was gleichbedeutend mit erhöhten thermionischen Austauschströmen ist.

Außerdem darf wegen der Meßergebnisse mit den Palladium-Ionen, s. o., nicht vernachlässigt werden, daß die palladierten Gold-Kolloide nach einer Belichtungsmessung mit Wasserstoff übersättigt sein können. Dies kann wiederum zu einer Hemmung der Redoxreaktion führen, so daß der verlangsamte Ladungstransfer die partielle Meßbarkeit der Helmholtzkapazität erklärt.

Welcher der beiden durch eine erhöhte Wasserstoffkonzentration verursachten Effekte, die Erhöhung der thermionischen bzw. die Verringerung der Redox-Austauschströme, entscheidend für den beobachteten wasserstoffabhängigen Effekt ist, konnte mit den vorhandenen Informationen nicht abschließend beurteilt werden.

Charakteristika von mit Palladium-Kolloiden modifizierten Elektroden

Die auf der p-GaAs-Elektrode abgeschiedenen reinen Palladium-Kolloide verursachten im Gegensatz zu den anderen untersuchten Kolloid-Arten bei höheren Bedeckungsgraden eine Flachbandverschiebung. So konnte bei hohen Bedeckungsgraden nicht mehr von einer sehr kleinen Halbleiter/Metall-Kontaktfläche ausgegangen werden. Verantwortlich dafür war offenbar die äußerst breite Größenverteilung der Kolloide, vgl. Abb. 1. Viele kleine Palladium-Teilchen haben insgesamt eine größere Kontaktfläche zum Halbleiter als eine in der gleichen Zeit abgeschiedene kleinere Anzahl großer Palladium-Kolloide. Zudem können sehr kleine Palladium-Teilchen offenbar wie Palladium-Ionen Oberflächenzustände an der Halbleiter/Elektrolyt-Phasengrenze induzieren, was durch die in der Nähe des Flachbandpotentials meßbare, große Kapazität bestätigt wurde, welche bei den palladierten Goldkolloiden nicht gefunden wurde.

Vergleich der photokatalytischen Eigenschaften der untersuchten Metallmodifizierungen

Bei goldmodifizierten Elektroden besteht ein direkter Zusammenhang zwischen einer Verrin-

gerung der Überspannung der Protonenreduktion und der Verringerung der belichtungsabhängigen Flachbandverschiebung der p-GaAs-Elektrode.

Bei der mit Palladium-Ionen modifizierten Elektrode wurde dagegen keine Verringerung der belichtungsabhängigen Flachbandverschiebung gefunden. Dementsprechend konnte auch kein katalytischer Effekt bezüglich des Photostromeinsatzes festgestellt werden. Bei hohen Bedeckungsgraden unterschied sich die Photostrom- nicht von der Dunkelstrom-Kennlinie, vgl. Kurve c in Abb. 6. Bei niedrigeren Bedeckungsgraden setzte der Photostrom bei noch größeren Überspannungen als bei einer unbedeckten p-GaAs-Elektrode ein. Dafür wurden Metallionen-induzierte Oberflächenzustände und Schottky-Kontakte verantwortlich gemacht, welche zusätzliche Rekombinationszentren sind. Entsprechendes gilt auch für die mit Palladium-Kolloiden modifizierten Elektroden, die sich bereits bei den Untersuchungen im Dunkeln ähnlich verhielten wie die mit Palladium-Ionen modifizierten Elektroden, s. o..

Die photokatalytischen Eigenschaften von Kolloiden hängen generell vom Bedeckungsgrad, sowie von der Kolloid-Größe ab, wie bei den Untersuchungen der Palladium-Kolloide deutlich geworden ist. Deshalb wurden die Elektrodenmodifikationen mit reinen und mit den daraus entstandenen palladinierten Goldkolloide verglichen, wie es in Abb. 7 in Gestalt der entsprechenden Photostrom-Kurven dargestellt ist. Bei diesen Kolloiden war eine etwa gleiche Größe gewährleistet, da es sich ja um den gleichen Kolloid-Ansatz handelte. Zudem wurden jeweils Messungen mit vergleichbaren Elektroden-Bedeckungsgraden betrachtet.

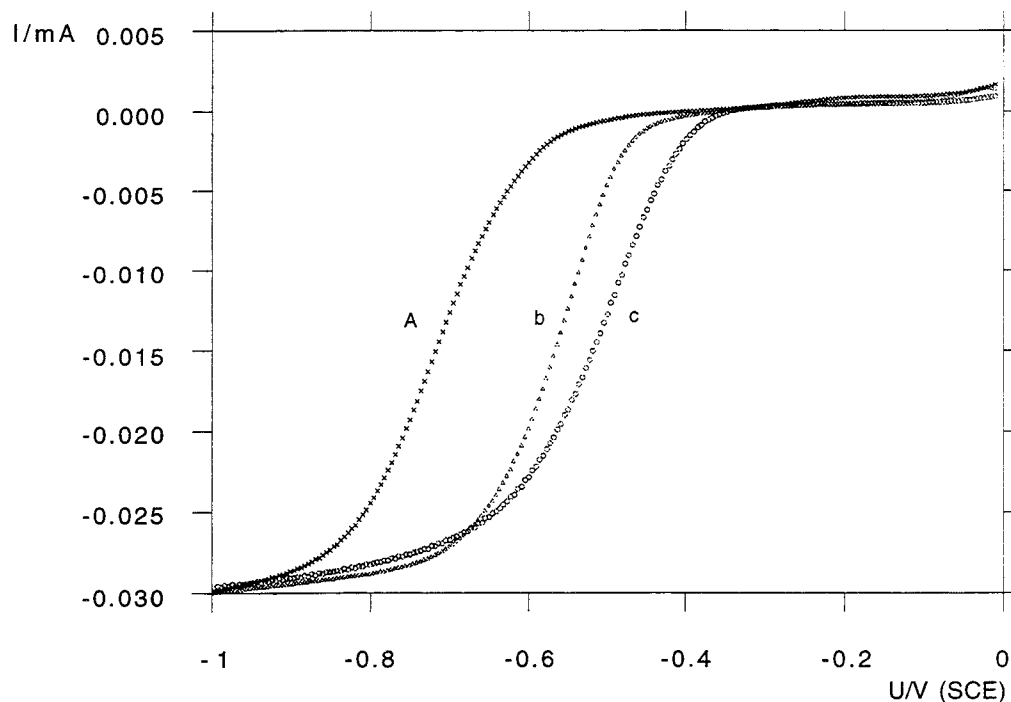


Abb. 7: I/U -Kurven unter Belichtung für eine reine p-GaAs-RDE(A) und bedeckt mit Au-(b) und Au/Pd-Kolloiden (c), in 0,1M NaClO₄ (pH=3), 200 min⁻¹, 10 mVs⁻¹

Man erkennt, daß die abgeschiedenen Kolloide den Photostromeinsatz deutlich zu anodischeren Potentialen verschieben. Während das Photostromeinsatzpotential (per definitionem das Potential, bei dem der Photostrom 10% des Photosättigungsstrom beträgt) der reinen p-GaAs-Elektrode bei -0,6 V (SCE) liegt, konnte für die mit Gold-Kolloiden belegte Elektrode ein Einsatzpotential von -0,49 V (SCE) und für die mit palladinierten Gold-Kolloiden modifizierte Elektrode ein Einsatzpotential von -0,45 V (SCE) bestimmt werden. Die Flachbandverschiebung beträgt 250 mV für die reinen und von 260 mV für die palladinierten Gold-Kolloide. Das bedeutet eine deutliche Verringerung der belichtungsabhängigen Flachbandverschiebung relativ zur unbedeckten p-GaAs-Elektrode um etwa 150 mV. Da diese Flachbandverschiebung auch bei hohen Elektroden-Bedeckungsgraden jedoch nicht vollständig zurückgedrängt werden konnte, wurde davon ausgegangen, daß neben den intrinsischen Oberflächenzustände auch die Metall-Kolloide durch die photogenerierten Elektronen negativ aufgeladen werden. Das Metall-Teilchen-Ferminiveau verschiebt sich unter Belichtung also kathodisch. Nach dem klassischen Schottky-Modell ist dies mit einer entsprechenden kathodischen Flachbandverschiebung an den Halbleiter/Metall-Kolloid-Kontakten verbunden. Erst dann, wenn die Elektronen über das Metall in das Redoxsystem transferiert werden können, bleibt das Metall-Teilchen-Ferminiveau konstant, da es nun durch das Ferminiveau des Redoxsystems bestimmt wird. Dieser Zustand ist dann erreicht, wenn das elektrochemische Potential des Metalls der für die Protonenreduktion nötigen Überspannung entspricht. Durch den Elektronentransfer über die Metall-Kolloide in den Elektrolyten entsteht lateral zur Halbleiteroberfläche ein Elektronen-Konzentrations-Gradient, der die photogenerierten Elektronen zum Metall "zieht". Deshalb wird die Halbleiteroberfläche nicht weiter aufgeladen. Damit konnte die beobachtete Verringerung der belichtungsabhängigen Flachbandverschiebung der kolloidbedeckten relativ zur unbedeckten Halbleiter-Elektrode erklärt werden.

Grundlegende Untersuchungen von Vielfach-Nanokontakten

Die Untersuchungen der letzten Jahre (Abschlußbericht 0329081 A, Zwischenberichte 1994/1 0329580, 1994/2 0329580) haben gezeigt, daß Vielfach-Nanokontakte der Schlüssel zur effizienten Photokatalyse elektrochemischer Reaktionen sind.

Die entscheidende Wirkung der untersuchten Halbleiter/Metall-Vielfach-Nanokontakte (MNCs: Multiple Nano Contacts) liegt in einer Verringerung der Rekombination an der Halbleiter/Metall-Grenzfläche. So kann im Vergleich zu vollständig mit Metall bedeckten Halbleiterelektroden eine Erhöhung der Photospannung erreicht werden.

Bisher wurden Vielfach-Nanokontakte zur Katalyse photoelektrochemischer Reaktionen ausschließlich an positiv dotierten GaAs-Elektroden untersucht. Hier liegt neben den Halbleiter/Metall-Vielfach-Nanokontakten ein Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt vor, der den Ladungstransfer über die Nanokontakte beeinflusst. Daneben besteht jedoch auch die Möglichkeit, den Teil der Halbleiteroberfläche, der nicht mit Metall bedeckt ist, mittels einer Isolatorschicht für den Ladungsdurchtritt zu deaktivieren, wie es von Nakato an verschiedenen Silizium/(Metall, Siliziumoxid)-Elektroden bereits untersucht wurde [1].

Die einfachste Methode, auf diese Weise präparierte Elektroden zu charakterisieren, ist die Untersuchung als Festkörper-Kontakt, dessen schematischer Aufbau in Abb. 8 skizziert ist.

Die Isolatorschicht sollte hierbei so dick sein, daß Tunneleffekte zwischen Halbleiter und Frontkontakt ausgeschlossen werden können. Nur dann können die erhaltenen Meßergebnisse bezüglich des Ladungstransfers über die MNCs vorbehaltlos ausgewertet werden.

Desweiteren muß ein unbehinderter Ladungstransfer zwischen Halbleiter und Metall gewährleistet sein. Ist dies nicht der Fall, wird der Halbleiter/Metall-Kontakt durch einen MIS (Metal Insulator Semiconductor)-Kontakt ersetzt. Da MIS-Kontakte über eine Änderung der Majoritätsladungsträgerströme im Verhältnis zu den Minoritätsladungsträgerströmen aufgrund unterschiedlicher Tunnelwahrscheinlichkeiten funktionieren, wird eine Trennung dieses Effekts von dem der Vielfach-Nanokontakte äußerst problematisch.

Die Untersuchungen der Arbeitsgruppe um Nakato erfüllen die oben genannten Kriterien nicht: Die beim Kontakt von Silizium mit einem wäßrigen Elektrolyten entstehende Oxidschicht ist so dünn, daß Tunneleffekte nicht vernachlässigt werden können. Aus den in [1] dargestellten Methoden der Elektrodenvorbereitung ist auch nicht ersichtlich, daß eine Oxidschicht zwischen Halbleiter und Metall ausgeschlossen werden kann. Impedanzmessungen an den untersuchten Systemen wurden nicht vorgenommen.

Im ersten Teil dieses Zwischenberichtes soll beschrieben werden, wie Festkörperzellen her-

gestellt werden können, welche die oben genannten Kriterien erfüllen. Als Halbleitermaterial wurde Silizium verwendet.

Die elektrische Charakterisierung der Zellen mit Hilfe von Strom/Spannungs- und Impedanzmessungen wird in einem folgenden Abschnitt beschrieben und bewertet.

Im letzten Abschnitt werden die ersten Untersuchungen zum Photoeffekt an den hergestellten Zellen präsentiert.

Experimentelles

Reinigung der Silizium-Wafer

Positiv dotierte Silizium-Wafer (0,5 bis 0,7 Ωcm und 1,0 bis 2,0 Ωcm) wurden im Ultraschallbad mit deionisiertem Wasser (Widerstand $>10\text{M}\Omega$) gereinigt, anschließend abwechselnd mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung bei 70°C und 1%iger HF-Lösung geätzt. Schließlich wurden die Wafer noch mehrmals mit deionisiertem Wasser gespült.

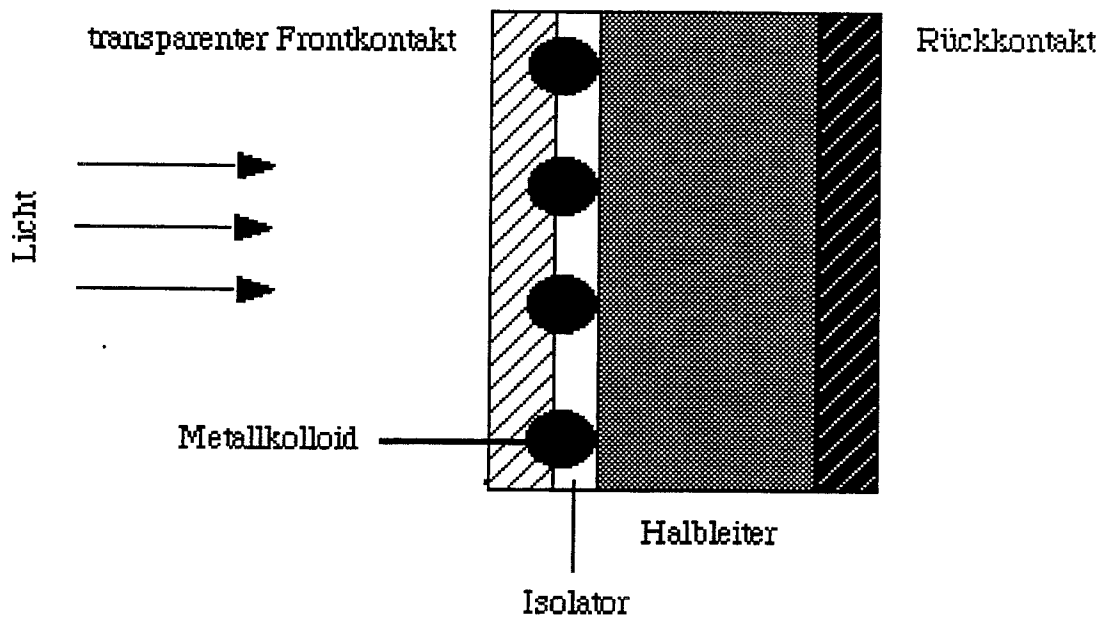


Abb. 8 Halbleiter/MNC-Festkörperzelle

Aufbringung der Kontakte

Für die Kontakte wurde Reinst-Aluminium (99,999%) im Vakuum ($p < 10^{-5}$ Torr) bei knapp 150°C aufgedampft. Der Rückkontakt wurde direkt nach der Reinigung aufgebracht und für 10-15min bei 450°C unter N_2 getempert. Für den Frontkontakt wurden mehrere Aluminium-Punkte mit einem Durchmesser von 1,04 mm² aufgedampft.

Abscheidung der Kolloide

40 ml einer Kolloidlösung, der mittlere Durchmesser der reinen und der platinieren Goldkolloide betrug 40 nm wurden in einem 100ml-Kolben mit Hilfe eines Magnetrührers bei 500 Umdrehungen pro Minute gerührt und mit Stickstoff überspült.

In der Regel wurde die Kolloidlösung vor der Abscheidung auf Silizium mit Natriumborhydrid behandelt. Um den Einfluß von Metallionen auf das elektrische Verhalten der Zellen zu testen, wurde jedoch einmal, bei der Präparation der Oxidproben, auf die Zugabe dieses starken Reduktionsmittels verzichtet. Auswirkungen dieses Präparationsschritts auf das elektrische Verhalten der Zellen wurden jedoch nicht beobachtet.

Für die Kolloidabscheidung wurde ein p-Silizium-Wafer in etwa 1 cm² große Stücke geteilt. Um Oxidschichten auf der Siliziumoberfläche zu entfernen, wurden die Halbleiterstücke jeweils 10 s in 2%iger Flußsäure geätzt. Anschließend wurden sie unter Rotation (500 Umdrehungen pro Minute) in 20 ml, der mit Stickstoff überspülten Kolloidlösung getaucht.

Die Abscheidungszeit wurde variiert.

Abscheidung der Isolatorschicht

Auf zwei der Siliziumchargen (0,5 bis 0,7 Ω cm), eine mit reinen und die andere mit platinieren Goldkolloiden modifiziert, wurde nach der Kolloidabscheidung in einer Plasmaanlage mit Sauerstoff und Silan eine Siliziumoxidschicht abgeschieden. Auf eine andere, mit Goldkolloiden modifizierte Siliziumcharge (1,0 bis 2,0 Ω cm) wurde ebenfalls in der Plasmaanlage eine Siliziumoxinitritschicht aus Silan und Luft abgeschieden.

Blindproben

Für jede Abscheidungszeit wurden zwei Siliziumstücke mit Kolloiden präpariert, von denen eine direkt nach der Kolloidabscheidung im Rasterelektronenmikroskop untersucht wurde, um Homogenität und Dichte der Halbleiterbedeckung festzustellen.

Die Dicke der aufgetragenen Isolatorschicht wurde an einer Blindprobe mit einem Ellipsometer gemessen. Die Oxidschichten sollten danach eine Dicke von 7,5 nm haben, die Nitritschichten 16 nm dick sein.

Eine weitere Blindprobe bestand jeweils aus einem Siliciumstück der betreffenden Charge ohne Kolloide, die mit den Kolloidproben zur Isolatorabscheidung in den Plasmaofen gelegt und anschließend mit den Frontkontakten versehen wurde. Diese zeigten, daß weder durch die Oxid- noch durch die Oxinitritschicht Strom fließen konnte.

Kontakteigenschaften

Strom/Spannungs-Charakteristik

Es sollte zunächst überprüft werden, ob die Abscheidung von Metall in kolloidaler Form auf einem Halbleiter zu einem Kontakt mit anderen Eigenschaften führt als die eines reinen Schottky-Kontaktes an einer vollständig mit Metall belegten Halbleiteroberfläche. Hierzu wurde das Edelmetall Gold in kolloidaler Form auf positiv dotiertem Silizium abgeschieden. Im Gegensatz zu auf p-Silizium aufgedampftem oder -gesputtertem Gold, was zu einem Kontakt mit annähernd ohmschen Verhalten führt, erhält man bei der Kolloidabscheidung einen Kontakt mit Diodenverhalten. Selbst wenn man eine Vermischung der Materialien Gold und Silizium ausschließt und eine Strom/Spannungs-Kurve für den idealen Silizium/Gold-Schottky-Kontakt berechnet (Formel 1), erhält man in einem weiten Potentialbereich ein nahezu lineares Strom/Spannungs-Verhalten dieses Systems, vgl. Abb. 9.

Diese Beobachtungen stimmen mit den Untersuchungsergebnissen überein, die bei elektrochemischen Messungen an einer mit Edelmetallen modifizierten Galliumarsenid-Elektrode erhalten wurden.

$$i = j_0 \cdot [\exp(e/kT \cdot U) - 1],$$

$$\text{mit der Austauschstromdichte } j_0 = A \cdot m^*/m \cdot T^2 \cdot \exp(-e U_b/kT), \quad (1)$$

wobei: A = Richardson-Konstante und U_b = Barrierenhöhe

Die Steigung der Strom/Spannungskennlinien ist nicht für alle Meßpunkte und Proben gleich. Dies hängt vermutlich mit Dichte und Qualität der Silizium/Gold-Kontakte zusammen, worauf im folgenden Abschnitt noch eingegangen wird.

Bestimmung der Barrierenhöhen

Die Bestimmung der Barrierenhöhe an einem Halbleiter/Metall-Festkörperkontakt ist prinzi-

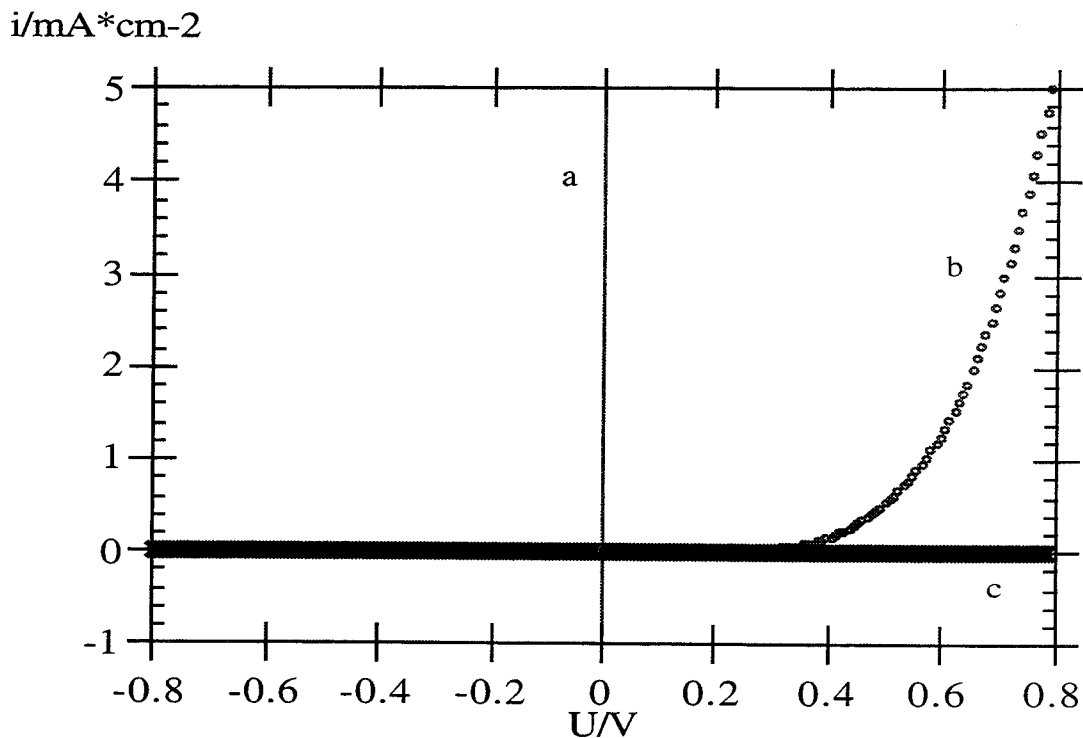


Abb. 9 Strom/Spannungskennlinie p-Silizium/Gold a) berechnet nach (1), b) gemessen p-Silizium/Gold-Kolloide neben Oxid c) Blindprobe, Erläuterungen s. Text

piell unkompliziert: Die Extrapolation einer Mott/Schottky-Gerade auf die y-Achse gibt die Spannung an, bei der die Raumladungskapazität unendlich groß ist. In diesem Zustand sind die Bänder flach. Daß ihr Betrag der Barrierenhöhe am Halbleiter/Metall-Kontakt entspricht, geht aus Abb. 10a und 10b hervor. Wie außerdem zu sehen ist, muß dafür folgende Voraussetzung erfüllt sein: Die Position der Bandkante an der Halbleiter/Metall-Kontaktfläche darf sich beim Anlegen einer äußeren Spannung nicht ändern.

Die Auswertung der potentialabhängigen Impedanzmessungen in der Mott-Schottky-Auftragung ergab für die mit Gold- bzw. platinieren Gold-Kolloiden und Oxid sowie Nitrit modifizierten Silizium-Zellen im Sperrbereich Geraden, wie sie in Abb. 11 gezeigt sind.

Die aus der Steigung nach Mott und Schottky ermittelte Dotierung des Siliziums ergibt sich zu $1,7 \cdot 10^{16}$ bis $2,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für die Oxid- und zu $5,3 \cdot 10^{15}$ bis $6,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ für die Nitrit-Proben, was in der Größenordnung den Angaben des Herstellers entspricht: $6,9 \cdot 10^{15}$ bis $9,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $1,4 \cdot 10^{16}$ bzw. $2,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Allerdings fällt auf, daß die Werte für die Oxidproben positiv, die der Nitrit-Proben hingegen deutlich negativ von den Hersteller-Angaben abweichen.

Die y-Achsenabschnitte liegen im Fall der Oxid-Proben von 1,06 bis 1,35 V, im Fall der Ni-

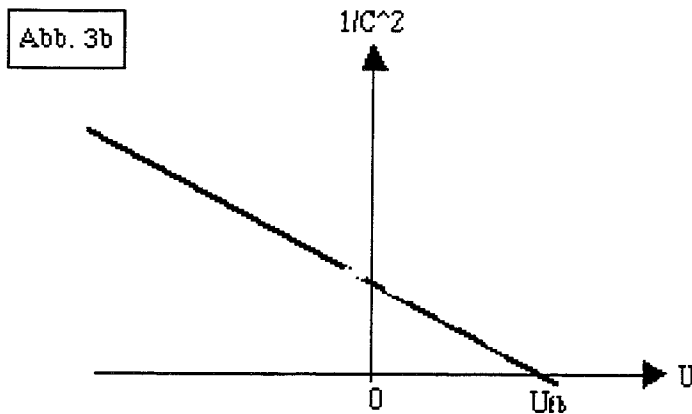
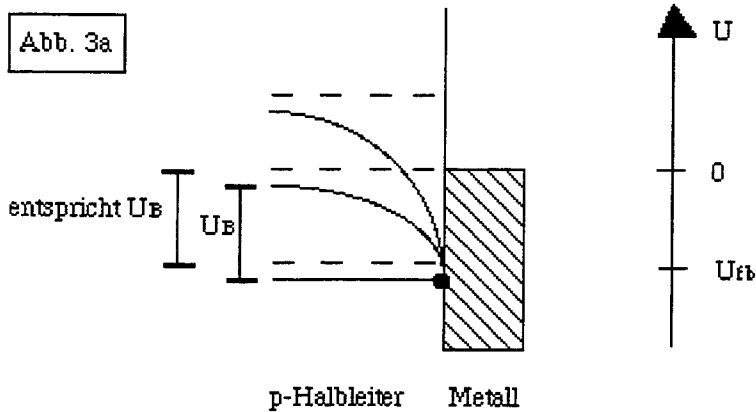


Abb. 10 Ermittlung der Barrierenhöhe einer Halbleiter/Metall-Festkörperzelle aus der Mott/Schottky-Auftragung, a) Bänderschema, b) Mott/Schottky-Auftragung

trit-Proben zwischen 0,87 und 0,99 V. Eine eindeutige Abhängigkeit von der Abscheidungszeit der Kolloide konnte nicht festgestellt werden. Dies wird durch Inhomogenitäten in der Bedeckung der Siliziumoberfläche bedingt, die im SEM zu sehen waren. Die Entwicklung einer Abscheidungstechnik, die zu völlig homogenen und, was das Abscheidungszeit/Bedeckungsgrad-Verhältnis betrifft, reproduzierbaren Oberflächenbedeckungen führt, ist noch nicht abgeschlossen. Eine weitere Einschränkung bezüglich der Aussagekraft der erhaltenen Werte liegt in der Schwankungsbreite der Meßwerte begründet. Diese liegt bei fast allen Messungen bei 50 bis 100 mV, bei der Messung, die einen y-Achsenabschnitt von 1,35 V ergab, sogar bei 150 mV, vgl. hierzu Abb. 11. In jedem Fall jedoch liegen die erhaltenen Werte deutlich über den Literatur-Werten für den Silizium/Gold-Kontakt (z. B. 320 mV [2]).

Da die Impedanzmessungen die Raumladungszone des gesamten Siliziumstücks erfassen, wird neben der Raumladungszone an den Silizium/Kolloid-Kontakten auch die an der Grenzfläche zur Isolatorschicht gemessen. Zudem dürfen die Kapazitäten der Isolatorschichten nicht vernachlässigt werden. Um Aussagen über die Barrierenhöhe an den Halbleiter/Metall-

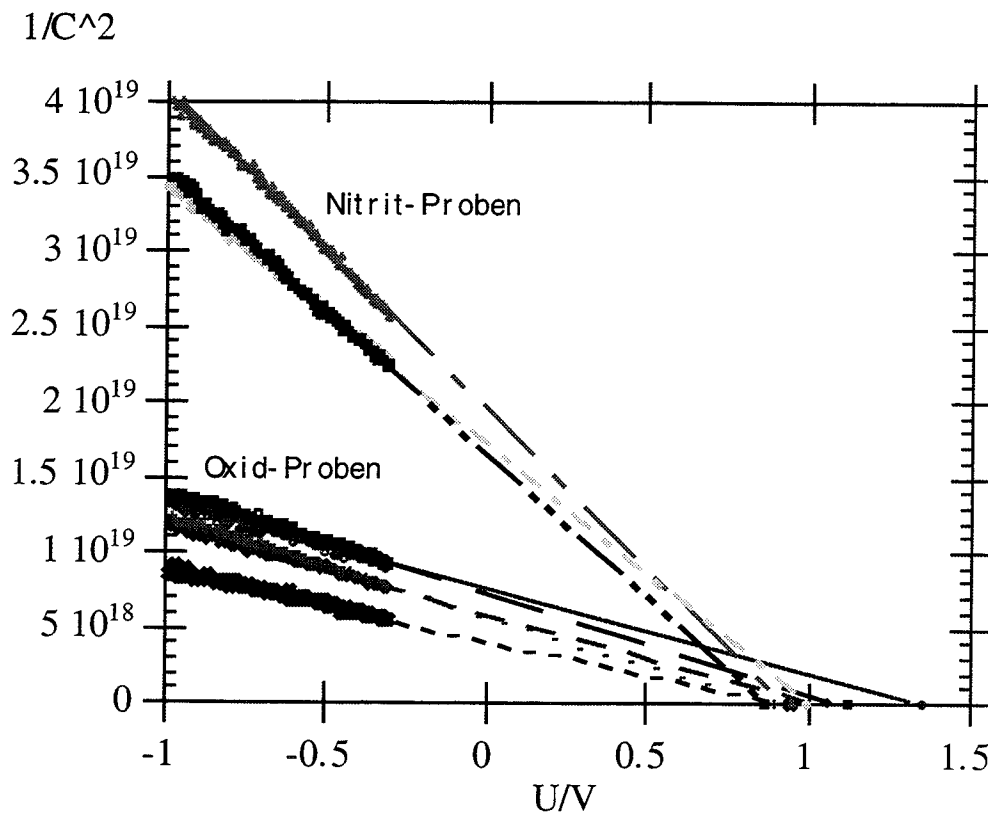


Abb. 11: Mott/Schottky-Geraden der mit Gold-Kolloiden und Nitrit bzw. Oxid modifizierten Silizium-Proben, extrapoliert auf die Spannungsachse.

kolloid-Nano-Kontakten treffen zu können, mußte ein Weg gefunden werden, die Kapazität an den Nanokontakten zu extrahieren.

Zunächst wurden die mit entsprechend dicken Isolatorschichten bedeckte Silizium-Blindproben vermessen. Die Kapazitätsmessungen ergaben für die Oxidproben eine Oxidkapazität von $9 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}^2$, die Nitritkapazität betrug $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}^2$.

Mit der Annahme, daß sich die Silizium/Isolator/Aluminiumfrontkontakt-Proben wie Plattenkondensatoren verhalten, und mit der Vereinfachung, daß es sich bei Oxid bzw. Nitrit als SiO_2 respektive Si_3N_4 um stöchiometrische Verbindungen handelt, ergab sich mit Formel (2)

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A/d \quad (2)$$

für Oxid und Nitrit eine Kapazität C von $5 \cdot 10^{-7} \text{ F/cm}^2$. Die unterschiedlichen Dicken d der Isolatorschichten kompensieren hierbei die verschiedenen Dielektrizitätskonstanten ε von Oxid und Nitrit. Die Fläche A war für alle Messungen gleich.

Wertet man die Impedanz in Abhängigkeit der angelegten Spannung in Form der Mott/Schottky-Auftragung aus, so zeigt der Verlauf, daß neben der Kapazität der Nanokontakte noch weitere Kapazitäten zu berücksichtigen sind, die für Oxid- und Nitrit-Proben verschieden sind.

Während bei den Oxidproben in Durchlaßrichtung ein $1/C^2$ -Plateau bei einer Kapazität von $3 \cdot 10^{-2} \text{ F/cm}^2$ zu erkennen ist, vgl. Abb. 12a, findet man in der Mott/Schottky-Auftragung der Messungen an den Nitrit-Proben eine Schulter bei etwa $2 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}^2$, vgl. Abb. 12b. Bei den mit platinieren Goldkolloiden modifizierten Nitrit-Proben ist zudem noch ein Plateau bei noch positiveren Spannungen zu sehen vgl. Abb. 12c. Die aus der Mott/Schottky-Auftragung, ermittelte Kapazität beträgt hier etwa $6 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}^2$.

Anscheinend spielen neben der Raumladungskapazität noch zwei weitere, spannungsunabhängige Kapazitäten eine Rolle. Während die Schulter der Impedanzkurven in der Mott/Schottky-Auftragung für die Nitrit-Proben gut der an den Blindproben bestimmten Nitritkapazität zuzuordnen ist, bleibt sowohl das Plateau der Oxidproben, als auch das der Nitritproben mit platinieren Gold-Kolloiden noch unverstanden. Versuche die Kurven mithilfe verschiedener Ersatzbilder zu simulieren, haben bis jetzt noch keine befriedigenden Ergebnisse liefern können. Damit bleibt zunächst ungeklärt, ob die bestimmten Barrierenhöhen von etwa einem Volt auf eine erhöhte "effektive Barriere" am Halbleiter/Metall-Kontakt zurück

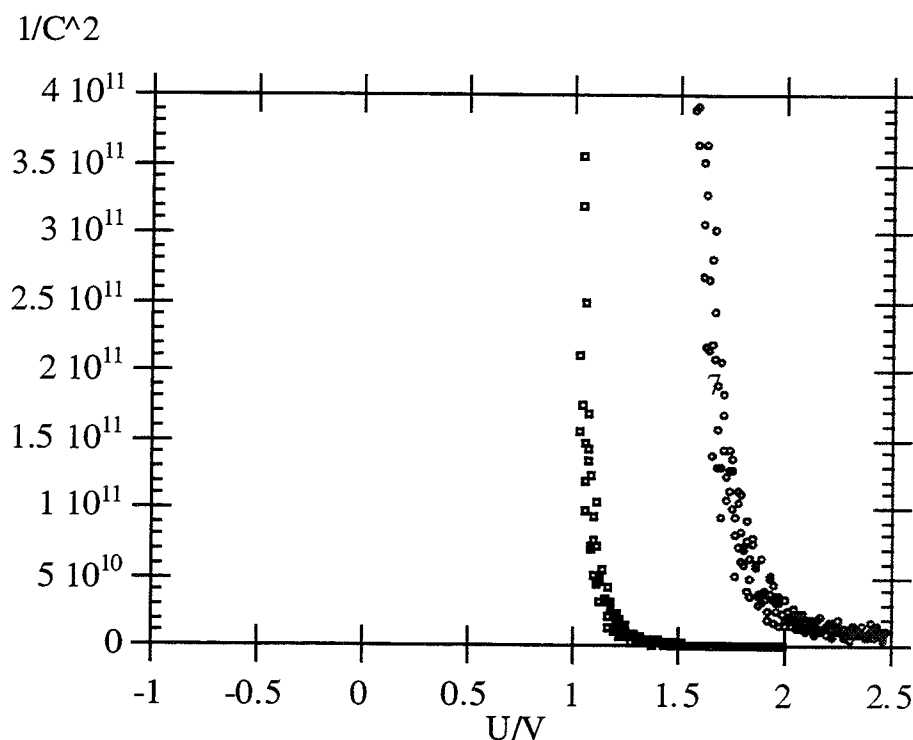


Abb. 12a: Impedanz-Messung in Durchlaßrichtung an mit Oxid und Gold-Kolloiden modifizierten Silizium, ausgewertet in der Mott/Schottky-Auftragung. $A = 1,04 \text{ mm}^2$

zu führen ist, wie es von Tsubomura vorgeschlagen worden ist.

Einfluß des Kolloidmaterials

Da die Literatur-Werte für die Barrierenhöhen an p-Silizium/Gold- und p-Silizium/Platin-Kontakten sich nur um 50 mV unterscheiden, war von daher kein Einfluß der verwendeten Kolloidmaterialien zu erwarten. Auf der anderen Seite ist bekannt, daß Gold und Silizium

sich deutlich stärker mischen als Platin und Silizium. Die Verwendung der etwas aufwendiger herzustellenden platinieren Goldkolloide sollte deshalb zu einem besseren Kontakt führen, d. h. zu einem Kontakt mit einer für das gewählte System größtmöglichen Barriere und den geringsten Rekombinationsverlusten. Diese Erwartungen haben sich jedoch nicht bestätigt, was jedoch an den Präparationsbedingungen gelegen haben kann, die, wie bereits erwähnt, zu nur bedingt reproduzierbaren Ergebnissen geführt haben.

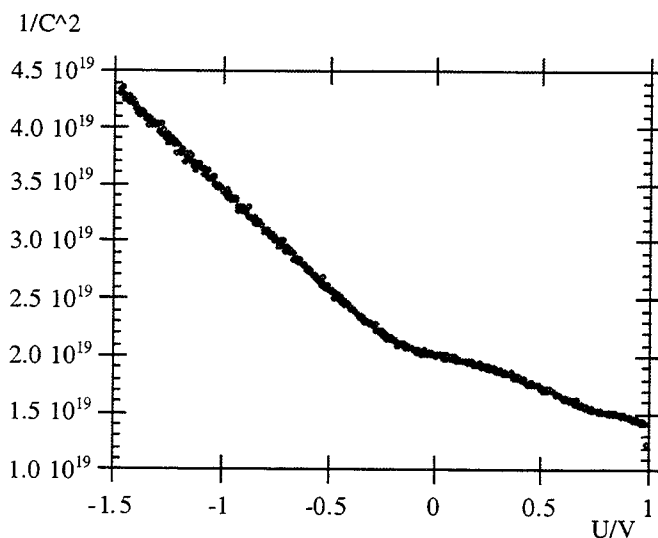


Abb. 12b: Impedanz-Messung an mit Nitrit und Gold-Kolloiden modifizierten Silizium, ausgewertet in der Mott/Schottky-Auftragung. $A = 1,04 \text{ mm}^2$

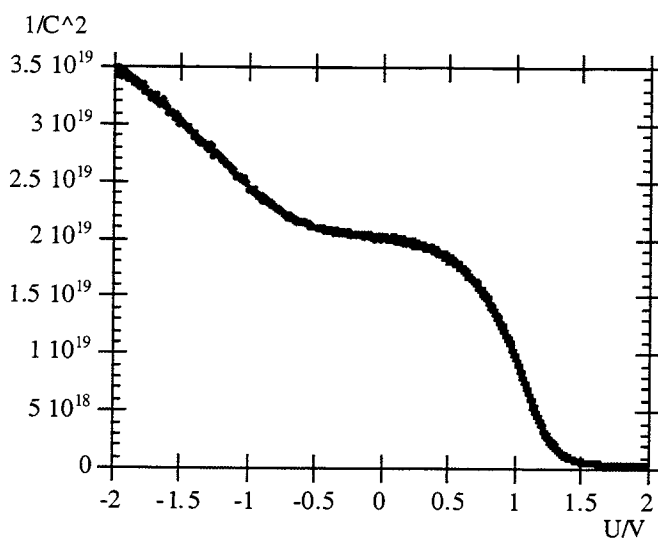


Abb. 12c: Impedanz-Messung an mit Nitrit und platinieren Gold-Kolloiden modifizierten Silizium, ausgewertet in der Mott/Schottky-Auftragung. $A = 1,04 \text{ mm}^2$

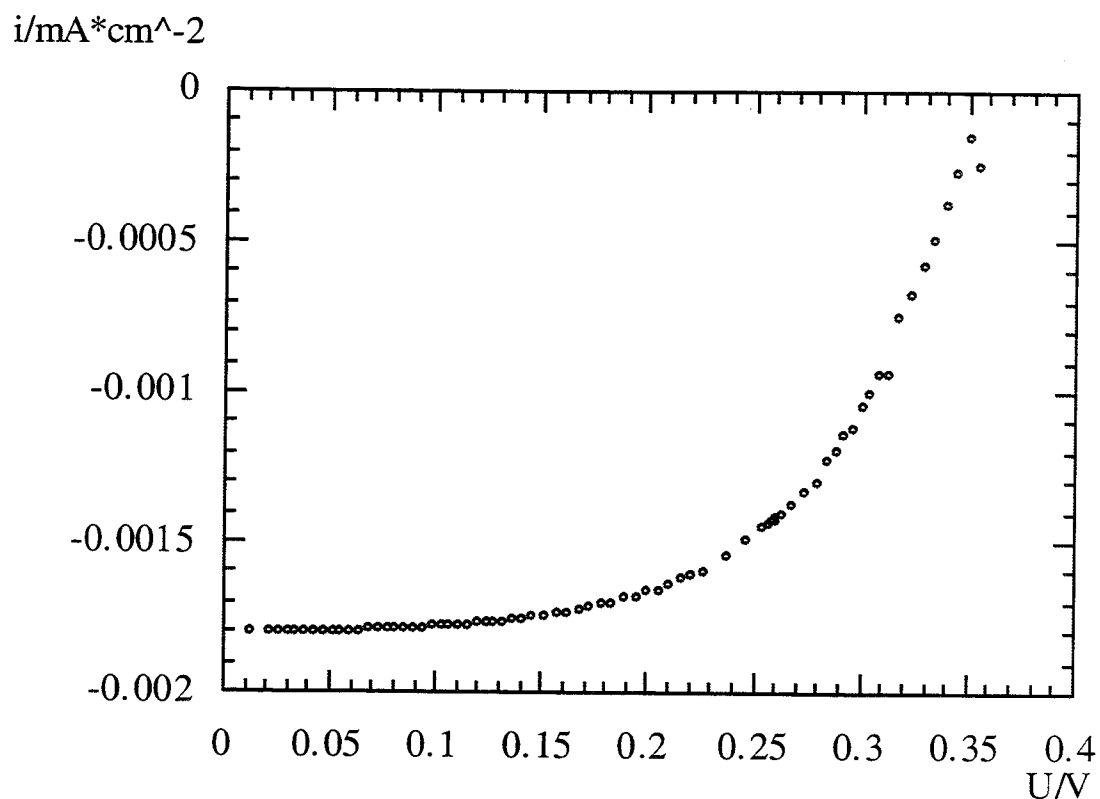


Abb. 13: Photostrom/Spannungs-Kurve einer mit Gold-Kolloiden und Oxid modifizierten Silizium-Zelle

Photoeffekt

Im Gegensatz zu Silizium/Gold-Proben, bei denen Gold aufgesputtert worden ist, zeigen die kolloidmodifizierten Proben alle einen Photoeffekt, wie es exemplarisch in Abb. 13 für eine mit Goldkolloiden und Oxid modifizierten Silizium-Zelle gezeigt ist.

Die in Abb. 13 gezeigte Photostrom/Spannungskurve ist mit einer Photospannung von etwa 360 mV die wirkungsvollste der hergestellten kolloidmodifizierten Silizium-Zellen. Trotzdem wird dieses Ergebnis als sehr positiv beurteilt, da die erzielte Photospannung bereits der in der Literatur zu findenden Barrierenhöhe entspricht. Das bedeutet entweder, daß durch die angewandte Technik der Kolloidmodifizierung die Rekombinationsverluste auf nahe Null zurückgedrängt werden konnten, oder es ist vorstellbar, daß durch die Verwendung der kleinen Nano-Kontakte die Barriere an der Halbleiter/Isolator-Grenze bestimmt wird. So könnten in Halbleiter/Metall-Solarzellen weitaus größere Photospannungen erzielt werden als bisher für möglich gehalten.

Literatur

- [1] "Preparation of a Langmuir-Blodgett Layer of Ultrafine Platinum Particles and Its Application to n-Si for Efficient Photoelectrochemical Solar Cells", S. Yae, I. Nakanishi, Y. Nakato, N. Toshima, H. Mori; *J. Electrochem. Soc.* 141 (11), 3090 (1994)
- "Efficient Photoelectrochemical Solar Cells Equipped with an n-Si Electrode Modified with Colloidal Platinum Particles", S. Yae, R. Tsuda, T. Kai, K. Kikuchi, M. Uetsuji, T. Fuji, M. Fujitani, Y. Nakato; *J. Electrochem. Soc.*, 141 (11), 3090 (1994)
- "Efficient Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide on a p-Type Silicon (p-Si) Electrode Modified with Very Small Copper Particles", R. Hinogami, T. Mori, S. Yae, Y. Nakato; *Chem. Lett.* 1725 (1994)
- [2] E. H. Rhoderick, R. H. Williams, "Metal-Semiconductor Contacts", Clarendon Press 1988

4. Kombinationselektroden organischer und anorganischer Halbleiter

Zum Arbeitsschritt 4.1 "Auswahl geeigneter Materialkombinationen" werden im ersten Teil die in der Literatur bereits durchgeführten Untersuchungen dargestellt. Diese Daten und die Erfahrungen (aus vorangegangenen Projekten) im ISFH mit organischen Halbleitern im Einsatz als organische Solarzellen und zur reinen Sensibilisierung führen im zweiten Teil zur Auswahl geeigneter Systeme.

Theoretisches

Einführung und allgemeine Übersicht

Anorganische Halbleiter sind bereits 1968 von Gerischer und Tributch [Gerischer 68] mit einem organische Farbstoff beschichtet und in einer photoelektrochemischen Zelle untersucht worden. Sie konnten damit die Sensibilisierung einer Zinkoxidelektrode durch den Farbstoff Rhodamine B nachweisen, da die gemessenen Photoaktionsspektren genau dem Absorptionsspektrum des Farbstoffes folgten. Dabei wurde auch gefunden, daß von dem auf der Halbleiteroberfläche adsorbierten Farbstoff nur eine monomolekulare Schicht in der Lage ist ein durch Lichtabsorption generiertes Elektron in den Halbleiter zu injizieren [Memming 71].

Andere anorganische Halbleiter (Si, GaAs, TiO₂) wurden später in dieser Sensibilisierungszelle von einigen Arbeitsgruppen wie z.B. von Tsubomura [Tsubomura 76] und Grätzel [Grätzel 91] untersucht. Si, GaAs, InP und einige II-VI Verbindungen auf der Basis von Cd- (Chalkogeniden) sind auch als Festkörperzellen untersucht worden [Forrest 88] [Lewis 93], die immer den typischen Aufbau einer p/n-Heterojunction hatten. Auch hier wurde ein monomolekularer Injektionsprozeß gefunden. Bemerkenswert ist, daß am Silizium durch das Bedampfen mit CuPc (Si/CuPc/ Au) eine Erhöhung der Potentialbarriere auf 0.7 eV gefunden wurde. Dieser Effekt wird mit der Erhöhung der Oberflächenzustandsdichte nah der mittleren Bandlückenenergie beschrieben und führt so zu einem Fermielevelpinning an der Oberfläche durch den Farbstoff [So 88]. Dieser Effekt kann auch bei anderen anorganischen Halbleitern gefunden werden. Im folgendem werden einige der interessantesten Kombinationselektroden referiert.

II-VI-Halbleiter

II-VI-Halbleiter sind von besonderem Interesse, da sie den Übergang von den kovalent gebundenen (Si, GaAs, InP) zu den ionisch gebundenen (SrTiO₃, TiO₂, ZnO) Halbleitern darstellen. Besonders die Gruppe der Cd-Chalkogenide (wie CdS, CdSe, CdTe) zeigt ein großes

Potential für unterschiedlichste Anwendungen. Aufgrund der stark variierenden Differenzen der Elektronegativitäten zwischen Cd und den Elementen der VI Gruppe ist die Bindungsart sehr unterschiedlich. Bei CdTe liegt mit einer Differenz von 0.4 eV eine eher kovalente Bindung bei CdS mit 0.8 eV eine eher ionische Bindung vor (CdSe 0.65 eV). Bei den eher ionischen Bindungen erwartet man eine größere Variation der Kontakteigenschaften als bei den rein kovalent gebundenen Halbleitern (Si, etc).

Einer Vielzahl an Untersuchungen sind an Festkörperdünnschichtzellen auf der Basis von CdS und verschiedenen Phthalocyaninen durchgeführt worden. Dabei werden dünne Schichten CdS auf ITO durch Aufdampfen im Hochvakuum, elektrochemische Abscheidung in DMSO (dimethylsulfoxid) oder wäßrige elektrochemische Abscheidung unter verschiedenen Abscheidebedingungen (konst. Reduktionspotential, zyklisches Potential, konst. Oxidationsstrom). Die besten Schichten entstehen bei der elektrochemischen Abscheidung in DMSO [Gastonguay 90]. Sie sind etwa 400 nm dick und zeigen sich im SEM als glatte Schichten. Die Röntgenbeugungsanalyse zeigt, daß die Schichten kristallin und in der (111)-Ebene des kubischen CdS orientiert sind. Die photoelektrochemische Charakterisierung in S^{2-}/S_x^{2-} in 1 M NaOH (Gleichgewichts-potential:-0.74 V [SCE]) weist eine lineare Abhängigkeit des Kurzschlußstromes (I_{SC}) mit der Intensität aus. Mott-Schottky-Messungen der Schichten von 1 bis 15 kHz ergeben ein Flachbandpotential von -0.91 V und eine Ladungsträgerdichte von $6.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Das CdS wird mit einem Phthalocyanin (PC) und Anschließend mit einem Metall bedampft, das einen ohmschen Kontakt zum PC eingeht (i.a. Au, bei CuPc wird auch Cu verwendet). Hor und Loutfy [Hor 83] untersuchten das photovoltaische Verhalten von CdS Schichten im Kontakt mit H_2Pc , $ZnPc$, $MgPc$, $CuPc$, $MnPc$, $PbPc$ und $VoPc$. Diese Sandwichstrukturen zeigen alle, bis auf die Zellen mit $MnPc$, photovoltaische Effekte. I_{SC} steigt linear und die Leerlaufspannung(U_{OC}) logarithmisch mit der Bestrahlungsintensität an. Dies ist das Verhalten, das man von einer idealen Diode erwartet. Die Auswertung nach der Diodengleichung ergibt Quality-Faktoren im Bereich von 0.94 bis 3.6 und Füllfaktoren von 0.25 bis 0.47. Aus dem Vergleich der Photoaktionsspektren bei Beleuchtung durch CdS und Pc mit den Absorptionsspektren kann man schließen, daß der aktive Kontakt an der Grenzfläche CdS/Pc liegt. Als bestimmender Faktor für die gemessenen Wirkungsgrade im Bereich von 0.024 % bis 0.068 % wird die Effizienz der Ladungsträgergeneration angenommen. In theoretischen Überlegungen wird davon ausgegangen, daß Lichtabsorption zur Exzitonengeneration führt. Diese diffundieren zum Interface, wo sie durch das eingebaute elektrische Feld getrennt werden. Die Wirkungsgrade der Zellen nehmen in der folgenden Reihenfolge ab:

$$ZnPc > MgPc > H_2Pc > VOPc, PbPc, CuPc > MnPc.$$

Für dieses Verhalten ist bislang keine einfache Erklärung gefunden worden, weder basierend auf dem Verhalten von Al/Pc -Einschichtzellen noch auf den Oxidationspotentialen der Pc's.

Gastonguay [Gastonguay 90] erzielt vergleichbare Ergebnisse, liegt allerdings mit seinen Wirkungsgraden mit 0.19 % für eine CdS/CIAIPc Zelle deutlich über den vorher referierten Werten. Diese Schichten sind mit 1 μm sehr viel dicker als obige Schichten. SEM Bilder zeigen, daß das Phthalocyanin in großen Kristalliten aufwächst, deren Leitfähigkeit deutlich besser sein muß als die der dünnen Schichten. Dadurch kann der Serienwiderstand der PC Schicht sinken und damit der Wirkungsgrad steigen. Allerdings ist die Stabilität dieser Zellen nicht sehr gut. Bereits nach 30 Stunden ist I_{SC} um 40 % gesunken. Als Mechanismus zur Photostromgeneration sieht Gastonguay eine Generation von Exzitonen, wie sie von Loutfy und Antohe [Antohe 92] angenommen wird, nicht als zwingend an. Er geht von der direkten Generation von Elektronen und Löchern in beiden Schichten aus. Bestimmender Mechanismus ist die Rekombination der Minoritätsladungsträger aus dem CdS mit denen des Pc's an der Grenzfläche, da er nur einen signifikanten Photostrom mißt, wenn beide Halbleiter angeregt werden. Die eindeutige Klärung des Mechanismus steht zur Zeit noch aus.

GaAs

GaAs hat mit 1.3 eV eine so kleine Bandlücke, daß es bereits im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich stark absorbiert. Die Beschichtung mit einem Farbstoff führt somit nicht notwendigerweise zu einer Verbesserung der opto-elektrischen Zelleigenschaften. Anorganisch/organische Heterojunction sind mit GaAs vor allem an orientierten Einkristallen untersucht worden. Als organische halbleitende Materialien in Festkörperzellen sind Polypyrrol und Polythiophene auf n-GaAs (100) [Garnier 87] und Perylentetracarbonsäure-dianhydride auf n-GaAs (100) [Hirose 94] verwendet worden. n-GaAs/Polypyrrol wurde auch mit Hexacyano-ferrat als Redoxsystem in PEC-Zellen vermessen [Lewis 93].

Das opto-elektrische Verhalten der Festkörperzellen läßt sich im allgemeinen gut mit der modifizierten Shockley-Gleichung beschreiben, die von dem idealen Diodenverhalten mit einem zusätzlichen Serienwiderstand, der dem Bulk-Widerstand des organischen Materials zugeschrieben werden kann, ausgeht. Für die Zelle n-GaAs/Polythiophen/Au ergeben sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Polymers (25 nm - 100 nm) Sättigungsstromdichte $4.4 \cdot 10^{-10}$ bis $1.4 \cdot 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$, Quality-Faktoren von 1.64 bis 1.78 und Barrierenhöhen von 0.9 eV bis 0.75 eV. Zur Beschreibung der Kontakte kann man die Zelle auch als Metall-Isolator-Halbleiterkontakt (MIS) ansehen, wodurch sich der Anstieg des Quality-Faktors nicht aber der Anstieg der Sättigungsstromdichte mit der Schichtdicke erklären läßt. Die besten Ergebnisse waren bei 25 nm Polythiophen (PT) gemessen worden. Verglichen mit der reinen Schottky-Zelle GaAs/Au mit einem Wirkungsgrad von 14 % (bezogen auf die absorbierten Photonen) erreicht die Heterojunction GaAs/PT/Au 17.5 %, welcher im wesentlichen auf die Erhöhung der Leerlaufspannung um 240 mV zurückgeführt werden kann. Letzteres kann zum Teil durch die Erhöhung des eingebauten elektrischen Feldes um 0.16 V auf 0.93 V und zum

Teil durch Reduktion des Dunkelstromes (zu sehen an der Sättigungsstromdichte) erklärt werden [Garnier 87]. Die PEC-Zellen mit Polypyrrol in Hexacyanoferrat zeigten sogar Leerlaufspannungen von 1.4 V, die allerdings nur noch als Photokorrosionsprozeß beim Kontakt mit dem wäßrigen Elektrolyten verstanden werden kann [Lewis 93].

Si

Aufgrund seiner technischen Relevanz ist Silizium und sein opto-elektrisches Kontaktverhalten in der Vergangenheit intensiv studiert worden. Heterokontakte mit organischen Materialien sind hierbei vor allem unter dem Aspekt der chemischen Kontrolle des Verhaltens des Siliziumkontaktes betrachtet worden. Zu diesem Zweck sind Polyacetylene, Polypyrrole und Polythiopene eingesetzt worden. So zeigt zum Beispiel mit I₂ chemisch dotiertes Polyacetylen im Kontakt mit n-Si eine gute Diodencharakteristik (Potentialbarriere 0.7 V, Sättigungsstromdichte: $2 \cdot 10^{-8} \text{ Acm}^2$), bei Dotierung mit Kalium allerdings eine ohmsche Charakteristik [Sailor 90]. Problematisch ist auch der Einsatz von Silizium im Elektrolyten, da n-Si in wäßrigen Lösungen nicht stabil ist. Dieses Verhalten verschwindet nach der Beschichtung mit Polyacetylen. In wäßriger Iod/Iodid Lösung kann man stabile Leerlaufspannungen und Photoströme bestimmen [Lewis 93]. An reinen Festkörperkontakten von p-Si mit Perylentracarbonsäure-dianhydrid (PTCDA) mißt man eine deutliche Erhöhung der Potentialbarriere auf 0.75 V gegenüber dem reinen Schottky -Kontakt mit 0.3 V bis 0.4 V. Untersuchungen von Antohe [Antohe 91] von Aufdampfschichten aus Perylentracarbonsäurediimid und Kupferphthalocyanin im Kontakt mit p-Si zeigen im Dunkeln Barrierenhöhen von 0.63 V bzw. 0.59 V. Die Kontakte werden innerhalb eines thermionisches Emmissionsmodell mit raumladungsbegrenzten Strömen interpretiert. Unter Beleuchtung hat Yanagi [Yanagi 93] die Festkörperzelle n-Si/AlClPc/Au vermessen. Er findet für eine 10 nm dicke PC-Schicht eine Erhöhung der Leerlaufspannung auf 0.42 V (n-Si/Au: 0.2 V) und damit eine Erhöhung des Wirkungsgrades auf 0.57 % (n-Si/Au: 0.34 %). Gleichzeitig sinkt allerdings der Füllfaktor auf 0.36 (n-Si/Au: 0.44), was auf den durch das AlClPc erzeugten zusätzlichen Serienwiderstand hinweist. Ein weiterer Einsatzpunkt organisch/anorganischen Heterojunction liegt in der Herstellung schneller und effizienter Photodetektoren. So und Forrest [So 89] berichten von einem ITO/PTCDA/p-Si Detektor, der einen internen Quantenwirkungsgrad von fast 100 % und Ansprechzeiten von 100 ps bis 1 ns (bei 50 V Polarisation in Sperrichtung) hat.

TiO₂

TiO₂ ist derzeit für die Untersuchung von organisch/anorganischen Heterojunction von besonderem Interesse, da es 1991 Grätzel [Grätzel 91] gelungen ist, eine photoelektrochemische Solarzelle auf der Basis der Sensibilisierung von hochporösem TiO₂ durch den Farbstoff

$\text{Ru}(4,4\text{'dicarboxy-2,2'bipyridin})_3^{2+}$ mit einem Wirkungsgrad von 7.1 % zu realisieren. Die Injektion von im Farbstoff generierten Ladungsträgern in das TiO_2 ist nur aus der direkt an das TiO_2 adsorbierten Monolage des Farbstoffes effektiv möglich. Interessant für Grundlagenuntersuchungen ist das TiO_2 vor allem, weil es aufgrund seiner hohen Oxidationsstufe chemisch stabil ist, und eine große Bandlücke von 3.06 eV besitzt, die die direkte Untersuchung der Ladungsträgergeneration und -rekombination im Farbstoff stark vereinfacht. Beachtenswert ist, daß sich das Flachbandpotential vom TiO_2 mit dem pH-Wert des Elektrolyten ändert. Es liegt bei pH14 bei -0.9 V (NHE) [Rimmasch 92] und ändert sich um 59 mV pro pH-Einheit [Memming 84].

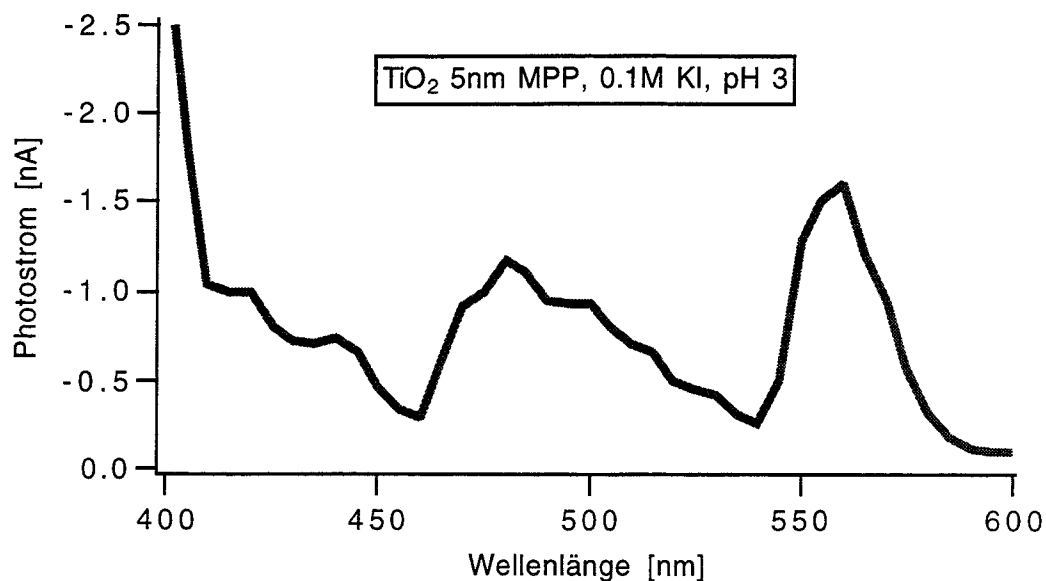
Experimentelles

Als Ausgangsmaterialien für die anorganischen Halbleiter werden zur Zeit n- TiO_2 , p-SiC, p-GaAs, n- WO_3 und n-CdS benutzt. Das Hauptgewicht der Untersuchungen liegt vorerst bei den TiO_2 -Elektroden, die in drei verschiedenen Dotierungskonzentrationen ($1 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ bis $1 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$) vorliegen. Vor allem die TiO_2 Kristalle mit der niedrigsten Dotierung von $1 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ zeigen eine hohe Transmission für Wellenlängen oberhalb 420 nm und eignen sich daher für opto-elektrische Versuche bei denen die Kombinationselektroden sowohl durch den anorganischen Halbleiter als auch durch organischen Farbstoff bestrahlt werden. Aus diesen Messungen ist es leichter möglich Lage und Ausdehnung der Raumladungszone zu ermitteln als im Falle einer einseitigen Beleuchtung.

Bei den Farbstoffen stehen uns derzeit ein Perylen-Pigment (MPP) und Zink-Phthalocyanin (ZnPc) zur Verfügung, die von uns bereits in rein organischen Solarzellen untersucht worden sind. Weiterhin sind zwei Naphtalin-Pigmente (Z-NP, E-NP), Tetrapyridotetraazaporphyrinatozink (TPyTAPZn) und das Zink-Hexadecafluorphthalocyanin (ZnPcF_{16}). Letzteres scheint besonders interessant zu sein, da sein Absorptionsgebiet noch größer als das des ZnPc ist und es ein n-artiges Leitungsverhalten zeigt (im Gegensatz zum reinen ZnPc, welches sich p-artig verhält).

Die organischen und anorganischen Materialien werden zuerst allein im Redoxsystem bezüglich ihrer spektralen Photoströme und ihrer Strom-Spannungs-Charakteristika untersucht. Als Redoxsysteme werden zum einen Hexocyanoferrat und das Iod/Iodid System verwendet. Letzteres hat sich bei Sensibilisierungsmessungen am TiO_2 als besonders geeignet erwiesen. Typischerweise werden pH-Wert und Konzentration der Elektrolyten variiert.

Eine weitere Charakterisierung der Zellen ist die Bestimmung der optischen Konstanten sowie der Schichtdicke. Zu diesem Zweck werden im Aufdampfprozeß zusätzlich Farbstoffschichten auf Quarz-Glas hergestellt. An diesen Proben können die optischen Konstanten aus Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmt werden. Bei den Halbleiter-Kontakten



sind die Messungen nur in Reflexion möglich, da die meisten verwendeten anorganischen so dick sind, daß sie opak sind. Der Wegfall der Transmissionsmessungen muß durch Reflexionsmessungen mit unterschiedlichen Einfallswinkeln und Polarisierungen kompensiert werden. Die apparativen und theoretischen Vorarbeiten hierzu sind derzeit noch nicht abgeschlossen. Für letztere werden die Grundlagen bereits dargestellt.

Es sind Arbeiten über neue Kontakte, den organisch-anorganischen Kombinationselektroden (Arbeitsschritte 4.1, 4.2 und 4.3) durchgeführt worden. Ein Schwerpunkt lag dabei auf der Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der organisch /anorganischen Mehrschichtsysteme. Diese Daten sind wesentliche Voraussetzung für die in Arbeitsschritt 4.4 zu bestimmenden quantitativen Aussagen über die wirkungsgradbegrenzenden Faktoren.

Auswahl der Materialien (Arbeitsschritt 4.1)

Als erster Farbstoff wurde das oben genannte Perylen-Pigment verwendet. Eine erste wellenlängenabhängige Photostrommessung zeigt die obige Abbildung. Es handelt sich dabei um eine 5 nm dicke MPP-Schicht auf TiO₂ (Dotierung $1 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$) in 0.1 M KI bei pH3. Zu erkennen ist hier das Absorptionsspektrum des MPP mit den Maxima bei 480 nm und 560 nm. Allerdings sind die Kontakte unter diesen Bedingungen nicht stabil, so daß überhaupt nur frisch hergestellte Proben ein derartiges Verhalten zeigen. Normalerweise sieht man also dann im Aktionsspektrum nur die Absorption durch das TiO₂. Leider ist es an diesem System nicht gelungen, stabile, injizierende Kontakte reproduzierbar herzustellen.

Bei der Auswahl geeigneter Materialien für die anorganisch / organische Heterokontakte ist es bislang nicht gelungen, ein System zu finden, welches sowohl als Festkörperzelle (FK-Zelle) als auch als photoelektrochemische Zelle (PEC-Zelle) eindeutige, der Heterokontakte

zuordbare primäre Photoeffekte (Photostrom) aufweist. So zeigen zwar FK-Zellen bestehend aus Indium / Titandioxid / Zinkphthalocyanin (ZnPc) /Gold eindeutig primäre Photoeffekte von beiden Halbleitern, allerdings war es nicht möglich im Elektrolyten mit Hexacyanoferrat oder dem Iod/Iodid-System diese Photoeffekte zu messen. Daß Hexacyanoferrat das geeignete Redoxsystem sein müßte, zeigt Abb. 2. Hier ist eine ITO-Schicht (Indium Zinn Oxid, dies ist eine transparente und leitfähige Schicht auf einem Glassubstrat) mit 40 nm ZnPc bedampft worden und in Hexacyanoferrat bei pH 13 vermessen worden. Man sieht, daß die Quantenausbeute (photogenerierte Ladungsträger pro einfallende Photonen) zwar recht gering ist, aber eindeutig dem Absorptionsspektrum des ZnPc folgt.

Die leichte Verschiebung der spektralen Quantenausbeute gegenüber der Absorption kann durch den sekundären Photoeffekt (Photoleitung) erklärt werden. Da nicht die gesamten 40 nm zur Photostromgeneration beitragen, wirkt der Rest der Schicht als optischer Filter und Photoleiter, der bei Absorptionsmaxima und -minima sehr hohe Widerstände zeigt, dazwischen aber ein Minimum im Widerstand hat. Das Resultat solcher gekoppelter Photostrom- und Photoleitungsspektren ist eine Erniedrigung der Absorptionsmaxima und eine Erhöhung der Absorptionsflanken (also Verschiebung des Spektrums).

Das gleiche Verhalten ist bei Zellen mit Hexadecafluorzinkphthalocyanin (ZnPcF_{16}) als organischer Halbleiter zu beobachten. Da es möglich war Festkörpersolarzellen herzustellen, muß davon ausgegangen werden, daß in der PEC-Zelle eine zusätzliche, der anorganisch / organischen entgegenwirkende, Barriere am Interface organischer Halbleiter Elektrolyt entsteht und den Ladungstransfer effektiv verhindert.

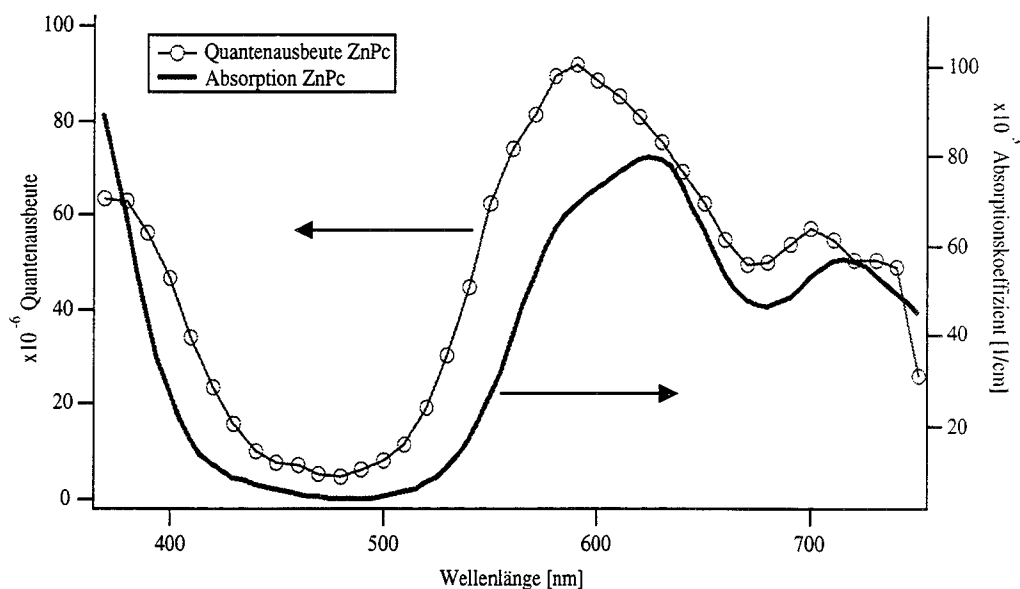


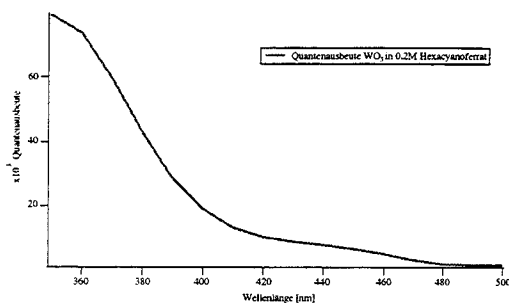
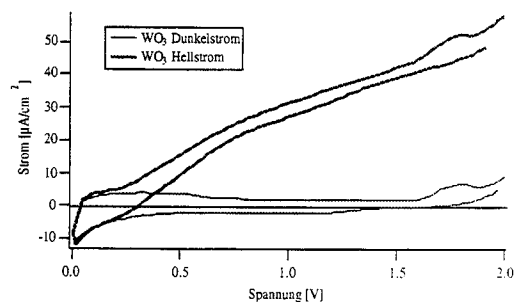
Abb. 2: Spektrale Quantenausbeute einer 40 nm ZnPc-Schicht auf ITO in Hexacyanoferrat (pH 13, 0.1M) im Vergleich mit dem spektraler Absorptionskoeffizienten von ZnPc. (Spannung: 0.1 V vs SCE)

n-WO₃

Als neues anorganisches Halbleitermaterial wurden Wolframoxid-Schichten ausgewählt, da sie mit ihrer bei 500 nm liegenden Absorptionsbande hervorragend geeignet scheinen, um die Effekte, die organische Halbleiter, die sichtbares Licht absorbieren, erzeugen, von denen der anorganischen Halbleiter zu trennen.

Die Wolframoxid-Schichten werden analog zu dem bei Jean Desilvestro beschriebenen Verfahren hergestellt. Hierzu werden 0.5 mm dicke Wolframbleche für etwa 20 Minuten im Sauerstoffstrom bei 950° C getempert. Die Abkühlphase findet in einer Stickstoffatmosphäre statt. Vor der Beschichtung mit einem Farbstoff werden die Proben überprüft indem Cyclovoltogramme und Aktionsspektren aufgenommen werden.

Die Cyclovoltogramme (Abb. 4) der unbeschichteten WO₃-Elektroden zeigen im Dunkeln ihren Durchbruchbereich bei 1.8 V vs. Ag/AgCl, wohingegen unter Belichtung anodische Ströme bereits 0.35 V vs Ag/AgCl gemessen werden. Dies ist analog zu den von J. Desilvestro beschriebenen Elektroden und unterstreicht noch einmal das n-artige Verhalten. Am Aktionsspektrum in Abb. 3 ist deutlich zu erkennen, daß es sich beim WO₃ um einen indirekten Halbleiter handelt, da der eigentlichen Absorptionsbande noch eine weitere mit einem Maximum bei 440 nm vorgelagert ist. In der PEC-Zelle wurde allerdings auch beim WO₃ weder beim Perylen-Pigment (MPP), ZnPc noch beim ZnPcF₁₆ ein primärer Photoeffekt gemessen.

Abb. 3: Spektrale Quantenausbeute von WO₃Abb. 4: Cyclovoltogramm WO₃ mit und ohne Beleuchtung (370nm) (vs. Ag/AgCl)

Kombinationselektroden organischer und anorganischer Halbleiter

Nach Literaturangaben sollte der angeregte Zustand der Phthalocyanine oberhalb der Leitungsbandkante des TiO_2 liegen, wohingegen der Grundzustand innerhalb des Bandlücke des TiO_2 liegt. Daraus resultiert, daß eine Ladungstrennung am Interface vom anorganischen Halbleiter zu diesen Farbstoffen möglich sein sollte. Wie bereits im letzten Zwischenbericht ausgeführt wurde, ist aber keine direkte Separation von photogenerierten Ladungsträgern an diesem Interface bei Verwendung von Hexacyanoferrat oder Iod/Iodid als Redoxsystem beobachtet worden. Dies könnte zum einen an einer nicht idealen Ausbildung des Kontaktes liegen, wobei Oberflächenzustände am TiO_2 eine Injektion von Elektronen vom LUMO des Phthalocyanins in das Leitungsband des TiO_2 verhindern, zum anderen durch den Kontakt des Farbstoffes zum Elektrolyten. Dieser müßte dann obiger Injektion gerade entgegenwirken, um diese aufzuheben. In einem Ersatzschaltbild würde man dieses Verhalten mit zwei gegeneinander verschalteten Dioden darstellen. Um letzteres zu testen, wurde ein weiteres Redoxsystem untersucht, mit welchem auch schon Bards [Jaeger 80] Messungen an Phthalocyaninen durchführen konnte. An diesen Heterokontakten sind Kennlinien (unter Beleuchtung und im Dunkeln) und Photoaktionsspektren bei verschiedenen angelegten Spannungen gemessen worden. Diese Daten können am Ende in einem Model zur energetischen Lage der Bänder in den Halbleitern verstanden werden.

Kennlinien von TiO_2 / ZnPc Elektroden

Die Messungen sind, analog zu denen von Bard, in 1 M KCl mit Phosphatpuffer (pH=6.7) und 10 mM Hydrochinon (H_2Q) durchgeführt und gegen eine Ag/AgCl Referenzelektrode gemessen worden. Vor den Messungen ist das Redoxsystem mit Stickstoff gespült worden. Die Phthalocyanin-Schichten werden wie bereits beschrieben mittels eines Aufdampfprozesses in unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt.

Reine n- TiO_2 Elektroden zeigen anodische Photoströme unter monochromatischer Beleuchtung für Wellenlängen kleiner als 420 nm, die auf die direkte Anregung des TiO_2 zurückzuführen sind. Oberhalb von 420 nm sieht man sogenannte sub-bandgap Photoströme, die durch Anregung von Ladungsträgern aus Zuständen innerhalb der Bandlücke (z.B.: Oberflächenzustände) ins Band zustande kommen. Die gemessenen Quantenausbeuten für diese sub-bandgap Photoströme liegen bei etwa 10^{-5} bis 10^{-4} und können hier leider nicht vernachlässigt werden, da die bei Sensibilisierung zu erwartenden Quantenausbeuten (bezogen auf das einfallende Licht) in der gleichen Größenordnung liegen.

Bei der direkten Anregung des TiO_2 wird das Hydrochinon an der Halbleiter/Elektrolyt Grenzfläche oxidiert. Wie in Abb. 5 anhand der geploppten Hell-/Dunkelkennlinie (dünne

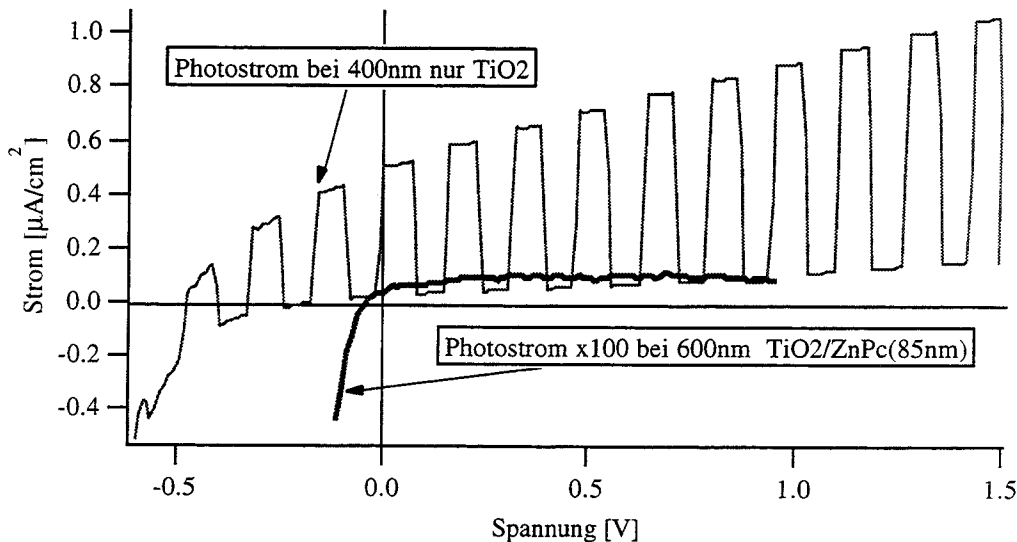


Abb. 5: Photostrom einer TiO_2/ZnPc (85 nm) Elektrode (dicke Linie) $\lambda=600$ nm, Hell- und Dunkelkennlinie einer unbeschichteten TiO_2 Elektrode (dünne Linie) $\lambda=400$ nm (1 M KCl mit Phosphatpuffer (pH=6.7) 10 mM Hydrochinon gegen Ag/AgCl)

Linie) zu erkennen ist, beginnen die Photooxidationsströme bei -0.6 V vs Ag/AgCl und steigen mit zunehmenden Potential. Beleuchtet wurde das TiO_2 dabei mit Licht der Wellenlänge $\lambda=400$ nm. Aus dem Einsatzpotential des Photostromes kann man somit das Flachbandpotential der TiO_2 Elektrode zu -0.35 V vs NHE abschätzen, was gut mit den Literaturdaten übereinstimmt [Rimmasch 92]. Spannungsabhängige Kapazitätsmessungen (Mott / Schottky-Messungen), aus denen man sehr genaue und gesicherte Angaben über das Flachbandpotential bestimmen kann, sind bislang noch nicht durchgeführt worden, werden im weiteren Verlauf des Projektes aber noch folgen.

Die Kennlinie der mit Zinkphthalocyanin (ZnPc) beschichteten TiO_2 -Elektrode ähnelt bei Beleuchtung mit kurzwelligem Licht ($\lambda=400$ nm) dem der reinen TiO_2 -Oberfläche, nur daß die Höhe des Stromes mit zunehmender Schichtdicke des ZnPc abnimmt, da das ZnPc einen zusätzlichen Serienwiderstand darstellt. Bereits bei einer Schichtdicke des ZnPc's von 200 nm sinkt der Photostrom um mehr als 2 Größenordnungen.

Bei Beleuchtung der Heterokontakte (TiO_2/ZnPc (85 nm)) mit Licht größerer Wellenlängen ($\lambda=600$ nm, Abb. 5 dicke Linie) sind Photooxidationsströme oberhalb -0.1 V vs Ag/AgCl zu messen. Für negativere Potentiale werden dann allerdings negative Photoströme gemessen. Diese Photoreduktionsströme kann man dem p-artigen Leitungsverhalten des ZnPc's zuschreiben. Dies bedeutet, da im Experiment nur die reduzierte Spezies des Hydrochinons eingegeben wurde, daß die kathodischen Ströme aufgrund der Reduktion des im Sweep vorher oxidierten Hydrochinons (Benzochinon) zustande kommen. Somit wird durch die Anregung des ZnPc ein sensibilisierter Photooxidationsstrom für positive Potentiale erzeugt, wohingegen bei negativen Potentialen das ZnPc direkt die oxidierte Spezies des Elektrolyts reduziert.

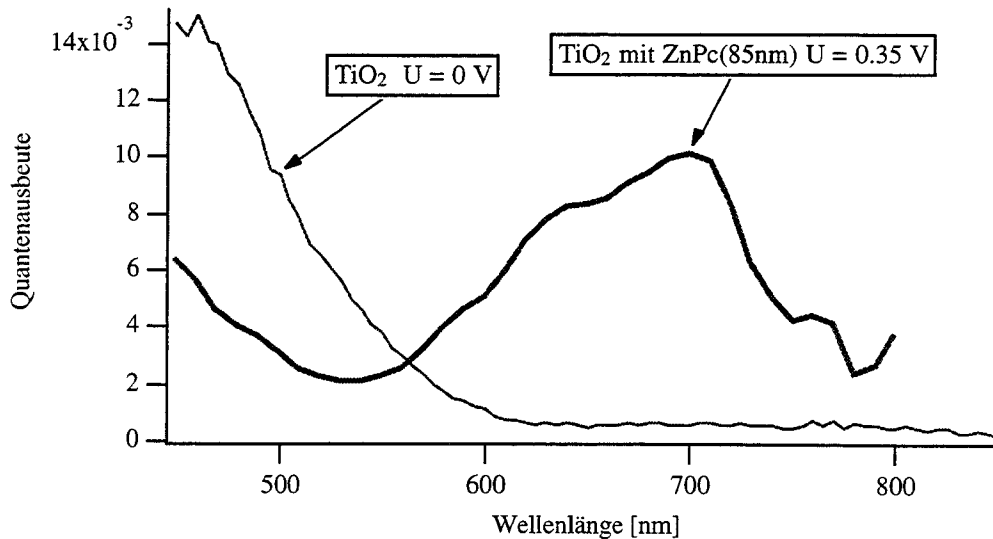


Abb. 6: Spektraler Quantenausbeuten einer TiO_2 Elektrode $U = 0 \text{ V}$, TiO_2/ZnPc (85 nm) $U = 0.35 \text{ V}$ (dicke Linie) (1 M KCl mit Phosphatpuffer (pH=6.7) 10 mM Hydrochinon gegen Ag/AgCl)

Photoaktionspektren unter verschiedenen Polarisierungen

In Abbildung 6 ist die Wellenlängenabhängigkeit des Quantenwirkungsgrades für den anodischen Photostrom bei einer angelegten Spannung von 0.35 V vs Ag/AgCl für die mit ZnPc beschichtete (85 nm, dicke Linie) und die freie TiO_2 Elektrode dargestellt. Die TiO_2 Elektroden zeigen im kurzwelligen (unter 450 nm) gegenüber den beschichteten Proben eine mindestens zweimal so hohe Quantenausbeute. Dies kann man darauf zurückführen, daß die ZnPc-Schicht zum einen einen zusätzlichen elektrischen Widerstand und zum anderen einen optischen Filter darstellt. Dieser Filtereffekt kommt von der Soret-Bande des ZnPc, welche unterhalb von $\lambda=450 \text{ nm}$ stark absorbiert. Der Widerstand führt zur Verringerung des elektrischen Stromes, der Filtereffekt zur Verringerung der Anzahl der auf das TiO_2 treffenden Photonen.

Für das Wellenlängengebiet von 600 nm bis 800 nm zeigen die beschichteten TiO_2 Elektroden anodische Photoströme, die man der Q-Band Absorption des ZnPc zuordnen kann. Die Korrelation zwischen optischer Absorption und spektralem Photostrom zeigt an, daß im ZnPc angeregte Elektronen (Minoritätsladungsträger) direkt in das Leitungsband vom TiO_2 injiziert werden und nicht von den sub-band gap Absorptionen des Titandioxids herrühren. Allerdings folgt das Photostromspektrum nicht genau dem Absorptionsspektrum des ZnPc, sondern es ist verschoben und zeigt seine Maxima jeweils neben den Absorptionsmaxima. Dies ist der typische spektrale Verlauf, wenn dem aktiven Interface ein Photoleiter vorgeschaltet ist (s.a. Zwischenbericht 1995/1). Die spektrale Verschiebung konnte für alle positiven Potentiale (Abb. 7) gemessen (0 V bis 1 V).

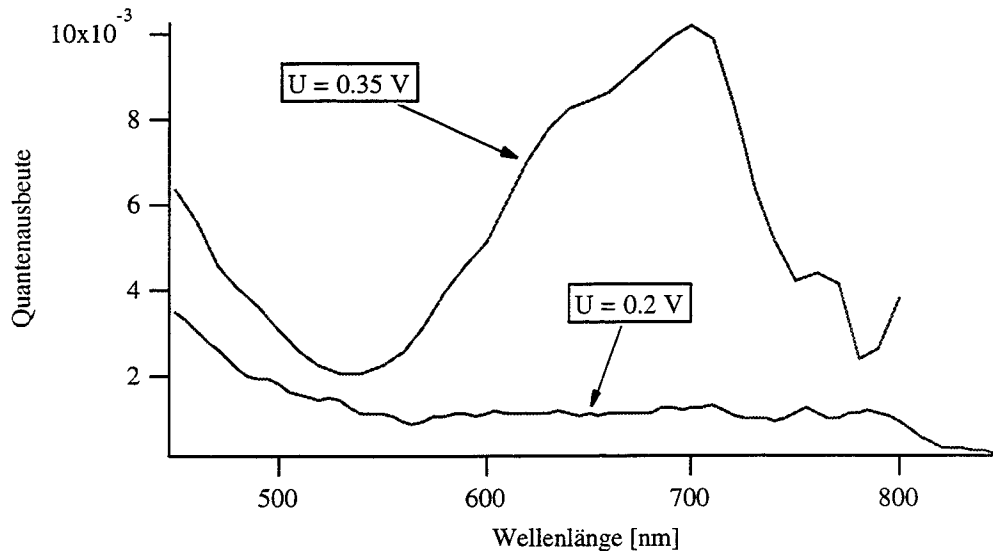


Abb. 7: Spektraler Quantenausbeuten einer TiO_2/ZnPc (85 nm) Elektrode bei angelegten positiven Spannungen von 0.35 V und 0.2 V
(1 M KCl mit Phosphatpuffer (pH=6.7) 10 mM Hydrochinon gegen Ag/AgCl)

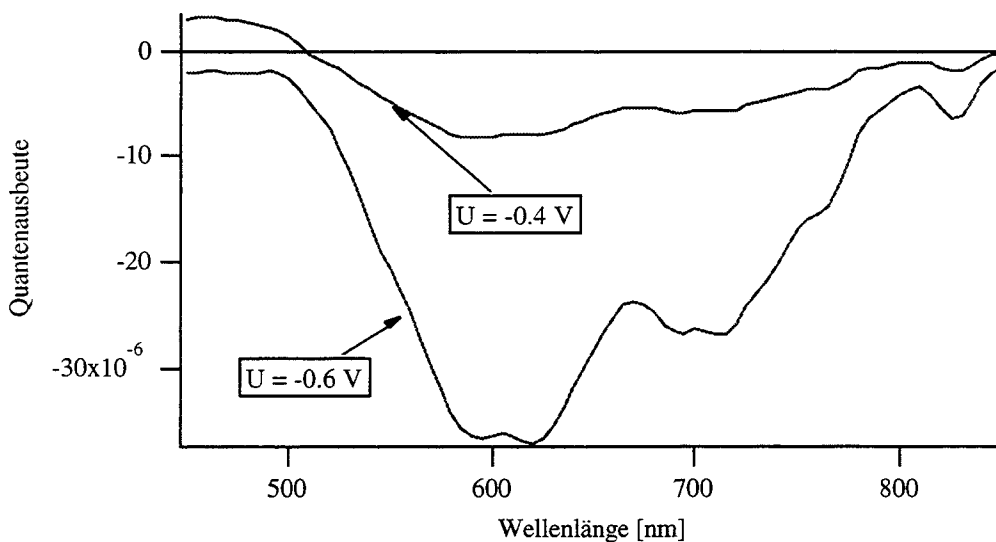


Abb. 8: Spektraler Quantenausbeuten einer TiO_2/ZnPc (85 nm) Elektrode bei angelegten negativen Spannungen von -0.4 V und -0.6 V
(1 M KCl mit Phosphatpuffer (pH=6.7) 10 mM Hydrochinon gegen Ag/AgCl)

In Abb. 8 ist die Spannungsabhängigkeit des spektralen Quantenwirkungsgrades für negative Potentiale dargestellt. Man sieht, daß der spektrale Verlauf der Photoreduktionsströme sehr gut mit der Absorption übereinstimmt. Dies zeigt an, daß bei negativen Potentialen der aktive Kontakt an der Grenzfläche $\text{ZnPc} / \text{Elektrolyt}$ ist.

Aus dem spektralen Verlauf des Photostromes bei unterschiedlichen angelegten Spannungen kann man also schließen, daß bei positiven Spannungen der aktive Kontakt die Grenzfläche zwischen dem TiO_2 und dem ZnPc ist, und ein Teil der ZnPc -Schicht (der im Kontakt mit

dem Elektrolyten ist) noch zusätzlich als optischer Filter und Photoleiter wirkt.

Die Photoaktionsspektren zeigen auf, daß die Bandlücke des TiO_2 bei etwa 3.1 eV und des ZnPc bei etwa 1.6 eV bzw. 2.0 eV liegen. Nach UPS-Messungen von Derk Schlettwein [Schlettwein 94] liegt das LUMO bei -4.2 eV, wohingegen die Leitungsbandkante des TiO_2 bei -4.3 eV liegt. Aus der Flachbandposition (aus den Kennlinien) resultiert, daß sich das LUMO des ZnPc gerade auf der gleichen Höhe wie die Leitungsbandkante des TiO_2 befindet, und damit eine Injektion von Minoritätsladungsträgern vom ZnPc in das TiO_2 möglich sein kann. Bei positiveren Potentialen ist die Injektion, aufgrund der im ZnPc zunehmenden Bandverbiegung, sehr wahrscheinlich. Die Messungen bestätigen diesen Sachverhalt, da die Quantenausbeuten bei $U = 0 \text{ V}$ sehr gering sind, und sich erst für Spannungen größer als 0.1 V deutlich von den sub-bandgap Photoströmen absetzen.

Legt man negative Potentiale an die TiO_2/ZnPc Elektroden an, sind im Wesentlichen Photo-reduktionsströme bei der Anregung in das Q-Band zu messen. Das heißt, die im ZnPc photo-generierten Ladungsträger injizieren hauptsächlich in das Redoxsystem (und nicht in das TiO_2), wobei das Hydrochinon reduziert wird. Dieses Verhalten kann man mit der sehr viel geringeren Ladungsträgerdichte im ZnPc erklären, die dazu führt, daß die Spannung fast vollständig über dem ZnPc abfällt (, und nicht über sehr dünnen Raumladungszone des TiO_2). Die im ZnPc erzeugten Löcher rekombinieren dann an der Oberfläche des TiO_2 . Wäre letzteres nicht der Fall, so würde sich die Probe aufladen, bis die Bandverbiegung kompensiert ist. Im Gleichgewicht würde dann kein Strom mehr fließen. Da dies aber nicht in der Messung beobachtet werden konnte, muß von einer derartigen Rekombination der Löcher ausgegangen werden.

Diskussion

Die Abb. 9 und 10 verdeutlichen die energetische Situation, die das optoelektrische Verhalten der Elektroden erklären kann. Das LUMO vom ZnPc und die Leitungsbandkante vom TiO_2 liegen dicht beieinander. Regt man das TiO_2 direkt an (Abb. 9, $\lambda < 420 \text{ nm}$), so können die Elektron- Loch-Paare am Interface TiO_2/ZnPc getrennt werden. Die Elektronen fließen durch das TiO_2 ab. Die Löcher fal-len ins HOMO des ZnPc, werden zum Elektro- lyten geleitet, wo sie dann das Hydrochinon oxi-

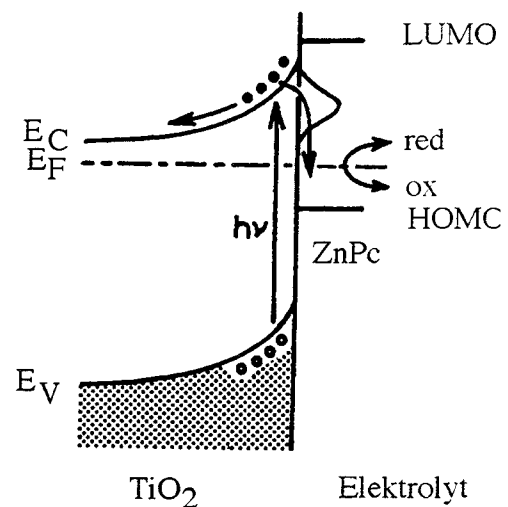


Abb. 9: Schematische Erklärung der Energiebänder bei direkter Anregung des TiO_2

dieren.

(=> Photooxidationsströme für $\lambda < 420$ nm)

Wird der Farbstoff direkt angeregt (Abb. 10 linke Seite), so können die generierten Elektronen-Loch-Paare sowohl an der Grenzfläche TiO_2/ZnPc wie auch an der Grenzfläche $\text{ZnPc}/\text{Elektrolyt}$ getrennt werden. Werden die Ladungsträger an der Elektrolytseite getrennt, so muß das im LUMO verbleibende Elektron durch die gesamte Farbstoffschicht zum TiO_2 Kontakt wandern. Allerdings ist die Leitfähigkeit der Minoritätsladungsträger im ZnPc sehr viel geringer als die der Majoritätsladungsträger. Das heißt, daß Löcher, die am TiO_2 Kontakt generiert werden, sehr viel schneller zum Elektrolyten kommen, als die am Elektrolytkontakt generierten Elektronen zum TiO_2 Kontakt. Somit ist die Generation am TiO_2 Kontakt der bestimmende Mechanismus für den Photostrom. Die schlecht abfließenden Elektronen am Elektrolytkontakt werden die Probe entweder aufladen oder zu einer erhöhten Rekombination

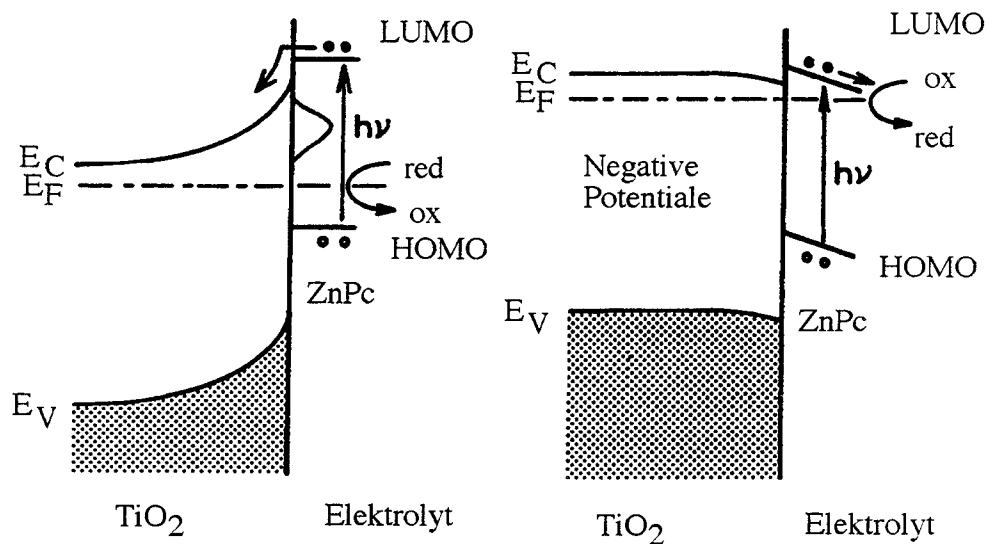


Abb. 10: Schematische Erklärung der Energiebänder :
bei direkter Anregung des ZnPc (linke Seite)
bei negativen Potentialen (rechte Seite)

führen. Letzteres ist aber noch nicht eingehend untersucht worden. (=> Photooxidationsströme für $\lambda > 420$ nm, $U > 0$ V)

Legt man eine negative Spannung an die Proben an (Abb. 10 rechte Seite), so wird das Potential hauptsächlich über dem ZnPc abfallen, da es eine wesentlich geringere Dotierung als das TiO_2 besitzt. Aufgrund der Verbiegung von HOMO und LUMO werden die Elektronen das Redoxsystem reduzieren und die Löcher im HOMO zum TiO_2 Kontakt abfließen. Hier rekombinieren sie wahrscheinlich mit Elektronen aus den Oberflächenzuständen des TiO_2 . Würden sie dies nicht tun, so würde sich der Farbstoff durch die nicht abgeflossenen Löcher

aufladen und der durch das äußere Feld erzeugten Bandverbiegung entgegenwirken, bis diese kompensiert ist. Es würde also im Gleichgewichtszustand kein Strom unter Beleuchtung fließen. Die Aktionsspektren unter negativer Polarisierung zeigen aber deutlich die spektrale Charakteristik des ZnPc's auf. Das heißt, daß der direkt beleuchtete ZnPc / Elektrolyt Kontakt die aktive Grenzfläche unter negativer Polarisierung ist. Ein Indiz dafür, daß die Löcher über Oberflächenzustände am TiO₂ Kontakt rekombinieren ist die Größe des Photostroms, der in der gleichen Größenordnung wie die sub-bandgap Photoströme liegt. (=> Photoreduktionsströme für $\lambda > 420$ nm, $U > 0$ V).

Optische Untersuchungen der anorganisch / organischen Heterokontakte

Um eine Modellvorstellung zur Ladungsträgergeneration, -rekombination, Ausdehnung und Lage der aktiven Zone aus der absorbierte Photonen zum Photostrom beitragen entwickeln zu können, soll versucht werden die Photostromspektren der Festkörperzellen und photoelektrochemischen Zellen (PEC-Zellen) mittels der optischen Daten der beteiligten Komponenten zu simulieren. Für die rein organischen Solarzellen, ist ein derartiges Simulationsprogramm bereits am ISFH von Stefan Günster entwickelt worden, das als Basis für die Simulation der PEC-Zellen dienen soll. Allerdings müssen weitreichende Modifikationen vorgenommen werden, da keine reine Dünnschichtsolarzelle mehr vorliegt. Die Simulation ist für ein System entwickelt worden, das entweder aus einem opaken oder transparenten anorganischen Halbleiter mit metallischem (spiegelndem) Rückkontakt, maximal zwei Farbstoffschichten und entweder einem metallischen Deckkontakt oder dem Elektrolyt besteht. Die verwendeten anorganischen Halbleiter sind im allgemeinen wesentlich dicker als die Kohärenzlänge des eindringenden Lichtes und liefern keinen Interferenzbeitrag mehr mit der an den anderen Grenzflächen reflektierten Feldern. Am Rückkontakt reflektierte Strahlung muß somit als zusätzliche Bestrahlung in die Simulation miteingerechnet werden. Außerdem muß bei der PEC-Zelle davon ausgegangen werden, daß zwei aktive Kontakte vorliegen und zwar am Kontakt anorganisch / organischer Halbleiter und einer am Kontakt organischer Halbleiter / Elektrolyt. Hierdurch können zwei Generationsgebiete entstehen, die durch zusätzliche optische Filter miteinander verbunden sind. Es ist also extrem wichtig die lokal absorbierte Anzahl von Photonen genau zu kennen, um an den unterschiedlichen Grenzflächen die Effizienz der Ladungsträgergeneration bestimmen zu können. Zuerst sollen also die optischen Daten (Brechungsindizes, Absorptionsindizes und Schichtdicken) bestimmt werden. Da die Gesamtzellen i.a. von einer Seite opak sind, stehen hierfür nur Reflexionsmessungen zur Verfügung. Später soll dann mit diesen Daten die lokal absorbierte Anzahl von Photonen bestimmt werden und das Simulationsmodell entsprechend modifiziert werden.

Bestimmung der optischen Konstanten in Mehrschichtsystemen auf der Basis von Reflexionsmessungen

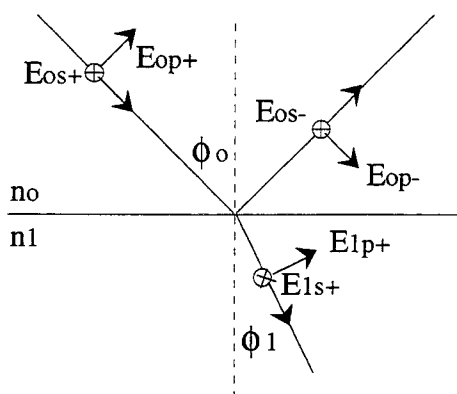
Das Problem wird hier so allgemein wie möglich erarbeitet, um spätere Modifikationen durch veränderte Zellkonfigurationen leichter berücksichtigen zu können.

Betrachtet wird die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem Mehrschichtsystem stark absorbierender, nicht streuender Materialien. Die Ausbreitung wird durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben. Einen Ansatz zur Lösung bieten die Beschreibungen des elektrischen und des magnetischen Feldes als ebene Wellen.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)) \quad , \quad \vec{H} = \vec{H}_0 \exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t))$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{\tilde{n}} \quad , \quad \vec{\tilde{n}} = n - ik$$

Zu beachten ist, daß $\vec{\tilde{n}}$ und \vec{k} komplexe Größen sind, da mit stark absorbierenden Medien gearbeitet wird. Allerdings steht k hier rein für die Absorption und nicht für die Extinktion (und somit Streuung)



Elektrische Feldamplituden an einer Grenzfläche

Da ein Mehrschichtsystem aus einer Vielzahl von (näherungsweise) planparallelen Grenzflächen besteht, wird hier zuerst die Reflexion und Brechung elektromagnetischer Wellen an einer ebenen Grenzfläche zwischen zwei Medien 0 und 1 bestimmt.

Randbedingung für den das elektrische Feld an der Grenzfläche ist, daß die räumlich Änderung sämtlicher Felder an der Grenzfläche jeweils gleich sein muß, d.h.:

$$\left(\vec{E}_0^+ + \vec{E}_1^+ - \vec{E}_0^- \right) \times \vec{n} = 0$$

mit \vec{n} Normalenvektor auf der Grenzflächen

E_0^+	Amplitude des el. Feldes der einfallenden Welle
E_1^+	Amplitude des el. Feldes der gebrochenen Welle
E_0^-	Amplitude des el. Feldes der reflektierten Welle

Als Lösungsansatz der Maxwell'schen Gleichungen unter obiger Randbedingung kann man nun ebene linearpolarisierte Wellen annehmen. Dadurch ergibt sich für die Amplitudenreflexion bzw. -transmission der elektrischen Wellen:

$$r_s = \frac{E_{0s}^-}{E_{0s}^+} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - \frac{\mu_0}{\mu_1} \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0}}{n_0 \cos \phi_0 + \frac{\mu_0}{\mu_1} \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0}}$$

$$r_p = \frac{E_{0p}^-}{E_{0p}^+} = \frac{\frac{\mu_0}{\mu_1} n_1^2 \cos \phi_0 - n_0 \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0}}{\frac{\mu_0}{\mu_1} n_1^2 \cos \phi_0 + n_0 \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0}}$$

$$t_s = \frac{E_{1s}^+}{E_{0s}^+} = \frac{2 n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_0 + \frac{\mu_0}{\mu_1} \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0}}$$

$$t_p = \frac{E_{1p}^+}{E_{0p}^+} = \frac{2 n_0 n_1 \cos \phi_0}{\frac{\mu_0}{\mu_1} n_1^2 \cos \phi_0 + n_0 \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0}}$$

mit s	senkrechte Polarisation
p	parallele Polarisation
+	Wellenvektor in Richtung der einfallenden Welle
-	Wellenvektor entgegen der Richtung der einfallenden Welle
μ_0, μ_1	Suszeptibilitäten

Mit Hilfe der elektrischen Felder lassen sich die magnetischen Felder über die Beziehung

$$\vec{H} = \frac{c}{\mu_1 \omega} \vec{k} \times \vec{E}$$

bestimmen. Mit Hilfe des Pointing'schen Vektors,

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} = n |\vec{E}|^2$$

der die Energieflußdichte angibt, kann man die Messgrößen Reflexion und Transmission für den Fall einer Grenzfläche bestimmen zu:

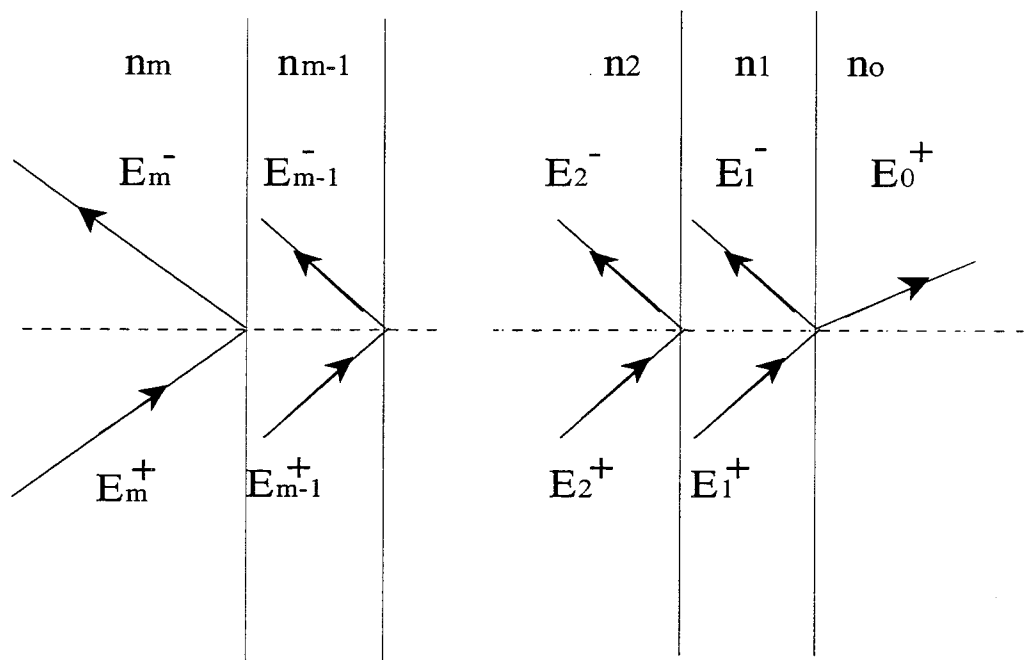
$$R_p = r_{1p}^2, \quad R_s = r_{1s}^2, \quad T_s = \frac{n_1}{n_0} t_{1s}^2, \quad T_p = \frac{n_1}{n_0} t_{1p}^2$$

Geht man nun zu m Grenzflächen über, muß zusätzlich die Reflexion der transmittierten elektrischen Wellen an den folgenden Grenzflächen berücksichtigen. Am zweckdienlichsten für die Beschreibung der Mehrschichtsysteme hat sich dabei der Matrizenformalismus erwiesen. Für eine Schicht (obiger Fall) lassen sich die Feldamplitudengleichungen schreiben als

$$\begin{pmatrix} E_m^+ \\ E_m^- \end{pmatrix} = M_m \begin{pmatrix} E_{m-1}^+ \\ E_{m-1}^- \end{pmatrix}$$

$$M_m = \frac{1}{t_m} \begin{pmatrix} \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda} d_m \tilde{n}_m\right) & r_m \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda} d_m \tilde{n}_m\right) \\ r_m \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda} d_m \tilde{n}_m\right) & \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda} d_m \tilde{n}_m\right) \end{pmatrix}$$

Wobei E_m^+ und E_m^- die Amplituden des elektrischen Feldes in und gegen die Ausbreitungsrichtung sind in der m 'ten Schicht der Dicke d_m .



Schichtsystem aus $m-1$ Schichten

Liegt ein Mehrschichtsystem mit $m-1$ Schichten vor, so kann dies in der mathematischen Formulierung durch eine einfache Matrizenmultiplikation beschrieben werden.

$$\begin{pmatrix} E_m^+ \\ E_m^- \end{pmatrix} = M_m M_{m-1} M_{m-2} \dots M_2 M_1 \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix}$$

Das Produkt der m 2×2 -Matrizen ist selbst wieder ein 2×2 -Matrix:

$$\begin{pmatrix} E_m^+ \\ E_m^- \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix}$$

$$M = M_m M_{m-1} M_{m-2} \dots M_2 M_1$$

Es verbleibt also ein Gleichungssystem zu lösen, daß, wenn man die Amplitude des einfallenden elektrischen Feldes E_m^+ zu 1 setzt, folgende einfache Gestalt hat:

$$M = \frac{1}{t_1 \dots t_m} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

Die Meßgrößen Reflexion und Transmission des Gesamtsystems ergeben sich unter diesen Voraussetzungen zu

$$R = \frac{cc^*}{aa^*} \quad T = \frac{(t_1 \dots t_m)(t_1^* \dots t_m^*)}{aa^*}$$

Zu beachten ist, daß dieses Gleichungssystem im Fall eines opaken Substrates ($t_0 = 0$), keine eindeutige Lösung mehr hat. Für die Berechnungen wird daher nur die Reflexion r_0 an der letzten Grenzfläche in diesen Formalismus miteinberechnet. Der verbleibende Anteil $1-r_0$ muß als zusätzliche Bestrahlung von hinten betrachtet werden, die aber nicht mit dem von vorn kommenden Strahlenbündel interferieren kann. Diese Annahme ist solange akzeptabel wie die Dicke der Schicht 0 größer als die Kohärenzlänge des Lichtes ist. Da die verwendeten Einkristalle meist Abmessungen im Millimetermaßstab haben, die Kohärenzlänge aber typischerweise im Mikrometerbereich liegt, ist die Annahme im allgemeinen gerechtfertigt.

Da 3m Unkannte in obigen Gleichungssystem vorliegen, muß zuerst eine entsprechende Anzahl von Reflexionsmessungen (unter linearer senkrechter und paralleler Polarisation) unter verschiedenen Einfallswinkeln durchgeführt werden. Die freien Parameter werden dann mit einem numerischen Fitprogramm (Axel Helmbold) an die Messungen angepaßt. Erste Tests an einfachen Systemen (Luft / organischer HL / anorganischer HL / rein reflektierender Metallrückkontakt) zeigten zufriedenstellende Übereinstimmungen zwischen Simulation und Meßdaten.

Literaturnachweis

- [Antohe 91] Antohe, S., Tomozeiu, N., GoGonea, S.; *Phys.stat.sol.*, 125, 397, 1991
- [Antohe 92] Antohe, S.; *Rev. Roum. Phys.*, 37, 3, 309, 1992
- [Forrest 88] Forrest, S.R., So, F.F.; *J. Appl. Phys.*, 64, 1, 399, 1988
- [Garnier 87] Garnier, F., Horowitz, G.; *Synthetic Metals*, 18, 693, 1987
- [Gastonguay 90] Gastonguay, L., Dodelet, J.P., Lawrence, M.F., Gravel, D.; *Can. J. Chem.*, 68, 2, 1990
- [Gerischer 68] Gerischer, H., Tributch, H.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72, 437, 1968
- [Grätzel 91] O'Reagen, B., Grätzel, M.; *Nature*, 353, 737, 1991
- [Hirose 94] Hirose, Y., Chen, W., Haskal, E.I., Forrest, S.R., Kahn, A.; *Appl. Phys. Lett.*, 64, 25, 3482, 1994
- [Hor 83] Hor, A.M., Loutfy, R.O.; *Can. J. Chem.*, 61, 901, 1983
- [Jaeger 80] Jaeger, C.D.; Fan, F.F.; Bard, A.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2592-2598, 1980
- [Lewis 93] Kumar, A., Wilisch, W.C.A., Lewis, N.S.; *Critical Reviews in Solid State and Material Science*, 18, 4, 327, 1993
- [Memming 71] Memming, R., Tributch, H.; *J.Phys.Chem.*, 75, 562, 1971
- [Memming 84] Memming, R.; *Prog. Surf.Science*, 17, 7, 1984
- [Rimmasch 92] Rimmasch, J.; *Dissertation, Hamburg* 1992
- [Sailor 90] Sailor, M.J., Klavetter, F.L., Grubbs, R.H., Lewis, N.S.; *Nature*, 346, 155, 1990
- [Schlettwein 94] Schlettwein, D.; Armstrong, N.R.; *J.Phys. Chem.*, 98, 11771-11779, 1994
- [So 88] So, F.F., Forrest, S.R.; *J. Appl. Phys.*, 63, 2, 442, 1988
- [So 89] So, F.F., Forrest, S.R.; *IEEE Transactions on Electron Devices*, 36, 1, 66, 1989
- [Tsubomura 76] Tsubomura, H., Matsumura, M., Nomura, Y., Amamiya, T.; *Nature*, 261, 402, 1976
- [Yanagi 93] Yanagi, H., Kataura, H., Ueda, Y.; *J. Appl. Phys.*, 75, 1, 568, 1994

5. Veröffentlichungen

Andreas Meier, Ingo Uhlendorf, Dieter Meissner

"Modification of Semiconductor Interfaces by Multiple Nano Contacts"

in: **Book of Abstracts, 6th Workshop on Frontiers in Quantum Solar Energy Conversion, Briegels, Austria, March 20-26, 1994, pp. 33-34**

Mare Altosaar, Jaan Hiie, Enn Mellikov, Jaan Mädasson, Dieter Meissner

"Monograin Powders for Solar Energetics"

in: **R. Hill, W. Palz, P. Helm (Eds.), "12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Proceedings of the International Conference, held at Amsterdam, The Netherlands, 11-15 April, 1994", Vol. II, ISBN 0-9521452-3-5, H. S. Stephens & Associates, Felpersham, UK, 1994, pp. 1619-22**

Andreas Meier, Dieter Meissner

"Photoelectrochemical Water Splitting: Kinetics and Catalysis of Charge Transfer Processes"

in: **Proceedings of ISES Solar World Congress, >Harmony with Nature<, Budapest, 23.-27. 8. 1993, Vol. 2, The Hungarian Energy Society, Budapest, 1993, pp. 483-488**

Andreas Meier, Ingo Uhlendorf, Dieter Meissner

"Modification of Semiconductor Interfaces by Multiple Nano Contacts"

6th Workshop on Frontiers in Quantum Solar Energy Conversion, Briegels, Austria, March 20-26, 1994, **Vortrag**

Mare Altosaar, Jaan Hiie, Enn Mellikov, Jaan Mädasson, Dieter Meissner

"Monograin Powders for Solar Energetics"

12th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, The Netherlands, April 11-15, 1994, **Poster**

Andreas Meier, Ingo Uhlendorf, Dieter Meissner

"Multiple Nano Contacts: highly efficient electrocatalysts to modify semiconductor interfaces"

6th International Fischer Symposium, Karlsruhe, 13.-16. 6. 1994, **Poster**

Dieter Meissner

"Vielfach-Nanokontakte und graphitische Nano-Cluster in a-C:H: gezielter Einsatz einer neu entdeckten Dimension zur Modifikation des Transportes elektrischer Ladungen"

Dechema-Abschlußkolloquium "Moleküle und Cluster in mikroporösen Strukturen"

Frankfurt, 21./22. 6. 1994, **Vortrag**

Andreas Meier, Ingo Uhlendorf and Dieter Meissner

"Multiple Nano Contacts: A New Way to Create Highly Efficient Direct Solar Energy Storage Systems"

in: **American Institute of Aeronautics and Astronautics (Ed.): "29th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, A Collection of Technical Papers", Part 4, ISBN 1-56347-091-8, Washington, USA, 1994, S. 1697-1702**

Andreas Meier, Ingo Uhlendorf, Dieter Meissner

"Modelling of MNC Modified Semiconductor Junctions"

Tenth Int. Conf. on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, (IPS-10), Interlaken, Schweiz, July 24-29, 1994, **Poster**

Christian Wirts, Mare Altosaar, Tiit Varema, Enn Mellikov, Dieter Meissner

"Tailoring II/VI Semiconductor Materials Properties to Photoelectrochemical Requirements"

Tenth Int. Conf. on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, (IPS-10), Interlaken, Schweiz, July 24-29, 1994, **Poster**

Joachim Deppe, Bernd Wetzorke, Dieter Meissner

"Sub Band Gap Photocurrents at TiO₂ Single Crystal Electrodes"

Tenth Int. Conf. on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, (IPS-10), Interlaken, Schweiz, July 24-29, 1994, **Poster**

Andreas Meier, Ingo Uhlendorf and Dieter Meissner

"Multiple Nano Contacts: A New Way to Create Highly Efficient Direct Solar Energy Storage Systems", 29th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Monterey, CA, USA, Aug. 7-12, 1994, **Vortrag**

Andreas Meier und Dieter Meissner

"Besonderheiten und Anwendungsmöglichkeiten von Metallpartikeln im Nanometerbereich in der Elektro- und Photoelektrochemie"

Interdisziplinäres Symposium für jüngere Wissenschaftler, Essen, 30. Sept. -2. Okt. 1994,

Vortrag

Dieter Meissner

"Hundert Prozent Sonne - Wege zu einer dauerhaften Energieversorgung"

Öffentliche Vorlesung der Veranstaltungswoche "Ökologisierung der Gesellschaft"

Universität Göttingen, Zentrales Hörsaalgebäude, 5.10.1994, **Vortrag**

Olaf Schwetje, Dieter Meissner, Rüdiger Memming, Dorothee Scheffler, Bertel Kastening

"Light Induced Metal Deposition on TiO_2 - Single Crystals and Polycrystalline Layers"

186th Meeting, The Electrochemical Society, Miami Beach, Florida, USA, Oct. 9-14, 1994,

Vortrag

Dieter Meissner

"Vielfachkontakte mit Nanometerdimensionen an Halbleitergrenzflächen"

Abteilung Photovoltaik am Hahn-Meitner-Institut, Berlin Adlershof, 12.10.1994, **Vortrag**

Dieter Meissner

"The Active Volume in Organic Solar Cells: Determination and Implications"

Dutch Interdisciplinary Group on Organic Solar Cells, Meeting

Wageningen, 20.-22.10.1994, **Vortrag**

Dieter Meissner, Christina Antonius, Karsten Engel

"Neuartige Solarzellen auf der Basis von Flüssigkristallen"

BMFT-Projekttreffen, Schloß Thurnau, 24.10.1994, **Vortrag**

Dieter Meissner

"Besonderheiten der Elektrokatalyse mit nanodimensionierten Metallpartikeln"

Institut für Energieverfahrenstechnik (IEV), Forschungszentrum Jülich (KFA), 26.10.94, **Vortrag**

Dieter Meissner

"Photoelektrochemische Solarenergienutzung"

Kolloquium des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover, 31. 10. 1994, **Vortrag**

Andreas Meier

"Untersuchungen zur Katalyse von Ladungstransferreaktionen an metallmodifizierten Galliumarsenid-Elektroden", **Dissertation, Universität Hamburg, 1995**

Andreas Meier; Ingo Uhlendorf; Dieter Meissner

"Electrochemical features of electrodes modified with multiple nanocontacts (MNC) from colloidal noble metal particles", **Electrochim. Acta, 40,1523-35 (1995)**

Rüdiger Memming

"Lichtinduzierte Metallabscheidung auf Halbleiterelektroden"

60. Bunsenkolloquium: "Struktur und Reaktivität von Elektrodenoberflächen"
Jena, 12.-14.7.95, **Vortrag**

Dieter Meissner

"Untersuchungen von Struktur und Reaktivität von metallmodifizierten Halbleiterelektroden"

60. Bunsenkolloquium: "Struktur und Reaktivität von Elektrodenoberflächen"
Jena, 12.-14.7.95, **Vortrag**

Joachim Deppe und Dieter Meissner

"Laser-Scan-Untersuchungen von Photostrom und Oberflächenstrukturen auf Halbleiterelektroden im Sub-Mikrometerbereich"

60. Bunsenkolloquium: "Struktur und Reaktivität von Elektrodenoberflächen"

Jena, 12.-14.7.95, **Poster**

Joachim Deppe; Olaf Schwetje; Bernd Wetzorke; Christina Antonius; Petra de Jongh; Javier Iñón; Sara Aldabe-Bilmes und Dieter Meissner

"Der Einfluß der Oberflächenstruktur auf das photoelektrochemische Verhalten von TiO_2 "

60. Bunsenkolloquium: "Struktur und Reaktivität von Elektrodenoberflächen"

Jena, 12.-14.7.95, **Poster**

Renate Hiesgen und Dieter Meissner

"Ortsaufgelöste Untersuchungen zu Struktur und Photostromverhalten von Halbleiteroberflächen im Nanometerbereich "

60. Bunsenkolloquium: "Struktur und Reaktivität von Elektrodenoberflächen"

Jena, 12.-14.7.95, **Poster**

Christian Wirts; Martin Deppe; Yeping Guo; Mare Altosaar; Tiet Varema; Enn Mellikov und Dieter Meissner

"Monokornmembran-Elektroden: großflächige Einkristallelektroden aus Halbleiterpulvern "

60. Bunsenkolloquium: "Struktur und Reaktivität von Elektrodenoberflächen"

Jena, 12.-14.7.95, **Poster**