



(10) **DE 10 2010 012 968 B4** 2013.05.08

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 012 968.2**
(22) Anmeldetag: **25.03.2010**
(43) Offenlegungstag: **29.09.2011**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **08.05.2013**

(51) Int Cl.: **B01J 7/00 (2006.01)**
C25B 1/04 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und
Energie GmbH, 14109, Berlin, DE**

(72) Erfinder:
**Heine, Christian, 10243, Berlin, DE; Lewerenz,
Hans-Joachim, Prof. Dr., 10629, Berlin, DE;
Hannappel, Thomas, Dr., 10825, Berlin, DE;
Klemm, Hagen, 12049, Berlin, DE; Munoz, Andrés,
Dr., 30659, Hannover, DE; Szabó, Nadine, Dipl.-
Chem., 10409, Berlin, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	26 50 267	A1
DE	195 20 175	A1
US	4 388 383	A

**A. Heller [et. al]: Hydrogen-evolving
semiconductor photocathodes: Nature of the
junction and function of the platinum group metal
catalyst. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104 (25), pp
6942-6948, DOI: 10.1021/ja00389a010.**

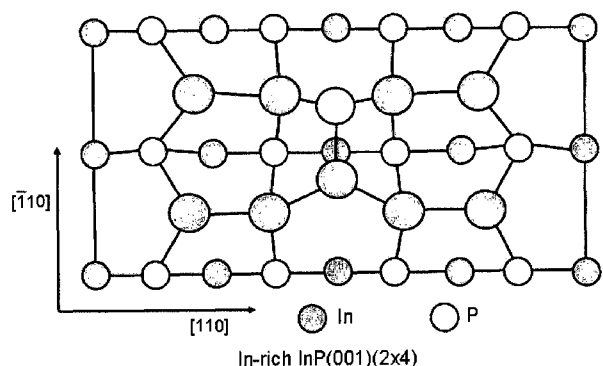
**Tobias Letzig: Wasserstoffbindungen
auf rekonstruierten InP(100) Oberflächen.
Dissertation 2005. URL: <http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/LetzigTobias/diss.pdf> [abgerufen am 03.11.2010]**

(54) Bezeichnung: **Herstellungsverfahren für einen lichtempfindlichen Dünnschichtaufbau für die katalytische Wasserstoffentwicklung und Verwendung davon**

(57) Hauptanspruch: Herstellungsverfahren für einen lichtempfindlichen Dünnschichtaufbau (01) für eine Photokathode, die für die katalytische Wasserstoffentwicklung eingesetzt wird, mit den aufeinander folgenden Verfahrensschritten:

- Präparationsschritt (PREP) – homoepitaktisches Aufwachsen einer kristallinen p-dotierten Indiumphosphid-Schicht (03) mit einer {100};(2×4)-rekonstruierten, mehr Indium als Phosphor enthaltenden Oberfläche auf einem p-dotierten{100}-Indiumphosphid-Wafer (02),
- Konditionierungsschritt (COND) – lichtinduziertes elektrochemisches Aktivieren der Oberfläche der Indiumphosphid-Schicht (03) mittels Durchführung von zyklischer Voltammetrie zwischen der Leerlaufspannung und einem kathodischen Wendepotenzial, bei dem Inversion in der Indiumphosphid-Schicht (03) auftritt, in einer chloridhaltigen Säure unter Belichtung mit weißem Licht bei Raumtemperatur mit einer Erzeugung eines Grenzflächenfilms (04) aus Indiumoxid, wobei eine Zykluszahl von mindestens 30 Zyklen bis zur Sättigung des kathodischen Photostroms beim kathodischen Wendepotenzial durchfahren wird, und
- Depositionsschritt (DEP) – lichtinduziertes Abscheiden einer den Grenzflächenfilm (04) vollständig bedeckenden

katalytisch aktiven Schicht (05) aus Nanopartikeln (06) aus zumindest einem Übergangsmetall aus einer leitfähigen Elektrolytlösung stromlos oder unter konstanter Spannung...



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Herstellungsverfahren für einen lichtempfindlichen Dünnschichtaufbau für eine Photokathode, die für die katalytische Wasserstoffentwicklung eingesetzt wird, und auf eine Verwendung des mit dem Verfahren hergestellten Dünnschichtaufbaus.

[0002] Im Gegensatz zu elektrischer Energie ist Wasserstoff einfach speicherbar. Zusätzlich kann Wasserstoff als umweltfreundlicher Brennstoff in herkömmlichen Verbrennungsmotoren eingesetzt werden. Das dabei entstehende Verbrennungsprodukt ist Wasser, sodass die Energieumwandlung in einem wasserstoffbetriebenen Verbrennungsmotor vollständig CO₂-frei ist. Auf photovoltaischem Wege kann auch die Gewinnung des Wasserstoffs emissionsfrei sein. Gegenwärtig existieren jedoch keine effizienten und gleichzeitig stabilen Systeme im industriellen Maßstab zur lichtinduzierten Wasserstoffentwicklung.

[0003] Bei der Elektrolyse wird Wasser durch einen fließenden elektrischen Strom dissoziiert. Dabei erfolgt die Wasserstofferzeugung an der Kathode. Ein primärenergie- und umweltschonendes Verfahren stellt die direkte Wasserelektrolyse dar, bei der Solarenergie direkt ohne Zwischenerzeugung und -speicherung von Solarstrom eingesetzt wird. Die photogenerierten Elektronen für den Stromfluss werden in der Absorberschicht der PECS erzeugt. Die Zelloberfläche ist mit einem Katalysator aus einem Übergangsmetall überzogen, der die Wasserspaltung katalysiert.

STAND DER TECHNIK

[0004] Der amerikanische Chemiker Adam Heller beschäftigt sich seit den achtziger Jahren mit der Wasserstofferzeugung mit Solarzellen. 1980 berichtet Heller über eine photoelektrochemische Solar-Halbzelle (nur Gewinnung von Wasserstoff, Vollzelle: auch Gewinnung von Sauerstoff) auf Basis von p-dotiertem Indiumphosphid mit Perchlorsäure als Elektrolyten mit einem Wirkungsgrad von über 10%. Heller entdeckt, dass eine p-InP(Ru)-Elektrode instabil ist, wenn er sie in eine regenerative PECS mit einem V(II)/V(III)-Redoxpaar einsetzt. Hier findet eine stromlose Wasserstoffentwicklung an der Ru-Oberfläche statt, wodurch die Zelle letztendlich vernichtet wird. 1982 berichtet Heller dann über eine entsprechende p-dotierte InP(Ru)/HCl-KCl/Pt(Rh)-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 12%.

[0005] Der nächstliegende Stand der Technik, von dem die vorliegende Erfindung ausgeht, wird in der VERÖFFENTLICHUNG I: „Hydrogen-Evolving Semiconductor Photocathodes. Nature of the Junction and Function of the Platinum Group Metal Catalyst“ von

A. Heller et al. (J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 6942–6948) offenbart. Im experimentellen Abschnitt wird das alternative Aufbringen einer katalytisch wirksamen Schicht aus einem Übergangsmetall auf einen dicken Indiumphosphid-Wafer mit einer (100)-Kristallorientierung aus der Gasphase oder durch Abscheidung aus einer Lösung beschrieben. Für das trockene Aufbringen wird zunächst eine durchtunnelbare Oxidschicht als Schutzschicht auf dem Wafer erzeugt, anschließend wird Platin, Rhodium oder Ruthenium aufgedampft. Beim Abscheiden aus einer Lösung erfolgt eine lichtinduzierte Abscheidung der katalytisch aktiven Schicht unter Anwendung von zyklischer Voltammetrie – Durchführung von zwei bis drei Zyklen – in zwei, von einem Ätzzvorgang unterbrochenen Stufen bis zur Sättigung des Photostroms. Durch die Mehrstufigkeit werden ungleichförmige Inseln und Ausläufer aus dem Übergangsmetall auf dem kostenintensiven Indiumphosphid-Wafer gebildet. Dieser ist gleichzeitig Absorberschicht und Träger und fester Bestandteil der Photokathode.

[0006] Auch bei dem aus der VERÖFFENTLICHUNG II „Improvement in Hydrogen Photoevolution Efficiency for Platinum-Deposited Indium Phosphide Electrodes by the Removal of Surface States“ (H. Kobayashi et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994) 6065–6070), bekannten Aufbau wird Voltammetrie („sweeping“) ebenfalls ausschließlich beim Aufbringen der katalytisch wirksamen Schicht angewendet. Dabei werden jedoch zuvor durch anodische Auflösung gezielt auftretende Oberflächenzustände auf dem InP-Wafer entfernt.

[0007] Bei der „Voltammetrie“ handelt es sich grundsätzlich um eine elektroanalytische Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse einer Probe, die der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Stoffgemischen anhand des spannungsabhängigen Stromverlaufs und der Aufklärung von Reaktionsmechanismen dient. Bei der Voltammetrie wird zwischen zwei Festkörperelektroden (Photokathode und Referenzelektrode, z. B. gesättigte Kalomel-Elektrode SCE engl.) das Potenzial mit fester Vorschubgeschwindigkeit periodisch zwischen zwei Wendepotenzialen variiert, wobei Start- und Endpotenzial von den Wendepotenzialen abweichen können. Während der Variation wird die auftretende Stromstärke gemessen (im Gegensatz dazu wird bei der „Voltammetrie“ die Spannung U bei einer Variation des Stroms über der Zeit gemessen).

[0008] Weiterhin ist es aus dem Stand der Technik auch bekannt, zyklische Voltammetrie zur Modifikation von Halbleiteroberflächen anzuwenden. Aus der VERÖFFENTLICHUNG III „Electrolyte-Oxide-semiconductor junction at the p-InP/V²⁺-V³⁺interface“ von H. J. Lewerenz et al. (Appl. Phys. Lett. 38 (9), 1 May 1981, 710–712) ist es beispielsweise für eine PECS mit einem Vanadium enthaltenden HCl-Elek-

trolyten bekannt, die Oberfläche des Indiumphosphid-Wafers durch Ausführen von Voltammetrie unter Belichtung im Elektrolyten mit einem Indiumoxidfilm gegen Korrosion zu schützen. Der verwendete p-InP-Wafer weist jedoch eine polare (111)-A-face-Oberfläche auf, auf der von der InP-Verbindung nur In-Atome mit einer Höhe von einer viertel Atomlage herausragen, sodass sich eine ganz spezielle Oberflächeneigenschaft ergibt, die auf Modifikationsmaßnahmen entsprechend speziell reagiert. Die spektroskopische Untersuchung eines solchen p-InP(111)-Wafers in einer PECS wird in der VERÖFFENTLICHUNG IV beschrieben („Combined photoelectrochemical conditioning and surface analysis of InP photocathodes: II. Photoelectron spectroscopy“ H. J. Lewerenz et al., *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2639–2651). Auch hier ist der kostenintensive InP-Wafer wieder fester Bestandteil der Photokathode als Absorberschicht und Träger.

[0009] Präparation und Charakterisierung einer indiumreichen (001)(2×4) InP-Oberfläche sind aus der Veröffentlichung V („In-Situ Monitoring of InP(100) und GaP(100) Interfaces and Characterization with RDS at 20 K“, T. Hannappel et al., *J. of Electronic Mat.*, Vol. 30, No. 11, 2001, 1425–1428) und der VERÖFFENTLICHUNG VI („Understanding reflectance anisotropy: Surface state signatures and bulk-related features in the optical spectrum of InP(001)(2×4)“, W. G. Schmidt et al., *Phys. Rev. B*, Vol. 61, No. 24, 2000, R16 335-R16 338) bekannt.

[0010] Von allgemeinem Interesse im Zusammenhang mit der vorliegenden Aufgabenstellung sind für den Fachmann außerdem die Inhalte der Schriften DE 26 50 267 A1; Tobias Letzig: Wasserstoffbindungen auf rekonstruierten InP(100) Oberflächen. Dissertation 2005 {URL: <http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/LetzigTobias/diss.pdf>}; US 4 388 383 A; DE 195 20 175 A1, die weitere Aspekte für die Aufgabenstellung, einen lichtempfindlichen Dünnschichtaufbau für photokatalytische Anwendungen unter Verwendung von InP-Schichten bereitzustellen, beleuchten.

AUFGABENSTELLUNG

[0011] Die AUFGABE für die vorliegende Erfindung ist darin zu sehen, ein Verfahren der oben beschriebenen gattungsgemäßen Art anzugeben, das für einen lichtempfindlichen Schichtenaufbau einer Photokathode für die Wasserstoffherzeugung einen besonders guten Wirkungsgrad, der deutlich höher liegt als die bekannten Wirkungsgrade, bei einer gleichzeitig besonders guten Langzeitstabilität der Photokathode im Betrieb hervorbringt. Dabei soll das Verfahren insbesondere eine besonders preisgünstige Herstellung der Photokathode ermöglichen. Weiterhin soll mit der Erfindung eine besonders effizien-

te und dabei preisgünstige Photokathode zur Verfügung gestellt werden können. Die erfindungsgemäße LÖSUNG für diese Aufgabe ist dem Verfahrensanspruch und dem nebengeordneten Erzeugnisanspruch zu entnehmen, vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung werden in den jeweiligen Unteransprüchen aufgezeigt und im Folgenden im Zusammenhang mit der Erfindung näher erläutert.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren ist charakterisiert durch die folgenden Verfahrensschritte:

- PRÄPARATIONSSCHRITT – homoepitaktisches Aufwachsen einer kristallinen p-dotierten Indiumphosphid-Schicht mit einer {100}:(2×4)-rekonstruierten, mehr indium als Phosphor enthaltenden Oberfläche auf einem p-dotierten {100}-Indiumphosphid-Wafer,
- KONDITIONIERUNGSSCHRITT – lichtinduziertes elektrochemisches Aktivieren der Oberfläche der Indiumphosphid-Schicht mittels Durchführung von zyklischer Voltammetrie zwischen der Leerlaufspannung und einem kathodischen Wendepotenzial, bei dem Inversion in der Indiumphosphid-Schicht auftritt, in einer chloridhaltigen Säure unter Belichtung mit weißem Licht bei Raumtemperatur mit einer Erzeugung eines Grenzflächenfilms aus Indiumoxid, wobei eine Zykluszahl von mindestens 30 Zyklen bis zur Sättigung des kathodischen Photostroms beim kathodischen Wendepotenzial durchfahren wird, und
- DEPOSITIONSSCHRITT – lichtinduziertes Abscheiden einer den Grenzflächenfilm vollständig bedeckenden katalytisch aktiven Schicht aus Nanopartikeln aus zumindest einem Übergangsmetall aus einer leitfähigen Elektrolytlösung stromlos oder unter konstanter Spannung und unter Belichten mit einer Photonenenergie oberhalb der Absorptionskante von Indiumphosphid bei Raumtemperatur mit einer Verdickung des Grenzflächenfilms und einer zusätzlichen Einbindung von Phosphoroxid und Phosphaten in den Grenzflächenfilm.

[0013] Mit dem Verfahren nach der Erfindung wird eine dünne, aber hocheffiziente Absorberschicht zur Verfügung gestellt, die erstmals die Realisierung eines katalytisch aktiven Dünnschichtabsorbersystems ermöglicht. Dabei weist die dünne Absorberschicht eine spezielle Oberfläche auf, die sich chemisch bzw. (photo)elektrochemisch besonders gut konditionieren lässt. Durch die Konditionierung wird ein hochwirksamer Grenzflächenfilm aus Indiumoxid als Schutzschicht auf der Absorberschicht aufgebaut. Dabei ist aber der Grenzflächenfilm in seiner Dicke völlig unabhängig von der Bedingung einer Durchtunnelbarkeit für die Elektronen, da er durch die spezielle Konditionierung durchgängige Kanäle aufweist. Schließlich wird mit der Erfindung noch ein spezifisches Photoelektrodepositionsverfahren von einem katalytisch aktiven Übergangsmetall zur Verfügung

gestellt, das eine weitere Zunahme der Dicke (und damit der Schutzfunktion) des Grenzflächenfilms unter Einbindung von Phosphoroxiden und Phosphaten sowie einen geschlossenen, aber ultradünnen, wenig Licht absorbierenden Metallfilm erzeugt. Dieser ist katalytisch hochaktiv, da er aus Nanopartikeln besteht, die zusammenhängend eine spezielle Architektur (Spitzenbildung) zur Lichteinkopplung darstellen und die katalytische Oberfläche vergrößern.

[0014] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einem Präparationsschritt auf einem InP-Wafer eine Indiumphosphid-Schicht (InP-Schicht) homoepitaktisch aufgewachsen, die eine $\{100\}:(2 \times 4)$ -rekonstruierte, mehr Indium als Phosphor enthaltende Oberfläche aufweist (die geschweiften Klammern zeigen an, dass es sich um jede der (100) -Fläche äquivalente Fläche handeln kann). Dabei kann die Indiumphosphid-Schicht extrem dünn sein, insbesondere im Bereich einer Schichtstärke von $3 \mu\text{m}$, sodass es sich um eine kostengünstige Dünnschicht handelt. Zur Erzielung der speziellen Oberflächenbeschaffenheit erfolgt das Aufwachsen bei einer Oberflächentemperatur oberhalb der Sublimationstemperatur des Phosphors. Diese liegt in Abhängigkeit vom Phosphor oberhalb von 350°C . Beim Abkühlen ist ab einer Temperatur in einem Bereich von 500°C kein phosphorhaltiger Precursor mehr anwesend. Es entsteht eine indiumreiche Oberfläche, in der der Anteil an eingelagerten Indiumatomen größer ist als der Anteil an eingelagerten Phosphoratomen ($[\text{In}/\text{P} > 1]$). Die Präparation einer InP-Schicht mit einer solchen speziellen Oberfläche ist prinzipiell aus den Veröffentlichungen V und VI bekannt.

[0015] Mit dem nachfolgenden Konditionierungsschritt wird dann das katalytische Verhalten der fertigen Photokathode im späteren Betrieb aktiviert. Dies erfolgt bei der Erfindung auf lichtinduziertem elektrochemischem Wege mittels Durchführung von zyklischer Voltammetrie in einer chloridhaltigen Lösung unter Belichtung mit weißem Licht bei Raumtemperatur. Die zuvor erzeugte $(100):(2 \times 4)$ -InP-Oberfläche ist ohne diese Konditionierung nicht in der Lage, effiziente Photoströme bei der kathodischen Protonenreduktion von Wasserstoff zu erzeugen. Mit dem erfindungsgemäßen Konditionierungsschritt hingegen wird der Transfer der Elektronen von der dünnen InP-Schicht in den Elektrolyten wesentlich verbessert. Die zyklische Voltammetrie mit einer wechselnden Polarisation führt zur Bildung eines die Indiumphosphid-Schicht passivierenden Grenzflächenfilms, der bei der weiteren Prozessierung deren Stabilität bei gleichzeitig deutlich gesteigertem Ladungstransport mitbewirkt. Dabei besteht der Grenzflächenfilm während des Konditionierungsschrittes aus Indiumoxid mit einer Dicke von 2 nm bis 5 nm . Aufgrund der indiumreichen Oberfläche werden aber während der Konditionierung keine Phosphorverbindungen gebildet, sodass der Grenzflächenfilm nahezu

phosphorfrei ist. Durch die zyklische Polarisation wird die Oberfläche in der einen Polarisationsrichtung korrodiert, es bilden sich Korrosionsprodukte, und in der entgegengesetzten Polarisationsrichtung unter Wasserstoffentwicklung wieder abgetragen. Dieses Vorgehen führt zu einem entsprechend der Anzahl der durchgeführten Zyklen amorphen Grenzflächenfilm, der einerseits die lichtabsorbierende InP-Halbleiterschicht gegen Photokorrosion durch den Kontakt mit dem Elektrolyten schützt, andererseits aber auch den Ladungstransfer in den Elektrolyten erhöht. Dabei wird die Zykluszahl in der Voltammetrie bestimmt durch das Anwachsen des Photostroms, der durch die Konditionierung der Oberfläche aktiviert und während der Aktivierung gemessen wird. Die optimale Zykluszahl ist erreicht, wenn der Photostrom gesättigt ist und seinen Maximalwert erreicht hat. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden mindestens 30 Zyklen durchfahren.

[0016] Im nachfolgenden Depositionsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dann lichtinduziert eine Schicht aus einem Übergangsmetall, bevorzugt Rhodium, Platin, Iridium, Kobalt, Chrom, Mangan, Nickel, Molybdän oder Eisen oder einem Gemisch davon, stromlos oder unter konstanter Spannung und Belichten bei Raumtemperatur (üblicherweise Temperatur im umgebenden Raum in einem Bereich zwischen 17°C und 23°C) abgeschieden. Dadurch gelingt bei der Erfindung die Präparation einer katalytisch aktiven Schicht aus Übergangsmetallen mit zwei Funktionen. Zum einen schützt sie durch Passivierung ebenfalls, wie der Grenzflächenfilm, die darunter liegende absorbierende Indiumphosphid-Schicht vor Photokorrosion im Betrieb, zum anderen bildet sie eine sehr aktive katalytische Grenzschicht zur Wasserstoffentwicklung. Dabei besteht die Schicht aus Nanopartikeln, die den Grenzflächenfilm komplett bedecken. Insbesondere die Herstellung der katalytisch aktiven Schicht aus zumindest einem Übergangsmetall aus Nanopartikeln ist besonders kostengünstig, da sie mit sehr geringer Schichtstärke auf einfachem Wege erfolgt. Der Einsatz an teurem Übergangsmetall ist minimiert. Weiterhin wird beim Depositionsschritt der im Konditionierungsschritt gebildete Grenzflächenfilm verdickt, sodass er eine endgültige Dicke in einem Bereich von 4 nm bis 7 nm erhält. Während des Wachstums werden auch Phosphoroxid und Phosphate in den bereits Indiumoxid enthaltenden Grenzflächenfilm eingebunden.

• SEPARATIONSSCHRITT

[0017] Als besonderer Vorteil wird mit dem Verfahren nach der Erfindung die Möglichkeit eröffnet, den fertig prozessierten Dünnschichtaufbau mittels einer Lift-off-Technik (beispielsweise CLEFT) von dem als Substrat eingesetzten kostenintensiven InP-Wafer abzuziehen. Damit kann der InP-Wafer wieder ver-

wendet werden, um darauf die nächste dünne p-Indiumphosphid-Schicht aufzuwachsen. Eine mit dem Schichtenaufbau ausgerüstete Photokathode kann daher einen Träger aufweisen, auf dessen leitfähiger Oberfläche der Dünnschichtaufbau haften muss.

[0018] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren besteht weiterhin die vorteilhafte Möglichkeit, die kostenintensiven Indiumphosphid-Wafer wieder verwenden zu können. In einem Separationsschritt kann entweder die InP-Schicht oder der gesamte Dünnschichtaufbau vom InP-Wafer abgezogen oder abgespalten und auf einen anderen Träger zum Einbau in eine Photokathode aufgebracht werden. Mit dem so genannten „Cleft-Prozess“ (Cleavage of epitaxial layers for transfer) wird die präparierte InP-Schicht vom InP-Wafer gespalten. Dabei ist es unerheblich, ob sich auf der Vorderseite der InP-Schicht noch weitere Schichten befinden oder nicht. Somit kann auch der gesamte Dünnschichtaufbau mittels Cleft vom InP-Wafer getrennt werden. Bei dem so genannten PEEL-Prozess wird vor dem Schichtwachstum eine Zwischenschicht auf den InP-Wafer aufgebracht, die dann später wieder weggeätzt wird. Auch mit diesem Verfahren können sowohl nur die InP-Schicht als auch der gesamte Dünnschichtaufbau separiert werden. Beim Dünnschichtaufbau wird die katalytisch aktive Schicht aus Übergangsmetall durch eine Schutzschicht versiegelt (capping). Da das eingesetzte Übergangsmetall inert gegen die verwendete Säure ist, ist ein Entfernen der Schutzschicht in entsprechender Säure unproblematisch.

[0019] Durch die Möglichkeit des Separationsschritts wird deshalb auch die Verwendung des mit dem Verfahren prozessierten Dünnschichtaufbaus in Form einer Anordnung auf einem beliebigen Träger in einer Photokathode beansprucht. Dabei muss der Träger lediglich eine elektrisch leitfähige Oberfläche zumindest auf der Seite des aufgetragenen Dünnschichtaufbaus aufweisen. Das Verbleiben des kostenintensiven Indiumphosphid-Wafers in der Photokathode ist mit dem erfindungsgemäßen Dünnschichtsystem nach der Erfindung nicht erforderlich. Bei dem Träger kann es sich um ein einfaches Substrat aus Metall, beispielsweise Titan, oder auch um einfaches Blech handeln. Es kann aber auch beispielsweise beschichtetes Glas (ITO-Glas) eingesetzt werden. Eine mit der Photokathode nach der Erfindung ausgerüstete photoelektrolytische Solarzelle mit einem dem Dünnschichtaufbau nach der Erfindung zeigte in Messungen im Betrieb (Bestrahlung mit einer Wolfram-Jod-Lichtquelle mit einer Intensität, die in etwa AM 1 (Air Mass 1) entspricht) bei der Wasserstoffentwicklung in saurem Elektrolyten Wirkungsgrade im Bereich von 14,5%, die deutlich oberhalb des bereits berichteten Wirkungsgrads von 9,4% liegen.

[0020] Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere in der Parameterwahl, und weitere Details zu der Erfindung werden in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen beschrieben.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

[0021] Ausbildungsformen des Verfahrens für die Herstellung einer Halbleiter-Photokathode nach der Erfindung werden nachfolgend anhand der schematischen Figuren zum weiteren Verständnis der Erfindung näher erläutert. Dabei zeigt:

[0022] Fig. 1 eine schematische Darstellung der atomaren Struktur der speziellen InP-Oberfläche,

[0023] Fig. 2 eine TM-AFM-Aufnahme der Oberfläche der InP-Schicht,

[0024] Fig. 3 ein Bandschema der InP-Schicht auf einem InP-Wafer,

[0025] Fig. 4 ein Zyklovoltammogramm für die Konditionierung der Oberfläche der InP-Schicht,

[0026] Fig. 5A ein Diagramm zum Potenzialverlauf bei der Rhodiumabscheidung,

[0027] Fig. 5B ein Diagramm zum Photostromdichtverlauf bei der Rhodiumabscheidung,

[0028] Fig. 6 eine TM-AFM-Aufnahme der Rhodium-Oberfläche nach der Abscheidung,

[0029] Fig. 7 eine TM-AFM-Aufnahme der Rhodium-Oberfläche nach Betrieb,

[0030] Fig. 8 eine TEM-Aufnahme der InP-Schicht im Bereich des Grenzflächenfilms nach Betrieb,

[0031] Fig. 9 eine Leistungscharakteristik einer mit dem Dünnschichtaufbau nach der Erfindung ausgerüsteten PECS,

[0032] Fig. 10 eine Abscheidungskurve von Platin auf der Indiumphosphid-Schicht und

[0033] Fig. 11 das Verfahren schematisch im zeitlichen Ablauf bis zur Verwendung des Dünnschichtaufbaus in einer Photokathode.

[0034] Zunächst wird im Detail das Verfahren zur Herstellung des Dünnschichtaufbaus nach der Erfindung an einem speziellen Ausführungsbeispiel beschrieben. Dabei wird für die katalytisch aktive Schicht Rhodium verwendet. Es wird aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die anderen genannten Übergangsmetalle (Pt, Ir, Co, Cr, Mn, Ni, Mo oder Fe) ebenfalls problemlos einsetzbar sind und gute Ergeb-

nisse liefern. Weiterhin sind alle angegebenen Parameterwerte als Bereichsangaben bzw. als Richtwerte zu verstehen.

PRÄPARATIONSSCHRITT (PREP)

[0035] Die Präparation der für die Erfindung erforderlichen speziellen InP-Oberfläche ist an sich bekannt (vergleiche Veröffentlichungen V und VI) und wird im Folgenden nur kurz erläutert.

- Aufheizen eines InP-Wafers von Raumtemperatur auf 350°C (Sublimationstemperatur von P) in einem Rezipienten
- Zuführung von Tertiärbuthylphosphin TBP (P-Precursor) ab 350°C in den Rezipienten
- weiteres Aufheizen auf 620°C, Halten der Temperatur für 10 min zur Desoxidierung der Waferoberfläche
- Abkühlen auf 600°C und zusätzliche Zuführung von Trimethylindium TMIIn (In-Precursor) und Diethylzink DEZn (Dotierungs-Precursor Zn) in den Rezipienten
- Aufwachsen der InP-Schicht für 2½ Stunden bei 600°C (Partialdrücke der Precursorgase: TMIIn $6,31 \cdot 10^{-3}$ mbar; TBP 0,1945 mbar; DEZn $1,7 \cdot 10^{-5}$ mbar)
- Abkühlung von InP-Wafer und homoepitaktischer InP-Schicht nur unter Anwesenheit von TBP im Rezipienten
- bei Erreichen einer Wafertemperatur von ca. 500°C Abschalten von TBP und weiteres Abkühlen auf Raumtemperatur (dadurch verarmt die Oberfläche der InP-Schicht beim weiteren Abkühlen des Wafers an P und es entsteht die geforderte In-reiche {100}(2×4) rekonstruierte Oberfläche)

[0036] Die [Fig. 1](#) zeigt schematisch die erzielte {100}-(2×4)-rekonstruierte Oberfläche der aufgewachsenen Indiumphosphid-Schicht. Dargestellt sind 9 In-Atome (große dunkle Kreise) und nur 1 P-Atom (großer heller Kreis) in der oberen Ebene der Oberfläche. Die Oberfläche der homoepitaktischen InP-Schicht zeigt atomare Terrassen (Breite ungefähr 50 nm), die im Tappingmodus eines AFM sichtbar gemacht werden können, vergleiche [Fig. 2](#).

[0037] Das Bandschema einer Anordnung mit einem InP-Wafer und einer InP-Schicht ist in [Fig. 3](#) dargestellt (von links nach rechts: Zn/Au-Rückkontakt, $p^+(10^{18}\text{cm}^{-3})$ Dotierung) InP-Wafer (Dicke 350 µm), homoepitaktische $p^+(10^{17}\text{cm}^{-3})$ Dotierung)-InP-Schicht (Dicke 3 µm), $E_{R,O}$ ist das Redoxniveau des sauren Elektrolyten). Eine höhere p-Dotierung des Wafers resultiert in einer Bandverbiegung bzw. einem elektrostatischen Feld, das eine Elektronenbewegung zum Rückkontakt verhindert. Die Kontaktpotenzialdifferenz zwischen dem H_2/H^* -Redoxniveau und dem Halbleiter InP beträgt 0,9 eV.

[0038] Die aufgewachsene Indiumphosphid-Schicht wird vor dem Konditionierungsschritt b dann für 30 s in eine Lösung aus 0,5 Gew% Brom und 99,5 Gew% Methanol getaucht. Anschließend folgt ein Spülen der Indiumphosphid-Schicht für 10 s in Methanol. Darauf folgt eine Spülung mit deionisiertem Wasser.

[0039] Im PRÄPARATIONSSCHRITT können folgende Parameter verändert werden:

- homoepitaktisches Aufwachsen der InP-Schicht mit {100}-(2×4)-rekonstruierter Oberfläche mit einer Dicke zwischen 3 µm und 5 µm
- p-Dotieren der InP-Schicht mit Zink mit einer Konzentration in einem Bereich von 10^{17} Atomen pro cm^3
- Erhitzen der Oberfläche der InP-Schicht auf eine Temperatur oberhalb der Sublimationstemperatur von Phosphor (ca. 350°C)
- Einsetzen eines {100}-Indiumphosphid-Wafers mit einer Dicke zwischen 50 µm und 500 µm
- p-Dotieren des Indiumphosphid-Wafers mit Zink mit einer Konzentration in einem Bereich von 10^{18} Atomen pro cm^3

KONDITIONIERUNGSSCHRITT (COND)

[0040] Dieser Verfahrensschritt beschreibt die Konditionierung der speziellen Oberfläche der InP-Schicht mittels zyklischer Voltammetrie zur lichtinduzierten Aktivierung der Katalysefähigkeit des fertig prozessierten Schichtaufbaus vor der Abscheidung des katalytisch aktiven Übergangsmetalls. Dabei bleiben die atomaren Stufen erhalten, werden aber schmaler, sodass eine höhere effektive Fläche bereitgestellt wird. In stickstoffgespülter 0,5 M HCl-Lösung wird unter Belichtung mit weißem Licht zyklische Voltammetrie durchgeführt. Dabei wird im Ausführungsbeispiel die Spannung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s zyklisch zwischen der Leerlaufspannung (open circuit potential, ca. + 0,3 V (SCE)) und -0,1 V (Beispiel für ein kathodisches Wendepotenzial, bei dem Inversion in der Indiumphosphid-Schicht auftritt) durchlaufen, wobei die Indiumphosphid-Schicht mit einer Wolfram-Jod-Lampe mit einer Leistung von 100 W/cm² beleuchtet wird. Durch die zyklische Voltammetrie wird ein Grenzflächenfilm erzeugt, der aus Indiumoxid besteht und im Konditionierungsschritt eine Dicke von ungefähr 2 nm bis 4 nm aufweist. Für die Festlegung der Zykluszahl bei der Voltammetrie wird synchron der aktivierte Photostrom gemessen. Ist dieser auf einen Maximalwert aktiviert und geht in die Sättigung, ist die optimale Zykluszahl, die mindestens 30 Zyklen beträgt, erreicht. Es können beispielsweise 50 Zyklen bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

[0041] Die [Fig. 4](#) zeigt ein Zyklovoltammogramm (Strom-Spannungsverlauf) in 0,5 M stickstoffgespülter HCl von 0,3 V(SCE) (Leerlaufspannung) bis -0,1 V(SCE) (ca. 50 Zyklen), unter Belichtung von 100

mW/cm² (J Photostromdichte in mA/cm², U Potenzial in V). Deutlich ist ein Anstieg des kathodischen Photostroms mit der Zyklenzahl von einigen Zehntel mA/cm² bis in den mA/cm²-Bereich zu erkennen. Durch die Oberflächenkonditionierung der Indiumphosphid-Schicht bei der Erfindung wird somit die Elektronentransferaktivität der Indiumphosphid-Schicht deutlich verbessert.

[0042] Im KONDITIONIERUNGSSCHRITT können folgende Parameter verändert werden:

- Durchführen der zyklischen Voltammetrie in Schritten von 50 mV/s zwischen Leerlaufspannung und einem kathodischen Wendepotenzial, bei dem Inversion in der InP-Schicht auftritt
- Einsetzen einer chloridhaltigen Säure (beispielsweise Salzsäure HCl oder Perchlorsäure HClO₄) mit einem pH-Wert zwischen 0 und 3 (ca. 0,1 bis 1 M Lösung)
- Belichten mit weißem Licht mit einer Photonenenergie von ungefähr 100 mW/cm² bei Raumtemperatur
- Durchführen der zyklischen Voltammetrie mit zumindest 30 Zyklen, bevorzugt 50 Zyklen
- Erzeugen des Grenzflächenfilms mit einer Dicke zwischen 2 nm und 5 nm

DEPOSITIONSSCHRITT (DEP)

[0043] Nach dem Konditionierungsschritt erfolgt die lichtinduzierte Abscheidung des Übergangsmetalls, im Ausführungsbeispiel Rhodium. Dazu wird eine (5 mM RhCl₃ + 0,5 M NaCl)-Lösung verwendet, die mit 5 Vol% Isopropanol versetzt ist. Isopropanol reduziert die Oberflächenspannung von Wasser, was die Abscheidung und die Filmmorphologie günstig beeinflusst. Im Ausführungsbeispiel findet die Abscheidung bei einem an die Indiumphosphid-Schicht (und an eine SCE als Gegenelektrode) angelegten Potenzial von -0,2 V unter einer Belichtung von 100 W/cm² mit einer Wolfram-Jod-Lampe (aber beliebiges Licht möglich) bei Raumtemperatur statt. Dabei liegt ein Teil der Photonenenergie des eingestrahlten Lichts oberhalb der Absorptionskante (ca. 1,4 eV) der Indiumphosphid-Schicht, sodass diese das eingestrahlte Licht auch absorbiert. Es wird eine katalytisch aktive Schicht aus zumindest einem Übergangsmetall aus dicht an dicht liegenden Nanopartikeln erzeugt. Der darunter liegende Grenzflächenfilm und die InP-Halbleiterschicht sind vollständig bedeckt und damit gegen Photokorrosion durch den Elektrolyten im Betrieb geschützt. Die [Fig. 5A](#) zeigt den Potenzialverlauf, die [Fig. 5B](#) den Photostromdichteverlauf für eine Rhodiumabscheidung (jeweils in 5 mM RhCl₃-Lösung versetzt mit 0,5 M NaCl (für die Leitfähigkeit des Elektrolyten) unter Belichtung mit 100 mW/cm² mit J Photostromdichte in mA/cm², U Potenzial in V, t Zeit in s). Die Dauer der Abscheidung richtet sich nach der herzustellenden Stärke der Indiumphosphid-Schicht und liegt im Bereich einiger Sekunden, beispielsweise

se 10 s bis 20 s. Die mit den zuvor beschriebenen Schichten hergestellten Halbzellen zeigen eine hohe Effizienz bei der lichtinduzierten H₂-Entwicklung.

[0044] Während der Deposition des Übergangsmetalls wächst der Grenzflächenfilm weiter an und erreicht eine endgültige Dicke in einem Bereich von 4 nm bis 7 nm. Er enthält neben Indiumoxid nun auch Phosphoroxid und Phosphate und weist Kanäle auf, durch die die in der absorbierenden Indiumphosphid-Schicht erzeugten photogenerierte Elektronen in den Elektrolyten hindurchwandern können. Nach der Deposition von Rhodium zeigt sich auf der Oberfläche eine vollständige Metallbedeckung mit direkt benachbarten, 250 nm bis 400 nm großen erhobenen Kristallit-Agglomeraten aus 2 nm bis 10 nm großen Nanopartikeln, vergleiche [Fig. 6](#) (5 µm × 5 µm großes TM-AFM-Bild nach der Rh-Abscheidung). Nach einem Betrieb dieser Struktur in einem sauren Elektrolyten im maximalen Betriebspunkt (MPP – Maximum Power Point) der Solarzelle (Ladungsfluss von ungefähr 10⁵ Monolagen) zeigt sich die Oberflächentopographie unverändert, vergleiche [Fig. 7](#) (5 µm × 5 µm großes TM-AFM-Bild nach der Rh-Abscheidung und Betrieb der Zelle für eine halbe Stunde in 1 M Perchlorsäure unter Belichtung von 100 mW/cm², während des Versuchs floss eine Ladung von 34,8 Ccm⁻²).

[0045] Der Grenzflächenfilm, der die InP-Schicht schützt, verhindert – gemeinsam mit der katalytisch aktiven Schicht aus zumindest einem Übergangsmetall – die Korrosion des darunter liegenden Halbleitermaterials unter Stromfluss im Elektrolyten im Betrieb. Nach einem Ladungsfluss, der ohne einen Schutz zu einer dicken Korrosionsschicht in einem Bereich von 14 µm führen würde, zeigen sich der Grenzflächenfilm in TEM-Bildern unverändert, vergleiche [Fig. 8](#) (Aufnahme mit dem Transmissionselektronenmikroskop nach Betrieb der Zelle für eine halbe Stunde in 1 M Perchlorsäure unter Belichtung von 100 mW/cm², während des Versuchs floss eine Ladung von 34,8 Ccm⁻², Schichtaufbau aus der homoepitaktischen InP-Schicht (unten im Bild), dem amorphen Grenzflächenfilm (heller Kontrast über der InP-Schicht) und der Rh-Schicht (obere Schicht aus Nanopartikeln in hügeliger Anordnung)

[0046] Im DEPOSITIONSSCHRITT können folgende Parameter verändert werden:

- Einsetzen von Rh, Pt, Ir, Co, Cr, Mn, Ni, Mo oder Fe als Übergangsmetall oder einer Mischung davon
- Anlegen einer Spannung von -0,2 V an die InP-Schicht (stromlose, d. h. spannungsfreie Abscheidung ist auch möglich)
- Belichten der InP-Schicht mit einer Photonenenergie von ungefähr 100 mW/cm²

- Abscheiden über einen Zeitraum von 10 s bis 20 s bei Raumtemperatur
- Abscheiden mit einer Schichtstärke zwischen 5 nm und 25 nm.

[0047] Eine Leistungscharakteristik mit dem Dünnschichtaufbau mit InP nach der Erfindung in Bezug auf das Dunkelstromverhalten von Rhodium ist in **Fig. 9** dargestellt (Leistungscharakteristik in 1 M Perchlorsäure unter Belichtung von 100 mW/cm², als Referenz zur Wirkungsgradbestimmung ist die Dunkelstromcharakteristik eines Rh-Drahts gezeigt. J Photostromdichte in mA/cm²; U Potenzial in V bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode NHE). Es wird ein Wirkungsgrad η von über 14% erreicht, der eine hohe Elektronentransferrate, eine geringe Rekombinationsrate an der Grenzfläche zwischen der InP-Schicht und der Rhodium-Schicht und eine für eine effiziente Transmission von einfallendem Licht ausreichend geringe Metallbedeckung aufzeigt.

[0048] Alternativ zu einer Erzeugung einer Rhodium-Schicht auf der Indiumphosphid-Schicht zeigt die **Fig. 10** eine typische Abscheidungskurve von Platin Pt auf der Indiumphosphid-Schicht (J Photostromdichte in mA/cm², Zeit t in s). Die Abscheidung erfolgte aus einer mit 0,1 M K₂SO₄ versetzten 1 mM H₂PtCl₆-Lösung unter Belichtung mit 100 mW/cm² (WJ-Lampe). Die Abscheidungskurve gliedert sich in zwei Abschnitte Teile. Im ersten Abschnitt lag 5 s ein Potenzial von 0,2 V (SCE) an, hier fand keine Abscheidung statt. Dann wurde im zweiten Abschnitt das Potenzial instantan auf -0,8 V (SCE) verändert, hier fand eine Pt-Abscheidung statt. Diese Verfahrensweise wurde durchgeführt, um den Einsatzpeak der Abscheidung gut aufnehmen zu können.

[0049] In der **Fig. 11** ist schematisch das Herstellungsverfahren nach der Erfindung (über der Zeitachse t, links) einschließlich dem Trennschritt (SEP) zusammen mit einer mit dem hergestellten Dünnschichtaufbau **01** ausgerüsteten Photokathode **07** (rechts) gezeigt. Diese umfasst:

- einen beliebigen Träger **08** mit einer elektrisch leitfähigen Oberfläche **09**,
- eine dünne InP-Schicht **03** mit einer {100}-Kristallorientierung und einer mehr Indium als Phosphor enthaltenden (indiumreich In/P > 1); 2×4-rekonstruierten Oberfläche, Schichtdicke ca. 3 μ m,
- einen die InP-Schicht **03** passivierenden ultradünnen Grenzflächenfilm **04** aus Indiumoxid, Phosphoroxid und Phosphaten, Schichtdicke ca. 4 nm bis 7 nm,
- eine geschlossene, den Grenzflächenfilm **04** vollständig bedeckende katalytisch aktive Schicht **05** aus zumindest einem Übergangsmetall aus Nanopartikeln **06** aus Rhodium, Platin, Iridium, Kobalt, Chrom, Mangan, Nickel, Molybdän oder

Eisen oder einem Gemisch davon, Schichtdicke ca. 5 nm bis 25 nm (starke Höhenvariationen), Durchmesser der Nanopartikel **06** ca. 2 nm bis 10 nm.

[0050] In der **Fig. 11** ist rechts der Erzeugungsprozess von Wasserstoff H₂ an der Photokathode **07** angedeutet. Licht (hv) fällt in den Dünnschichtaufbau **01** ein und wird dort vor allem in der InP-Schicht **03** absorbiert. Aufgrund deren p-Dotierung werden dort Elektronen als Minoritätsladungsträger erzeugt und in den sauren wässrigen Elektrolyten **10** transportiert. Unter angelegtem Potenzial U wird das Wasser dissoziiert ($2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$) und die Wasserstoffprotonen mit den in der lichtabsorbierenden InP-Schicht **03** erzeugten überschüssigen Elektronen reduziert ($4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$). Es entsteht Wasserstoff H₂ in der Halbzelle an der Photokathode **07**.

Bezugszeichenliste

01	Dünnschichtaufbau
02	{100}-Indiumphosphid-Wafer
03	{100}-Indiumphosphid-Schicht
04	Grenzflächenfilm
05	katalytisch aktive Schicht aus zumindest einem Übergangsmetall
06	Nanopartikel
07	Photokathode
08	Träger
09	elektrisch leitende Oberfläche
10	saurer Elektrolyt
PREP	Präparationsschritt
COND	Konditionierungsschritt
DEP	Depositionsschritt
SEP	Separationsschritt

Patentansprüche

1. Herstellungsverfahren für einen lichtempfindlichen Dünnschichtaufbau (**01**) für eine Photokathode, die für die katalytische Wasserstoffentwicklung eingesetzt wird, mit den aufeinander folgenden Verfahrensschritten:
 - Präparationsschritt (PREP) – homoepitaktisches Aufwachsen einer kristallinen p-dotierten Indiumphosphid-Schicht (**03**) mit einer {100}:(2×4)-rekonstruierten, mehr Indium als Phosphor enthaltenden Oberfläche auf einem p-dotierten {100}-Indiumphosphid-Wafer (**02**),
 - Konditionierungsschritt (COND) – lichtinduziertes elektrochemisches Aktivieren der Oberfläche der Indiumphosphid-Schicht (**03**) mittels Durchführung von zyklischer Voltammetrie zwischen der Leerlaufspannung und einem kathodischen Wendepotenzial, bei dem Inversion in der Indiumphosphid-Schicht (**03**) auftritt, in einer chloridhaltigen Säure unter Belichtung mit weißem Licht bei Raumtemperatur mit einer Erzeugung eines Grenzflächenfilms (**04**) aus Indiumoxid, wobei eine Zykluszahl von mindestens 30

Zyklen bis zur Sättigung des kathodischen Photostroms beim kathodischen Wendepotenzial durchfahren wird, und

- Depositionsschritt (DEP) – lichtinduziertes Abscheiden einer den Grenzflächenfilm **(04)** vollständig bedeckenden katalytisch aktiven Schicht **(05)** aus Nanopartikeln **(06)** aus zumindest einem Übergangsmetall aus einer leitfähigen Elektrolytlösung stromlos oder unter konstanter Spannung und unter Belichten mit einer Photonenenergie oberhalb der Absorptionskante von Indiumphosphid bei Raumtemperatur mit einer Verdickung des Grenzflächenfilms **(04)** und einer zusätzlichen Einbindung von Phosphoroxid und Phosphaten in den Grenzflächenfilm.

2. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch nachfolgende Parameter im Präparationsschritt (PREP):

- Einsetzen eines Indiumphosphid-Wafers **(02)** mit einer Dicke zwischen von 50 µm und 500 µm und/oder einer p-Dotierung mit Zink,
- homoepitaktisches Aufwachsen der Indiumphosphid-Schicht **(03)** mit einer Dicke zwischen 3 µm und 5 µm mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie aus den Vorläuferverbindungen Trimethylindium und Tertiärbutylphosphin,
- p-Dotieren der Indiumphosphid-Schicht **(03)** mit Zink aus der Vorläuferverbindung Diethylzink in einer geringeren Konzentration als die Konzentration des Indiumphosphid-Wafers **(02)**,
- Erhitzen der Oberfläche der Indiumphosphid-Schicht **(03)** auf eine Temperatur zwischen 500°C bis 650°C während des homoepitaktischen Aufwachsens.

3. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch nachfolgende Parameter im Konditionierungsschritt (COND):

- Durchführen der zyklischen Voltammetrie in konstanten Schritten in einem Bereich von 5 mV/s bis 100 mV/s,
- Durchführen der zyklischen Voltammetrie zwischen +0,3 V (SCE) und -0,1 V (SCE),
- Einsetzen von Salzsäure oder Perchlorsäure mit einem pH-Wert zwischen 0 und 3 als Säurelösung,
- Belichten mit einer Photonenenergie zwischen 50 mW/cm² und 200 mW/cm².

4. Herstellungsverfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch nachfolgende Parameter im Depositionsschritt (DEP):

- Einsetzen von Rhodium, Platin, Iridium, Kobalt, Chrom, Mangan, Nickel, Molybdän und/oder Eisen als Übergangsmetall oder einem Gemisch davon,
- Einsetzen des zumindest einen Übergangsmetalls als gelöstes Übergangsmetallsalz in einer gelösten

5 mM Chloridverbindung in einer mit 5 Vol% Isopropanol versetzten wässrigen 0,5 M Natriumchlorid-Lösung als leitfähige Elektrolytlösung,

- Anlegen einer Spannung von -0,2 V an die Indiumphosphid-Schicht **(03)**,
- Belichten mit einer Photonenenergie zwischen 50 mW/cm² und 200 mW/cm².
- Abscheiden über einen Zeitraum zwischen 10 s und 20 s.

5. Herstellungsverfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch den Verfahrensschritt:

- Separationsschritt (SEP) – Abziehen oder Abspalten der präparierten Indiumphosphid-Schicht **(03)** nach dem Präparationsschritt oder des Dünnschichtaufbaus **(01)** nach dem Depositionsschritt (DEP) von dem Indiumphosphid-Wafer **(02)** und Wiederverwenden des Indiumphosphid-Wafers **(02)** im Präparationsschritt (PREP).

6. Herstellungsverfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch eine Herstellung folgender Schichtdicken im Dünnschichtaufbau **(01)**:

- der Indiumphosphid-Schicht **(03)** zwischen 3 µm und 5 µm im Präparationsschritt (PREP),
- des Grenzflächenfilms **(04)** zwischen 4 nm und 7 nm im Depositionsschritt (DEP),
- der katalytisch aktiven Schicht **(05)** zwischen 5 nm und 25 nm, wobei deutliche Höhenvariationen auftreten können, mit einem Durchmesser der Nanopartikel **(06)** zwischen 2 nm und 10 nm.

7. Verwendung des gemäß Anspruch 5 oder 6 hergestellten Dünnschichtaufbaus **(01)**, gekennzeichnet durch eine Anordnung auf einem beliebigen Träger **(08)** mit einer elektrischen leitfähigen Oberfläche **(09)** in einer Photokathode.

8. Verwendung nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch einen Träger **(08)** aus einem Metall oder einem metallisch vorbedampften Glas.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

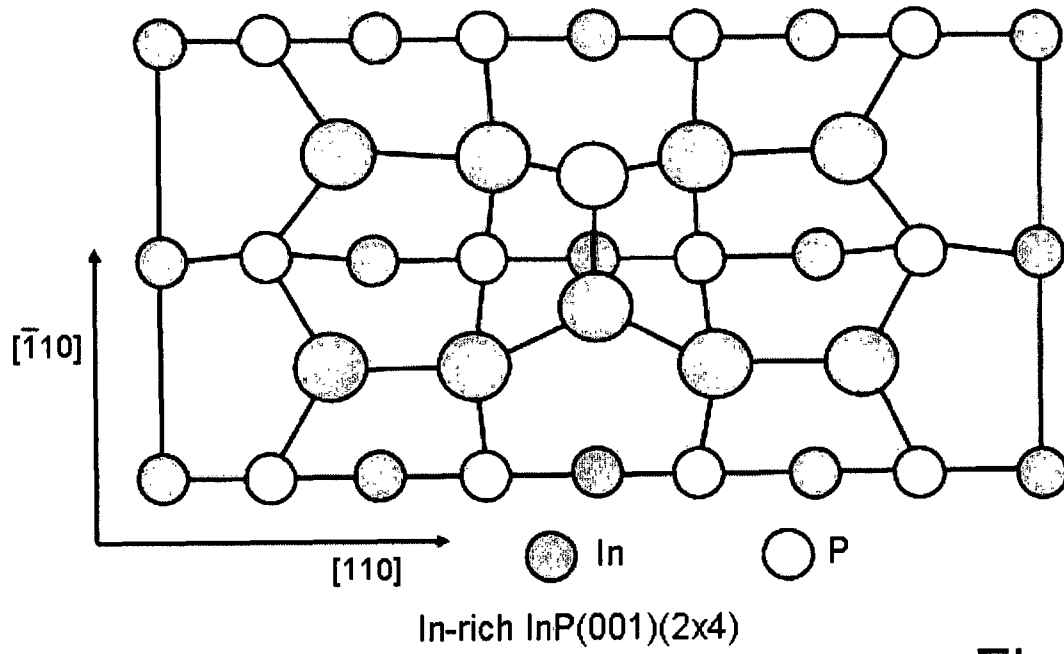


Fig.1

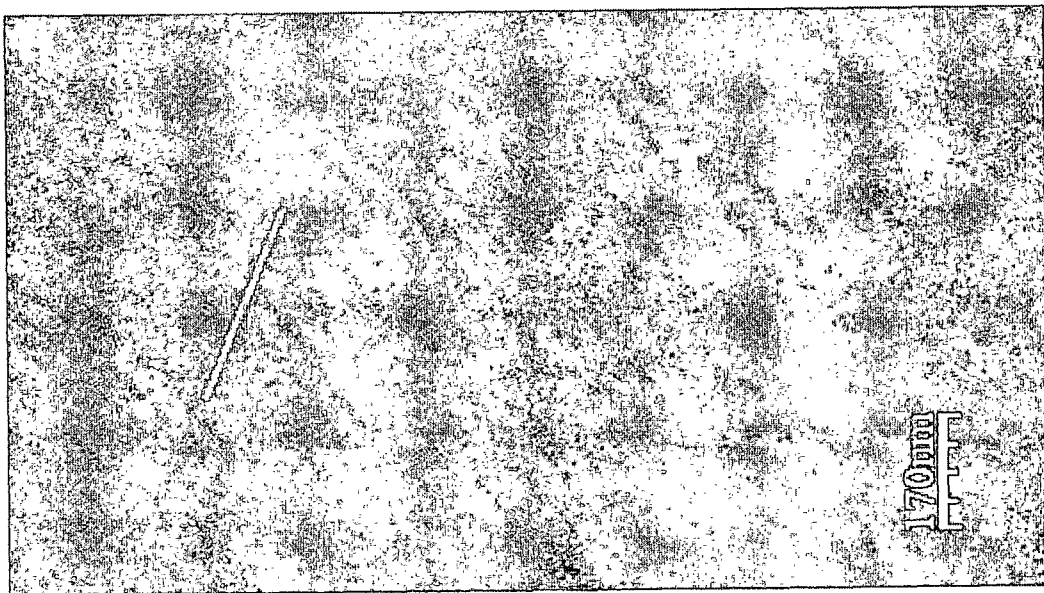


Fig.2

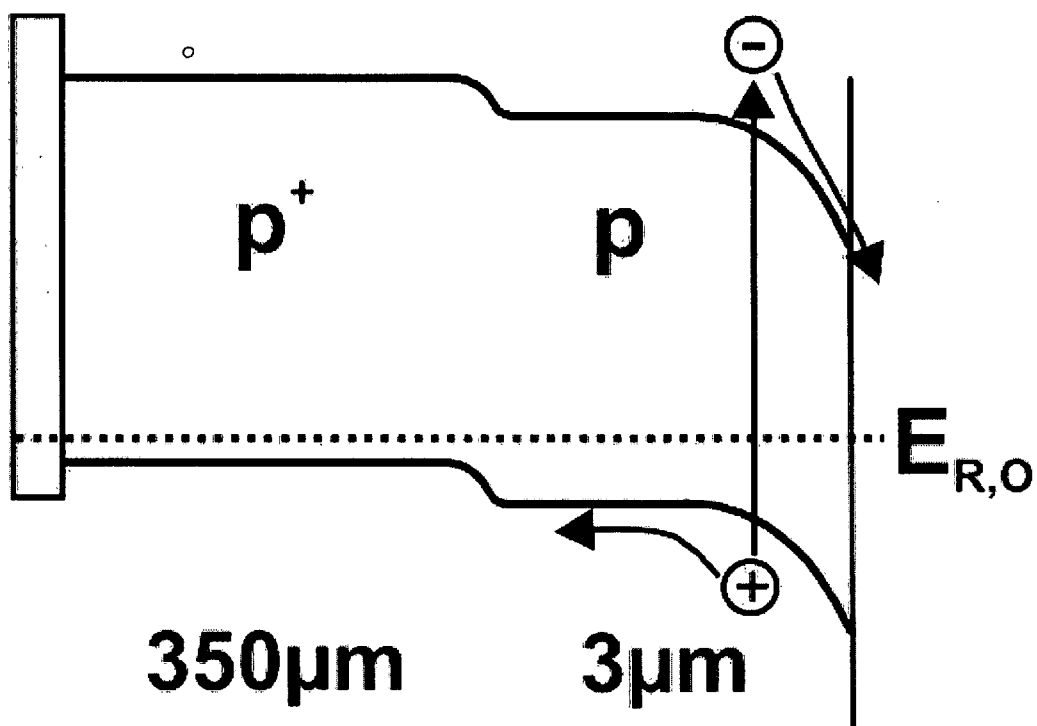


Fig.3

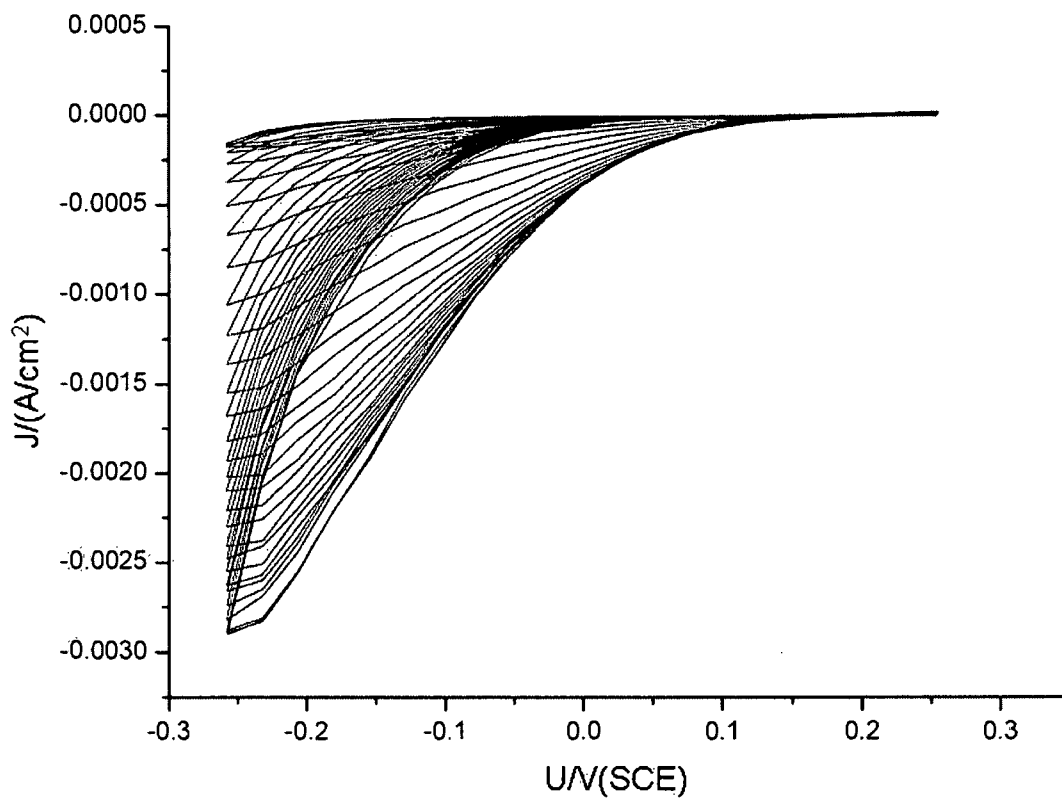


Fig.4

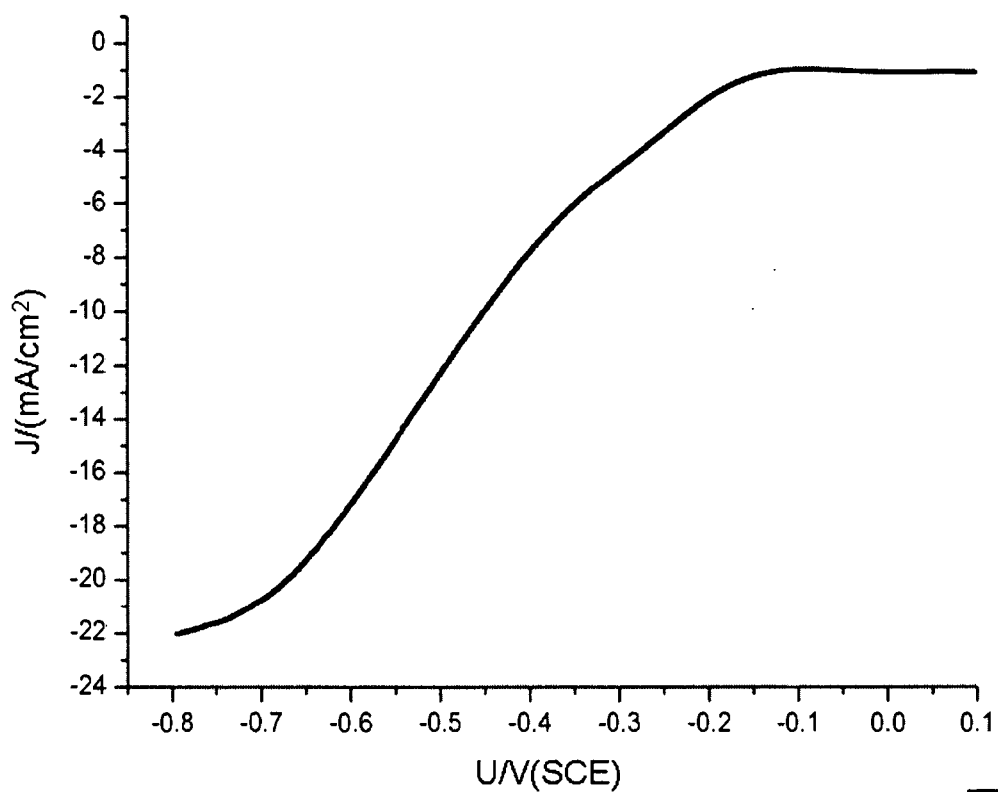


Fig.5A

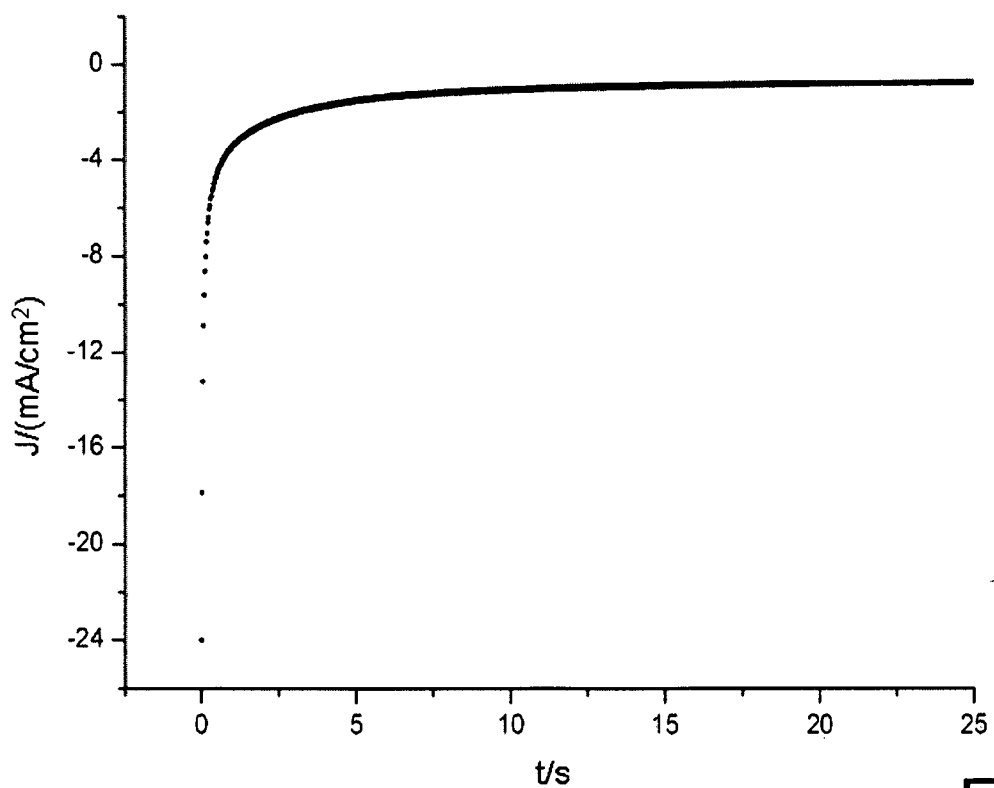


Fig.5B

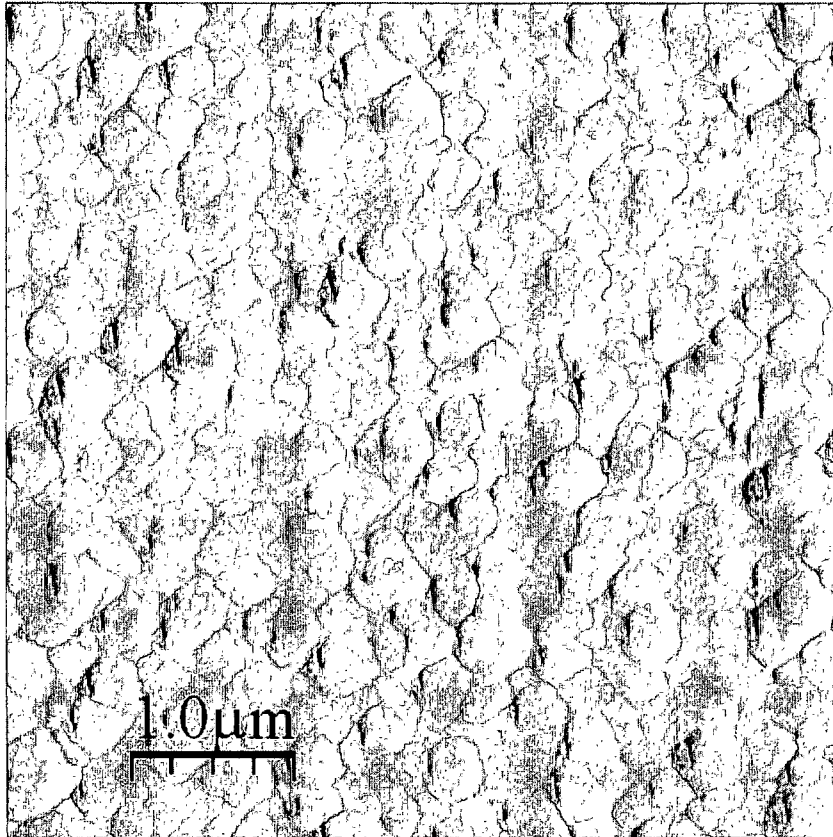


Fig.6

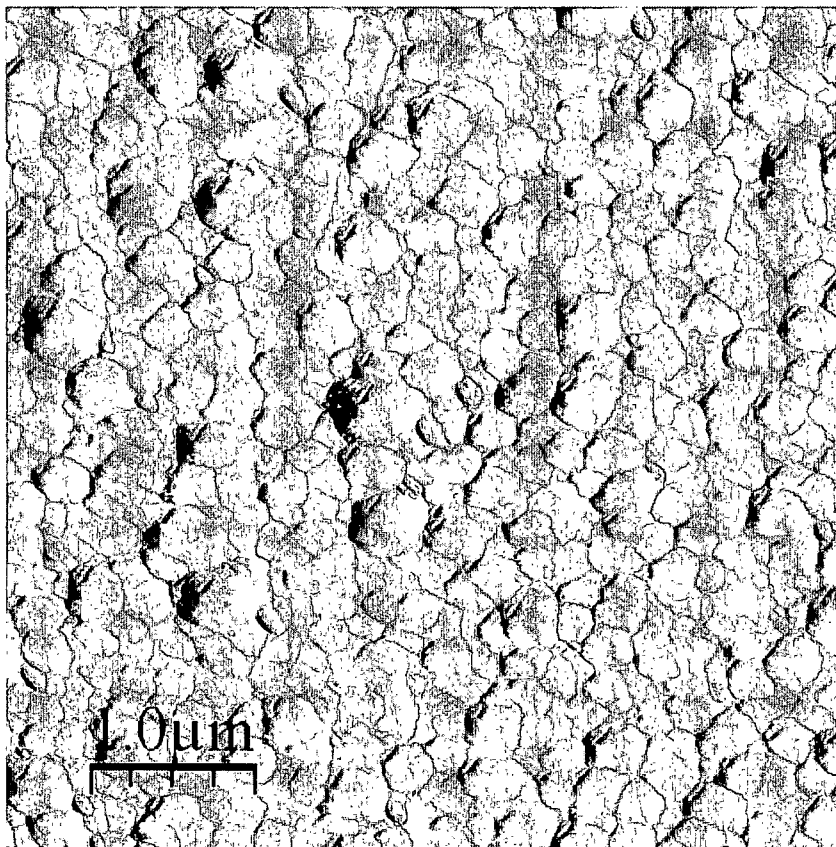


Fig.7

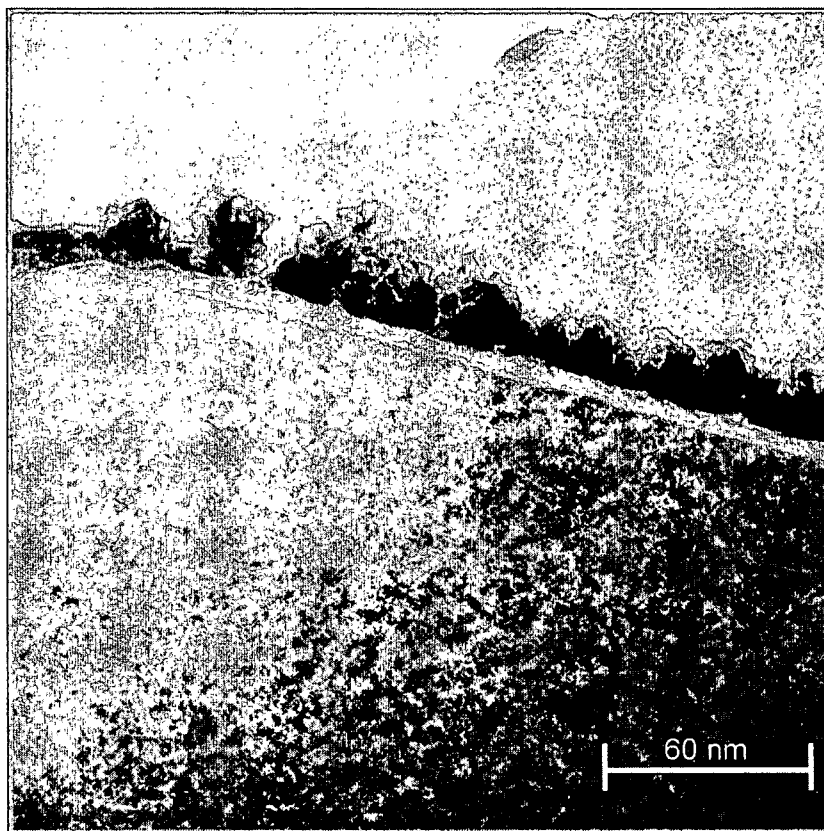


Fig.8

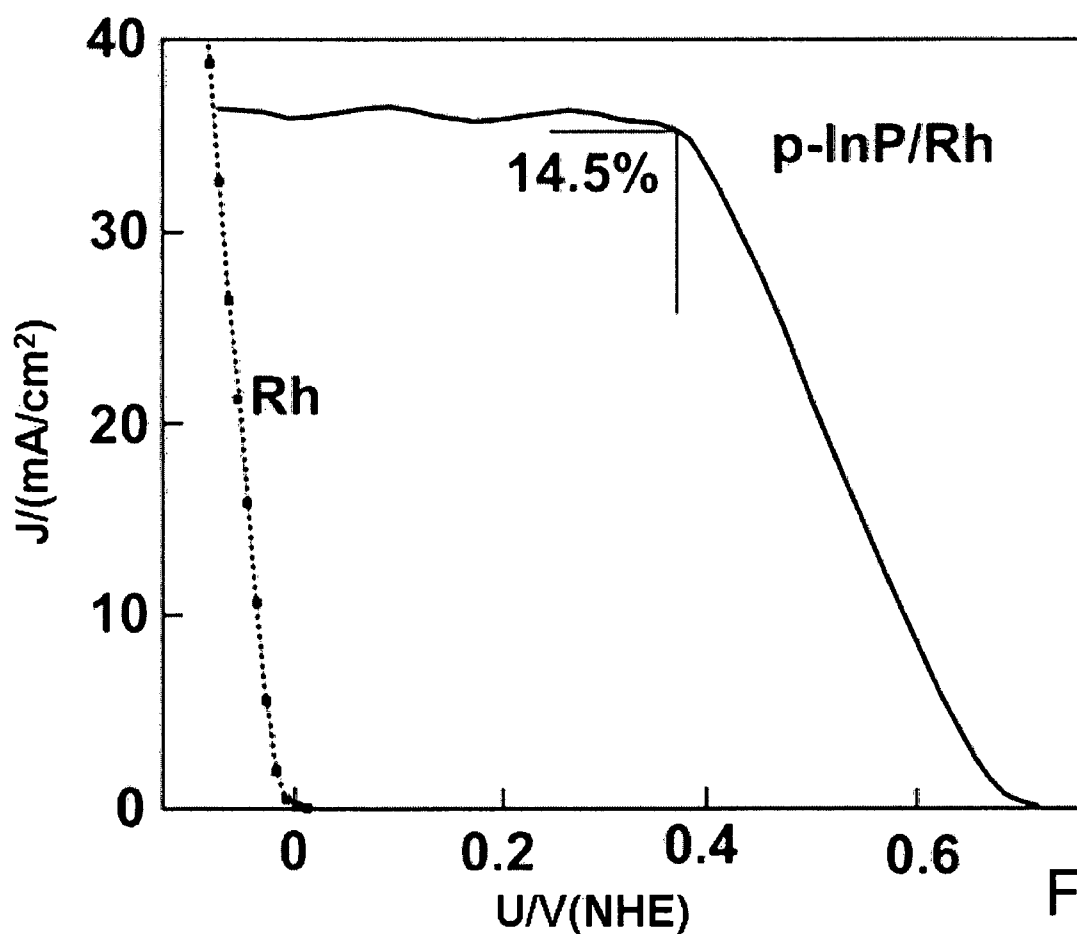


Fig.9

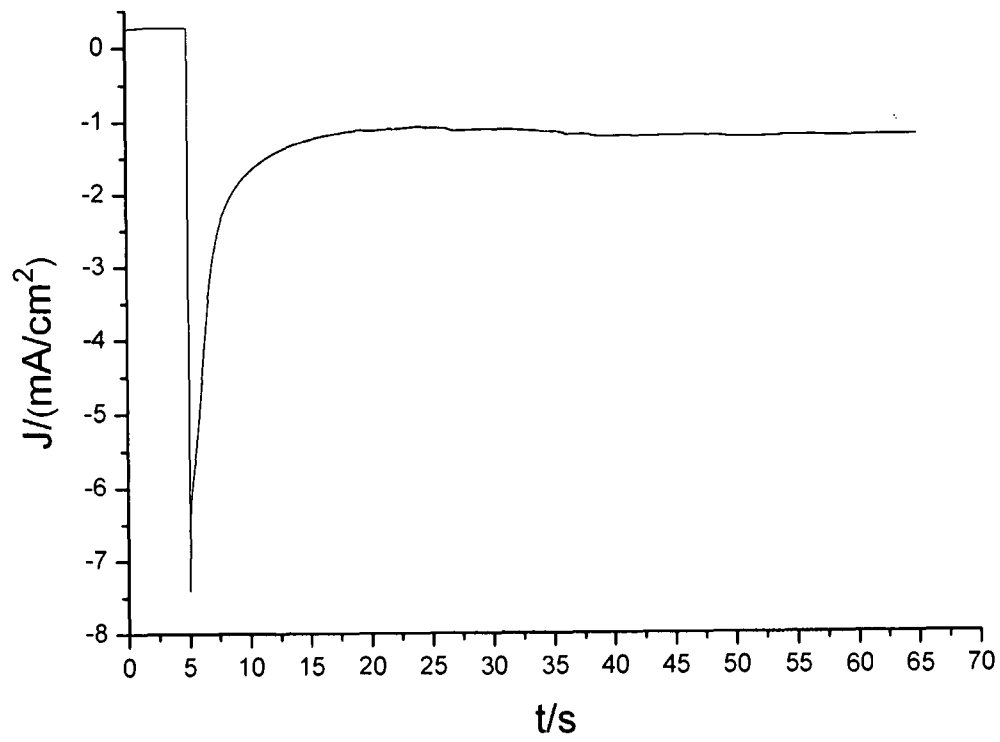


Fig.10

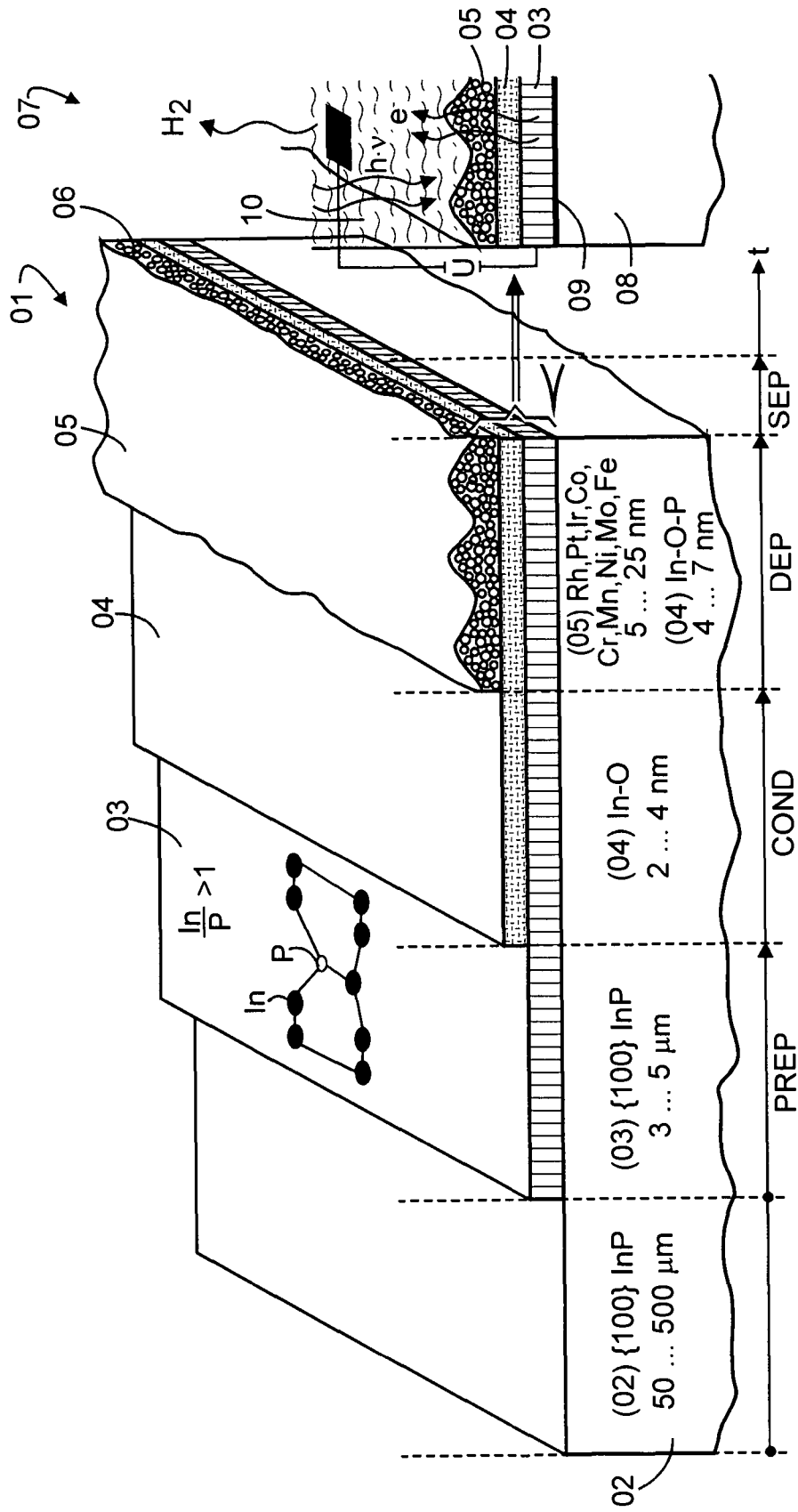


Fig.11