

# Anhang A

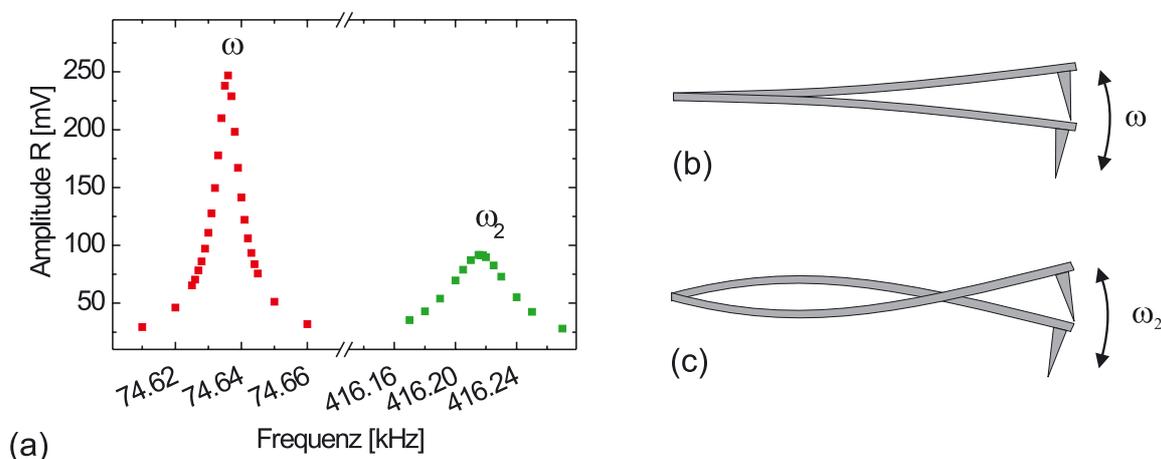
## Kelvinsondenkraftmikroskopie, AM- und FM-Modus

Zur Detektion der elektrostatischen Kräfte können in der Kelvinsondenkraftmikroskopie (KPFM) zwei unterschiedliche Methoden verwendet werden. Die Frequenzmodulations-Detektion (FM-KPFM) beruht auf einer elektrostatisch induzierten niederfrequenten Modulation der Frequenzverschiebung und wurde erstmals von Kitamura *et al.* [79, 80] vorgestellt. Desweiteren kann die elektrostatische Wechselwirkung mit Hilfe der Amplitudenmodulations-Detektion (AM-KPFM) bestimmt werden. Diese wurde erstmals von Kikukawa *et al.* [76, 77] realisiert und von Sommerhalter weiterentwickelt [160]. Ein direkter Vergleich beider Methoden ist zu finden in den Arbeiten von Glatzel *et al.* [40, 44].

**FM-Methode:** Bei der FM-Methode wird zwischen Spitze und Probe eine Wechselspannung mit der Frequenz  $\omega_{ac}$  angelegt. Diese Spannung bewirkt eine Modulation der elektrostatischen Kraft, die als Schwingung der Frequenzverschiebung  $\Delta\omega(\omega_{ac})$  des Cantilevers bei der Frequenz  $\omega_{ac}$  mit einem Lock-In-Verstärker gemessen werden kann. Die Frequenz muss dabei so gewählt werden, dass sie innerhalb der Bandbreite des Frequenzdemodulators liegt. Andererseits muss sie aber möglichst groß sein, um ein Übersprechen des Signals in die Topographieregelung bei der ersten Resonanzfrequenz  $\omega$  des Cantilevers zu verhindern.

Aus Gleichung 3.5 ist ersichtlich, dass in dieser Methode nicht direkt die Kraft, sondern der elektrostatischen Kraftgradient detektiert wird, da die Frequenzverschiebung  $\Delta\omega(\omega_{ac})$  näherungsweise proportional zum Kraftgradienten  $\partial F / \partial z_{min}$  ist. Für große Spitzen-Proben-Abstände, d.h. groß gegenüber der Schwingungsamplitude ( $z_{min} \gg A$ ), detektiert man den Gradienten der ersten Harmonischen der elektrostatischen Kraft. Aus Gleichung (3.13) erhält man somit näherungsweise:

$$\Delta\omega(\omega_{ac}) \propto \frac{\partial F_{\omega_{ac}}}{\partial z} = -\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (V_{dc} - \Delta\Phi/e) V_{ac} \sin(\omega_{act}). \quad (\text{A.1})$$



**Abbildung A.1:** (a) Typische Resonanzkurven der Grund- und der ersten Oberschwingung der verwendeten Cantilever. Schematische Darstellung (b) der Grundschiwingung bei  $\omega_1$  und (c) der ersten Oberschwingung bei  $\omega_2$ .

**AM-Methode:** Die zweite Möglichkeit zur Detektion der elektrostatischen Kräfte basiert auf der direkten Detektion der elektrostatischen Kraft über die Amplitude der Cantilerverschwingung bei  $F_{\omega_{ac}}$  (Gleichung (3.13)). Im Prinzip kann die Frequenz  $\omega_{ac}$  der angelegten Wechselspannung  $V_{ac}$  auf jeden beliebigen Wert eingestellt werden. Eine besonders sensitive Methode ist die Verwendung der zweiten Resonanzfrequenz  $\omega_{ac} = \omega_2$  des Cantilevers (vgl. Abbildung A.1(c)). Diese Schwingungsmode zeichnet sich durch einen Schwingungsknoten im vorderen Drittel des Cantilevers aus.

Der inhärente Vorteil der AM-Methode gegenüber der FM-Methode ist die aufgrund der resonanten Detektion wesentlich höhere Sensitivität. Bei der AM-Methode werden Wechselspannungen im Bereich von 100 mV verwendet, wohingegen bei der FM-Methode Spannungen im Bereich zwischen 2-5 V für ein vergleichbares Signal nötig sind. Bei Messungen auf Halbleiteroberflächen können durch hohen Spannungen Bandverbiegungen induziert werden, die die Ergebnisse verfälschen [161].

Der Vorteil der FM-Methode gegenüber der AM-Methode liegt in der Detektion des Kraftgradienten, der wesentlich stärker abstandsabhängig ist als die in der AM-Methode direkt detektierte elektrostatische Kraft. Daher hat in FM-Messungen der Mittelungseffekt durch die Cantilevergeometrie bzw. die Probenstruktur einen wesentlich geringeren Einfluss auf die Messergebnisse [44].

# Anhang B

## (Zn,Mg)O in Kombination mit anderen Chalkopyrit-Absorbern

In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, dass die nass chemisch aufgebrauchte CdS-Pufferschicht und die i-ZnO-Schicht durch eine  $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Legierung substituiert werden können. Es hat sich gezeigt, dass in Kombination mit dem verwendeten  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Absorbermaterial und einem Magnesium-Gehalt von  $x = 30\%$  vergleichbare Solarzellenparameter erzielt werden können wie mit der Referenz-Solarzelle mit CdS-Pufferschicht.

Zur Überprüfung, ob dieser Schichtaufbau auch auf andere Chalkopyrit-Absorbermaterialien zu übertragen ist, wurde jeweils ein Satz pufferfreie Solarzellen mit  $Zn_{0.70}Mg_{0.30}O$  (**Mg 30%**) und i-ZnO (**i-ZnO**) sowie Solarzellen mit dem Standard-Solarzellenaufbau mit CdS-Puffer und i-ZnO-Schicht (**CdS**) mit verschiedenen Absorbern präpariert. Dazu wurden  $CuGaSe_2$  (CGSe, HMI),  $CuInS_2$  (CIS, HMI),  $Cu(In,Ga)Se_2$  (CIGSe, Uppsala) und  $CuInSe_2$  (CISE, Uppsala) als Absorbermaterialien verwendet. Für alle Solarzellen wurden ansonsten identische Abscheideparameter für die jeweiligen Schichten gewählt.

In Tabelle B.1 sind die Ergebnisse für jedes Absorbermaterial dargestellt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass für alle Absorbermaterialien eine Substitution der CdS-Pufferschicht und der i-ZnO-Schicht durch  $Zn_{0.70}Mg_{0.30}O$  die Solarzellenparameter im Vergleich zur pufferfreien Solarzelle mit i-ZnO-Schicht positiv beeinflusst. Die pufferfreien Mg 30%-Solarzellen zeigen für alle hier untersuchten Absorber einen doppelt bis etwa zehnfach besseren Wirkungsgrad als die pufferfreien Solarzellen mit i-ZnO. Im Vergleich zu den CdS-Referenz-Solarzellen, ist bei allen pufferfreien Solarzellen eine Reduzierung des Füllfaktors und der Leerlaufspannung zu beobachten. Die Kurzschlussstromdichte bleibt bei allen Mg 30% Solarzellen unverändert, mit Ausnahme der Solarzellen mit CISE-Absorber.

Eine Optimierung der Sputterparameter und der Eigenschaften der  $Zn_{1-x}Mg_xO$ -Legierung für das jeweilige Absorbermaterial könnte die erzielten Solarzellenparameter möglicherweise weiter verbessern.

**Tabelle B.1:** Solarzellenparameter bestimmt aus IV-Messungen unter Beleuchtung und basierend auf der in Tabelle 4.2 angegebenen Heterostruktur, jedoch mit unterschiedlichen Absorbermaterialien (vgl. Text).

<b>CuGaSe<sub>2</sub></b>	$V_{OC}(mV)$	$J_{SC}(\frac{mA}{cm^2})$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$
CdS	737	11.9	55	4.8
i-ZnO	299	12.6	54	2.1
Mg 30%	721	13.6	45	4.4
<b>CuInS<sub>2</sub></b>	$V_{OC}(mV)$	$J_{SC}(\frac{mA}{cm^2})$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$
CdS	712	18.4	69	9.1
i-ZnO	96	13.8	27	0.4
Mg 30%	518	17.2	49	4.3
<b>Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub></b>	$V_{OC}(mV)$	$J_{SC}(\frac{mA}{cm^2})$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$
CdS	607	27.8	65	11.0
i-ZnO	181	24.4	43	1.9
Mg 30%	356	26.4	52	4.9
<b>CuInSe<sub>2</sub></b>	$V_{OC}(mV)$	$J_{SC}(\frac{mA}{cm^2})$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$
CdS	431	35.8	64	9.9
i-ZnO	246	27.4	47	3.2
Mg 30%	316	27.6	57	5.0