

# 4 Röntgenbeugung zur tiefenabhängigen Charakterisierung von Dünnschichten

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Pulverdiffraktometrie als Methode der Röntgenbeugung zur Gewinnung tiefenabhängiger, struktureller Eigenschaften von Dünnschichten. Der erste Teil des Kapitels beschreibt die messtechnischen und physikalischen Gegebenheiten. Es wird die Bragg-Brentano-Geometrie der Parallelstrahlgeometrie bei streifendem Einfall gegenübergestellt. Weiterhin werden die Faktoren diskutiert, die bei der Parallelstrahlgeometrie die Intensität beeinflussen. Da Brechung von Röntgenstrahlung bei kleinen Einfallswinkeln zu messbaren Effekten in den Beugungsspektren führen kann, wird darauf ausführlich eingegangen. In diesem Zusammenhang werden auch Oberflächenrauigkeiten und die Reflexion von Röntgenstrahlung diskutiert. Am Ende des Kapitels wird noch auf alternative Messgeometrien eingegangen.

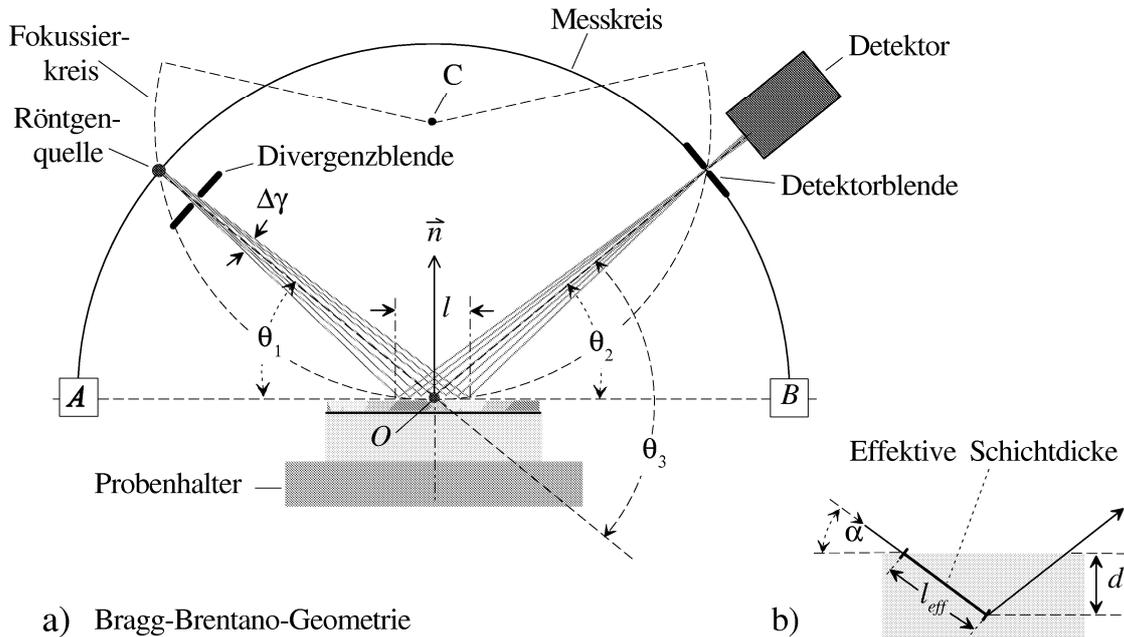
## 4.1 Messanordnungen

### 4.1.1 Bragg-Brentano-Geometrie

Abb. 4.1 stellt die geometrische Anordnung eines gebräuchlichen  $\theta - 2\theta$  Diffraktometers dar, die für Messungen an Pulverproben häufig zum Einsatz kommt. Röntgenquelle und Detektor liegen auf dem sogenannten Messkreis, dessen Ursprung  $O$  in der Mitte der Probenoberfläche liegt. Die Probenoberfläche ist gleichzeitig tangential zu einem zweiten Kreis, dem Fokussierkreis. Gemessen werden Beugungsreflexe von Netzebenen, die *immer* parallel zur Probenoberfläche verlaufen. Bei der Aufnahme eines Spektrums durchlaufen Röhre und Detektor gleichzeitig denselben Winkelbereich unter der Bedingung  $\theta = \theta_1 = \theta_2$ .

**Fokussierungsbedingung.** Der Normalenvektor der Netzebenen zeigt somit auf den Ursprung des Fokussierkreises, fällt mit der Richtung des Impulsübertrages der Beugung zusammen und liegt zudem immer auf der Winkelhalbierenden von einfallendem und gebeugtem Strahl. Unter dieser Voraussetzung lässt sich mit elementargeometrischen Methoden zeigen, dass ein von der Röntgenquelle ausgehendes Strahlenbündel, wie in Abb. 4.1 a) dargestellt, wieder auf dem Messkreis fokussiert wird. Bei ebenen Proben ist diese Voraussetzung annähernd erfüllt, solange die Ausdehnung der Probe gegenüber dem Radius des Fokussierkreises klein ist. Im Idealfall folgt die Probenoberfläche dem Profil des Fokussierkreises. Da aber dessen Radius von  $\theta$  abhängt, ist strenggenommen eine ideale Fokussierung nur für einen bestimmten Beugungswinkel möglich. Üblicherweise wird die Intensität in Abhängigkeit vom Gesamtbeugungswinkel  $\theta_3 = \theta_1 + \theta_2$  aufgetragen. Unter den geometrischen Bedingungen für die Fokussierung gilt aber  $\theta_3 = 2\theta_1 = 2\theta_2$  oder kurz  $\theta_3 = 2\theta$ .

**Absorption und effektive Schichtdicke.** Wie in Abschnitt 5.1 noch ausführlich besprochen wird, fällt die Intensität von Röntgenstrahlung mit laborüblichen Wellenlängen (z.B.  $Cu-K_\alpha =$



**Abbildung 4.1:** a) Fokussierende Bragg-Brentano-Messgeometrie. Im Idealfall ist die Probe nicht eben sondern folgt dem Profil des Fokussierkreises. b) Zur effektiven Schichtdicke.

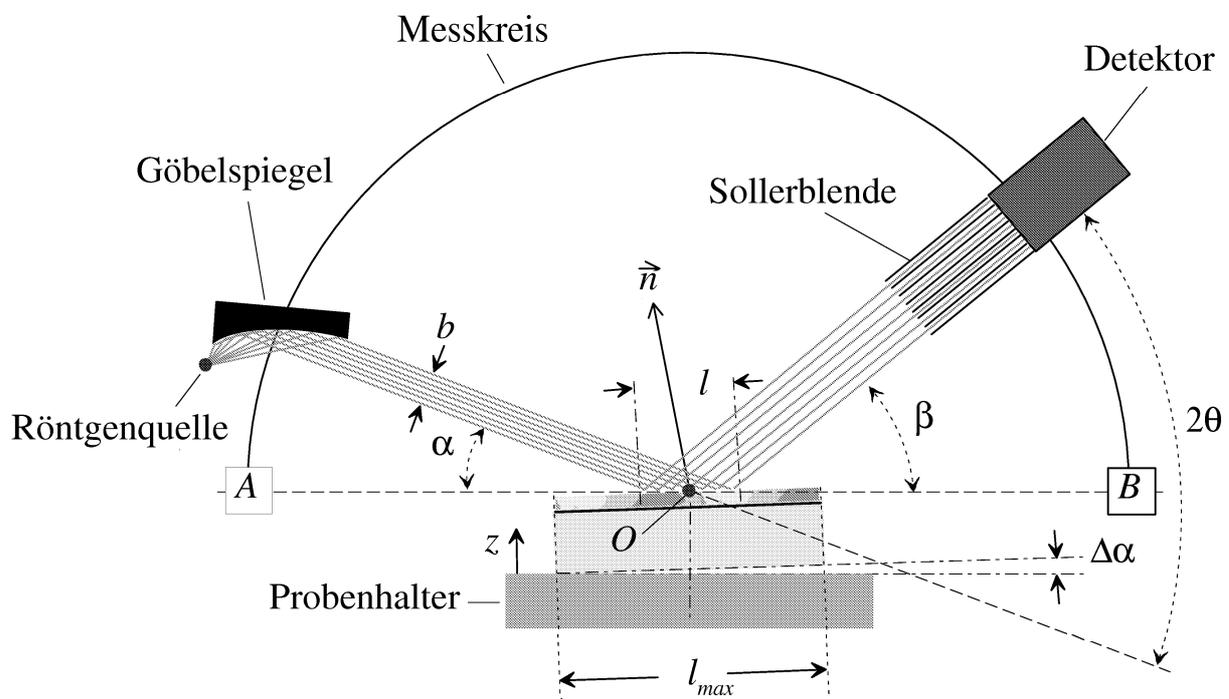
1.54056 Å) bei Festkörpern innerhalb weniger Mikrometer um zwei bis drei Größenordnungen ab. Werden damit Pulverproben in Tablettenform mit 5 mm Dicke vermessen, charakterisiert das Beugungsbild also nur einen winzigen Bruchteil des Probenvolumens dicht unterhalb der Oberfläche. Bei Dünnschichten sind die Verhältnisse anders. Absorberschichten aus  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ , die für Solarzellen-Anwendungen geeignet sind, haben eine Dicke von 1-3  $\mu m$  und fallen somit genau in den Bereich charakteristischer Eindringtiefen von Festkörpern. Im Falle einer Stapelung mehrerer verschiedener kristalliner Phasen mit Schichtdicken im Submikrometerbereich ist demnach eine Überlagerung der Beugungsspektren dieser Phasen zu erwarten. Bei gleichen Schichtdicken und vergleichbaren Absorptionseigenschaften überwiegt natürlich die Intensität der Reflexe der oberen Schicht die der folgenden Schichten. Die Absorptionseigenschaften innerhalb eines solchen Schichtstapels sind aber auch vom Einfallswinkel abhängig. Wie in Abb. 4.1 b) skizziert ist, verkürzt sich der Weg des Röntgenstrahls durch die oberste Schicht mit zunehmendem Einfallswinkel. Ist  $\alpha$  der Einfallswinkel und  $d$  die Schichtdicke, dann ist die für die Absorption maßgebliche *effektive Schichtdicke* gegeben durch  $l_{eff} = d / \sin(\alpha)$ . Für den Einfallswinkel  $\alpha = 90^\circ$  ist  $l_{eff} = d$ . Strebt umgekehrt  $\alpha \rightarrow 0$ , wird der Absorptionsweg im Prinzip beliebig groß.

**Divergenz des einfallenden Strahlenbündels.** Wählt man den Einfallswinkel  $\alpha$  also entsprechend klein, kann der Einfluss der unteren Schichten beliebig abgeschwächt werden. Für praktische Untersuchungen bei kleinen Einfallswinkeln ( $\leq 3^\circ$ ) ist die fokussierende Bragg-Brentano-Geometrie jedoch ungeeignet, da bei einer Wellenlänge von  $Cu-K_\alpha$ -Strahlung im Kleinwinkelbereich ( $2\theta \leq 6^\circ$ ) kaum Reflexe zu finden sind. Außerdem ist bei kleinen Einfallswinkeln durch die Divergenz  $\Delta\gamma$  ( $1^\circ$ -

4°) des einfallenden Strahlenbündels die Zuordnung einer effektiven Schichtdicke nicht eindeutig. Eine geeignete Messmethode, welche auch die Tiefeninformation in den Beugungsspektren transparent werden lässt, ist nur unter Aufgabe der Fokussierungsbedingung zu ermöglichen. Die damit verbundenen Modifikationen der Messgeometrie beschreibt der folgende Abschnitt.

#### 4.1.2 Parallelstrahlgeometrie bei streifendem Einfall

**4.1.2.1 Anordnung und Messprinzip.** Abb. 4.2 stellt die Anordnung für Röntgenbeugung bei streifendem Einfall, im Folgenden mit GIXRD (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) abgekürzt<sup>1</sup>, dar. Der von der Röntgenröhre kommende divergente Strahl wird durch einen *Göbelspiegel* in einen



**Abbildung 4.2:** Parallelstrahl-Geometrie zur Messung von Beugungsspektren bei streifendem Einfall.

Parallelstrahl gebündelt. Vor dem Detektor filtert eine lange Sollerblende die Divergenz des gebeugten Strahls. Einfallswinkel  $\alpha$  und Ausfallswinkel  $\beta$  sind auf die gedachte Verbindung  $\overline{AB}$  bezogen, die durch den Messkreisursprung  $O$  führt. Zur Aufnahme eines GIXRD-Spektrums wird bei konstantem Einfallswinkel nur der Detektor bewegt, und die gemessene Intensität wird gegen den Gesamtbeugungswinkel  $2\theta$  aufgetragen.

<sup>1</sup> Oft werden unter 'grazing incidence diffraction' (GID) Geometrien verstanden, bei denen Quelle, Detektor und Probe nicht mehr in einer Ebene liegen (siehe Abschnitt 4.2). In manchen Lehrbüchern wird deshalb unter der in Abb. 4.2 dargestellten Anordnung von *asymmetrischer* Röntgenbeugung gesprochen. Unabhängig vom Ort des Detektors ist in unserem Fall für die Namensgebung 'GIXRD' hier der flache Einfallswinkel zwischen Quelle und Probe entscheidend.

**Aufnahme von Rockingkurven.** Bei einer Rockingkurve wird ein bestimmter Beugungswinkel  $2\theta$  fest vorgegeben. Der Winkel der einfallenden Strahlung wird jedoch verändert. In Abb. 4.2 kann dies durch das Drehen des Probestellers um den Ursprung  $O$  realisiert werden. Beträgt der Beugungswinkel gerade das Maximum eines Reflexes, lassen sich mit dieser Methode Vorzugsorientierungen untersuchen. Die geometrischen Aspekte eines sich verändernden Probenvolumens müssen dabei natürlich berücksichtigt werden.

**Auflösung.** Maßgeblich für die Auflösung ist die Restdivergenz des Parallelstrahles nach dem Göbelspiegel und der Öffnungswinkel der Sollerblende. Letzt genannter ist wiederum vom Abstand und der Anzahl der Metallbleche in der Sollerblende sowie von deren Länge abhängig. Bei kleiner Restdivergenz und kleinem Öffnungswinkel kann eine brauchbare Winkelauflösung erzielt werden, die aber im Vergleich zur Bragg-Brentano-Geometrie meist geringer ausfällt. Durch die entfallende Fokussierung werden die gemessenen Spektren jedoch nahezu unabhängig von Verschiebungen der Probe in  $z$ -Richtung. Dies ist gerade bei kleinen Beugungswinkeln von Bedeutung, wo sich dieser Effekt am stärksten auswirkt. Beispielsweise bewirkt eine Fehljustage von  $1\text{ mm}$  in  $z$ -Richtung bei einem Messkreisdurchmesser von  $200\text{ mm}$  und einem Beugungswinkel von  $25^\circ$  in der Bragg-Brentano-Geometrie eine Verschiebung des Beugungsspektrums um  $+0.55^\circ$ , während sie im GIXRD-Fall weniger als  $0.03^\circ$  ausmacht [108]. Ist es möglich, eine planparallele Probe auf  $1/10\text{ mm}$  genau in der Höhe zu justieren, spielen Reflexverschiebungen aufgrund Fehljustage praktisch keine Rolle mehr.

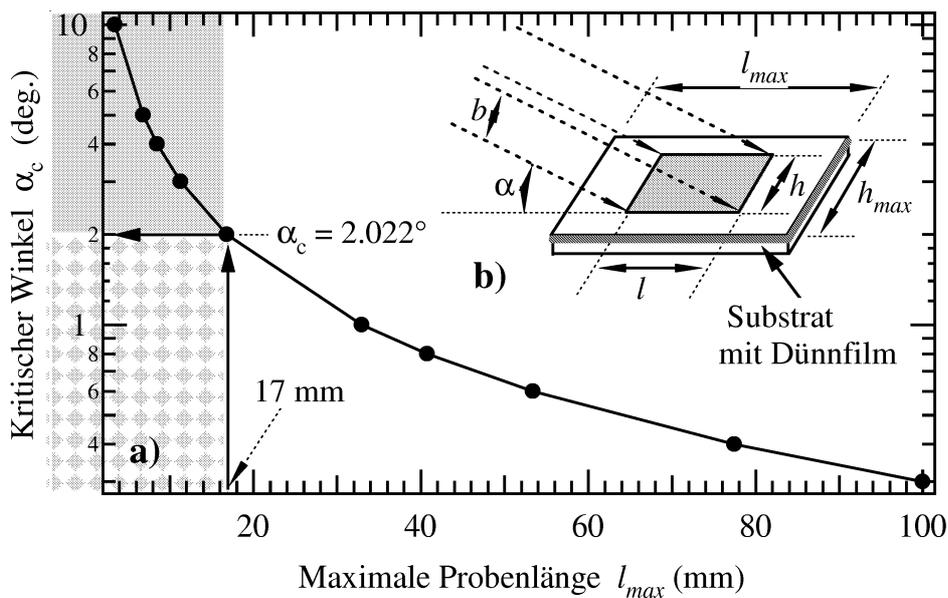
**Ausrichtung der Netzebenen.** Ein wichtiger Unterschied zur Bragg-Brentano-Geometrie besteht in der Ausrichtung der Netzebenen, an denen die einfallende Röntgenstrahlung gebeugt wird. Die Netzebenen liegen bei GIXRD nicht mehr parallel zur Oberfläche. Ihr Normalenvektor  $\vec{n}$  ändert als Winkelhalbierende zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl mit dem Detektor seine Richtung. Dieser Umstand ist bei starken Vorzugsorientierungen von Kristalliten in der Probe, insbesondere bei einem Vergleich von Spektren aus der Bragg-Brentano-Geometrie und aus GIXRD, zu beachten. Im Abschnitt 6.1 wird dieser Sachverhalt anhand von  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Dünnschichten genauer betrachtet.

**4.1.2.2 Intensität und Probengeometrie** In der Bragg-Brentano-Geometrie lässt sich durch eine einfache Betrachtung nachweisen, dass bei konstanter Divergenz- und Detektorblende das Streuvolumen unabhängig vom Beugungswinkel ist [109]. Dies gilt allerdings nur, wenn die Probe stets größer als der einfallende Strahl und für das Röntgenlicht optisch dicht ist. Das heißt, die Intensität des senkrecht einfallenden Strahles fällt innerhalb der Probe praktisch auf Null ab. Bei GIXRD ist das Streuvolumen praktisch nie vom Einfallswinkel unabhängig und in hohem Maße von der Probengeometrie abhängig. Einerseits kann bei unvollständiger Absorption die Schichtdicke das Streuvolumen begrenzen. Andererseits sind für die Bestimmung des Streuvolumens die Breite  $b$  des Parallelstrahlbündels und die lateralen Probenabmessungen maßgeblich. Wenn der Einfallswinkel sehr klein wird, kann ab einem kritischen Winkel  $\alpha_c$  der vom Bündel überstrichene Bereich  $l$  der

Probe größer als die Probe selbst werden ( $l_{max}$ ). Wenn  $l = l_{max}$  ist, gilt für den kritischen Winkel:

$$\alpha_c = \arcsin\left(\frac{b}{l_{max}}\right). \quad (4.1)$$

Der Zusammenhang ist in Abb. 4.3 a) wiedergegeben. In b) ist das einfallende Parallelstrahlbündel in Relation zur Probengeometrie skizziert. Die Höhe  $h$  des Parallelstrahlbündels ist durch eine Austrittsblende am Sollerspalt des Göbelspiegels fixiert und ändert sich während der Messung nicht. Zusätzlich zur Schichtdicke  $d$  begrenzen die horizontalen Abmessungen der Probe das Streuvolumen für  $\alpha < \alpha_c$ . Allerdings sind den horizontalen Abmessungen der Probe ( $l_{max}$ ,  $h_{max}$ ) durch die Öffnungsweite der Sollerblende und des Detektors Grenzen gesetzt. Durch eine lange Probe kann das Streuvolumen bei kleinen Einfallswinkeln vergrößert werden, solange die Öffnungsweite der Sollerblende und des Detektors ausreichend ist, die gebeugte Strahlung aufzunehmen. Allerdings ist es aus messtechnischen Gründen nicht ratsam,  $l_{max}$  sehr viel größer als  $h$  zu wählen, da sonst Messfehler durch Verkippungen und Fehljustage überproportional zunehmen würden.



**Abbildung 4.3:** a) Zusammenhang zwischen kritischem Winkel  $\alpha_c$  und maximaler Probenlänge  $l_{max}$ . Unterhalb dieses Winkels überschreitet das einfallende Parallelstrahlbündel die Probenabmessungen  $l_{max}$ . b) Die Probenabmessungen und das einfallende Parallelstrahlbündel.

**Typische Probenabmessungen in dieser Arbeit.** Die Messungen in dieser Arbeit wurden an einem D8-Advance (Fa. Bruker-AXS) durchgeführt. Durch dessen Langfeinrohr ist die Höhe  $h$  auf  $12$  mm begrenzt. Die Probenstücke sind in der Regel so zurechtgeschnitten, daß  $h_{max} \sim l_{max}$  und  $h < h_{max}$  ist. Die Probenlänge lag deshalb im Bereich von  $l_{max} = 16-18$  mm. Die Höhe  $h_{max}$  ist durch die Breite der Glassubstrate vorgegeben und liegt im Bereich von  $16.9-17.1$  mm. Für eine maximale Probenlänge  $l_{max}$  von  $17$  mm ist der kritische Winkel der Gleichung 4.1 zufolge

2.022°. Messungen mit Einfallswinkel  $\alpha > 2.022^\circ$  liegen also innerhalb der Probenbegrenzungen. In Abb. 4.3 a) ist dieser Bereich grau unterlegt. Ist  $\alpha < 2.022$ , bleibt das Steuvolumen zwar konstant, aber mit abnehmendem Einfallswinkel verliert das Parallelstrahlbündel auf der Probe an Intensität (grau-weiß unterlegt).

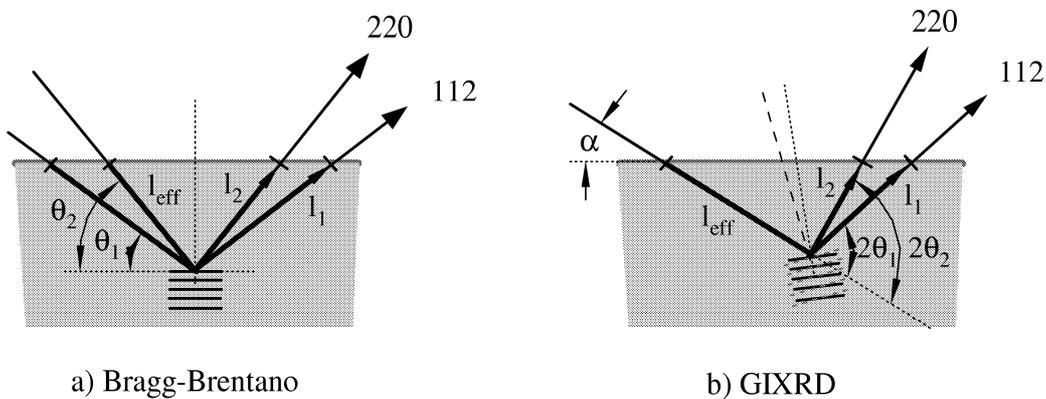
**4.1.2.3 Effektiver Absorptionsweg.** Sollen die Intensitätsverhältnisse innerhalb einer Bragg-Brentano-Messung mit denen einer GIXRD-Messung verglichen werden, ist der effektive Absorptionsweg zu berücksichtigen. Anhand von Abb. 4.4 a) lässt sich für die Bragg-Brentano-Geometrie nachvollziehen, dass sich der Absorptionsweg kontinuierlich mit dem Beugungswinkel verändert. Das Verhältnis der Absorptionswege für zwei unterschiedliche Beugungswinkel  $2\theta_1$  und  $2\theta_2$  ist durch

$$\left(\frac{l_1}{l_2}\right)_{BB} = \frac{\sin(\theta_2)}{\sin(\theta_1)} \quad (4.2)$$

gegeben. Bei GIXRD ist es etwas komplizierter, da nur der Ausfallswinkel variabel ist. Bei bekanntem Einfallswinkel lautet dann das entsprechende Absorptionslängenverhältnis

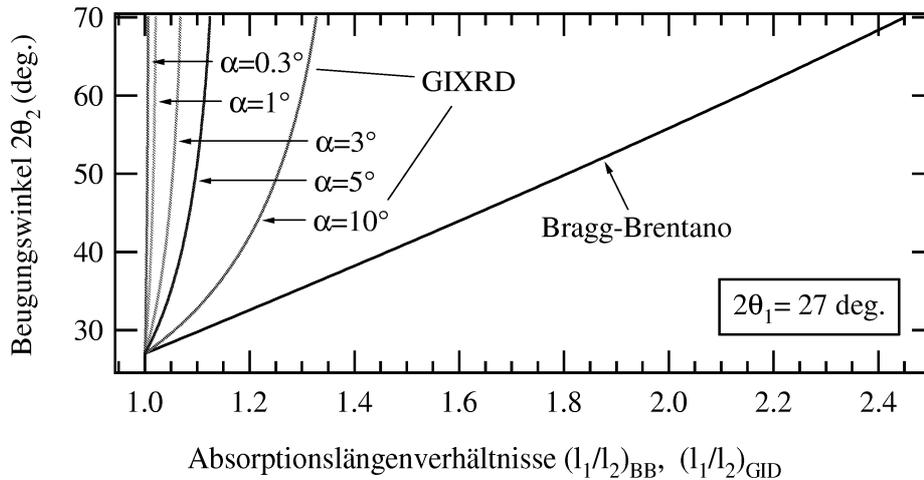
$$\left(\frac{l_1}{l_2}\right)_{GID} = \frac{(\sin(2\theta_1 - \alpha) + \sin(\alpha)) \sin(2\theta_2)}{(\sin(2\theta_2 - \alpha) + \sin(\alpha)) \sin(2\theta_1)}, \quad (4.3)$$

wobei in beiden Fällen die Absorptionswege  $l_1$  und  $l_2$  auf den ein- und ausfallenden Strahl bezogen sind. Die effektive Schichtdicke  $l_{\text{eff}}$  aus Abschnitt 4.1.1 bezieht sich immer nur auf den jeweils einfallenden Strahl. Im GIXRD-Fall überwiegt bei sehr kleinen Einfallswinkeln der Anteil von  $l_{\text{eff}}$



**Abbildung 4.4:** Vergleich des Absorptionsweges für zwei Reflexe unterschiedlicher Beugungswinkel: a) In der Bragg-Brentano-Geometrie verkürzt sich in gleichem Maße der Weg des einfallenden und ausfallenden Strahles mit zunehmendem Beugungswinkel. b) Bei GIXRD ändert nur der ausfallende Strahl seine Absorptionslänge. Die effektive Schichtdicke  $l_{\text{eff}}$  bezieht sich nur auf den einfallenden Strahl, während  $l_1$  und  $l_2$  auf ein- und ausfallenden Strahl bezogen sind.

im Absorptionsweg. Das Absorptionslängenverhältnis  $(l_1/l_2)_{GID}$  ist dann kaum noch vom Beugungswinkel abhängig. Diesen Sachverhalt veranschaulicht Abb. 4.5. Die Kurven wurden nach den Gleichungen 4.2 und 4.3 berechnet.



**Abbildung 4.5:** Berechnete Absorptionslängenverhältnisse  $(l_1/l_2)_{BB}$  und  $(l_1/l_2)_{GID}$  für Bragg-Brentano- und GIXRD-Geometrie. Die Verhältnisse sind auf den Beugungswinkel des 112-Reflexes von  $\text{Cu(In,Ga)}_2(\text{S,Se})_2$  bei  $2\theta_1 = 27^\circ$  bezogen. Der GIXRD-Fall ist für verschiedene Einfallswinkel berechnet. Dort werden bei kleinen Einfallswinkeln die Absorptionswege  $l_1, l_2$  von  $l_{\text{eff}}$  dominiert und damit praktisch unabhängig vom Beugungswinkel  $2\theta$ .

#### 4.1.2.4 Brechung von Röntgenstrahlung

**Brechungsgesetz.** Tritt ein Lichtstrahl unter einem Winkel  $\alpha_1$ , gemessen zum Einfallslot von Luft, durch eine Glasoberfläche, wird er gebrochen und breitet sich im Glas unter einem Winkel  $\alpha_2$ , gemessen zum Einfallslot, weiter aus [110]. Dieser Effekt beruht auf den unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten in den beiden Medien. Da Röntgenlicht ebenfalls den Ausbreitungsgesetzen elektromagnetischer Strahlung unterworfen ist, wird es ebenso an der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Medien gebrochen. Da die Ausbreitungsgeschwindigkeiten von Röntgenstrahlung in Luft und Festkörpern kaum voneinander abweichen, ist die Brechung von Röntgenstrahlung an Grenzflächen häufig zu vernachlässigen. Allerdings ergeben sich in der Parallelstrahlgeometrie bei streifendem Einfall Bedingungen, unter denen der Effekt deutlich messbare Auswirkungen in den Beugungsspektren verursacht. Aus diesem Grunde ist auf die folgenden Details nicht zu verzichten.

Quantitativ bestimmt der Brechungsindex das Verhältnis von Einfallswinkel  $\alpha_1$  zum Ausfallswinkel  $\alpha_2$ . Er genügt dem Snellius'schen Brechungsgesetz:

$$\frac{\sin(\alpha_1)}{\sin(\alpha_2)} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (4.4)$$

wobei  $n_1$  und  $n_2$  die Brechzahlen der beteiligten Medien sind. Im genannten Beispiel hat Glas den größeren Brechungsindex und der Übergang von Luft zu Glas ist dann ein Übergang zum *optisch dichteren* Medium. Bei der Umkehrung des Strahlenganges vom optisch dichteren ins optisch weniger dichte Medium kann es zur *Totalreflexion* kommen. Sie tritt ab dem kritischen Winkel der Totalreflexion  $\alpha_T$  auf. Dieser ist gegeben, wenn der ausfallende Strahl unter  $90^\circ$  austritt, also parallel

#### 4 Röntgenbeugung zur tiefenabhängigen Charakterisierung von Dünnschichten

zur Grenzfläche verläuft. Aus Gleichung 4.4 ergibt sich mit  $\sin(90^\circ) = 1$  für  $\alpha_T$ :

$$\sin(\alpha_T) = \frac{n_2}{n_1}. \quad (4.5)$$

**Brechungsindex.** Der Brechungsindex hängt von der Frequenz der elektromagnetischen Strahlung ab und hat für typische Röntgenanregungen ( $\sim 10^{15}$  Hz) einen Wert *kleiner* als eins. Damit wird Röntgenstrahlung beim Übergang von Luft in einen Festkörper vom Einfallslot weg gebrochen, und es gibt einen Winkel der Totalreflexion. Nach A. Guinier [111] genügt der Brechungsindex im Falle von Röntgenstrahlung

$$n = 1 - \delta, \quad (4.6)$$

$$\delta = \frac{1}{2\pi} r_e N \lambda^2, \quad (4.7)$$

wobei  $r_e$  der klassische Elektronenradius ( $\sim 2.818 \times 10^{-15}$  m),  $N$  die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist<sup>2</sup>. Eine für Substanzen und Festkörperverbindungen bequemere Formulierung der Gleichung 4.7 lautet

$$\delta = 2.72 \times 10^{-6} \frac{Z}{M} \rho \lambda^2. \quad (4.8)$$

Hierbei ist  $Z$  die Anzahl der Elektronen der Formeleinheit oder Elementarzelle,  $M$  die atomare Masse, die zu dieser Einheit gehört, und  $\rho$  die Massendichte des Stoffes. Die Röntgenwellenlänge ist in [ $\text{\AA}$ ] einzusetzen.

**Brechung an  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichten.** Nach Gleichung 4.8 ergibt sich für reines  $\text{CuInSe}_2$   $\delta = 1.63 \times 10^{-5}$ . Da die Abweichung von  $n = 1$  sehr klein ist ( $\sim 10^{-5}$ ), kann die Brechung der Röntgenstrahlung im Falle der Bragg-Brentano-Geometrie meistens völlig vernachlässigt werden. Andere Verhältnisse liegen vor, wenn der Einfallswinkel klein wird ( $\alpha < 5^\circ$ ), also genau in dem für GIXRD-Messungen interessanten Winkelbereich liegt. Der Winkel der Totalreflexion ist eine für GIXRD sehr wichtige Größe. Er bildet nämlich eine untere Grenze des Einfallswinkels. Aus diesem Grunde wird  $\alpha_T$  fortan nicht gegenüber dem Einfallslot, sondern ebenfalls als Einfallswinkel angegeben. Nach der Gleichung 4.5 ist  $\alpha_T$  dann durch

$$\sin(90^\circ - \alpha_T) = 1 - \delta \quad (4.9)$$

bestimmt. Da  $\alpha_T \ll 1^\circ$  erfüllt ist, gilt in guter Näherung

$$\alpha_T = \sqrt{2\delta}, \quad (4.10)$$

aus der sich mit Gleichung 4.8

$$\alpha_T = 1.63 \times 10^{-3} \lambda \sqrt{\rho} \quad (4.11)$$

---

<sup>2</sup>Die Wellenlänge ist auf die Ausbreitung im Vakuum bezogen.

in Bogenmaß ergibt. Damit ist der Winkel der Totalreflexion nur über die Dichte und die Röntgenwellenlänge bestimmt. Für reines  $CuInSe_2$  ergibt Gleichung 4.11  $\alpha_T = 0.327^\circ$ .

**Auswirkungen in den Beugungsspektren.** Um zu verstehen, wie sich nun die Brechung von Röntgenstrahlung in gemessenen Beugungsspektren auswirkt, sei der Weg eines Röntgenstrahles von der Quelle zum Detektor verfolgt. Dieser ist schematisch in Abb. 4.6 wiedergegeben. Die Winkel- und Längenverhältnisse sind nicht maßstäblich. Der unter einem Winkel  $\alpha$  einfallende Strahl wird beim Übergang von Luft in die  $CuInSe_2$ -Dünnschicht im Punkt A vom Einfallslot weg gebrochen. Im  $CuInSe_2$  ist der Einfallswinkel dann  $\alpha'$ . Der Strahl wird in B an einer Schar geeignet ausgerichteter Netzebenen um  $2\theta$  gebeugt und zur Grenzfläche zurückgeworfen. Beim Übergang von  $CuInSe_2$  zu Luft, dem optisch dichteren Medium, wird der Strahl im Punkt C zum Einfallslot hin gebrochen. Die Brechung tritt also zweimal auf. Die Ablenkung des Strahles ist beim Eintritt in  $CuInSe_2$  durch  $\xi_\alpha$  und beim Austritt durch  $\xi_\beta$  quantifiziert. Ohne Brechung würde der Strahl von A kommend in B' um denselben Winkel  $2\theta$  gebeugt werden und dann den Dünnschicht in C unter dem Ausfallswinkel  $\beta$  verlassen. Durch die erste Brechung wird  $\beta$  um die Winkelablenkung  $\xi_\alpha$  auf  $\beta'$  vergrößert. Durch die zweite Brechung wird der Ausfallswinkel um die Winkelablenkung  $\xi_\beta$  auf  $\beta''$  vergrößert. Es gelten die Winkelbeziehungen:

$$\alpha' = \alpha + \xi_\alpha, \quad (4.12)$$

$$\beta' = \beta + \xi_\alpha, \quad (4.13)$$

$$\beta'' = \beta + \xi_\alpha + \xi_\beta, \quad (4.14)$$

$$\xi_\alpha + \xi_\beta = 2\theta' - 2\theta. \quad (4.15)$$

Im Punkt C ist die Einfallrichtung der Quelle mit einem gestrichelten Pfeil eingezeichnet. Damit lässt sich der Gesamteffekt der Brechung auf gemessene Spektren leicht ablesen. Der gemessene Beugungswinkel  $2\theta'$  ist größer als der tatsächliche Beugungswinkel  $2\theta$ .

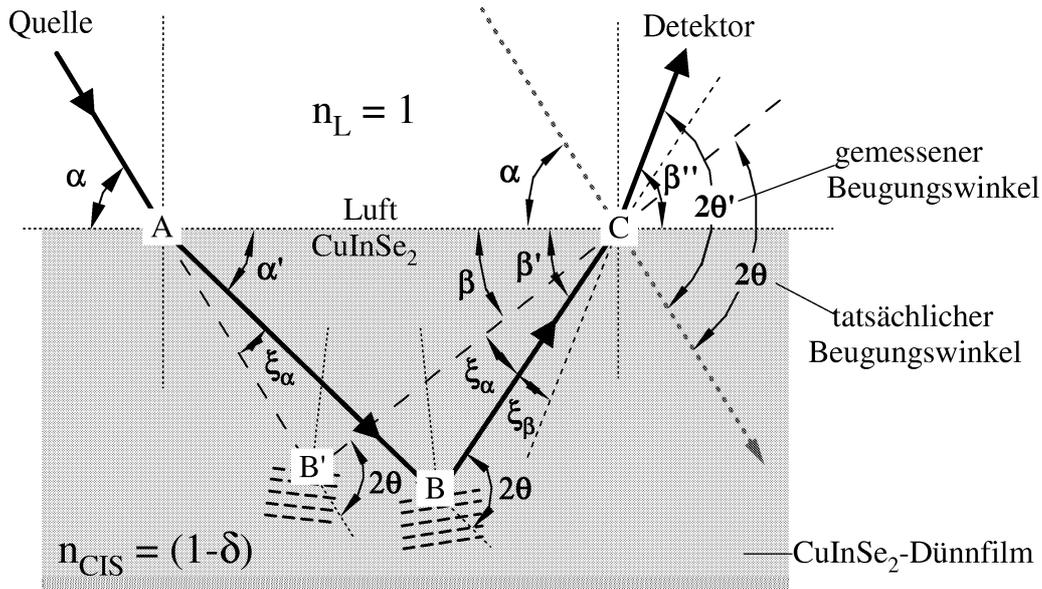
**Brechungskorrektur.** Es ist nun höchst interessant, die Verschiebung der Reflexe in den Beugungsspektren rechnerisch bestimmen zu können. Quantitativ ist die Differenz

$$\xi = 2\theta' - 2\theta \quad (4.16)$$

vom Einfallswinkel, Beugungswinkel, Material und der Wellenlänge abhängig. Im Prinzip lässt sich mit elementargeometrischen Methoden unter Zuhilfenahme von Abb. 4.6 eine exakte Formel für die Brechungskorrektur angeben. Diese ist jedoch lang und umständlich. Nach Lim *et al.* kann  $\xi$  in sehr guter Näherung durch

$$\xi(\alpha) = \frac{\delta}{\sin(2\theta)} \left( 2 + \frac{\sin(\alpha)}{\sin(2\theta)} + \frac{\sin(2\theta)}{\sin(\alpha)} \right) \quad (4.17)$$

berechnet werden [112]. In Abb. 4.7 ist die Brechungskorrektur  $\xi_{112}$  für die Verschiebung des 112-Reflexes von  $CuInSe_2$  ( $2\theta \sim 26.7^\circ$ ) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für die  $Cu$ - $K_\alpha$ -Wellenlänge

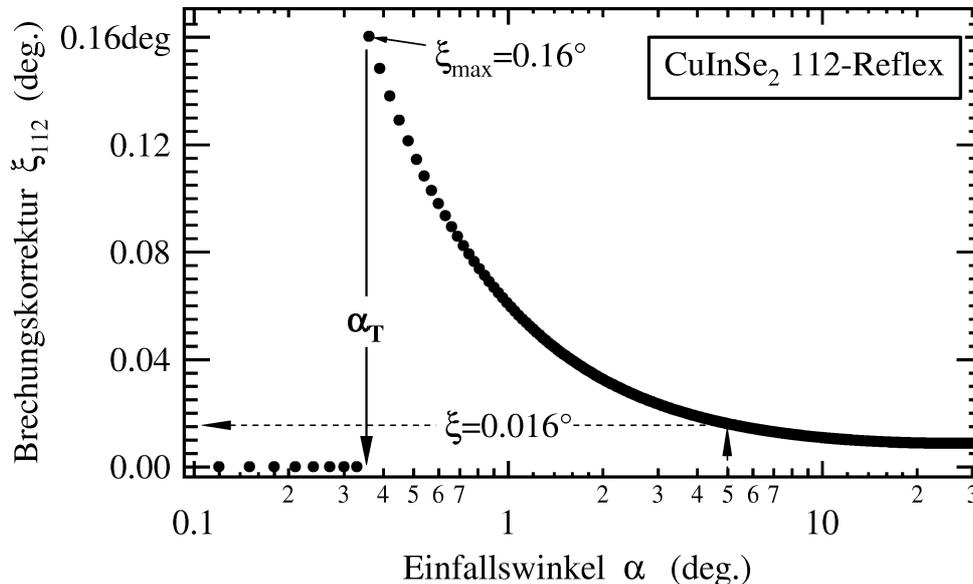


**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung der Brechung von Röntgenstrahlung an der Grenzfläche von Luft zu  $\text{CuInSe}_2$ . Durch die Brechung erscheinen die Reflexe im gemessenen Spektrum unter höheren Beugungswinkeln. Der Effekt ist für Einfallswinkel  $\alpha > 5^\circ$  zu vernachlässigen und spielt bei Bragg-Brentano-Messungen praktisch keine Rolle. Bei GIXRD-Messungen mit kleinsten Einfallswinkeln können jedoch deutliche Reflexverschiebungen auftreten.

dargestellt. Dicht oberhalb des Grenzwinkels treten Verschiebungen bis  $\xi_{max} = 0.16^\circ$  auf. Für  $\alpha > 5^\circ$  ist die Verschiebung bereits um den Faktor 10 kleiner.

**Relevanz des Brechungseffektes.** Die Brechung der ein- und ausfallenden Röntgenstrahlen bewirkt also, dass Beugungsreflexe im gemessenen Spektrum zu größeren Winkeln verschoben sind. Dieser Effekt ist allerdings sehr klein und spielt bei Bragg-Brentano-Messungen keine Rolle. Bei GIXRD-Messungen unter kleinen Einfallswinkeln kann der Effekt jedoch deutlich hervortreten. Für den 112-Reflex bei  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichten kann die Verschiebung theoretisch bis zu  $0.16^\circ$  betragen. Das entspricht bei Proben guter Kristallinität einer Halbwertsbreite (FWHM). Insbesondere wenn Messungen bei unterschiedlichen aber sehr kleinen Einfallswinkeln im Bereich von  $\alpha_T < \alpha < 1^\circ$  miteinander verglichen werden sollen, kann die Verschiebung der Beugungsreflexe die Interpretation der Spektren erschweren. In Kapitel 7 werden solche Reflexverschiebungen genauer untersucht.

**Oberflächenrauigkeiten.** Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Brechungsgrenzflächen im Maßstab der Röntgenwellenlänge absolut glatt sind. Dies ist natürlich praktisch nie der Fall. Wie in Abb. 2.4 ersichtlich ist, weisen  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichten im mikroskopischen Bereich erhebliche Oberflächenrauigkeiten auf. Bei einer  $2 \mu\text{m}$  dicken  $\text{CuInSe}_2$ -Schicht und einem durchschnittlichen lateralen Abstand im  $\mu\text{m}$ -Bereich sind Höhenunterschiede von bis zu  $0.5 \mu\text{m}$  möglich. Im Verhältnis zur Wellenlänge der Röntgenstrahlung treten kohärente Strahlungsbündel durch mehr oder weniger stark verkippte Kristallfacetten. Ob und wie stark unter diesen Voraussetzungen eine Brechung von Rönt-



**Abbildung 4.7:** Verschiebung  $\xi$  des  $\text{CuInSe}_2$  112-Reflexes in Abhängigkeit vom GIXRD- Einfallswinkel  $\alpha$ . Unterhalb des Winkels der Totalreflexion  $\alpha_T$  wird die einfallende Röntgenstrahlung vollständig reflektiert.

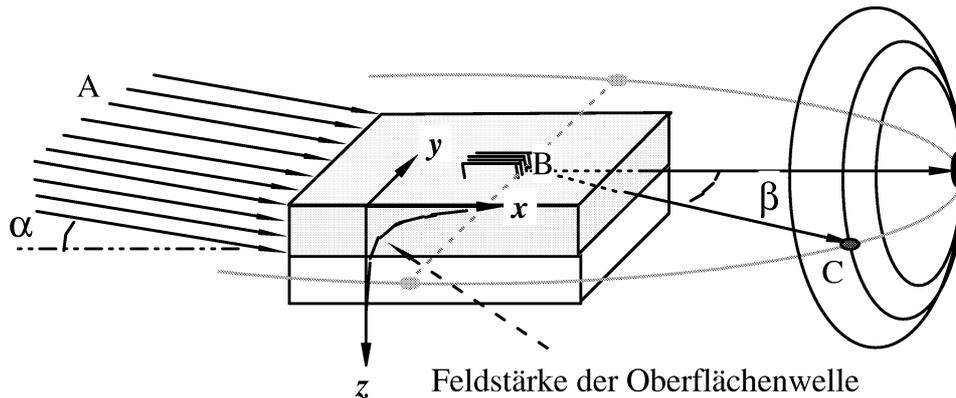
genstrahlung makroskopisch noch effektiv stattfindet, wird in Kapitel 7 untersucht. In der Literatur finden sich jedoch nur wenige Hinweise, die sich auf den Anwendungsfall dieser Arbeit beziehen.

**Reflexion von Röntgenstrahlung.** Wird der Grenzwinkel  $\alpha_T$  unterschritten, tritt an einer glatten Oberfläche eine Totalreflexion auf. Takayama und Matsumoto haben diesen Effekt an Gold- und  $\text{Cu}$ -Schichten untersucht [113]. An metallisch gut spiegelnden Proben wie diesen ist der Effekt messbar. Oberhalb des Grenzwinkels nimmt der Anteil des reflektierten Röntgenlichts im Verhältnis zum transmittierten innerhalb eines Bruchteiles des Grenzwinkels jedoch sehr schnell ab. Mikroskopisch kleine Oberflächenrauigkeiten dieser gut spiegelnden Proben wirken sich auf den Effekt bereits stark abschwächend aus. Da polykristalline Dünnschichten aus  $\text{CuInSe}_2$  vergleichsweise große Oberflächenrauigkeiten aufweisen, ist davon auszugehen, dass die Intensität des reflektierten Strahles nahe dem Grenzwinkel um ein Vielfaches geschwächt ist. Aus diesem Grunde wird der Abnahme der transmittierten Intensität bei kleinsten Einfallswinkeln von  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ -Dünnschichten keine weitere Bedeutung beigemessen.

## 4.2 Alternative Messgeometrie

Zum Schluss des Kapitels wird hier noch kurz auf eine andere Parallelstrahlgeometrie eingegangen, die sich zur Tiefenprofilierung von Dünnschichtsystemen mit Röntgenstrahlung eignet. Unter GIXRD wird im Allgemeinen nicht nur die in Abschnitt 4.1.2 beschriebene Messgeometrie verstanden. Da beim Einsatz von Parallelstrahlung keine Fokussierungsbedingung erfüllt werden muss, ist die Wahl des Detektorkreises in weiten Grenzen variabel.

**‘In-Plane’-Messungen.** Im Rahmen dieser Dissertation wurde auch der Versuch unternommen, eine Messgeometrie zu nutzen, welche die gezielte strukturelle Charakterisierung einer  $Cu$ -armen  $CuInSe_2$ -Oberfläche ermöglicht. Abb. 4.8 stellt die geometrische Anordnung schematisch dar. Links (A) ist der einfallende Parallelstrahl angedeutet, dessen Einfallswinkel größer Null aber kleiner als der Grenzwinkel der Totalreflexion sein muss. Bei der oberflächennahen Anregung spricht man von der *evaneszenten Welle*. Es handelt sich dabei um eine Oberflächenwelle, bei der das elektrische Feld exponentiell zur Tiefe hin abfällt. Es wird an Netzebenen gebeugt, deren Normalenvektor in



**Abbildung 4.8:** Alternative Geometrie für GIXRD-Messungen an Dünnschichten: Bei Einfallswinkeln unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion wird nur noch eine Oberflächenwelle angeregt, deren elektrische Feldstärke exponentiell zur Tiefe hin abnimmt. Das Beugungsspektrum wird in der  $xy$ -Ebene mit aufgenommen.

der  $xy$ -Ebene liegt. Der dargestellte Messkreis (grau) liegt also in derselben Ebene wie die Probenoberfläche. Man spricht hier von einer ‘*in plane*-Messung’. Aufgrund der starken Absorption werden hohe Primärintensitäten benötigt. Eine solche Anordnung kann deshalb nur am Synchrotronstrahlrohr realisiert werden. Dort ist außerdem über geeignete Monochromatoren die Anregungswellenlänge einstellbar. Bei kürzeren Wellenlängen (z.B.:  $Mo-K_\alpha$ ;  $\lambda = 0.711 \text{ \AA}$ ) wird eine  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Schicht wieder transparenter.  $In$  und  $S$  weisen bei  $Mo-K_\alpha$ -Strahlung eine um eine Größenordnung niedrigeren Absorption auf. Weiterführende Erläuterungen zu dieser und ähnlichen GIXRD-Geometrien sind in der Literatur [114, 115] zu finden.

**Experimente am Synchrotron.** Messungen dieser Art waren in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Festkörperphysik (Stuttgart, Abteilung Prof. Dosch) geplant. Erste Untersuchungen am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg ließen vielversprechende Ergebnisse erwarten. Leider konnten die Messungen aufgrund eines tragischen Unfalls nicht fortgesetzt werden. An dieser Stelle sei Herrn Dr. Reichhart und seinen Kollegen für die gute Zusammenarbeit noch einmal ausdrücklich gedankt. Die GIXRD-Messungen dieser Arbeit sind aufgrund der genannten unvorhergesehenen Umstände auf die Möglichkeiten eines Standard-Diffraktometers begrenzt.

### 4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die wesentlichen Unterschiede zwischen Bragg-Brentano-Geometrie und Parallelstrahlgeometrie bei streifendem Einfall (GIXRD) herausgearbeitet. Jede der Geometrien hat bestimmte Eigenschaften, die ihre typischen Anwendungsgebiete eingrenzen. In Bezug auf die Charakterisierung von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten erweisen sich folgende Eigenschaften der Parallelstrahlgeometrie als besonders vorteilhaft:

- Eine Begrenzung der Tiefenempfindlichkeit ist über den Einfallswinkel möglich.
- Die gemessenen Reflexpositionen zeigen eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Höhenjustage der Probe ( $z$ -Richtung).
- Wegen der kleinen Restdivergenz des Parallelstrahles ist der effektive Absorptionsweg hinreichend genau bestimmt.
- Das Streuvolumen ist bei konstantem Einfallswinkel für alle Ausfallswinkel nahezu gleich.
- Bei kleinem und konstantem Einfallswinkel ist der Absorptionsweg für das gesamte Beugungsspektrum in erster Näherung konstant.

Allerdings sind auch einige Nachteile in diesem Anwendungsfall in Kauf zu nehmen:

- Die Auflösung durch die detektorseitige Sollerblende ist schlechter.
- Die Auswahl der Netzebenen, an denen gebeugt wird, ist vom Beugungswinkel abhängig.
- Für die vergleichende Untersuchung bei GIXRD-Messungen bei unterschiedlichen und kleinen Einfallswinkeln sind aufwändige Justagen erforderlich. Die Höhenjustage in  $z$ -Richtung ist dann äußerst kritisch (siehe Anhang A.2).
- Bei kleinen Einfallswinkeln tritt die Brechung von Röntgenstrahlung verstärkt auf.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es zur Parallelstrahlgeometrie keine Alternative gibt, wenn es darum geht, mittels Röntgenbeugung Strukturdaten in Abhängigkeit von der Tiefe zu messen.

# 5 Materialspezifische Eigenschaften und Auswertemethoden

Dieses Kapitel behandelt im ersten Teil die materialspezifischen Aspekte der Absorption von Röntgenstrahlung. Es wird gezeigt, dass die Absorptionsverhältnisse an  $2\ \mu\text{m}$  dicken  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ -Dünnschichten für die Untersuchung mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung besonders vorteilhaft sind. Im zweiten Teil werden alle Begriffe eingeführt, die bei der Analyse von Linienprofilen benötigt werden. Insbesondere wird auf die Bestimmung von Halbwertsbreiten, Reflexpositionen und die Quantifizierung der Reflexform eingegangen. Im dritten Teil werden alle wichtigen Linienprofilparameter aus GIXRD-Messungen an einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standard auf ihre Abhängigkeit vom Einfallswinkel untersucht. Im vierten Teil geht es darum, eine Vorzugsorientierung am  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standard nachzuweisen. Zuletzt werden mit dem entwickelten analytischen Instrumentarium an den ternären  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ -Verbindungen die Messgenauigkeit des Beugungswinkels und die Halbwertsbreiten untersucht.

## 5.1 Absorptionseigenschaften von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ und verwandten Materialien

### 5.1.1 Absorptionsgesetz

Eine grundlegende Eigenschaft von Röntgenstrahlung ist die Absorption beim Durchdringen von Materie. Der Grad der Absorption hängt von den Materialeigenschaften ab. Für den Bruchteil der absorbierten Intensität  $dI/I$  gilt die lineare Differentialgleichung

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx, \quad (5.1)$$

wobei  $\mu$  der material- und strahlungsabhängige *lineare Absorptionskoeffizient* ist. Da bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie im Wesentlichen nur die Elektronen als Streuzentren wirksam sind, ist der lineare Absorptionskoeffizient natürlich von der Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit abhängig. Diese ist wiederum abhängig vom jeweiligen Element und dessen Aggregatzustand. Eine nur für das absorbierende Element charakteristische Größe ist der *Massenabsorptionskoeffizient* ( $\mu/\rho$ ). Er ist von dem jeweiligen Aggregatzustand des Elementes unabhängig. Der Vorteil dieser Zuordnung ist offensichtlich, wenn der lineare Absorptionskoeffizient einer Verbindung, die aus verschiedenen Elementen zusammengesetzt ist, gesucht wird. Sind die Gewichtsanteile  $w_i$  der darin enthaltenen Elemente bekannt, kann der Massenabsorptionskoeffizient (zukünft.: MAK) der Verbindung gemäß

$$\frac{\mu}{\rho} = w_1 \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_1 + w_2 \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_2 + w_3 \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_3 + \dots, \quad (5.2)$$

## 5.1 Absorptionseigenschaften von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ und verwandten Materialien

aus den MAK-Werten  $(\mu/\rho)_i$  der Elemente errechnet werden [116]. Ist weiterhin die Massendichte  $\rho$  der Verbindung bekannt, ergibt sich der lineare Absorptionskoeffizient zu  $\mu = (\mu/\rho)\rho$ , und die Intensität  $I(x)$  nach Durchdringung der Verbindung auf einer Strecke  $x$  ist als Lösung von 5.1 gegeben durch

$$I(x) = I_0 \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x\right), \quad (5.3)$$

wobei  $I_0$  die Intensität des einfallenden Röntgenstrahles ist. MAK-Werte für die gebräuchlichsten Anregungen sind in den ‘*International Tables of X-Ray Crystallography*’ tabelliert [117]. In Tabelle 5.1 sind auszugswise die MAKen der Elemente aufgeführt, welche für die weitere Arbeit benötigt werden. Sie sind auf die Wellenlänge der  $Cu$ - $K_\alpha$ -Anregung (Wellenlänge für  $K_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$ ) bezogen. Zusätzlich sind an dieser Stelle Dichte, molare Masse und Anzahl der Elektronen aufgelistet. Sie werden im Weiteren noch benötigt.

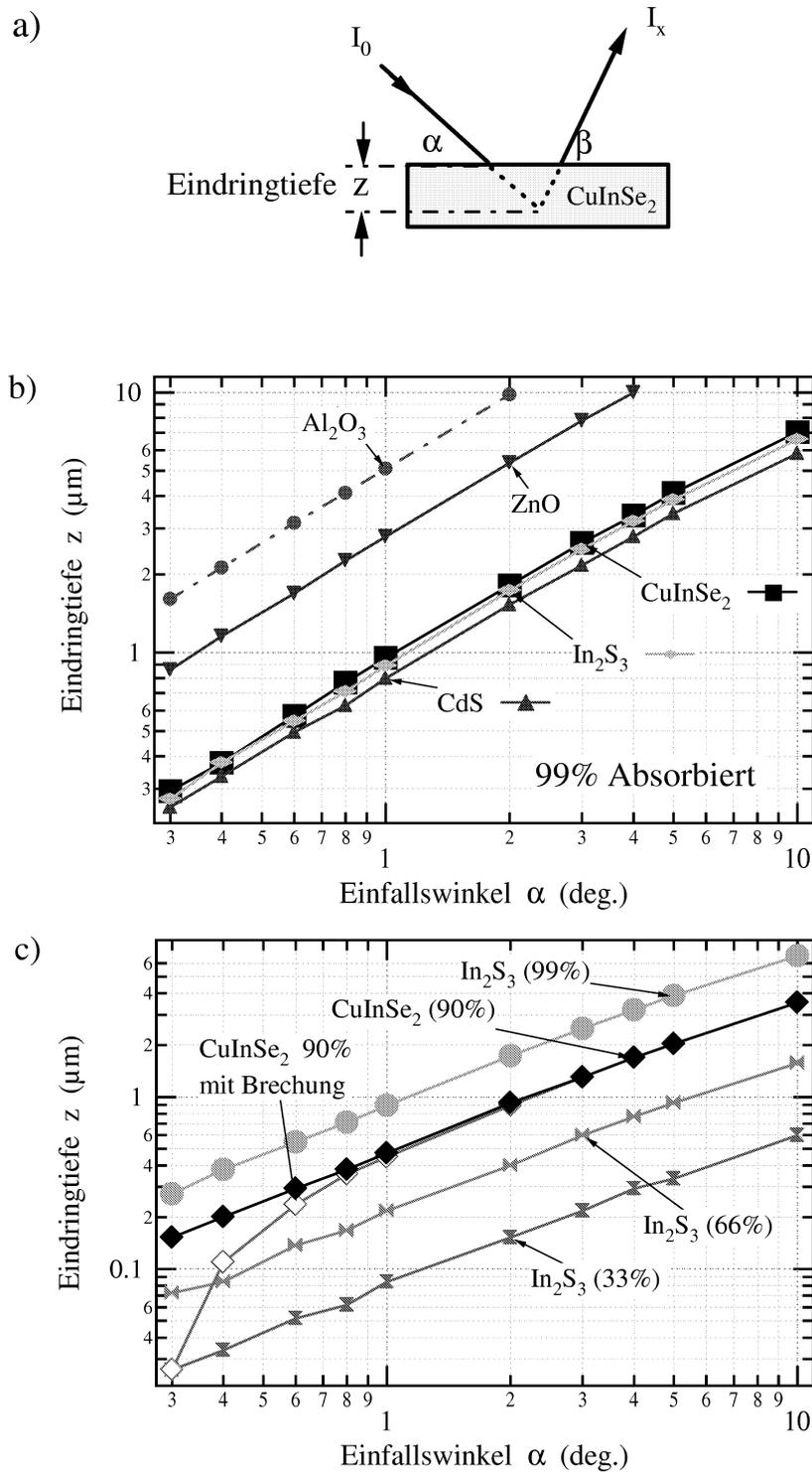
**Tabelle 5.1:** MAK, Dichte, molare Masse und Anzahl der Elektronen für die in den Verbindungen  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ ,  $CdS$ ,  $ZnO$  und  $Al_2O_3$  enthaltenen Elemente. Die MAK-Werte sind auf  $Cu$ - $K_\alpha$ -Strahlung bezogen.

Element	$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^a$ ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	Dichte <sup>a)</sup> ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Molare Masse <sup>b)</sup> ( $\text{g}/\text{mol}$ )	Elektronen
<i>Cu</i>	51.54	8.93	63.546	29
<i>In</i>	242.1	7.29	114.82	49
<i>Ga</i>	62.13	5.91	69.723	31
<i>Al</i>	50.23	2.70	26.982	13
<i>Zn</i>	59.51	7.13	65.380	30
<i>Cd</i>	239.3	8.65	112.41	48
<i>S</i>	92.53	2.09	32.060	16
<i>O</i>	11.03	-	15.999	8
<i>Se</i>	82.89	4.81	78.960	34

<sup>a)</sup> Int. Tables of X-Ray Crystallography [117], <sup>b)</sup> Chemie, C.E. Mortimer [118].

### 5.1.2 Absorptionsverhältnisse in $CuInSe_2$

**5.1.2.1 Charakteristische Eindringtiefen.** Im Folgenden wird nun nach der Absorption von Röntgenstrahlung im  $CuInSe_2$  und verwandten Materialien gefragt. Es ist eine sehr nützliche Darstellungsweise, die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung bei gegebenen Einfallswinkeln zu betrachten. Abb. 5.1 a) skizziert die Anordnung von ein- und ausfallendem Strahl im Bezug zur Probe und der Eindringtiefe  $z$ . Für einen bestimmten Beugungsreflex und damit gegebenen Ausfallswinkel  $\beta$  ergibt sich aus der Länge des Absorptionsweges in der  $CuInSe_2$ -Schicht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Einfallswinkel  $\alpha$  und der Tiefe  $z$ , für die der gebeugte Strahl nur noch einen



**Abbildung 5.1:** a) Anordnung von ein- und ausfallendem Strahl in Bezug auf die Eindringtiefe  $z$ . b) Eindringtiefe  $z$  eines Röntgenstrahls ( $Cu-K_\alpha$ -Anregung) in  $Al_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $CuInSe_2$  und  $In_2S_3$ , bei der 99% der Strahlung absorbiert ist, in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. c) Eindringtiefe  $z$  für  $In_2S_3$  und  $CuInSe_2$  mit unterschiedlichen Absorptionsgraden. Die Kurve für  $CuInSe_2$  (90%) ist sowohl mit als auch ohne Brechungskorrektur berechnet.

bestimmten Bruchteil  $I_x$  der ursprünglichen Intensität  $I_0$  hat:

$$z = -\frac{\sin(\alpha)}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho} \ln\left(\frac{I_x}{I_0}\right). \quad (5.4)$$

Abb. 5.1 b) stellt die Eindringtiefen von  $CuInSe_2$ ,  $CdS$ ,  $In_2S_3$ ,  $ZnO$  und  $Al_2O_3$  dar, bei denen eine 99%ige Abschwächung der ursprünglichen Intensität vorliegt<sup>1</sup>. Im Vergleich zum  $CuInSe_2$  ist die Eindringtiefe bei  $ZnO$  und  $Al_2O_3$  wesentlich höher, was auf die kleineren MAK-Werte (siehe Tab. 5.1) der Elemente und die geringere Dichte von  $Al_2O_3$  und  $ZnO$  zurückzuführen ist.  $CuInSe_2$  ist also ein sehr effektiver Absorber und wird in der Klasse der II-VI-Halbleiter auf Sulfo-Selenid-Basis nur noch vom  $CdS$  und  $In_2S_3$  in dieser Eigenschaft leicht übertroffen. Abb. 5.1 c) stellt für  $CuInSe_2$  und  $In_2S_3$  Kurven unterschiedlicher Absorption einander gegenüber. Für  $CuInSe_2$  ist die Kurve für 90%ige Absorption sowohl mit Brechung (offene Symbole) als auch ohne Brechung dargestellt (geschlossene Symbole). Deutlich ist zu erkennen, wie die Eindringtiefe bei kleinen Einfallswinkeln durch den Brechungseffekt zusätzlich abnimmt.

**5.1.2.2 Eindringtiefen bei kleinen Einfallswinkeln.** Im Fall sehr kleiner Einfallswinkel ( $\leq 1^\circ$ ) beträgt die Eindringtiefe bei  $CuInSe_2$  schon weniger als die Hälfte der für  $CuInSe_2$ -Absorber optimalen Schichtdicke von  $2 \mu m$ , wie der Abb. 5.1 b) zu entnehmen ist. Umgekehrt ist für große Einfallswinkel ( $\geq 5^\circ$ ) die Eindringtiefe deutlich größer als  $2 \mu m$ . Es ist also davon auszugehen, dass tiefenabhängige strukturelle Eigenschaften, wie eine variable Gitterkonstante oder die Durchmischung unterschiedlicher Phasen, in Röntgenbeugungsspektren aufgrund der vorherrschenden Absorptionsverhältnisse bei verschiedenen (günstig gewählten) Einfallswinkeln deutliche Veränderungen hervorrufen. Im Gegensatz zu  $CuInSe_2$  ist für eine  $2 \mu m$  dicke  $Al_2O_3$ -Schicht eine ähnlich gute Auflösung nur für sehr kleine Einfallswinkel ( $\leq 0.6^\circ$ , vgl. Abb. 5.1 b)) zu erwarten. Hinsichtlich der Wahl des Einfallswinkels ist aber bei *glatten* Oberflächen die *Brechung* von Röntgenstrahlung begrenzend. Nach Gleichung 4.11 ergibt sich für  $Al_2O_3$  ein Grenzwinkel der Totalreflexion von  $0.282^\circ$  und für  $CuInSe_2$   $0.327^\circ$ . Für  $CuInSe_2$  sind die Absorptionsverhältnisse also günstig: Der gesamte, in Abb. 5.1 b) dargestellte Winkelbereich ( $0.3^\circ \dots 10^\circ$ ) steht für eine Tiefenauflösung von strukturellen Eigenschaften mittels GIXRD-Messungen zur Verfügung. Anhand der in Abb. 5.1 b) und Abb. 5.1 c) dargestellten Kurven, für welche bei  $CuInSe_2$  99% bzw 90% der einfallenden Strahlung absorbiert ist, lässt sich abschließend noch eine wichtige Abschätzung nachvollziehen: Bei einem Einfallswinkel  $\alpha = 1^\circ$  und einer Eindringtiefe von  $1 \mu m$  sind rund 99% der Strahlung absorbiert. Mindestens 90% der einfallenden Strahlung sind aber bereits in einer Tiefe von  $0.5 \mu m$  absorbiert.

**5.1.2.3 Zusammenfassung.** Im letzten Abschnitt wurde deutlich, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und die Materialeigenschaften von  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten so beschaffen sind, dass für ein Standard-Diffraktometer mit Parallelstrahlzusatz bei tiefenauflösenden GIXRD-Messungen nahezu optimale Bedingungen vorliegen.

<sup>1</sup> Die Berechnung vernachlässigt Reflexionsverluste und den Brechungseffekt. Das führt an den sehr rauen  $CuInSe_2$ -Oberflächen auch nahe dem kritischen Winkel der Totalreflexion nur zu kleinen Abweichungen.

## 5.2 Auswertungen der Halbwertsbreiten

Nachdem die grundlegenden materialspezifischen Aspekte der Absorption von Röntgenstrahlung in  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten beleuchtet wurden, behandelt dieser Abschnitt Fragen, die sich auf die Auswertung von gemessenen Röntgenbeugungsspektren beziehen.

### 5.2.1 Linienprofil

Die Form und die Breite von Beugungsreflexen wird von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst. Dabei werden apparative von probenspezifischen Faktoren unterschieden. Zu den apparatbedingten Einflüssen zählen die spektrale Verteilungsfunktion, das Bild der (räumlich begrenzten) Quelle, die verwendeten Blendensysteme, der Einfluss der Kollimatoren, die Justagefehler und die axiale Divergenz des auf die Probe einfallenden Röntgenstrahles [119]. Die Probe trägt selbst im Idealfall eines perfekten Kristalles eine auf der Heisenberg'schen Unschärferelation beruhende Darwinbreite [120] zum Linienprofil bei. Weitere probenspezifische Effekte beruhen auf der Abweichung von der perfekten Kristallordnung und auf endlicher Ausdehnung. Sie werden im folgenden Abschnitt diskutiert. Das gemessene Linienprofil  $\mathcal{H}$  kann mathematisch als Faltungsprodukt von apparatespezifischem Anteil  $\mathcal{G}$  und probenspezifischem Anteil  $\mathcal{F}$  beschrieben werden durch

$$\mathcal{H}_{2\theta} = \mathcal{G}_{2\theta} * \mathcal{F}_{2\theta}(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{G}_{2\theta'} \mathcal{F}_{2\theta-2\theta'} d(2\theta'). \quad (5.5)$$

Der apparatespezifische Anteil  $\mathcal{G}$ , kurz Apparatefunktion genannt, kann mit einer hinreichend guten Probe gemessen werden, deren Kristallite<sup>2</sup> eine Mindestgröße von 1  $\mu m$  nicht unterschreiten und versetzungs- sowie defektfrei sind. Der probenspezifische Anteil kann dann näherungsweise mit einer Deltafunktion beschrieben werden, wodurch das gemessene Linienprofil nach Gleichung 5.5

$$\mathcal{H} = \mathcal{G}(2\theta) \quad (5.6)$$

den apparatespezifischen Anteil wiedergibt [120, 121, 122].

### 5.2.2 Probenspezifische Linienverbreiterungen

Wenn von besonderen Abweichungen im Kristallaufbau, wie beispielsweise systematischen Stapelfehlern oder 'Micro-twinning', abgesehen wird [123, 124, 125, 126], dann beruht der probenspezifische Anteil an der Linienbreite der Beugungsreflexe im Wesentlichen auf vier Effekten [120]:

- endliche Ausdehnung der Kristallite, '*particle size broadening*',
- Inhomogenitäten in der Zusammensetzung,
- Begrenzung des Streuvolumens durch die Abnahme der Eindringtiefe,

<sup>2</sup> Wenn im Folgenden von einer Kristallitgröße oder der Ausdehnung der Kristallite die Rede ist, bezieht sich das Wort Kristallit immer auf die kleinste intakte kristallografische Einheit. Im Englischen ist hier der Begriff 'Domain' passender. Ein Kristallit kann natürlich immer noch aus unterschiedlich orientierten 'Domains' zusammengesetzt sein. Der Einfachheit halber wird hier unter einem Kristallit ein nicht weiter unterteilter 'Domain' verstanden.

- mikroskopisch ungleichförmige Verspannungen im Kristallgefüge, ‘*microstrain broadening*’.

Alle vier Effekte müssen zum Verständnis der Analysen im Kapitel 8 in Betracht gezogen werden. Bevor die verschiedenen Effekte im Einzelnen erläutert werden, ist zu präzisieren, was unter ‘Breite’ eines Reflexes genau verstanden wird.

**5.2.2.1 Halbwertsbreite und integrale Breite.** Zum einen kann die Breite eines Reflexes direkt aus dem gemessenen Linienprofil nach Abzug des Untergrundes als *Halbwertsbreite*  $\Gamma_M$  des Reflexes bei halber maximaler Intensität definiert werden (full-width-at-half-maximum, FWHM). In der einschlägigen Literatur wird jedoch die Linienbreite  $\Gamma_M$  von der integralen Breite  $\beta_M$  eines Reflexes unterschieden, um eine von der Reflexform unabhängige Begriffsbildung der ‘Breite’ eines Reflexes nutzen zu können [127]. Die integrale Breite  $\beta_M$  eines Reflexes wird aus der integralen Intensität

$$I = \int_{2\theta_{min}}^{2\theta_{max}} \mathcal{I}(2\theta) d\theta \quad (5.7)$$

und der Reflexhöhe  $I_{max}$  durch

$$\beta_M = \frac{I}{I_{max}} \quad (5.8)$$

bestimmt. Sie entspricht der Breite eines Rechtecks, welches den Flächeninhalt  $I$  und die Höhe  $I_{max}$  hat. Nachfolgend werden Halbwertsbreiten und integrale Intensitäten der Messung, des Referenzstandards und die über eine Entfaltung von der Apparatefunktion bereinigte Linienbreite durch die Indexe  $M$ ,  $R$  und  $D$  unterschieden. Das Verhältnis von Halbwertsbreite zu integraler Intensität sagt etwas über die Form des Reflexes aus und wird oft in Modellfunktionen als Parameter genutzt [128].

**5.2.2.2 Kristallitgröße.** In der Praxis ist bei Pulverproben und insbesondere bei polykristallinen Proben die Linienbreite durch eine kleine Kristallitgröße verbreitert. Der Effekt wird allerdings auch bei sehr hoher Auflösung erst bei Kristallitgrößen unter  $1 \mu m$  messbar. Einen exakten Zusammenhang zwischen der gemessenen Halbwertsbreite der Probe ( $\Gamma_M$ ) und der mittleren Kristallitgröße  $\tau$  gibt es nicht. Zum einen ist es immer notwendig, eine Referenzmessung an einem geeigneten Standard zu machen, zum anderen lässt sich die Halbwertsbreite aufgrund der Abhängigkeit von der Form des Linienprofils nicht mit der durchschnittlichen Kristallitgröße in Verbindung bringen. Letztere ist als volumengewichteter Mittelwert  $\langle D \rangle_V$  über

$$\langle D \rangle_V = \frac{1}{V} \iiint_V t_{\vec{n}} dx dy dz \quad (5.9)$$

definiert. Dabei ist  $t_{\vec{n}}$  die Dicke des Kristallites gemessen in Richtung  $\vec{n}$  der Netzebenennormale im Punkt  $(x, y, z)$  [127]. Die Integration erfolgt über alle parallel zu Netzebenennormale ausgerichteten Kristallite und wird mit dem jeweiligen Volumen gewichtet. Der Wert von  $\langle D \rangle_V$  kann mit der *integralen Breite*  $\beta^*$  im reziproken Gitter identifiziert werden und wird auch auf dessen Längeneinheit bezogen [127]. Nun hat auch jeder Beugungsreflex als Projektion des (endlichen) reziproken Gitters

auf die  $2\theta$ -Skala eine integrale Breite. Die Transformation der Breite  $\beta^*$  im reziproken Gitter auf eine  $2\theta$ -Winkelskala erfolgt über

$$\frac{1}{\beta^*} = \frac{\lambda}{\beta_D \cos(\theta)}. \quad (5.10)$$

Zu beachten ist, dass  $\beta_D$  nicht gleich der gemessenen integralen Intensität  $\beta_M$  ist. Diese ist nur im Falle einer idealen Apparatefunktion ( $\delta$ -Funktion,  $\beta_R = 0$ ) mit der gemessenen Linienbreite  $\beta_M$  der Probe identisch. Als Resultat der Entfaltung von gemessenem Linienprofil und Apparatefunktion ergibt sich dann bei rein Lorentz-förmigen<sup>3</sup> Linienprofilen

$$\beta_D = \beta_M - \beta_R, \quad (5.11)$$

und bei rein Gauß-förmigen Linienprofilen gilt

$$\beta_D^2 = \beta_M^2 - \beta_R^2. \quad (5.12)$$

Damit ist der Zusammenhang zur integralen Breite eines Beugungsreflexes  $\beta_M$  gegeben. Dieser wurde zuerst von Scherrer beschrieben und ist deshalb auch unter dem Namen *Scherrer-Formel* bekannt. Allerdings wurde die Gleichung unter der Annahme rein Gauß-förmiger Linienprofile abgeleitet und hängt nicht direkt von der integralen Linienbreite  $\beta_M$ , sondern von der Halbwertsbreite  $\Gamma_M$  ab. Näherungsweise beschreibt sie die mittlere Kristallitgröße  $\tau$  bei bekannter Linienverbreiterung  $\Gamma_D$  durch

$$\tau = \frac{0.9 \lambda}{\Gamma_D \cos(\theta)}, \quad (5.13)$$

$$\Gamma_D^2 = \Gamma_M^2 - \Gamma_R^2. \quad (5.14)$$

Wird die von der Reflexform abhängige Halbwertsbreite durch die integrale Breite ersetzt, lässt sich unter Fortlassung des Korrekturfaktors 0.9 an Gleichung 5.10 anknüpfen. Allgemeiner gilt dann

$$\tau = \frac{\lambda}{\beta_D \cos(\theta)}, \quad (5.15)$$

$$\beta_D^2 = \beta_M^2 - \beta_R^2. \quad (5.16)$$

In Gleichungen 5.14 und 5.16 ist zu beachten, dass  $\Gamma_D$  und  $\beta_D$  immer im Winkelmaß anzugeben sind.

**5.2.2.3 Mikroskopische Verspannungen.** Trägt die Kristallitgröße nicht zu einer gemessenen Linienverbreiterung bei und ist sichergestellt, dass die Kristallite homogen und gleichförmig zusammengesetzt sind, kann eine Linienverbreiterung auch *alleine* von mikroskopischen Verspannungen herrühren. Diese sind oft durch den Herstellungsprozess bedingt und werden auch als *interne Verspannungen* oder auch als *residual strain* bezeichnet. Zum Beispiel weisen Metallfolien aufgrund

---

<sup>3</sup> Das Lorentz- und Gauß-Profil ist in den Gleichungen 7.12 und 7.13 zu finden.

der kalten Verformung oft starke mikroskopische Verspannungen auf [129, 130]. Ebenso können durch die schnelle Abkühlphase einer kristallisierenden Schmelze bleibende interne Verspannungen aufgebaut werden. Liegen mikroskopische Verspannungen vor, ist die integrale Breite  $\beta_S$  eines Reflexes durch

$$\beta_S = k \epsilon \tan(\theta), \quad (5.17)$$

$$\beta_S^2 = \beta_M^2 - \beta_R^2. \quad (5.18)$$

gegeben, wobei  $k$  von der Definition und Art der Verspannung abhängt,  $\theta$  der halbe Beugungswinkel ist und  $\epsilon$  die Verspannung repräsentiert [120]. In Gleichung 5.18 wird zugrunde gelegt, dass Verbreiterungen aufgrund inhomogener Verspannung überwiegend in den Gauß-förmigen Anteilen des Linienprofils zu finden sind [128].

#### 5.2.2.4 Makroskopische Verspannungen

**Ursachen und Wirkung.** Makroskopische Verspannungen im eigentlichen Sinne sind immer durch externe Kräfte verursacht und von mikroskopischen Verspannungen in ihrer Wirkung unterscheidbar. Die Ursachen makroskopischer Verspannungen sind damit fast ausschließlich auf mechanische Zug-, Druck- oder Scherkräfte beschränkt, die im Vergleich zum atomaren Gefüge über makroskopische Umgebungen auf einen Festkörper einwirken. In der Regel sind die im polykristallinen Material verbleibenden makroskopischen Spannungszustände herstellungsbedingt. Beispielsweise können durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Deckschicht die Gitterparameter während der Abscheidung bei hoher Temperatur nahezu gleich sein, während sie bei Umgebungstemperatur bis zu einigen Prozent voneinander abweichen, was dann zu einem makroskopischen Spannungszustand führen kann. Liegen makroskopische Verspannungen vor, so bewirken diese in der Regel nur eine Verschiebung von Beugungsreflexen und haben - im strengen Sinne - keine Auswirkung auf die Reflexbreite.

**Messung makroskopischer Spannungen.** Makroskopische Verspannungen können durch eine Diffraktometrische Methode bestimmt werden, die unter dem Namen  $\sin^2 \Psi$ -Verfahren bekannt ist [131, 132]. Wenn  $\Psi$  die Verkippung der Kristallebenennormale gegenüber der Probennormale ist, kann über die Elastizitätstheorie gezeigt werden, dass die Variation der Gitterkonstante  $\Delta d$  in Gegenwart von makroskopischen Spannungszuständen proportional  $\sin^2 \Psi$  ist:

$$\Delta d \sim \sin^2 \Psi, \quad (5.19)$$

wobei die Proportionalitätskonstante auch als Stresskonstante bezeichnet wird. Über die Stresskonstante und das Elastizitätsmodul sowie die Poisson-Zahl, die das Verhältnis von Dehnung und Querkontraktion bei elastischer Dehnung beschreibt [133], kann die maximale Spannung abgeschätzt werden. Bei  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten, die auf mit  $Mo$  besputterten Glassubstraten abgeschieden werden, spielen makroskopische Verspannungen praktisch keine Rolle, wie in Kapitel 7 noch gezeigt wird.

**5.2.2.5 Inhomogene Zusammensetzung.** Ist die Probe nicht gleichmäßig und homogen zusammengesetzt, dann können unterschiedliche Legierungsanteile eine Linienverbreiterung verursachen, ohne dass ein Effekt kleiner Kristallitgrößen oder mikroskopischer Verspannung vorliegen muss. Die quantitative Beschreibung dieses Effektes basiert auf dem Vegard'schen Gesetz, welches im Kapitel 3 vorgestellt wurde. Die genaue Position des Reflexes ist über die Gitterkonstante eindeutig mit den Legierungsanteilen verknüpft. Liegen die verschiedenen Reflexpositionen aufgrund nur sehr kleiner Abweichungen in den Legierungsanteilen innerhalb der an homogenen Proben gemessenen Halbwertsbreite, können die Reflexe der verschiedenen Legierungsanteile nicht mehr getrennt aufgelöst werden. Die gemessene integrale Breite nimmt dadurch zu. Die maximale Reflexverbreiterung ('Legierungshub') ergibt sich aus dem kleinsten und dem größten Legierungsanteil.

**5.2.2.6 Abnehmende Eindringtiefe.** Nimmt innerhalb eines defekt- und versetzungsfreien Kristallites die Intensität durch Absorption stark ab, tritt Röntgenbeugung an einem kleineren effektiven Volumen auf. Ist das Volumen durch eine Verkürzung in Richtung des Beugungsvektors eingeschränkt, wirkt sich dies in einer Verbreiterung der Reflexe aus. Die gemessene Halbwertsbreite kann dann mit einer verkleinerten effektiven Kristallitgröße in Zusammenhang gebracht werden. Bei GIXRD kann dieser Effekt unter kleinen Einfallswinkeln auftreten, wenn der Normalenvektor der Netzebenen nur leicht zur Probennormalen verkippt ist (siehe Abb. 4.2 und 4.4 b). Eine Grundlage für die Abschätzung dieses Effektes wurde bereits am Anfang dieses Kapitels erarbeitet. In Abb. 5.1 b) und c) ist die Eindringtiefe als Funktion des Einfallswinkels für verschiedene Materialien dargestellt. Beispielsweise ist für  $In_2S_3$  bei einem Einfallswinkel von  $0.8^\circ$  und einer Tiefe von  $60\text{ nm}$  ein Drittel der Strahlung absorbiert, bei  $150\text{ nm}$  sind es bereits zwei Drittel. Umgekehrt ist bei einem großen Einfallswinkel von  $10^\circ$  die Intensität erst bei  $500\text{ nm}$  um ein Drittel schwächer geworden. Liegt die durchschnittliche Kristallitgröße also im Bereich von  $100\text{ nm}$ , ist für kleine Einfallswinkel eine Verbreiterung der Reflexe zu erwarten, da das Kristallitvolumen nicht mehr vollständig mit derselben Intensität ausgeleuchtet wird.

#### 5.2.2.7 Unterscheidung der Effekte

**Size und Strain.** Eine klassische Unterscheidung von 'Size'- und 'Strain'-Effekten mittels eines Williamson-Hall-Plots [130], bei dem die Halbwertsbreite auf ihre Abhängigkeit vom Beugungswinkel untersucht wird, ist bei  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen schwierig und mit großen Fehlern behaftet. Zum einen ist von den drei Hauptreflexen 112, 220 und 312 nur der 112-Reflex getrennt messbar, weil dieser nicht durch die Chalkopyritverzerrung aufgespalten wird. Dicht neben dem 220-Reflex liegt der 204-Reflex, und der 116-Reflex liegt in unmittelbarer Umgebung des 312-Reflexes. Mit den übrigen Reflexen verhält es sich ähnlich. Zudem weisen sie eine wesentlich kleinere Intensität ( $< 5\%$ ) gegenüber dem Hauptreflex auf. Der einzige Reflex mit noch ausreichender Intensität ( $7\%$ ) ist der 211-Reflex. Dieser liegt aber wieder sehr dicht am Hauptreflex, so dass sich die Winkelabhängigkeit kaum auswirkt. Die zusätzlich erforderliche Rachinger-Korrektur zur Entfernung des  $Cu-K_{\alpha 2}$ -Anteiles ist aus den genannten Gründen ebenfalls problematisch [134].

**Profilanalyse.** Eine andere Methode der Unterscheidung von ‘Size’- und ‘Strain’-Effekten beruht auf einer von Delhez, de Keijser, Langford *et al.* vorgeschlagenen Profilanalyse [128]. Im Prinzip lässt sich diese auf einen einzelnen Reflex beschränken (‘Single-Line-Method’). In aktuelleren Veröffentlichungen von Delhez und de Keijser wird die Methode jedoch auf die Untersuchung mehrerer Reflexe ausgeweitet [127], um statistisch aussagekräftigere Resultate zu erzielen. Die Methode beruht auf einer Aufspaltung des gemessenen Profiles in Lorentz- und Gauß-förmige Anteile. Eine gegenüber einer Referenzprobe gemessene Verbreiterung des Gauß-förmigen Anteils wird auf den Verspannungseffekt zurückgeführt, während die Verbreiterung des Lorentz-förmigen Anteiles dem Kristallitgrößeneffekt zugeschrieben werden kann. Die Profilanalyse liefert an reinen und homogenen Proben gute Ergebnisse [128]. Kommen jedoch asymmetrische Verbreiterungen der Reflexe durch Inhomogenitäten der Zusammensetzung hinzu, wie bei den untersuchten  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Proben, ist eine Profilanalyse mit nur einem brauchbaren Reflex (112) nicht mehr möglich.

**Kristallitgröße und Ausleuchtungseffekt.** Der nach Gleichung 5.13 bestimmten Kristallitgröße kann durch Messung an verschiedenen Proben eine obere Grenze zugeordnet werden, die mit anderen Literaturdaten kompatibel sein muss. Ebenso kann bei den überwiegend Gauß-förmigen Profilen über die Gleichungen 5.17 und 5.18 abgeschätzt werden, wie groß der Einfluss mikroskopischer Verspannungen auf die gemessenen integralen Breiten ist. Der auf abnehmender Eindringtiefe beruhende Effekt kann mit einer Referenzmessung an einer dafür geeigneten Probe quantifiziert werden. Er lässt sich ohne weiteres auf andere Proben (ähnlicher Zusammensetzung) übertragen. Im Kapitel 7 werden alle Effekte im Hinblick auf die Modellierung noch einmal ausführlich diskutiert.

### 5.2.3 Numerische Bestimmung von Halbwertsbreiten und anderen Parametern

**5.2.3.1 Auswertungs-Algorithmus.** Die Halbwertsbreiten und weitere Parameter wurden durch Verfeinerungen mit einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus nach der Methode der kleinsten Quadrate aus Anpassungen einer geeigneten Modellfunktion gewonnen. Der Anpassungs-Algorithmus ist in IGOR-Pro 4.0 [135] bereits implementiert und erlaubt die Anpassung eines Gauß-Profiles an den Datensatz eines gemessenen Beugungsprofils. Weitere, frei definierbare Modellfunktionen können programmiert werden.

**5.2.3.2 Modellfunktionen.** Prinzipiell stellt sich die Frage, welche Modellfunktion Röntgenbeugung an polykristallinen Dünnschichten am besten beschreibt. Liegen monochromatische Bedingungen vor (z.B.  $K_{\alpha_2}$ -Filterung), erzeugt ein gut kalibriertes Diffraktometer Reflexformen, die sich als Mischung von Gauß-förmigem und Lorentz-förmigem Anteil beschreiben lassen. Eine Profildfunktion, die dem Rechnung trägt, ist die Voigt-Funktion, welche über eine Faltungsoperation einer Gauß- mit einer Lorentz-Funktion definiert ist. Letzteres macht sie rechentechnisch in einem Verfeinerungsalgorithmus schwer handhabbar. Ist  $L$  eine Lorentz-Funktion und  $G$  eine Gauß-Funktion, kann über

$$pV = \eta L + (1 - \eta) G \quad (5.20)$$

mit dem Mischparameter  $\eta$  eine sogenannte Pseudo-Voigt-Funktion  $pV$  definiert werden, welche mit erheblich weniger Rechenaufwand gute Dienste leistet. Die in Gleichung 5.20 enthaltenen Lorentz- und Gauß-Funktionen sind in Gleichungen 7.12 und 7.13 im Kapitel 7 definiert. In der Regel sind die Röntgenbeugungsreflexe aber leicht asymmetrisch, was bei der Anwendung einer symmetrischen Pseudo-Voigt-Funktion zu systematischen Anpassungsfehlern führt. Um eine genaue Kenntnis des Linienprofils zu erhalten, ist eine Erhöhung der Parameteranzahl nötig, wobei dann die linke und rechte Hälfte des Beugungsreflexes getrennt angepasst werden. Eine Modellfunktion, die sich für ein solches Verfahren bestens eignet, ist die Split-Pearson-VII-Funktion (SP-VII-Funktion). Sie ist insbesondere gut zur Beschreibung asymmetrischer Linienprofile von Röntgenspektren an pulverartigen oder polykristallinen Proben geeignet [120]. Die Funktion genügt der Gleichung:

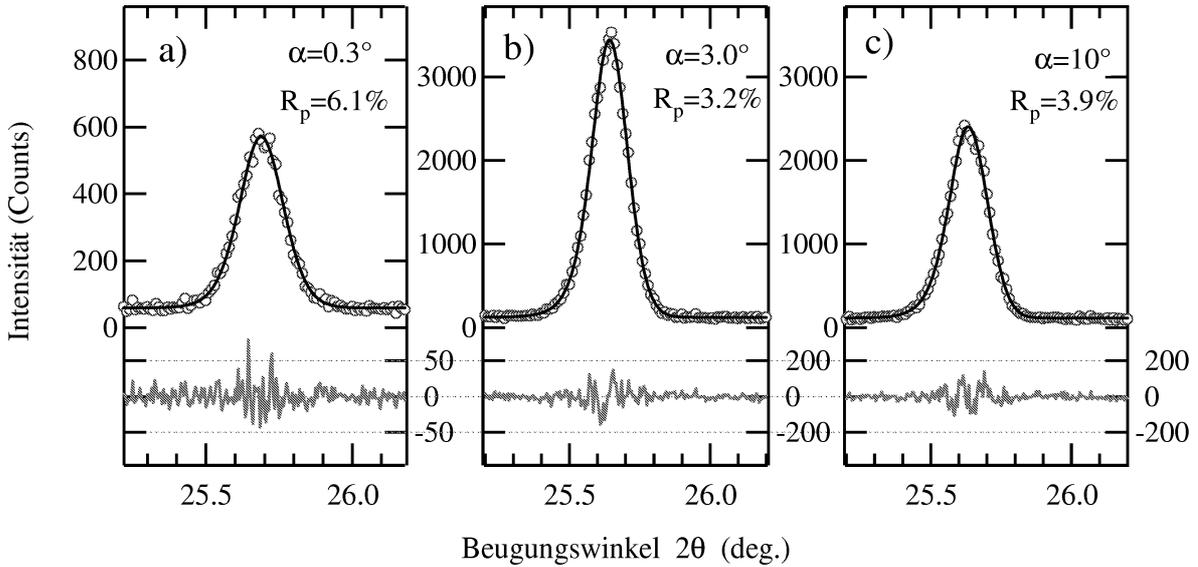
$$S(2\theta) = \begin{cases} \frac{I}{\left(\frac{\Gamma_l + \Gamma_r}{2}\right) \left(1 + 4 \left(2^{\frac{1}{m_l}} - 1\right) \left(\frac{2\theta - 2\theta_M}{\Gamma_l}\right)^2\right)^{m_l}}, & 2\theta \leq 2\theta_M, \\ \frac{I}{\left(\frac{\Gamma_l + \Gamma_r}{2}\right) \left(1 + 4 \left(2^{\frac{1}{m_r}} - 1\right) \left(\frac{2\theta - 2\theta_M}{\Gamma_r}\right)^2\right)^{m_r}}, & 2\theta > 2\theta_M, \end{cases} \quad (5.21)$$

wobei  $2\theta$  dem Beugungswinkel des Diffraktogrammes entspricht. Die Definition der SP-VII-Funktion zerfällt wegen der Asymmetrie in zwei Hälften. Für  $2\theta \leq 2\theta_M$  ist  $m_l$  der Formparameter für die linke Hälfte des Reflexes und  $\Gamma_l$  die zugeordnete Halbwertsbreite. Für die rechte Hälfte in Gleichung 5.21 gelten entsprechend  $m_r$  und  $\Gamma_r$ . Diese vier Parameter fixieren im Wesentlichen die asymmetrische Form des Beugungsreflexes. Die übrigen Parameter der SP-VII-Funktion in Gleichung 5.21 sind die Intensität  $I$  und die Maximums-Position des Reflexes  $2\theta_M$ , an welcher die Aufspaltung in linke und rechte Hälfte vorgenommen wird.

**5.2.3.3 Gütefaktoren.** Um quantifizieren zu können, wie gut die angepasste Modellfunktion den gemessenen Reflex beschreibt, gibt es Gütefaktoren, die sich auf die Differenz von Modellfunktion und Messdaten beziehen. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 5.2 a)-c) für die Einfallswinkel  $0.3^\circ$ ,  $3^\circ$  und  $10^\circ$  die gemessenen Daten, die mit einer asymmetrischen SP-VII-Funktion verfeinerten Profile und die Differenz der beiden Kurven dargestellt. Die gemessenen Daten stammen von einem  $Al_2O_3$ -Standard, der im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Als Gütefaktor der Anpassung wurde der ‘R-Pattern’-Wert berechnet. Er ist durch

$$R_P = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad (5.22)$$

definiert und ein in der Kristallografie gebräuchliches Maß dafür, wie gut das zugrunde gelegte Modell die Daten beschreibt [136]. Werte zwischen 1-3% bewerten die Anpassung als ausgesprochen gut, Werte unter 15% bewerten sie als sehr schlecht. Ein weiteres Maß für die Güte ist der ‘Goodness



**Abbildung 5.2:** Ausgewählte Fits zu den Spektren am 012-Reflex des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Standards für a) 0.3°-, b) 3.0°- und c) 10°-Einfallswinkel. Der Rp-Wert misst die Güte der Anpassung und korreliert mit der Absolutabweichung der Differenzkurven zwischen Fit und gemessenem Spektrum.

of Fit' (GOF)

$$GOF = \left( \frac{\sum (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{k - p} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.23)$$

wobei  $k$  die Anzahl der Datenpunkte ist und  $p$  die Anzahl der Parameter in der Verfeinerung [136]. Im Allgemeinen sollte der GOF bei adäquater Beschreibung kleiner als 6 sein.  $GOF$  und  $R_p$  unterscheiden sich in der Bewertung, wenn der Anteil von Datenpunkten, die nur zum Untergrund gehören, im Verhältnis zur Gesamtzahl der Datenpunkte stark schwankt.

**5.2.3.4 Median und 'Centroid'.** Als ein verlässlicheres Maß für die Position eines asymmetrischen Reflexes kann die Schwerlinie oder auch der 'Centroid' bestimmt werden, der durch

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int_{2\theta_{min}}^{2\theta_{max}} 2\theta \mathcal{H}(2\theta') d(2\theta')}{\int_{2\theta_{min}}^{2\theta_{max}} \mathcal{H}(2\theta') d(2\theta')} \quad (5.24)$$

als Erwartungswert definiert ist [119]. Allerdings ist in der Wahl des unteren und oberen Grenzwinkels ( $2\theta_{min}$ , und  $2\theta_{max}$ ) eine gewisse Willkür gegeben, die sich gerade bei der vergleichenden Analyse von Reflexen unterschiedlicher Messungen nachteilig auswirken kann. Ist der Winkelausschnitt sehr schmal, können die Erwartungswerte durch eine sich ändernde asymmetrische Verteilung der Peak-tails auf den Winkelausschnitt Abbruchfehler aufweisen.

Als alternatives Maß für die Reflexposition bei asymmetrischen Reflexen wird deshalb in dieser Arbeit der Median  $2\theta_m$  verwendet. Er ist als 50. Perzentile des Integrals über das vom Untergrund bereinigte, gemessene Profil eines Reflexes definiert:

$$\frac{50}{100} = \frac{\int_{2\theta_{min}}^{2\theta_m} (\mathcal{H}(2\theta') - B)d(2\theta')}{\int_{2\theta_{min}}^{2\theta_{max}} (\mathcal{H}(2\theta') - B)d(2\theta')} . \quad (5.25)$$

Bei bekannter Position des Intensitätsmaximums kann der Median auch als Maß für die Asymmetrie eines Reflexes herangezogen werden. Durch Abzug des Untergrundes und die entfallende Gewichtung des Beugungswinkels werden konsistentere Ergebnisse erzielt.

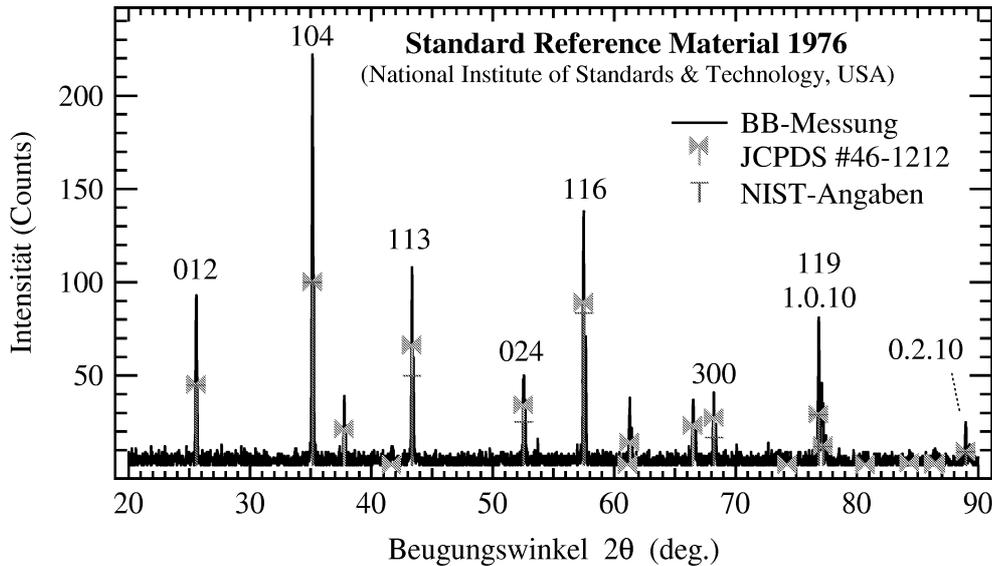
## 5.3 Mess-Standard und Kalibriergrößen

### 5.3.1 $Al_2O_3$ -Standard-Referenz-Material

Zur Bestimmung der Apparatefunktion wurde für die Untersuchungen in dieser Arbeit eine Standard-Referenz-Probe (SRM-1976) verwendet. Sie wurde vom ‘National Institute of Standards and Technology’ (NIST) aus den USA bezogen und besteht aus gesintertem Korund ( $Al_2O_3$ ), das zu einer planparallelen Platte von 48 mm Kantenlänge und einer Höhe von 2 mm gepresst wurde. Laut Datenblatt haben die Kristallite eine durchschnittliche Höhe von 1.5  $\mu m$  und einen Durchmesser von 3-7  $\mu m$ . Die mikroskopischen Plättchen sind durch den Pressvorgang stark orientiert, so dass die Durchmesser der Plättchen parallel zur Oberfläche des Standards liegen. Damit ist die Probe für die Ermittlung der Apparatefunktion bei streifendem Einfall hervorragend geeignet.

**5.3.1.1 Bragg-Brentano-Messung.** In Abb. 5.3 ist eine Bragg-Brentano-Messung des  $Al_2O_3$ -Standards dargestellt. Der Korund-Standard kann mit sehr guter Übereinstimmung der rhomboedrischen Phase 46-1212 (JCPDS) identifiziert werden. Zusätzlich sind die Höhen der stärksten Reflexe aus dem Datenblatt des Standards eingetragen. Sie stimmen mit der Messung noch etwas besser überein. Am 116-Reflex kann gerade noch die  $K_{\alpha_2}$ -Aufspaltung beobachtet werden. Durch die Verwendung der fokussierenden Bragg-Brentano-Blenden vor dem Detektor ist die Halbwertsbreite klein genug, um die  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Anteile der  $Cu$ - $K_{\alpha}$ -Strahlung getrennt aufzulösen. Die Intensität der Bragg-Brentano-Messung ist jedoch durch die Verwendung des Göbelspiegels im Primärstrahl stark herabgesetzt.

**5.3.1.2 Linienprofil.** Wird das fokussierende Bragg-Brentano-Detektorblendensystem durch den Sollerspalt ausgetauscht, verändert sich erwartungsgemäß die Reflexform. Dies ist in Abb. 5.4 gut zu erkennen. Hier ist der 012-Reflex ( $2\theta = 25.89^\circ$ ) sowohl mit Bragg-Brentano-Blenden als auch durch GIXRD mit Sollerspalt bei  $\alpha = 10^\circ$  vermessen worden. Der GIXRD-Einfallswinkel entspricht ungefähr dem halben Beugungswinkel. Die Messgeometrien sind daher bis auf die Blendensysteme nahezu identisch. Bei im Übrigen gleichen Messbedingungen (Schrittgeschwindigkeit, Primärinten-

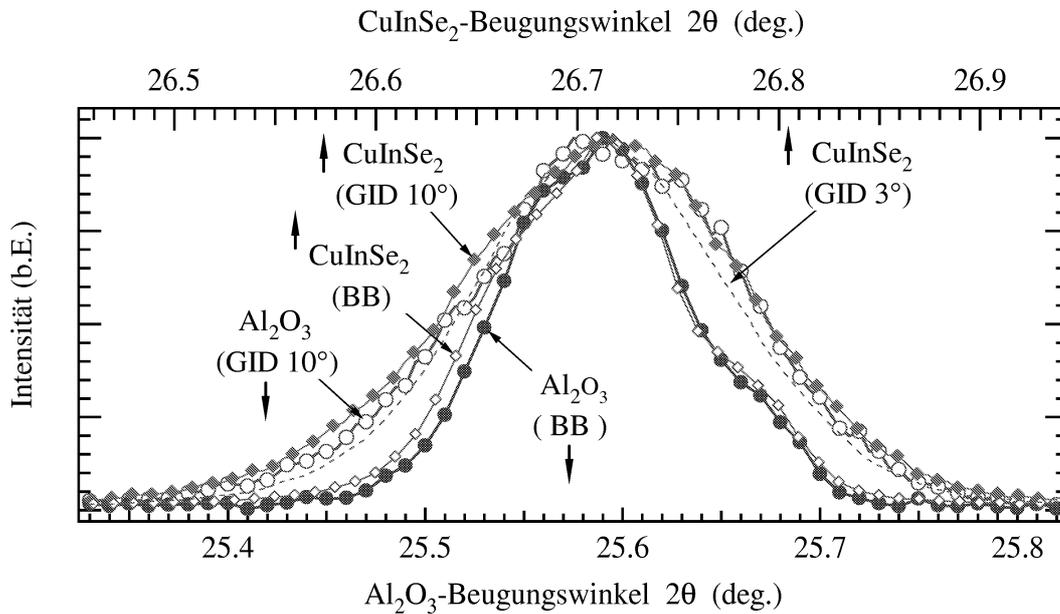


**Abbildung 5.3:** Bragg-Brentano-Messung der  $Al_2O_3$ -Referenz (SRM-1976, National Institute of Standards, USA). Der Korund-Standard kann mit der rhomboedrischen Phase 46-1212 (JCPDS) identifiziert werden.

sität usw.) lieferte die GIXRD-Messung fast die doppelte maximale Intensität. Um die Form der Reflexe besser miteinander vergleichen zu können, wurden diese auf gleiche maximale Intensität normiert. Deutlich ist bei der Bragg-Brentano-Messung das Profil der rechten Schulter bei halber maximaler Intensität verbreitert. Dies ist wieder auf die  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Aufspaltung zurückzuführen. Die Halbwertsbreite der GIXRD-Messung ist jedoch deutlich größer als die der Bragg-Brentano-Messung, was an der größeren Öffnungsweite des Sollerspalt es liegt. Die linke Schulter des Reflexes ist besonders bei kleinen Beugungswinkeln stärker verbreitert und beruht auf der durch GIXRD verstärkt auftretenden axialen Divergenz des einfallenden Röntgenstrahles.

**5.3.1.3 Form und Halbwertsbreite bei  $CuInSe_2$ .** Zusätzlich sind in Abb. 5.4 zum Vergleich eine Bragg-Brentano- und eine GIXRD-Messung des 112-Reflexes eines reinen  $CuInSe_2$ -Dünnsfilmes gegenüber der oberen Abszisse aufgetragen. Die  $CuInSe_2$ -Probe wurde anhand der Oberflächenmorphologie selektiert und weist besonders kompakte, glatte und große Kristallite auf. Die Skalenteilungen beider Abszissen in Abb. 5.4 sind identisch, so dass ein direkter Vergleich der Reflexbreiten möglich ist. Der  $2\theta$ -Abstand des 012-Reflexes im  $Al_2O_3$  vom 112-Reflex im  $CuInSe_2$  beträgt nur  $1.7^\circ$ . Damit kann der  $\cos(\theta)$ -Faktor, der die Halbwertsbreiten bei zunehmendem Beugungswinkel vergrößert, vernachlässigt werden. Um Justagefehler auszugleichen, wurden die Profile auf der Winkelskala um kleine Beträge so verschoben, dass die Peakmaxima aufeinander liegen.

Die Bragg-Brentano-Messung am  $CuInSe_2$  ist auf der rechten Seite mit dem  $Al_2O_3$ -Profil nahezu identisch. Lediglich auf der linken Seite ist eine geringfügige Reflexverbreiterung festzustellen. Bei den beiden GIXRD-Messungen am  $CuInSe_2$  und  $Al_2O_3$  ( $10^\circ$ ) sind die Verhältnisse sehr ähnlich. Die integrale Breite des  $CuInSe_2$ -Reflexes ist mit  $\beta_M = 0.185^\circ$  nur unwesentlich gegenüber dem  $Al_2O_3$ -Reflex mit  $\Gamma_M = 0.179^\circ$  verbreitert. Nach Gleichung 5.13 lässt sich daraus grob eine mittlere



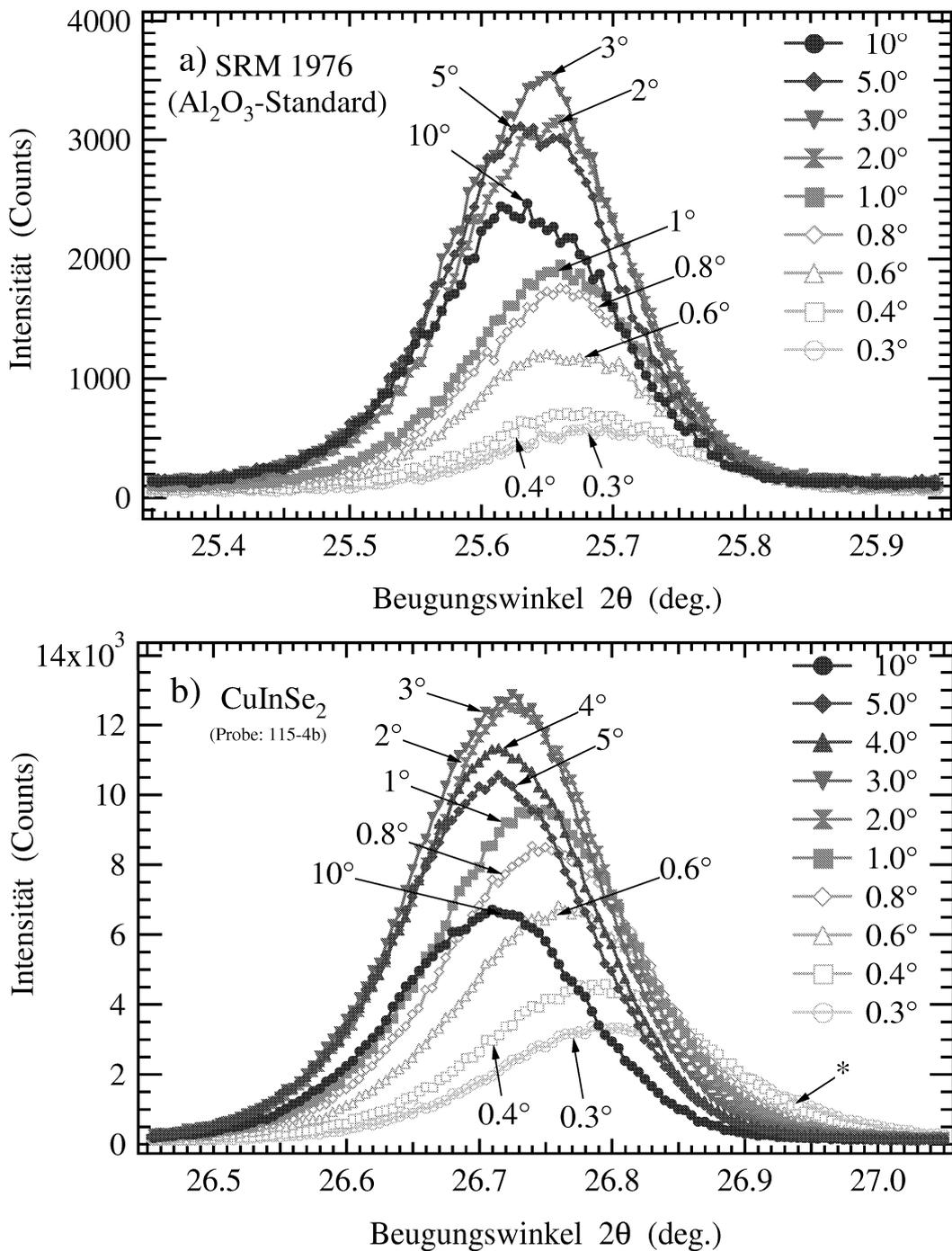
**Abbildung 5.4:** Reflexformen für Bragg-Brentano und GIXRD im Vergleich am  $Al_2O_3$ -Standard. Zusätzlich ist eine GIXRD-Messung am 112-Reflex eines  $CuInSe_2$ -Dünnschlages gezeigt.

Kristallitgröße von  $200 \pm 40 \text{ nm}$  abschätzen, was für polykristallines  $CuInSe_2$  nach Suri *et al.* [92] ein realistischer Wert ist. In Abb. 5.4 ist noch eine weitere GIXRD-Messung der  $CuInSe_2$ -Probe durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Sie wurde bei  $\alpha = 3.0^\circ$  aufgezeichnet. Das Profil dieser Messung ist schmäler als das der  $10^\circ$ -Messung. Ebenso wurde für die  $3^\circ$ -Messung an  $Al_2O_3$  eine Abnahme der Halbwertsbreite gefunden. Damit wird deutlich, dass die Profile und Halbwertsbreiten in GIXRD vom Einfallswinkel abhängen<sup>4</sup>. Sollen für das reine  $CuInSe_2$ , wie später in Kapitel 7 genauer beschrieben, reale Beugungsspektren modelliert werden, ist die genaue Kenntnis der apparatbedingten Profilform bei allen Einfallswinkeln zwingend notwendig. Nachfolgend werden deshalb die Eigenschaften des  $Al_2O_3$ -Standards und die einer  $CuInSe_2$ -Probe untersucht.

### 5.3.2 $Al_2O_3$ und $CuInSe_2$ im Vergleich

Es ist vorteilhaft, die  $Al_2O_3$ -Referenz und die  $CuInSe_2$ -Probe für möglichst viele verschiedene Einfallswinkel vergleichend zu untersuchen. Zum einen treten bestimmte Effekte, die an  $CuInSe_2$ -Dünnschlagen erst durch die Modellierung nachgewiesen werden sollen, am  $Al_2O_3$ -Standard gar nicht erst auf. Zum anderen liegt die Kristallitgröße der  $CuInSe_2$ -Probe nahe der kritischen Grenze zu probenbedingten Reflexverbreiterungen, während die Referenzprobe in dieser Hinsicht unproblematisch ist. Im Folgenden werden Auswertungen vorgestellt, die an einer Serie von GIXRD-Messungen an  $Al_2O_3$  und  $CuInSe_2$  in Abhängigkeit vom Einfallswinkel gemacht wurden. Die Rohdaten der GIXRD-Messungen sind in Abb. 5.5 a) für den  $Al_2O_3$ -Standard und in b) für das  $CuInSe_2$  darge-

<sup>4</sup> Eine mögliche Ursache ist das Abnehmen des Effektes von axialer Divergenz, wenn bei  $3^\circ$  fast die gesamte Probenoberfläche vom Parallelstrahlbündel erfasst wird und nicht nur ein Bruchteil wie bei  $10^\circ$ .



**Abbildung 5.5:** Einfallswinkelabhängige GIXRD-Spektren a) des 012-Reflexes vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standard und b) des 112-Reflexes eines  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnsfilmes. In a) ist die  $4^\circ$ -Messung der Übersicht halber ausgelassen. In b) stellt die mit einem Stern (\*) gekennzeichnete Schulter ein wesentliches Merkmal von  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnsfilmen dar. Mögliche Ursachen dafür sollen durch die Modellierung der Spektren untersucht werden.

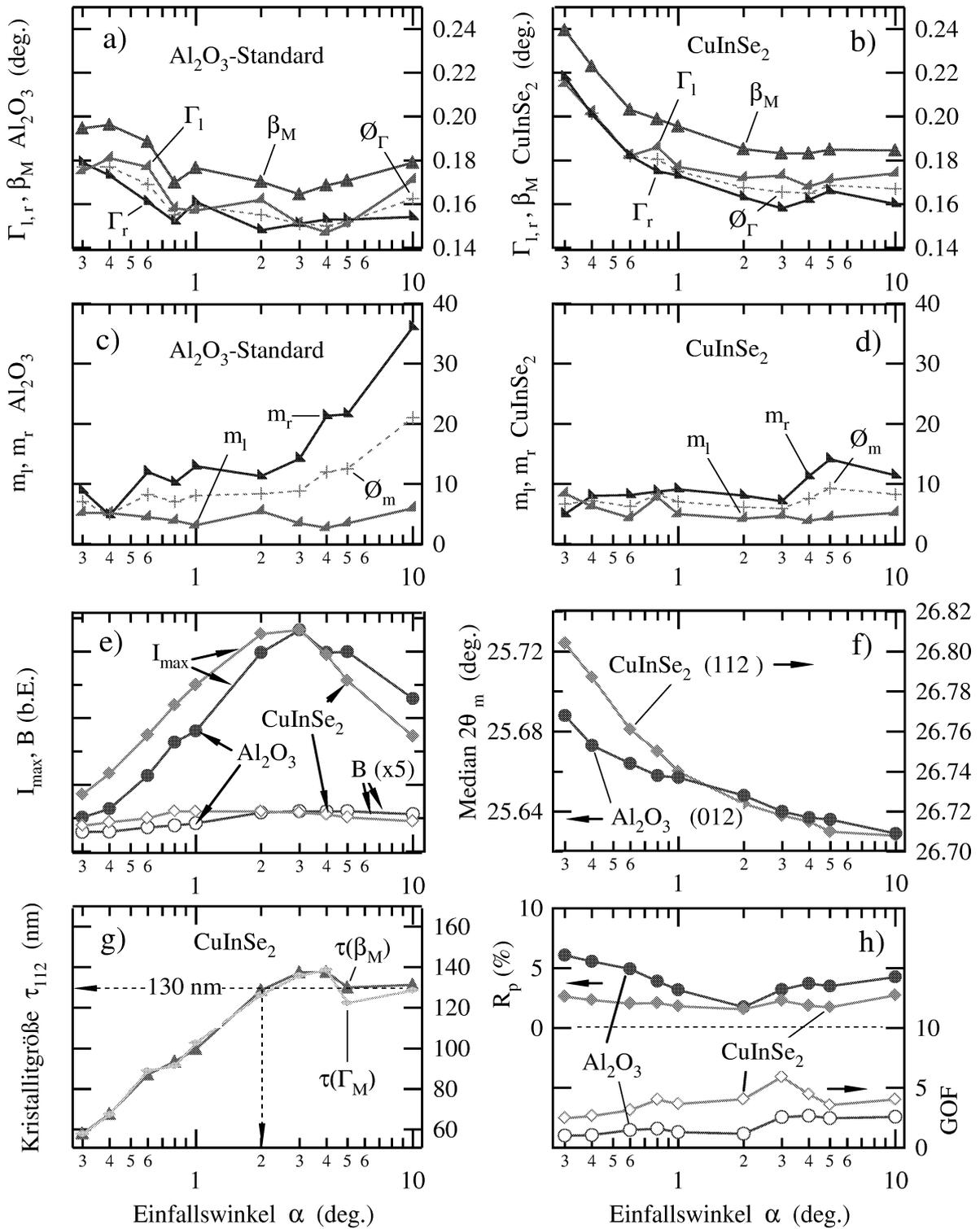
stellt. Die Einfallswinkel wurden logarithmisch gestaffelt und überdecken einen Bereich von  $0.3^\circ$ , was dem kritischen Winkel der Totalreflexion ( $CuInSe_2 = 0.327^\circ$ ,  $Al_2O_3 = 0.287^\circ$ ) entspricht, bis  $10^\circ$ , wo die GIXRD-Geometrie bei den untersuchten Reflexen beinahe in die Bragg-Brentano-Geometrie übergeht. Es fällt sofort auf, dass die Intensität unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion nicht Null ist. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Oberflächen starke Rauigkeiten aufweisen, welche eine Totalreflexion der einfallenden Strahlung verhindern. Neben der Intensitätsabfolge, auf die später noch genau eingegangen wird, sticht in Abb. 5.5 b) die mit einem Stern (\*) gekennzeichnete Schulter besonders hervor. Sie kommt vor allem durch eine Verschiebung der  $0.3^\circ$ -,  $0.4^\circ$ - und  $0.6^\circ$ -Reflexe zu höheren Beugungswinkeln zustande. Diese Reflexverschiebung ist kein Einzelfall sondern ein wesentliches Merkmal von GIXRD-Messungen an *In*-reichen  $CuInSe_2$ -Dünnschichten. Mögliche Ursachen dafür sollen durch eine Modellierung der Spektren in Kapitel 7 untersucht werden. Alle gemessenen Spektren wurden nun nach dem bereits beschriebenen Verfahren einer SP-VII-Funktion angepasst. Genauere Aussagen lassen sich anhand einer Analyse der nur winkelabhängigen Parameter treffen. In Abb 5.6 a)-f) sind alle verfeinerten Parameter gegenüber dem Einfallswinkel aufgetragen. Die darin zu beobachtenden Abhängigkeiten werden anschließend einzeln diskutiert.

**5.3.2.1 Halbwertsbreiten und integrale Breiten.** Abb 5.6 a) und b) stellen die Halbwertsbreiten und die integralen Breiten beider Proben einander gegenüber. Die Halbwertsbreiten  $\Gamma_L$  und  $\Gamma_R$  sind für die linke und rechte Reflexhälfte getrennt dargestellt. Die daraus resultierende durchschnittliche Reflexbreite  $\odot_\Gamma$  ist als gestrichelte Linie angedeutet. Im Vergleich sind die verschiedenen Parameter bei allen Einfallswinkeln für den  $Al_2O_3$ -Standard kleiner als beim  $CuInSe_2$ . Tendenziell ist  $\Gamma_R$  kleiner als  $\Gamma_L$ , was in der axialen Divergenz bei kleinen Beugungswinkeln seine Ursache haben kann. Beim  $Al_2O_3$ -Standard sind Halbwertsbreiten sowie  $\beta_M$  bis zu einem Einfallswinkel von  $0.8^\circ$  nahezu konstant. Zu noch kleineren Einfallswinkeln findet ein stufenweiser Anstieg auf ein höheres Niveau statt. Dies ist bei  $CuInSe_2$  nicht der Fall. Schon ab einem Einfallswinkel von  $2^\circ$  steigen alle Parameter kontinuierlich an; eine Sättigung wie beim  $Al_2O_3$ -Standard liegt nicht vor. Eine Erklärung ist zum einen in der abnehmenden Probentransparenz zu suchen. Die Eindringtiefe für  $Al_2O_3$  beträgt bei 90% Absorption und  $0.8^\circ$  nur noch  $1 \mu m$ , was an der unteren Grenze der durchschnittlichen Ausdehnung der Kristallite in z-Richtung liegt ( $1-2 \mu m$ ). Eine Sättigung kann durch Oberflächenrauigkeiten verursacht sein. Bei  $CuInSe_2$  tritt dieser Effekt durch den höheren Absorptionskoeffizienten verstärkt auf. Zu klären bleibt allerdings, ob nicht noch andere Effekte, wie Inhomogenitäten der Zusammensetzung oder Verspannungen, eine Rolle spielen.

Aus den nahezu konstanten Daten der integralen Breiten oberhalb  $0.8^\circ$  wurde für den  $Al_2O_3$ -Standard ein Durchschnittswert von  $\beta_M = 0.171^\circ$  errechnet. Er dient als Referenz für die integrale Breite der Apparatefunktion ( $\beta_R$ ), mit der dann nach den Gleichungen 5.15 und 5.16 die durchschnittliche Kristallitgröße abgeschätzt werden kann<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup> Wichtig ist nicht die absolute Kristallitgröße sondern der relative Vergleich innerhalb dieser Arbeit. Fehler bei der Bestimmung von  $\beta_R$  spielen also eine untergeordnete Rolle.



**Abbildung 5.6:** Parameterstudie von GIXRD-Spektren an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuInSe}_2$  in Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\alpha$ . a)-b) Halbwertsbreiten  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_r$  mit Durchschnitt  $\varnothing_M$  und integralen Breiten  $\beta_M$ , c)-d) Formparameter  $m_1$  und  $m_r$  mit Durchschnitt  $\varnothing_M$ , e) Intensität  $I_{\max}$  und Untergrund  $B$ , f) Median  $2\theta_m$ , jeweils für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standard und  $\text{CuInSe}_2$  im Vergleich. g) Kristallitgrößen  $\tau_{112}$  für  $\text{CuInSe}_2$  und h) Gütefaktoren  $R_p$  und GOF der Anpassung an eine SP-VII-Funktion.

**5.3.2.2 Formparameter  $m_l$  und  $m_r$ .** Die Formparameter  $m_l$  und  $m_r$  sind in den Abb. 5.6 c)-d) mit ihrem Durchschnitt  $\varnothing_m$  einander gegenübergestellt. Zur Bewertung sei vorweggenommen, dass eine SP-VII-Funktion mit  $m_l = m_r = 1$  einer Lorentz-Funktion entspricht. Für  $m_l = m_r \rightarrow \infty$  geht sie in eine Gauß-Funktion über, wobei die Unterschiede schon für  $m_l = m_r = 10$  eher marginal sind. Ein Wert von  $m_l = m_r = 5$  kommt einer Pseudo-Voigt-Funktion mit  $\eta = 0.5$  sehr nahe [127]. Die Anpassung der linken Reflexhälften liefert für den  $Al_2O_3$ -Standard und den  $CuInSe_2$ -Dünnsfilm bei geringer Streuung für alle Einfallswinkel Werte um 5. Die rechte Hälfte weist größere Werte auf. Der Durchschnitt von  $\varnothing_m$  über alle Einfallswinkel liegt für  $Al_2O_3$  bei 9.98 und für  $CuInSe_2$  bei 7.25. Die Reflexformen entsprechen also überwiegend einer Gauß-Funktion. Die Dominanz kleinerer Werte für die linken Reflexhälften beruht auch wieder auf der axialen Divergenz. Allerdings nimmt für den  $Al_2O_3$ -Standard die rechte Reflexhälfte mit ansteigendem Einfallswinkel ein eindeutig Gauß-förmiges Profil an. Diese Tendenz ist beim  $CuInSe_2$  wesentlich schwächer ausgeprägt. Erwähnenswert ist auch, dass sich für Einfallswinkel  $< 0.8^\circ$  die Formen für  $Al_2O_3$  und  $CuInSe_2$  sehr ähneln. Für die Auswertung der Kristallitgrößen wird aufgrund des Überwiegens stark Gauß-förmiger Profile auf Gleichung 5.12 in Verbindung mit Gleichung 5.15 zurückgegriffen.

**5.3.2.3 Maximale Intensität und Untergrund.** Die maximalen Intensitäten und der Untergrund sind in Abb. 5.6 e) einander gegenübergestellt. Sie wurden jeweils auf die Maximalwerte bei  $\alpha = 3^\circ$  normiert. Auch hier ist für beide Materialien wieder deutlich zu erkennen, dass die Intensität kurz vor oder unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion nicht einbricht, was bei rauen Oberflächen immer der Fall ist. Für  $CuInSe_2$  und  $Al_2O_3$  sind systematische Abweichungen sichtbar. Unterhalb  $2^\circ$  Einfallswinkel sind die maximalen Intensitäten und auch der Untergrund deutlich größer als bei  $Al_2O_3$ . Oberhalb  $2^\circ$  ist es umgekehrt. Die Abweichung der Kurven ist hauptsächlich durch die Unterschiede der Probengeometrie bedingt. Die  $CuInSe_2$ -Probe weist eine Filmdicke von  $2 \mu m$  auf, wobei der  $Al_2O_3$ -Standard für alle Einfallswinkel optisch dicht ist. Orientierungseffekte können bei diesen Kurven, die im Übrigen mit einer sehr grob aufgelösten Rockingkurve identisch sind, nur für jedes Material separat durch Abzug von den Effekten, die alleine durch die Probengeometrie bedingt sind, beurteilt werden.

**5.3.2.4 Median.** Die Position des Medians der jeweiligen Reflexe ist in Abb. 5.6 f) dargestellt. Die Ordinaten wurden gleich skaliert, um die offensichtlich vorliegenden Verschiebungen vergleichen zu können. In beiden Mess-Serien liegen systematische Verschiebungen zu höheren Beugungswinkeln vor. Vom  $10^\circ$ -Einfallswinkel bis  $1^\circ$  sind sie für beide Materialien auch nahezu gleich. Bei kleineren Einfallswinkeln ist für den  $CuInSe_2$ -Dünnsfilm jedoch ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen. Der Hub der Verschiebung beträgt beim  $CuInSe_2$   $0.09^\circ$  und liegt damit deutlich unter dem für glatte Proben in Abschnitt 4.6 berechneten Wert von  $0.16^\circ$ . In Anbetracht rauer Oberflächen ist eine Übereinstimmung auch nicht zu erwarten. Inwieweit sich beim  $CuInSe_2$  allerdings noch andere Einflussfaktoren auswirken, beispielsweise eine abnehmende Gitterkonstante an der Oberfläche, wird mittels der Modellierung in Kapitel 7 beantwortet werden.

**5.3.2.5 Kristallitgrößen.** Abb. 5.6 g) stellt die Kristallitgrößen für den  $CuInSe_2$ -Dünnsfilm in Abhängigkeit vom Einfallswinkel dar. Sie wurden sowohl näherungsweise aus den Halbwertsbreiten nach Gleichungen 5.13 und 5.14 ( $\beta_R$  entspricht dem  $Al_2O_3$ -Durchschnitt für  $0.8^\circ \leq \alpha \leq 10^\circ$ :  $\Gamma_R = 0.163^\circ$ ), als auch direkt aus den integralen Breiten über Gleichungen 5.12 und 5.15 berechnet. Wie in Abb. 5.6 g) zu erkennen ist, macht es offenbar keinen Unterschied, ob die Halbwertsbreiten oder die integralen Breiten ausgewertet werden. Das ist ein Indiz dafür, dass die gewählte Profilkfunktion gut geeignet ist, die Daten anzupassen. Die Kristallitgrößen sind für Einfallswinkel  $> 3^\circ$  nahezu konstant. Der numerische Wert von  $130\text{ nm}$  liegt etwas unterhalb des in Abschnitt 5.3 angegebenen Wertes von  $200\text{ nm}$ , was aber offensichtlich in der vorgenommenen Mittelung des Referenzwertes für die integrale Breite der Apparatefunktion begründet ist. Werden die Einfallswinkel kleiner als  $3^\circ$ , nimmt die durchschnittliche Kristallitgröße rasch ab. Wie in Abb. 5.1 ist bei  $\alpha = 2^\circ$  in einer Tiefe von  $130\text{ nm}$  bereits ein Drittel der einfallenden Strahlung absorbiert. Damit ist die abnehmende Größe  $\tau_{112}$  eindeutig mit der abnehmenden Transparenz der Probe korreliert. Ob andere reflexverbreiternde Effekte (siehe Abschnitt 5.2.2) wie die *tatsächliche* Kristallitgröße, Verspannungen und Inhomogenitäten der Zusammensetzung vorliegen, kann durch diesen Befund aber nicht ausgeschlossen werden.

**5.3.2.6 Gütefaktoren.** Zuletzt sind in Abb. 5.6 h) die Gütefaktoren  $R_P$  und GOF für alle vorgenommenen Anpassungen dargestellt. Die  $R_P$ -Werte für  $Al_2O_3$  sind tendenziell etwas schlechter. Alle Anpassungen weisen aber  $R_P$ -Werte kleiner 6 auf, was als gute Übereinstimmung gewertet werden kann. Hinsichtlich eines schwankenden Anteils von Messpunkten, die rechts und links vom Reflex dicht am Untergrund liegen, ist der GOF der verlässlichere Indikator für eine gut passende Modellfunktion. Die Anpassungen an den  $Al_2O_3$ -Standard werden dadurch im Vergleich zum  $CuInSe_2$  vom GOF durchweg besser bewertet.

### 5.3.3 Untersuchung der Orientierung am $Al_2O_3$ -Standard

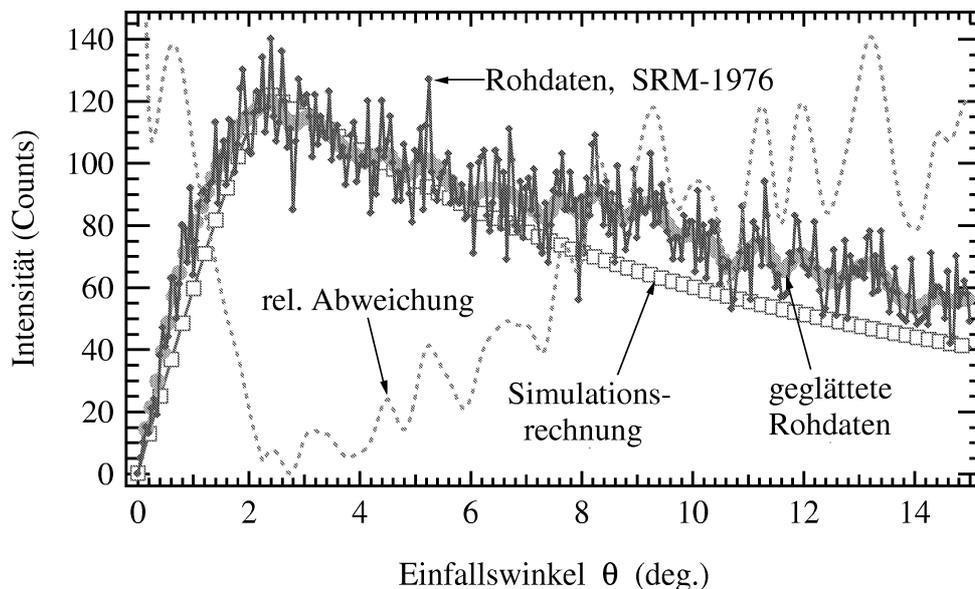
Beim Studium der Verfeinerungsparameter waren Abweichungen in der Abfolge maximaler Intensitäten zwischen  $Al_2O_3$  und  $CuInSe_2$  aufgefallen. Da Orientierungseffekte in beiden Proben nicht ausgeschlossen werden können, ist es notwendig, die Intensitätsabfolge mit einer idealen Pulverprobe zu vergleichen, in der keine Vorzugsorientierungen vorliegen. Da eine solche Probe nicht zur Verfügung stand, gibt es alternativ die Möglichkeit, die Intensitätsabfolge einer Pulverprobe unter Berücksichtigung aller Geometriefaktoren bis auf einen beliebigen Skalierungsfaktor zu berechnen.

**5.3.3.1 Berechnung von Rockingkurven.** Grundlage einer solchen Rechnung sind die Beziehungen für den effektiven Absorptionsweg aus Abschnitt 4.1.2.3. Um die Intensitäten für einen bestimmten Beugungsreflex  $2\theta_{hkl}$  bei fixem Einfallswinkel zu berechnen, müssen die Beiträge gebeugter Strahlung aus unterschiedlichen Tiefen mit dem effektiven Absorptionsweg gewichtet werden. Allgemein genügt dann die Intensität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Gleichung

$$I(\alpha) = I_0 \int_{z=0}^{\infty} f(\alpha, 2\theta_{hkl}, z) A(\alpha, 2\theta_{hkl}) dz, \quad (5.26)$$

wobei die Funktion  $f$  über die Gleichung 5.3 den effektiven Absorptionsweg, und  $A$  die Probengeometrie und das Streuvolumen berücksichtigt. Integriert wird über die Tiefe der Schicht. Im ersten Teil dieses Kapitels wurde gezeigt, dass wenige  $\mu\text{m}$  ausreichen bis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$  optisch dicht werden. Tiefer gelegene Kristallite leisten dann keinen messbaren Beitrag zur Gesamtintensität. Wird diese Rechnung für einen ganzen Bereich von Einfallswinkeln durchgeführt, kann so die Intensitätsverteilung einer Rockingkurve berechnet werden. Entscheidend ist, dass der Ausdruck in Gleichung 5.26 keine Orientierungsabhängigkeit enthält. Implizit ist damit der Pulverfall vorausgesetzt, bei dem alle Ausrichtungen der Kristallite gleich wahrscheinlich sind.

**5.3.3.2 Vergleich mit der Messung.** Abb. 5.7 stellt Rohdaten der Rockingkurve für den 012-Reflex des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standards, die geglätteten Rohdaten sowie die nach Gleichung 5.26 simulierte Rockingkurve dar. Zusätzlich ist die relative Abweichung zwischen Simulation und geglätteten Daten aufgetragen. Die simulierte Kurve wurde auf das Maximum der gemessenen Intensität beim



**Abbildung 5.7:** Simulierte und gemessene Rockingkurven für den 012-Reflex des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standards. Für kleine Einfallswinkel von  $0^\circ$  bis  $2^\circ$  sind die Abweichungen auf Oberflächenrauigkeiten und ein nicht genau bestimmbares Streuvolumen auf der  $48 \times 48 \text{ mm}^2$  großen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe zurückzuführen. Für Einfallswinkel von  $7^\circ$  und größer ergeben sich Abweichungen, die auf eine bevorzugte Orientierung hinweisen.

kritischen Winkel von  $2^\circ$  normiert. Eine Übereinstimmung der Kurven ist grundsätzlich vorhanden. Eine signifikante Abweichung ergibt sich für kleine Einfallswinkel ( $0^\circ$  bis  $2^\circ$ ). Sie ist durch Oberflächenrauigkeiten und ein nicht genau bestimmbares Streuvolumen auf der  $48 \times 48 \text{ mm}^2$  großen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe zurückzuführen, das nicht, wie in Abb. 4.3, durch eine maximale Probenlänge ( $l_{\text{max}}$ ) begrenzt ist. Für Einfallswinkel von  $7^\circ$  und größer ergeben sich Abweichungen, die auf eine bevorzugte Orientierung hinweisen.

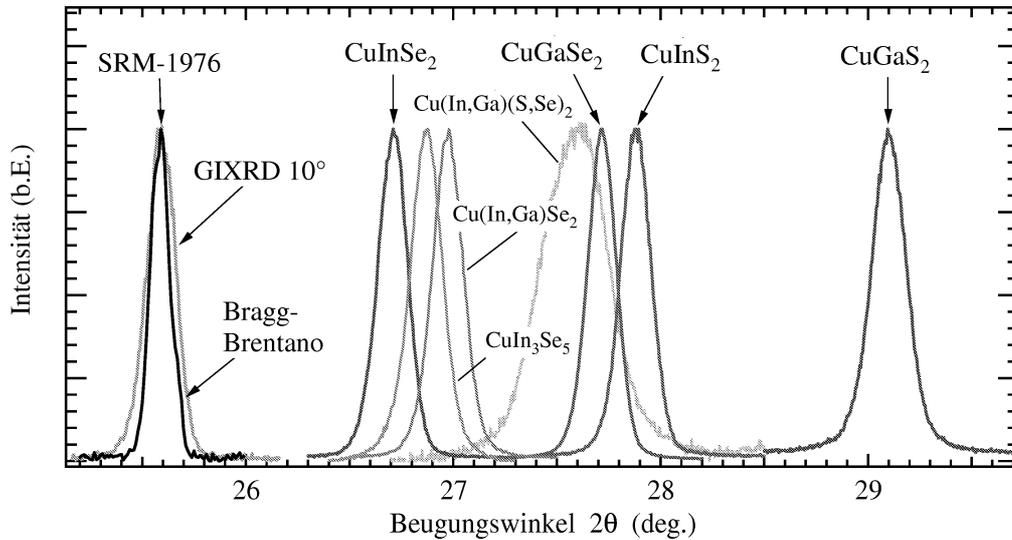
## 5.4 Messgenauigkeit des Beugungswinkels

Sollen kleinste Reflexverschiebungen in den Beugungsspektren beobachtet werden, stellt sich die Frage nach der Messgenauigkeit des Beugungswinkels. Da Gitterkonstanten und die Röntgenwellenlänge feststehende Größen sind, kann anhand von Messungen an bekannten Materialien die Richtigkeit der Justage und Reproduzierbarkeit des Diffraktometers getestet werden. Auch für diesen Zweck ist eine Referenzprobe mit hoher Kristallinität von großem Vorteil. Hier soll allerdings auf Einzelheiten von Justagemessungen mittels eines  $SiO_2$ -Standards verzichtet werden. Relevanter ist es, die Positionen der ternären Eckverbindungen im  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem auf ihre Übereinstimmung mit den Literaturdaten hin zu überprüfen. Besonders vorteilhaft ist es, diese Untersuchungen an Dünnschichten unter GIXRD-Geometrie vorzunehmen. Durch die GIXRD-Geometrie fallen  $2\theta$ -Verschiebungen aufgrund Abweichungen in z-Richtung (vgl. Abb. 4.2) nicht ins Gewicht. Außerdem kann die Gültigkeit des Vegard'schen Gesetzes für  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen anhand der an Dünnschichten gemessenen Reflexpositionen überprüft werden (siehe Kapitel 3.3).

### 5.4.1 Der 112-Reflex bei $CuInSe_2$ -, $CuGaSe_2$ -, $CuInS_2$ - und $CuGaS_2$ -Dünnschichten

Um die Gitterkonstanten, die im Kapitel 3 als Literaturwerte zitiert wurden, an realen Dünnschichten zu überprüfen, wurden die vier ternären Eckverbindungen  $CuInSe_2$ ,  $CuGaSe_2$ ,  $CuInS_2$  und  $CuGaS_2$  durch physikalisches Aufdampfen im Hochvakuum abgeschieden. Die Raten wurden für die gewünschte 1:1:2-Stöchiometrie kalibriert und während der Aufdampfung konstant gehalten. Die Schichten wurden anschließend mit EDX auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. In den  $CuInS_2$ - und  $CuGaS_2$ -Proben wurden kleine Restmengen  $Se$  gefunden, das durch nicht zu vermeidende Kontaminationen der Heizelemente in der Aufdampfkammer in die Schichten eingebaut wurde. Anschließend wurden die Proben im GIXRD-Modus vermessen. Um sicherzustellen, dass die Volumeneigenschaften in den Spektren überwiegen, wurde ein Einfallswinkel von  $10^\circ$  gewählt. Die Bestimmung der genauen Reflexlage wurde am 112-Reflex vorgenommen, da sich dieser im gesamten Legierungssystem nicht aufspaltet und außerdem den stärksten Reflex darstellt. Die Rohdaten der Messungen sind in Abb. 5.8 abgebildet. Zur Überprüfung des Legierungseffektes wurden eine  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Verbindung ( $Ga/Ga + In = 0.25$ ), eine  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindung ( $Ga/Ga + In = 0.25$ ;  $S/(S + Se) = 0.55$ ) sowie eine  $CuIn_3Se_5$ -Probe einbezogen. Der 012-Reflex des  $Al_2O_3$ -Standards wurde ebenfalls abgebildet, weil auch an diesem die Genauigkeit der gemessenen Position ermittelt werden soll.

**5.4.1.1 Auswertungen der Reflexpositionen.** Alle Rohdaten wurden nach dem zuvor im Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Verfahren einer SP-VII-Funktion angepasst. Das hat die Positionen, Intensitäten, Halbwertsbreiten, Formparameter usw. verfeinert. Für jede Messung wurde nach der im Anhang A.2 beschriebenen Methode das Maximum bei direktem Durchgang aufgezeichnet und darüber die Abweichung des Maximums  $\Delta 2\theta$  von der Nullposition des  $2\theta$ -Kreises ermittelt. Ebenso wurde die Gesamtverkipfung der Probe  $\Delta\vartheta$  registriert, die sich aus einer systematischen Verkipfung des  $\theta$ -Kreises und aus einer zufälligen Probenverkipfung  $\Delta\alpha$  zusammensetzen kann (siehe Abb. B.1). Das Datum der Messungen ist auch angegeben, damit zeitliche Drifts in der Justage



**Abbildung 5.8:** 112-Reflex der ternären Eckverbindungen  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuGaS}_2$  im Vergleich. Zusätzlich ist der 112-Reflex von  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ - und einer  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Verbindung dargestellt. Messungen am 012-Reflex des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standards sind ganz links zu sehen. Die Daten sind alle auf gleiche maximale Intensität normiert.

aufgespürt werden können. Tabelle 5.2 listet die verfeinerten Reflexpositionen der Messung ( $2\theta_{\text{obs.}}$ ), die über die Gleichungen 3.5 und 3.6 berechneten Reflexpositionen<sup>6</sup> ( $2\theta_{\text{Lit.}}$ ), die Differenz zwischen beiden ( $\Delta 2\theta_{\text{Lit.}}$ ) sowie die bereits genannten Justageabweichungen ( $\Delta 2\vartheta$ ,  $\Delta\vartheta$ ) für die verschiedenen  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Verbindungen auf. Für die Abweichungen  $\Delta 2\theta_{\text{Lit.}}$ , die Nullpunktjustage  $\Delta 2\vartheta$  sowie die Gesamtverkipfung  $\Delta\vartheta$  wurden die Mittelwerte  $\overline{\Delta 2\theta_{\text{Lit.}}}$ ,  $\overline{\Delta 2\vartheta}$  und  $\overline{\Delta\vartheta}$  sowie die Standardabweichungen errechnet. Die Differenz der gemittelten Abweichung von den Literaturwerten  $\overline{\Delta 2\theta_{\text{Lit.}}}$  zu der gemittelten Nullpunktjustage  $\overline{\Delta 2\vartheta}$  beträgt  $-0.0291^\circ$ . Dieser Wert stimmt sehr genau mit der mittleren Verkipfung  $\overline{\Delta\vartheta} = -0.0286^\circ$  überein, was kein Zufall ist. Das Zustandekommen der Nullpunktabweichung kann über die Mittelwerte eindeutig erklärt werden: Zum einen entsteht sie durch eine Verkipfung des Primärstrahles um  $+0.0286^\circ$  von der optischen Achse (Quelle - Detektor, siehe dazu Abb. B.1 a) im Anhang A.2). Sie wird bei der Nullpunktbestimmung des  $\theta$ -Kreises zusammen mit der Probenverkipfung  $\Delta\alpha$  aufgenommen. Ist die Probenverkipfung  $\Delta\alpha$  rein zufälliger Natur, so muss diese bei der Mittelung herausfallen; übrig bleibt die systematische Verkipfung  $\Delta\vartheta_0$  des  $\theta$ -Kreises. Zum anderen erklärt sich die Abweichung durch eine Verkipfung  $\Delta\omega$  der Sollerspalte vor dem Detektor. Gegenüber dem Bragg-Brentano-Aufsatz lassen sie den Primärstrahl erst im Mittel um  $+0.057^\circ$  nach höherem Beugungswinkel auf der  $2\theta$ -Skala durch. Damit kann nun die Frage nach der Messgenauigkeit der Position beantwortet werden. Für zwei verschiedene Messungen ist die Messgenauigkeit durch die Standardabweichung des Mittelwerts  $\overline{\Delta 2\theta_{\text{Lit.}}}$  gegeben. Diese liegt

<sup>6</sup> Über die Gitterkonstanten wird nach Gleichung 7.14 der Netzaabstand und daraus nach Gleichung 7.20 die Reflexposition berechnet.

**Tabelle 5.2:** Gemessene Positionen der 112-Maxima der wichtigsten ternären Eckverbindungen des  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystems und des  $Al_2O_3$ -Standards im Vergleich zu Literaturdaten. Die Summe der Mittelwerte von  $\Delta 2\theta_{Lit.}$  und  $\Delta\vartheta$  ergibt fast genau den Mittelwert von  $\Delta 2\vartheta$  (Erklärung im Text).

Verbindung	$2\theta_{obs.}$	$2\theta_{Lit.}$	$\Delta 2\theta_{Lit.}$	$\Delta 2\vartheta$	$\Delta\vartheta$	Datum
$CuInSe_2$	26.708	26.640	+0.068	+0.087	-0.050	11.11.01
$CuGaSe_2$	27.717	27.672	+0.045	+0.086	-0.019	30.10.01
$CuIn_{0.73}Ga_{0.27}Se_2$	26.973	26.919	+0.054	+0.086	-0.040	28.10.01
$CuIn_3Se_5$	26.871	26.803	+0.069	+0.086	-0.048	24.10.01
$CuGaS_{1.84}Se_{0.16}$	29.101	29.054	+0.047	+0.089	-0.038	23.10.01
$CuInS_{1.92}Se_{0.08}$	27.882	27.826	+0.055	+0.082	-0.031	22.10.01
$Al_2O_3$	25.635	25.576	+0.059	+0.085	+0.026	19.10.01
Mittelwerte	-	-	+0.0567	+0.0858	-0.0286	
Std.-Abweichung	-	-	$\pm 0.0094$	$\pm 0.0021$	$\pm 0.0262$	

bei  $\pm 0.01^\circ$ . Wird eine einmal montierte Probe mehrmals hintereinander gemessen, ist die Messgenauigkeit wesentlich höher, da die zufällige Fehlerquelle der Probenverkipfung  $\Delta\alpha$  entfällt und da außerdem keine Korrelation mit den zeitlichen Drifts festgestellt wurde. Die Messgenauigkeit stimmt dann mit der Standardabweichung der mittleren Nullpunktabweichung  $\overline{\Delta 2\vartheta} = \pm 0.002^\circ$  überein. Im Übrigen ist die sehr gute Übereinstimmung der über die Gleichungen 3.5 und 3.6 errechneten Positionen ( $= 2\theta_{Lit.}$ ) mit den gemessenen Positionen ein Nachweis dafür, dass das Vegard'sche Gesetz innerhalb des  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystems auch für die im Rahmen dieser Abhandlung untersuchten Dünnschichten erfüllt ist.

**5.4.1.2 Auswertung der Halbwertsbreiten.** Als ‘Nebenprodukt’ dieser Untersuchung können abschließend noch die Halbwertsbreiten der wichtigsten ternären Eckverbindungen und die einiger Legierungen untersucht werden. Bisher wurde nur die Halbwertsbreite von  $CuInSe_2$  im Vergleich zu  $Al_2O_3$  untersucht. Die Frage ist, ob andere  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen ähnliche Kristallitgrößen aufweisen. In Tabelle 5.3 sind die aus den Verfeinerungen der Messdaten ermittelten integralen Breiten und die daraus errechneten Kristallitgrößen  $\tau_{112}$  einander gegenübergestellt. Die Angabe  $\beta_M = 0.171^\circ$  für den 012-Reflex des  $Al_2O_3$ -Standards dient wieder als Referenz für die integrale Breite der Apparatefunktion  $\beta_R$ . Die integralen Breiten für die  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen wurden als Durchschnitt aus fünf Messungen bei unterschiedlichen Einfallswinkeln ( $\alpha = 2^\circ, 3^\circ, 4^\circ, 5^\circ$  und  $10^\circ$ ) errechnet. Die integralen Breiten  $\beta_D$  der reinen Probe sind nach Gleichung 5.12 aus  $\beta_M$  und  $\beta_R$  errechnet. Für einige Verbindungen aus dem  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Legierungssystem liegen Literaturdaten für die am 112-Reflex bestimmten Kristallitgrößen vor. Die integralen Breiten von  $CuInS_2$  und  $CuGaSe_2$  liegen sehr dicht am Wert von  $CuInSe_2$ . Einzig das  $CuGaS_2$  weicht unter den ternären Eckverbindungen signifikant nach oben ab und hat eine Kristallitgröße unter  $100\text{ nm}$ . Dies gilt auch für den Defektchalkopyrit  $CuIn_3Se_5$  und in relativer Übereinstimmung mit Literaturdaten

**Tabelle 5.3:** Gemessene integrale Intensitäten und daraus berechnete Kristallitgrößen des 112-Reflexes bei den wichtigsten ternären Eckverbindungen im  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ -Legierungssystem. Der Referenzwert der Apparatefunktion  $\beta_R$  ist durch die integrale Breite des 012-Reflexes von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegeben ( $0.171^\circ$ ).

Verbindung	$\beta_M$ (deg.)	$\beta_D$ (mdeg.)	$\Gamma_{10^\circ}$ (deg.)	$\tau_{112}$ (nm)	$\tau_{112}^{\text{Lit.}}$ (nm)	Ref.
$\text{CuInSe}_2$	0.184	68.1	0.167	133	290	[92] <sup>a)</sup>
$\text{CuIn}_{0.73}\text{Ga}_{0.27}\text{Se}_2$	0.199	101	0.173	89.7	190	[92] <sup>a)</sup>
$\text{CuGaSe}_2$	0.178	47.5	0.161	192	390	[92] <sup>a)</sup>
$\text{CuInS}_{1.92}\text{Se}_{0.08}$	0.187	76.4	0.168	119	-	
$\text{CuGaS}_{1.84}\text{Se}_{0.16}$	0.220	139	0.193	65.8	-	
$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$	0.236	162	0.179	56.0	-	
$\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{S}_{1.12}\text{Se}_{0.88}$	0.370	0.328	0.372	27.7	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>b)</sup>	0.171 <sub>1</sub>	-	0.163	> 200	∅1500	(NIST)

a) Die Verbindungen wurden in Quarzampullen dargestellt, sind also keine Dünnschichten.

b) 012-Reflex des SRM-1946.

ebenso für die *Ga*-Legierung  $\text{CuIn}_{0.73}\text{Ga}_{0.27}\text{Se}_2$ . Das pentenäre  $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{S}_{1.12}\text{Se}_{0.88}$  weist jedoch eine sehr große integrale Breite auf. Die Kristallitgröße geht auf 27 nm zurück. Dazu muss gesagt werden, dass die Dünnschicht nicht homogen in der Tiefe gewachsen ist und aufgrund einer inhomogenen Zusammensetzung eine zusätzliche Reflexverbreiterung aufweisen kann. In diesem Fall ist die gemessene integrale Breite und auch die Halbwertsbreite so groß, dass bei der Modellierung auf die genaue Kenntnis der Apparatefunktion verzichtet werden kann. Für alle übrigen Proben ist die genaue Kenntnis der Apparatefunktion jedoch unerlässlich, wenn die Reflexe in der Form genau angepasst werden sollen. Weil die Formparameter und Halbwertsbreiten der Apparatefunktion für die Modellierung von Beugungsspektren eine zentrale Rolle spielen, sind die am  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standard ermittelten Parameter, welche diese Aufgabe hinreichend erfüllen, explizit in Tabelle A.1 im Anhang 8.3.5 aufgelistet.