

6 Tiefenprofilierung mit Röntgenbeugung bei streifendem Einfall

In diesem Kapitel wird an realen Systemen gezeigt, dass sich Röntgenbeugung bei streifendem Einfall sehr gut dazu eignet, tiefenabhängige Strukturdaten aus entsprechenden Beugungsspektren zu gewinnen. Im ersten Teil wird dies an einem geschichteten mehrphasigen Dünnsfilmsystem demonstriert. Dabei geht es darum, alle im Beugungsspektrum sichtbaren Phasen einer Schichtungsreihenfolge zuzuordnen. Im zweiten Teil wird einen Schritt weiter gegangen. Es werden keine kristallografisch getrennten Phasen auf ihre Tiefenabhängigkeit untersucht, sondern im Prinzip einphasige $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungen mit in der Tiefe stark variierenden Legierungsanteilen. Der letzte Teil dieses Kapitels untersucht die Grenzen der Nachweisbarkeit von Legierungsanteilen innerhalb einer Dünnschicht. Ebenso wird dort die Vorausberechenbarkeit von Intensitätsverhältnissen in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht, was für die Modellierung in Kapitel 7 von zentraler Bedeutung ist.

6.1 Phasenidentifikation an geschichteten Dünnschichten

6.1.1 $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Solarzelle als geschichteter Dünnschicht

Abb. 6.1 gibt den Querschnitt durch eine Solarzelle mit $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Absorber schematisch wieder. Die Absorberschichten werden üblicherweise auf mit Mo beschichteten Glassubstraten bei

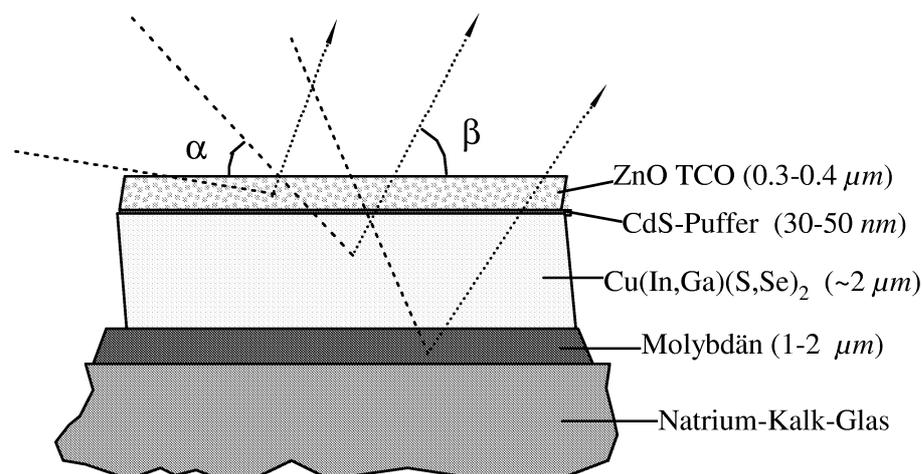


Abbildung 6.1: Querschnitt durch eine CIS-Dünnschicht-Solarzelle. Die Absorberschicht aus $Cu(In,Ga)SSe$ ist unten durch den metallischen Rückkontakt aus Mo und nach oben durch den transparenten und leitenden Frontkontakt aus ZnO begrenzt. Tiefer liegende Schichten werden erst bei steilem Einfallswinkel α im Beugungsspektrum sichtbar.

Temperaturen oberhalb 500°C im Hochvakuum abgeschieden. Anschließend werden die Absorberschichten im chemischen Bad behandelt. In einer Fällungsreaktion (Chemical Bath Deposition, CBD) bei 60°C entsteht innerhalb weniger Minuten eine 30-50 nm dicke CdS-Schicht [137]. Diese sogenannte Pufferschicht dient der besseren elektronischen Anpassung des Absorbers an die darauf folgende Fensterschicht. Die zur Kontaktierung der Solarzelle benötigte Fensterschicht aus leitendem und transparentem ZnO wird üblicherweise gesputtert. Ihre Schichtdicke beträgt bei kleinen Laborzellen 0.3-0.4 μm , kann aber bei monolithischer Modulintegration bis zu 1 μm betragen. Die gestrichelten Linien in Abb. 6.1 deuten den ein- und ausfallenden Röntgenstrahl bei verschiedenen Einfallswinkeln an. Aufgrund der vom Einfallswinkel abhängigen Eindringtiefe werden tieferliegende Schichten im Beugungsspektrum erst bei größerem Einfallswinkel sichtbar.

6.1.2 Übersichtsmessung und Phasenidentifikation

Abb. 6.2 gibt das in GIXRD-Geometrie gemessene Beugungsspektrum eines solchen Schichtenstapels wieder. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte bei einem Einfallswinkel von 3°, der offenbar

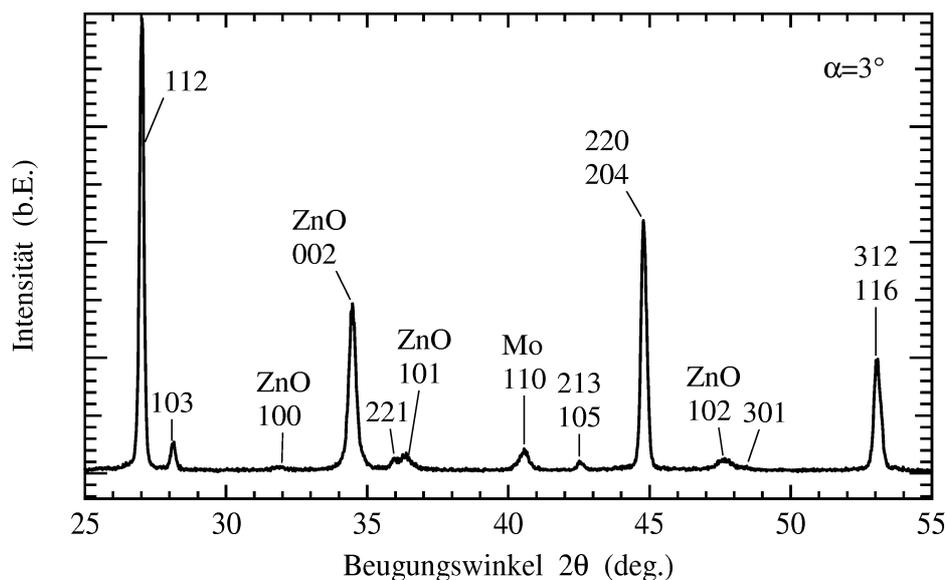


Abbildung 6.2: GIXRD-Spektrum einer kompletten (Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO)-Solarzelle ($\alpha = 3^\circ$). Reflexe des Chalkopyrits sind ohne Zusatz indiziert. Alle übrigen Reflexe lassen sich entweder Mo oder ZnO zuordnen.

ausreichend ist, um alle im Schichtenstapel getrennt auftretenden Phasen, mit Ausnahme des CdS, im Beugungsspektrum nachweisen zu können. Die Reflexe des Chalkopyrits sind ohne Zusatz indiziert. Alle übrigen Reflexe sind direkt mit ihrer Indizierung entweder Mo oder ZnO zugeordnet. CdS ist als getrennte Phase nicht sichtbar. Durch Röntgenemissionsspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie ist belegt, dass CdS nicht als homogene Schicht vorliegt [138]. Durch Interdiffusion mit den angrenzenden Schichten bilden sich vielmehr Verbindungen wie Cd(S,Se), Cd(S,OH) oder auch (Cd,In)S. Darüber hinaus ist für GIXRD, wie in Abschnitt 6.3.3 noch gezeigt wird, eine Schichtdicke

von 50 nm nahe an der Nachweisgrenze. Schließlich ist aufgrund der niedrigen Prozesstemperatur und der Abscheidebedingungen im chemischen Bad von sehr kleinen Kristalliten auszugehen. Eine kleine Kristallitgröße ist nach Gleichung 5.13 aber mit sehr breiten Beugungsreflexen verbunden, welche bei vergleichsweise kleinem Streuvolumen vom Untergrund kaum zu unterscheiden sind. Die unterste Lage im Schichtenstapel ist das Glassubstrat. Glas erzeugt als amorphe Substanz einen sehr breiten Untergrund, der sein Maximum (2θ) zwischen 20° und 30° lokalisiert hat (bei $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung). Die Intensität fällt dann zu höheren Beugungswinkeln in erster Näherung linear ab. Im Beugungsspektrum von Abb. 6.2 ist jedoch kein solches Signal zu finden. Es ist als Untergrund durch die darüberliegenden Schichten (Mo , Cu(In,Ga)Se_2 , CdS und ZnO) bei dem gewählten Einfallswinkel fast vollständig unterdrückt.

6.1.3 Einfallswinkelabhängige Ausschnittsmessungen

Das Beugungsspektrum, wie es in Abb. 6.2 dargestellt ist, weist zwar alle im Schichtenstapel vorliegenden Phasen (außer CdS) nach, erlaubt aber keine eindeutige Zuordnung der Reihenfolge. Sofern a priori davon ausgegangen werden kann, dass die Phasen als Schichtenstapel vorliegen, kann eine gewünschte Zuordnung nur durch weitere Messungen erfolgen, bei welchen die Absorptionsverhältnisse für die einzelnen Schichten in geeigneter Weise variiert werden. Durch Vergrößerung und Verkleinerung des Einfallswinkels kann dies erreicht werden. In Abb. 6.3 a)-d) sind einzelne, jeweils für

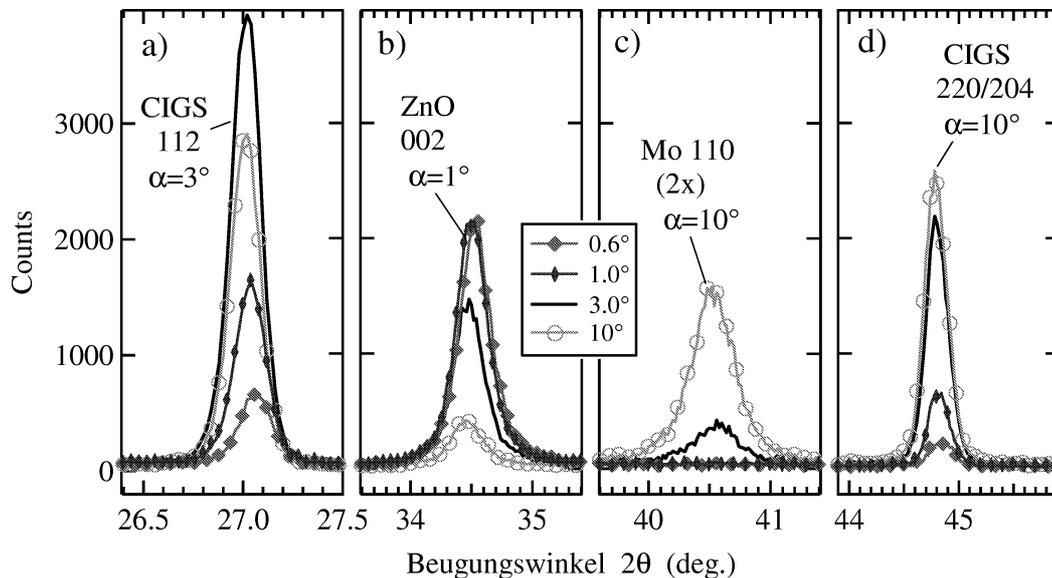


Abbildung 6.3: Einzelne Reflexe aus Abb. 6.2 mit zusätzlichen GIXRD-Messungen größeren und kleineren Einfallswinkels: a) 112-Reflex der Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschicht, b) 002-Reflex des ZnO , c) 110-Reflex von Mo und d) 220/204-Reflex des Cu(In,Ga)Se_2 .

eine Phase charakteristische, Reflexe herausgegriffen, die unter vier verschiedenen Einfallswinkeln (0.6° , 1° , 3° und 10°) vermessen wurden. Die Messungen wurden alle unter denselben Bedingun-

gen durchgeführt, so dass die Intensitäten unmittelbar vergleichbar sind¹. Für den 112-Reflex des $Cu(In,Ga)Se_2$ -Absorbers in 6.3 a) liefern die beiden Messungen unter einem 3° - und einem 10° -Einfallswinkel wesentlich größere Intensitäten als die Messungen unter 0.6° und 1° . Beim 002-Reflex des ZnO verhält es sich genau umgekehrt. Da die Messungen bei 0.6° und 1° den oberen Anteil des Schichtenstapels im Absorptionsweg stärker gewichten als die Messungen bei 3° und 10° , ergibt sich zwingend, dass die ZnO -Schicht über der Absorberschicht aus $Cu(In,Ga)Se_2$ liegen muss. In Abb. 6.3 c) ist der schwache 110-Reflex der Mo -Schicht mit doppelter Intensität dargestellt. Hier fällt auf, dass die Messungen bei 0.6° und 1° im Vergleich zum 112-Reflex des Absorbers keine Intensität aufweisen. Andererseits liefert die 10° -Messung die stärkste Intensität. Daraus folgt mit derselben Argumentation, dass die Mo -Schicht unter der $Cu(In,Ga)Se_2$ -Absorberschicht liegen muss. Somit ist die Abfolge der Schichten in der Tiefe festgelegt. Dass es sich bei einer solchen Zuordnung nur um eine sehr grobe Tiefenauflösung handeln kann, ist einleuchtend. Das Verfahren ist aber wesentlich zu verbessern, wenn neben der Veränderung der Intensität auch noch die Form der Reflexe und deren Verschiebung im Beugungsspektrum einbezogen werden können.

6.1.4 Voraussetzungen einer qualitativen Phasenidentifikation durch GIXRD

Unter folgenden Voraussetzungen lassen sich Dünnschichten als geschichtete Systeme unterschiedlicher Phasen mit GIXRD auf ihre Tiefenverteilung hin untersuchen:

- Die Absorptionsverhältnisse sind so beschaffen, dass für große Einfallswinkel Röntgenbeugung auch noch an der tiefsten Schicht stattfindet.
- Die einzelnen Schichten sind einphasig und insbesondere lateral homogen.
- Es liegen genügend Messungen bei verschiedenen Einfallswinkeln vor.
- Jede vorhandene Phase weist charakteristische Reflexe auf, welche Reflexe der anderen Phasen nicht überlappen.
- Es liegen keine ausgeprägten Vorzugsorientierungen innerhalb der einzelnen Phasen vor.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Phasenidentifikation an Schichtenstapeln bei *CIS*-Dünnschichtszellen mit GIXRD zur Ermittlung der Stapelreihenfolge problemlos möglich ist. Im Allgemeinen ist jedoch der Nutzen einer solchen Untersuchung begrenzt, da die Schichtabfolge aufgrund der Herstellungsprozedur in der Regel vorher bekannt ist.

6.2 Stark gradierte $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssysteme

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass es nicht notwendig ist, die Methode auf getrenntphasige Systeme zu beschränken. Sind die vorhandenen kristallografischen Phasen nicht mehr grundlegend verschieden, können die Hauptreflexe stark überlappen und eine Phasenidentifikation ist, wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, nicht mehr möglich.

¹ Schwankungen der Primärintensität des einfallenden Röntgenstrahles liegen unter 5%.

6.2.1 Se-S-Gradierungen in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$

Das ist zum Beispiel für das Chalkopyrit-Legierungssystem von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen der Fall. So unterscheiden sich $CuInSe_2$ und $CuInS_2$ nur hinsichtlich der Gitterkonstante, nicht jedoch anhand verschiedener charakteristischer Reflexe, wie in Abschnitt 3.2 gezeigt wurde. Die drei Hauptreflexe 112, 220 und 312 liegen im Beugungsspektrum der beiden Verbindungen sehr dicht beieinander. Die Erfahrung und das Experimentieren bei der Herstellung legierter Dünnschichten

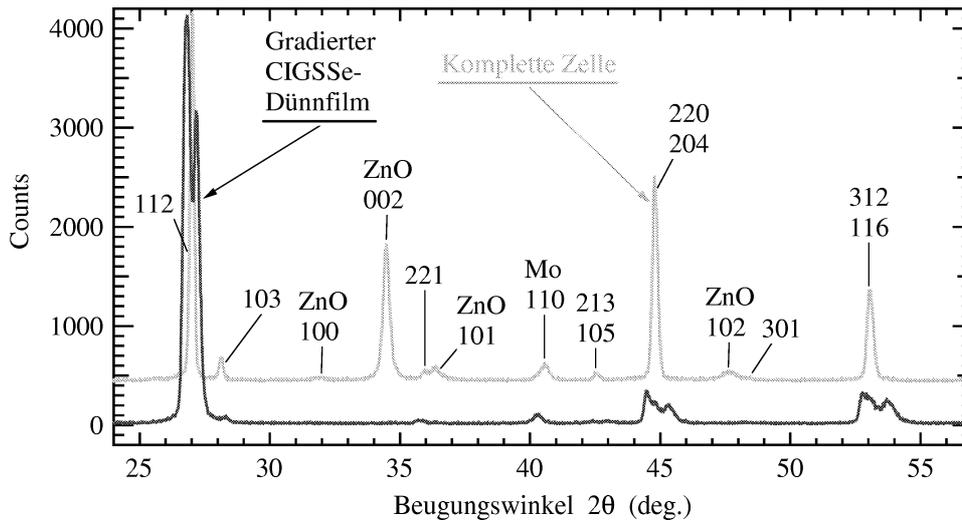


Abbildung 6.4: GIXRD-Spektren eines gradierten $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschlms und einer kompletten (Glas/Mo/ $Cu(In,Ga)Se_2$ /CdS/ZnO)-Solarzelle ($\alpha = 3^\circ$) im Vergleich. Der gradierte Dünnschicht zeigt neben Mo nur die Reflexe des Chalkopyrits (ohne Zusatz indiziert). Alle übrigen Reflexe der Solarzelle lassen sich entweder Mo oder ZnO zuordnen. Die Chalkopyrit-Reflexe des gradierten Dünnschlms sind gegenüber der Solarzelle stark verbreitert und weisen mehrere Maxima auf.

hat nun gezeigt, dass es sehr gut möglich ist, im Chalkopyritgitter während der Abscheidungsphase das Verhältnis von Se und S beispielsweise zu verändern und trotzdem einen bei Raumtemperatur stabilen polykristallinen Dünnschicht zu erhalten [39, 74, 77]. Ein Dünnschicht kann also am Rückkontakt aus einer $CuIn(S,Se)_2$ -Legierung mit geringem S -Gehalt und an der Oberfläche aus einer $CuIn(S,Se)_2$ -Legierung mit hohem S -Gehalt bestehen. Abb. 6.4 stellt die GIXRD-Spektren eines $3 \mu m$ dicken mit S und Se gradierten $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschlms und einer kompletten (Glas/Mo/ $Cu(In,Ga)Se_2$ /CdS/ZnO)-Solarzelle ($\alpha = 3^\circ$) einander gegenüber. Das Spektrum des $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschlms wurde der Übersicht halber um -0.3° nach links verschoben, damit die Peakbreiten beim 112-Reflex besser verglichen werden können. Im Gegensatz zum Spektrum der kompletten Solarzelle sind beim gradierten Dünnschicht nur die Hauptreflexe des Chalkopyrits und der Mo-110-Reflex zu sehen. Die Reflexe des Chalkopyrits sind bei der gradierten Schicht stark verbreitert und weisen zwei, teilweise drei Maxima auf. Während die Chalkopyritreflexe bei der kompletten Solarzelle Halbwertsbreiten von deutlich unter 0.5° vorweisen, liegt z.B. der 220/204-Reflex der gradierten Dünnschicht in der Halbwertsbreite deutlich über 1° .

6.2.2 Effekt kleiner Kristallitgrößen oder Legierungseffekt?

Breite Beugungsreflexe deuten bei Pulverdiffraktogrammen zunächst auf eine kleine Kristallitgröße hin. Da die Spektren in Abb. 6.4 jedoch von polykristallinen Dünnschichten stammen, die starke Gradienten in der Zusammensetzung aufweisen, kann es sein, dass die Verbreiterung der Reflexe auf die Koexistenz unterschiedlicher $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungsanteile zurückzuführen ist. Insbesondere fällt auf, dass die drei Hauptreflexe 112, 220 und 312 der gradierten Dünnschicht in ihrer Form mit mehreren Maxima einander stark ähneln. Es ist zu untersuchen, ob die breiten Reflexe durch eine Überlappung mehrerer dicht beieinander liegender schmaler Reflexe erklärt werden können, die von unterschiedlichen $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungen innerhalb der Schicht stammen. Dies kann analog der Phasenidentifikation an geschichteten Systemen erfolgen, wie sie am Beispiel einer (Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO)-Solarzelle im letzten Abschnitt durchgeführt wurde. Im Falle der gradierten Dünnschicht könnten mehrere dicht beieinander liegende Reflexe ein unterschiedliches Erscheinungsbild im Beugungsspektrum ergeben, wenn sie mit GIXRD unter verschiedenen Einfallswinkeln vermessen werden. Stammen die Reflexe aus unterschiedlich tiefen Schichten, werden bei verschiedenen Einfallswinkeln unterschiedliche Absorptionsverhältnisse vorliegen, die in erster Linie die Form der einander überlappenden Reflexe beeinflussen.

6.2.3 Ionenstrahl-Tiefenprofil der Elementverteilung

Nun sind aufgrund der Präparation Daten und Hinweise über den zu erwartenden Konzentrationsgradienten im Dünnschicht aus Abb. 6.4 bekannt. In diesem Falle wurde in einem Ein-Phasen-Prozess versucht, den Einbau der Metalle *Cu*, *In* und *Ga* in die $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindung möglichst konstant zu halten, während der Einbau von *S* und *Se* gezielt manipuliert wurde. In diesem speziellen Fall wurde der *S*-Partialdruck während der Aufdampfung in bestimmten Zeitabständen zweimal erhöht. Anhand eines durch SIMS gewonnenen Tiefenprofils konnte qualitativ ein stufenförmiger Konzentrationsgradient im *S-Se*-Anionengitter des Chalkopyrits nachgewiesen werden. Die mit SIMS gemessene Elementverteilung des Dünnschichtes ist in Abb. 6.5 wiedergegeben. Der *S*-Gehalt nimmt wie erhofft in zwei Stufen vom Rückkontakt zur Oberfläche hin zu. Im Übrigen ist die Verteilung der Metalle nahezu konstant, nur der *Cu*-Gehalt nimmt dicht an der Oberfläche stark ab und ein ganz leichter Anstieg des *In*-Gehaltes zur Oberfläche hin ist mit einem leicht abfallenden *Ga*-Gehalt korreliert.

6.2.4 Einfallswinkelabhängige Messungen des 112-Reflexes

Das in Abb. 6.5 vorliegende Tiefenprofil erweist sich als äußerst nützlich für die nun folgende Interpretation von GIXRD-Spektren. Abb. 6.6 gibt eine Serie von neun Beugungsspektren des 112-Reflexes der gradierten Dünnschicht wieder. Die einzelnen Spektren wurden unter Einfallswinkeln von 0.3° bis 10° aufgenommen. Alle übrigen Messparameter, insbesondere die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung, wurden während der nacheinander durchgeführten Messungen konstant gehalten.

6.2 Stark gradierte $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Legierungssysteme

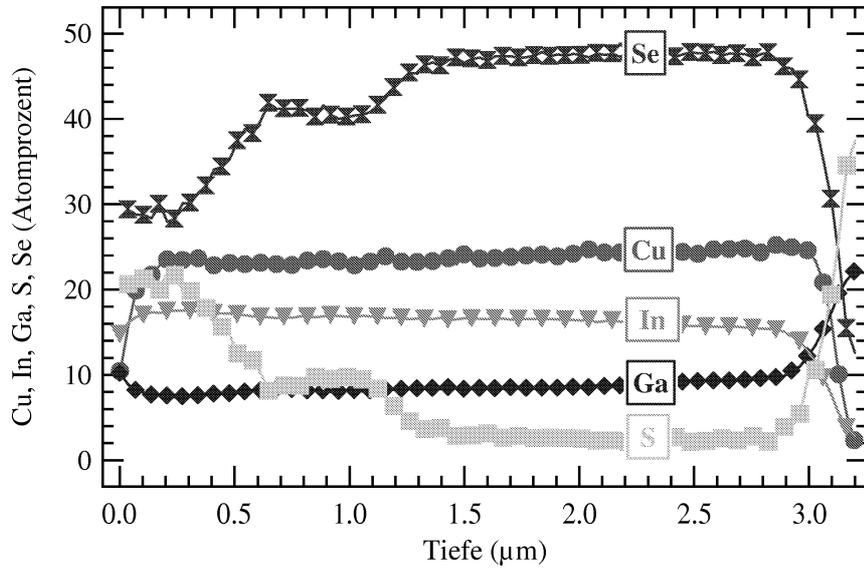


Abbildung 6.5: SIMS-Tiefenprofil der Elementverteilung des gradierten $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Dünnsfilmes aus Abb. 6.4. Der stufenweise zum Rückkontakt hin abnehmende S-Gehalt ist deutlich zu erkennen.

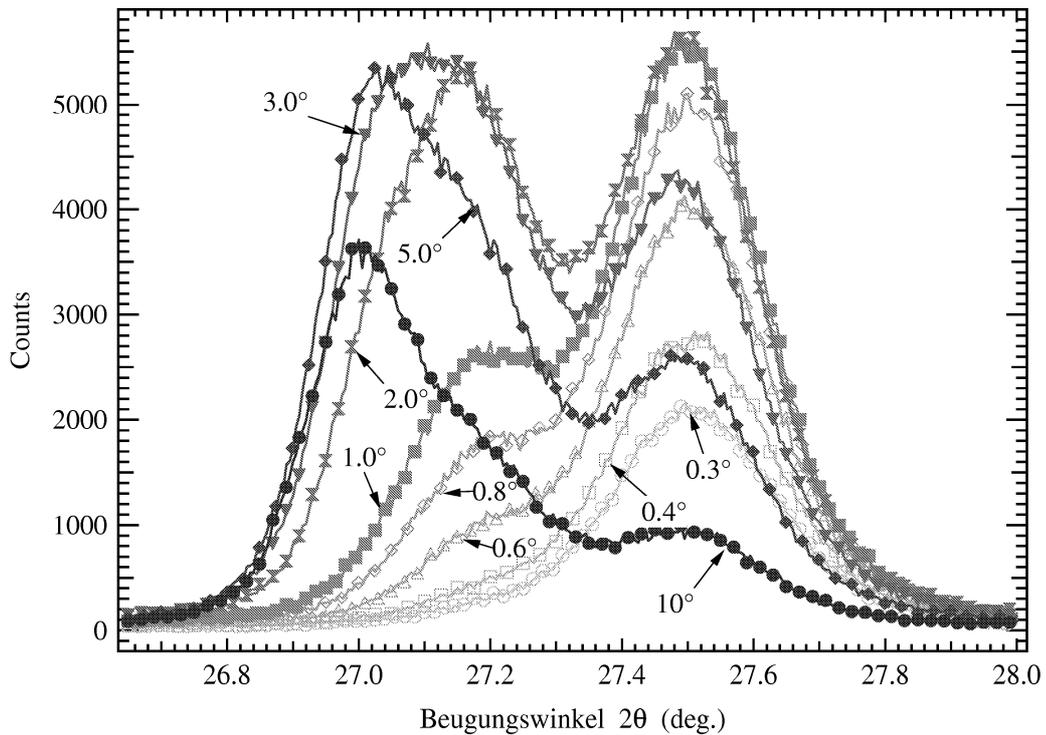


Abbildung 6.6: Serie von neun Beugungsspektren des 112-Reflexes eines Dünnsfilmes mit starkem stufenweisen S-Se-Zusammensetzungsgradienten. Die Spektren wurden unter Einfallswinkeln von 0.3° bis 10° aufgenommen. Alle übrigen Messparameter wurden während der nacheinander durchgeführten Messungen konstant gehalten.

6.2.4.1 Qualitatives Tiefenprofil

0.3°. Zur Interpretation der Spektren in Abb. 6.6 wird zusätzlich auf Abb. 5.1 im Abschnitt 5.1.2 verwiesen. Dort lässt sich ablesen, dass bei einer $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Schicht, die unter einem Einfallswinkel $\alpha = 0.3^\circ$ vermessen wird, 90% der Strahlung bereits in einer Tiefe von $0.15 \mu m$ absorbiert ist. In Abb. 6.5 findet man bis zu einer Tiefe von $0.3 \mu m$ einen konstanten und hohen S -Anteil von $\sim 21\%$. Ein hoher S -Anteil führt im $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem zu einer kleinen Gitterkonstante und damit zu einer Verschiebung des 112-Reflexes zu höheren Beugungswinkeln. Das unter 0.3° aufgenommene Spektrum in Abb. 6.6 weist eindeutig einen Reflex bei hohem Beugungswinkel ($2\theta = 27.5^\circ$) auf. Lediglich eine leicht verbreiterte Schulter auf der linken Seite des Maximums deutet auf darunterliegendes Material mit größerer Gitterkonstante (und damit kleinerem Beugungswinkel) hin. Dem Reflex lässt sich eine Halbwertsbreite (FWHM) von $\Gamma_{0.3} = 0.28^\circ$ zuordnen. Damit ist bereits durch diese eine Messung nachgewiesen, dass es sich bei den stark verbreiterten Beugungsreflexen nicht ausschließlich um einen Effekt kleiner Kristallitgrößen handelt.

1.0°. Bei einem Einfallswinkel von 1° hat sich die Form des Beugungsspektrums deutlich verändert. Zwar ist nach wie vor bei einem Winkel von $2\theta = 27.5^\circ$ das Hauptmaximum zu finden, aber zu niedrigeren Winkeln ist bei $2\theta = 27.2^\circ$ ein deutliches Nebenmaximum sichtbar. Nach Abb. 5.1 liegt unter 1° Einfallswinkel eine 90%ige Absorption erst in einer Tiefe von $0.5 \mu m$ vor. Im SIMS-Tiefenprofil ist ab dieser Tiefe der S -Gehalt auf $\sim 10\%$ abgesunken. Legierungsanteile mit deutlich größerer Gitterkonstante werden daher im Beugungsspektrum von der Röntgenstrahlung mit abgebildet. Aufgrund der starken Absorption der $0.3 \mu m$ dicken Oberschicht kann der Reflex des 10%igen Legierungsanteiles das Beugungsspektrum aber nicht dominieren.

5.0°. Für $\alpha = 5^\circ$ liegt eine 90%ige Absorption erst bei einer Tiefe von $2 \mu m$ vor. Im Beugungsspektrum wird also auch der Legierungsanteil mit dem niedrigsten S -Anteil von $\sim 3\%$ erfasst, der im SIMS-Tiefenprofil ab einer Tiefe von $1.4 \mu m$ zu finden ist. Interessanterweise haben sich im 5° -Spektrum in Abb. 6.6 die Intensitätsverhältnisse nahezu umgekehrt. Die stärkste Intensität hat nun der Reflex bei einem Beugungswinkel von $2\theta = 27.0^\circ$. Bei einem Beugungswinkel von $2\theta = 27.2^\circ$ ist eine Schulter zu erkennen, die mit den Legierungsanteilen in einer Tiefe von $0.6-1.2 \mu m$ erklärt werden kann. Schließlich ist das S -reiche Oberflächenmaterial mit einem deutlich getrennt erkennbaren Nebenmaximum bei $2\theta = 27.5^\circ$ sichtbar.

6.2.5 Konsistenz und Halbwertsbreite

Folgt man den Spektren in Abb. 6.6 mit nacheinander auf- oder absteigendem Einfallswinkel, so ergeben die sukzessiven Veränderungen der Reflexform im Sinne der eben ausgeführten Interpretation von aufeinander folgenden Schichten unterschiedlicher Legierungen ein in sich konsistentes Bild. Im 10° -Spektrum ist zudem auch abschätzbar, dass der dominierende Legierungsanteil mit dem kleinsten S -Gehalt im Hauptmaximum mit deutlich kleinerer Halbwertsbreite von $\Gamma_{10} \sim 0.23^\circ$ vertreten ist. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der in Abschnitt 5.4.1.2 gefundenen Abhängigkeit der Halbwertsbreite vom S -Anteil.

6.2.6 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es auch bei einem gradierten $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschicht mit einfallswinkelabhängigen GIXRD-Messungen möglich ist, trotz einander stark überlappender Reflexe eine Schichtabfolge von Legierungsanteilen abzuleiten, welche mit dem gemessenen SIMS-Tiefenprofil qualitativ übereinstimmt. Diese Beobachtung gab den Anstoß zu versuchen, die Tiefenabhängigkeit der Zusammensetzung mit Hilfe von Simulationsrechnungen aus den Beugungsspektren herauszufiltern.

6.3 Röntgenbeugung bei streifendem Einfall an dünnsten Schichten

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Beugungsspektren an sehr verschiedenen Dünnschichten und Schichtenstapeln besprochen, und es wurden verschiedene Details der Schichtabfolge qualitativ durch GIXRD-Messungen bei unterschiedlichem Einfallswinkel herausgefiltert. Dabei lag die Schichtdicke dieser Filme zwischen 2 und 3 μm , einer Größenordnung, die ausreicht, um detailgenaue Beugungsspektren mit einem entsprechend ausgerüsteten Diffraktometer messen zu können. Es wurde auch deutlich, dass bestimmte im Schichtstapel vorhandene Phasen, wie z.B. das CdS , in der kompletten Solarzelle keine auswertbaren Spuren in den Spektren hinterlassen. Nun liegen die Hauptreflexe der relevanten CdS -Phase sehr dicht an den Reflexen der $Cu(In,Ga)Se_2$ -Phase, und außerdem ist aufgrund des CBD-Prozesses keine gute Kristallinität zu erwarten. Aber abgesehen von diesen Einflüssen wirkt in erster Linie auch die Schichtdicke von 30 nm begrenzend. Es ist einzusehen, dass der Röntgenbeugung an Dünnschichten Grenzen gesetzt sind. Ist ein Film nur noch wenige Atomlagen dick, dann verliert sich die Intensität kohärent gebeugter Strahlung unter immer breiter werdenden Reflexen. Die Frage ist, wo bei Verwendung der GIXRD-Methode eine untere Grenze der Schichtdicke angesetzt werden soll.

Im Hinblick auf die Modellierung ist diese Frage sehr wichtig. Die Dekomposition eines Beugungsspektrums durch mehrere aus unterschiedlichen Schichttiefen stammende Anteile kann nämlich nur gerechtfertigt werden, wenn das Beugungsspektrum in der Praxis aus den Reflexen der einzelnen Schichten wieder generiert werden kann. Eine obere Grenze der Schichtdicke ist durch die Transparenz der Probe gegeben, die, wie Abschnitt 5.1 beschreibt, beim $Cu(In,Ga)Se_2$ auch bei senkrechtem Einfall nur 5-10 μm beträgt. Andererseits kommt es aufgrund kleiner Kristallite zu einer zunehmenden Verbreiterung der Reflexe. Der untere Grenzwert wäre also im Bereich der durchschnittlichen Kristallitgrößen zu suchen. In einem der folgenden Unterabschnitte soll deshalb die Größenordnung einer *minimalen Schichtdicke* anhand von praktischen Messungen abgeschätzt werden.

Ausgehend von einem solchen Maßstab kann anschließend der Frage nachgegangen werden, ob sich rechnerisch und messtechnisch die Intensitätsverhältnisse verschieden dünner Schichten bei *konstantem* Einfallswinkel in einen konkreten Zusammenhang bringen lassen. Im letzten Unterabschnitt soll diskutiert werden, wie stark sich Vorzugsorientierungen auf die Intensitätsverhältnisse bei *ver-*

schiedenen Einfallswinkeln auswirken. Die für diese Untersuchung notwendigen Messungen wurden an einer dafür präparierten Serie von In_2S_3 -Dünnschichten durchgeführt, da sie sich für diesen Zweck besonders gut eignen.

6.3.1 Warum In_2S_3 ?

Homogene ‘Elementarschichten’. Ziel der Untersuchung ist es, solche Dünnschichten zu betrachten, wie sie später konzeptionell als einzelne Schicht innerhalb der Zerlegung eines wesentlich dickeren Dünnschichtes auftreten können. Diese ‘Elementarschichten’ sollen deshalb besonders homogen sein. Um Zusammensetzungsgradienten in der Tiefe bei diesen ‘Elementarschichten’ auszuschließen, ist die Wahl auf eine einphasige binäre Verbindung mit fester Stöchiometrie eingeschränkt. Zusätzlich sollten die Oberflächen glatt und geschlossen sein. Physikalische Benetzungseffekte dürfen bei der Herstellung die Schichtdicke nicht nach unten einschränken. Die Verbindung sollte aus Elementen, die im $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem vorkommen, zusammengesetzt sein und sich durch physikalisches Verdampfen im Hochvakuum herstellen lassen. In_2S_3 erfüllt alle diese Anforderungen und bildet besonders glatte und homogene Schichten.

Kristallinität. Allerdings gibt es die Einschränkung, dass sich In_2S_3 nur bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungen einphasig und kontrolliert abscheiden lässt. Aus diesem Grund ist die Kristallinität einer bei 300°C abgeschiedenen In_2S_3 -Schicht im Vergleich zu einer $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Schicht der selben Dicke, welche bei 600°C abgeschieden wurde, wesentlich schlechter ausgeprägt. In_2S_3 -‘Elementarschichten’ sind in ihren polykristallinen Eigenschaften deshalb nicht unmittelbar mit den ‘Elementarschichten’ eines $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichtes vergleichbar. Das muss allerdings nicht als Einschränkung gelten, denn es geht ja darum herauszufinden bei welcher Schichtdicke die Grenzen guter Kristallinität zu finden sind. Ein solcher Grenzwert sollte dann für ein Material mit besserer Kristallinität auf jeden Fall gültig sein.

6.3.2 Herstellung von In_2S_3 -Dünnschichten

Ratenkontrollierte Aufdampfung. Die im Rahmen der Voruntersuchung hergestellten In_2S_3 -Dünnschichten sind auf reine Glassubstrate sowie auf mit Mo beschichtete Glassubstrate durch PVD im Hochvakuum abgeschieden. Analog zur Herstellung von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten erfolgte eine Kontrolle der Raten von In und S während der Aufdampfung durch ein Massenspektrometer. Allerdings wurde die Rate für die Abscheidung von In_2S_3 wesentlich herabgesetzt, um besonders dünne Schichten innerhalb eines nicht zu kurzen Zeitfensters herstellen zu können. Die Aufdampfzeit des dünnsten In_2S_3 -Filmes liegt bei 120 und die des dicksten bei 960 Sekunden.

Alle übrigen Parameter der Abscheidungen wurden konstant gehalten. Insbesondere lag die Substrattemperatur während der Abscheidung immer bei 300°C. Während des Abkühlens, das bei allen Prozessen etwa gleich schnell erfolgte, kann es dazu kommen, dass bereits abgeschiedenes Material bei Temperaturen über 200°C wieder verdampft. Dadurch kann die zu erwartende Dicke vor allem bei den dünnsten Schichten in Relation zur Aufdampfzeit verfälscht werden.

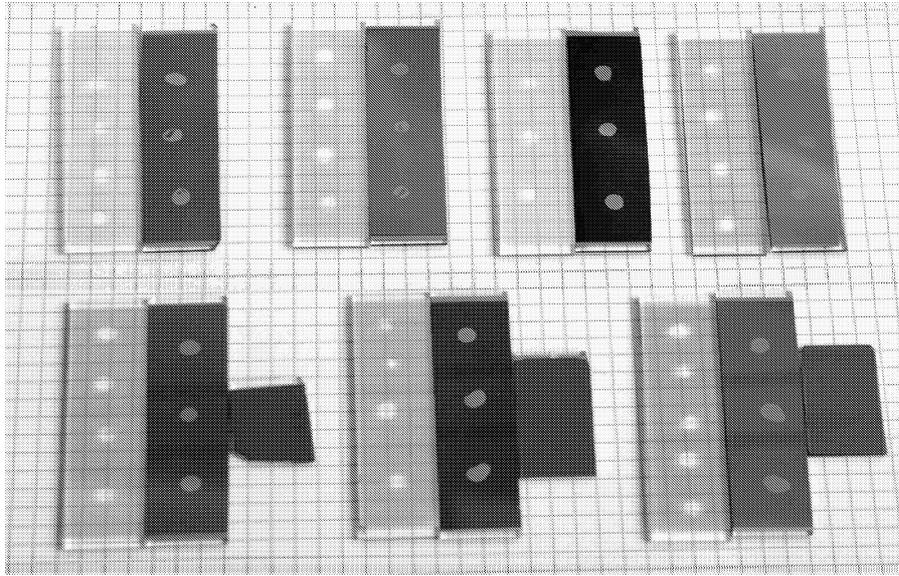


Abbildung 6.7: Serie von In_2S_3 -Dünnschichten unterschiedlicher Dicke auf reinen Glassubstraten (jeweils linkes Glas) und auf mit Mo beschichteten Glassubstraten (jeweils rechtes Glas). Die kreisförmigen Stellen dienen der Schichtdickenmessung mit einem Profilometer.

Aussehen und Beschaffenheit. Abb. 6.7 bildet die Serie von acht unterschiedlich dicken In_2S_3 -Schichten paarweise ab. Jedes Paar (bzw. Tripel) Gläser entstammt einem PVD-Prozess. Die reinen Glassubstrate liegen links und die Mo-Substrate liegen rechts davon. Die Oberflächen der Dünnschichten sind durchweg sehr glatt und äußerst kratzfest. Mo-Substrate haben aufgrund von Interferenzeffekten einen auf der ganzen Oberfläche einheitlichen Farbton². Das ist ein Indiz für eine ausgezeichnete Schichtdickenhomogenität.

Schichtdickenmessung. Die kreisförmigen hellen Flecken dienen der Schichtdickenmessung. Das Substrat wurde an diesen Stellen vor der Aufdampfung mit TiO_2 abgedeckt. Nach der Aufdampfung wurde das TiO_2 mit Ethanol wieder abgewaschen. Auf diese Weise entsteht am Rand des Fleckes eine Stufe, an der mit einem piezoelektrischen Profilometer die Messung der Schichtdicke erfolgen kann. Die genaue Gegenüberstellung von Aufdampfzeit und Schichtdicken der einzelnen Dünnschichten erfolgt in Abschnitt 6.3.4.

Phasenidentifikation. Die In_2S_3 -Dünnschichten wurden zunächst auf ihre Einphasigkeit untersucht. Abb. 6.8 stellt das GIXRD-Spektrum eines In_2S_3 -Dünnschichtes auf reinem Glassubstrat dar. Es ist bei einem Einfallswinkel von 2.75° aufgenommen. Der In_2S_3 -Film hat eine mit dem Profilometer ermittelte Schichtdicke von 160 nm . Aufgrund des wenigen Materials ist das Spektrum bei einer relativ kurzen Messzeit etwas verrauscht. Die Qualität des Spektrums ist jedoch ausreichend, um die Phasenreinheit zu prüfen. Alle Reflexe können mit hinreichender Übereinstimmung der kubischen In_2S_3 -Phase 32-0456 der JCPDS-Datenbank zugeordnet werden. Bei auf Glas abgeschiedenen

² Dieser ist in der Schwarzweißabbildung als Grauwert sichtbar.

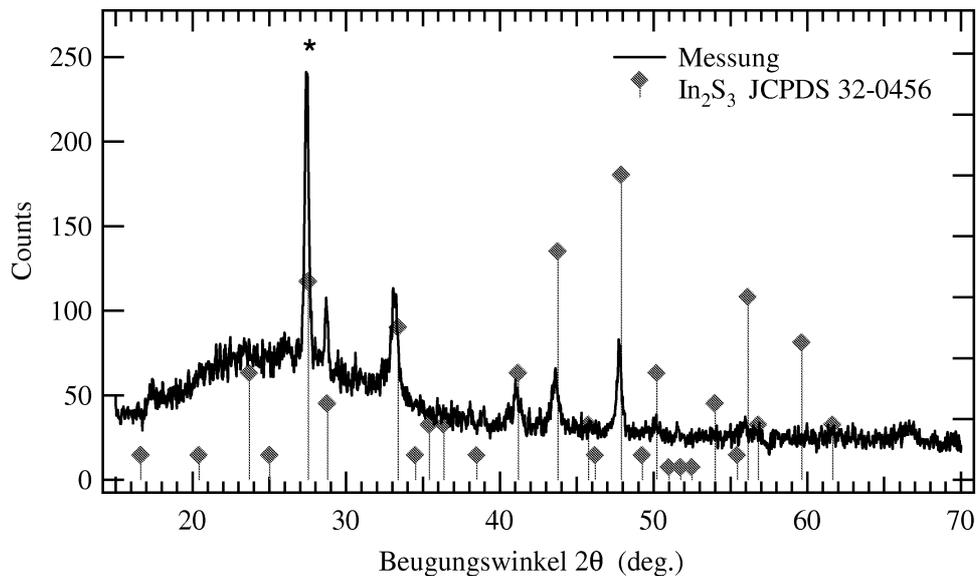


Abbildung 6.8: GIXRD-Beugungsspektrum an einem In_2S_3 -Dünnschicht auf Glas ($\alpha = 2.75^\circ$). Alle Reflexe können mit hinreichender Übereinstimmung der kubischen In_2S_3 -Phase 32-0456 der JCPDS-Datenbank zugeordnet werden. Bei auf Glas abgeschiedenen Dünnschichten gibt es starke Vorzugsorientierungen. Die Intensitätsverhältnisse stimmen deshalb mit dem JCPDS-Pulverspektrum nicht überein.

Dünnschichten gibt es starke Vorzugsorientierungen. Die relativen Intensitäten der Reflexe stimmen deshalb mit dem JCPDS-Pulverspektrum nicht überein. Es sei noch angemerkt, dass die Halbwertsbreite (FWHM) des mit einem Stern markierten Hauptreflexes (222) deutlich unter 1° liegt.

6.3.3 Minimale Schichtdicke

In diesem Abschnitt wird die Frage geklärt werden, welche minimale Schichtdicke noch sinnvoll mit der GIXRD-Methode in einem Schichtenstapel gemessen werden kann.

Nachweisbarkeit von CdS . Im Abschnitt 6.1 wurde bereits deutlich, dass eine 50 nm dicke CdS -Schicht in dem Schichtenstapel einer kompletten Zelle nicht mehr als eigenständige Phase im Beugungsspektrum nachweisbar ist. In Abb. 6.9 a) ist das GIXRD-Spektrum einer CdS -Schicht dargestellt, die auf einem Glas- Mo -Substrat im chemischen Bad abgeschieden wurde. Die Dauer der Abscheidung wurde gegenüber dem für Zellen üblichen Standard auf 10 Minuten verdoppelt. Da keine Referenzwerte für die Nukleation von CdS -Schichten auf Mo zu Verfügung stehen, kann die Schichtdicke nur grob auf $50\text{-}100 \text{ nm}$ geschätzt werden. Aufgrund der durch optische Interferenz auftretenden Verfärbung (violett) ist jedoch sichergestellt, dass die Schicht dicker als der Standard von 40 nm (blau) ist. Das Spektrum in Abb. 6.9 a) ist bei einem Einfallswinkel von 1° aufgenommen und wird vom 110-Reflex des Mo dominiert. Die beiden dem CdS zuzuordnenden Reflexe bei 26.5° bzw. 44.8° haben eine vergleichsweise geringe Intensität und eine große Halbwertsbreite ($\geq 1^\circ$), was auf eine sehr kleine Kristallitgröße im Bereich von 10 nm schließen lässt.

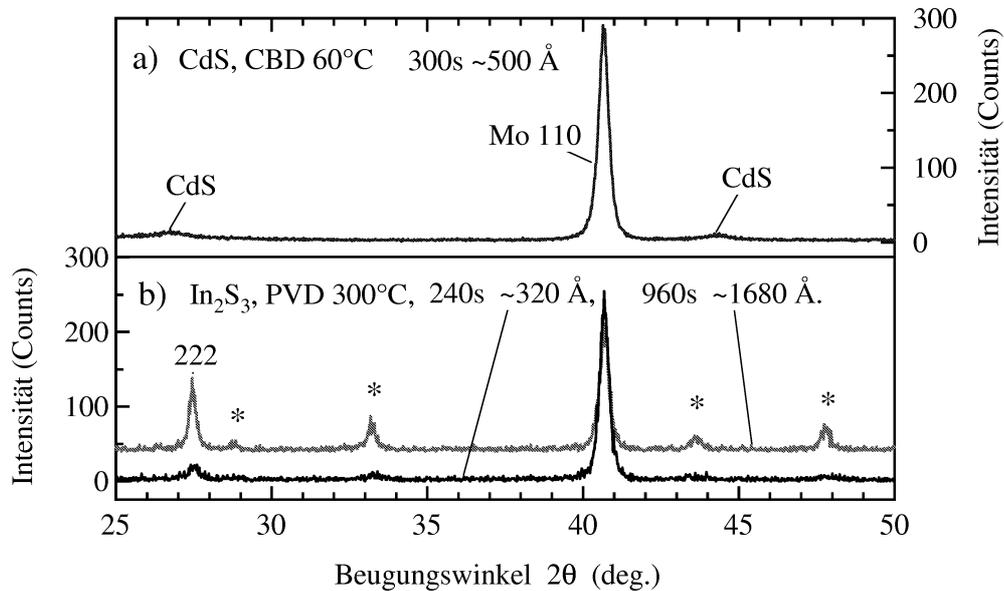


Abbildung 6.9: GIXRD-Spektren besonders dünner Schichten auf Glas/Mo-Substraten, a) einer im chemischen Bad abgeschiedenen CdS-Schicht, b) von In_2S_3 -Schichten, die im Hochvakuum abgeschieden wurden. Der Einfallswinkel betrug 1° .

Nachweisbarkeit von In_2S_3 . Abb. 6.9 b) stellt dem CdS-Spektrum zwei GIXRD-Spektren von unterschiedlich dicken In_2S_3 -Proben gegenüber, die ebenfalls bei einem Einfallswinkel von 1° gemessen sind. Im Gegensatz zur CdS-Probe wurden die In_2S_3 -Schichten durch Aufdampfen im Hochvakuum gewonnen. Die Abscheidungen erfolgten unter identischen Bedingungen, unterscheiden sich aber hinsichtlich der Dauer (240 und 960 sec.). Im Spektrum der 168 nm dicken Schicht ist deutlich der Hauptreflex (222) der In_2S_3 -Phase bei 27.5° zu erkennen. Auch die übrigen mit einem Stern (*) gekennzeichneten Reflexe lassen sich der im vorherigen Abschnitt identifizierten In_2S_3 -Phase (JCPDS: 32-0456) zuordnen. Die 240 sec. lang aufgedampfte In_2S_3 -Schicht weist eine Dicke von 32 nm auf. Auch dieser sehr dünne In_2S_3 -Film ist im GIXRD-Beugungsspektrum noch nachweisbar. Für noch dünnere Schichten reichen die Übersichtsspektren nicht mehr aus. Deshalb wurden von allen mit In_2S_3 und Mo beschichteten Gläsern für den Hauptreflex (222, JCPDS 32-0456) GIXRD-Beugungsspektren bei einem Einfallswinkel von 1° aufgenommen. Die Rohdaten dazu sind in Abb. 6.10 a) auszugsweise dargestellt. Wird die Aufdampfzeit von 240 sec. weiter halbiert, ist nur noch ein sehr breites Signal, ähnlich dem CdS-Reflex, erkennbar. Komplementär zu dieser rein qualitativen Beurteilung können auch die aus den Halbwertsbreiten abgeschätzten durchschnittlichen Kristallitgrößen gegenübergestellt werden. In Abb. 6.10 b) ist die Halbwertsbreite und die Kristallitgröße bezogen auf den Hauptreflex gegenüber der mit dem Profilometer gemessenen Schichtdicke aufgetragen. Da alle Halbwertsbreiten zu Reflexen gehören, die bei einem Einfallswinkel von 1° gemessen wurden, ist das Abnehmen der Kristallitgröße nicht auf einen Verlust an Transparenz zurückzuführen, sondern allein auf die abnehmende Schichtdicke. Während bis zu einer Schichtdicke von 50 nm noch brauchbare Reflexe mit Halbwertsbreiten deutlich unterhalb von

0.4° gemessen werden können, gibt es unterhalb 30 nm eine klare Korrelation zur Kristallitgröße. Aus diesen Befunden ergibt sich eine minimale Schichtdicke im Bereich von 20-30 nm. Im Rahmen dieser Dissertation wird ein Wert von 25 nm als minimale Schichtdicke zugrundegelegt. Sie ist ein Maßstab für die Detailtiefe in den Beugungsspektren. Lokale Veränderungen der Zusammensetzung innerhalb eines Schichtstapels können wesentlich unterhalb dieser Schichtdicke messtechnisch nicht mehr erfasst werden³. Die so ermittelte minimale Schichtdicke ist auch konsistent mit den kleinsten gemessenen Kristallitgrößen. So wurden, wie im Abschnitt 5.4.1.2 beschrieben, an einer nicht ganz homogen abgeschiedenen $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Schicht eine durchschnittliche Kristallitgröße von 27 nm gemessen.

6.3.4 Intensität als Funktion der Schichtdicke

Anschließend wird die Frage untersucht, inwieweit die Schichtdicke der In_2S_3 -Dünnschichten mit den gemessenen Intensitäten der GIXRD-Spektren korreliert.

Schichtdicke vs. Aufdampfzeit. Dazu wird zunächst die Gültigkeit der mit dem Profilometer gemessenen Schichtdicken anhand der Aufdampfzeiten überprüft. Wie Abb. 6.11 a) zu entnehmen ist, ergibt sich erwartungsgemäß ein linearer Zusammenhang zwischen Aufdampfzeit und gemessener Schichtdicke. Auffallend ist die unterschiedliche Wachstumsrate für Glas (2.12 Å/s) und Mo (1.65 Å/s). Vermutlich ist die Abscheidetemperatur auf den mit Mo beschichteten Gläsern von der auf den reinen Gläsern verschieden. Es ist auch denkbar, dass unterschiedliche Nukleationsprozesse das langsamere Wachstum auf Mo bestimmen, sich aber die Rate für noch längere Aufdampfzeiten der Rate für Glas angleicht.

Integrale Intensität vs. Schichtdicke. An den Rohdaten der in Abb. 6.10 a) abgebildeten Spektren wurde die integrale Intensität ermittelt. Die Spektren für die einzelnen Proben sind mit der jeweiligen Zählrate bei direktem Durchgang (siehe auch Anhang A.2) auf gleiche Ausgangsintensität normiert. Ebenso ist die unterschiedliche Fläche der Probenbruchstücke berücksichtigt. Die integrierten Intensitäten wurden nach Abzug des linearen Untergrundes aus den Rohdaten der auf Mo gewachsenen Filme gewonnen. In Abb. 6.11 b) sind sie gegenüber den mit dem Profilometer gemessenen Schichtdicken aufgetragen. Analog zu der im Abschnitt 5.3.3.1 beschriebenen Berechnung von Rockingkurven wurde eine Intensitätsabfolge für die verschiedenen gemessenen Schichtdicken berechnet. Dazu wurde die Massenabsorption des In_2S_3 berücksichtigt und der Absorptionspfad in Teilstücke untergliedert, deren Zahl proportional zur Schichtdicke anstieg. In diesem Fall wurde die dünnste simulierte 'Elementarschicht' mit einer Dicke von 5 nm bemessen, was der gemessenen Schichtdicke des dünnsten In_2S_3 -Filmes (auf Mo -Glassubstrat) entsprach⁴.

³ In Kapitel 8 stellt sich allerdings heraus, dass die Empfindlichkeit an der Oberfläche deutlich besser ist (~ 5 nm).

⁴ Die im letzten Abschnitt eingeführte Schichtdicke bezieht sich auf die messtechnische Nachweisbarkeit lokaler Zusammensetzungsgradienten. Bei den homogenen In_2S_3 -Schichten soll das Absorptionsverhalten getestet werden, was natürlich auch noch unterhalb der minimalen Schichtdicke eine Rolle spielt und mit der Kristallinität nicht zusammenhängt. Modellbedingt sind bei der numerischen Berechnung mindestens zwei Schichten erforderlich. Somit betrug die Schrittweite für die dünnste Schicht 2.5 nm, für alle weiteren 5 nm. Im Übrigen muss das Ergebnis

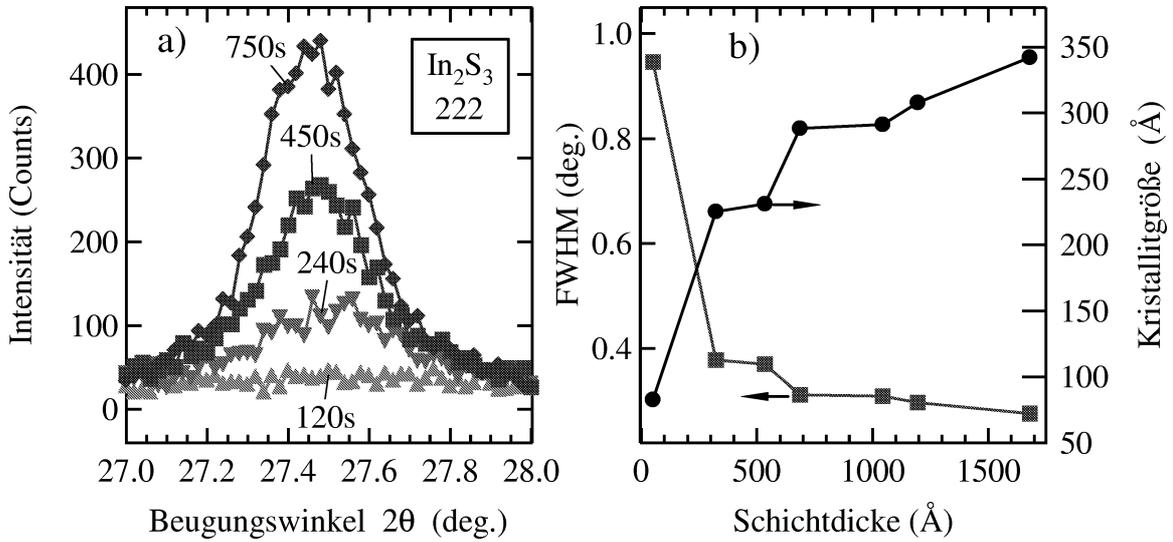


Abbildung 6.10: a) Beugungsspektren des 222-Reflexes von In_2S_3 für GIXRD-Messungen an Schichten unterschiedlicher Dicke, b) die aus Verfeinerungen gewonnenen Halbwertsbreiten (FWHM) und Kristallitgrößen.

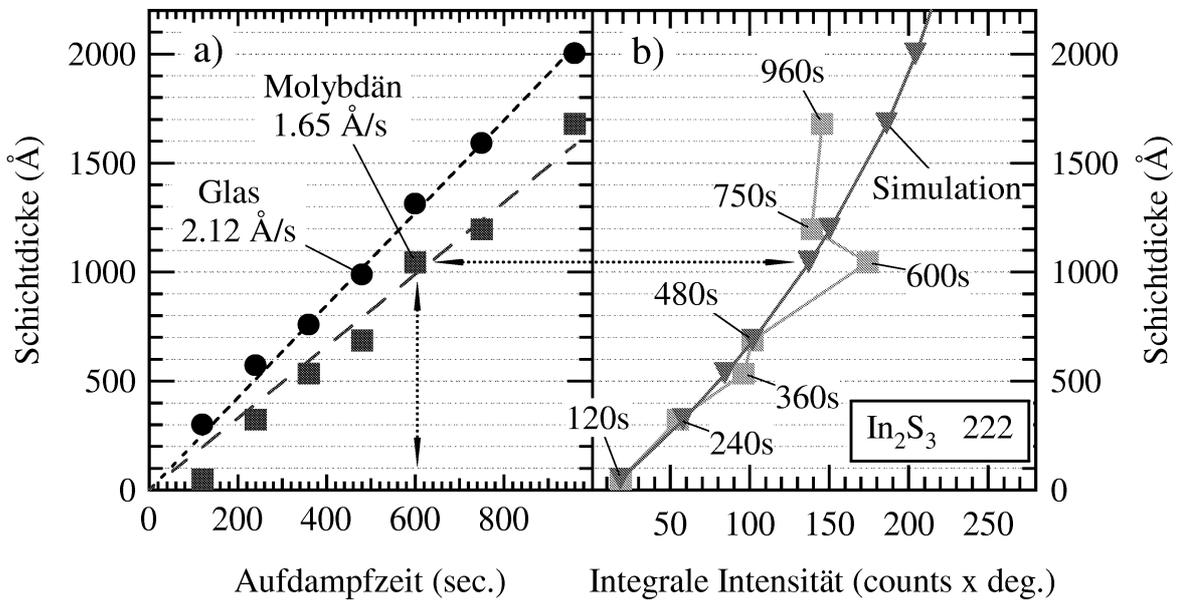


Abbildung 6.11: a) Schichtdicke als Funktion der Aufdampfzeit. Die Wachstumsraten sind Substratabhängig. b) Gemessene und simulierte integrale Intensität als Funktion der Schichtdicke auf Mo-Gläsern. Unter Berücksichtigung des kleinen Streuvolumens und der vielen möglichen Fehlerquellen ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Intensitäten steigen anfangs in linearer Progression und streben für immer größere Schichtdicken asymptotisch gegen einen Sättigungswert. Dieser ist bei $1 \mu\text{m}$ und $258 \text{ counts} \times \text{deg.}$ nahezu erreicht und stimmt mit der in Abb. 5.1 angegebenen Eindringtiefe bei 99% Absorption überein. Die Daten des Experimentes folgen bis auf eine Ausnahme (960 sec.) in sehr guter Näherung der Simulation. Insbesondere ist die sehr gute Übereinstimmung bis zu einer Schichtdicke von 1000 \AA ein gutes Indiz, dass Intensitäten trotz Absorption bei konstantem Einfallswinkel korrekt berechnet werden können.

6.3.5 Vorzugsorientierungen durch Molybdän

Rockingkurven. Bei genauer Betrachtung weichen in Abb. 6.11 b) die gemessenen Intensitäten von den berechneten stärker ab. Um diese Beobachtung bewerten zu können, ist eine Betrachtung der möglichen Fehlerquellen erforderlich. Während die Messung der Schichtdicken und die Justage des Einfallswinkels bei 1° unkritisch sind, ist die Frage, inwieweit die verschiedenen Proben tatsächlich vergleichbar sind. Bisher wurde davon ausgegangen, dass sich die In_2S_3 -Schichten wie ideale Pulverproben verhalten und Vorzugsorientierungen nicht vorliegen. Dass dem nicht so ist, kann anhand von Rockingkurven nachgewiesen werden. In Abb. 6.12 a) und b) sind für die beiden In_2S_3 -Schichten, die unter einer Bedampfungsdauer von 960 und 750 sec. hergestellt wurden, die Rockingkurven des jeweils stärksten In_2S_3 -Reflexes (222) und des stärksten Mo -Reflexes (110) gegenübergestellt.

Berechnete Rockingkurven. Für die vorgegebene Geometrie und die beiden Schichtdicken wurden analog zu Abschnitt 5.3.3.1 Rockingkurven berechnet. Die berechneten Kurven sind durch einen Skalierungsfaktor normiert, der so gewählt wurde, dass die Intensitäten der an In_2S_3 gemessenen Rockingkurve in Abb. 6.12 b) mit der berechneten Intensität bei $\alpha = 12^\circ$ zusammenfällt. Abweichungen der Primärintensität wurden bei den Messungen korrigiert. Somit können die gemessenen und berechneten Rockingkurven miteinander verglichen werden.

Vergleich der Intensitäten. Während die Formen der In_2S_3 -Kurven in 6.12 a) und b) keine starken Abweichungen erkennen lassen, sind die gemessenen Intensitäten der In_2S_3 -Schichten im Vergleich zur Absorptionsrechnung zu klein. Diese Abweichung ist in a) wesentlich stärker ausgeprägt als in b), wie an den ausgegrauten Bereichen unschwer zu erkennen ist. Die Formen der Mo -Rockingkurven weisen starke Abweichungen zueinander auf. In a) steigt die Intensität zwischen 0° und 1° stark an, um bei 3° Einfallswinkel ein Maximum aufzuweisen. In b) ist der Anstieg der Intensität zwischen 0° und 1° sehr klein und weniger steil. Bei $\theta = 3^\circ$ knickt die Rockingkurve ab, steigt aber monoton weiter an. Ein lokales Maximum scheint auch bei 12° noch nicht erreicht zu sein. Die Intensitätsverhältnisse bei 1° zwischen Mo und In_2S_3 weichen zwischen den Schichten stark voneinander ab. Dies alles deutet auf eine starke Vorzugsorientierung der Mo -Schicht hin.

unabhängig von der Zahl der Schichten und ihrer Unterteilung sein. In Anhang 8.3.5 finden sich weitere Hinweise zu dieser Thematik.

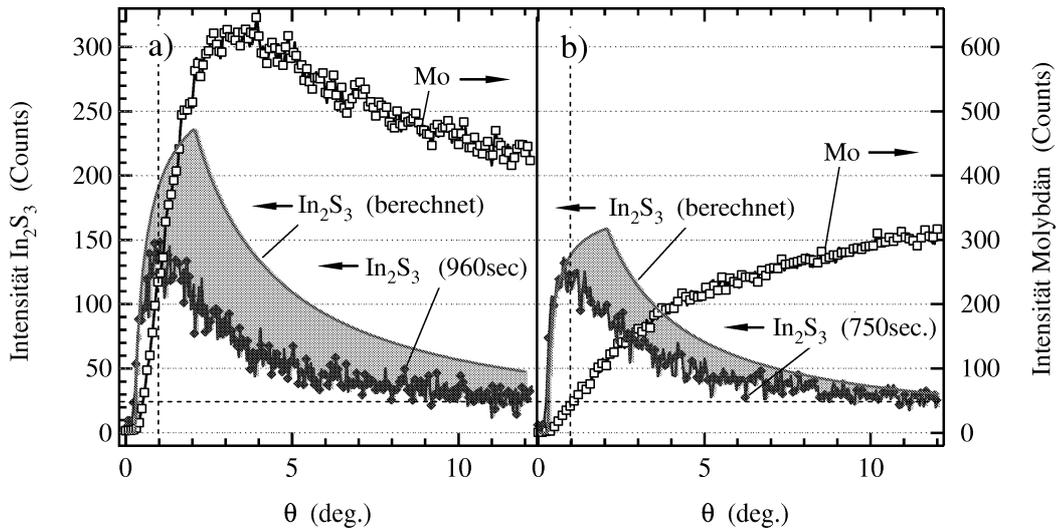


Abbildung 6.12: Rockingkurven an In_2S_3 -222 und Mo -110. Für a) 960 sec. Aufdampfzeit und b) 750 sec. Aufdampfzeit. Der unterschiedliche Verlauf der Rockingkurven für Mo -110 deutet auf eine starke Vorzugsorientierung hin, die während des Wachstums von In_2S_3 zu bevorzugten Orientierungen im In_2S_3 -Dünnsfilm führen könnte. Die unterschiedlich starken Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Rockingkurven von In_2S_3 für die beiden Proben legen dies jedenfalls nahe.

Auswirkungen der Vorzugsorientierung des Mo . Die starke Orientiertheit der Mo -Substrate kann sich natürlich auf das Wachstum der In_2S_3 -Schicht unmittelbar auswirken und zumindest während der Nukleationsphase auch im In_2S_3 eine Vorzugsorientierung provozieren. Wenn in In_2S_3 unterschiedliche Vorzugsorientierungen vorliegen, dann haben diese auf die gemessenen Intensitäten der In_2S_3 -Filme einen erheblichen Einfluss. Liegen stark unterschiedliche Orientierungen vor, können Schichtdicken und Intensitäten nicht mehr auf einfachem Wege miteinander verglichen werden.

Konsequenzen für die Absorptionsberechnung. Die in Abb. 6.12 gefundenen Abweichungen der gemessenen integralen Intensität von der berechneten Kurve lassen sich also durch unterschiedliche Orientierungen erklären. Denkt man sich nun zwei stark unterschiedlich orientierte In_2S_3 -Schichten übereinandergestapelt, wären die Beiträge zur Gesamtintensität der Schichten bei unterschiedlichen Einfallswinkeln mit der einfachen Absorptionsrechnung nicht mehr voraussagbar. Nur wenn auch die Orientierung und ihr Effekt auf die Intensität bekannt wären, könnten die Intensitäten korrekt berechnet werden. So gesehen stellen tiefenabhängige Orientierungen ein gewisses Problem dar, wenn Beugungsspektren von Dünnsfilmen über ein Modell berechnet werden, das den idealen Pulverfall zugrunde legt. Allerdings ist zu beachten, dass in diesem Fall eine gedachte Grenzfläche betrachtet wird, die während des kolumnaren Wachstums von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnsfilmen so kaum entstehen kann. Orientierungseffekte in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Filmen sind zwar nicht auszuschließen, weisen aber keine oder nur eine sehr geringfügige Tiefenabhängigkeit auf. Im Kapitel 7.2.3 wird eine alternative Methode beschrieben, mit der $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnsfilme auf eine Tiefenabhängigkeit der Orientierung hin untersucht werden können.