

7 Modellierung von Beugungsspektren an $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten

Das letzte Kapitel hat an verschiedenen Beispielen deutlich gemacht, dass in Dünnschichtsystemen komplexe Beugungsspektren vorliegen, deren Zustandekommen mit Hilfe eines einfachen Schichtenmodells qualitativ verstanden werden kann. Dabei handelt es sich um ein sehr einfaches und grobes Modell, welches sich jedoch einer genauen quantitativen Zuordnung tiefenabhängiger struktureller Eigenschaften entzieht. Für die Optimierung eines $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichtes für Solarzellen-Anwendungen sind aber beispielsweise zusammensetzungsbedingte Veränderungen in den Bandalignments, wie in Kapitel 2 dargestellt, zentraler Forschungsgegenstand. Einen zerstörungsfreien Nachweis von gradierten Zusammensetzungen in der Tiefe gibt es aber nicht. In Anbetracht der Fülle an Informationen, die winkelabhängige Röntgenbeugungsmessungen bei streifendem Einfall enthalten, stellt sich die Frage, ob diese nicht im Rahmen eines geeigneten Modells auf quantitativer Basis ausgewertet und damit besser verstanden werden können.

7.1 Auf der Suche nach einem geeigneten Modell

7.1.1 Die Rietveld-Methode

Ein solches Vorgehen ist gängige Praxis. Beispielsweise wurde die Auswertung von Pulverspektren seit Anfang 1970 mit der Rietveld-Methode erheblich verbessert. Die Kenntnis der Elementarzelle einer reinen kristallografischen Phase mit ihrer Symmetriegruppe und Besetzung sowie das Wissen über atomare Formfaktoren genügen in der Regel, um die Intensitätsverhältnisse und Lage aller auftretenden Reflexe für eine bestimmte Röntgenwellenlänge vorzuberechnen [139]. Der entscheidende Schritt der Rietveld-Methode besteht darin, aus den berechneten Positionen und Intensitäten ein simuliertes Beugungsspektrum zu generieren. Hierzu werden weitere, auch nicht probenabhängige Parameter benötigt, wie zum Beispiel die Apparatefunktion der jeweiligen Messapparatur. Die Abweichung zwischen gemessenem und simuliertem Beugungsspektrum wird dann mittels eines geeigneten Verfeinerungsalgorithmus durch das Variieren einer oder mehrerer freier Parameter minimiert. Auf diese Weise kann bei überlegtem Vorgehen, insbesondere bezüglich der Reihenfolge der Verfeinerungsschritte, die gesamte im gemessenen Spektrum zur Verfügung stehende Information dazu genutzt werden, zentrale strukturbestimmende Parameter quantitativ genau zu ermitteln. Es handelt sich also nicht um das Anpassen einer analytischen Funktion an einen Satz gemessener Datenpunkte, wie es beispielsweise bei einer Regressionsanalyse vorkommt, sondern um einen komplexen Fit, der direkt mit einem definierten Satz von physikalisch relevanten Parametern vollzogen wird. Der entscheidende Unterschied ist das Vorliegen nicht beliebiger sondern ausschließlich physikalisch relevanter Parameter, die einem zuvor aufgestellten Strukturmodell entstammen.

7.1.2 Eingrenzung der Problemstellung

Nachfolgend wird diese Vorgehensweise bei der Verfeinerung auf die im Kapitel 6 beschriebenen tiefenabhängigen GIXRD-Spektren übertragen. Dabei ist es wichtig, nach den Randbedingungen des Modells zu fragen und dessen Gültigkeit in geeigneter Weise einzuschränken. So ist beispielsweise die ursprünglich entwickelte Rietveld-Methode ungeeignet, Beugungsspektren einkristalliner Proteine zu verfeinern, weil das zugrunde gelegte Modell nur Pulverbeugungsspektren zuließ. Offensichtlich handelt es sich bei einer Modellierung von GIXRD-Spektren an Dünnschichtsystemen nicht um ein typisches Strukturlösungsproblem. Ein solches setzt auf der Ebene der atomaren Gegebenheiten an, um für eine bestimmte Verbindung die Anordnung der Atome innerhalb der Elementarzelle herauszufinden. Im Falle der Chalkopyrite ist die Struktur der Elementarzelle bekannt. Die Legierungseigenschaften von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ sind nachgewiesen [92, 93, 100]. Details der Legierungseigenschaften, wie zum Beispiel die von der Zusammensetzung abhängige Kristallitgröße, sind ebenfalls bekannt. Ebenso ist es möglich, solange die Chalkopyritstruktur erhalten bleibt, den für die Beugung massgeblichen Strukturfaktor der Einheitszelle aus den Legierungsanteilen (Zusammensetzung) zu berechnen¹. Ein geeignetes Modell zur Beschreibung einfallswinkelabhängiger GIXRD-Messungen an Dünnschichtsystemen darf also keine schon bekannten Parameter wie die Gitterkonstanten als freie Parameter enthalten. Ebenfalls ist zu beachten, dass die Größenordnung der Schichtdicke, für die das Modell Gültigkeit besitzen soll, im μm -Bereich liegt und die Oberflächenrauigkeiten im Submikrometerbereich vorliegen [140]. Damit entfallen einige der Phänomene, durch die definierte und glatte Schichtsysteme im nm -Bereich mit reflektometrischen Methoden untersucht werden können. Auf der Suche nach einem geeigneten Modell ist ein Überblick über die bisherigen Arbeiten zum Thema Tiefenprofilierung mittels einfallswinkelabhängiger GIXRD-Messungen zwingend notwendig.

7.1.3 Literaturüberblick

GIXRD wurde und wird nach wie vor als eine sehr effektive Methode zur Analyse von Dünnschichten und Oberflächen genutzt. Dabei geht es hauptsächlich um die Struktur dünner einphasiger Filme, um Oberflächenrekonstruktionen und Adsorbate sowie um die qualitative Analyse von Dünnschichtsystemen. Außerdem gibt es zahlreiche Untersuchungen, die sich die sog. In-Plane-Geometrie zu diesem Zwecke nutzbar machen (siehe Abb. 4.8). Allen gemein ist jedoch, dass die Messungen an geometrisch und kristallografisch wohldefinierten Dünnschichtsystemen durchgeführt wurden. Die darin gestellten Fragen zur Verspannung und die Genauigkeit, mit denen Schichtdicken beziffert werden, sind für $2 \mu m$ dicke $Cu(In,Ga)Se_2$ -Schichten schlicht zu präzise. Dennoch gibt es zahlreiche Anwendungen, in denen eine Tiefenprofilierung der Elementverteilung durch GIXRD von großem Nutzen ist, so auch bei der Untersuchung magnetischer Filme für Massendatenspeicher:

Untersuchungen wohldefinierter Schichtsysteme. Einer der ersten Versuche, tiefenabhängige Daten über die Zusammensetzung und kristallografischen Phasen mittels GIXRD zu gewinnen, geht

¹ Hierbei wird eine statistische Verteilung von In und Ga im Kationenuntergitter bzw. von S und Se im Anionengitter zugrunde gelegt.

auf Toney *et al.* [141] zurück. Dabei wurde die tiefenabhängige Veränderung eines oxidierten Fe_3O_4 -Dünnschichtes untersucht. Die Fe_3O_4 -Schichten wurden auf polierte, einkristalline, 111-orientierte Si-Wafer mit einer Schichtdicke von 260 nm gesputtert und anschließend an Luft getempert. Es handelt sich in diesem Fall also um ein sehr gut definiertes Schichtsystem, in dem Oberflächenrauigkeiten (im Vergleich zu $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Filmen) praktisch keine Rolle spielen. Dadurch war auch der Einfallswinkelbereich ober- und unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion für Analysen zugänglich. Toney *et al.* nutzten allerdings nur den Bereich oberhalb des kritischen Winkels. Verfeinert wurden die Parameter eines qualitativ bekannten Tiefenprofils, und zwar durch Minimierung der Abweichung zwischen gemessener und aus dem Tiefenprofil berechneter Rockingkurve.

Etwa zur gleichen Zeit machten sich Lim *et al.* beide Winkelbereiche an praktisch identisch präparierten Proben zunutze [112]. Beim Unterschreiten des kritischen Winkels werden nur noch die obersten 10-20 Atomlagen angeregt. Wegen der glatten Beschaffenheit der Oberflächen lassen sich Oxidationseffekte studieren. Auch der Bestimmung von Peakverschiebungen durch Brechung wurde in dieser Arbeit Rechnung getragen. Allerdings waren auch bei diesen Untersuchungen an so gut definierten und glatten Oberflächen die gemessenen Verschiebungen immer kleiner als die berechneten. Die Ursache ist in den Oberflächenrauigkeiten im Bereich von 5 nm zu suchen.

Schichtenmodell für Reflexion und Transmission. Takayama und Matsuto [113] untersuchten 1990 die Röntgenbeugung und Reflexion an 10-60 nm dicken $Cu-Au$ -Schichtstapeln mittels GIXRD-Geometrie, verzichteten allerdings auf den primärseitigen Parallelstrahl. Peakverschiebungen und gemessene reflektierte Intensitätsverteilungen wurden untersucht. Besondere Erwähnung verdient ein zur Berechnung der Eindringtiefen verwendetes Schichtenmodell, das Transmission und Reflexion für jede Schicht berücksichtigt. Auch an diesen ‘idealen Spiegelproben’ wird von Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Rockingkurven aufgrund von Rauigkeiten der SiO_2 -Substrat-Grenzfläche berichtet.

Mathematische Entfaltung gemittelter Größen. Predecki veröffentlichte 1993 [26] eine Abhandlung, derzufolge Erkenntnisse über die Tiefenabhängigkeit einer strukturellen Größe q durch eine inverse Laplace-Transformation gewonnen werden können. Der Ansatz beruht auf der Beobachtung, dass die zu messende Größe über den gesamten Bereich von der Oberfläche bis zur maximalen Eindringtiefe κ gemittelt wird. Somit enthält jede einzelne winkelabhängige GIXRD-Messung bereits eine Tiefeninformation. Nun wird der so gemittelte Parameter $\langle q(\kappa) \rangle$ für verschiedene Eindringtiefen gemessen und mittels der inversen Laplace-Transformation in ein Tiefenprofil $q(z)$ zurückgerechnet. Das setzt jedoch voraus, dass sich der MAK mit der Tiefe nicht verändert und dass eine analytische Funktion existiert, mit der die gemessenen Daten als Funktion der Eindringtiefe ($q(\kappa)$) angepasst und transformiert werden können.

Röntgenbeugung bei streifendem Einfall an $Cu(In,Ga)Se_2$. Die von Predecki ausgearbeiteten und an Verspannungs-Tiefenprofilen getesteten Methoden wurden 1995 von Ballard *et al.* in Zusammenarbeit mit Predecki erstmals in Bezug auf $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschichten aufgegriffen [25]. Ziel war es, für ein geschichtetes Dünnschichtsystem aus $CuIn_2Se_{3.5}/CuInSe_2$ einerseits und für eine mit Ga -Gradienten präparierte $Cu(In,Ga)Se_2$ -Legierung andererseits aus einfallswinkelabhängigen

GIXRD-Messungen Tiefenprofile zu extrahieren. Im ersten Fall konnte die Frage nach der Schichttiefe befriedigend beantwortet werden. Das für die $Cu(In,Ga)Se_2$ -Legierung errechnete Ga -Profil steht jedoch in krassem Widerspruch zum gezeigten AES-Tiefenprofil und beschränkt sich außerdem nur auf das obere Drittel des $3\ \mu m$ dicken Filmes. Mit großer Wahrscheinlichkeit beruht der Widerspruch darauf, dass Reflexpositionen ausgewertet wurden, welche in vollem Maße für die durch die Brechung verursachte Verschiebung korrigiert worden waren. In Anbetracht der starken Oberflächenrauigkeit scheinen die Verschiebungen dadurch stark überkompensiert zu sein, was das Ergebnis im genannten Sinne verfälschen kann. Besonders erwähnenswert bleibt die erstmalige Veröffentlichung einfallswinkelabhängiger GIXRD-Messungen am 112-Reflex von $Cu(In,Ga)Se_2$ zum Zwecke der Tiefenprofilierung. Ebenso erwähnenswert ist der Umstand, dass die Autoren innerhalb des zugrundegelegten Schichtenmodells in Anbetracht des starken Legierungseffektes im $Cu(In,Ga)Se_2$ jegliche Verspannungen vernachlässigt haben.

Diskussion. Ein Modell, welches in der Lage ist, die in den Kapiteln 5 und 6 beschriebenen einfallswinkelabhängigen GIXRD-Messungen mit Hilfe von Tiefenprofilen bezüglich der Zusammensetzung, der Phasenzugehörigkeit und der Kristallitgrößen eindeutig zu simulieren, ist bisher nicht beschrieben worden. In der Literatur finden sich zwar nützliche Ansätze und auf spezielle Dünnschichtsysteme abgestimmte Methoden; diese lassen sich aber nicht oder nur sehr eingeschränkt auf $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten für die Solarzellen-Anwendungen übertragen. Entweder sind die Methoden für $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Schichten nicht anwendbar, weil Effekte, wie zum Beispiel die Totalreflexion, nicht in gleicher Weise auftreten, oder weil die Effekte an Schichten untersucht wurden, die bis zu zwei Größenordnungen dünner sind. Es finden sich allerdings auch Hinweise, die verdeutlichen, dass Begriffen der klassischen Kristallografie, wie Verspannungen, in polykristallinen $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten ein anderer Stellenwert einzuräumen ist. Brauchbare und elegante Ansätze, wie der von Ballard und Predecki vorgeschlagene, können nicht weiterverfolgt werden, weil sie entscheidende Parameter vernachlässigen: Die Annahme eines konstanten MAK-Wertes für die gesamte Schicht ist bei inhomogener Zusammensetzung nicht aufrechtzuerhalten, ohne grobe Fehler in Kauf zu nehmen. Wird der MAK-Wert selbst tiefenabhängig, ist eine Entfaltung des oben zitierten $\langle q(\kappa) \rangle$ -Profils in ein $q(z)$ -Profil nicht mehr möglich. Darüber hinaus sind miteinander verknüpfte Tiefenprofile unabhängiger Größen ebenfalls nicht modellierbar. Dies ist insbesondere deshalb sehr bedauerlich, weil dadurch der einzige Ansatz unbrauchbar wird, welcher es ohne Vorkenntnisse über das Tiefenprofil ermöglicht hätte, ein solches durch Berechnung aus den gemessenen Daten herauszufiltern.

7.1.4 Das Schichtenabsorptionsmodell

Im Falle von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichtsystemen wird in der Praxis eine Methode, welche die Bestimmung des realen Tiefenprofils ohne Vorkenntnisse erlaubt, nicht zwingend notwendig sein. In den meisten Fällen ist aufgrund der Präparationsbedingungen etwas über den zu erwartenden Verlauf von Zusammensetzungsprofilen bekannt. Zudem gibt es komplementäre Messmethoden wie SIMS, SNMS oder AES-Spektroskopie, die *qualitativ* brauchbare Tiefenprofile liefern, welche als Vorlage eines Verfeinerungsalgorithmus dienen können. Die zusätzlich benötigten Kenntnisse sind die

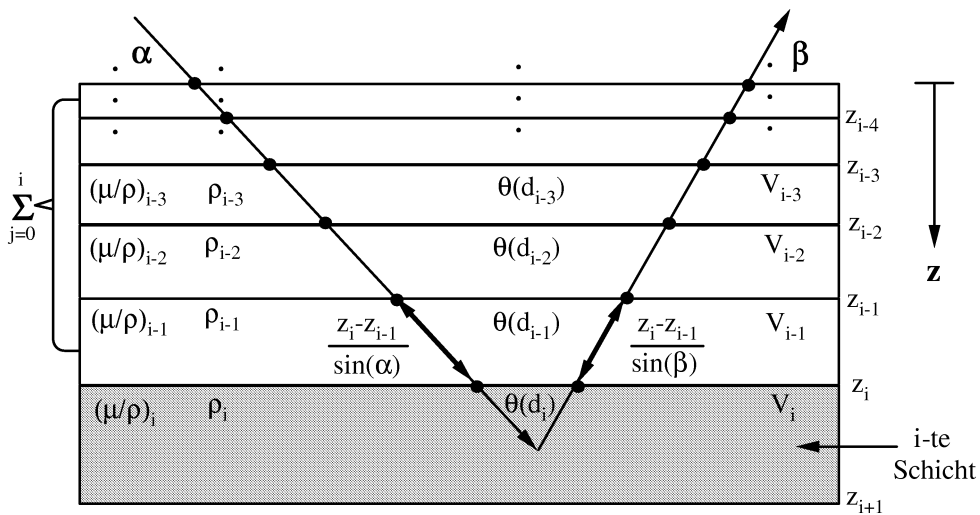


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung eines in planparallele Schichten unterteilten Dünnschlimes. Jeder Schicht werden aufgrund der Zusammensetzung ein MAK (μ/ρ_j) , eine Massendichte ρ_j , über den Netzebenenabstand d_j ein Beugungswinkel $\theta(d_j)$ sowie aufgrund der Geometrie ein Volumen V_j zugeordnet. Der Absorptionsweg setzt sich damit aus lauter Teilstücken zusammen, in denen aufgrund lokal verschiedener Massendichte, Massenabsorption und Geometrie unterschiedliche Absorptionsverhältnisse vorliegen.

Theorie der Röntgenabsorption in polykristallinen oder pulverförmigen Schichten sowie die Kenntnis von Legierungseigenschaften, Gitterkonstanten, Kristallitgrößen und der Massendichten der in den Dünnschichten vorkommenden Elemente und Verbindungen. Sie können als bekannt vorausgesetzt werden. Es liegt also nahe, zur Berechnung von Röntgenbeugungsspektren ein- oder mehrphasig geschichteter Dünnschlimesysteme ein einfaches Schichtenmodell zu entwerfen, welches als verfeinerbare Parameter nur noch das Zusammensetzungstiefenprofil enthält.

Ansatz. Konkret bedeutet dies, dass der $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschlimes konzeptionell in planparallele Schichten zerlegt wird, wie Abb 7.1 darstellt. Jeder Schicht wird aufgrund einer lokal definierten homogenen Zusammensetzung eine Gitterkonstante zugeordnet. Ein Absorptionsmodell erlaubt die Bestimmung der Intensität des Reflexes aus jeder einzelnen Schicht. Dabei wird auch die Abhängigkeit des MAKen und der Massendichte von der Zusammensetzung berücksichtigt. Zudem ist die Halbwertsbreite der zugeordneten Reflexe aus Untersuchungen an den ternären Eckverbindungen und ihrer Legierungen bekannt. Der apparatebedingte Einfluss auf die Reflexform kann durch

die Wahl einer geeigneten Profilkurve berücksichtigt werden. Somit kann das Tiefenprofil der Elementverteilung mit einer passenden Modellfunktion durch einfache Summierung der Intensitätsbeiträge der einzelnen Schichten in ein Beugungsspektrum umgerechnet werden. Dies kann parametrisch für mehrere unterschiedliche Einfallswinkel erfolgen, um so rechnerisch ein Pendant zu gemessenen Spektren, wie beispielsweise in Abb. 6.3 oder 6.6 dargestellt, zu erzeugen.

Die entscheidende Forderung besteht nun darin, dass alle relevanten und unabhängigen Tiefenprofile² mittels des Schichtenabsorptionsmodells in ein einfallswinkelabhängiges Beugungsspektrum umgerechnet werden, wobei das Modell mit den unabhängigen Tiefenprofilen für alle Einfallswinkel gleichermaßen Gültigkeit besitzen muss. Bevor damit begonnen werden kann, die mathematischen Einzelheiten einer solchen Modellrechnung genauer zu beschreiben, müssen einige Effekte eingehend diskutiert werden, welche die Gültigkeit der Modellierung einschränken können.

7.2 Voraussetzungen und Gültigkeit

In diesem Abschnitt geht es darum, die Auswirkungen von lateralen Inhomogenitäten, variierenden Strukturparametern, Orientierungen, Rauigkeiten, Verspannungen, abnehmender Proben­transparenz und Brechung abzuschätzen bzw. zu quantifizieren. Ebenso wird die Frage behandelt, wie die Halbwertsbreite als Eingangsparameter der Modellierung zu handhaben ist. Sie ist ja unmittelbar von Verspannungen und der Proben­transparenz bei kleinen Einfallswinkeln abhängig. Es sollen die Grenzen herausgearbeitet werden, welche einer Modellierung mit dem beschriebenen Schichtenabsorptionsmodell durch die Beschaffenheit der Dünnschichten gesetzt sind.

7.2.1 Laterale Inhomogenitäten

Das Schichtenabsorptionsmodell beruht auf der Variation der Zusammensetzung in einer Dimension, der Schichttiefe. Laterale Inhomogenitäten der Zusammensetzung werden also nicht erfasst. Sobald jedoch die Zusammensetzung einer einzelnen Schicht innerhalb des gedachten Schichtenstapels starke Inhomogenitäten aufweist, ist die Zuordnung eines Zusammensetzungstiefenprofils nicht mehr eindeutig. Die Koexistenz zweier oder mehrerer Zusammensetzungen innerhalb einer bestimmten Schicht führt dann zwangsläufig zur falschen Bewertung der Intensität, die im Schichtenabsorptionsmodell dieser Schicht zugeordnet wird. Ein und dieselbe Reflexform könnte dann unter diesen Umständen sowohl durch laterale Inhomogenitäten innerhalb einer oder mehrerer Schichten als auch über ein Tiefenprofil lateraler homogener Schichten generiert werden.

Ursachen lateraler Inhomogenitäten. Laterale Inhomogenitäten können zum Beispiel als Segregationen bei stöchiometrischem Wachstum stark schwefelhaltiger $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen auftreten, wenn der Partialdruck der Chalkogene während der Abscheidung im Verhältnis zum Partialdruck der Metalle klein ist [75, 82]. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten wurden jedoch stets bei hohem Chalkogenüberschuss abgeschieden. Segregationen von Se -reichen

² Die Tiefenprofile der MAK-Werte und der Massendichte werden direkt aus den Tiefenprofilen der Zusammensetzung berechnet und sind somit keine unabhängigen Größen.

und S -reichen Legierungsanteilen sind damit kaum zu erwarten. Insbesondere bei Dünnschichten, die ohne S also nur mit Se abgeschieden wurden, sind keine Effekte bekannt, die auf eine Segregation von In -reichen und Ga -reichen Legierungsanteilen hinweisen. Für die Anwendbarkeit des Schichtenabsorptionsmodells muss aber die Bedingung lateraler Homogenität hinreichend gut erfüllt sein.

7.2.2 Abhängigkeit des Strukturfaktors von der Zusammensetzung

Das Schichtenabsorptionsmodell verzichtet also auf die Erfassung und Verfeinerung der atomaren Bindungsverhältnisse und Abstände. Die für die Röntgenbeugung maßgebliche Einheitszelle wird über die Zusammensetzung nur durch die Gitterkonstanten charakterisiert. Hierbei wird jedoch vernachlässigt, dass die in eine bestimmte Richtung gebeugte Intensität der Röntgenstrahlung selbst von der Besetzung des Kristallgitters und damit von der Zusammensetzung abhängt. So bewirkt zum Beispiel der Austausch von In gegen Ga innerhalb des $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystems keine grundlegende Änderung der Chalkopyritstruktur, wie in Kapitel 3 gezeigt wurde. Allerdings kann der Strukturfaktor der Einheitszelle durch die veränderte Besetzung variieren. Diesem Effekt ist also prinzipiell Rechnung zu tragen, wenn der Beitrag einzelner Schichten zur gebeugten Gesamtintensität innerhalb des Schichtenabsorptionsmodells berechnet wird. Im Folgenden soll anhand eines Beispiels die Größenordnung dieses Effektes abgeschätzt werden.

Intensität der i -ten Schicht. Die Intensität der gebeugten Strahlung aus der i -ten Schicht in Abb. 7.1 ist im Wesentlichen durch zwei Einflüsse charakterisiert: zum einen durch das Betragsquadrat des lokalen Strukturfaktors (Streuamplitude) und zum anderen durch die absorptionsbedingte Schwächung der Strahlung (vgl. Gleichung 5.3) innerhalb einer Schicht:

$$I_i \sim I_0 |F_i|^2 \exp(\mu l_i) \quad (7.1)$$

Hierbei ist I_0 die Primärintensität, $|F_i|^2$ die lokale Streuamplitude und l_i der gesamte Absorptionsweg für Röntgenstrahlung, die innerhalb der i -ten Schicht gebeugt wird. Es ist zu beachten, dass der Strukturfaktor die gebeugte Intensität nur lokal bestimmt, während der Beitrag der Absorption, wie in Abb. 7.1 angedeutet, vom gesamten Absorptionsweg abhängig ist und damit alle darüber liegenden Schichten mit berücksichtigt. Genau genommen ist das Argument μl_i im Exponentialfaktor eine Summe, welche den Absorptionsweg in Teilstücke zerlegt, um die tiefenabhängige Änderung der Zusammensetzung mit zu berücksichtigen (siehe dazu Abschnitt 7.3.3).

Veränderung der Streuamplitude in einer Ga -Gradientenschicht. In einer $2 \mu m$ dicken Schicht soll sich beispielsweise an der Oberfläche reines $CuInSe_2$ ($|F|^2 = 116\,460$) befinden. Der Ga -Gehalt steige mit zunehmender Tiefe an, so dass im Dünnschicht an der Grenzfläche zum Rückkontakt reines $CuGaSe_2$ vorliege ($|F|^2 = 87\,020$). Im Schichtenabsorptionsmodell soll diese Ga -Gradientenschicht in 100 Teilschichten von je 20 nm Dicke zerlegt sein. In einer Tiefe von $1 \mu m$ wird nun nach der Änderung der gebeugten Intensität zweier aufeinander folgender Teilschichten gefragt. Von einer Teilschicht zur nächst tieferen wird die Intensität sowohl durch eine abnehmende

Streuamplitude, bedingt durch den Ga-Gradient³, als auch wegen der verstärkten Absorption durch den längeren Absorptionsweg verkleinert. Wie sich leicht nachrechnen lässt, ist die Dämpfung der gebeugten Intensität aus der tieferen Teilschicht durch Absorption um den Faktor 10 größer als die Dämpfung der Intensität durch die abnehmende Streuamplitude. Ganz ähnliche Verhältnisse liegen für einen Austausch von *Se* und *S* in einer entsprechenden *S*-Gradientenschicht vor. Im ausgeführten Beispiel wurde bewusst ein extremer *Ga*-Gradient gewählt. In der Praxis treten jedoch in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten für Solarzellenanwendungen wesentlich kleinere Gradienten auf. Eine Variation der Streuamplitude kann bei der Modellierung solcher Dünnschichten also in der Regel vernachlässigt werden.

Streuamplitude *Cu*-armer $Cu(In,Ga)Se_2$ -Oberflächen. Obwohl die Struktur von *Cu*-armem $CuIn_3Se_5$ bekannt ist, ist diese als *Cu*-arme Oberflächendefektschicht bisher noch nicht nachgewiesen worden. Damit besteht für reale Dünnschichtsysteme eine Unsicherheit in der Bestimmung der Streuamplitude der obersten Deckschichten. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass die exponentielle Dämpfung durch Absorption an der Oberfläche noch viel stärker ins Gewicht fällt als es, wie in obigem Beispiel dargestellt, in der Mitte der Dünnschicht der Fall ist. Darüber hinaus kann eine veränderte Streuamplitude wegen der geringen Dicke dieser Oberflächendefektschicht (5–50 nm), nur einen sehr kleinen Effekt auf das Gesamtbeugungsspektrum haben. Auch in diesem Fall wird bei den in dieser Arbeit vorgenommenen Modellierungen auf die Berücksichtigung einer zusammensetzungsbedingten Variation der Streuamplitude verzichtet.

7.2.3 Orientierungseffekte

Wie Kapitel 6.3.5 zeigt, können *tiefenabhängige* Orientierungseffekte die Intensitätsverhältnisse der Reflexe aus unterschiedlich tiefen Schichten stark beeinflussen. Werden sie in das Modell nicht einbezogen, weichen die als ideale Pulver simulierten Beugungsspektren von den gemessenen mehr oder weniger stark ab. Liegen hingegen keine oder nicht tiefenabhängige Orientierungen vor, ist die in den gemessenen Spektren enthaltene Tiefeninformation (der Zusammensetzung) ohne weitere Kunstgriffe zugänglich.

Messbarkeit tiefenabhängiger Orientierung. Durch das Ausmessen von Polfiguren lassen sich mit der Röntgendiffraktometrie Orientierungseffekte an homogenen Proben direkt nachweisen. Da anzunehmen ist, dass an polykristallinen $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten keine makroskopischen Orientierungen in Bezug zur Substratoberfläche vorliegen⁴, kann eine um geometrische Effekte bereinigte Rockingkurve auch schon hinreichend Aufschluss liefern. Genaue Aussagen über die Tiefenabhängigkeit der Orientierung lassen sich aber dadurch nicht treffen. Es gibt Verfahren, tiefenabhängige Orientierungen auf einem dafür ausgerüsteten Diffraktometer zu vermessen. Diese sind jedoch aufwändig und zeitintensiv und standen im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

³ Hierbei wird davon ausgegangen, dass der Strukturfaktor näherungsweise über eine statistisch verteilte Besetzung der Einheitszelle mit *In*- und *Ga*-Atomen aus den Struktur Faktoren der reinen Verbindungen ($CuInSe_2$ und $CuGaSe_2$) linear interpoliert werden kann.

⁴ Das heißt konkret: Bei einer Drehung der Dünnschicht um die Probennormale treten keine Vorzugsrichtungen auf.

Ausschluss tiefenabhängiger Orientierung. Durch einfallswinkelabhängige GIXRD-Messungen an zwei oder mehreren Reflexen ist es jedoch möglich, das Vorhandensein tiefenabhängiger Orientierungseffekte weitgehend auszuschließen. Dies beruht auf der Tatsache, dass sich die gemessenen Intensitätsverhältnisse bei einer idealen Pulverprobe für verschiedene Einfallswinkel kaum ändern. Werden vergleichbare Datensätze einfallswinkelabhängiger Spektren von mehreren Reflexen (also: 112-, 220-, 312-Reflex usw.) miteinander verglichen, so darf sich die Intensitätsabfolge für einen Reflex innerhalb eines Datensatzes von den Intensitätsabfolgen der anderen Reflexe nicht unterscheiden. Ebenso muss die charakteristische Form eines Spektrums bei einem bestimmten Einfallswinkel für die entsprechenden Spektren der anderen Reflexe erhalten bleiben.

Tiefenabhängige Orientierungen in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten auf diese Weise untersucht. Für diesen Zweck besonders geeignet sind stark inhomogene Dünnschichten, die schon aufgrund der Beugungsspektren die qualitative Bestimmung eines Zusammensetzungstiefenprofils ermöglichen (vgl. Abb. 6.6). In Abb. 7.2 a)-c) sind die drei Hauptreflexe des Chalkopyritsystems einer Probe, die ganz ähnlich zu dem in Abb. 6.5 gezeigten Tiefenprofil gradiert ist, anhand einfallswinkelabhängiger GIXRD-Messungen einander gegenübergestellt. Da der Film starke und stufenförmige S - Se -Gradienten im Anionengitter enthält, ist es denkbar, dass sich tiefenabhängige Orientierungseffekte während der Wachstumsphase herausbilden und in den Beugungsspektren sichtbar werden. Ein Vergleich der Intensitätsverhältnisse innerhalb der Spektren und der Reflexformen für gleiche Einfallswinkel zeigt keine wesentlichen Unterschiede, womit starke tiefenabhängige Orientierungen ausgeschlossen werden können. Homogen gewachsene Proben sollten zudem auch weniger für tiefenabhängige Vorzugsorientierungen anfällig sein. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass tiefenabhängige Orientierungseffekte bei fast allen gemessenen $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten keine signifikante Rolle gespielt haben.

7.2.4 Rauigkeiten der Oberfläche und Brechungseffekt

Oberflächenrauigkeiten sind untrennbar mit dem Effekt der Brechung und damit dem Ausmaß von Reflexverschiebungen bei kleinen Einfallswinkeln ($< 0.8^\circ$), nahe dem Grenzwinkel der Totalreflexion, verbunden. Hinzu tritt die starke Beeinflussung der maximalen Intensität. In Abb. 5.6 war diese beispielsweise unterhalb des Winkels der Totalreflexion nicht plötzlich abgefallen, wie es bei einer glatten Probe zu erwarten wäre. Die Rauigkeit bewirkt also, dass auch unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion Röntgenstrahlung in die Probe eintreten kann. Im Gegenzug nimmt die Reflexverschiebung durch Brechung ab, wenn die Strahlung nicht mehr überall mit dem gleichen Einfallswinkel eintritt. Noch problematischer wird die Bewertung von Verschiebungen, wenn in einem $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschicht bereits auf den ersten 100-200 nm starke Inhomogenitäten der Zusammensetzung vorliegen. Dabei kann es sich um gezielt eingebaute In - Ga - oder Se - S -Gradienten oder auch um die in Kapitel 2 erwähnte Cu -verarmte Oberfläche handeln. Solche Zusammensetzungsgradienten können bei kleiner werdendem Einfallswinkel erheblichen Einfluss auf die gemessene Reflexposition haben. Homogene Verspannungen der Oberfläche können den Effekt prinzipiell noch

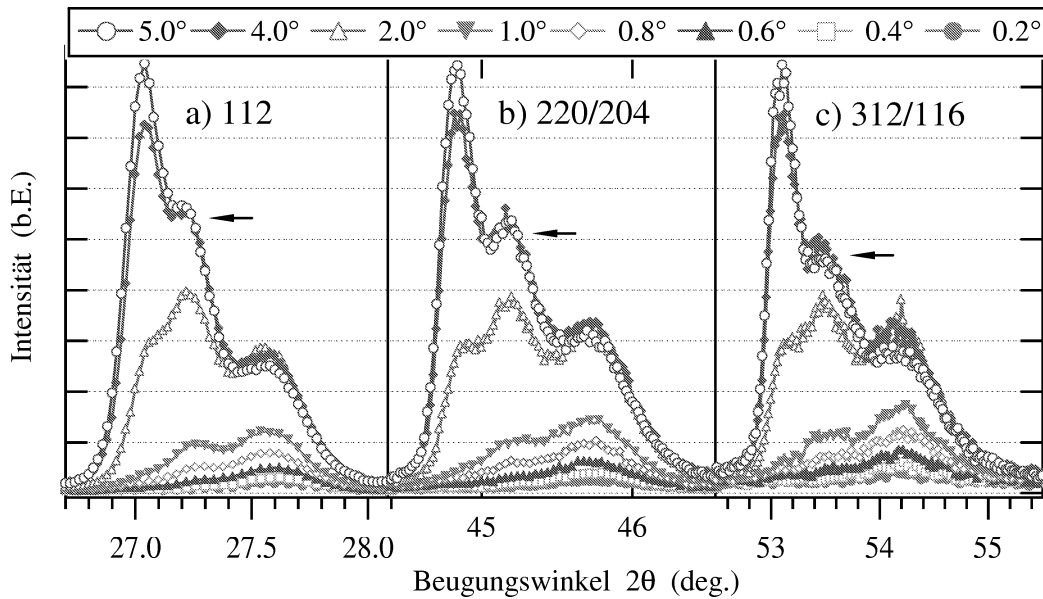


Abbildung 7.2: Einfallswinkelabhängige GIXRD-Messungen am a) 112-, b) 220/204-, und c) 312/116-Reflex eines gradierten $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ -Dünnsfilmes. Die Spektren der drei Messbereiche unterscheiden sich jeweils in einem gemeinsamen Skalierungsfaktor. Die Intensitätsverhältnisse und die Reflexformen stimmen für die drei Datensätze nahezu überein. Dies ist ein sicheres Ausschlusskriterium für tiefenabhängige Orientierungen.

verstärken oder abschwächen. Das Dilemma ist also, dass es für Reflexverschiebungen mehrere Ursachen gibt, wobei sich eine dieser Ursachen, die Brechung, einer genauen Messung oder Modellierung entzieht.

7.2.4.1 Korrelationen an unterschiedlich rauen Oberflächen

Bandbreite auftretender Oberflächenrauigkeiten. Um die Stärke des Brechungseinflusses im Vergleich zu den anderen Effekten ansatzweise untersuchen zu können, wurde nach Korrelationen zwischen einem geeigneten Parameter und der Reflexverschiebung gesucht. Dazu lohnt es sich, die Bandbreite auftretender Rauigkeiten zu untersuchen. In Abb. 7.3 a)-c) sind Aufnahmen verschieden rauer $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ -Oberflächen abgebildet, wie sie im Rasterelektronenmikroskop bei 10 000facher Vergrößerung erzeugt werden können. Probe A ist ein CuGaS_2 -, Probe B ein $\text{Cu}(\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})\text{Se}_2$ - und Probe C ein CuGaSe_2 -Dünnsfilm. Alle Proben sind mit einem Cu -Überschuss präpariert, der anschließend durch Ätzen in einer KCN-Lösung selektiv entfernt wurde. Während Probe A eine extreme Rauigkeit durch aus der Oberfläche hervortretende Protrusionen aufweist, unterscheiden sich die Oberflächen der Proben B und C nur graduell und weisen eine wesentlich geschlosseneren Oberfläche auf. Beim CuGaSe_2 sind zudem die Kristallfacetten überwiegend parallel zur Oberfläche ausgerichtet.

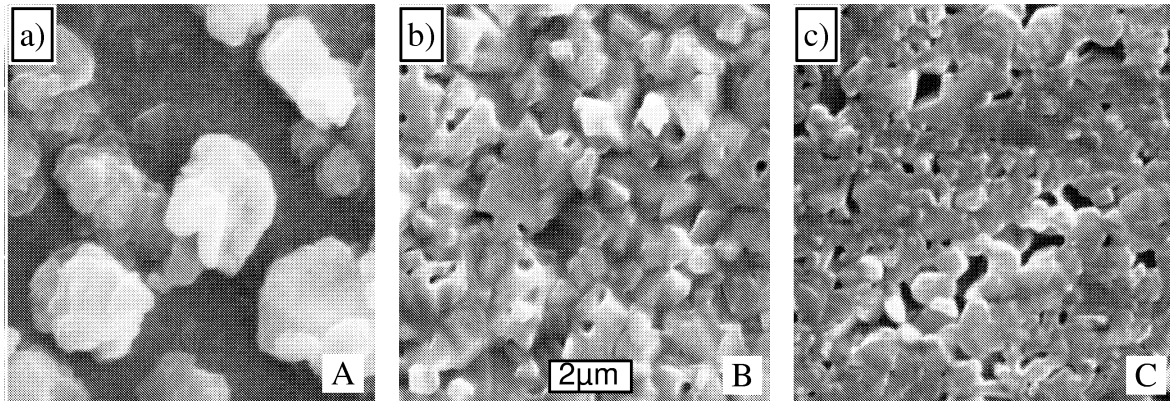


Abbildung 7.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschieden rauher $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Oberflächen unter 10 000facher Vergrößerung: a) $CuGaS_2$ (Probe A), b) $Cu(In_{0.75}Ga_{0.25})Se_2$ (Probe B), c) $CuGaSe_2$ (Probe C). Alle Dünnschichten sind Cu -reich gewachsen und wurden anschließend geätzt.

Intensitätsverhältnis als Maß der Rauigkeit. An diesen Proben wurden analog zu den Messungen am Al_2O_3 -Standard (vgl. Abschnitt 5.3.2) GIXRD-Messungen unter variiertem Einfallswinkel durchgeführt. Als Maß für die Oberflächenrauigkeit wurde das Verhältnis der maximalen Intensität einer Messung bei großem Einfallswinkel $I_{max.}(3.0^\circ)$ zu einer Messung bei kleinstem Einfallswinkel $I_{max.}(0.3^\circ)$ gewählt. Letztere wird vor der Oberflächenrauigkeit maßgeblich beeinflusst, erstere hingegen nur in sehr geringem Umfang. Die Intensitätsverhältnisse $I_{max.}(3^\circ)/I_{max.}(0.3^\circ)$ an diesen drei und weiteren Proben sind in Abb. 7.4 gegenüber der Reflexverschiebung aufgetragen, die aus der Differenz der Mediane für 0.3° und 3.0° bestimmt wurde. Die Proben aus Abb. 7.3 a)-c) sind in Abb. 7.4 mit A, B und C gekennzeichnet. Werden nur diese drei Datenpunkte herangezogen, ergibt sich ein konsistentes Bild: An besonders rauhen Oberflächen (A) bricht die Intensität bei kleinem Einfallswinkel kaum ein und die Verschiebung des Reflexes, gemessen bei kleinem Einfallswinkel, ist klein, da die einfallende Strahlung kaum durch ebene Kristalloberflächen tritt. An sehr glatten Oberflächen (C) verhält es sich umgekehrt. Aufgrund der geringen Rauigkeit und einer weitgehend ebenen Oberfläche tritt nur noch wenig Strahlung in die Schicht ein. Ein guter Teil geht der Dünnschicht aufgrund der Totalreflexion verloren. Dort, wo der Grenzwinkel der Totalreflexion noch überschritten wird, tritt in hohem Maße Brechung auf, wodurch es zu einer großen Reflexverschiebung kommt. Bei einer eher $Cu(In,Ga)Se_2$ -typischen Oberfläche wie Probe B stellen sich Intensitätsverhältnis und Reflexverschiebung auf ein Mittelmaß ein. Es ist wichtig anzumerken, dass bei den Proben (A)-(C) aufgrund des Cu -reichen Wachstums und anschließenden Ätzens über die gesamte Probentiefe eine homogene Zusammensetzung vorliegt. Dadurch werden Reflexverschiebungen durch Zusammensetzungsgradienten und eventuell vorliegende Verspannungen auf ein Minimum beschränkt. Die größte gemessene Reflexverschiebung von 0.12° liegt deutlich unterhalb der für $CuInSe_2$ maximal möglichen Brechungskorrektur von 0.16° (vgl. Abb. 4.7). Werden noch weitere Proben hinzugenommen, die Cu -reich gewachsen und geätzt sind, ist eine signifikante

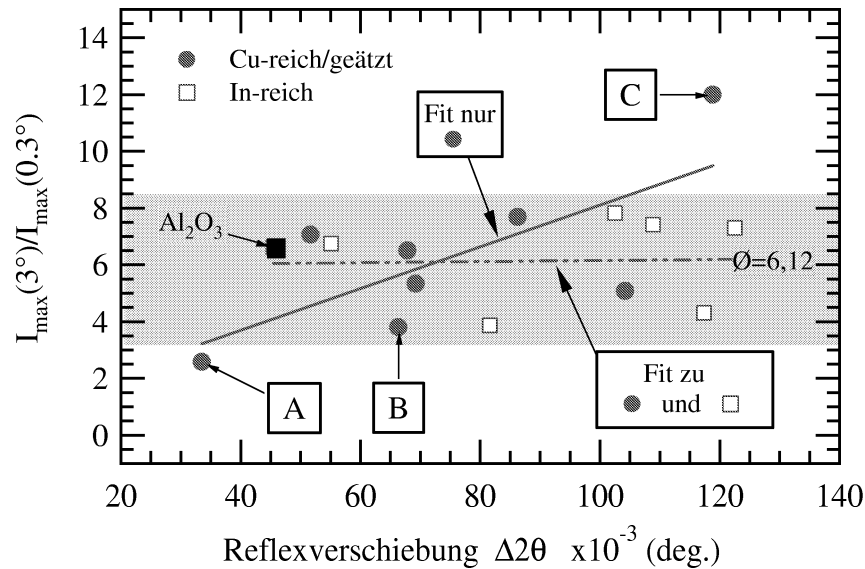


Abbildung 7.4: Korrelation zwischen Intensitätsverhältnis der maximalen Intensität bei 3° und 0.3° und der dazu gehörenden Reflexverschiebung an homogen gewachsenen $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ -Dünnschichten. Die drei Proben A, B, und C aus Abb. 7.3 a)-c) sind markiert. Ebenso ist die Auswertung des Al_2O_3 -Standards eingetragen. Für Cu-reich geätzte Proben ist eine gesonderte Ausgleichsgerade eingezeichnet. Für diese Untermenge besteht eine signifikante Korrelation für die gewählten Parameter. Werden die Extremfälle A und C aus dem Probensatz entfernt und In-reich gewachsene Proben hinzugenommen, geht die Korrelation der Parameter verloren.

Korrelation zwischen Intensitätsverhältnis und Reflexverschiebung gegeben. In Abb. 7.4 ist diese durch die durchgezogene Ausgleichsgerade angedeutet.

Korrelation bei Hinzunahme In-reicher Proben. So eindeutig wie im obigen Beispiel sind die Verhältnisse für die Mehrzahl der untersuchten Proben allerdings nicht. Werden zusätzlich In-reiche Proben ausgewertet, die den Großteil der für Solarzellen-Anwendungen relevanten Dünnschichten ausmachen, geht die Signifikanz der Korrelation zwischen Intensitätsverhältnis und Reflexverschiebung verloren. In Abb. 7.4 ist für alle Datenpunkte außer den 'Extremfällen' A und C eine zweite Ausgleichsgerade eingezeichnet, welche dies belegt. Die Intensitätsverhältnisse häufen sich um einen Durchschnittswert von 6.12. Einige der In-reichen Proben weisen ein Intensitätsverhältnis auf, das innerhalb der 2σ -Bandbreite (grau unterlegt) um den Mittelwert liegt und durch eine besonders große Reflexverschiebung gekennzeichnet ist.

7.2.4.2 Kompensierung von Rauigkeiten. Die Frage ist nun, ob und wie Rauigkeiten in das Schichtenmodell mit einbezogen werden können, konkret, ob sie quantifizierbar sind. Wie gezeigt wurde, lässt sich für den Brechungseffekt nur an ausgesuchten Proben ein direkter Bezug zwischen gemessenen Beugungsspektren und Oberflächenrauigkeit herstellen. Andere Effekte, wie Inhomogenitäten der Zusammensetzung und mikroskopische Verspannungen, können eine quantitative Bestimmung von Reflexverschiebungen durch Brechung erheblich behindern, teilweise sogar unmöglich

machen. Darüber hinaus fehlen die messtechnischen Voraussetzungen zur Bestimmung des an der rauhen Oberfläche gestreuten und reflektierten Anteils der Strahlung. Die wellenoptische Beschreibung einer rauhen Oberfläche im Rahmen der elektromagnetischen Theorie ist alles andere als trivial und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Eine konsequente Analyse der Auswirkung von Oberflächenrauigkeiten auf Röntgenbeugungsmessungen bei streifendem Einfall ist im Rahmen dieser Arbeit deshalb nicht möglich.

Verkippsmodell einer aufgefalteten Oberfläche. Eine vereinfachte aber dennoch weiterführende Analyse des Effekts der Rauigkeiten kann durch strahlenoptische Betrachtungen erzielt werden. Diese basieren auf der Verteilungsfunktion des Verkippswinkels Ψ von Kristallfacetten, durch welche das einfallende Parallelbündel der Röntgenstrahlung hindurchtreten muss. Der Verkippswinkel Ψ wird dabei zwischen Probennormale und der Normale der (als eben angenommenen) Kristallfacette angesiedelt. Wird davon ausgegangen, dass alle Kristallfacetten den gleichen Flächeninhalt haben, der in etwa dem Mittelwert der realen Verteilung entspricht, ist die Oberfläche somit durch die Winkelverteilungsfunktion $\Psi(\vec{n})$ der Verkippsung alleine charakterisiert. Da in den Oberflächenmorphologien von polykristallinen $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten keine bevorzugte Ausrichtung zu erkennen ist, wird nachfolgend eine zur Probennormalen rotationssymmetrische Verteilungsfunktion des Verkippswinkels angenommen. Werden nun alle Kristallfacetten, durch die Strahlung in die Schicht einfällt, mit ihrer jeweiligen Ausrichtung auf die Beugungsebene projiziert, kann die rotationssymmetrische Verteilung auf eine effektive eindimensionale Verkipps-Verteilung $\Psi(\alpha')$ reduziert werden. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass das Brechungsgesetz, wie es im Kapitel 4 beschrieben wurde, und die strahlenoptische Betrachtung an allen Kristallfacetten Gültigkeit besitzen. Unter diesen Voraussetzungen kann mit wenig Aufwand eine Brechungskorrektur $\tilde{\xi}$ für raue Oberflächen aus der exakten Brechungskorrektur ξ nach Gleichung 4.17 für einen bestimmten Einfallswinkel α_k berechnet werden. Dazu wird die um den Einfallswinkel zentrierte Verteilungsfunktion in die Brechungskorrektur nach der Gleichung 4.17 für alle auftretenden Verkippswinkel integriert:

$$\tilde{\xi}(\alpha_k) = \frac{1}{N_\Psi} \int_0^{\alpha_{max}} \Psi(\alpha' - \alpha_k) \xi(\alpha') d\alpha' . \quad (7.2)$$

Hierbei ist N_Ψ der Normierungsfaktor der Verteilungsfunktion Ψ und α_{max} ein maximaler Verkippswinkel ($< 90^\circ$). Eine Brechungskorrektur für raue Oberflächen erhält man, wenn die Integration für hinreichend viele Einfallswinkel α_k wiederholt wird (Faltungsoperation). Diesen Vorgang und die so berechneten Brechungskorrekturen für raue Oberflächen stellt die Abb. 7.5 dar. Als Winkelverteilungsfunktionen der Verkippsung wurden drei Gauß-Profile A, B, C mit unterschiedlichen Halbwertsbreiten, 1° , 2° und 5° , angewendet. Die berechneten neuen Korrekturen A', B' und C' bestätigen die Beobachtung, dass schon bei geringster Oberflächenrauigkeit die Reflexverschiebung durch Brechung besonders bei kleinem Einfallswinkel stark nivelliert und gedämpft wird. Darüber hinaus fallen die 'rauen' Korrektur-Kurven A', B' und C' unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion nicht auf Null ab. Dies erklärt *qualitativ*, warum an rauhen Oberflächen auch unterhalb des Grenzwinkels noch Strahlung in die Schicht eintreten kann. Die berechneten Korrekturkurven haben

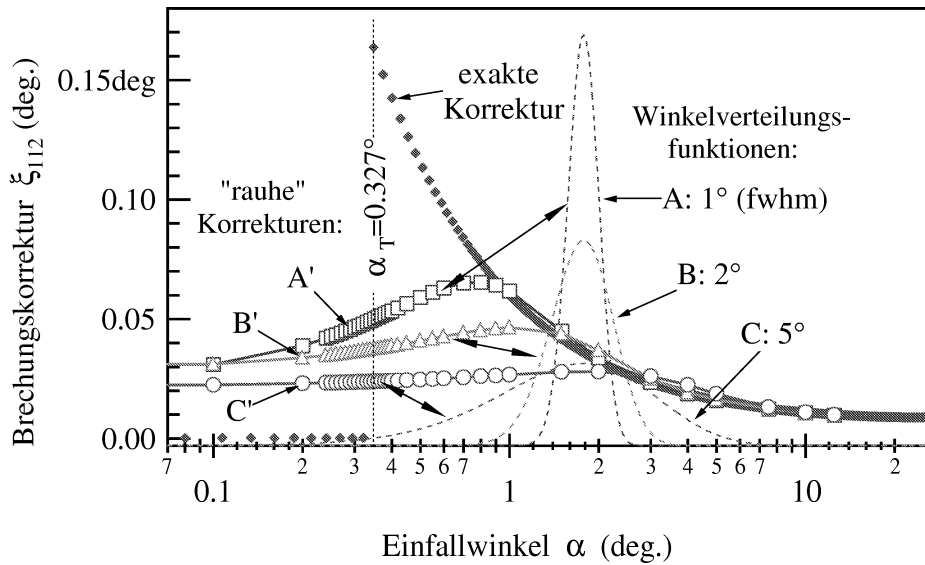


Abbildung 7.5: Veränderung der Brechungskorrektur bei rauen Oberflächen, wenn für die Summe aller Kristallfacetten eine Verteilungsfunktion des Verkippungswinkels gegenüber der Probenormalen angenommen wird. Mit zunehmender Halbwertsbreite der Winkelverteilungsfunktionen A, B, C nimmt die Auffaltung der Oberfläche stark zu. Schon bei sehr kleinen Einfallswinkeln wird das Maximum der exakten Korrektur dadurch stark nivelliert. Die Korrektur-Kurven A', B' und C' fallen unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion nicht auf Null ab. Dies erklärt qualitativ, warum an rauen Oberflächen auch unterhalb des Grenzwinkels noch Strahlung in die Schicht eintreten kann.

weiter keine Bedeutung. Es wird auch nicht davon ausgegangen, dass die Form der Korrekturkurven zutreffend ist. Weitergehende Betrachtungen verlangen die genaue Kenntnis der Winkelverteilungsfunktion von der Verkippung und eine adäquate Einbeziehung der Flächeninhaltsverteilung.

Charakteristische Korrektur ξ' . Die Brechungskorrektur nach Gleichung 4.17 kann also, wie gezeigt wurde nicht ohne weiteres auf raue Oberflächen angewendet werden. Der Effekt der Brechung an rauen Oberflächen ist stark nivelliert und bei kleinstem Einfallswinkel deutlich kleiner als nach Gleichung 4.17 an einer ideal glatten Oberfläche zu erwarten wäre. Für die weiteren Betrachtungen in dieser Arbeit wird deshalb der Brechungseffekt als untergeordneter Effekt eingestuft, solange das Intensitätsverhältnis $I_{max.}(3^\circ)/I_{max.}(0.3^\circ)$ nicht signifikant über den in Abb. 7.4 grau unterlegten Bereich hinausgeht. Die tatsächlich vorliegende Brechungskorrektur ist aufgrund der Rauigkeit nicht quantifizierbar. Es gibt aber für jede raue Oberfläche eine charakteristische Korrektur $0 < \xi' < \xi_{max}$, welche alle mikroskopischen Brechungseffekte statistisch mittelt. Dabei betrifft diese Korrektur bei einem fixen Einfallswinkel alle Ebenen des Schichtenabsorptionsmodells gleichermaßen. Damit bewirkt die charakteristische Korrektur ξ' summarisch lediglich eine Nettoverschiebung des *gesamten* Reflexes in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

Wie am Anfang des Abschnittes schon erwähnt, werden aber auch die Intensitätsverhältnisse von Spektren, die unter verschiedenen Einfallswinkeln gemessen wurden, durch Rauigkeiten der Oberfläche stark beeinflusst. Hier gilt die gleiche Überlegung. Es gibt eine für einen bestimmten

Einfallswinkel charakteristische Einkoppelung der Strahlung in die Dünnschicht, welche im Wesentlichen von der Oberflächenrauigkeit bestimmt ist. Die raue Oberfläche bewirkt dabei eine Aufteilung des Strahles in Streuverluste, Verluste durch Totalreflexion und nutzbare ‘eingekoppelte’ Strahlung, die für Beugungszwecke zur Verfügung steht. Da alle Schichten unterhalb der Oberfläche von den Verlusten gleichermaßen betroffen sind, ergibt sich ein einheitlicher Effekt für das jeweilige Spektrum, der dann als (einfallswinkelabhängiger) Skalierungsfaktor ausgedrückt werden kann.

Tiefenabhängige Inhomogenität der Zusammensetzung. Im Gegensatz dazu bewirken tiefenabhängige Zusammensetzungsgradienten im Wesentlichen eine vom Einfallswinkel abhängige Modulation der Intensitätsverhältnisse, welche zu mehr oder weniger stark verformten Reflexen führt. Die darüber hinaus vorliegende Reflexverschiebung ist genau genommen keine Verschiebung, sondern entsteht durch die einfallswinkelabhängige Mittelung verschiedener Legierungsanteile, wobei jeder dieser Anteile durch den zur Schicht gehörenden Absorptionsweg gewichtet wird. Bei starken Zusammensetzungsänderungen, wie in Abb 6.6, wird deutlich, was gemeint ist. Bei hohen Einfallswinkeln dominieren die Volumenanteile bis zum Rückkontakt der Dünnschicht, bei niedrigem Einfallswinkel die oberflächennahen Anteile der Dünnschicht. Die dabei beobachtete ‘Reflexverschiebung’ kann somit besser als ‘Legierungshub’ der Gitterkonstanten angesehen werden, welcher jedoch völlig unabhängig von der Oberflächenrauigkeit auftritt.

7.2.4.3 Schlussfolgerungen. Ist also die für die Tiefenprofilierung wichtige Information bereits vollständig in der *Ausformung* der Reflexe enthalten, können bei der Modellierung die nicht berechenbaren Effekte der Brechung an rauen Oberflächen auf einfachem Wege kompensiert werden. Da weder durch Streckung oder Stauchung der maximalen Intensität, noch durch einheitliches Verschieben der Spektren auf der 2θ -Achse ein Reflex so verformt werden kann, dass die darin enthaltene Tiefeninformation verloren geht, können diese Operationen bedenkenlos angewendet werden.

Zum einen ist ein Skalierungsfaktor unabhängig vom Einfallswinkel für alle berechneten Spektren bereits frei wählbar. Zur Kompensation der Rauigkeit wird dann für jedes einzelne Spektrum der Skalierungsfaktor angepasst, um Streuverluste an der rauen Oberfläche auszugleichen. Zum anderen ist durch die Rauigkeit für jeden Einfallswinkel eine bestimmte charakteristische Brechungskorrektur ξ' vorgegeben. Diese kann dadurch kompensiert werden, dass jedes für einen bestimmten Einfallswinkel berechnete Spektrum so verschoben wird, dass das simulierte und das gemessene Spektrum die gleiche Maximums-Position aufweisen. Damit können simulierte und gemessene Spektren in bestmögliche Deckung gebracht werden, und die Prüfung der Reflexformen von gemessenen und simulierten Spektren auf ihre Übereinstimmung kann erfolgen.

Ausschluss von Mehrdeutigkeiten. Um von vornherein Mehrdeutigkeiten der Simulation einzuschränken, ist bei der Kompensation der Rauigkeiten mittels der genannten Transformationen folgendes zu beachten:

1. Der *allein* durch die simulierten Inhomogenitäten der Zusammensetzung verursachte Verschiebungseffekt darf die beobachtete Verschiebung der einzelnen Reflexe keinesfalls überschreiten.
2. Zur quantitativen Festlegung eines Ausgangswertes für den dominierenden Legierungsanteil

kann die absolute Positionsbestimmung eines Spektrums bei großem Einfallswinkel ($> 3^\circ$) dienen, da hierbei der durch die unbekannte Brechungskorrektur verursachte Fehler zu vernachlässigen ist.

3. Bei Einfallswinkeln unter 1° ist außerdem darauf zu achten, dass die berechnete Maximums-Position noch genügend Raum für eine mehr oder weniger stark gedämpfte Brechungskorrektur lässt, die in einer mit den Kurven A', B' und C' in Abb. 7.5 kompatiblen Größenordnung liegt.
4. Ebenso ist zu prüfen, ob die Simulation die Intensitätsabfolge als Funktion des Einfallswinkels qualitativ richtig beschreibt. Das stellt sicher, dass die geometrischen Abmessungen der Probe und des Parallelstrahls richtig berücksichtigt werden.

Kapitel 8 geht auf Reflexverschiebungen, die auf Zusammensetzungsgradienten dicht unterhalb der Oberfläche zurückzuführen sind, noch genauer ein. Insbesondere werden an einem Beispiel die Anteile des Brechungseffektes und des Effektes des Zusammensetzungsgradienten einzeln abgeschätzt.

7.2.5 Modellierung der Halbwertsbreite

Abschnitt 5.2.2 nennt vier Effekte, die auf die gemessene Halbwertsbreite Einfluss haben. Weiterhin wurde herausgearbeitet, dass apparatbedingte Einfüsse auf das Linienprofil der $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen nicht vernachlässigt werden können. Die Form des Linienprofils ist einerseits durch die Asymmetrie der Halbwertsbreite, andererseits durch die Formfaktoren m_l und m_r vorgegeben. Die gemessenen Halbwertsbreiten an $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen sind zudem auch von der Zusammensetzung der Legierung abhängig und geringfügig größer, als die am Al_2O_3 -Standard gemessenen. Damit ist es notwendig, die am Al_2O_3 -Standard gemessenen Referenzwerte den Halbwertsbreiten des zu modellierenden $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Materials anzupassen. Wie unter diesen Umständen die Halbwertsbreite als Eingangsparameter der Modellierung berücksichtigt werden kann, wird in den folgenden Abschnitten erläutert.

7.2.5.1 Berücksichtigung unterschiedlicher Kristallitgrößen

Homogene Zusammensetzung. Homogen zusammengesetzte $Cu(In,Ga)Se_2$ -Proben weisen durch die Art des Wachstums bedingt keine Tiefenabhängigkeit der durchschnittlichen Kristallitgröße auf. Bei den reinen ternären Eckverbindungen $CuInSe_2$ und $CuGaSe_2$ ist die Kristallitgröße zudem sehr hoch und nimmt nur im S -System $CuInS_2$ - $CuGaS_2$ stark ab, wie in Tabelle 5.3 ersichtlich ist. Legierungen mit gemischten Ga - und In - bzw. S - und Se -Anteilen weisen größere Halbwertsbreiten auf als die reinen ternären Verbindungen. Solange die Probe jedoch durch eine konstante tiefenunabhängige Zusammensetzung charakterisiert ist, kann auch eine konstante Halbwertsbreite Γ zugeordnet werden. Γ tritt dann als freier, von der Tiefe unabhängiger Modellierungsparameter auf. Um das für die asymmetrische Form des Linienprofils maßgebliche Verhältnis der Apparatefunktion Γ_l/Γ_r in das Modell einzubeziehen, werden die am Al_2O_3 -Standard ermittelten Werte

für Γ_l und Γ_r unter Einbeziehung der Halbwertsbreite Γ der Modellierung gewichtet:

$$\Gamma'_l = \Gamma \frac{\Gamma_l}{\Gamma_l + \Gamma_r}, \quad (7.3)$$

$$\Gamma'_r = \Gamma \frac{\Gamma_r}{\Gamma_l + \Gamma_r}. \quad (7.4)$$

Inhomogene Zusammensetzung. Liegen starke Unterschiede der Zusammensetzung in der Tiefe vor, wie zum Beispiel in Abb. 6.5, ist die Annahme einer konstanten Halbwertsbreite nicht mehr gerechtfertigt. Die Kristallinität nimmt bei der Legierungsbildung schon im homogenen Fall deutlich ab, wie in Tabelle 5.3 ersichtlich ist. Bei $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ liegt τ_{112} bei rund 90 nm und kann bei pentenären Schichten, wie zum Beispiel bei $CuIn_{0.75}Ga_{0.25}S_{1.12}Se_{0.88}$, auf 27 nm abfallen. Bedenkt man den Einfluss starker Inhomogenitäten, sind gemittelte Kristallitgrößen oberhalb 90 nm kaum denkbar. Eine im Durchschnitt 2-3 μm dicke $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Schicht ist damit um das 20- bis 200fache dicker als die durchschnittliche Größe der in der Schicht vorgefundenen kohärent beugenden Kristallite. Wird von dem Effekt der Verspannung bei inhomogener Zusammensetzung zunächst einmal abgesehen, ist es auf jeden Fall angebracht, für die Halbwertsbreite Γ ein Tiefenprofil vorzusehen. Liegen die gemessenen Halbwertsbreiten noch in einem Bereich, in dem es sinnvoll ist, das apparativ bedingte Linienprofil einzubeziehen, sind die lokal errechneten Halbwertsbreiten durch

$$\Gamma_l^i = \Gamma_i \frac{2\Gamma_l}{\Gamma_l + \Gamma_r}, \quad (7.5)$$

$$\Gamma_r^i = \Gamma_i \frac{2\Gamma_r}{\Gamma_l + \Gamma_r} \quad (7.6)$$

vorgegeben. Erst wenn Γ ungefähr die doppelte Halbwertsbreite der reinen Apparatfunktion erreicht ($\Gamma > 0.33^\circ$), ist es nicht mehr sinnvoll, das Linienprofil der Apparatfunktion zugrunde zu legen. Um Fehler bei der Modellierung zu vermeiden, muss eine andere Modellfunktion für das Linienprofil verwendet werden, welche der kleinen Kristallitgröße Rechnung trägt. Eine symmetrische Pseudo-Voigt-Funktion genügt diesen Anforderungen. Inhomogene Zusammensetzungen können weiterhin mit einer tiefenabhängigen Halbwertsbreite modelliert werden.

7.2.6 Verspannungen

Die verschiedenen Formen von Verspannungen, die in polykristallinen Filmen auftreten können, sind im Abschnitt 5.2.2 mit ihren möglichen Auswirkungen auf gemessene Beugungsspektren ausführlich diskutiert worden. Es zeigt sich, dass makroskopische Verspannungen in den $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten praktisch keine Rolle spielen. Im Folgenden sollen deshalb im Wesentlichen die mikroskopischen Verspannungen, die in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten auftreten können, in ihren Auswirkungen abgeschätzt werden. Da das Schichtenabsorptionsmodell für die Modellierung tiefenabhängiger Zusammensetzungsgradienten formuliert wurde, werden insbesondere auch Verspannungen betrachtet, die auf solche Zusammensetzungsgradienten zurückgeführt werden können. Dabei werden Ober- und Grenzflächeneffekte von reinen Volumeneffekten unterschieden.

7.2.6.1 Makroskopische Verspannungen in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$. Makroskopische Verspannungen führen, wie in Kapitel 5 erläutert wurde, zu Verschiebungen von Beugungsreflexen. Liegen in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten jedoch starke Inhomogenitäten der Zusammensetzung vor, ist nicht auszuschließen, dass sie auch zu Reflexverbreiterungen führen können. Es ist deshalb notwendig $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten auf makroskopische Verspannungen hin zu untersuchen. In Abschnitt 5.2.2.4 wurde das $\sin^2\Psi$ -Verfahren erläutert, welches erlaubt, makroskopische Spannungszustände in polykristallinem Material zu bestimmen. Um die Größenordnung dieses Effektes an $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten abzuschätzen, wurden verschiedene homogen gewachsene Proben nach diesem Verfahren untersucht. Die vorgefundenen Reflexverschiebungen sind jedoch minimal. Der in der Dünnschicht vorliegende Stress ist $< 30\text{ MPa}$, was im Vergleich zu Stress in epitaktischen Systemen sehr klein ist. Dort sind Stresswerte $> 0.5\text{ GPa}$ keine Seltenheit [142, 143]. Druckspannungen in Stahl können zu Stresswerten bis 2 GPa führen [131]. Reflexverschiebungen in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ aufgrund makroskopischer Spannungen werden deshalb im Folgenden vernachlässigt.

7.2.6.2 Mikroskopische Verspannungen in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$. Der Verschiebung der Reflexe aufgrund einer sich in der Tiefe ändernden Zusammensetzung wird im Schichtenabsorptionsmodell bereits Rechnung getragen, da über die Gitterkonstante jeder Schicht eine Reflexposition eindeutig zugewiesen ist. Im Beugungsspektrum wird dann die Überlagerung der einzelnen Schichten mit der jeweiligen Reflexposition sichtbar. Reflexverbreiterungen treten auf, wenn die Gitterkonstante sich (in bestimmten Grenzen) mit der Zusammensetzung ändert.

Verspannungen durch Änderung der Zusammensetzung. Zu beachten ist aber, dass Zusammensetzungsänderungen selbst als Ursache von mikroskopischen Verspannungen zu betrachten sind, die je nach Stärke Unterschiedliches bewirken können. Die Stärke der Verspannung hängt wiederum von der legierungsbedingten Differenz der Gitterkonstanten Δa (Gitterfehlpassung) und der charakteristischen Länge l ab, über welche sich die Zusammensetzung kontinuierlich ändert:

$$\epsilon = \frac{\Delta a}{l}. \quad (7.7)$$

Zu einem gewissen Grad kann jedes Material in Abhängigkeit vom Elastizitäts- und Schermodul Verspannungen tolerieren. Die vorhandene Spannung baut sich dann über eine materialspezifische charakteristische Länge d_c ab. Liegen sehr starke Verspannungen oberhalb einer kritischen Grenze ($> \epsilon_{max}$) vor, ist die Gitterfehlpassung zu groß. Es kommt zur Bildung von Versetzungen, Stapel- und anderen Kristallbaufehlern, welche die Spannung wieder abbauen und so auf ein maximales Maß begrenzen.

Änderung der Zusammensetzung durch Verspannungen. Die Umkehr der Ursächlichkeit, nämlich der Umstand, dass Verspannungen zu einer Zusammensetzungsänderung führen, ist auch bei Chalkopyriten denkbar. Aufgrund der nachgewiesenen, und bei Zimmertemperatur hohen, Mobilität von Cu in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen [17, 66, 67] ist eine spannungsbedingte Migration von Cu -Rümpfen innerhalb der kristallinen Matrix nicht auszuschließen. Diese wird häufig als

Erklärung für das Zustandekommen einer Cu -verarmten elektrisch typinvertierten Oberflächendefektphase herangezogen. Die umfassende Erörterung aller Faktoren, wie zum Beispiel die Fermi-niveauabhängige Bildungsenthalpie von Gitterdefekten oder das Vorhandensein elektrostatisch wirkender Dipolschichten, würde den Rahmen dieser Arbeit jedoch überschreiten. Hier genügt es, die nachgewiesene Diffusion von Cu in der polykristallinen $Cu(In,Ga)Se_2$ -Matrix zur Kenntnis zu nehmen. Die in Grenzen vorhandene Mobilität von Cu wirkt damit in jedem Fall abrupten Übergängen innerhalb kristalliner Bereiche und deren Grenzflächen entgegen. Sie beschränkt so die Steigung möglicher Zusammensetzungsgradienten m_{max}^Z und damit gleichzeitig die maximal mögliche (auf Zusammensetzungsänderungen beruhende) Verspannungen ϵ_{max} . Die Größe beider Parameter wird im Folgenden für $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen abgeschätzt.

Maximale Verspannung ϵ_{max} . Tabelle 5.3 listet die integrierten Breiten der wichtigsten ternären Eckverbindungen zusammen mit den Referenzdaten des Al_2O_3 -Standards auf. Wird die Verbreiterung des $CuGaS_2$ gegenüber dem Al_2O_3 -Standard allein einer spannungsinduzierten (symmetrischen) Reflexverbreiterung zugeschrieben, ergibt sich nach Gleichung 5.17 eine gemittelte Verspannung $\bar{\epsilon}$ von 0.068. Jesser und van der Merwe haben Verspannungen und kritische Dicken ganz allgemein an epitaktischen Schichten in Supergittern untersucht [144, 145]. Wird die Verspannung alleine einer Gitterfehlpassung zugeschrieben, ergibt sich nach ihren Berechnungen eine kritische Dicke von wenigen Monolagen (<10). Experimentell haben Kobayashi *et al.* [146] verspannte $ZnSe$ - $ZnTe$ -Übergitter untersucht. Die nur durch die Gitterfehlpassung bedingte Verspannung beträgt bei diesem System 0.073, ist also mit dem Wert für das $CuInSe_2$ - $CuGaS_2$ -System vergleichbar. Ein epitaktisches Wachstum des $ZnSe$ - $ZnTe$ -Übergitters erstreckt sich auf maximal 10 Monolagen, was mit den ganz allgemeinen Rechnungen von van der Merwe übereinstimmt. Unterstellt man die Übertragbarkeit der an Zinkblendestrukturen gefundenen kritischen Länge auf das lokale Wachstum eines Kristallites in einer polykristallinen Dünnschicht der Chalkopyritstruktur⁵, würde das bedeuten, dass diese nur über wenige Monolagen aufrecht erhalten werden. Der überwiegende Anteil der kristallinen Aggregate kann jedoch nur Spannungen aufnehmen, die unterhalb einer Grenze ϵ_{max} liegen.

Wird ungeachtet dessen zugrunde gelegt, die Reflexverbreiterung in $CuGaS_2$ beruhe auf mikroskopischer Verspannung, müssten in der ganzen Dünnschicht Verspannungen von bis zu 0.07 vorliegen. Da sich die Verspannungen innerhalb weniger Monolagen durch Versetzungen und Gitterbaufehler unregelmäßig abbauen würden, ist die durchschnittliche Größe der kristallinen Aggregate auf $< 10 \text{ nm}$ begrenzt. Die integrale Breite eines solchen Systems würde dann auf über 0.4° ansteigen. Dies ist aber nicht mit der gemessenen integralen Breite kompatibel (0.22°), denn auch ein verzerrtes System kann nicht kleinere integrierte Breiten aufweisen, als die vorgefundenen kristallinen Bezirke zulassen. Die Annahme, die Reflexverbreiterung am $CuGaS_2$ sei alleine auf mikroskopische Verspannungen und Gitterfehlpassung zurückzuführen, ist also nicht haltbar.

Abschätzung der maximalen Verspannung einer Cu -verarmten Oberfläche. Beruhen die Verspannungen auf Änderungen der Zusammensetzung an der Oberfläche, so kann über die

⁵ Diese kann direkt aus der Zinkblendestruktur abgeleitet werden.

Gitterkonstanten und eine Abschätzung der Länge, über die sich die Zusammensetzungsänderung erstreckt, die mittlere mikroskopische Verspannung grob eingegrenzt werden. Hierfür eignet sich besonders die in Kapiteln 2 und 3 beschriebene *Cu*-verarmte Oberflächendefektschicht, welche stöchiometrisch der *CuIn₃Se₅*-Phase gleichzusetzen ist. Die größte Differenz ergibt sich für den Gitterparameter *c*. Im Vergleich zu stöchiometrischem *CuInSe₂* beträgt der Unterschied 0.1 Å. Die Oberflächendefektphase reicht den Literaturangaben zufolge 20-50 nm in die Tiefe der Probe [24]. Der Übergang zum stöchiometrischen *CuInSe₂* wird deshalb die Schichtdicke selbst nicht übersteigen dürfen. Da aus den genannten Gründen zudem keine abrupten Grenzflächen zu erwarten sind, wird von einer Grenzschicht ausgegangen, die sich über mindestens 5-10 Elementarzellen in Richtung der *c*-Achse erstreckt ($\sim 10\text{nm}$). Dies entspricht der im Kapitel 5 gemessenen minimalen Schichtdicke und ist mit der Untergrenze der Kristallitgröße in Tabelle 5.3 kompatibel. Da sich das Volumen damit über intakte kristalline Bereiche erstreckt, könnten solche Verspannungen im Beugungsspektrum sichtbare Spuren hinterlassen. Die damit vorliegende Verspannung parallel zur *c*-Achse kann somit auf maximal $\epsilon_{max} = (0.01/10)1.0 \times 10^{-4}$ beziffert werden. Wird sie als über das Probenvolumen gemittelte und *inhomogen* vorliegende Verspannung interpretiert, ergibt sich, selbst bei großzügiger Abschätzung von $10 \times \epsilon_{max} = 1.0 \times 10^{-3}$, über die Gleichungen 5.17 und 5.18 eine Verbreiterung des gemessenen Profils um 0.0012° bezogen auf die gemessene integrale Breite der Apparatefunktion (0.171° , in Tab. 5.3). Das ist ein Wert, der innerhalb des Fehlerbalkens der gemessenen integrierten Breite liegt.

Abschätzung maximaler Verspannung in *Cu(In,Ga)(S,Se)₂*-Volumenmaterial. Beruhen die Verspannungen auf Änderungen der Zusammensetzung im Volumen, so kann mit ϵ_{max} sowie der maximalen Änderung der Gitterkonstante nach der Gleichung 7.7 eine Abschätzung der Länge *l* erfolgen, über die sich die Zusammensetzungsänderung erstreckt. Bezüglich der beiden Verbindungen *CuInSe₂* und *CuGaS₂* liegen im *Cu(In,Ga)(S,Se)₂*-System die größten Unterschiede in den Gitterkonstanten vor. Für die *c*-Achse beträgt der Unterschied 1.179 Å. Wird nun wieder eine maximale inhomogene Verspannung von $10 \times \epsilon_{max} = 1.0 \times 10^{-3}$ angenommen, ergibt sich eine Distanz von $\sim 12\text{ nm}$. Geht man davon aus, dass solche Verspannungen im gesamten Volumen vorherrschen (damit sie eine messbare Reflexverbreiterung verursachen), müsste die *Cu(In,Ga)(S,Se)₂*-Dünnschicht aus lauter *CuInSe₂*-*CuGaS₂*-Schichten als eine Art ‘polykristalline Übergitter’-Struktur zusammengesetzt sein. Für praktische Solarzellen-Anwendungen sind jedoch Zusammensetzungsänderungen der *Cu(In,Ga)(S,Se)₂*-Absorberschicht in dieser Größenordnung ungeeignet. Wegen der Kontinuität des Leitungs- und Valenzbandes in der Tiefe der Schicht verbieten sich geradezu elektrische Barrieren, die auf starke lokale Änderungen der Zusammensetzung in der Tiefe zurückzuführen sind. Ga-Gradienten, die bei der Optimierung von Hocheffizienzsolarzellen auftreten, haben Steigungen, die aus diesen Erwägungen nicht größer sind als $\frac{0.3\text{Å}}{100\text{nm}}$. Der Gleichung 7.7 zufolge liegt dann die maximal mögliche Verspannung bei einer Größenordnung von $\epsilon_{max} < 0.0003$. Wird diese wieder als ausschließlich inhomogene mikroskopische Verspannung gewertet, ergeben sich hieraus praktisch nicht messbare Linienverbreiterungen.

Einfluss der Korngrenzen. Treten durch eine veränderte Oberflächenterminierung an den $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Korngrenzen Verspannungen auf, so gelten ähnliche Überlegungen wie für die Cu -verarmte Oberfläche. Hinzuzufügen ist, dass die Korngrenzen jedoch kaum Zusammensetzungsgradienten in der Größenordnung aufweisen, die über die der Oberflächendefektschicht hinausgehen. Bestehen extreme Spannungen, ist der Übergang vom verzerrten Rand des Kornes ins Innere sehr kurz, da es bereits nach wenigen Monolagen zu Gitterbaufehlern kommt, welche die Spannungen abbauen. Erstrecken sich die Verspannungen auf die gesamte Kristallitgröße, gelten wieder die oben genannten Abschätzungen.

Segregationen. Schließlich sind auch Segregationen innerhalb eines Wirtskristalls mögliche Ursachen von mikroskopischen Verspannungen in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten. Deshalb soll über die wichtigsten Ergebnisse von Untersuchungen an Sekundärphasenausscheidungen im $CuGaSe_2$ und $CuInS_2$ berichtet werden. In Cu -reich gewachsenem $CuGaSe_2$ treten Ausscheidungen von $Cu_{1.85}Se$ und Cu_7Se_4 auf, die Nadenau mit hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie untersucht hat [147]. Die Einbettung der 25-35 nm großen Einschlüsse in den Wirtskristall erfolgt zumindest in einer kristallografischen Achse versetzungsfrei. Die bei einer Gitterfehlpassung von bis zu 2.2% auftretenden Spannungen verteilen sich auf eine Umgebung von 30 nm. Die daraus abgeschätzte Verspannung von $\epsilon = 8 \times 10^{-4}$ ist auch in diesem Fall deutlich kleiner als $\epsilon_{max} = 0.001$. Hahn weist in epitaktisch gewachsenen $CuInS_2$ -Dünnschichten durch Elektronenbeugung binäre Ausscheidungen der Cu_xS -Phase nach, welche gegenüber dem Chalkopyrit als Fremdphase segregieren [103]. In XRD-Untersuchungen konnte Hahn diese jedoch nicht belegen, was auf einen ähnlichen Sachverhalt hindeutet wie den von Nadenau im $CuGaSe_2$ vorgefundenen. Die in der Tabelle 5.3 zusammengestellten integrierten Breiten lassen erkennen, dass alle S -haltigen Verbindungen besonders stark verbreiterte Reflexe aufweisen. Es wäre zu klären, ob die Verbreiterung bei stark S -haltigen $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen allein auf einen Kristallitgrößeneffekt zurückzuführen ist, oder ob hier tatsächlich auch Verspannungen durch Fremdphasensegregationen eine signifikante Rolle spielen.

Zusammenfassung. Die größte abgeschätzte Reflexverbreiterung kann mit $\beta_S = 0.0012^\circ$ beziffert werden. Bezogen auf die integrale Breite der Apparatefunktion von 0.171° und die im $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -System vorgefundenen Reflexverbreiterungen von bis zu $\beta_S = 0.138^\circ$ ($CuInSe_2$ - $CuGaS_2$) kann aufgrund der voranstehenden Untersuchungen davon ausgegangen werden, dass Reflexverbreiterungen, die auf mikroskopischen Verspannungen beruhen, in den gemessenen Spektren in praktisch nicht nachweisbarer Größenordnung vorliegen.

7.2.7 Begrenzte Eindringtiefe unterhalb 1° -Einfallswinkel

Scheinbare Abnahme der Kristallitgröße. Im letzten Abschnitt wurde der Einfluss von Verspannungen im $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Materialsystem auf die Beugungsspektren ganz allgemein untersucht. Mit den gefundenen Abschätzungen für die Wirkung inhomogener Verspannungen kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Reflexverbreiterungen fast ausschließlich Zusammensetzungsänderungen in der Tiefe und einer begrenzten Kristallitgröße zuzuschreiben sind. Diese Betrachtung bleibt solange gültig, wie sichergestellt ist, dass die Eindringtiefe in z -Richtung ausreicht,

um die kristallinen Bezirke gleichmäßig auszuleuchten. Bei sehr kleinen Einfallswinkeln sinkt jedoch die Eindringtiefe je nach Absorptionskoeffizient und kann die durchschnittliche Kristallitgröße unterschreiten. Liegen zusätzlich die Beugungsebenen weitgehend parallel zur Probenoberfläche⁶, wie in Abb. 4.4 b) angedeutet, wird nur noch ein Teil des kristallinen Bereiches durch die einfallende Röntgenstrahlung gleichmäßig angeregt. Wegen der fehlenden Intensität in den tieferliegenden Netzebenen wird die Röntgenstrahlung nicht am ganzen kristallinen Bereich effektiv gebeugt. Das schlägt sich in einer Verbreiterung des Beugungsreflexes nieder, die nicht fälschlich als Abnahme der Kristallitgröße interpretiert werden darf.

Abnehmende Transparenz an Al_2O_3 und $CuInSe_2$. Im Kapitel 5 wurde dieser Effekt an zwei Beispielen beschrieben. Abb. 5.6 a) macht ihn am Al_2O_3 -Standard für Winkel unterhalb 1° gut sichtbar. Bei der in b) dargestellten $CuInSe_2$ -Probe ist er aufgrund der stärkeren Absorption des Materials ausgeprägter. Allerdings kann bei der $CuInSe_2$ -Probe nicht ausgeschlossen werden, dass die Zunahme der integralen Breite zumindest teilweise auch mit einer Cu -verarmten Oberflächendefektschicht zusammenhängt. Der Effekt abnehmender Probentransparenz kann aber nur in die Modellrechnung integriert werden, wenn ihr Ausmaß an einer geeigneten Referenzprobe hinreichend genau zu bestimmen ist. Weil die Absorption des Al_2O_3 -Standards im Vergleich zu $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen deutlich schwächer ist, kann in diesem Fall nicht auf die Referenzmessungen am Al_2O_3 -Standard zurückgegriffen werden.

Cu -reich geätzte Referenzprobe. Es wird eine Referenzprobe benötigt, die mit $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten direkt vergleichbar ist. Zu diesem Zweck wurde ein $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschicht unter Cu -reichen Wachstumsbedingungen hergestellt und das an der Oberfläche segregierende Cu_xSe anschließend durch kurzes KCN-Ätzen entfernt. Die Dünnschicht weist aufgrund des Cu -reichen Wachstums große kristalline Bereiche auf. Die gemessenen Halbwertsbreiten liegen bei 0.165° , was nur unwesentlich von denen des Al_2O_3 -Standards abweicht. Die durchschnittliche Kristallitgröße wurde aus mehreren Messungen bei Einfallswinkeln $> 2^\circ$ bestimmt und beträgt 150 nm . Durch das kurze Ätzen ist sichergestellt, dass zum einen die Rauigkeiten mit In -reichen Proben vergleichbar sind ($I_{max.}(3^\circ)/I_{max.}(0.3^\circ) = 7.1$, $\phi = 6.12$, vgl. Abb. 7.4), zum anderen, dass nicht zuviel Cu entfernt wird, damit es nicht zur Bildung einer auch nur in Ansätzen Cu -verarmten Oberfläche kommt. Die Zunahme der gemessenen Halbwertsbreite mit abnehmendem Einfallswinkel ($< 1^\circ$) wurde durch Anpassungen einer SP-VII-Funktion an die GIXRD-Messungen des 112-Reflexes ausgewertet. Tabelle 7.1 fasst die Ergebnisse zusammen. Zusätzlich wurden aus den Halbwertsbreiten die Kristallitgrößen τ_{112} berechnet. Mittels des Schichtenabsorptionsmodells wurde durch Ausprobieren bestimmt, ab welcher Tiefe z^* die Schicht optisch dicht ist⁷. Die scheinbare Abnahme der Kristallitgröße für Einfallswinkel $< 1^\circ$ ist in der Tabelle 7.1 gut nachzuvollziehen. Außerdem wird deutlich, dass der Effekt nur für Einfallswinkel $< 2^\circ$ relevant ist. Die Tiefe der optischen Dichte

⁶ Liegt der Beugungswinkel nahe 180° , durchdringt der streifend einfallende Strahl die Netzebenen nahezu senkrecht. In diesem Fall liegen optimale Bedingungen für die Ausleuchtung des gesamten kristallinen Bereiches vor.

⁷ Veränderungen tiefenabhängiger Parameter in Schichten, die tiefer liegen als z^* , dürften in den simulierten Spektren keine signifikanten Veränderungen mehr hervorrufen.

Tabelle 7.1: Zunahme der Halbwertsbreite mit abnehmender Proben­transparenz bei kleinen Einfallswinkeln.

Einfallswinkel (deg.)	Γ_α (deg.)	$\Delta\Gamma_\alpha$ ($\times 10^{-3}$ deg.)	z^* nm	τ_{112} nm
1.0	0.1740	9.0	345	148
0.8	0.1775	12.5	290	125
0.6	0.1825	17.5	245	105
0.4	0.1945	29.5	185	79.3
0.3	0.2105	45.5	146	62.5

z^* ist erwartungsgemäß deutlich größer. Die Werte für z^* stimmen mit den Eindringtiefen bei 90% Absorption in Abb. 5.1 gut überein.

Modellierung abnehmender Proben­transparenz. Zuletzt stellt sich die Frage, wie diese Referenzmessungen in das Schichtenabsorptionsmodell einbezogen werden können. Da es sich um einen geometrischen Effekt handelt, der unabhängig von der Probe auftritt⁸, können die Halbwertsbreiten Γ_l und Γ_r , die zur Modellierung der i -ten Schicht benötigt werden, nach einer Auswahlregel bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \Gamma_l^i &= \Gamma_\alpha^i \frac{2\Gamma_l}{\Gamma_l + \Gamma_r} \\ \Gamma_r^i &= \Gamma_\alpha^i \frac{2\Gamma_r}{\Gamma_l + \Gamma_r} \end{aligned} \quad \text{mit} \quad \Gamma_\alpha^i = \begin{cases} \Gamma_i & \text{für } \Gamma_i > \Gamma_\alpha \\ \Gamma_\alpha & \text{für } \Gamma_i < \Gamma_\alpha \end{cases} . \quad (7.8)$$

Hierbei ist Γ_α der in der Tabelle 7.1 einfallswinkleabhängig angegebene Mindestwert der Halbwertsbreite. Die durch die eingeschränkte Proben­transparenz bedingte Halbwertsbreite von Γ_α darf also nicht unterschritten werden.

7.2.8 Zusammenfassung

Die vorstehend beschriebenen Phänomene haben also der Gültigkeit des in Abschnitt 7.1.4 eingeführten Schichtenabsorptionsmodells enge Grenzen gesetzt. Die wichtigsten Aspekte sind hier noch einmal zusammengefasst:

- Zunächst ist sicher zu stellen, dass die zu modellierenden Dünnschichten eine nur in der Tiefe variierende Zusammensetzung aufweisen. Treten nämlich auch laterale Inhomogenitäten in der Zusammensetzung hinzu, können die verfeinerten Zusammensetzungstiefenprofile mit starken Fehlern behaftet sein. Außerdem ist die Eindeutigkeit der impliziten Lösung nicht mehr gewährleistet.
- Im Hinblick auf die Legierungsbildung bei gleichbleibender Kristallstruktur ist zu prüfen, ob Veränderungen des Struktur­faktors auf die Modellierung einen signifikanten Einfluss haben. Bei

⁸ Von dem Effekt stark unterschiedlicher Oberflächenrauigkeiten muss dabei abgesehen werden.

mehrphasigen Systemen mit verschiedenen Kristallstrukturen müssen dann die in der Regel stark unterschiedlichen Strukturfaktoren berücksichtigt werden.

- Die Einbeziehung von Orientierungseffekten ist nicht notwendig, solange die Modellierung sich auf einen Beugungsreflex beschränkt und keine tiefenabhängigen Orientierungen innerhalb des Dünnschichtsystems vorliegen.
- Der Einfluss von Oberflächenrauigkeiten auf die Brechung bei kleinen Einfallswinkeln kann nicht genau quantifiziert werden. Die dadurch hervorgerufenen Verschiebungen und Intensitätsmodulationen können aber - mit entsprechender Vorsicht - kompensiert werden. Die Analyse von tiefenabhängigen Zusammensetzungen stützt sich dann allein auf die *Form* der Reflexe bei unterschiedlichen Einfallswinkeln.
- Die Halbwertsbreite muss der jeweiligen Probe angepasst werden. Liegen extreme Zusammensetzungsgradienten vor, ist eine tiefenabhängige Modellierung der Halbwertsbreite notwendig.
- Die Wirkung abnehmender Proben­transparenz auf die Halbwertsbreite von Beugungsreflexen bei kleinsten Einfallswinkeln kann anhand einer geeigneten Probe quantifiziert und durch eine einfache Auswahlregel in den Modellalgorithmus integriert werden.
- Es wurde gezeigt, dass makroskopische Spannungen in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Schichten praktisch nicht vorliegen, und dass mikroskopische Spannungen auf die gemessenen Halbwertsbreiten nur einen kaum messbaren Einfluss haben. Die Modellierung enthält aus diesem Grund keine Parameter, um Spannungen in die Berechnung mit einzubeziehen.

Wie sich gezeigt hat, sind $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichtsysteme in besonderer Weise für das Schichtenabsorptionsmodell geeignet, da einige der Effekte, welche die Modellierung komplizierter machen, nicht auftreten oder vernachlässigt werden können. Soll das Schichtenabsorptionsmodell auf andere Dünnschichtsysteme übertragen werden, sind alle genannten Aspekte zu überprüfen. Gegebenenfalls ist auch eine entsprechend Erweiterung des Modellierungsalgorithmus erforderlich.

7.3 Berechnung von Beugungsspektren

7.3.1 Algorithmus und Profilkurve

Im Folgenden wird die mathematische Grundlage der Modellierung wiedergegeben. Das Gesamtspektrum eines Reflexes unter einem bestimmten Einfallswinkel α wird als Überlagerung von einzelnen Beugungsspektren errechnet. Die zu modellierende Dünnschicht wird dazu konzeptionell in n planparallele Schichten zerlegt. Summiert wird über alle n Schichten. Jede Schicht liefert also einen Beitrag zur Intensität des Gesamtbeugungsspektrums. Im vorliegenden Ansatz wird jeder Schicht ein Beugungsreflex mit definierter Intensität, Position und Form zugeordnet. Ist der Beitrag zur Intensität des Beugungsreflexes für einen bestimmten Winkel θ_x von der i -ten Schicht bekannt⁹, so ergibt sich die Intensität des modellierten Beugungsspektrums für den Winkel θ_x bis auf einen

⁹ θ_x liegt in der unmittelbaren Umgebung des Maximums des zu untersuchenden Beugungsreflexes.

beliebigen Skalierungsfaktor I_0 als:

$$I(\alpha, \theta_x) = I_0 \sum_{i=1}^n I_i(\alpha, \theta_x). \quad (7.9)$$

Die Berechnung der Intensität von Beugungsreflexen bei bekannter Position und Halbwertsbreite erfolgt mit einer SP-VII-Funktion, die im Kapitel 5 bereits beschrieben wurde. Lokal ist sie für die i -te Schicht gegeben durch

$$S_i(\theta) = \begin{cases} C_l \frac{I_i}{\left(\frac{\Gamma_l^i + \Gamma_r^i}{2}\right) \left(1 + 4 \left(2^{\frac{1}{m_l}} - 1\right) \left(\frac{\theta - \theta_i}{\Gamma_l^i}\right)^2\right)^{m_l}} & \theta \leq \theta_i \\ C_r \frac{I_i}{\left(\frac{\Gamma_l^i + \Gamma_r^i}{2}\right) \left(1 + 4 \left(2^{\frac{1}{m_r}} - 1\right) \left(\frac{\theta - \theta_i}{\Gamma_r^i}\right)^2\right)^{m_r}} & \theta > \theta_i \end{cases} \quad (7.10)$$

Der Beugungswinkel θ entspricht dem $2\theta'$ -Winkel eines Diffraktogrammes. Die Transformation $\theta' = \theta/2$ wird nachfolgend als gegeben vorausgesetzt. Die Kennzeichnung des 2θ -Winkels durch den Strich wird der Einfachheit halber weggelassen. Die Definition der SP-VII-Funktion zerfällt in zwei Hälften. Für $\theta \leq \theta_i$ ist m_l der Formparameter für die linke Hälfte des Reflexes und Γ_l^i die zugeordnete Halbwertsbreite. Für die rechte Hälfte (Gleichung 7.10) gelten entsprechend m_r und Γ_r^i . Die Halbwertsbreiten werden nach Gleichung 7.8 bestimmt. Die vier Parameter $m_l, m_r, \Gamma_l, \Gamma_r$ fixieren im Wesentlichen die asymmetrische Form des Beugungsreflexes und wurden aus den einfallswinkelabhängigen Messungen der Apparatefunktion am Al_2O_3 -Standard gewonnen, wie im Abschnitt 5.3.2 genau beschrieben wurde. Es fällt auf, dass nur die Halbwertsbreiten tiefenabhängig modelliert werden, nicht jedoch die Formparameter m_l und m_r . Die Voruntersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Form *überwiegend* von apparativen Einflüssen bestimmt wird, während die Halbwertsbreite *ausschließlich* probenabhängig ist. Die Normierungsfaktoren C_l und C_r hängen nur vom Formparameter m ab:

$$C_{l,r} = \left(\frac{4 m_{l,r} \left(2^{\frac{1}{m_{l,r}}} - 1\right)}{\pi (m_{l,r} - 0.5)} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (7.11)$$

Die übrigen Parameter der SP-VII-Funktion in der Gleichung 7.10 sind die Intensität I_i und die Maximums-Position des Reflexes θ_i der i -ten Schicht. Diese beiden Parameter werden für jede Schicht neu berechnet und enthalten implizit ein durch die Elementverteilung gegebenes Tiefenprofil.

Alternative Profilfunktionen. Für den Fall der Modellierung von Dünnschichten, die besonders kleine Kristallite aufweisen, wurde bereits begründet, dass eine Pseudo-Voigt-Funktion eingesetzt werden kann. Diese ist in der Gleichung 5.20 definiert. Die darin enthaltene Lorentz-Funktion (L)

ist durch

$$L(\theta) = \frac{I_i}{\Gamma_i} \frac{2}{\pi} \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{\theta - \theta_i}{\Gamma_i} \right)^2} \quad (7.12)$$

gegeben und die Gauß-Funktion (G) ist durch

$$G(\theta) = \frac{I_i}{\Gamma_i} \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi}} \exp \left(-4 \ln(2) \left(\frac{\theta - \theta_i}{\Gamma_i} \right)^2 \right) \quad (7.13)$$

definiert. Der Faktor η in Gleichung 5.20 wird dann anhand eines geeigneten Spektrums angepasst.

7.3.2 Position des Maximums

Die Position des Maximums θ_i ist eine Funktion des lokalen Netzebenenabstandes d_i des betrachteten Beugungsreflexes. Für das tetragonale Gitter des Chalkopyrits gilt

$$d_i = \frac{a_i}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a_i}{c_i} \right)^2}}, \quad (7.14)$$

wobei h, k und l die Miller'schen Indices des Beugungsreflexes bilden und die Gitterkonstanten a_i und c_i lokal über die Zusammensetzung und das Vegard'sche Gesetz definiert sind:

$$a_i = a_{CIS} + m_{sse}^a sse + m_{ggi}^a ggi + m_{cgi}^a \left(2 - 4 \frac{cgi}{1 + cgi} \right), \quad (7.15)$$

$$c_i = c_{CIS} + m_{sse}^c sse + m_{ggi}^c ggi + m_{cgi}^c \left(2 - 4 \frac{cgi}{1 + cgi} \right). \quad (7.16)$$

Hierbei sind a_{CIS} und c_{CIS} die elementaren Gitterkonstanten im Chalkopyritgitter von *stöchiometrischem* $CuInSe_2$. Die sechs Steigungsparameter $m_{sse}^a, m_{ggi}^a, m_{cgi}^a, m_{sse}^c, m_{ggi}^c$ und m_{cgi}^c beschreiben die lineare Änderung der Gitterkonstanten a und c nach dem Vegard'schen Gesetz. Für die Legierung von $CuInSe_2$ und $CuInS_2$ sind m_{sse}^a und m_{sse}^c die entsprechenden Steigungsparameter, für die Legierung von $CuInSe_2$ und $CuGaSe_2$ sind es m_{ggi}^a und m_{ggi}^c . Der Einfluss der Cu -Verarmung wird allgemein für alle Verbindungen durch m_{cgi}^a und m_{cgi}^c gesteuert. Die Steigungsparameter werden direkt aus den in der Tabelle 3.1 angegebenen Literaturdaten der reinen ternären Eckverbindungen errechnet. Der jeweilige Legierungsanteil ist durch die Fraktionen sse, ggi und cgi vorgegeben, die mit ihrem zulässigen Wertevorrat wie folgt definiert sind:

$$sse = \frac{S}{S + Se}, \quad 0 \leq sse \leq 1, \quad (7.17)$$

$$ggi = \frac{Ga}{Ga + In}, \quad 0 \leq ggi \leq 1, \quad (7.18)$$

$$cgi = \frac{Cu}{Ga + In}, \quad 0.5 \leq cgi \leq 1. \quad (7.19)$$

Das Verhältnis der Hauptachsen (c/a) im Chalkopyritgitter hat beim tetragonalen Gittertyp idealerweise den Wert 2. Die Abweichung vom Idealwert hängt von der Zusammensetzung der Legierung ab und ist als Chalkopyritverzerrung bekannt. Für reines $CuGaSe_2$ beträgt $(c/a) = 1.965$, im reinen $CuInS_2$ ist $(c/a) = 2.016$ (vgl. Tab. 3.1). Durch die direkte Berechnung des lokalen Netzebenenabstandes aus den Gitterkonstanten a und c wird die Verzerrung automatisch berücksichtigt, wobei im vorliegenden Modell davon ausgegangen wird, dass sich die Verzerrung bei Mischlegierungen ebenso linear überlagert wie die Gitterkonstanten nach dem Vegard'schen Gesetz¹⁰. Aus dem nach der Gleichung 7.14 bestimmten Netzebenenabstand und der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung ergibt sich schließlich gemäß dem Bragg'schen Gesetz der Beugungswinkel als

$$\theta_i = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda}{2 d_i} \right). \quad (7.20)$$

7.3.3 Intensität

Die Bestimmung des Intensitäts-Parameters I_i einer Schicht in Gleichung 7.10 erfordert etwas mehr Aufwand. Hier gehen entscheidend die GIXRD-Geometrie, die Absorptionsverhältnisse und mehrfach die Elementverteilung in der Tiefe ein. Zugrunde liegt die Gleichung 5.3, welche die Schwächung der Röntgenstrahlung beim Durchgang durch die Materie beschreibt.

Einfluss der Absorption. Die Intensität ist exponentiell von der Länge x des Absorptionsweges abhängig,

$$I \sim \exp \left(- \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \rho x \right), \quad (7.21)$$

wobei die Dichte ρ und auch der MAK (μ/ρ) von der Zusammensetzung selber abhängig sind. Die Bestimmung des Exponentialfaktors in der Gleichung 7.21 für die i -te Schicht muss aus diesem Grunde als Summe über alle darüberliegenden Schichten ausgeführt werden:

$$I_i \sim \exp \left(\sum_{j=1}^i - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_j \rho_j x_j \right), \quad (7.22)$$

und zwar mit x_j als Summe der Weglänge von einfallendem und ausfallendem Strahl,

$$x_j = \frac{z_j - z_{j-1}}{\sin(\alpha)} + \frac{z_j - z_{j-1}}{\sin(\beta)}, \quad (7.23)$$

welche sich durch den Einfallswinkel α und den Ausfallswinkel β sowie die lokale Schichtdicke $z_j - z_{j-1}$ ergibt. In Abb. 7.1 ist zur Veranschaulichung ein Dünnschicht schematisch in planparallele Schichten mit nach oben abnehmender Schichtdicke unterteilt. Es ist angedeutet, wie der Beitrag zum Gesamtbeugungsspektrum der i -ten Schicht durch unterschiedliche Absorptionsverhältnisse

¹⁰ Die in Kapitel 3 festgestellte Abweichung von der Bilinearität wird hierbei vernachlässigt. Dies spielt insofern keine Rolle, als die Stöchiometrie in den in Kapitel 3 erwähnten Grenzen bleibt, die Verbindungen also nicht zu Ga - und S -haltig werden.

von den darüberliegenden Schichten beeinflusst wird.

Einfluss des Streuvolumens. Weiterhin ist der Intensitäts-Parameter I_i in der Gleichung 7.10 zum Volumen V_i der i -ten Schicht proportional. Das Volumen einer Schicht ist von der Geometrie der Probe und dem Einfallswinkel abhängig, aber auch von der Unterteilung der Probe in einzelne Schichten. Eine nicht äquidistante Einteilung kann einen rechentechnischen Vorteil mit sich bringen, wenn die obersten Schichten feiner unterteilt werden als tieferliegende. Da der Einfluss einer einzelnen Schicht auf das errechnete Gesamtprofil aufgrund der Absorption mit der Schichttiefe stark abnimmt, ist es für besonders genaue Berechnungen von Vorteil, die Einteilung der einzelnen Schichten an der Oberfläche zu verfeinern. Auf diese Weise wird bei gleicher Anzahl von Schichten eine höhere Rechengenauigkeit erzielt (siehe auch Abb. A.2 im Anhang). Für das Volumen V_i der i -ten Schicht gilt

$$V_i = l h (z_{i+1} - z_i) , \quad (7.24)$$

wobei $(z_{i+1} - z_i)$ die von der Unterteilung abhängige lokale Schichtdicke ist, h die Höhe des Parallelstrahlbündels auf der Probe bezeichnet¹¹ und für l je nach Einfallswinkel α gilt:

$$l = \begin{cases} \frac{b}{\sin(\alpha)} & \text{wenn } \alpha \geq \alpha_c , \\ l_{max} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (7.25)$$

In der voranstehenden Gleichung ist b die Breite des einfallenden Parallelstrahlbündels und l_{max} die geometrische Begrenzungslänge der Probe (siehe Abb. 4.3). Die Berechnung des kritischen Winkels α_c erfolgt über die Gleichung 4.1.

Absorption und Volumen. Abschließend kann der Intensitäts-Parameter I_i aus Gleichung 7.10 bis auf einen beliebigen Skalierungsfaktor I_0 wir folgt zusammengefasst werden:

$$I_i = I_0 l h (z_{i+1} - z_i) \exp \left(\sum_{j=1}^i - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_j \rho_j \frac{z_j - z_{j-1}}{\sin(\alpha)} + \frac{z_j - z_{j-1}}{\sin(\beta)} \right) . \quad (7.26)$$

Die Berechnung der von der Zusammensetzung abhängigen Größen ρ_j und $(\mu/\rho)_j$ wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

7.3.4 Zusammensetzung, Dichte und Massenabsorptionskoeffizient

Zusammensetzung. Wie im letzten Abschnitt schon angedeutet, werden die Tiefenprofile der Elementverteilung nicht direkt prozentual angegeben, sondern über die Verhältnisse in den Gleichungen 7.17-7.19 berechnet. Dieses Vorgehen beruht auf einem Gleichungssystem, welches bei der Elementverteilung den sogenannten pseudobinären Schnitt $In_2Se_3-Cu_2Se$ berücksichtigt [104]. Hierbei ist, bezogen auf Atomprozent der Verbindung, die Summe von S und Se immer 50% und die

¹¹ Das gilt, wenn die Probenbreite nicht begrenzend wirkt.

7 Modellierung von Beugungsspektren an $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnfilmen

Summe der Metalle ebenfalls 50%:

$$Cu + In + Ga = 50 , \quad (7.27)$$

$$Se + S = 50 . \quad (7.28)$$

Die Verteilung des Chalkogens innerhalb des 50%igen Anteils wird durch das Verhältnis sse nach Gleichung 7.17 bestimmt. Die Verteilung der Metalle ist durch die Verhältnisse ggi und cgi nach Gleichungen 7.18-7.19 bestimmt. Die Invertierung des Gleichungssystems 7.17-7.19 ist unter den genannten Randbedingungen (s. Gleichung 7.27-7.28) mit dem erlaubten Wertevorrat durch

$$Cu = 50 \frac{cgi}{1 + cgi} , \quad 12.5 \leq Cu \leq 50 - (In + Ga) , \quad (7.29)$$

$$In = 50 \frac{1 - ggi}{1 + cgi} , \quad 0 \leq In \leq 50 - (Cu + Ga) , \quad (7.30)$$

$$Ga = 50 \frac{ggi}{1 + cgi} , \quad 0 \leq Ga \leq 50 - (Cu + In) , \quad (7.31)$$

$$Se = 50 (1 - sse) , \quad 0 \leq Se \leq 50 - S , \quad (7.32)$$

$$S = 50 sse , \quad 0 \leq S \leq 50 - Se , \quad (7.33)$$

gegeben. Hierbei sind Cu , In , Ga , Se und S die Anteile der Verbindung in Atomprozent.

Massendichte. Die lokale Massendichte ρ_j in einer bestimmten Schicht wird direkt aus der lokalen molaren Masse M_j und dem Volumen V_j der Einheitszelle bestimmt:

$$\rho_j = \frac{4 M_j}{25 N_A V_j} , \quad (7.34)$$

$$M_j = Cu M_{Cu} + In M_{In} + Ga M_{Ga} + Se M_{Se} + S M_S , \quad (7.35)$$

$$V_j = a_j^2 c_j . \quad (7.36)$$

Die Anteile Cu , In , Ga , Se und S bestimmen sich aus den Gleichungen 7.29-7.33. M_{Cu} , M_{In} , ..., M_S sind die molaren Massen der jeweiligen Elemente und N_A ist die Avogadro'sche Zahl. Die Gitterkonstanten a_j und c_j werden nach den Gleichungen 7.15 und 7.16 berechnet. Das Volumen der Einheitszelle in Gleichung 7.36 ist also ebenfalls von der Zusammensetzung abhängig.

Massenabsorptionskoeffizient. Die Berechnung des lokalen MAK $(\mu/\rho)_j$ erfolgt nach Gleichung 5.2 aus den MAK-Werten der einzelnen Elemente, $(\mu/\rho)_{Cu}$, $(\mu/\rho)_{In}$, ..., $(\mu/\rho)_S$, gemäß

$$\begin{aligned} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j &= \frac{1}{M_j} \left(Cu M_{Cu} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Cu} + In M_{In} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{In} + Ga M_{Ga} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ga} \right. \\ &\quad \left. + Se M_{Se} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Se} + S M_S \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_S \right) \end{aligned} \quad (7.37)$$

als Molenbruch, wobei M_j die lokale molare Masse nach der Gleichung 7.35 ist.

7.3.5 Zusammenfassung des Berechnungsalgorithmus

Für die Gesamtintensität $\mathcal{I}(\theta_x)$ im Winkelbereich $\theta_{min} \leq \theta_x \leq \theta_{max}$ gilt zusammenfassend:

$$\mathcal{I}(\theta_x + \delta\theta_\alpha) = \delta C_\alpha I_0 \sum_{i=1}^n S_i(I_i, \theta_i, \Gamma_l^i, \Gamma_r^i, m_l, m_r, \alpha, \theta_x) + B(\alpha, \theta_x), \quad (7.38)$$

$$I_i = l h (z_{i+1} - z_i) \exp\left(\sum_{j=1}^i -\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j \rho_j x_j\right), \quad (7.39)$$

$$\theta_i = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda}{2 d_i}\right), \quad (7.40)$$

$$\Gamma_l^i = \Gamma_\alpha^i \frac{2\Gamma_l}{\Gamma_l + \Gamma_r}, \quad (7.41)$$

$$\Gamma_r^i = \Gamma_\alpha^i \frac{2\Gamma_r}{\Gamma_l + \Gamma_r}. \quad (7.42)$$

Hierbei beschreibt $B(\alpha, \theta_x)$ in Gleichung 7.38 den linearen, einfallswinkelabhängigen Untergrund, der aus den gemessenen Spektren ermittelt wird. Die Variationsparameter $\delta\theta_\alpha$ und δC_α gehen nicht direkt in die Absorptionsrechnung ein. Sie deuten die im Abschnitt 7.2.4.2 beschriebene einfallswinkelabhängige Kompensation der Oberflächenrauigkeit an. Die berechneten Profile werden durch die Minimierung der quadratischen Abweichung in die bestmögliche Position verschoben und gestreckt. Alle übrigen von der i -ten Schicht abhängigen Parameter wurden in den vorangegangenen Abschnitten erläutert. Zu beachten ist, dass in den Gleichungen 7.41 und 7.42 die lokale Halbwertsbreite Γ_α^i anhand der Gleichung 7.8 bestimmt wird.

7.3.6 Das Simulationsprogramm

Auf der Grundlage der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen mathematischen Zusammenhänge wurde das Simulationsprogramm ‘TFXDAU’ (Thin Film X-Ray Diffraction Absorption Utility) erstellt, welches es ermöglicht, eine Serie von bis zu zehn einfallswinkelabhängigen Messungen zu simulieren. Eingangparameter sind die tiefenabhängige Zusammensetzung, alle wesentlichen geometrischen Parameter, die Parameter der Apparatefunktion sowie die materialspezifischen Konstanten. Der Ablauf einer Simulationsrechnung erfolgt grob in drei Schritten. Zuerst werden auf der Grundlage der tiefenabhängigen Zusammensetzung die Profile der Massendichte und des MAK errechnet. Dann werden über das Absorptionsmodell die Beiträge der einzelnen Schichten mit der Profildfunktion errechnet und summiert. Schließlich kann optional der Einfluss der Oberflächenrauigkeit kompensiert werden, indem die Profile durch einen Variationsalgorithmus in ihrer Intensität skaliert und auf der 2θ -Skala verschoben werden. Das Simulationsprogramm verfügt über vielfältige Auswertungsroutinen, durch welche alle wichtigen Parameter der Simulation und Messung im Vergleich als Funktion des Einfallswinkels dargestellt werden können. Einzelheiten dazu und Testergebnisse am definierten Al_2O_3 -Standard finden sich im Anhang A.