

Anhang A: Das Simulationsprogramm

Das Simulationsprogramm TFXDAU (Thin film X-Ray Diffraction Absorption Utility) wurde als prozeduraler Code in der Programmierumgebung IGOR Pro (4.0) erstellt [135]. Programmierung und Anwendung gehen dabei fließend ineinander über. Der Code wird innerhalb der Umgebung interpretiert. Neben der Berechnung der simulierten Beugungsspektren ist eine flexible Visualisierung aller Parameter sehr wünschenswert. IGOR Pro ist für diese Zwecke hervorragend geeignet.

A.1 Graphische Bedienoberfläche

Datenmanagement und Parametereingabe. Abb. A.1 stellt einen Screenshot der grafischen Oberfläche des Simulations-Programmes dar. Um verschiedene Stadien einer Simulation besser verfolgen zu können, werden alle Simulationsparameter innerhalb eines Dateiordners abgelegt. Die reinen Messdaten werden nicht manipuliert und sind in separaten Datei-Ordern abgelegt. Jederzeit kann der Simulation ein anderer Datensatz zugeordnet werden. Auf diese Weise können zu einem gemessenen Datensatz mehrere Simulationen gehören. Umgekehrt ist die Gültigkeit eines Simulationsansatzes an verschiedenen Messdaten überprüfbar. Der Stand einer Simulation kann jederzeit gespeichert und zu einem späteren Zeitpunkt wieder in das Programm geladen werden. Im Eingabepanel oben links in Abb. A.1 folgen dann der Reihenfolge nach die geometrischen Abmessungen der Probe und des Parallelstrahles, der zu simulierende Reflex, der kleinste und größte Beugungswinkel. Die Einfallswinkel werden über ein separates Menü eingegeben (im Bild ganz rechts zu sehen). Es folgen einige Optionen, die im benachbarten Panel genauer bestimmt werden können. So kann zum Beispiel festgelegt werden, ob die Spektren automatisch in die optimale Position verschoben werden sollen, nach welcher Methode die Intensitäten skaliert werden, wie der Untergrund zu behandeln ist und ob eine konstante Halbwertsbreite oder stattdessen ein Tiefenprofil verwendet werden soll. Die wichtigsten Parameter sind die Eingabemasken für die Zusammensetzungstiefenprofile für $S/(S+Se)$, $Ga/(Ga+In)$ und $Cu/(Ga+In)$. In der Mitte unten ist das Tiefenprofil der stufenweise mit S gradierten Probe zu sehen (vgl. Abb. 8.3).

Advanced Features Panel. Zwischen dem linken Eingabefenster und der Grafik mit den gemessenen und simulierten Daten ist ein Fenster für erweiterte Eingaben und Optionen zu sehen. Mit den Funktionsknöpfen ganz oben können Simulationen gespeichert und wieder geladen werden, ebenso die gemessenen Daten. In den folgenden Feldern darunter werden die Anzahl der Schichten, in die der Dünnfilm zerlegt wird, und die Anzahl der Datenpunkte pro simuliertes Spektrum festgelegt. Durch die Eingabe eines Exponenten kann der Schichtabstand zur Oberfläche hin verkleinert werden, wie Abb. A.2 zeigt. Das kann die Genauigkeit der Simulation bei gleicher Schichtenzahl drastisch erhöhen. Umgekehrt kann dadurch die Schichtenzahl verringert werden, um Rechenzeit zu sparen. Im darunter liegenden Feld wird die Modellfunktion des Linienprofils festgelegt. Es kann zwischen Gauß-, Lorentz-, Pseudo-Voigt- und SP-VII-Funktion gewählt werden. Die Formparame-

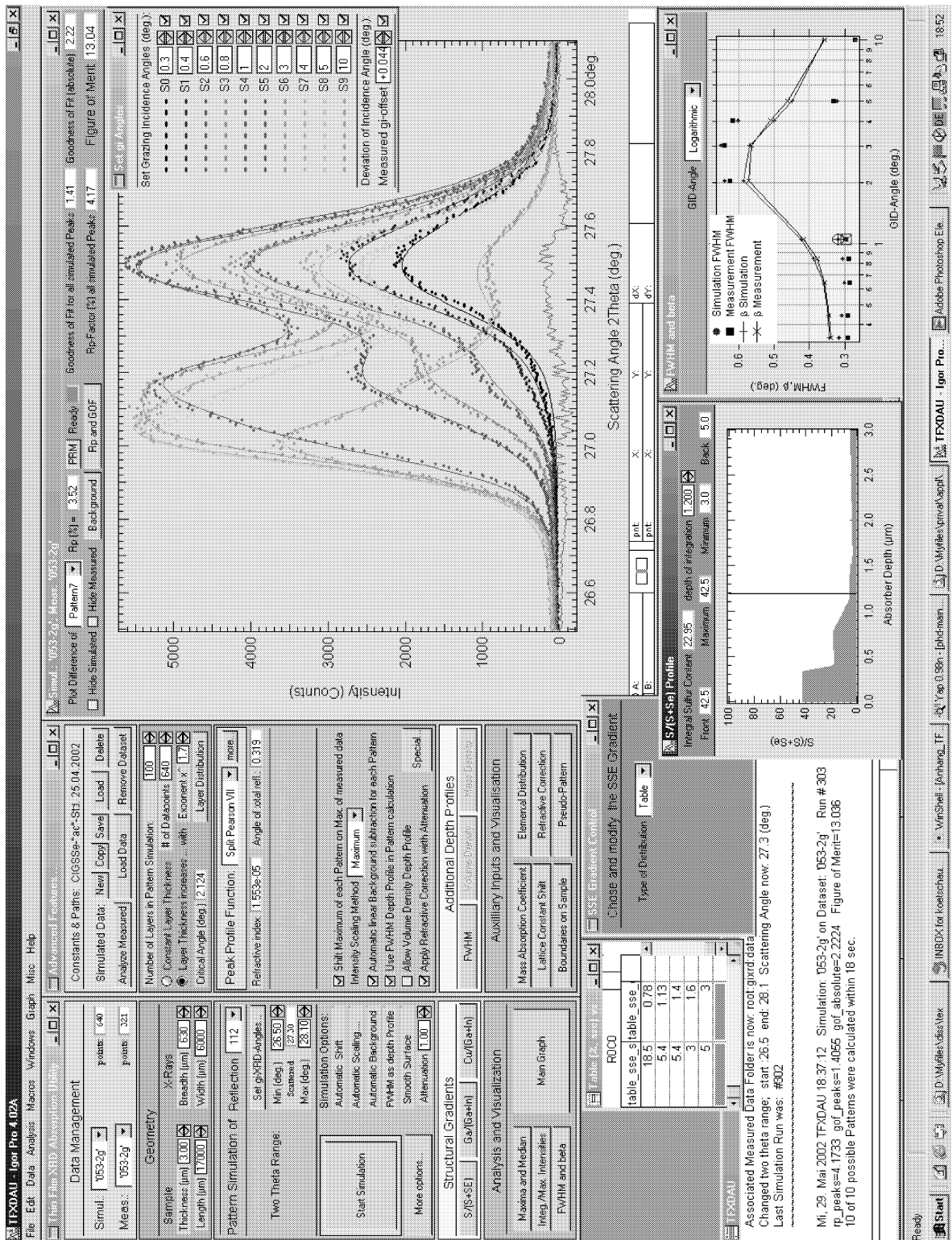


Abbildung A.1: Grafische Oberfläche des mit IGOR Pro (Ver. 4.0) erstellten Simulationsprogrammes TFXDAU. Im Simulationsfenster sind Daten und Simulation des mit S und Se stufenweise gradierten Dünnschliffes dargestellt (vgl. Abb. 8.3). In der Mitte unten ist das S/(S + Se)-Tiefenprofil sichtbar. Daneben ist eine Grafik mit den gemessenen und simulierten Halbwertsbreiten bzw. integralen Breiten zu sehen.

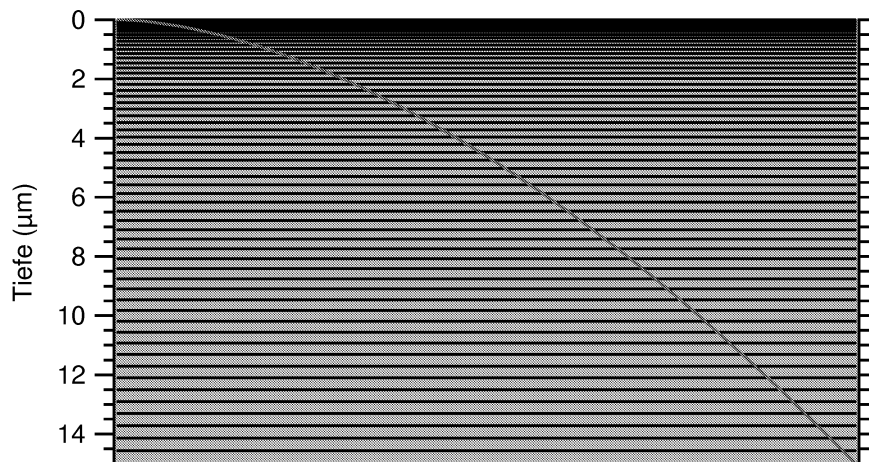


Abbildung A.2: Variable Einteilung der Schichtdicke zur genaueren Erfassung der Oberflächeneffekte. Um Rechenzeit zu sparen, kann umgekehrt auf diese Weise die Anzahl der Schichten in der Simulation verringert werden.

ter der Apparatfunktion sind in einer separat aufrufbaren Tabelle abgelegt. Für die Simulationen an $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten wurden die in Tabelle A.1 dargestellten Formparameter und Halbwertsbreiten verwendet. Sie wurden, wie im Kapitel 5 beschrieben, aus Messungen an einem Al_2O_3 -Standard gewonnen. Die übrigen Parameter in Tabelle sind nur der Vollständigkeit halber aufgelistet und werden in die Berechnung nicht einbezogen. Die folgenden Optionen sind weitgehend selbsterklärend. Lediglich zum ‘Attenuation’-Faktor der Brechungskorrektur sei angemerkt, dass er zu Beginn der Programmentwicklung benutzt wurde, um die exakte Brechungskorrektur um einen bestimmten Faktor zu dämpfen, damit der Einfluss der Oberflächenrauigkeit berücksichtigt wird. Dieses Konzept hat sich allerdings nicht bewährt.

Auswertungen. Das Programm umfasst zahlreiche Auswertungen und Grafiken, die per Knopfdruck aufrufbar sind. Beispielsweise kann das Tiefenprofil des MAK und das Tiefenprofil der Masendichte abgerufen werden, wie Abb. A.3 darstellt. Der MAK wird tiefenabhängig bei jedem Simulationsrun neu berechnet und ist über die Tiefenprofile der Zusammensetzung definiert. Um ein Spektrum wie das in Abb. A.1 dargestellte zu simulieren, sind viele Verfeinerungsschritte notwendig. Dabei werden die Parameter durch interaktives Eingreifen sukzessive angepasst. Da die quadratische Abweichung von gemessenen und simulierten Spektren immer berechnet wird, kann die Optimierung (innerhalb gewisser Grenzen) im Prinzip z.B. durch den Levenberg-Marquardt-Algorithmus automatisiert werden.

Tabelle A.1: Kalibrier-Parameter der SP-VII-Funktion aus Verfeinerungen von einfallswinkelabhängigen GIXRD-Messungen des Al_2O_3 -Standards (012-Reflex).

α (deg.)	Γ_l (deg.)	Γ_r (deg.)	$\frac{\Gamma_l + \Gamma_r}{2}$ (deg.)	m_l	m_r	B Counts	I Counts	R_P %
0.3	0.175	0.179	0.177	5.22	8.86	58.7	512	6.1
0.4	0.181	0.173	0.177	5.14	4.78	60.1	642	5.6
0.6	0.177	0.161	0.169	4.50	12.0	72.8	1152	4.9
0.8	0.158	0.152	0.155	3.88	10.2	78.2	1638	3.9
1.0	0.157	0.161	0.159	3.15	12.9	85.0	1807	3.2
2.0	0.162	0.148	0.155	5.48	11.3	117	2981	3.3
3.0	0.151	0.151	0.151	3.42	14.2	121	3323	3.2
4.0	0.147	0.153	0.150	2.67	21.3	120	2984	3.7
5.0	0.151	0.153	0.152	3.45	21.0	121	2992	3.5
10	0.172	0.154	0.163	5.94	36.1	112	2290	3.9

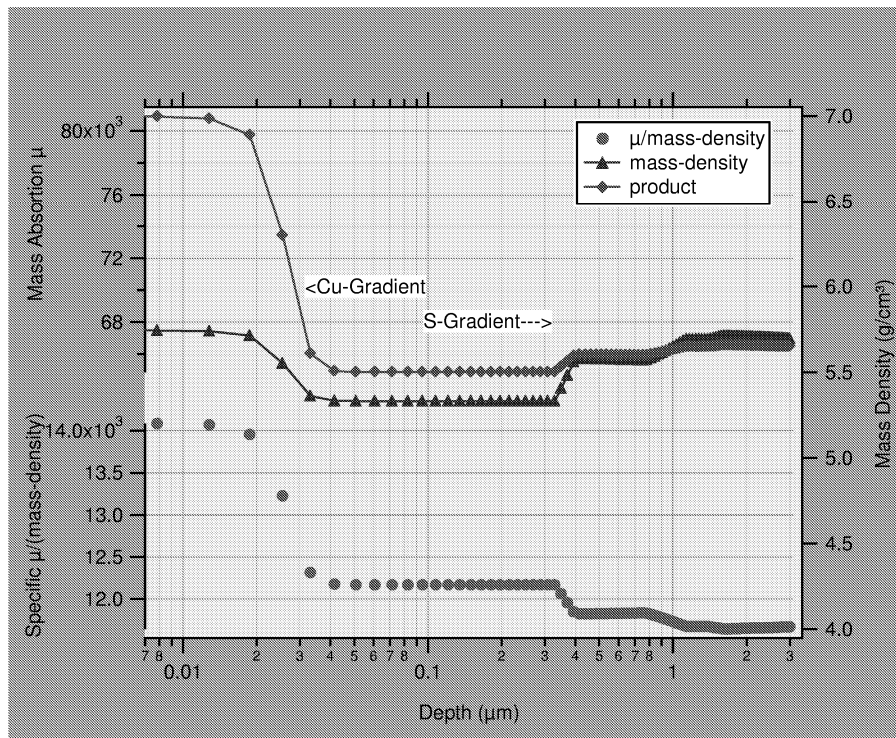


Abbildung A.3: MAK, spezifischer MAK und die Massendichte in Abhängigkeit von der Schichttiefe, errechnet aus den Zusammensetzungsdaten und den MAK-Werten der Elemente. Sehr deutlich sind die beiden Längenskalen unterschiedlicher Zusammensetzungsgradienten zu erkennen: links die 30 nm dicke Cu-verarmte Oberflächendefektschicht, rechts der ‘makroskopische’ stufenweise vorliegende Se-S-Gradient aus Abb. 8.4.

A.2 Test des Algorithmus

Es ist notwendig, einen Modellierungsalgorithmus auf zuverlässige Resultate zu überprüfen, bevor er für reale Systeme eingesetzt wird. Eine wichtige Frage ist, was passiert, wenn die Schichtenzahl in einer Simulation sukzessive erhöht wird. Das errechnete Ergebnis darf sich ab einer bestimmten Mindestzahl nicht mehr nennenswert verändern. Am genauesten kann diese Eigenschaft anhand einer Rockingkurve gezeigt werden, da dadurch alle Einfallswinkel des Schichtenabsorptionsmodells simultan überprüft werden können. In Abb. A.4 sind deshalb eine ganze Reihe von Rockingkurven für verschiedene Schichtenanzahlen dargestellt. Sie müssen mit der gemessenen Referenz des Al_2O_3 -Standards übereinstimmen (graue runde Punkte). Die Schichtenzahl variiert von 10-160. Die Kurven

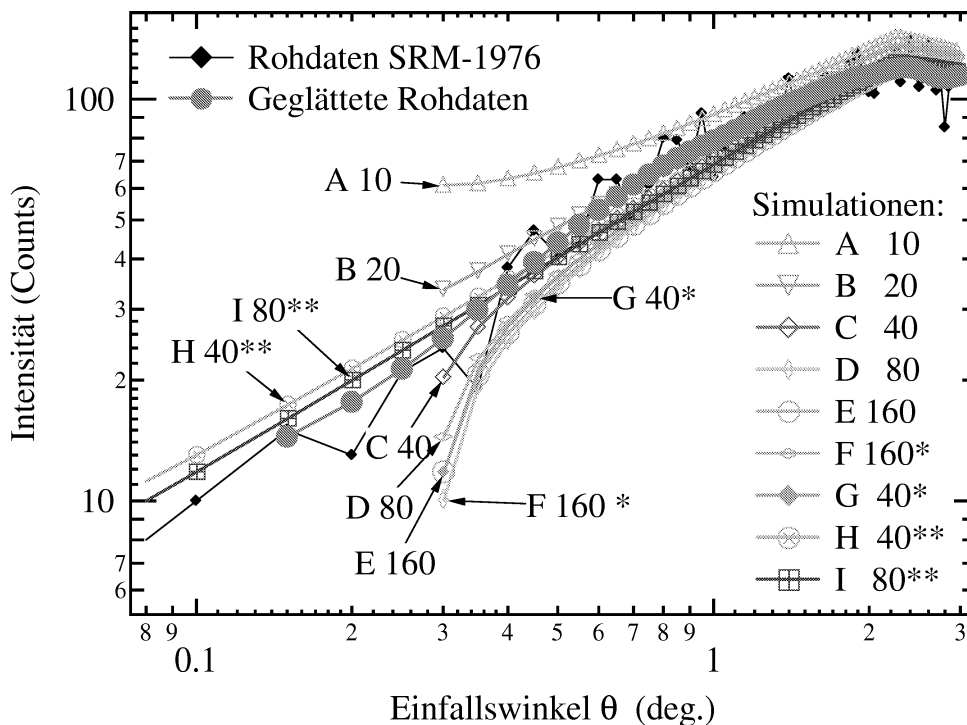


Abbildung A.4: Simulierte Rockingkurven als Funktion der Schichtenzahl im Vergleich zur Messung am Standard-Referenz-Material (SRM-1976, NIST). Die Zahl der Simulationsschichten ist jeweils angegeben (10-160). Für die Kurven A bis E sind alle Schichten gleich dick. Die mit einem Stern (*) markierten Kurven (F,G) wurden mit zur Oberfläche hin abnehmender Schichtdicke gerechnet. Bei den mit zwei Sternen (**) gekennzeichneten Kurven (H,I) wurde die Brechungskorrektur weggelassen.

A-G wurden alle mit voller Brechungskorrektur berechnet, knicken also zum kritischen Winkel der Totalreflexion ab ($0,3^\circ$). In A sind noch deutliche Fehler durch eine zu grobe Schichteinteilung erkennbar. Kurven D und E sind nur noch ganz nahe dem Winkel der Totalreflexion voneinander zu unterscheiden. Obwohl die Kurve G* nur 40 Schichten, die aber zur Oberfläche hin dünner werden, aufweist, stimmt sie in der Genauigkeit mit Kurve E, welche mit 160 äquidistanten Schichten

gerechnet wurde, überein. Dies stellt einen bedeutenden rechentechnischen Vorteil dar. Kurven H und I wurden ohne Brechungskorrektur gerechnet und stimmen mit den Messdaten des Al_2O_3 -Standards gut überein. Eine 40fache Unterteilung der zu simulierenden Dünnschicht ist also in den meisten Fällen ausreichend. Die Simulationen in dieser Arbeit wurden mit 100 Schichten und zur Oberfläche abnehmender Schichtdicke durchgeführt.

Al_2O_3 -Standard: Vergleich von Simulation und Messung. Abb. A.5 stellt die gemessenen Spektren des Al_2O_3 -Standards aus Abb. 5.5 a) den mit dem Simulationsprogramm TFXDAU berechneten Spektren gegenüber. Die Spektren wurden über hundert einzelne Schichten summiert. Die Halbwertsbreiten und die Formparameter stammen aus den beschriebenen einfallswinkelabhängigen Referenzmessungen. Da keine Tiefenprofile der Zusammensetzung vorliegen, handelt es sich dabei um einen reinen Selbstkonsistenztest. Das Programm darf natürlich keinen Fehler bei der Rekonstruktion der Apparatefunktion machen, wenn es mit den zuvor ermittelten Daten gespeist wird.

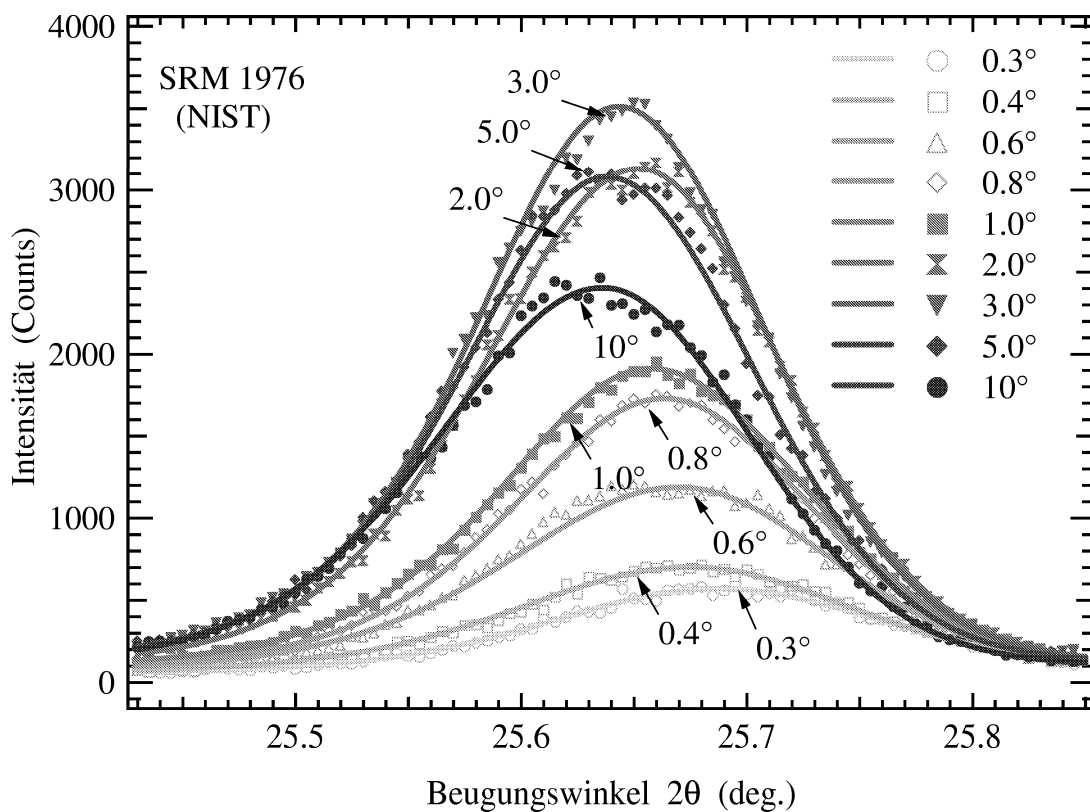


Abbildung A.5: Simulierte und gemessene Spektren des Al_2O_3 -Standards 'SRM 1976'. Im wesentlichen dokumentiert die sehr gute Übereinstimmung, dass die in Abhängigkeit vom Einfallswinkel parametrisierte Apparatefunktion in der Simulation korrekt rekonstruiert wird.

Anhang B: Justagehinweise

B.1 Anordnung und Justageparameter

In Abb. B.1 a) ist die Anordnung von Detektor, Probe und Röntgenquelle schematisch dargestellt. Zugrunde gelegt ist ein kartesisches Koordinatensystem. Die x - und z -Richtungen sind eingezeichnet und liegen in der Zeichenebene. Die y -Richtung steht senkrecht zur x - und z -Richtung und zeigt aus der Zeichenebene heraus.

Systematische und zufällige Justageabweichungen. In Abb. B.1 a) definiert die Röntgenquelle mit der Mitte des Parallelstrahles die optische Achse der Messanordnung. Sie ist durch eine lang gestrichelte Linie angedeutet. In der Mitte ist der Probenhalter zu sehen, auf dem die Probe montiert wird. Auch bei sorgfältiger Justage ist nicht auszuschließen, dass der Probenhalter gegenüber dem Nullpunkt der Winkelskala eine systematische Verkippung $\Delta\vartheta_0$ aufweist. Darüber hinaus ist immer eine zufällige Verkippung $\Delta\alpha$ der Probe gegenüber dem Probenhalter zu berücksichtigen¹. Beide Verkippungen addieren sich zu einer Gesamtverkippung $\Delta\vartheta$ der Probe gegenüber dem θ -Kreis. Der Detektor ist in Abb. B.1 a) auf der linken Seite abgebildet. Sein Nullpunkt stimmt auf der 2θ -Winkelskala oft nicht genau mit dem gemessenen Nulldurchgang überein. Der *gemessene* Offset des Nulldurchgangs zum Nullpunkt der Winkelskala wird mit $2\Delta\vartheta$ bezeichnet. Hinzu kommt, dass das Detektorblendensystem gegenüber der optischen Achse eine systematische Verkippung $\Delta\omega$ aufweisen kann. Der Ursprung O der Probe sollte

- auf der optischen Achse liegen,
- tangential zum Messkreis einer Bragg-Brentano-Messung (vgl. Abb. 4.1) liegen
- und (mit gedachter Linie in y -Richtung durch den Ursprung) das einfallende Strahlenbündel auf der Probe halbieren.

Abweichungen von der zuletzt genannten Bedingung können durch Verschiebungen in x -Richtung verursacht sein.

Ideale Probenjustage. Im Idealfall sind nach einer optimalen Justage

- alle genannten Verkippungen und Verschiebungen gleich Null,
- liegt die Probenoberfläche komplanar zum einfallenden Strahlenbündel,
- halbiert die Probenoberfläche genau das einfallende Strahlenbündel.

¹ Verkippungen, die in Abb. B.1 a) in der y - z -Ebene liegen, werden hier nicht berücksichtigt, da sie bei korrekter Justage eine untergeordnete Rolle spielen.

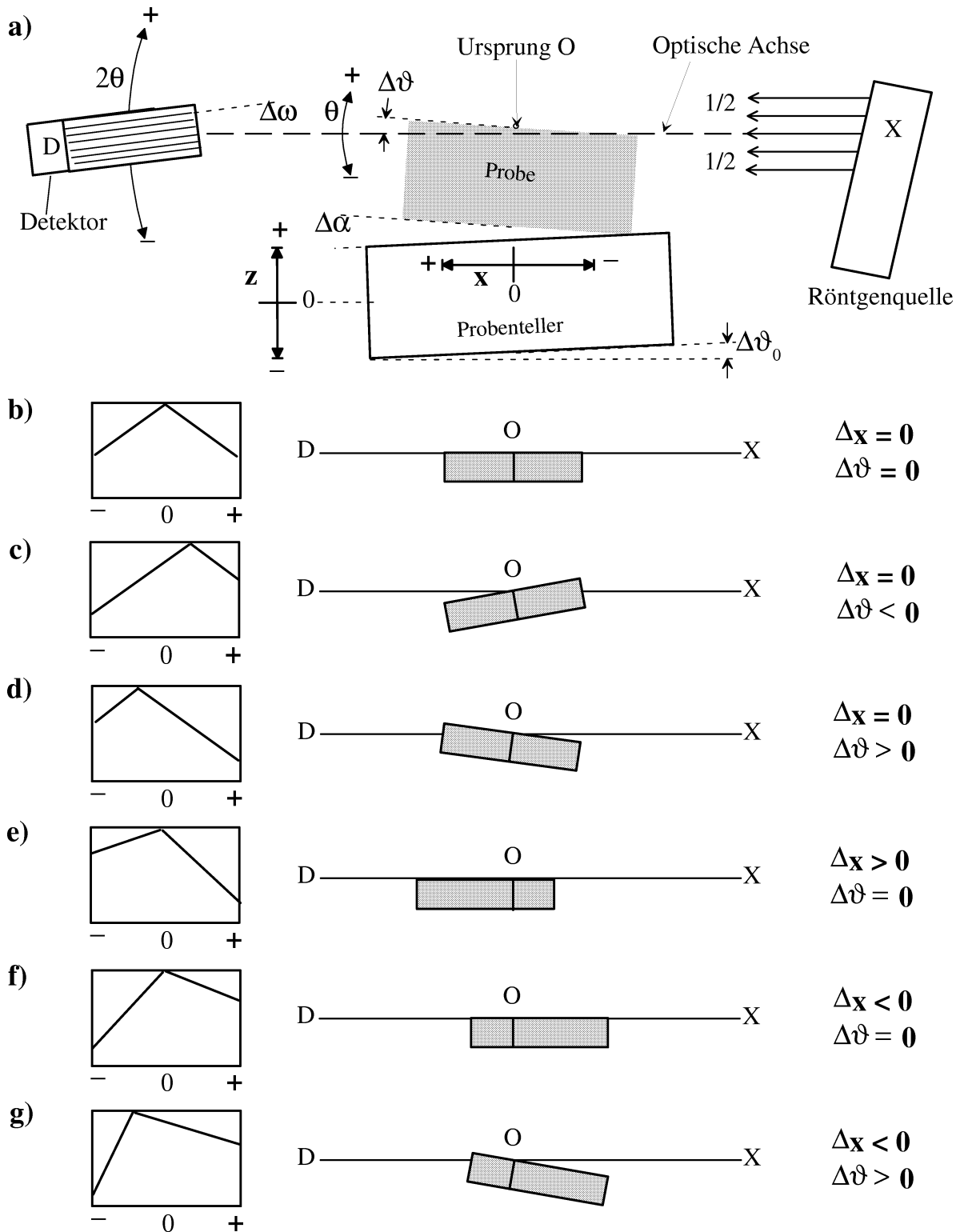


Abbildung B.1: Justage der Probenverkipfung über die Auswertung von Rockingkurven im Nulldurchgang. a) Schematische Darstellung der Anordnung mit allen potenziellen Justageabweichungen. b)-g) Signatur der Rockingkurven bei verschiedenen Justageabweichungen.

B.2 Justagemessungen in Parallelstrahlgeometrie

Im Folgenden werden Justagemessungen beschrieben, die eine Ermittlung der genannten Justageabweichungen ermöglichen.

Detektor-Scan im Nulldurchgang. Zu Beginn dieser Justagemessung ist der Einfallswinkel des Parallelstrahles gegenüber der Probe auf Null zu setzen ($\theta = 0$). Der $\Delta 2\theta$ -Offset kann durch einen sogenannten Detektor-Scan (im Folgenden durch 'DS' abgekürzt) ohne Probe ermittelt werden. Die Probe kann zu diesem Zweck, wenn sie nicht zu breit ist und die mechanische Gestaltung des Probenstisches dies erlaubt, in y -Richtung aus dem Strahlengang bewegt werden. Um die Detektorelektronik vor Übersteuerung und den Detektor selbst vor Schäden zu schützen, sollte der Primärstrahl *unbedingt* durch geeignete Blenden (2-3 Cu-Bleche etc.) stark gedämpft werden. Eine Reduzierung der Röhrenleistung ist nicht zu empfehlen, da sich dabei die Geometrie des Parallelstrahles verschieben kann. Im direkten Durchgang kann auch die maximale Intensität bestimmt werden, die für weitere Messungen noch benötigt wird. In Abb. B.2 a) sind verschiedene DS's dargestellt. Die GIXRD-Messung im direkten Durchgang (ohne Probe) hat einen Offset $\Delta 2\theta$ von ungefähr 0.08° - 0.09° . Ebenso ist ein DS im direkten Durchgang gezeigt, der mit dem Bragg-Brentano-Blendensystem aufgenommen wurde. Die Verkippung $\Delta\omega$ des Sollerspaltens gegenüber dem Bragg-Brentano Blendensystem ist systematischer Natur und beträgt in diesem speziellen Fall 0.057° .

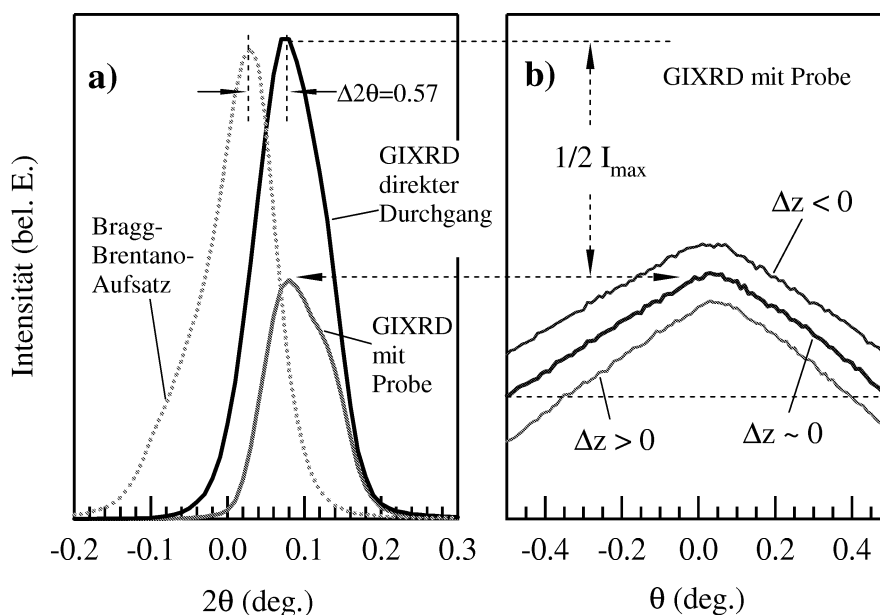


Abbildung B.2: Beispiele von Justagemessungen. a) Detektor-Scan bei direktem Durchgang mit und ohne Probe. b) Rockingkurven bei unterschiedlicher Höhenjustierung.

Rockingkurven bei maximaler Intensität. Wird der Detektor in die nunmehr durch den $\Delta 2\theta$ -Offset bekannte Maximums-Position gefahren, kann anhand einer Rockingkurve um den Nulldurchgang des θ -Kreises die Gesamtverkippung $\Delta\theta$ der Probe ermittelt werden. Zu diesem Zweck

ist die Probe vor der Messung wieder in den Strahlengang zu bringen. Abb. B.2 b) stellt solche Rockingkurven (im Folgenden mit ‘RC’ abgekürzt) dar. Der Winkel, bei dem das Maximum der RC auftritt, entspricht der Gesamtverkippung $\Delta\vartheta$. In Abb. B.1 b)-d) ist die Gesamtverkippung der Probe der charakteristischen Signatur der jeweiligen RC zugeordnet.

Halbierung der maximalen Intensität. Idealerweise sollte die maximale Intensität der RC die maximale Intensität des DS (ohne Probe) genau halbieren. Das entspricht dem Ausblenden der einen Hälfte des einfallenden Parallelstrahlbündels (vgl. Abb. B.1 a), wenn die Probe und das Strahlenbündel komplanar zueinander liegen. Abweichungen treten jedoch durch die noch nicht optimierte Höhenjustage auf. Abb. B.2 b) stellt zusätzlich eine Messung mit zu niedriger ($\Delta z > 0$) und zu hoher Intensität ($\Delta z < 0$) dar.

Verschiebungen in x -Richtung. Aus den RC-Messungen kann neben der Abweichung in z -Richtung auch die Verschiebung in x -Richtung ermittelt werden. Eine Verschiebung liegt vor, wenn die Beträge der Steigungen des linken und rechten Astes der RC voneinander abweichen. Praktisch kann dies dadurch geprüft werden, dass - ausgehend vom Maximum der RC - bei betragsmäßig gleicher Winkelabweichung die Intensität um denselben Betrag kleiner geworden ist. In Abb. B.1 e) ist die Verkippung $\Delta\vartheta = 0$ und $\Delta x > 0$, in f) ist es umgekehrt. In diesen Fällen ist es ausreichend, die Intensität z.B. bei $\theta = -0.5$ und $\theta = +0.5$ miteinander zu vergleichen. Kommt zusätzlich noch eine Verkippung $\Delta\vartheta$ hinzu, muss aufgrund der in diesen Fällen zum Messbereich asymmetrisch verschobenen RC die Beurteilung der abfallenden Intensität immer von der Position des Maximums bestimmt werden. Hier ist es in jedem Fall sicherer, die Steigungen zu ermitteln und ihre Beträge miteinander zu vergleichen.

Justage der einzelnen Abweichungen. Der Offset $\Delta 2\vartheta$ kann nur durch eine grundlegende Justage des Instrumentes behoben werden. Liegt der Offset unterhalb 0.1° , lohnt sich der Aufwand in der Regel nicht. Es ist jedoch wichtig den Offset zu ermitteln, um diesen später bei der Auswertung der gemessenen Spektren berücksichtigen zu können.

Die Gesamtverkippung der Probe $\Delta\vartheta$ ist durch einen systematischen Kippfehler $\Delta\vartheta_0$ und einen zufälligen Fehler $\Delta\alpha$ bestimmt. Für den systematischen Kippfehler gilt wieder das Gleiche, wie für den Offset $\Delta 2\vartheta$. Allerdings sollte der Grenzwert der maximalen Verkippung auf $\Delta\vartheta_{max} = 0.05$ halbiert werden. Auf die zufällige Verkippung hat man nur bedingten Einfluss. Sie ergibt sich durch das Aufkleben bzw. Befestigen der Probe auf dem Probenhalter. Bei starken zufälligen Verkippungen ist es ratsam, die Probe gegebenenfalls um 180° zu drehen, um die Gesamtverkippung $\Delta\vartheta$ so klein wie möglich zu halten.

Die Abweichung in z -Richtung ist sehr kritisch. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass das einfallende Strahlenbündel durch die richtige Höhenjustage genau halbiert wird. Starke Abweichungen hiervon können die Intensitätsverhältnisse von GIXRD-Messungen bei verschiedenen Einfallswinkeln verfälschen. Darüber hinaus ist es ebenso wichtig, die Verschiebungen in x -Richtung zu kompensieren. Starke Abweichungen wirken sich in ähnlicher Weise aus, wie eine unzureichende Höhenjustage.

B.3 Justagevorgang

Da nicht alle Justageabweichungen völlig unabhängig voneinander sind, bedarf der Justagevorgang einiger Sorgfalt. In der Praxis ist nur die ohne Probe und in direktem Durchgang gemessene Justageabweichung $\Delta 2\vartheta$ eine feste Größe. Bringt man die Probe wieder in den Strahl, kann die halbe Intensität (vgl. Abb. B.2 a) nur dann gemessen werden, wenn der θ -Kreis auf die Gesamtverkippung $\Delta\vartheta$ eingestellt ist. Umgekehrt kann die Intensität bei $\theta = \Delta\vartheta$ nur dann richtig beurteilt werden, wenn der Detektor im Maximum bei $\Delta 2\vartheta$ steht. Hinzu kommt, dass durch Brechung und Reflexion bei nahezu parallel einfallendem Strahl die rechte Schulter des DS verbreitert wird, wie in Abb. B.2 a) bei der GIXRD-Messung mit Probe zu sehen ist.

Durch iterative Anwendung der Höhenverstellung in z -Richtung, durch Aufnehmen von DS's mit und ohne Probe und durch die Gegenkontrolle über die RC's kann jedoch erreicht werden, dass die Probe hinreichend genau den Parallelstrahl in dessen Breite halbiert. Die Verschiebung in x -Richtung lässt sich direkt über die Auswertung der RC's minimieren. Sie kann auf die vorher durchgeführte Höhenjustage rückwirken. Im Folgenden ist der in dieser Arbeit benutzte Justagealgorithmus dokumentiert.

Justage von GIXRD-Proben — schnellstmöglicher Zyklus: Zugrundegelegt ist ein Diffraktometer mit Parallelstrahloptik und einer Eulerwiege, die den Chi-Kreis definiert². Die Probe liegt komplanar zum einfallenden Parallelstrahlbündel, wenn $\theta = 0$ und $\text{Chi} = 0^\circ$ ist. Die Nummer der jeweiligen Messungen wird fortlaufend hochgezählt und angehängt (DS01, RC01, RC02 etc.).

1. Die Probe wird mit der Messuhr auf richtige Höhe vorjustiert ($\text{Chi} = 90^\circ$).
2. Eulerwiege auf $\text{Chi} = 0^\circ$ fahren und mindestens zwei *Cu*-Blenden in den Primärstrahl am Austrittsspalt des Göbelspiegels einbauen.
3. DS01: Messung im direkten Durchgang ohne Probe. $\theta = 0^\circ$; $y = 12.0 \text{ mm}$ (=Probe aus dem Strahlengang nehmen). Aus DS01 wird die maximale Intensität I_{max}^{DS} und der Offset $\Delta 2\vartheta$ entnommen. Bei $2\theta = \Delta 2\vartheta$ wird anschließend die maximale Countrate CPS_{max} mit dem Ratemeter³ gemessen und notieren.
4. RC01: Messung mit Probe. 2θ auf das Maximum $\Delta 2\vartheta$ von DS01 eingestellt. $y = 0 \text{ mm}$, d.h. die Probe ist jetzt wieder im Strahlengang. Aus RC01 wird die maximale Intensität I_{max}^{RC} und die Gesamtverkippung $\Delta\vartheta$ notiert.
5. DS02: mit Probe ($y = 0 \text{ mm}$) und $\theta = \Delta\vartheta$ aus RC01. Die maximale Intensität $I_{max/2}^{DS}$ und der Offset $\Delta 2\vartheta$ wird notiert.

² Die Angaben in diesem Abschnitt beziehen sich auf ein 'D8 Advance' Diffraktometer (Fa. Bruker-AXS) mit Eulerwiege und der mitgelieferten Basissoftware.

³ Die Messung des Ratemeters liefert direkt die vom Detektor registrierten Zählimpulse pro Sekunde. Die maximale Intensität in DS01 hängt hingegen von der Zähldauer pro Messintervall ab.

6. Höhenjustage: $2\theta = \Delta 2\vartheta$ aus DS02 und $\theta = \Delta\vartheta$ aus RC01 sowie mit Probe ($y = 0 \text{ mm}$). Mit dem Ratemeter wieder die Zählrate messen. Die z -Achse muss jetzt so nachjustiert werden, dass die maximale Zählrate mit Probe $CPS_{max/2}$ genau der halben maximalen Zählrate ohne Probe aus DS01 entspricht ($= CPS_{max}$).
7. DS03: Einstellungen wie DS02. Durch die Höhenjustage können sich z.B $\Delta\vartheta$ und $\Delta 2\vartheta$ leicht verschoben haben. Die neue maximale Intensität $I_{max/2}^{DS}$ und den neuen Offset $\Delta 2\vartheta$ notieren.
8. RC02: $2\theta = \Delta 2\vartheta$ von DS03; $y = 0 \text{ mm}$. Aus RC02 wird die maximale Intensität I_{max}^{RC} und die Gesamtverkipfung $\Delta\vartheta$ notiert.
9. x -Verschiebung: Die Beträge der Steigungen der beiden Äste in RC02 miteinander vergleichen. Bei signifikanter Abweichung die x -Verschiebung gemäß den RC-Signaturen aus Abb. B.1 e)-g) nachjustieren.
10. Schritte 8 und 9 solange wiederholen, bis die Asymmetrie in den RC-Messungen hinreichend gut kompensiert ist.
11. Kontrolle der Höhenjustage: Ist die maximale Intensität $I_{max}^{RC} = \frac{1}{2} I_{max}^{DS}$ aus DS01? Wenn starke Abweichungen in x -Richtung vorlagen, kann sich das auch auf die Höhenjustage auswirken. Gegebenenfalls müssen Schritte 6 und 7, wiederholt werden und anschließend iterativ auch Schritte 8 bis 11.
12. Zum Abschluss der Justage empfiehlt es sich, die jeweils letzten Justagemessungen DS0i und RC0j zu speichern.

Nach erfolgter Justage kann das Messprogramm für die verschiedenen einfallswinkelabhängigen GIXRD-Messungen abgearbeitet werden. Um die Intensitäten der Messungen untereinander vergleichen zu können, wird ein gut stabilisierter Röntgengenerator benötigt. Es empfiehlt sich, ohne Unterbrechung zu messen, d.h. der Generator wird zwischen den einzelnen Messungen nicht in den Standby-Betrieb geschaltet. Sind alle Messungen fertig, ist es sinnvoll, je einen DS und eine RC-Messung mit denselben Einstellungen wie bei der Justage zu machen. Durch Vergleich dieser Justagemessungen mit den jeweils letzten Messungen DS0i und RC0j, die vor den eigentlichen GIXRD-Messungen gemacht wurden, kann einerseits die Stabilität der Primärintensität beurteilt werden und andererseits können mechanische Drifts in den Nullpunkten der verschiedenen Messkreise aufgespürt werden. Ein letzter Hinweis noch: Nach der Justage, die ja im direkten Strahlengang erfolgte, sollte nicht vergessen werden, die Cu -Abschirmungen für die Aufnahme der Beugungsspektren, die eine um Größenordnungen geringere Intensität aufweisen, herauszunehmen. Wertvolle Messzeit kann dadurch gespart werden :*) .

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

a	Gitterkonstante
a_{CIS}	Gitterkonstante a von reinem $CuInSe_2$
b	Breite des Parallelstrahlbündels der Röntgenquelle
B	Linearer Untergrund
c	Gitterkonstante
c_{gi}	Legierungsverhältnis von Cu zur Summe von Ga und In
c_{CIS}	Gitterkonstante c von reinem $CuInSe_2$
C_l, C_r	Normierungsfaktoren der SPV-II-Funktion
d	Schichtdicke des Dünnschichtes
d_i	Lokaler Netzebenenabstand der i -ten Schicht
$\langle D \rangle_V$	Volumengewichteter Mittelwert der Kristallitgröße
$ F^2 $	Betragsquadrat des Strukturformfaktors (Streuamplitude)
\mathcal{F}	Probenspezifischer Anteil am Linienprofil
ggi	Legierungsverhältnis von Ga zur Summe von Ga und In
\mathcal{G}	Instrumenteller Anteil am Linienprofil (=Apparatefunktion)
h	Breite der vom Röntgenlicht bestrahlten Probenfläche
h_{max}	Maximale Probenbreite
\mathcal{H}	Gemessenes Linienprofil
I	Integrierte Intensität
I_i	Intensitätsparameter der i -ten Schicht
I_{max}	Maximale Intensität; Reflexhöhe
I_0	Skalierungsfaktor der Intensität, oder auch Primärintensität
$\mathcal{I}(\theta_x)$	Berechnete Gesamtintensität für den Beugungswinkel θ_x
k	Anzahl der Datenpunkte einer Messung
l	Länge der vom Röntgenlicht bestrahlten Probenfläche
l_i	Gesamtabsorptionsweg für für Strahlung aus der i -ten Schicht
l_{eff}	Absorptionsweg des einfallenden Strahles (effektive Schichtdicke)
l_{max}	Maximale Probenlänge
l_1, l_2	Gesamter Absorptionsweg (ein- und ausfallender Strahl)
n_1, n_2	Brechzahlen
m	Position des Medians
$m_{c_{gi}}^a, m_{c_{gi}}^c$	Steigungsparameter der Gitterkonstanten a und c für den Cu -Anteil
m_{ggi}^a, m_{ggi}^c	Steigungsparameter der Gitterkonstanten a und c für den Ga -Anteil
m_{sse}^a, m_{sse}^c	Steigungsparameter der Gitterkonstanten a und c für den S -Anteil
M_{Cu}, M_{In}	Molare Massen der Elemente Cu, In, \dots

M_i	Lokale molare Masse der i -ten Schicht
M_{XYZ}	Molare Masse der chemischen Verbindung 'XYZ' oder Formeleinheit
n_{CIS}	Brechzahl von $CuInSe_2$
n_L	Brechzahl von Luft
n_1, n_2	Brechzahlen
n_1, n_2	Brechzahlen
N	Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit
N_A	Avogadro-Konstante
N_Ψ	Normierungskonstante der Verkipplungsverteilung Ψ
p	Anzahl der Parameter in einer Verfeinerungsrechnung
r_e	Klassischer Elektronenradius
R_p	Gütefaktor der Verfeinerung (R-Pattern-Value)
sse	Legierungsverhältnis von S zur Summe von S und Se
S	SP-VII-Funktion
S_i	..., der i -ten Schicht zugeordnet
$t_{\vec{n}}$	Dicke eines Kristallites entlang der Richtung \vec{n}
T	Temperatur
V	Volumen
V_i	Streuolumen der i -ten Schicht
w	Legierungsanteil in $(Cu_2Se)_{1-w}(In_2Se_3)_w$
x, y	Legierungsanteile in $CuIn_{1-x}Ga_xS_{2y}Se_{2y-2}$
z	Tiefe einer Schicht, gemessen ab Probenoberfläche
z^*	Tiefe, ab der die Schicht optisch dicht ist
Z	Anzahl der Elektronen pro Formeleinheit
α	GIXRD-Einfallswinkel ohne Brechung
α_c	Kritischer Winkel der Probengeometrie
α_T	Winkel der Totalreflexion (zur Grenzfläche gemessen!)
α_1, α_2	Brechungswinkel
α'	Tatsächlicher Einfallswinkel im Dünnsfilm
β	Ausfallswinkel ohne Brechung
β_D, Γ_D	Integrierte Breite und Halbwertsbreite; quadratische Differenz von β_M u. β_R
β_M, Γ_M	Integrierte Breite und Halbwertsbreite der gemessenen Probe
β_R, Γ_R	Integrierte Breite und Halbwertsbreite der Referenzprobe
β'	Ausfallswinkel im Dünnsfilm
β''	Tatsächlicher Ausfallswinkel in Luft
Γ	Halbwertsbreite, Full Width Half Maximum, eines Beugungsreflexes
Γ_i	Lokale Halbwertsbreite der i -ten Schicht
Γ_l	Parameter Γ der linken Hälfte der SP-VII-Funktion
Γ'_l	Skalierter Parameter Γ der linken Hälfte der SP-VII-Funktion
Γ_r	Parameter Γ der rechten Hälfte der SP-VII-Funktion

Γ'_r	Skalierter Parameter Γ der rechten Hälfte der SP-VII-Funktion
δ	Abweichung der Brechzahl von 1 bei Röntgenstrahlung
δC_α	Variationsparameter der Intensität I (Simulation)
$\delta\theta_\alpha$	Variationsparameter des Beugungswinkels 2θ (Simulation)
Δd	Variation der Gitterkonstante
Δm	Stöchiometrieabweichung des Cu -Gehaltes
$\Delta\alpha$	Verkippung der Probe auf dem Probenhalter in Beugungsrichtung
$\Delta\gamma$	Divergenz des auf die Probe einfallenden Röntgenlichts
$\Delta\vartheta$	Gesamtverkippung der Probe auf der θ -Achse des Diffraktometers
$\Delta\vartheta_0$	Verkippung des Probentellers auf der θ -Achse des Diffraktometers
$\Delta 2\vartheta$	Nullpunktabweichung des Diffraktometers auf der 2θ -Achse
$\Delta\omega$	Verkippung der Sollerspalt gegenüber der Optischen Achse
ϵ	Verspannung des Festkörpers
η	Mischparameter der Pseudo-Voigt-Funktion
θ	Tatsächlicher Beugungswinkel ohne Brechung
θ_m	Position des Medians eines Beugungsreflexes
θ_M	Position des Maximums eines Beugungsreflexes
θ_{max}	Größter Beugungswinkel im Spektrum
θ_{min}	Kleinster Beugungswinkel im Spektrum
θ_x	Bestimmter Beugungswinkel
θ'	Gemessener Beugungswinkel mit Brechung
λ	Wellenlänge des Röntgenlichts
ξ	Brechungskorrektur
ξ_{max}	Maximale Verschiebung eines Reflexes durch Brechung
ξ_α	Ablenkung des einfallenden Strahles durch Brechung
ξ_β	Ablenkung des ausfallenden Strahles durch Brechung
$\tilde{\xi}$	Brechungskorrektur rauher Oberflächen
ξ_{max}	Maximale Verschiebung eines Reflexes durch Brechung
ρ	Massendichte
ρ_i	Lokale Massendichte der i -ten Schicht
τ	Durchschnittliche Kristallitgröße
τ_{hkl}	Durchschnittliche Kristallitgröße bezogen auf den hkl -Reflex
Ψ	Verkippungswinkel der Netzebenen gegenüber der

Abkürzungen

AES	Auger Electron Spectroscopy
CIS	allgemein für Dünschicht-Solarzellen aus $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$
CBD	Chemical Bath Deposition
DESY	Deutsches Elektronen Synchotron

DS	Detektor-Scan
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
FWHM	Full Width Half Maximum
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction
GOF	Goodness of Fit; Gütefaktor einer Verfeinerung
KCN	Kaliumzyanid-Lösung
MAK	Massenabsorptionskoeffizient
NIST	National Institute of Standards and Technology (USA)
PES	Photoelektronen Spektroskopie
PVD	Physical Vapour Deposition
RC	Rockingkurve
SRM	Standard Reference Material
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SNMS	Secondary Neutral Mass Spectrometry
SPVII	Split-Pearson-VII; Analytische Linienprofilfunktion
TFXDAU	Thin Film X-Ray Diffraction Absorption Utility
XRD	X-Ray Diffraction
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zusammenhang von Gitterkonstante und fundamentalem Bandabstand im $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem	9
2.2	Banddiagramm einer kompletten $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle	10
2.3	Zusammensetzungsabhängige Valenzband- und Leitungsbandoffsets im $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem	11
2.4	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten	12
2.5	Strom-Spannungs-Kennlinie einer $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle mit 17.8% Wirkungsgrad	14
2.6	SIMS-Tiefenprofil einer $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschicht	17
2.7	Röntgenbeugung bei streifendem Einfall an $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichten	19
3.1	Elementarzelle von $CuInSe_2$	22
3.2	Diffraktogramme der wichtigsten ternären Eckverbindungen des $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystems	23
3.3	Röntgenspektrum eines $Cu_{1.24}In_{2.25}Ga_{0.83}Se_5$ -Dünnschichtes mit Verfeinerung nach Rietveld	26
3.4	Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Cu -Gehalt	26
3.5	Gitterkonstanten nach dem Vegard'schen Gesetz im $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem	29
4.1	Bragg-Brentano-Messgeometrie	32
4.2	Parallelstrahl-Geometrie für GIXRD-Messungen	33
4.3	Kritischer Winkel vs. maximale Probenlänge	35
4.4	Vergleich des Absorptionsweges für zwei Reflexe unterschiedlicher Beugungswinkel	36
4.5	Berechnete Absorptionslängenverhältnisse $(l_1/l_2)_{BB}$ und $(l_1/l_2)_{GID}$ für Bragg-Brentano- und GIXRD-Geometrie	37
4.6	Brechung von Röntgenstrahlung am Übergang von Luft zu $CuInSe_2$	40
4.7	Verschiebung des $CuInSe_2$ -112-Reflexes in Abhängigkeit vom GIXRD-Einfallswinkel	41
4.8	Alternative Geometrie für GIXRD-Messungen an Dünnschichten	42
5.1	Eindringtiefen von Röntgenstrahlung in $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ vs. α	46
5.2	Auswahl verfeinerter Spektren am 012-Reflex des Al_2O_3 -Standards	55
5.3	Bragg-Brentano-Messung der Al_2O_3 -Referenz (SRM-1976, NIST)	57
5.4	Reflexformen für Bragg-Brentano und GIXRD im Vergleich	58
5.5	Einfallswinkelabhängige GIXRD-Spektren von Al_2O_3 und $CuInSe_2$	59
5.6	Parameterstudie von GIXRD-Spektren an Al_2O_3 und $CuInSe_2$ in Abhängigkeit vom Einfallswinkel	61

5.7	Simulierte Rockingkurven an Al_2O_3 im Vergleich zur Messung	64
5.8	112-Reflex der Eckverbindungen $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$, $CuInS_2$ und $CuGaS_2$	66
6.1	Schematischer Querschnitt einer CIS-Solarzelle	69
6.2	GIXRD-Spektrum einer kompletten CIS-Solarzelle	70
6.3	Einfallswinkelabhängige GIXRD-Spektren einzelner Reflexe	71
6.4	GIXRD-Spektren eines gradierten $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichtes und einer kompletten CIS-Solarzelle im Vergleich	73
6.5	SIMS-Tiefenprofil Dünnschichtes mit $S-Se$ -Gradienten.	75
6.6	GIXRD-Spektren eines Dünnschichtes mit $S-Se$ - Gradienten	75
6.7	Serie von In_2S_3 -Dünnschichten unterschiedlicher Dicke.	79
6.8	GIXRD-Spektrum der kubischen In_2S_3 -Phase.	80
6.9	GIXRD-Spektren von CdS und In_2S_3	81
6.10	a) GIXRD-Spektren des 222-Reflexes von In_2S_3 b) Halbwertsbreiten vs. Schichtdicke	83
6.11	In_2S_3 -Schichtdicke vs. Aufdampfzeit und vs. integraler Intensität	83
6.12	Rockingkurven an In_2S_3 -222 und Mo -110 für zwei unterschiedlich dicke Filme.	85
7.1	Schematische Darstellung einer Dünnschicht im Schichtenabsorptionsmodell	90
7.2	GIXRD-Messungen am 112-, 220- und 312-Reflex eines gradierten $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschichtes	95
7.3	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschieden rauher $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Oberflächen	96
7.4	Korrelation zwischen Intensitätsverhältnis und Reflexverschiebung	97
7.5	Veränderung der Brechungskorrektur bei rauen Oberflächen	99
8.1	Gemessene und simulierte Spektren des 112-Reflexes an stöchiometrischem $Cu(In_{0.75}Ga_{0.25})Se_2$	117
8.2	Gemessene und simulierte Halbwertsbreiten und integrale Breiten des 112-Reflexes an stöchiometrischem $Cu(In_{0.75}Ga_{0.25})Se_2$	117
8.3	Gemessene und simulierte Spektren des 112-Reflexes einer in Stufen gradierten $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Schicht	119
8.4	Gemessenes und verfeinertes S/(S+Se)-Tiefenprofil einer $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Dünnschicht	120
8.5	Gemessene und simulierte Ga - und Cu -Tiefenprofile einer $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschicht	121
8.6	Gemessene und simulierte Spektren des 112-Reflexes eines $Cu(In,Ga)Se_2$ -Filmes mit einem Ga -Gradienten	123
8.7	Oberflächenmorphologie verschieden In -reicher $CuInSe_2$ -Proben	125
8.8	Gemessene und simulierte Spektren des 112-Reflexes von stöchiometrischem $Cu(In,Ga)Se_2$ und leicht In -reichem $CuInSe_2$	126

Abbildungsverzeichnis

8.9	Gemessene und simulierte Spektren des 112-Reflexes von zunehmend <i>In</i> -reichen <i>CuInSe₂</i> -Dünnschichten	127
8.10	Cu-Tiefenprofile der obersten 75 nm verschiedener Simulationen von <i>In</i> -reichen Proben	129
8.11	Gemessene Reflex-Positionen und Abschätzungen des Brechungs- und Inhomogenitätseffektes auf die Reflexverschiebungen	130
8.12	Korrelation von integral gemessenem Cu/(Ga+In)-Verhältnis und Reflexverschiebung	132
8.13	Gemessene und simulierte integrale Breiten von <i>In</i> -reichen <i>CuInSe₂</i> -Proben	133
8.14	Gemessene und simulierte Beugungsspektren <i>In</i> -reicher Proben bei kleinen Einfallswinkeln	135
8.15	Gemessene und simulierte Beugungsspektren <i>In</i> -reicher Proben bei großen Einfallswinkeln	136
A.1	Grafische Oberfläche des Simulationsprogrammes TFXDAU	139
A.2	Variable Einteilung der Schichtdicke zur genaueren Erfassung der Oberflächeneffekte	140
A.3	MAK und Massendichte in Abhängigkeit von der Schichttiefe	141
A.4	Simulierte Rockingkurven als Funktion der Schichtenzahl	142
A.5	Simulierte und gemessene Spektren des <i>Al₂O₃</i> -Standards 1976	143
B.1	Justage der Probenverkipfung	145
B.2	Justagemessungen	146

Tabellenverzeichnis

3.1	Gitterparameter im $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystem	27
5.1	Massenabsorptionskoeffizienten und Dichten der wichtigsten Elemente in CIS-Solarzellen	45
5.2	Gemessene Positionen der 112-Maxima im $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Legierungssystems im Vergleich zu Literaturdaten	67
5.3	Vergleich gemessener integraler Intensitäten und berechneter Kristallitgrößen an $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Verbindungen	68
7.1	Zunahme der Halbwertsbreite mit abnehmender Proben­transparenz	108
A.1	Kalibrier-Parameter des Al_2O_3 -Standards (012-Reflex)	141

Literaturverzeichnis

- [1] F. H. KARG, *Development and manufacturing of CIS thin film solar modules*, Solar Energy Materials & Solar Cells **66**, 645 (2001).
- [2] M. POWALLA UND B. DIMMLER, *Development of large-area CIGS modules*, Solar Energy Materials & Solar Cells **in press** (2002).
- [3] M. POWALLA UND B. DIMMLER, *CIGS solar cells on the way to mass production: Process statistics of a 30 cm x 30 cm module line*, Solar Energy Materials & Solar Cells **67**, 337 (2001).
- [4] M. A. CONTRERAS, B. EGAAS, K. RAMANATHAN, J. HILTNER, A. SWARTZLANDER, F. HASOON, UND R. NOUFI, *Towards 20 % efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ Polycrystalline Solar Cells*, Prog. Photovoltaic Res. Appl. **7**, 311 (1999).
- [5] T. WADA, Y. HASHIMOTO, S. NISHIWAKI, T. SATOH, S. HAYASHI, T. NEGAMI, UND H. MIYAKE, *High-efficiency CIGS solar cells with modified CIGS surface*, Solar Energy Materials & Solar Cells **67**, 305 (2001).
- [6] T. NAKADA, M. MIZUTANI, Y. HAGIWARA, UND A. KUNIOKA, *High-efficiency Cu(In,-Ga)Se₂ thin-film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer*, Solar Energy Materials & Solar Cells **67**, 255 (2001).
- [7] T. WADA, Y. HASHIMOTO, S. NISHIWAKI, T. SATO, S. HAYASHI, T. NEGAMI, UND H. MIYAKE, *High Efficiency CIGS Solar Cells with Modified CIGS Surface*, in *Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Solar Energy Conference, Sapporo* (veröffentlicht in Solar Energy Materials & Solar Cells, 1999), S. 75.
- [8] J. KESSLER, M. BODEGÅRD, J. HEDSTRÖM, UND L. STOLT, *New World Record Cu(In,-Ga)Se₂ Based Mini-Module: 16.6 %*, in *16th Europ. Photov. Solar Energy Conf., Glasgow*, herausgegeben von H. SCHEER, B. MCNELIS, W. PALZ, H. OSSENBRINK, UND P. HELM (James & James, London, 2000).
- [9] W. STETTER, V. PROBST, H. VOGT, W. RIEDL, M. WENDT, H. CALWER, S. ZWEIGART, K. UFERT, B. FREIENSTEIN, UND F. KARG, *High Efficiency CIS-Mini-Modules Produced by Rapid Annealing of Stacked Elemental Layers*, in *16th Europ. Photov. Solar Energy Conf., Glasgow*, herausgegeben von H. SCHEER, B. MCNELIS, W. PALZ, H. OSSENBRINK, UND P. HELM (James & James, London, 2000), S. 783.
- [10] J. KESSLER, M. BODEGÅRD, J. HEDSTRÖM, UND L. STOLT, *Baseline Cu(In,Ga)Se₂ device production: Control and statistical significance*, Solar Energy Materials & Solar Cells **67**, 67 (2001).
- [11] T. M. FRIEDLMEIER UND H. W. SCHOCK, *Improved Voltages and Efficiencies in Cu(In,Ga)-(S,Se)₂ Solar Cells*, in *2nd World Conf. on Photovolt. Energy Conv., Wien*, herausgegeben von J. SCHMID, H. A. OSSENBRINK, P. HELM, H. EHMANN, UND E. D. DUNLOP (E. C. Joint Res. Center, Ispra, Italien, 1998), S. 1117.
- [12] V. NADENAU, D. BRAUNGER, D. HARISKOS, M. KAISER, C. KÖBLE, A. OBERACKER, M. RUCKH, U. RÜHLE, R. SCHÄFFLER, D. SCHMID, T. WALTER, S. ZWEIGART, UND

- H. W. SCHOCK, *Solar Cells Based on CuInSe₂ and Related Compounds: Material and Device Properties and Processing*, Prog. Photovolt. Res. Appl. **3**, 363 (1995).
- [13] H. W. SCHOCK, *Solar cells based on CuInSe₂ and related compounds: recent progress in Europe*, Solar Energy Materials and Solar Cells **34**, 19 (1994).
- [14] W. N. SHAFARMAN, R. KLENK, UND B. E. MCCANDLESS, *Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with high Ga content*, in *25th IEEE Photovolt. Spec. Conf., Washington, DC* (IEEE, New York, 1996), S. 763.
- [15] T. DULLWEBER, G. HANNA, U. RAU, UND H. W. SCHOCK, *A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite semiconductors*, Solar Energy Materials & Solar Cells **67**, 145 (2001).
- [16] T. DULLWEBER, G. HANNA, W. SHAMS-KOLAH, A. SCHWARTZLANDER, M. A. CONTRERAS, R. NOUFI, UND H. W. SCHOCK, *Study of the Effect of Gallium Grading in Cu(In,Ga)Se₂*, Thin Solid Films **361-362**, 478 (2000).
- [17] U. RAU UND H. W. SCHOCK, *Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells- recent achievements, current understanding and future challenges*, Applied Physics A, Materials Science & Processing **69**, 131 (1999).
- [18] F. ENGELHARDT, M. SCHMIDT, T. MEYER, O. SEIFERT, J. PARISI, UND U. RAU, *Metastable electrical transport in Cu(In,Ga)Se₂ thin films and ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterostructures*, Phys. Lett. A **245**, 489 (1998).
- [19] T. MINEMOTO, T. MATSUI, H. TAKAKURA, Y. HAMAKAWA, T. NEGAMI, Y. HASHIMOTO, T. UENOYAMA, UND M. KITAGAWA, *Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation*, Solar Energy Materials & Solar Cells **67**, 83 (2001).
- [20] U. RAU, *Tunneling-Enhanced Recombination in Cu(In,Ga)Se₂ Heterojunction Solar Cells*, Appl. Phys. Lett. **74**, 111 (1999).
- [21] T. A. MAGORIAN. *Analyse und Modellierung von Heteroübergängen mit graduellem Verlauf der Bandlücke*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1995).
- [22] T. MEYER. *Reversible Relaxationsphänomene im elektrischen Transport von Cu(In,Ga)Se₂*. Doktorarbeit, Universität Oldenburg (1999).
- [23] T. WADA, *Microstructural characterization of high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **49**, 249 (1997).
- [24] F. S. HASOON, Y. YAN, H. ALTHANI, K. M. JONES, H. R. MOUTINHO, J. ALLEMAN, M. M. AL-JASSIM, UND R. NOUFI, *Microstructural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films used in high-efficiency devices*, Thin Solid Films **387**, 1 (2001).
- [25] B. L. BALLARD, X. ZHU, P. K. PREDECKI, D. ALBIN, A. GABOR, J. TUTTLE, UND R. NOUFI, *Determination of Composition and Phase Depth-Profiles in Multilayer and Gradient Solid Solution Photovoltaic Films Using Grazing Incidence X-Ray Diffraction*, Advances in X-Ray Analysis **38**, 269 (1995).

- [26] P. PREDECKI, *Determination of depth profiles from X-ray diffraction data*, Powder Diffraction **8**, 122 (1993).
- [27] K. SIEMER, J. KLAER, I. LUCK, J. ALVAREZ-GARCIA, A. PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. ROMANO-RODRÍGUEZ, UND D. BRÄUNING, *Growth Monitoring of CuInS₂ Absorber Layers Prepared by a Rapid Thermal Process (RTP)*, in *16th Europ. Photov. Solar Energy Conf., Glasgow*, herausgegeben von H. SCHEER, B. MCNELIS, W. PALZ, H. OSSENBRINK, UND P. HELM (James & James, London, 2000).
- [28] R. KLENK, P. DOBSON, M. FALZ, N. JANKE, J. KLAER, I. LUCK, A. PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. ROMANO-RODRÍGUEZ, R. SCHEER, UND E. TERZINI, *Sulfurcell: Efficient Thin Film Solar Cells Based on CuInS₂*, in *16th Europ. Photov. Solar Energy Conf., Glasgow*, herausgegeben von H. SCHEER, B. MCNELIS, W. PALZ, H. A. OSSENBRINK, UND P. HELM (James & James, London, 2000).
- [29] A. GOETZBERGER, B. VOSS, UND J. KNOBLOCH. *Sonnenenergie: Photovoltaik* (B. G. Teubner, 1997), pp. 208–209. 2. Auflage.
- [30] G. HANNA, A. JASENEK, U. RAU, UND H. W. SCHOCK, *Open Circuit Voltage Limitations in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Thin-Film Solar Cells - Dependence on Alloy Composition*, phys. stat. sol. (a) **179**, R7 (2000).
- [31] N. H. RAFAT UND S. E. D. HABIB, *The limiting efficiency of band gap graded solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **55**, 341 (1998).
- [32] J. E. SUTHERLAND UND J. R. HAUSER, *A Computer Analysis of Heterojunction and Graded Composition Solar Cells*, IEEE Trans. Elec. Dev. **24**, 363 (1977).
- [33] G. F. VIRSHUP, C. W. FORD, UND J. G. WERTHEN, *A 19% efficient AlGaAs solar cell with graded band gap*, Appl. Phys. Lett. **47**, 1319 (1985).
- [34] R. KLENK. *Polykristalline CuGaSe₂-Dünnschichten für die Photovoltaik - Herstellung und Charakterisierung von Absorbern und Heteroübergängen*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1993).
- [35] D. SCHMID, M. RUCKH, F. GRUNWALD, UND H. W. SCHOCK, *Chalcopyrite / defect chalcopyrite heterojunctions on basis of CuInSe₂*, J. Appl. Phys. **73**, 2902 (1993).
- [36] A. GOETZBERGER, B. VOSS, UND J. KNOBLOCH. *Sonnenenergie: Photovoltaik* (B. G. Teubner, 1997), pp. 107–110. 2. Auflage.
- [37] T. DULLWEBER, O. LUNDBERG, J. MALMSTRÖM, BODEGÅRD, L. STOLT, U. RAU, H. W. SCHOCK, UND J. H. WERNER, *Back surface band gap gradings in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Thin Solid Films **287**, 11 (2001).
- [38] T. DULLWEBER, U. RAU, M. A. CONTRERAS, R. NOUFI, UND H. W. SCHOCK, *Photogeneration and Carrier Recombination in Graded Gap Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells*, IEEE trans. Electron Devices **Dec. 2000**, 2249 (2000).
- [39] I. M. KÖTSCHAU, H. KERBER, H. WIESNER, G. HANNA, UND H. W. SCHOCK, *Band Gap Grading in Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Based Solar Cells*, in *16th Europ. Photov. Solar Energy Conf., Glasgow*, herausgegeben von H. SCHEER, B. MCNELIS, W. PALZ, H. A. OSSENBRINK, UND P. HELM (James & James, London, 2000), S. 724.

- [40] M. A. CONTRERAS, J. TUTTLE, A. GABOR, A. TENNANT, K. RAMANATHAN, S. ASHER, A. FRANZ, J. KEANE, L. WANG, UND R. NOUFI, *High efficiency graded bandgap thin-film polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells **41/42**, 231 (1996).
- [41] M. TURCU, I. M. KÖTSCHAU, UND U. RAU, *Composition dependence of defect energies and band alignments in the Cu(In_{1-x}Ga_x)(S_{1-y}Se_y)₂ alloy system*, J. Appl. Phys. **91**, 1391 (2002).
- [42] M. TURCU, I. M. KÖTSCHAU, UND U. RAU, *Band alignments in the Cu(In,Ga)(S,Se)₂ alloy system determined from deep-level defect energies*, Appl. Phys. A **73**, 769 (2001).
- [43] D. SCHMID, M. RUCKH, UND H. W. SCHOCK, *A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnOsolar cell structures*, Solar Energy Materials and Solar Cells **41/42**, 281 (1996).
- [44] S. H. WEI UND A. ZUNGER, *Band Offsets and Optical Bowings of Chalcopyrites and Zn-Based II-VI Alloys*, J. Appl. Phys. **78**, 3846 (1995).
- [45] A. M. GABOR, J. R. TUTTLE, M. H. BODE, A. FRANZ, A. L. TENNANT, M. A. CONTRERAS, R. NOUFI, D. G. JENSEN, UND A. M. HERMANN, *Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown from (In,Ga)₂Se₃ precursors*, Solar Energy Materials and Solar Cells **41**, 247 (1996).
- [46] T. DULLWEBER. *Optimierung des Wirkungsgrades von Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen mittels variablem Verlauf der Bandlücke*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (2001).
- [47] R. KLENK, T. WALTER, H. W. SCHOCK, UND D. CAHEN, *A Model for the Successful Growth of Polycrystalline Films of CuInSe₂ by Multisource Physical Vacuum Evaporation*, Adv. Mat. **5**, 114 (1993).
- [48] R. KLENK, T. WALTER, D. SCHMID, UND H. W. SCHOCK, *Growth mechanism and Diffusion in Multinary and Multilayer Chalcopyrite Thin Films*, J. Appl. Phys. **32**, 57 (1993).
- [49] T. WALTER, D. BRAUNGER, H. DITTRICH, C. KÖBLE, R. HERBERHOLZ, UND H. W. SCHOCK, *Sequential processes for the deposition of polycrystalline Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin films: Growth mechanism and devices*, Solar Energy Materials and Solar Cells **41**, 355 (1996).
- [50] S. ZWEIGART, G. BILGER, UND H. W. SCHOCK, *Comparison of Different Sequential Processes for the Formation of Cu(In,Ga)Se₂: Growth Mechanism and Incorporation of Sodium*, in *13th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., Nice*, herausgegeben von W. FREIESLEBEN, W. PALZ, H. OSSENBRINK, UND P. HELM (Stephens & Assoc. Bedford, UK, 1995), S. 1991.
- [51] S. ZWEIGART. *Herstellung von Cu(in,Ga)Se₂-Dünnschichten durch sequentielle Prozesse - Untersuchungen zur Reaktionskinetik*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (2000).
- [52] L. STOLT, J. HEDSTRÖM, J. KESSLER, M. RUCKH, K. O. VELTHAUS, UND H. W. SCHOCK, *ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance*, Appl. Phys. Lett. **62**, 597 (1993).
- [53] R. KLENK UND H. W. SCHOCK, *Photocurrent collection in thin film solar cells - calculation and characterization for CuGaSe₂/(Zn,Cd)S*, in *12th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf. Amsterdam, Holland* (1994), S. 1588.

- [54] A. M. GABOR. *The conversion of $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ thin films to $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ for application to photovoltaic solar cells*. Ph.d., University of Colorado (1995).
- [55] S. NISHIWAKI, T. SATHO, Y. HASHIMOTO, UND T. NEGAMI, *Preparation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films at low substrate temperatures*, J. Mater. Res. **16**, 394 (2001).
- [56] T. WALTER UND H. W. SCHOCK, *Crystal growth and diffusion in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ chalcopyrite thin films*, Thin Solid Films **224**, 74 (1993).
- [57] K. ORGASSA, Q. NGUYEN, I. M. KÖTSCHAU, U. RAU, H. W. SCHOCK, UND J. H. WERNER, *Optimized Reflection of CdS/ZnO Window Layers in $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ Thin Film Solar Cells*, in *17th Europ. Photov. Solar Energy Conf., München* (in Press, 2001).
- [58] L. KRONIK, D. CAHEN, U. RAU, R. HERBERHOLZ, H. W. SCHOCK, UND J.-F. GUILLEMOLES, *Oxidation, Sodium and Annealing Effects on $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Films and Solar Cells*, in *2nd World Conf. on Photovolt. Energy Conv., Wien*, herausgegeben von J. SCHMID, H. A. OSSENBRINK, P. HELM, H. EHMANN, UND E. D. DUNLOP (E. C. Joint Res. Center, Ispra, Italien, 1998), S. 453.
- [59] W. HÖHNLE, G. KÜHN, UND U. BOEHNKE, *Crystal Structures of Two Quenched Cu-In-Se Phases*, Cryst. Res. Technol. **23**, 1347 (1988).
- [60] H. Z. XIAO, L. C. YANG, UND A. ROCKETT, *Structural, optical, and electrical properties of epitaxial chalcopyrite CuIn_3Se_5 films*, J. Appl. Phys. **76**, 1503 (1994).
- [61] S. C. PARK, D. Y. LEE, B. T. AHN, K. H. YOON, UND J. SONG, *Fabrication of CuInSe_2 films and solar cells by the sequential evaporation of In_2Se_3 and Cu_2Se binary compounds*, Solar Energy Materials & Solar Cells **69**, 99 (2001).
- [62] N. KOHARA, T. NEGAMI, M. NISHITANI, Y. HASHIMOTO, UND T. WADA, *Electrical Properties of Na-incorporated $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ thin films*, Appl. Phys. Lett. **71**, 835 (1997).
- [63] S. M. WASIM, G. MARÍN, C. RINCÓN, P. BOCARANDA, C. MAZÓN, G. SÁNCHEZ PÉREZ, A. E. MORA, M. IQBAL, UND G. BACQUET, *Electrical and Optical Properties of Bulk CuIn_3Se_5* , in *11th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, Salford*, herausgegeben von R. TOMLINSON, A. HILL, UND R. PILKINGTON (IOP Bristol, 1997), S. 55.
- [64] M. HORNING, K. W. BENZ, L. MARGULIS, D. SCHMID, UND H. W. SCHOCK, *Growth of bulk $\text{Cu}_{0.85}\text{In}_{1.05}\text{Se}_2$ and characterization on a micro scale*, J. Cryst. Growth **154**, 315 (1995).
- [65] Y. L. SOO, S. HUANG, Y. H. KAO, D. S. K., K. RAMANATHAN, UND T. TAKIZAWA, *Migration of constituent atoms and interface morphology in a heterojunction between CdS and CuInSe_2 single crystals*, J. Appl. Phys. **86**, 6052 (1999).
- [66] D. CAHEN UND L. CHERNYAK, *Dopant Electromigration in Semiconductors*, Adv. Mater. **9**, 867 (1997).
- [67] R. HERBERHOLZ, U. RAU, H. W. SCHOCK, T. HALBOOM, T. GÖDECKE, F. ERNST, C. BEILHARZ, K. W. BENZ, UND D. CAHEN, *Phase Segregation, Cu Migration and Junction Formation in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$* , The European Physical Journal Applied Physics **6**, 131 (1999).
- [68] S. B. ZHANG, S. H. WEI, UND A. ZUNGER, *Stabilization of Ternary via Ordered Arrays of Defect Pairs*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4059 (1997).

- [69] D. CAHEN UND R. NOUFI, *Defect Chemical Explanation for the Effect of Air Anneal on CdS/CuInSe₂ Solar Cell Performance*, Appl. Phys. Lett. **54**, 558 (1989).
- [70] U. RAU, D. BRAUNGER, R. HERBERHOLZ, H. W. SCHOCK, J.-F. GUILLEMOLES, L. KRONIK, UND D. CAHEN, *Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ films and devices*, J. Appl. Phys. **86**, 497 (1999).
- [71] U. RAU, K. WEINERT, Q. NQYUEN, M. MAMOR, G. HANNA, A. JASENEK, UND H. W. SCHOCK, *Device Analysis of Cu(In,Ga)Se₂ Heterojunction Solar Cells - Some Open Questions*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **668**, H.91.1 (2001).
- [72] A. KLEIN UND W. JAEGERMANN, *Fermi-level-dependent defect formation in Cu-chalcopyrite semiconductors*, Appl. Phys. Lett. **74**, 2283 (1999).
- [73] M. A. CONTRERAS, H. WIESNER, J. TUTTLE, K. RAMANATHAN, UND R. NOUFI, *Issues on the chalcopyrite/defect-chalcopyrite junction model for high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **49**, 239 (1997).
- [74] T. WALTER, A. CONTENT, K. O. VELTHAUS, UND H. SCHOCK, *Solar cells based on CuIn(S₂,Se₂)*, Solar Energy Mater. and Solar Cells **26**, 357 (1992).
- [75] T. WALTER. *Herstellung und optoelektronische Charakterisierung polykristalliner I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter und darauf basierender Heteroübergänge für Dünnschichtsolarzellen*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1994).
- [76] T. WALTER UND H. W. SCHOCK, *Structural and Electrical Investigations of the Anion Exchange in Polycrystalline CuIn(S,Se)₂ Thin Films*, J. Appl. Phys. **32**, 116 (1993).
- [77] T. A. MAGORIAN FRIEDLMEIER. *Multinary Compounds and Alloys for Thin-Film Solar Cells: Cu₂ZnSnS₄ and Cu(In,Ga)(S,Se)₂*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (2001).
- [78] M. ENGELMANN, B. E. MCCANDLESS, UND R. W. BIRKMIRE, *Formation and analysis of graded CuIn(Se_{1-y}S_y)₂ films*, Thin Solid Films **387**, 14 (2001).
- [79] B. M. BASOL, A. HALANI, C. LEIDHOLM, G. NORSWORTHY, V. K. KAPUR, A. SWARTZLANDER, UND R. MATSON, *Studies on Sulfur Diffusion into Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films*, Progr. Photovolt. Res. Appl. **8**, 227 (2000).
- [80] V. PROBST, F. KARG, J. RIMMASCH, W. RIEDL, W. STETTER, H. HARMS, UND O. EIBL, *Advanced stacked elemental layer progress for Cu(In,Ga)Se₂ thin film photovoltaic devices*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **426**, 165 (1996).
- [81] I. M. KÖTSCHAU, T. DULLWEBER, H. KERBER, H. WIESNER, T. MAGORIAN-FRIEDLMEIER, U. RAU, UND H. W. SCHOCK, *Structural Aspects of Band Gap Grading in Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Based Solar Cells*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 418 (2000).
- [82] I. M. KÖTSCHAU, M. TURCU, U. RAU, UND H. W. SCHOCK, *Structural and Electronic Properties of Polycrystalline Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Alloys*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **668**, H4.5.1 (2001).
- [83] L. C. FELDMAN UND J. W. MAYER. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (North-Holland, 1986), pp. 81–87. 1st edn.

- [84] L. C. FELDMAN UND J. W. MAYER. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (North-Holland, 1986), pp. 87–88. 1st edn.
- [85] L. C. FELDMAN UND J. W. MAYER. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (North-Holland, 1986), pp. 213–281. 1st edn.
- [86] H. KUZMANY. *Festkörperspektroskopie* (Springer-Verlag, 1989), pp. 232–242. 1. Auflage.
- [87] S. M. SZE. *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, 1981), S. 1ff. 2nd edn.
- [88] N. KOHARA, S. NISHIAWAKI, T. NEGAMI, UND T. WADA, *Physical Vapor Deposition of Hexagonal and Tetragonal CuIn_5Se_8 Thin Films*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 6316 (2000).
- [89] B. D. CULLITY. *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978), pp. 42–47. 2nd edn.
- [90] K. SIEMER. *Schichtwachstum und elektronische Defekteigenschaften von CuInS_2 -Absorberschichten aus dem sequentiellen Prozess*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (2000).
- [91] L. VEGARD, *Gitterkonstanten von Mischkristallen*, Z. Phys. **5**, 17 (1921).
- [92] D. K. SURI, K. C. NAGPAL, UND G. K. CHADHA, *X-ray Study of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ Solid Solutions*, J. Appl. Cryst. **22**, 578 (1989).
- [93] S. A. LÓPEZ-RIVERA, B. FONTAL, J. A. HENAO, E. MORA, W. GIRIAT, UND R. VARGAS, *Structural and optical properties of the quaternary alloys $\text{CuInSe}_{2(1-x)}\text{S}_2$* , in *11th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, Salford*, herausgegeben von R. D. TOMLINSON, A. E. HILL, UND R. D. PILKINGTON (IOP Bristol, 1997), S. 175.
- [94] M. ROBBINS UND V. G. LAMBRECHT, Mater. Res. Bull. **8**, 703 (1973).
- [95] H. M. RIETVELD, *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*, Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
- [96] J. RODRÍGUEZ-CARVAJAL. *An Introduction to the Program FullProf*. Tech. Rep., Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) (1997).
- [97] S. C. ABRAHMS UND J. L. BERNSTEIN, *Piezoelectric nonlinear optic CuGaSe_2 and CdGeAs_2 : crystal structure, chalcopyrite microhardness, and sublattice distortion*, J. Chem. Phys. **61**, 1140 (1974).
- [98] H. W. SPIES, V. HAEBERLEIN, G. BRANDT, A. RÄUBER, UND J. SCHNEIDER, Phys. Stat. Sol. **B62**, 183 (1974).
- [99] F. W. OHRENDORF UND H. HAEUSELER, *Lattice Dynamics of Chalcopyrite Type Compounds. Part II. Calculations in a Short Range Force Field Model*, Cryst. Res. Technol. **34**, 351 (1999).
- [100] M. A. CONTRERAS, H. WIESNER, R. MATSON, J. TUTTLE, K. RAMANATHAN, UND R. NOUFI, *Defect Chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ Polycrystalline Thin-Film Materials*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **426**, 243 (1996).
- [101] T. HANADA, A. YAMAHA, Y. NAKAMURA, O. NITTONO, UND T. WADA, *Crystal Structure of CuIn_3Se_5 Semiconductor Studied Using Electron and X-ray Diffraction*, J. Appl. Phys. **36**, L1494 (1997).

- [102] R. L. MOON, G. A. ANTYPAS, UND L. W. JAMES, *J. Electron. Mater.* **3**, 635 (1974).
- [103] T. HAHN. *Herstellung und Charakterisierung epitaktischer CuInS₂-Schichten*. Doktorarbeit, Georg-August-Universität zu Göttingen (1996).
- [104] T. GÖDECKE, T. HAALBOOM, UND F. ERNST, *Phase Equilibria of Cu-In-Se I. Stable States and Nonequilibrium States of the In₂Se₃-Cu₂Se Subsystem*, *Z. Metallkd* **91**, 622 (2000).
- [105] T. GÖDECKE, T. HAALBOOM, UND F. ERNST, *Phase Equilibria of Cu-In-Se II. The In-In₂Se₃-Cu₂Se-Cu Subsystem*, *Z. Metallkd* **91**, 635 (2000).
- [106] T. GÖDECKE, T. HAALBOOM, UND F. ERNST, *Phase Equilibria of Cu-In-Se III. The In₂Se₃-Se-Cu₂Se Subsystem*, *Z. Metallkd* **91**, 651 (2000).
- [107] J. J. M. BINSMA, L. J. GILING, UND J. BLOEM, *Phase Relations in the System Cu₂S-In₂S₃*, *J. of Cryst. Growth* **50**, 429 (1980).
- [108] M. SCHUSTER, H. GÖBEL, UND F. BURGÄZY, *Göbel Mirrors - a Breakthrough for Applications of X-Ray Diffraction*, Bruker Report pp. 9–13.
- [109] B. D. CULLITY. *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978), pp. 132–135. 2nd edn.
- [110] C. GERTHSEN, H. O. KNESER, UND H. VOGEL. *Physik* (Springer-Verlag, 1989), pp. 453–458. 16. Auflage.
- [111] A. GUINIER. *X-Ray Diffraction* (Freeman, 1995), pp. 1–10. 3rd edn.
- [112] G. LIM, W. PARRISH, C. ORTIZ, M. BELLOTTO, UND M. HART, *Grazing incidence synchrotron X-Ray diffraction method for analyzing thin films*, *J. Mater. Res.* **2**, 471 (1987).
- [113] T. TAKAYAMA UND Y. MATSUMOTO. *Effects of Refraction and Reflection on Analysis of Thin Films by the Grazing-Incidence X-Ray Diffraction Method* (Plenum Press, 1990), vol. 33 of *Advances in X-Ray Analysis*, pp. 109–120.
- [114] G. RENAUD, *Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering*, *Surface Science Reports* **32**, 1 (1998).
- [115] A. SEGMÜLLER, I. NOYAN, UND V. S. SPERIOSU, *X-Ray Diffraction Studies of Thin Films and Multilayer Structures*, *Prog. Crystal Growth and Charact.* **18**, 21 (1989).
- [116] B. D. CULLITY. *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978), S. 13. 2nd edn.
- [117] P. AND CHEMICAL TABLES. in *International Tables for x-ray crystallography*, herausgegeben von I. U. O. CRYSTALLOGRAPHY (Kynoch Pr., Birmingham, 1962), vol. 3.
- [118] C. MORTIMER. *Chemie* (Georg Thieme Verlag, 1987), S. 1. 5. Auflage.
- [119] H. P. KLUG UND L. E. ALEXANDER. *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials* (John Wiley & Sons, 1974), pp. 293–299. 2nd edn.
- [120] R. L. SNYDER. *Analytical profile fitting of X-ray powder diffraction profiles in Rietveld analysis* (Oxford University Press, 1995), vol. 5 of *IUCr Monographs on Crystallography*, pp. 111–131. 1st edn.

- [121] P. SUORTTI. *Bragg reflection profile shape in X-ray powder diffraction patterns* (Oxford University Press, 1995), vol. 5 of *IUCr Monographs on Crystallography*, pp. 167–185. 1.
- [122] W. I. F. DAVID UND J. D. JORGENSEN. *Rietveld refinement with time-of-flight powder diffraction data from pulsed neutron sources* (Oxford University Press, 1995), vol. 5 of *IUCr Monographs on Crystallography*, pp. 197–226. 1st edn.
- [123] H. STERLING UND E. TELLER, *X-Ray interference in partially ordered layer lattices*, *J. Chem. Phys.* **10**, 147 (1942).
- [124] M. M. J. TREACY, J. M. NEWSAM, UND M. W. DEEM, *A general recursion method for calculating diffracted intensities from crystals containing planar faults*, *Proc. R. Soc. Lond. A* **433**, 499 (1991).
- [125] O. SCHILLING. *Structural, Thermal, and Electrochemical Studies of Manganese Dioxides for Alkaline and Lithium-Ion Cells*. Ph.d.-thesis, Simon Fraser University (1997).
- [126] I. M. KÖTSCHAU. *In Situ X-Ray Study of Orthorhombic Lithium Manganese Oxide*. M.sc.-thesis, Simon Fraser University (1997).
- [127] R. DELHEZ, T. H. DE KEIJSER, J. I. LANGFORD, D. LOUËR, E. J. MITTEMEIJER, UND E. J. SONNEVELD. *Crystal imperfection broadening and peak shape in the Rietveld method* (Oxford University Press, 1995), vol. 5 of *IUCr Monographs on Crystallography*, pp. 132–166. 1st edn.
- [128] T. H. DE KEIJSER, J. I. LANGFORD, E. J. MITTEMEIJER, UND A. B. P. VOGELS, *Use of the Voigt Function in a Single-Line Method for the Analysis of X-ray Diffraction Line Broadening*, *J. Appl. Cryst.* **15**, 308 (1982).
- [129] B. D. CULLITY. *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978), pp. 285–292. 2nd edn.
- [130] H. P. KLUG UND L. E. ALEXANDER. *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials* (John Wiley & Sons, 1974), pp. 675–686. 2n edn.
- [131] B. D. CULLITY. *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978), pp. 447–478. 2nd edn.
- [132] H. P. KLUG UND L. E. ALEXANDER. *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials* (John Wiley & Sons, 1974), pp. 761–789. 2n edn.
- [133] C. GERTHSEN, H. O. KNESER, UND H. VOGEL. *Physik* (Springer-Verlag, 1989), pp. 118–120. 16. Auflage.
- [134] R. DELHEZ UND E. J. MITTEMEIJER, *An Improved α_2 Elimination*, *J. Appl. Cryst.* **8**, 609 (1975).
- [135] W. INC. *IGOR Pro 4.0.2.1*. P. O. Box 2088, Lake Oswego, Oregon 97035, USA (1988-2001).
- [136] R. A. YOUNG. in *IUCr Monographs on Crystallography*, herausgegeben von R. A. YOUNG (Oxford University Press, Oxford, 1995), vol. 5, pp. 132–166. 1st edn.
- [137] D. HARISKOS. *Chemischer Aufbau, Herstellung und Charakterisierung von Zwischen- und Deckschichten für Solarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)Se_2* . Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt (1998).

- [138] C. HESKE, D. EICH, R. FINK, E. UMBACH, T. VAN BUUREN, C. BOSTEDT, L. J. TERMINELLO, S. KAKAR, M. M. GRUSH, T. A. CALLCOTT, F. J. HIMPSEL, D. L. EDERER, R. C. C. PERERA, W. RIEDL, UND F. KARG, *Observation of intermixing at the buried CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell heterojunction*, Appl. Phys. Lett. **74**, 1451 (1999).
- [139] B. D. CULLITY. *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978), pp. 139–143. 2nd edn.
- [140] T. NEGAMI, S. NISHIWAKI, Y. HASHIMOTO, N. KOHARA, UND T. WADA, *Effects of Absorber Thickness on Performance of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells*, in *2nd World Conf. on Photovolt. Energy Conv., Wien*, herausgegeben von J. SCHMID, H. A. OSSENBRINK, P. HELM, H. EHMANN, UND E. D. DUNLOP (E. C. Joint Res. Center, Ispra Italien, 1998), S. 1181.
- [141] M. F. TONEY UND T. C. HUANG, *X-ray depth profiling of iron oxide films*, J. Mater. Res. **3**, 351 (1988).
- [142] M. KRIEGER, H. SIGG, N. HERRES, K. BACHEM, UND K. KÖHLER, *Elastic constants and Poisson ratio in the system AlAs-GaAs*, Appl. Phys. Lett. **66**, 682 (1995).
- [143] D. J. OLEGO, J. PETRUZZELLO, S. K. GHANDHI, N. R. TASKAR, UND I. B. BHAT, *Elastic strains in CdTe-GaAs heterostructures grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. **51**, 127 (1987).
- [144] J. VAN DER MERWE UND W. JESSER, *An exactly solvable model for calculating critical misfit and thickness in epitaxial superlattices: Layers of equal elastic constants and thicknesses*, J. Appl. Phys. **63**, 1509 (1988).
- [145] W. A. JESSER UND J. H. VAN DER MERWE, *An exactly solvable model for calculating critical misfit and thickness in epitaxial superlattices: II. Layers of unequal elastic constants and thicknesses*, J. Appl. Phys. **63**, 1928 (1988).
- [146] M. KOBAYASHI, M. KONAGAI, K. TAKAHASHI, UND K. URABE, *Lattice strain and lattice dynamics of ZnSe-ZnTe strained-layer superlattices*, J. Appl. Phys. **61**, 1015 (1987).
- [147] V. NADENAU. *CuGaSe₂-basierte Heterostrukturen für Dünnschichtsolarzellen*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1999).

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt allen, die mich bei meiner Arbeit am *ipe* unterstützt und gefördert haben, insbesondere Danke ich:

Herrn Prof. Dr. J.H. Werner, der mir den Weg ebnete, an der Fakultät für Elektrotechnik in Stuttgart promovieren zu können.

Herrn Dr.-Ing. H.W. Schock für seine große Offenheit gegenüber neuen Ideen und für die mir gewährte Freiheit, mit der ich in der von ihm geleiteten Gruppe *Polykristalline Dünnschichtableiter* die hier vorliegende Arbeit anfertigen konnte. Stets hatte er für alle Probleme ein offenes Ohr, und ich kam, soweit ich mich erinnere, nie ohne einen weiterführenden Rat aus seinem Büro.

Herrn Prof. Dr. E.J. Mittermeijer vom Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart für die Übernahme des Mitberichtes, seinem Mitarbeiter Dr. P. Lamparter für seinen Rat auf dem Gebiet der Röntgenbeugung bei streifendem Einfall.

Herrn Dr. H. Reichert vom Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart (Abt. Dosch) für die Messungen am DESY und seine sehr nützlichen Hinweise und Diskussionsbeiträge.

Meinen Kollegen am Institut: Herrn Dr. Uwe Rau und Herrn Dipl. Phys. Mircea Turku für die erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Defektspektroskopie zur Ermittlung von Bandoffsets, Herrn Dr. Thomas Hahn, der mich gründlich und mit viel Humor in den Umgang mit Aufdampfanlagen eingewiesen hat, Herrn Dr.-Ing. G. Bilger für seine tatkräftige technische Unterstützung und die vielen SIMS-Tiefenprofile, Herrn Dr. H. Kerber für die ersten GIXRD-Messungen und die zahlreichen Anregungen auf diesem Gebiet, Herrn Dipl.-Ing. Holm Wiesner für den 'IGOR-Tip' und sein großes Know-How auf dem Gebiet der Anlagensteuerung, den Herrn Dipl.-Phys. G. Hanna und Dipl.-Chem. Q. Nyguen für die gute Arbeitsatmosphäre im gemeinsamen Büro - letztgenanntem gebührt außerdem besonderer Dank für sein gutes 'Händchen' beim 'Dippen' der zahlreichen CdS-Pufferschichten -, Herrn Dipl.-Ing. H. Mehlich für seine technische und moralische Unterstützung, Herrn Dipl.-Phys. K. Orgassa für die 'gute Optik' seiner Fenster- und Antireflexschichten, Herrn Dipl.-Phys. A. Jasenek für seine frische Art und argumentative Unterstützung bei der Entrümpelung des Labors von alten Aufdampfanalgen, Frau Dipl.-Phys. K. Weinert für die Betreuung unzähliger Kennlinienanalysen.

Zahlreichen Kollegen, die im technischen Support tätig sind: Herrn A. Riß von der Werkstatt, Herrn L. Bauer für 'Grids' und 'Moly', Frau Dipl.-Phys. Ch. Köhler für ihre Unterstützung bei der Justage des Diffraktometers, Herrn M. Schmidt für seine zahlreichen EDX-Analysen und guten SEM-Bilder.

Frau Prof. Dr. M. Lux-Steiner vom Hahn-Meitner-Institut Berlin, sowie meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe *Spezielle Analytik, SE2* unter der Leitung von Dr. Ch.H. Fischer, für Geduld und groszügige Förderung, als es um die Fertigstellung dieser Arbeit ging.

Meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines Studiums und der Zeit der Promotion.

Meiner Frau Annette für ihre Liebe ihre Unterstützung und ihre Geduld.

Lebenslauf

Immo Michael Kötschau

8. August 1969 geboren in North Vancouver, British Columbia (Kanada)
Eltern: Georg Kötschau und Inge Kötschau geb. Ueberschaer
- 1972 Übersiedelung nach Aalen/Württemberg
- 1976 - 1980 Grundschule
- 1980 - 1988 Theodor-Heuss-Gymnasium, Aalen
5. Mai 1988 Abitur
- August 1988 - April 1990 Zivildienst beim Deutschen Roten Kreuz, in Aalen und Bopfingen
- 1990 - 1993 Studium der Physik und Mathematik an der
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
- November 1992 Vordiplom Physik und Zwischenprüfung Mathematik
- 1993 - 1994 Auslandsstudium an der Trent University, Peterborough (Kanada)
- Juni 1994 Honour B.Sc. in Physik und Mathematik (Trent University);
Erhalt eines Postgraduierten-Stipendiums des
National Science and Engineering Research Council, Kanada
- 1994 - 1997 Simon Fraser University, Burnaby, B.C., Kanada
25. Juli 1997 Abschluss 'Master of Science' in Physik
- 1998 - 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische
Elektronik, Prof. J.H. Werner, der Universität Stuttgart
- ab 1.1. 2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Hahn-Meitner-Institut, Berlin

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Berlin, den 26. Juni 2002

Immo Michael Kötschau