

## Anhang I

### Messmethoden und Experimentelles

Im Folgenden (Anhang I) werden die verwendeten Messmethoden, Auswerteverfahren, Geräte sowie experimentelle Vorgehensweisen, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, beschrieben.

### A.I.1. Präparation von Cu-Ga-Se Kompaktmaterial

Das für die Strukturbestimmungsuntersuchungen verwendete Referenzmaterial ist aus den Elementen (5N) Kupfer, Gallium und Selen hergestellt worden, das Schichtmaterial mittels des CCSVT-Verfahrens. Auf die Syntheseabläufe wurde bereits in Kapitel 3 und 5 eingegangen. In Tabelle A.I.1 sind für die verwendeten Kompaktmaterial-Referenzproben die nominellen Einwaagen, der Hauptsynthesetyp, die Parameter der Temperaturbehandlung während der Homogenisierung sowie Bemerkungen zu den Proben gegeben.

Tabelle A.I.1 Übersicht zu den Einwaagen und Herstellungsparametern von Kompakt- und Schichtmaterial, das mittels Neutronen- und Röntgenbeugung, für die Bestimmung eines Strukturmodells der Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ , untersucht wurde (siehe Kapitel 5).

Probe	Einwaage	Hauptsynthese	Homogenisierung	Bemerkungen
$\text{CuGaSe}_2$	$\text{CuGaSe}_2$	Festkörperreaktion	keine → für 395h bei 650°C	Referenz Chalkopyrit
$\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$	$\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$	Festkörperreaktion	↓ 750°C – 600°C (5K/h) ↓ 600°C – RT (≈30K/h)	Referenz zu Standardabsorberkomposition (CCSVT-Schichtmaterial)
$\text{CuGa}_3\text{Se}_5$	$\text{CuGa}_3\text{Se}_5$	Bridgeman	→ für 1008h bei 650°C	$\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ Kompaktmaterialreferenz
$\text{CuGa}_3\text{Se}_5$	$\text{CuGa}_3\text{Se}_5$	Festkörperreaktion	→ für 395h bei 650°C ↓ 750°C – 600°C (5K/h) ↓ 600°C – RT (≈30K/h)	
$\text{CuGa}_5\text{Se}_8$	$\text{CuGa}_5\text{Se}_8$	Bridgeman	→ für 1008h bei 650°C	$\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ Kompaktmaterialreferenz
$\text{CuGa}_{5.2}\text{Se}_{8.0}$	---	Schichtmaterial, hergestellt mittel CCSVT		

### A.I.2. Beugungsmethoden

Die Struktur kristalliner Materialien zeichnet sich durch eine symmetrische Anordnung von Atomen aus, die charakterisiert ist durch eine dreidimensional periodische Wiederholung der Elementarzelle mit den Basisvektoren (Gitterparameter)  $a_0$ ,  $b_0$  und  $c_0$  des entsprechenden Kristallsystems. Die Dimension dieser Gitterparameter liegt im Bereich von einigen Ångström (Å). Für deren Bestimmung werden üblicherweise Beugungstechniken angewandt, mit Wellenlängen der verwendeten Strahlung in ebendiesem Bereich. Dabei kommen Photonen (üblicherweise Röntgenstrahlung), Neutronen sowie Elektronen zum Einsatz. Das Grundprinzip der Beugung von Wellen an periodischen Strukturen ist dabei für alle drei verwendeten Strahlungsarten gleich und wurde von von Laue, der unter Mitarbeit von W. Friedrich und P. Knipping 1912 den grundlegenden Versuch

mit Röntgenstrahlung durchführte, sowie von Bragg unabhängig voneinander aber mit identischen Resultat hergeleitet [Brag13, Laue13].

In Abbildung A.I.2 ist die schematische Darstellung der Beugung an einer zweidimensionalen periodischen Struktur gezeigt. Der Gangunterschied ( $2x$ ) zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl muss Werte von  $n\lambda$  annehmen, dass es zur konstruktiven Interferenz kommt. Dies beschreibt die Bragg'sche Gleichung (Gleichung A.I.1).

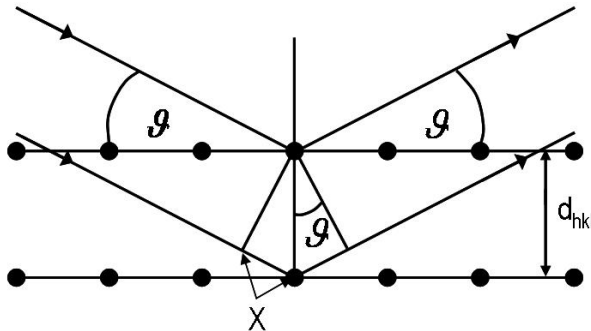


Abbildung A.I.1 Bragg'sche Beschreibung der Röntgenbeugung mit  $d_{hkl}$  dem Netzebenenabstand,  $\vartheta$  dem Ein- bzw. Ausfallwinkel, und  $X$  dem halben Gangunterschied.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \vartheta \quad \text{Gleichung A.I.1}$$

$n (\in N)$  ..... Ordnung der Interferenz  
 $\lambda$  ..... Wellenlänge  
 $d_{hkl}$  .. Netzebenenabstand  
 $\vartheta$  ..... Beugungswinkel

Aufgrund des periodischen Aufbaus von Kristallstrukturen müssen für den betrachteten Streuvorgang nur die Atome in einer Elementarzelle berücksichtigt werden. Die Phasendifferenz zwischen zwei gestreuten Wellenvektoren der einzelnen Atome in der Elementarzelle muss bekannt sein, um die Intensität der entsprechenden Bragg-Reflexe für die Streuung an Netzebenen ( $hkl$ ) berechnen zu können. Die Summe über alle in der Elementarzelle enthaltenen Atome  $i$  mit einer entsprechenden Wichtung mittels der Atomformfaktoren  $f_i$  (für den Fall der Röntgenbeugung – Wertetabelle siehe [ITCC]) – bzw. der kohärenten Streulänge  $b_i$  im Fall der Neutronenbeugung – Wertetabellen siehe [Neut92] – führt zum Strukturfaktor (Gleichung A.I.2), der direkt proportional zur Intensität des entsprechenden Braggreflexes ist ( $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ ). Die Intensitäten der Beugungsreflexe dieser beiden Methoden sind unterschiedlich, da bei der Neutronenbeugung die Streuung an den Atomkernen (die Streuung an ungepaarten Elektronen soll hier nicht betrachtet werden) und nicht wie bei der Röntgenbeugung an den Elektronenhüllen der Atome abläuft und damit die Streufaktoren verschieden sind. Durch diese Möglichkeit können z.B. die Streubeiträge isoelektronischer Ionen unterschieden werden.

$$F_{hkl} = \sum_i^N (\text{Streufaktor})_i \exp\{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\} \quad \text{Gleichung A.I.2}$$

$F_{hkl}$  ..... Strukturfaktor

*Streufaktor* .....  $f_i$  Atomformfaktor (Röntgenbeugung)

$b_i$  kohärente Streulänge (Neutronenbeugung)

$hkl$  ..... Miller-Indizes

$(xyz)_i$  ..... Atomkoordinaten

### A.1.2.1. Beugungsexperimente

Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Röntgendiffraktogramme von Kompaktmaterialproben wurden unter Verwendung eines Bruker D8-Advance Gerät mit einer Kupferröhre ( $\text{CuK}_{\alpha 1,2} = 1.540598\text{\AA}/1.544426\text{\AA}$ ) in Bragg-Brentano Geometrie ( $\theta$ - $2\theta$  Modus) mit zusätzlicher  $\varphi$ -Rotation aufgenommen (letzteres so, dass bei jedem Messschritt die Probe um  $n \cdot 360^\circ$  ( $n \in \mathbb{N}$ ) gedreht wurde, um eventuellen Textureffekten vorzubeugen). Die Diffraktogramme von Schichtmaterial wurden mit einem baugleichen Gerät aufgezeichnet, das zusätzlich mit einem primärseitig angebrachten Göbelspiegel und einer sekundärseitig installierten Sollerblende versehen war, um im oberflächensensitiven Aufnahmemodus in Parallelstrahlgeometrie mit streifendem Einfall messen zu können. In Abbildung A.1.2 a und b sind die entsprechenden Messaufbauten schematisch dargestellt.

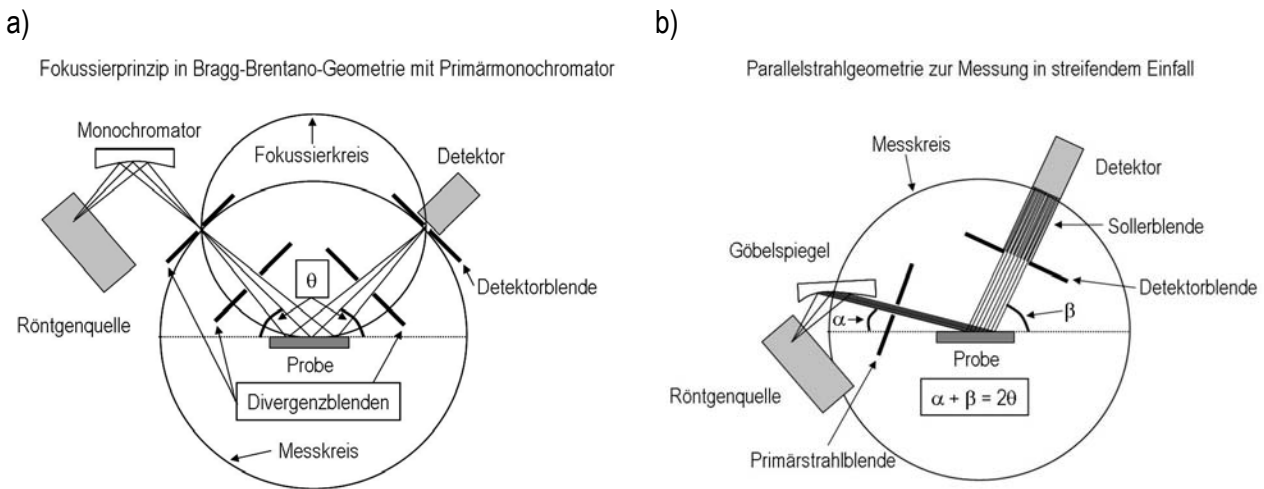


Abbildung A.1.2 Schematische Darstellung der verwendeten Röntgenbeugungsgeometrien nach Bragg-Brentano (a) und in streifendem Einfall (b).

Zur Bestimmung der Gitterparameter  $a_0$  und  $c_0$  der vorliegenden Phasen in den Schichtproben sind die Hauptreflexe  $\{112, 200/004, 220/204, 312/116, 400/008\}$  mit der Software Fullprof [Full1] und unter Verwendung einer Pearson-IV-Profilfunktion [Ditt89] angepasst worden. Die genaue Profilfunktion des verwendeten Diffraktometers ist durch Messung einer Standard-Pulverprobe  $\text{LaB}_6$  [NIST3] -(SRM 660a) ermittelt worden.

Auf diese Weise konnten jedoch lediglich einphasige bzw. zweiphasige Proben mit einem überwiegenden Anteil einer Phase ausgewertet werden, da die Anpassung an Spektren zweiphasiger Schichtproben fehlschlug. Grund dafür sind u.a. Textureffekte die in der Richtung parallel zur Probennormale auftraten und nicht durch eine  $\varphi$ -Rotation kompensiert werden konnten. Weiterhin ist der Einfluss von Galliumgradienten in den Schichten (Kapitel 4, Abschnitt 4.2.2) und die damit verbundene Halbwertsbreitenverbreiterung der Reflexe vernachlässigt worden. Aus diesen Grund wird der Fehler für die Gitterparameter mit  $\pm 0.01\text{\AA}$  angegeben, was um eine Größenordnung größer als normalerweise üblich ist.

Die Neutronenbeugungsexperimente (Raum- und Hochtemperatur) wurden am hochauflösenden Neutronendiffraktometer E9 (Abbildung A.1.3(links)) ( $\lambda = 1.794\text{\AA}$ ) am Berliner Neutronen Streuzentrum (BENSC) durchgeführt. Detaillierte Informationen zum Gerät sind in [Több01] nachzulesen. Als Referenzprobe, zur Bestimmung der gerätespezifischen Parameter ist ein  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Pulverprobe vermessen worden.

Die Hochtemperatur-Röntgenbeugungsexperimente wurden an der Beamline ID15B des ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble [ESRF] durchgeführt (Abbildung A.1.3(rechts)), mit einer anhand

von Aluminiumpulvermessung durchgeführten Wellenlängenkalibrierung. Ein 2-D-Detektor (MAR 345) wurde für die Aufzeichnung der Messpunkte verwendet, der ein zweidimensionales Beugungsbild lieferte, das mittels azimuthaler Integration in ein eindimensionales Diffraktogramm umgewandelt wurde.

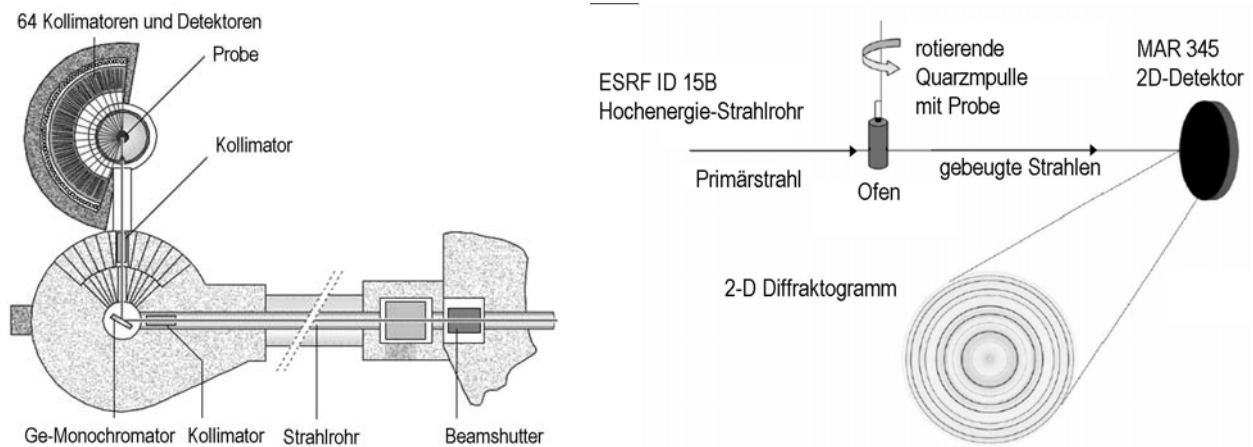


Abbildung A.1.3 Skizze des E9-Aufbaus (links) (entnommen von der HMI-homepage [HMI]) und ein Schema des ID 15B Strahlrohres mit entsprechendem Messaufbau (rechts) (Bild zur Verfügung gestellt von S.Schorr).

### A.1.2.2. Rietveld-Methode

Die Auswertung von Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen mit dem als Rietveld-Methode, -Verfeinerung oder -Analyse bezeichneten Verfahren ermöglicht die Extraktion detaillierter struktureller Information aus Pulverdiffraktogrammen. Wichtig ist dabei, dass ein Strukturmodell verfeinert wird und im Allgemeinen keine Strukturbestimmung durchgeführt wird. Einen Überblick über die Rietveld-Methode wird in [Riet67, Riet69, Youn95] gegeben. An dieser Stelle soll nur ein kurzer Einblick in die, für die vorliegende Arbeit, wichtigsten Vorgehensweisen und Parameter gegeben werden.

Generell gilt, dass für eine Verfeinerung das Verhältnis von beobachteten Reflexen im zu verfeinernden  $2\theta$ -Bereich des Diffraktogramms zu probenkorrelierten Strukturparameter 3-5 sein sollte, ab 10 spricht man von Überbestimmung. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Verfeinerungen an Neutronendiffraktogrammen wurden 81 Reflexe und 7 bis 27 probenkorrelierte, strukturelle Parameter verwendet – für neu vorgeschlagene Strukturmodell für  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  wurden 12 Parameter verfeinert. Die Verwendung von zwei unabhängigen Datensätzen (Neutronen- und Röntgendiffraktogramm) und die parallele Verfeinerung dieser kann das Parameter-Reflex-Verhältnis verbessert werden.

Ein Diffraktogramm wird anhand eines Ausgangsmodells berechnet und durch Variation von Parametern an die Messdaten angepasst. Dazu werden zwei Gruppen von Parametern verfeinert, die strukturellen Parameter der entsprechenden kristallinen Phasen und die globalen Parameter. Zu den strukturellen Parametern gehören die Atompositionen ( $x_j, y_j, z_j$ ), Gitterparameter ( $a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma$ ), Temperaturfaktoren ( $B_j$ ), Textureffekte, der Skalierungsfaktor, probenkorrelierte Profilparameter und Besetzungsparameter ( $N_j$  bzw.  $\text{Occ.}_j$ ). Als globale Parameter werden z.B. die Nullpunktverschiebung, das Geräte-Profilfunktion, Untergrundparameter, die Wellenlänge sowie die Probenpositionierung behandelt.

Bevor eine Rietveld-Verfeinerung an relevantem Probenmaterial durchgeführt werden kann, müssen die globalen Parameter bestimmt werden. Dies wird durch die Messung von Standards realisiert. In der vorliegenden Arbeit wurde  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Pulver für die Kalibrierung des E9-Neutronenpulverdiffraktometers verwendet sowie  $\text{LaB}_6$ -

Pulver (SRM 660a) [NIST3] für die Kalibrierung der Röntgenpulverdiffraktometer (Bruker D8-Advance, Cu  $K_{\alpha 1,2}$ ).

Nachdem die globalen Parameter ermittelt worden sind, kann die Verfeinerung der strukturellen Parameter für das Strukturmodell der eigentlichen Probe beginnen. Dabei ist die Verfeinerungsstrategie, die Reihenfolge der nacheinander für die Anpassung freigegebenen Parameter, von Bedeutung. Dazu soll die in der vorliegenden Arbeit angewendete Vorgehensweise kurz vorgestellt werden. In der ersten Phase der Verfeinerung wurden Parameter wie der Skalierungsfaktor, die Nullpunktverschiebung, die Gitterparameter und die probenkorrelierten Profilparameter verfeinert, bevor im zweiten Schritt nacheinander Atompositionen, Temperaturfaktoren, Besetzungsparameter oder Textureffekte verfeinert wurden.

In den im Rahmen dieser Arbeit verfeinerten Strukturmodellen besetzten Kationen desselben Typs teilweise bis zu vier verschiedene Atompositionen. Um zu hohe kompositionelle Abweichungen während der Verfeinerung zu vermeiden (die Summe der Besetzungsfaktoren über- oder unterschreitet den experimentell bestimmten Anteil des betrachteten Elementes), sind die Besetzungsparameter für die jeweiligen Kationen miteinander verknüpft worden. Durch die Definition von „Restrains“ in den Eingabedateien für die Verfeinerungen wurde dies realisiert.

Am Ende der Verfeinerung steht ein Strukturmodell mit verfeinerten strukturellen Parametern und einer Reihe von Qualitätsparametern (numerischen Fitkriterien). Letztere ermöglichen eine Einschätzung hinsichtlich der Güte der Verfeinerung und der physikalischen Relevanz. So können aufgrund von zu hohen Qualitätsparametern Strukturmodelle ausgeschlossen werden. Im Folgenden werden durch die Gleichungen A.1.3-8 die wichtigsten dieser Parameter vorgestellt werden.

$$\chi^2 \quad \chi^2 = \sum_i w_i (y_i - y_{bi})^2 \quad \text{Gleichung A.1.3}$$

$i$  ...Anzahl Messpunkte

$$w_i = \frac{1}{y_i}$$

$y_i$  .....beobachtete Intensität am Messpunkt  $i$

$y_{bi}$  ... berechnete Intensität am Messpunkt  $i$

$$R_{\text{Bragg}} \quad R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum |I_{hkl}(\text{gemessen}) - I_{hkl}(\text{berechnet})|}{\sum y_{i(\text{gemessen})}} \quad \text{Gleichung A.1.4}$$

$i$  .....Anzahl Messpunkte

(R-Bragg-Faktor)  $y_i$  .....beobachtete Intensität am Messpunkt  $i$

$I_{hkl}$  ...Intensität des Bragg-Reflexes

$$R_D \quad R_D = \frac{\sum |y_i - y_{bi}|}{\sum y_i} \quad \text{Gleichung A.1.5}$$

$i$  .....Anzahl Messpunkte

(R-Diffraktogramm)  $y_i$  .....beobachtete Intensität am Messpunkt  $i$

(R-pattern)  $y_{bi}$  ... berechnete Intensität am Messpunkt  $i$

$$R_{DG} \quad R_{DG} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i - y_{bi})^2}{\sum w_i (y_i)^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gleichung A.1.6}$$

(R- Diffraktogramm gewichtet)  $i$  ...Anzahl Messpunkte

$$w_i = \frac{1}{y_i}$$

(R-weighted pattern)

$y_i$  .....beobachtete Intensität am Messpunkt  $i$   
 $y_{bi}$  ... berechnete Intensität am Messpunkt  $i$

$R_E = \left[ \frac{(N - P)}{\sum w_i y_{bi}^2} \right]^{\frac{1}{2}}$  Gleichung A.1.7

$i$  ...Anzahl Messpunkte  
 $P$ ...Anzahl der angepassten Parameter  
 $N$ ...Anzahl verwendeter  $y_i$

(R- erwartet)  
 (R-expected)  
 $w_i = \frac{1}{y_i}$

$y_{bi}$  ... berechnete Intensität am Messpunkt  $i$

$D - W = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\Delta \left( \prod_{i=1}^N y_i \right)^2}$  Gleichung A.1.8

mit  $\Delta y_i = y_i - y_{bi}$   
 $i$  ...Anzahl Messpunkte  
 $y_i$  .....beobachtete Intensität am Messpunkt  $i$   
 $y_{bi}$  ... berechnete Intensität am Messpunkt  $i$

Durbin-Watson Statistikk

### A.1.3. Röntgenfluoreszenz

Der Prozess der Röntgenfluoreszenz kann vereinfacht durch zwei Schritte beschrieben werden, deren Folge die Aussendung eines Röntgenphotons ist. Dieses entsteht bei Auffüllen eines durch Ionen oder Photonen erzeugten Loches mit Elektronen niedrigerer Bindungsenergie. Dieser strahlende Rekombinationsprozess konkurriert mit dem nichtstrahlenden Auger-Prozess. In Abbildung A.1.4 sind diese Prozesse schematisch dargestellt. Bei der Röntgenfluoreszenz oder Röntgenemission besitzt das ausgesendete Röntgenphoton eine Energie, die der Differenz zwischen den beiden beteiligten Bindungszuständen entspricht. Dabei gelten die Dipol-Auswahlregeln  $\Delta n \neq 0, \Delta \ell \pm 1, \Delta j = \pm 1, 0$  außer  $j = 0$  [Atwo99, Meis89] durch die erlaubte und verbotene Übergänge beschrieben werden.

Die Abbildung A.1.5 zeigt eine schematische Darstellung der in der vorliegenden Arbeit betrachteten Übergänge am Beispiel von Gallium, mit den entsprechenden Bezeichnungen und der Energien der Übergänge.

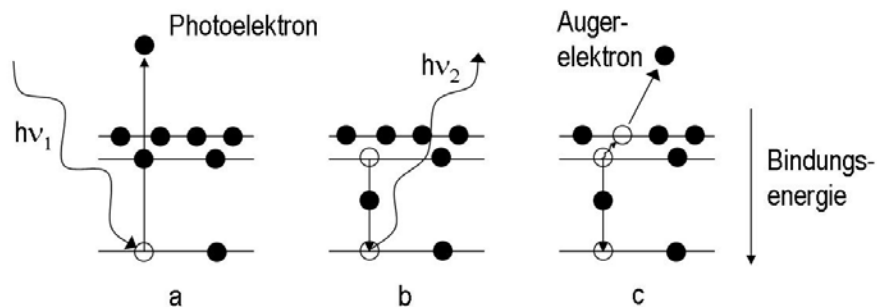


Abbildung A.1.4 Schematische Darstellung der für die Röntgenemission relevanten Prozesse: Anregung – Photoemission (a), strahlende Rekombination: Röntgenemission (b) und nicht-strahlende Rekombination: Auger Prozess (c).

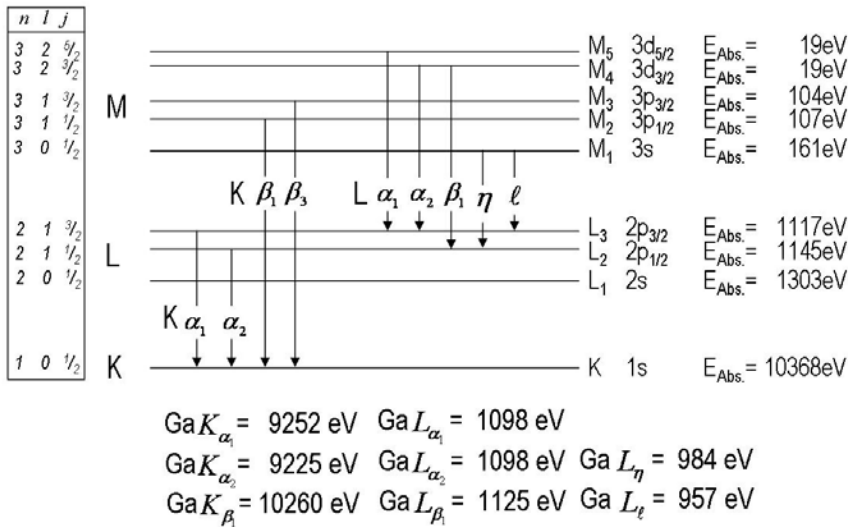


Abbildung A.I.5 Schematische Darstellung der betrachteten Übergänge und Bezeichnungen nach [Blok57] und [Atwo99], am Beispiel von Gallium mit den Bindungsenergien nach [NIST1, NIST3] und Energien der Übergänge nach [NIST1].

Aufgrund der Eigenschaft von Röntgenstrahlung, in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der spezifischen Absorption des Materials, recht hohe Eindringtiefen in die entsprechenden Materialien zu erreichen, können hohe Informationstiefen erzielt werden. Im Allgemeinen wird die Abschwächung nach Gleichung A.I.9 beschrieben. Der materialspezifische Parameter in dieser Gleichung ist der lineare Massenabsorptionskoeffizient, der sich für eine betrachtete Verbindung als Summe der Anteile und Massenabsorptionskoeffizienten der entsprechenden Elemente sowie der Dichte der Verbindung ergibt. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Massenabsorptionskoeffizienten wurden aus [CXRO, NIST2] entnommen.

$$I_d = I_0 e^{-\mu \rho d} \quad \text{Gleichung A.I.9}$$

$I_d$  ....Intensität des gebeugten Strahls  
 $I_0$  ....Intensität des einfallenden Strahls  
 $\mu$  ....Massenabsorptionskoeffizient [cm<sup>2</sup>/g]  
 $\rho$  ....Dichte des Materials [g/cm<sup>3</sup>]  
 $d$  ....Weglänge des Strahl bei Probendurchgang [cm]

$$\mu_{lin} = \rho \mu = \rho \sum_i C_i \mu_i \quad \text{Gleichung A.I.10}$$

$\mu_{lin}$  ....linearer Massenabsorptionskoeffizient [cm<sup>-1</sup>]  
 $C_i$  ....Massenanteil des Elementes i [g/cm<sup>3</sup>]

### A.I.3.1. Röntgenfluoreszenzmessungen

Die Röntgenfluoreszenzmessungen wurden an einem Phillips-MagixPro-Gerät durchgeführt. Als Röntgenquelle diente eine Rhodumanode und für die Auswertung wurde die SuperQ-Auswertesoftware verwendet. Als Referenzprobe für die quantitative Analyse ist eine mittels Koverdampfung hergestellte stöchiometrische Cu-GaSe<sub>2</sub>-Schichtprobe auf einem Molybdän-beschichteten Glassubstrat verwendet worden. Die Kompositionsbestimmung für diese Referenz wurde an einer Zwillingprobe durchgeführt.

Die Informationstiefe lag unter Verwendung von Gleichung A.I.9 und der entsprechenden Messgeometrie für die Röntgenfluoreszenzanalyse des vorliegenden Materialssystems im Bereich von 50µm [CXRO, NIST2] für die K-Emissionslinien und von 1µm [CXRO, NIST2] für die L-Emissionslinien der Elemente Kupfer, Gallium



und Selen (Anhang II, Tabelle A.II.2). Aufgrund von limitierenden Faktoren des standardmäßig verwendeten Gerätes, wie z.B. Auflösung, zu geringer Intensität, Signal- zu Rausch-Verhältnis und geringer Fluoreszenzausbeuten, konnten oberflächenbezogene kompositionelle Ergebnisse aus der Messung und Auswertung der L-Emissionslinien nicht erhalten werden. Wegen der geringen Fluoreszenzausbeuten der L-Emissionslinien der betrachteten Hauptelemente (Kupfer, Gallium und Selen (Abbildung A.I.6)) war zusätzlich eine andere als die übliche Röntgenanregung mittels Röntgenröhre nötig. Intensitätsstarkes, monochromatisches Röntgenlicht, wie es durch Synchrotronquellen geliefert wird, sowie ein passender Experimentieraufbau waren erforderlich. Dies war bei BESSY II [Bess] an der CISSY Endstation der Fall. Außerdem konnten die Proben unter Schutzgasatmosphäre ( $N_2$ ) in das Analytiksystem überführt werden, wodurch die Kontamination mit Sauerstoff minimiert wurde und anschließend stationär mittels XPS und UPS und, insoweit Synchrotronlicht zur Verfügung stand, auch XES und PES gemessen werden. Die photoelektronenspektroskopische Analyse ermöglichte eine zusätzliche chemische Analyse einer nur wenige Nanometer starken Oberflächenschicht. In Abbildung A.I.7 ist eine schematische Darstellung des Experimentieraufbaus gezeigt. Für eine detaillierte Beschreibung siehe [Pist05].

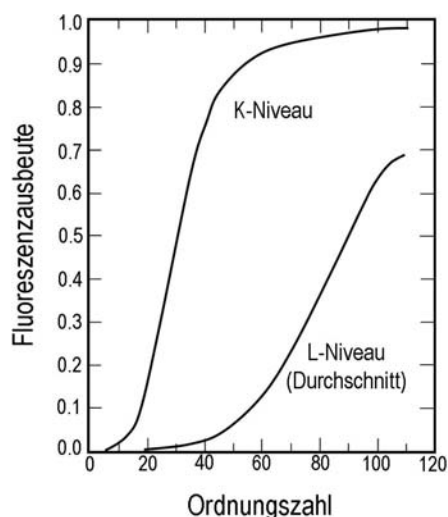


Abbildung A.I.6 Fluoreszenzausbeuten der K- und L-Linien in Anhängigkeit von der Ordnungszahl der betrachteten Elemente

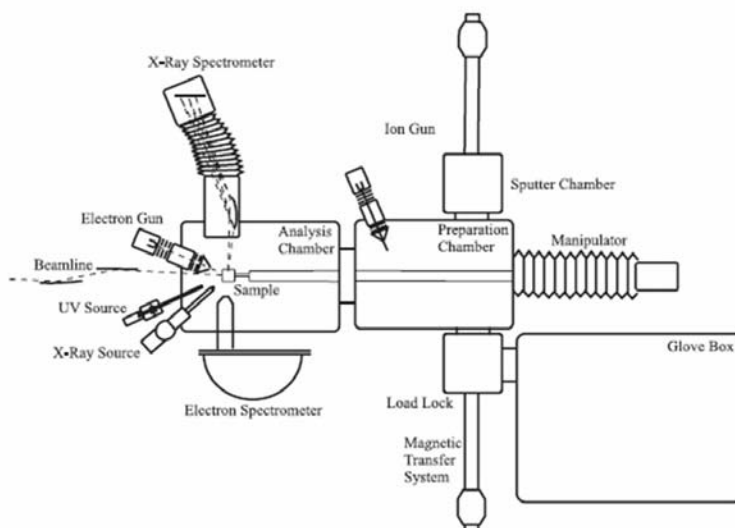


Abbildung A.I.7 Schematische Skizze des Experimentieraufbaus der CISSY.

#### A.I.4. Elastische Rückstredetektionsanalyse (ERDA)

Unter Verwendung hochenergetischer Schwerionen (z.B. 120 MeV Krypton oder 230 MeV Xenon [Bohn98, Bohn98a]) wird das zu untersuchende Schichtmaterial unter einem festen Winkel beschossen. Diese als Projektil bezeichneten Ionen mit der Energie  $E_1$  und der Masse  $m_0$  werden elastisch an Probenatomen (Ejektill) gestreut. Beim Eintritt in die Probe nimmt die Energie der Teilchen aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der Probe mit zunehmender Eindringtiefe ab. Trifft ein Projektil auf ein Probenatom, kommt es zu einem elastischen Streuprozess, bei dem ein definierter Energiebetrag  $E_2$  auf das Probenatom übertragen wird – das Ejektil. Mit dem Energiebetrag  $E_3$  verlässt dieses Atom die Struktur und erreicht die Probenoberfläche mit der Energie  $E_4$ . Aufgrund der Wechselwirkung des Ejektils mit der Probe ist  $E_4 < E_3$ . Aus der gleichzeitigen Messung der Energie und Flugzeit, für eine konstante Flugstrecke, können somit tiefenabhängige Elementkonzentrationen

nen ermittelt werden. Eine detaillierte Beschreibung von Messmethode und -aufbau findet sich in [Bohn98, Bohn98a, Lind03, Tesm95].

ERDA ist aufgrund der exakt bestimmbaren Streuquerschnitte [Tesm95] eine standardfreie Absolutmethode mit einem relativen Fehler in der Elementkonzentrationsbestimmung von +/- 2%. Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Elementverhältnisse können nur als tiefenabhängige Elementprofile behandelt werden, da sie unter Verwendung des Programms KonzERD [Berg95] bestimmt wurden, das z.B. die Tiefenauflösung oder Oberflächenrauigkeiten nicht berücksichtigt.

### A.1.5. Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM - TEM)

Durch die Verwendung eines Elektronenstrahls als Anregungsquelle und der Abbildung der Sekundär- bzw. Rückstreuelektronen (Rasterelektronenmikroskop) oder der transmittierten Elektronen können hochaufgelöste Abbildungen von zu untersuchendem Probenmaterial erhalten werden. Die Wellenlängen können anhand der de-Broglie Beziehung aus der Beschleunigungsspannung ermittelt werden und liegen üblicherweise im Bereich weniger Ångström. Das Auflösungsvermögen der Elektronenmikroskope wird aber nicht wie bei den optischen Pendanten durch die Wellenlänge sondern durch die verwendeten elektromagnetischen Linsen begrenzt. Eine ausführliche Beschreibungen zur Elektronenmikroskopie finden sich z.B. in [Beth87, Oura03, Schr90].

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit sind ein Gemini-LEO-1440 Raster- (7-25 keV) sowie ein Philips-CM-200 Transmissionselektronenmikroskop (200keV) mit EDX-Einheit durchgeführt worden.

Die Präparation von TEM-Querschnittspräparaten aus den  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Dünnschichten erfolgte nach der „face-to-face“ Methode [Bart71]. Das zu untersuchende Schichtmaterial wurde jedoch während des Abdünnvorgangs fast vollständig aus den entsprechenden Querschnittspräparaten herausgelöst. Ursache dafür war, dass sich das zwischen der  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Schicht und dem Molybdänsubstrat bildende Molybdändiselenid [Fuer03, Nish98] ( $\text{MoSe}_2$ ). Erst durch die Anwendung eines Abziehvorgangs („lift-off“-Verfahren [Fuer05]) des Schichtmaterials vom Molybdän/Glassubstrat und anschließender „face-to-face“-Präparation konnten erfolgreich Rohlinge für die Herstellung von Querschnittspräparaten produziert werden. Diese sind manuell (Schleifmittel  $40\mu\text{m}$  und  $15\mu\text{m}$ ) sowie anschließend mit einem Muldenschleifgerät und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Polieremulsion ( $0.05\mu\text{m}$ ) auf rund  $30\mu\text{m}$  Dicke abgedünnt worden, bevor sie die erforderliche Dicke von  $\approx 100\text{-}200\text{ nm}$  durch Ionenstrahlätzen ( $\text{Ar}^+$ -Ionen,  $4\text{ kV}$ ,  $0.5\text{ mA}$ ,  $\alpha=11^\circ\text{-}13^\circ$ ) erhielten.

Nickel-Ringe sind als Träger für die Querschnittspräparate zum Einsatz gekommen, weil energiedispersive Röntgenfluoreszenzmessungen geplant waren und die Proben Kupfer enthielten. Diese kompositionellen Untersuchungen wurden mittels EDX-Messungen durchgeführt. Die Berechnung der Elementkonzentrationen nach Gleichung A.I.11 erfolgte über die Cliff-Lorimer-Faktoren [Joy 86], die durch Eichung an Referenzsubstanzen bestimmt wurden.

$$\frac{C_a}{C_b} = K_{ab} \times \frac{I_a}{I_b}$$

Gleichung A.I.11

$C_{a/b}$  ...Konzentration der Elemente a und b

$I_{a/b}$  ...Intensität der betrachteten Fluoreszenzstrahlung

$K_{ab}$  ...Cliff-Lorimer Faktor