

Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie
und winkelabhängige
Röntgenemissionsspektroskopie
zur tiefenabhängigen Untersuchung von
polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) von

Harry Mönig

eingereicht am Fachbereich Physik der

Freien Universität Berlin



Angefertigt am

Helmholtz Zentrum Berlin

Februar 2009

Eingereicht am:
4. Februar 2009

Tag der mündlichen Prüfung:
29. April 2009

Gutachter:

- 1.) Frau Prof. Dr. M. Ch. Lux-Steiner
- 2.) Herr Prof. Dr. J. I. Pascual

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	7
1 Grundlagen zum Materialsystem Cu(In,Ga)Se₂	11
1.1 Aufbau der Dünnschichtsolarzellen	11
1.2 Kristallstruktur	12
1.3 Herstellung von Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten: der Dreistufenprozess	14
1.4 Oberflächenkonditionierung	15
2 Variation der Informationstiefe in der Photoelektronen- und Röntgenemissionspektroskopie	19
2.1 Grundlegende physikalische Prozesse	20
2.1.1 Photoionisation (Anregung)	21
2.1.2 Röntgenemission (Rekombination)	27
2.2 Absorption und Streuung durch die Wechselwirkung mit Materie	29
2.2.1 Inelastische mittlere freie Weglänge von Photoelektronen	30
2.2.2 Absorptionslänge von Röntgenphotonen	32
2.3 Quantifizierung von PES- und XES-Messdaten	34
2.3.1 Intensitätsberechnung bei der Photoelektronenspektroskopie	34
2.3.2 Intensitätsberechnung bei der Röntgenemissionsspektroskopie	36
2.4 Die Informationstiefe	37
2.4.1 Informationstiefe in der Photoelektronenspektroskopie	38
2.4.2 Informationstiefe in der Röntgenemissionsspektroskopie	39
2.5 Zusammenfassung	42
3 Experimentelle Beschreibung der Messverfahren	43
3.1 Quantitative Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie	43
3.1.1 Messaufbau	43
3.1.2 Methodische Vorgehensweise	44
3.2 Winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie	47
3.2.1 Messaufbau	47
3.2.2 Methodische Vorgehensweise	51
3.3 Zusammenfassung	53
4 Modellrechnungen am Beispiel einer Cu-verarmten Oberflächenschicht	55
4.1 Modellrechnungen zur Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie	56
4.2 Modellrechnungen zur winkelabhängigen Röntgenemissionsspektroskopie	60
4.3 Zusammenfassung	65
5 Einfluß der Rauigkeit von Cu(In,Ga)Se₂ bei winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie	67

Inhaltsverzeichnis

5.1	Anmerkungen zur Präparation der untersuchten Proben	68
5.2	Simulation von AXES-Messungen	69
5.3	Experimentelle AXES-Ergebnisse	72
5.4	Diskussion	78
5.5	Zusammenfassung	80
6	Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche	81
6.1	Literaturüberblick zur Cu-Verarmung an Chalkopyrit-Oberflächen	81
6.2	AXES- und HIKE-Simulationen zu Literaturergebnissen	84
6.3	Integrale Zusammensetzung der untersuchten Probenmaterialien	88
6.4	Untersuchung durch winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie (AXES)	89
6.5	Untersuchung durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE)	91
6.6	Modellierung von HIKE-Messdaten zur Cu-Verarmung	94
6.7	Diskussion	101
6.8	Zusammenfassung	106
7	Temperaturinduzierte Ga-Gradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten	107
7.1	Literaturüberblick zur Tiefenverteilung von Ga in Cu(In,Ga)Se ₂ -Schichten	108
7.2	Integrale Zusammensetzung und Sputtertiefenprofil-Analyse	110
7.3	Untersuchung durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE)	113
7.3.1	Bestimmung möglicher Konzentrations-Tiefenprofile für Probe-330°	117
7.4	Untersuchung durch winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie (AXES)	119
7.4.1	Vergleich der AXES-Messungen mit den SNMS-Tiefenprofilen	121
7.4.2	Vergleich der AXES- und der HIKE-Messungen	124
7.5	Diskussion	126
7.6	Zusammenfassung	128
	Zusammenfassung und Ausblick	131
A	Anhang	133
A.1	XPS-Untersuchung zur Oberflächenvorbehandlung von Cu(In,Ga)Se ₂	133
A.2	Bestimmung partieller Photoionisations-Wirkungsquerschnitte	138
A.3	Bestimmung der inelastischen mittleren freien Weglängen	140
A.4	Exemplarische Bestimmung von Absorptionslängen	141
A.5	Werte für die Transmissionsfunktion	143
A.6	Zur Methodik bei der winkelabhängigen Röntgenemissionsspektroskopie	143
A.7	Einfluß der Materialabhängigkeit von $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{n\ell}})$ auf HIKE-Modellrechnungen	144
A.8	Bestimmung der Dichte von Cu(In,Ga)Se ₂ in Abhängigkeit der Zusammensetzung	148
A.9	AXES-Simulationsrechnungen für verschiedene Zweischichtsysteme	148
A.10	Parametrisierte Darstellung von Tiefenprofilen aus der Literatur	151
A.11	Parametrisierte Darstellung von Sputtertiefenprofilen	152
	Abkürzungen und Symbole	153
	Literatur	157
	Veröffentlichungen	168
	Dank	170

Erklärung

171

Einleitung

Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen haben in den letzten Jahren eine Entwicklungsstufe erreicht, die in die Massenproduktion geführt hat [Glo08, Wür08]. Die hohe Attraktivität der Chalkopyrit-Materialsysteme liegt dabei insbesondere in ihrem hohen Absorptionsvermögen im Bereich des Sonnenspektrums begründet. Durch die direkte Bandlücke dieser Materialien, kann nahezu das gesamte Sonnenlicht von einer Chalkopyritschicht (Absorberschicht) mit einer Schichtdicke von weniger als $2\ \mu\text{m}$ absorbiert werden. Die wesentlichen Vorteile dieser Dünnschichttechnologie liegen im geringen Materialverbrauch und in der Möglichkeit zur Herstellung großflächiger Module mit Abmessungen im Bereich von $60 \times 120\ \text{cm}^2$ [KLS06]. Dies stellt einen beträchtlichen Kostenvorteil gegenüber der konventionellen Silizium-Photovoltaik dar.

Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen und ihre photovoltaische Wirkungsweise, sind im Vergleich zur verbreiteten Silizium-Photovoltaik, nur ansatzweise verstanden [RS99, RLH⁺03, NBH⁺98]. Ein Grund für diesen Sachverhalt hängt mit der komplizierten Defektphysik der polykristallinen Chalkopyrit-Absorberschichten zusammen, die wiederum eng mit der hohen Toleranz des Materialsystems gegenüber stöchiometrischer Abweichungen zusammenhängt [JZ01, Reg04, RLH⁺03, TKR02]. Das Absorbermaterial $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ gehört zu der Gruppe der I-III-VI₂-Chalkopyrit-Verbindungshalbleiter und ist ein Mischsystem aus den ternären Verbindungen CuInSe_2 und CuGaSe_2 . Es zeichnet sich dadurch aus, daß durch die isovalente Substitution von Ga- und In-Atomen die optische Bandlücke E_g variiert werden kann, wodurch sich eine optimierte Anpassung an das Sonnenspektrum erreichen läßt [KCU⁺08, GTB⁺96, DHSK⁺00]. Bei einem Schichtaufbau der Solarzellen von Glas/Mo/Absorber/CdS/ZnO werden mit dem Absorbermaterial $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ derzeit im Bereich der Dünnschicht-Photovoltaik mit nahezu 20 % die höchsten Wirkungsgrade erzielt [RCE⁺08].

Durch die hohe Toleranz bezüglich stöchiometrischer Abweichungen, kann sich die Zusammensetzung der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorberschicht auch mit der Schichttiefe ändern. So werden die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten für Solarzellen in der Regel mit einem integralen Konzentrationsverhältnis von $C^{\text{Cu}} / (C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 0.80..0.92$ Cu-arm gewachsen, und zeigen dabei, wie die meisten Cu-Chalkopyritschichten, an der Oberfläche eine Cu-Verarmung im Vergleich zu ihrer integralen Zusammensetzung. Die Cu-verarmte Oberflächenstöchiometrie geht dabei einher mit einem vergrößerten energetischen Abstand zwischen Valenzbandoberkante und Fermienergie [SRGS93, LR03b]. Es wird angenommen, daß der Cu-Verarmung damit eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche zukommt [RS99, NBH⁺98]. Wie der kontroverse Diskurs über die Cu-Verarmung an der Oberfläche von Chalkopyrit-Schichten zeigt [YJA⁺02, KS03, SRGS93, JZ01], ist die Frage nach dem Ursprung und den Eigenschaften dieser Cu-Verarmung von großer Bedeutung für ein tieferes Verständnis der Wirkungsweise der Solarzellen.

Im Fall von Gallium kann sich durch eine graduelle Substitution mit Indium ein Ga-Konzentrationsgradient ausbilden, durch den sich ein Gradient in der Bandlücke ergibt (siehe oben). Durch das daraus resultierende zusätzlichen elektrischen Feld kann die Ladungstrennung in der Solarzelle unterstützt werden [GS05]. Dabei kommt der Ga-Verteilung in der Tiefenregion von ca. 300 nm, über die sich im Wesentlichen die Raumladungszone in der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht erstreckt, eine für die Leistungscharakteristik der Solarzellen besondere Relevanz zu [NBH⁺98, GTB⁺96, GS05].

Einleitung

Durch die tiefenabhängigen Änderungen in der Zusammensetzung im Fall der Cu-Verarmung an der Oberfläche einerseits und durch den Einbau von Ga-Gradienten andererseits, werden die photovoltaischen Eigenschaften von Cu(In,Ga)Se₂ maßgeblich geprägt [YJA⁺02, NBH⁺98, GTB⁺96, GS05, RJA⁺03]. Dagegen gestaltet sich eine analytische Untersuchung der tiefenabhängigen Zusammensetzung der Absorberschicht schwierig. Häufig werden dabei invasive Methoden verwendet, bei denen durch Ionenstrahlen das Material sukzessiv abgetragen wird [RCE⁺08, CER⁺99, FBG⁺06]. Jedoch kann es dabei, durch die heterogene Zusammensetzung von Cu(In,Ga)Se₂, zu präferentieller Abtragung einzelner Elemente kommen. Dadurch sind solche Ergebnisse in hohem Maße fragwürdig und liefern nur eine unzureichende Genauigkeit in den relevanten Tiefenbereichen. So konnte bislang die an Chalkopyrit-Oberflächen festgestellte Cu-Verarmung bezüglich der Tiefenausdehnung oder einer eventuellen graduellen Änderung des Cu-Gehalts mit der Schichttiefe, nicht umfassend geklärt werden [YJA⁺02, HHHL07]. Bei der Tiefenverteilung von Gallium in der Absorberschicht ist mit einigen hundert Nanometern ein Tiefenbereich von Interesse, der für analytische Untersuchungen schwer zugänglich ist. Daraus ergibt sich ein erhöhter Forschungsbedarf, der insbesondere für die Analytik eine Herausforderung darstellt.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der tiefenabhängigen Untersuchung der Zusammensetzung von polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE)¹ und winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie (AXES)², wobei für beide Methoden zur Anregung Synchrotronstrahlung genutzt wird. Im Gegensatz zu herkömmlicher Photoelektronenspektroskopie mit Informationstiefen zwischen 2 und 6 nm werden durch HIKE mit variablen Anregungsenergien bis zu 7000 eV Informationstiefen bis über 20 nm erreicht [SMG07]. Als Röntgenemissionsspektroskopie (XES) wird die spektrale Untersuchung weicher Röntgenstrahlung im Energiebereich $h\nu \leq 1500$ eV bezeichnet, die bei Anregung einer Probe emittiert wird [MLS89]. Durch die Methode werden gewöhnlich Informationstiefen abgedeckt, die je nach Photonenenergie und Absorptionseigenschaften des untersuchten Materials, in einem Bereich von mehreren hundert Nanometern liegen. In dieser Arbeit wird AXES als eine Methode eingeführt, durch die die Informationstiefe über die Winkeleinstellung der Probenoberfläche in Bezug zur festen Geometrie von Synchrotronstrahl und Detektionsrichtung kontrolliert wird. Durch AXES erschließt sich damit für Cu(In,Ga)Se₂ ein Tiefenbereich, der von einigen zehn Nanometern bis annähernd 500 nm von Cu(In,Ga)Se₂ reicht. Bei den beiden Methoden handelt es sich um nicht-invasive Verfahren, die sich in ihren Informationstiefen sehr gut ergänzen und dabei einen Zugang zur tiefenabhängigen Zusammensetzung von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten bieten. Der Tiefenbereich der dabei abgedeckt wird, ist sehr gut geeignet um Aufschluß zu den offenen Fragen bezüglich der Cu-Verarmung und zur Ga-Verteilung in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in die folgenden Kapitel:

In **Kapitel 1** wird zunächst eine Einführung in die grundlegenden Materialeigenschaften von Cu(In,Ga)Se₂ gegeben. Dabei wird auf das Funktionsprinzip der Dünnschichtsolarzellen, die Kristallstruktur von Cu(In,Ga)Se₂, sowie auf das Herstellungsverfahren und die Oberflächenkonditionierung der untersuchten Schichten eingegangen. In **Kapitel 2** wird auf die grundlegenden physikalischen Prozesse bei der Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie eingegangen. Da die grundlegenden physikalischen Prozesse der beiden Methoden eng miteinander verknüpft sind, werden die beiden Methoden dabei parallel und vergleichend behandelt. Es werden mathematische Ausdrücke formuliert, die zum einen der Quantifizierung der Zusammensetzung einer Probe die-

¹Englisch: **H**igh **K**inetic Energy Photoelectron Spectroscopy.

²Englisch: Angle dependent **X**-ray **E**mission Spectroscopy.

nen und aus denen zum anderen geeignete Parameter zur Variation der Informationstiefen abgeleitet werden. Um eine kontrollierte Änderung der Informationstiefe zu erreichen, werden methodische Erweiterungen erarbeitet, die über die Standardanwendung von Photoelektronen- bzw. Röntgenemissionsspektroskopie hinausgehen. In **Kapitel 3** werden die experimentellen Rahmenbedingungen für die Messungen mit HIKE und AXES beschrieben. Dazu wird neben den apparativen Gegebenheiten insbesondere auf die methodischen Vorgehensweisen und das jeweilige Verfahren zur Datenauswertung eingegangen. In **Kapitel 4** werden für beide Messmethoden Modellrechnungen gezeigt, bei denen ein Zweischichtmodell mit einer Cu-verarmten Oberfläche angenommen wird: $\text{Cu}_{0.3}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$. Durch die Ausführungen werden die prinzipiellen Vorgehensweisen bei der mathematischen Modellierung von Messdaten erläutert. In diesem Zusammenhang wird für die tiefenabhängigen Messungen mit HIKE und AXES jeweils der Aufbau eines C++-Programms beschrieben, durch das Modellrechnungen auch für komplexe Konzentrationsprofile durchgeführt werden können. In **Kapitel 5** werden die Ergebnisse einer Untersuchung gezeigt, durch die die Möglichkeiten und Grenzen von AXES näher beleuchtet werden und die als "‘proof of concept’" dienen. Eine zentrale Rolle spielt dabei der Einfluß der Rauigkeit der polykristallinen $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Schichten auf die Messungen. In **Kapitel 6** wird eine Untersuchung der Tiefenausdehnung und Zusammensetzung der Cu-verarmten Oberflächenschicht von $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Schichten gezeigt. Dabei wird zunächst ein umfassender Überblick über die kontroverse Diskussion in der Literatur zu diesem Thema gegeben. Über die durchgeführten tiefenabhängigen Untersuchungen mit HIKE und AXES werden neue Erkenntnisse gewonnen, die dem langjährigen Diskurs zur Cu-Verarmung an Chalkopyritoberflächen und deren Rolle für die Funktion von Dünnschichtsolarzellen neue Impulse gibt. In **Kapitel 7** werden Ergebnisse gezeigt, bei denen die Tiefenverteilung von Gallium in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Schichten im Mittelpunkt steht. Es wird untersucht, wie über die Prozesstemperatur beim Wachstum der Schichten Einfluß auf die Tiefenverteilung von Gallium genommen werden kann. In einem ausführlichen Literaturüberblick wird dazu auf den Einfluß der Ga-Verteilung in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ und den Einfluß der Prozesstemperatur beim Wachstum der Schichten eingegangen.

1 Grundlagen zum Materialsystem Cu(In,Ga)Se₂

In diesem Kapitel wird ein Einblick in die grundlegenden Materialeigenschaften von polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten für die Verwendung in Dünnschichtsolarzellen gegeben. In Abschnitt 1.1 wird zunächst der Aufbau und die prinzipielle Funktionsweise der Dünnschichtsolarzellen beschrieben. In Abschnitt 1.2 wird daraufhin auf die Kristallstruktur von Cu(In,Ga)Se₂ diskutiert, wobei auf das Phasenverhalten eingegangen wird. Im darauffolgenden Abschnitt 1.3 wird das Koverdampfungsverfahren zum Wachstum der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten, der sogenannte Dreistufenprozess, erläutert. In Abschnitt 1.4 wird auf die Oberflächenvorbehandlung, der in dieser Arbeit untersuchten Proben, durch eine KCN-Lösung eingegangen.

1.1 Aufbau der Dünnschichtsolarzellen

In Abbildung 1.1 ist die Schichtstruktur einer Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzelle in einer Querschnittsaufnahme durch ein Rasterelektronenmikroskop (REM) gezeigt [KNKS05, KLS06]. Der 1 μm dicke Mo-Rückkontakt befindet sich auf einem 2 mm starken Glassubstrat, das als Trägermaterial dient. Auf die Mo-Schicht wird durch ein Koverdampfungsverfahren, den sogenannten Dreistufenprozess [GTB⁺96, KNKS05], die Cu(In,Ga)Se₂-Chalkopyritschicht (CIGSe) mit einer Schichtdicke von 2 μm gewachsen. In der REM-Aufnahme zeigt sich die Kornstruktur des polykristallinen Materials mit typischen Korngrößen in der Größenordnung von 1 bis 2 μm . Durch die Herstellung der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten im Dreistufenprozess (siehe Abschnitt 1.3) ergibt sich für die Cu(In,Ga)Se₂-Schichten eine Rauigkeit im Bereich zwischen 30 und 100 nm [KUAR⁺07, SHS⁺04]. Die CdS-Pufferschicht wird durch ein nasschemisches Verfahren abgeschieden und hat eine Schichtdicke von 20 bis 50 nm [RS99]. Die 500 nm dicke ZnO-Schicht besteht aus einer 100 nm dicken Basisschicht aus intrinsischem (i-ZnO) und einer Deckschicht aus hochdotiertem n⁺-ZnO, die beide in einem Sputterprozess aufgebracht werden und als transparente Fensterschicht und Frontkontakt dient.

Die Cu(In_{1-g},Ga_g)Se₂-Schicht ist im Volumen p-leitend und hat bei einem Ga-Gehalt von $g = 0.3$ eine optische Bandlücke von $E_g^{\text{CIGSe}} = 1.2 \text{ eV}$. Der pn-Übergang der Solarzelle wird durch den Heterokontakt zu der n-leitenden Schichtfolge aus CdS und ZnO gebildet. Durch die großen Bandlücken von CdS und ZnO ($E_g^{\text{CdS}} = 2.4 \text{ eV}$ bzw. $E_g^{\text{ZnO}} = 3.3 \text{ eV}$) wird das Sonnenlicht weitgehend transmittiert und wird damit innerhalb der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht absorbiert. Die Raumladungszone reicht über mehrere hundert Nanometer in die Absorberschicht hinein und erstreckt sich dabei gleichzeitig über den Tiefenbereich, in dem der größte Teil des Sonnenlichts mit $h\nu > E_g^{\text{CIGSe}}$ durch die Bildung von Elektron-Loch-Paaren absorbiert wird. Die Tiefenausdehnung der Raumladungszone innerhalb der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht wird nach Rau et. al. [RS99] mit $(270 \pm 30) \text{ nm}$ angegeben. Damit fallen die Tiefenbereiche der Ladungstrennung und hoher Absorptionsrate zusammen, wodurch sich das Konzept der Dünnschichtsolarzelle mit der Schichtstruktur Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO erklärt.

1 Grundlagen zum Materialsystem $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

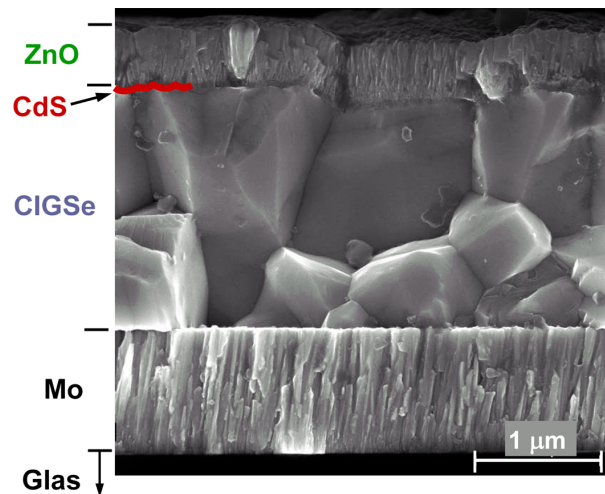


Abbildung 1.1: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines Querschnitts einer $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzelle, zur Erläuterung des prinzipiellen Schichtaufbaus, nach [KLS06, KNKS05].

Die Grenzfläche zwischen Absorber und Puffer $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ wird als die Grenzfläche erachtet, die die Leistungscharakteristik der Dünnschichtsolarzellen maßgeblich prägt und ist entsprechend Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [SKH⁺04, NK99, LR03a, WGF⁺03]. Insbesondere die an polykristallinen Chalkopyrit-Oberflächen beobachtete Cu-Verarmung ist bislang noch weitgehend unverstanden. Dies betrifft sowohl die Ausdehnung dieser oberflächennahen Schicht, als auch deren Rolle für die Leistungscharakteristik der Solarzellen. Der Themenkomplex um die Oberflächen-Cu-Verarmung wird im Rahmen von Kapitel 6 in einem ausführlichen Literaturüberblick genauer behandelt (Abschnitt 6.1).

1.2 Kristallstruktur

$\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ gehört zu der Gruppe der I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter und bildet eine Chalkopyrit-Kristallstruktur, die in Abbildung 1.2 in einer schematischen Darstellung der Einheitszelle gezeigt ist. Die einzelnen Atome sind in einer Tetraeder-Konfiguration angeordnet. Das Chalkopyrit-Kristallgitter kann dabei durch zwei übereinander liegende Zinkblende-Einheitszellen beschrieben werden, wobei die Kristallebenen der Zinkblende-Kationen abwechselnd mit einem Gruppe-I- (Cu) und Gruppe-III-Kation (In,Ga) besetzt sind. Im Gegensatz zur Zinkblende-Struktur sind die Einheitsachsen mit den Gitterkonstanten a und c wegen unterschiedlicher Bindungslängen der Kationen zum Gruppe-VI-Anion (Se) verzerrt. Daher kommt es in $\text{Cu}(\text{In}_{1-g},\text{Ga}_g)\text{Se}_2$ zu einer Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Ga-Gehalt $g = C^{\text{Ga}} / (C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$. Die Gitterkonstanten hängen dabei linear vom Ga-Gehalt g ab und können durch die Beziehungen $a(g) = (-0.17g + 5.782) \text{ \AA}$ und $c(g) = (0.589g + 11.619) \text{ \AA}$ beschrieben werden [Reg04].

Phasenverhalten von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

Bei $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ handelt es sich um ein Mischsystem aus den ternären Verbindungen CuInSe_2 und CuGaSe_2 . Durch die Phasendiagramme der beiden ternären Verbindungen [Fea86, Mik81], können Rückschlüsse auf das Phasenverhalten von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ gezogen werden [Reg04]. Generell zei-

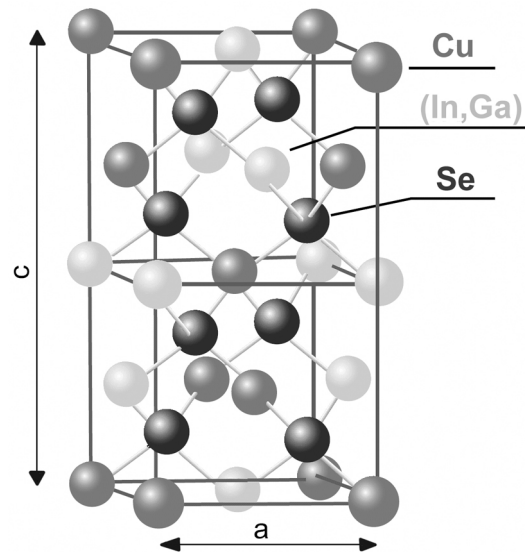


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Chalkopyrit-Einheitszelle von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

gen die Chalkopyrit-Materialien eine große Toleranz gegenüber Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung gemäß der Summenformel I-III-VI₂ (1:1:2). Während das Chalkopyrit-Kristallgitter im Cu-armen Bereich ($10 \text{ at.}\% \leq C^{\text{Cu}} < 25 \text{ at.}\%$) phasenrein bleibt, kommt es bereits bei geringem Cu-Überschuss ($C^{\text{Cu}} > 25 \text{ at.}\%$) zur Ausbildung von Kupferselenid-Sekundärphasen. Bei Cu-reichem Wachstum segregiert dabei überschüssiges Kupfer vollständig in Form der Kupferselenide an der Oberfläche, während das Chalkopyrit-Material im Volumen stöchiometrisch bleibt [GTB⁺96]. Bei Cu-armem Wachstum kann sich im Chalkopyrit-Kristallgitter eine Überstruktur von geordneten Defektkomplexen bilden, bei denen ein zweifach positiv geladener Defekt eines In-, bzw. Ga-Atoms (Gruppe-III-Element) auf einem Cu-Gitterplatz $\text{III}_{\text{Cu}}^{2+}$ mit zwei negativ geladenen Cu-Fehlstellen $2V_{\text{Cu}}^-$ einen elektrisch neutralen Defektkomplex der Form $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{III}_{\text{Cu}}^{2+})^0$ bildet [ZWZ97].

Chalkopyrit-Oberflächen

Eine Eigenschaft, die bezüglich der Chalkopyrit-Oberflächen festgestellt wird, stellt die besondere Stabilität der polaren $\{112\}$ -Oberflächen dar [Sch97a]. An Halbleiteroberflächen, bei denen eine ungleiche Anzahl von Anionen und Kationen vorliegt, kommt es zur Ausbildung eines Oberflächendipols. Bei konventionellen Halbleitern wie den II-VI-Verbindungshalbleitern mit Zinkblendestruktur haben die polaren Oberflächen (z.B.: (001) und (111)) daher eine hohe Oberflächenenergie, die meist zu einer massiven Rekonstruktion der oberen Atomlagen führt [JZ01]. Die unpolaren Oberflächen (z.B.: (110)), mit einer gleichen Anzahl von Anionen und Kationen, haben bei diesen Halbleitern eine niedrige Oberflächenenergie und sind damit deutlich stabiler als die polaren Oberflächen. Im Gegensatz dazu zeigen epitaktische $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit (220)/(204)-Orientierung und damit unpolarer Kristallrichtung, eine sponatene Dekomposition in polare $\{112\}$ -Facetten [LR02]. Nach ab-initio-Berechnungen von J.E. Jaffe et. al. [JZ01], kann dieses ungewöhnliche Verhalten dadurch erklärt werden, daß das Ladungsungleichgewicht der polaren $\{112\}$ -Oberflächen im Chalkopyrit durch die energetisch günstige Bildung von (geladenen) Defekten kompensiert wird. Danach wird die (112)-

Oberfläche unter **Cu-armen Bedingungen** durch Cu-Fehlstellen V_{Cu}^- stabilisiert, wodurch sich eine minimale Oberflächenenergie ergibt.

1.3 Herstellung von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Schichten: der Dreistufenprozess

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Probenmaterial handelt es sich um polykristalline $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit einer Dicke von durchschnittlich $2 \mu\text{m}$, die auf Mo-beschichteten Glassubstraten durch den Dreistufenprozess aufgewachsen wurden [GTB⁺96, KNKS05, KCU⁺08]. Der Dreistufenprozess ist ein Koverdampfungsverfahren unter Vakuumbedingungen (Basisdruck: 10^{-7} mbar), bei dem die Synthese der $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Schicht auf temperaturinduzierter Interdiffusion beruht. Abbildung 1.3 zeigt eine schematische Darstellung des Verlaufes des Prozesses mit der Zeit, wobei im unteren Teil der Graphik die nominelle Substrattemperatur T_{sub} gegen die Prozessdauer aufgetragen ist und im oberen Teil die auf Selen (Se) normierten Depositionsraten der Elemente Ga, In und Cu bei der Koverdampfung. Die Depositionsraten können über eine in-situ Prozesskontrolle durch Laserlicht-Streuung kontrolliert werden [KNKS05]. Die Intervalle der drei Prozessstufen sind an der oberen Skala angegeben und können anhand der Depositionsraten der Metalle unterschieden werden. Durch die erste Stufe wird bei der Temperatur $T_1 = 330^\circ \text{C}$ eine (In,Ga)-Se Vorläuferschicht (Precursor) aufgebracht, wobei In und Ga dabei sequenziell abgeschieden werden [KCU⁺08]. In der zweiten Stufe wird bei erhöhter Substrattemperatur ($T_2 = 525^\circ \text{C}$) ausschließlich Cu und Se angeboten. Damit diffundiert Cu in die Precursor-Schicht, wodurch sich dort die Chalkopyrit-Phase bildet. Durch das Überangebot von Cu und Se, kommt es während der zweiten Prozessstufe zur Bildung von Kupferseleniden, die beim Schichtwachstum an der Oberfläche segregieren. Am Ende der zweiten Stufe wird der stöchiometrische Punkt erreicht, an dem die integrale Zusammensetzung $C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) \approx 1$ ist. Durch die dritte Stufe wird ausschließlich Ga und In synchron in der Se-Atmosphäre angeboten, wodurch die für Solarzellen angestrebte Cu-arme Zusammensetzung ($C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 0.80..0.92$) erreicht wird. Bezüglich des Ga-Gehalts wird ein Konzentrationsverhältnis von $C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 0.27..0.36$ angestrebt [GTB⁺96, KCU⁺08].

Durch die Verwendung von Kalknatronglas als Substratmaterial konnte Mitte der 90er Jahre eine substanzielle Erhöhung des Wirkungsgrades und eine bessere Reproduzierbarkeit der Schichtqualität erreicht werden. Rau et. al. [RS99] geben in ihrem Artikel eine Übersicht zu den Entwicklungen. Danach werden die positiven Effekte auf die Leistungscharakteristik der Dünnschichtsolarellen auf Einflüsse durch Natrium zurückgeführt, das die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Schichten verbessert. Es wird angenommen, daß das Natrium während des Wachstums über Diffusionsprozesse an Korngrenzen durch die Chalkopyritschicht an die $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche gelangt [RS99, KRG⁺00, BHB⁺00].

Im Rahmen dieser Arbeit werden $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Proben untersucht, die bei unterschiedlichen Prozessbedingungen hergestellt wurden. Für die Untersuchungen zur Cu-Verarmung an $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen in Kapitel 6 werden dazu Messergebnisse von drei Proben mit unterschiedlichem integralen Cu-Gehalt gezeigt. Der integrale Cu-Gehalt kann dabei im Dreistufenprozess durch die Dauer der zweiten und dritten Phase kontrolliert werden. Eine der Proben wurde dabei mit einem leichten Cu-Überschuss präpariert, wobei der Wachstumsprozess nach der zweiten Stufe abgebrochen wurde. Die anderen beiden Proben wurden, mit unterschiedlichem Cu-Gehalt, Cu-arm gewachsen. Für die Untersuchungen zur Tiefenverteilung von Gallium in Kapitel 7 werden Messergebnisse von drei Proben gezeigt, bei denen die Prozessstemperatur T_2 variiert wurde. Die Herstellung aller untersuch-

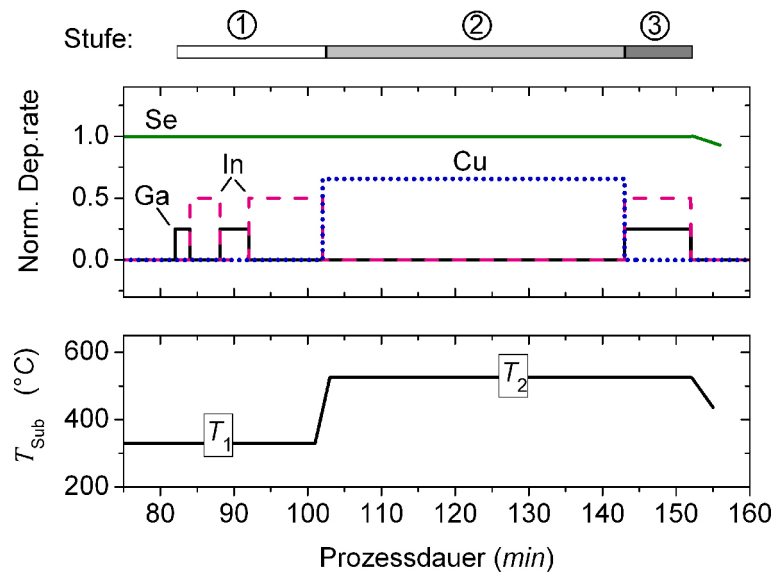


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung des Dreistufenprozesses. Unten: Verlauf der Substrattemperatur T_{sub} . Oben: auf Selen (Se) normierte Depositionsraten der einzelnen Elemente bei der Koverdampfung (nach [KNKS05, KCU⁺08]).

ten Proben erfolgte in der Abteilung Technologie des Forschungsbereichs Solarenergie (SE 3) am Helmholtz-Zentrum Berlin [Sol08].

1.4 Oberflächenkonditionierung

Durch die vorliegende Arbeit wird die tiefenabhängige Zusammensetzung von polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten untersucht. Da bei den verwendeten Messmethoden Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE) und winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie (AXES) prinzipiell das Signal von oberflächennahen Schichten stärker zur Gesamtintensität beiträgt als das Signal von tiefer liegenden Schichten¹, kann eine präferenzielle Bildung von Oberflächenoxiden einen maßgeblichen Einfluß auf die gemessene Zusammensetzung haben.

Nach ihrer Herstellung durch den Dreistufenprozess, wurden die in dieser Arbeit untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten unter Inertgas-Atmosphäre gelagert. Dabei kann ein Kontakt des Probenmaterials mit Luft nicht gänzlich vermieden werden, wodurch es zu einer Oxidation der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche durch Luftsauerstoff kommen kann. In Übereinstimmung mit einer eigenen Voruntersuchung durch Photoelektronenspektroskopie mit Al K_α-Anregung (1486.6 eV) (XPS) (siehe Anhang Abschnitt A.1), findet man an unbehandelten Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen im wesentlichen Gallium- und Indiumoxide [NRH⁺99, RBH⁺99]. Die Bildung von Kupfer- und Selenoxiden wird an Chalkopyritoberflächen nur selten beobachtet und kann nur nach mehrmonatigem Einfluß von Luftsauerstoff oder einer Wärmebehandlung an Luft festgestellt werden [WMM⁺04, Sch97a, WRSN⁺05, DBK⁺00]. Darüberhinaus findet man an Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen Na-Verbindungen, falls wie im vorliegenden Fall, als Substratmaterial Kalknatronglas verwendet wird [BHB⁺00, NRH⁺99].

¹Dies ist auf die exponentielle Abschwächung des jeweiligen Signals aus einer bestimmten Tiefe durch die darüberliegenden Schichten zurückzuführen (vergleiche Abschnitt 2.3).

1 Grundlagen zum Materialsystem Cu(In,Ga)Se₂

Für die untersuchten Proben ist eine Oberflächenkonditionierung erstrebenswert, durch die möglichst ähnliche Bedingungen wie an der Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Grenzfläche erreicht werden. Da durch die naschemische Abscheidung der CdS-Pufferschicht Oxide und Na-Verbindungen an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche entfernt werden [RS99, HSK⁺05, HSL⁺03], ist es auch für die HIKE- und AXES-Messungen sinnvoll, diese durch ein geeignetes Verfahren zu entfernen. Eine Möglichkeit Oberflächenoxide zu entfernen, stellt das in der Oberflächenphysik weit verbreitete Ar-Ionen-Sputtern dar. Jedoch kann es hier, insbesondere bei Verbindungshalbleitern wie Cu(In,Ga)Se₂, zu präferentieller Abtragung von Elementen kommen, wodurch die gemessene Oberflächenzusammensetzung verfälscht würde. Darüberhinaus wurde in XPS-Untersuchungen zu Sputterschäden durch Ar-Ionen an Chalkopyrit-Schichten die Bildung von metallischem Cu und In beobachtet [Wei01, NRH⁺99]. Ein Ansatz die zu untersuchenden Oberflächen vor Oxidation an Luft zu schützen besteht darin, die Cu(In,Ga)Se₂-Schichten direkt nach dem Wachstumsprozess, bevor die Schichten dem Luftsauerstoff ausgesetzt werden, mit einer Se-Schutzschicht zu versehen. Durch die Se-Schutzschicht ist die Cu(In,Ga)Se₂-Schicht beim Transport durch Luft in eine andere Vakuumanlage für analytische Untersuchungen vor Oxidation geschützt. Durch das Erhitzen auf 390° C kann die Se-Schutzschicht in der entsprechenden Messanlage unter Vakuum wieder abgedampft werden [HSK⁺04]. Gegen diese Methode sprechen jedoch zwei Gründe: (1) beim Abdampfen der Se-Schutzschicht kann es zu erheblicher Kontamination der Vakuumkammer durch Se kommen, (2) die Verwendung einer Se-Schutzschicht ist nur für Cu-arm gewachsene Chalkopyritschichten praktikabel, da bei Cu-reich gewachsenem Material Cu-Selenide an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche segregieren, die durch eine naschemische Behandlung mit einer KCN-Lösung entfernt werden müssen [KWSC93, RS99].

Vorbehandlung durch Kaliumcyanid (KCN)

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden die Proben bei Raumtemperatur für drei Minuten in eine 10 %-ige Kaliumcyanid-Lösung (KCN-Lösung) getaucht. Danach wurde mit deionisiertem Wasser gespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Nach der Behandlung wurden die Proben in einem mit Stickstoff gefluteten Proben-Kontainer an die jeweilige Messkammer gebracht und unmittelbar ins Ultrahochvakuum eingeschleust.

Für eine KCN-Behandlung mit dem Ziel eine reproduzierbare und damit definierte Oberflächenkonditionierung der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten zu erreichen, sprechen eine Reihe von Gründen: (1) zunächst lassen sich prinzipiell Oberflächenoxide und Na-Verbindungen durch eine KCN-Behandlung entfernen [WMM⁺04]; (2) eine KCN Behandlung von Chalkopyritoberflächen beeinflusst den Wirkungsgrad Cu-arm gewachsener Schichten nur wenig [KMCS90] oder führt in manchen Fällen sogar zu einer Verbesserung [CGGK06, KEV⁺04]; (3) im Fall von Cu-reich gewachsenen Schichten ist eine KCN-Behandlung vor der nasschemischen CdS-Pufferdeposition obligatorisch um oberflächliche Cu-Selenide zu entfernen [WFG⁺06, Sch05, KWSC93]. Da in dieser Arbeit ein Vergleich der Oberflächenzusammensetzung von Cu-arm und Cu-reich gewachsenen Schichten von zentraler Bedeutung ist (siehe Abschnitt 1.3 und Kapitel 6), ist eine KCN-Behandlung der Cu-reich gewachsenen Cu(In,Ga)Se₂-Proben unumgänglich. Für die Vergleichbarkeit der Messungen ist eine einheitliche Behandlung aller gemessenen Proben erstrebenswert und damit auch für die Cu-arm gewachsenen Schichten angebracht; (4) die KCN-Behandlung greift die Chalkopyritphase kaum an und ändert im Fall von Cu-arm gewachsenen Schichten nichts an der für Cu-Chalkopyrite typischen Cu-Verarmung an der Oberfläche im Vergleich zu ihrer Volumenzusammensetzung [LLG⁺07, WFG⁺06, KWSC93].

Um das Oxidationsverhalten der für diese Arbeit verwendeten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten genauer zu untersuchen und um sicher zu stellen, daß eventuelle Oberflächenoxide und Na-Verbindungen durch

1.4 Oberflächenkonditionierung

die KCN-Behandlung entfernt werden, wurde eine Voruntersuchung durch Photoelektronenspektroskopie mit Al K_{α} -Anregung (1486.6 eV) (XPS) durchgeführt. Durch die Ergebnisse dieser Voruntersuchung, die im Anhang (Abschnitt A.1) gezeigt sind, können im wesentlichen die in diesem Abschnitt aufgeführten Erkenntnisse zum Oxidationsverhalten und dem Einfluß der KCN-Behandlung aus der Literatur, bestätigt werden. Es wird damit bestätigt, daß die KCN-Vorbehandlung geeignet ist, um Oberflächenoxide und Na-Verbindungen zu entfernen und um eine reproduzierbare und damit weitgehend definierte Oberflächenkonditionierung für die untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten zu erreichen.

2 Variation der Informationstiefe in der Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie

Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie (PES, XES¹) sind etablierte Methoden zur Charakterisierung von Materialien bezüglich ihrer kompositionellen, chemischen und elektronischen Eigenschaften [BS85a, MLS89]. Die grundlegenden Konzepte der beiden Methoden sind eng miteinander verknüpft und werden daher im Folgenden gemeinsam erläutert werden. Durch die geringe Ausdringtiefe von Elektronen aus einem Festkörper ist PES prinzipiell als oberflächenempfindlich einzustufen. Durch XES werden Photonen im weichen Röntgenbereich ($h\nu \leq 1500$ eV) spektral analysiert², wodurch Ausdringtiefen erreicht werden, die je nach Photonenenergie und Material um Größenordnungen höher liegen können, wodurch die Methode als volumenempfindlich bezeichnet werden kann.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der tiefenabhängigen Untersuchung von polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten durch die beiden Methoden, ohne die verwendeten Proben dabei durch Materialabtragungen zu zerstören. In diesem Kapitel werden dazu zunächst die theoretischen Grundlagen zusammengefasst werden, wobei die besprochenen mathematischen Formulierungen zum einen für die Bestimmung geeigneter Parameter zur Variation der Informationstiefen herangezogen werden und zum anderen als Grundlage für die in späteren Kapiteln gezeigten Modellrechnungen für die Messdaten dienen.

Um eine kontrollierte Änderung der Informationstiefe bei den beiden Messverfahren zu erreichen, werden im Rahmen dieser Arbeit methodische Erweiterungen erarbeitet, die über ihre Standardanwendung → [BS85a, WBB⁺07] hinausgehen. Im Fall von PES betrifft dies konkret die Erweiterung auf hohe Anregungsenergien bis zu Photonenenergien von 7000 eV. Im Rahmen dieser Arbeit ist daher von Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE)³ die Rede. Im Gegensatz dazu kommen zur Anregung bei herkömmlicher PES Photonenenergien bis zu 1500 eV zum Einsatz. Ein Schwerpunkt bildet in diesem Kapitel die tiefenabhängige Quantifizierung der Messdaten. Im Fall von XES bezieht sich die methodische Erweiterung auf große Änderungen im Winkel der Probenoberfläche relativ zu der festen Anordnung von Spektrometer und Synchrotronstrahl, für die im Experiment annähernd 90° erreicht werden. Für beide Messmethoden sind dabei Vorüberlegungen zum Einfluß der Rauigkeit der untersuchten Schichten notwendig.

In Abschnitt 2.1 werden zunächst die grundlegenden physikalischen Prozesse bei den beiden Messmethoden erörtert. In Abschnitt 2.2 wird dann die Wechselwirkung von Photoelektronen und Rönt-

¹Englisch: X-ray Emission Spectroscopy.

²Im Gegensatz dazu wird bei der Spektroskopie höherenergetischer Strahlung von Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gesprochen.

³Englisch: High Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy.

2 Variation der Informationstiefe in der Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie

genphotonen bei der Ausbreitung im Festkörper diskutiert. In Abschnitt 2.3 werden darauf aufbauend mathematische Ausdrücke formuliert, die die Intensität einer spektralen Linie von Photoelektronen bzw. Röntgenemissionen beschreiben. Auf dieser Grundlage werden in Abschnitt 2.4 Ausdrücke für die Informationstiefe der jeweiligen Messmethode abgeleitet und Parameter zu deren Variation für die tiefenabhängige Untersuchung polkristalliner Cu(In,Ga)Se₂-Schichten bestimmt, wobei ein möglicher Einfluß von Oberflächenrauigkeit auf die Messungen diskutiert wird.

2.1 Grundlegende physikalische Prozesse

Da die Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie für diese Arbeit von zentraler Bedeutung sind, werden in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 die grundlegenden physikalischen Prozesse bei der jeweiligen Methode genauer betrachtet werden. Die Erläuterungen führen im weiteren Verlauf dieses Kapitels zu mathematischen Ausdrücken, durch die die Intensität einer Spektrallinie beschrieben werden kann (Abschnitt 2.3). Die Ausführungen richten sich im Fall von PES im Wesentlichen nach Arbeiten von D. Briggs und M.P. Seah [BS85a], S. Hüfner et. al. [HSR05] und M.B. Trzhaskovskaya et. al [TNY01]. Im Fall von XES entsprechend nach D. Attwood [Att99] sowie R. Tertian und F. Claisse [TC82].

Zunächst erfolgt eine allgemeine Betrachtung der atomaren Vorgänge bei der Emission von Elektronen und Röntgenphotonen. Abbildung 2.1 zeigt in einer schematischen Darstellung die fundamentalen physikalischen Prozesse nach der Anregung eines Atoms durch Photoionisation (Abbildung 2.1 a)), der Rekombination unter Emission eines Photons (Abbildung 2.1 b)) und der Rekombination durch Augerzerfall (Abbildung 2.1 c)). Die senkrechten Linien bezeichnen dabei die Energieachse, wobei delokalisierte Valenzzustände im Festkörper durch das jeweilige dunkle Feld unterhalb der Fermienergie E_F angedeutet sind. Elektronen in diskreten Rumpfniveaus und freie Elektronen sind durch die dunklen gefüllten Kreise gezeigt, während Rumpflöcher durch die offenen Kreise gekennzeichnet sind.

Bei der Photoionisation (Abbildung 2.1 a)) wird ein Elektron aus einem Zustand mit Bindungsenergie E_B durch ein Photon der Energie $E_0 = h\nu$ angeregt, so daß es die Potentialbarriere W an der Oberfläche des Festkörpers überwinden und damit den Festkörper mit der kinetischen Energie E_{kin} verlassen kann (Photoemission). Bei der Rekombination des entstandenen Lochs mit einem schwächer gebundenen Elektron, wird die Energie durch zwei konkurrierende Prozesse freigesetzt. Entweder, wie in Abbildung 2.1 b) dargestellt, durch Emission eines Photons der Energie $h\nu'$ (Röntgenemission) oder durch einen Augerzerfall (Abbildung 2.1 c)), bei dem es durch einen intra-atomaren Prozess zu einem Energieübertrag an ein drittes Elektron und damit zur Emission eines Augerelektrons kommt. Die spektral aufgelöste Untersuchung des entsprechenden Prozesses wird als Photoelektronen-, Röntgenemissions- und Augerelektronenspektroskopie bezeichnet. Dabei sind alle drei Methoden sensitiv auf die chemische Umgebung eines emittierenden Atoms, wobei sich Änderungen in seiner chemischen Bindung in einer energetischen Verschiebung einer Emissionslinie äußern kann. Es wird dabei von einer sogenannten *chemische Verschiebung* gesprochen [MSSB92, BS85a, MLS89]. Auf die Augerelektronenspektroskopie wird in diesem Abschnitt nicht weiter eingegangen. Für weiterführende Informationen dazu wird auf die entsprechende Literatur verwiesen. Ein guter Überblick findet sich in [BS85a, MSSB92].

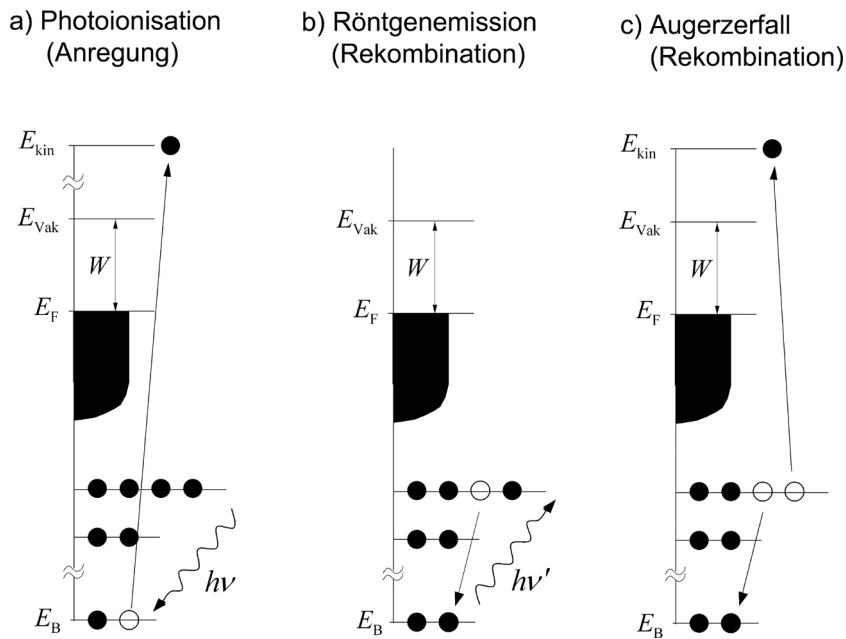


Abbildung 2.1: Grundlegende physikalische Prozesse bei der Anregung eines Atoms durch Photoionisation a), der Rekombination durch Emission eines Photons b) und der Rekombination durch Augerzerfall c).

2.1.1 Photoionisation (Anregung)

Die Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines elektronischen Systems im Anfangszustand der Gesamtwellenfunktion $|\Psi_a\rangle$ mit der Energie E_a durch ein Photon der Energie $E_0 = h\nu$ in einen Endzustand $\langle\Psi_e|$ der Energie E_e wird durch den partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt $d\sigma^{\psi_{n\ell}}/d\Omega$ ausgedrückt (n : Hauptquantenzahl, ℓ : Drehimpulsquantenzahl). Dieser bezieht sich dabei auf die Eielektronen-Wellenfunktion des ursprünglichen Zustands des Photoelektrons $\psi_{n\ell}$ und einen bestimmten Raumwinkel $d\Omega$ in den ein Photoelektron emittiert wird. Durch den Bezug zur Raumrichtung $d\Omega$, in die das Elektron emittiert wird, spricht man vom *partiellen* Photoionisations-Wirkungsquerschnitt. Sinngemäß spricht man vom *integralen* Photoionisations-Wirkungsquerschnitt $\sigma^{\psi_{n\ell}}$. In zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung ergibt sich näherungsweise durch *Fermis Goldene Regel* [Gas96, Hüf95]:

$$\frac{d\sigma^{\psi_{n\ell}}}{d\Omega} \propto |\langle\Psi_e| \mathbf{PA} + \mathbf{AP} |\Psi_a\rangle|^2 \delta(E_e - E_a - E_0). \quad (2.1)$$

Das Vektorpotential des anregenden elektromagnetischen Feldes wird durch

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{kr} - \omega t)} \quad (2.2)$$

beschrieben, wobei mit \mathbf{A}_0 die Amplitude und die Richtung der Polarisation gegeben ist. Für den Impulsoperator des Elektrons gilt

$$\mathbf{P} = -i\hbar\nabla. \quad (2.3)$$

Durch die Deltafunktion in Gleichung 2.1 wird die Energieerhaltung gewährleistet, wobei mit E_a und E_e die Energie des Anfangs- bzw des Endzustands des Gesamtsystems beschrieben wird. Bezeichnet

2 Variation der Informationstiefe in der Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie

man mit E_a^* die Energie des angeregten elektronischen Gesamtsystems ohne das Photoelektron mit $E_B = E_a^* - E_a$ und geht man davon aus, daß das Photoelektron den Festkörper verläßt und dabei die Austrittsarbeit W aufbringen muss, erhält man für die kinetische Energie des Photoelektrons E_{kin} näherungsweise [Hüf95, BS85a]:

$$E_{\text{kin}} = E_0 - E_B - W. \quad (2.4)$$

In der Photoelektronenspektroskopie wird E_B gewöhnlich auf das Fermi-niveau E_F bezogen und wird als Bindungsenergie eines Zustands $\psi_{n\ell}$ bezeichnet (vergleiche Abbildung 2.1).

Bei Experimenten durch herkömmliche Photoelektronenspektroskopie mit Photonenenergien in einem Bereich bis 1500 eV wird häufig die Dipolnäherung angewendet, bei der davon ausgegangen wird, daß die Wellenlänge der anregenden elektromagnetischen Strahlung viel größer ist als die räumliche Ausdehnung des Zustands der anzuregenden Einelektronen-Wellenfunktion $|\psi_{n\ell}\rangle$ [YL85, Woo05]. Die Wellenlänge typischer Laborquellen für Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)⁴ (Al K_α - oder Mg K_α -Strahlung) liegen in der Größenordnung von 10 Å, wohingegen die räumliche Ausdehnung von Rumpfniveauständen typischerweise deutlich unterhalb von 1 Å liegen. Unter dieser Voraussetzung ist das Skalarprodukt $\mathbf{k}\mathbf{r}$ aus Gleichung 2.2 klein, wodurch in der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ alle Terme nach dem ersten Glied vernachlässigt werden können. Das Feld wird unter dieser Voraussetzung durch einen oszillierenden Dipol beschrieben:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \approx \mathbf{A}_0 e^{(-i\omega t)}. \quad (2.5)$$

Durch die Auswertung des Matrixelements in Gleichung 2.1 ergibt sich, unter Voraussetzung linearer Polarisation des anregenden Strahlungsfeldes [CM69, Woo05]:

$$\frac{d\sigma^{\psi_{n\ell}}}{d\Omega} = \frac{\sigma^{\psi_{n\ell}}}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta_{As}}{2} (3 \cos^2 \Theta - 1) \right]. \quad (2.6)$$

Durch Gleichung 2.6 wird mit dem energie- und orbitalabhängigen Asymmetrieparameter β_{As} die Winkelabhängigkeit des partiellen Photoionisationswirkungsquerschnitts beschrieben. Die geometrischen Verhältnisse und insbesondere die Definition des Winkels Θ werden dazu anhand von Abbildung 2.2 veranschaulicht. Gezeigt ist die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle mit dem Wellenvektor \mathbf{k} entlang der x-Achse mit einem Polarisationsvektor in y-Richtung. Durch die Winkel Θ und Φ wird die Richtung eines bestimmten Photoelektrons \mathbf{p}_e beschrieben, wobei Θ den Winkel zwischen der Polarisationsrichtung und der Richtung des Photoelektrons angibt. Es wird hier explizit darauf hingewiesen, daß die Beschreibung des partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitts unabhängig von der Position, bzw. dem Winkel der Probe in Bezug zu dieser Anordnung ist.

Häufig findet man in der Literatur für den partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt auch die Schreibweise mit dem sogenannten Asymmetriefaktor $L_A(\Theta)$ [BS85a]:

$$\frac{d\sigma^{\psi_{n\ell}}}{d\Omega} = \sigma^{\psi_{n\ell}} \cdot L_A(\Theta) \quad (2.7)$$

$$L_A(\Theta) = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta_{As}}{2} (3 \cos^2 \Theta - 1) \right]. \quad (2.8)$$

⁴Englisch: X-ray Photoelectron Spectroscopy

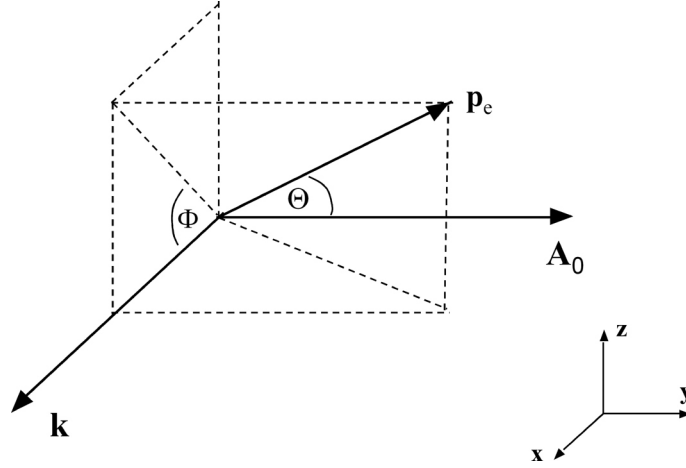


Abbildung 2.2: Geometrische Verhältnisse beim Photoionisationsprozess, zur Spezifizierung der verwendeten Winkel Θ und Φ in den Gleichungen 2.6, 2.7 und 2.10. Für eine bessere Übersicht, sind die Vektoren in der Darstellung nicht auf eine bestimmte Skala bezogen

Anhand der Gleichungen 2.6, 2.7 und 2.8 kann festgestellt werden, daß der partielle Photoionisationswirkungsquerschnitt für $3 \cos^2 \Theta = 1$ unabhängig vom Asymmetrieparameter β_{As} und damit $L_A(\Theta) = 1/4\pi$ wird. Der Winkel, für den diese Bedingung gilt, wird in der Photoelektronenspektroskopie als *magischer Winkel* $\Theta_{\text{mag}} = 54.74^\circ$ bezeichnet⁵ [BS85a, TNY01].

Bei hohen Anregungsenergien $E_0 > 1500 \text{ eV}$ verliert die Dipolnäherung mit abnehmender Wellenlänge zunehmend ihre Gültigkeit, da die räumliche Änderung des elektromagnetischen Wellenfeldes innerhalb des Volumens des gebundenen Anfangszustands der Einelektronen-Wellenfunktion $|\psi_{nl}\rangle$ nicht mehr vernachlässigbar ist [Woo05, TNY01]. In diesem Fall müssen Quadrupolanregungen berücksichtigt werden, die nach einer Reihenentwicklung der Exponentialfunktion $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ im Vektorpotential (Gleichung 2.2) durch die zusätzliche Berücksichtigung des zweiten Glieds einbezogen werden können:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \approx (1 + \mathbf{k}\mathbf{r})\mathbf{A}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.9)$$

Aus der Berechnung mit Gleichung 2.1 folgt unter der Voraussetzung linear polarisierter Anregung [Coo90, TNY01]

$$\frac{d\sigma^{\psi_{nl}}}{d\Omega} = \frac{\sigma^{\psi_{nl}}}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta_{As}}{2} (3 \cos^2 \Theta - 1) + (\delta_{As} + \gamma_{As} \cos^2 \Theta) \sin \Theta \cos \Phi \right]. \quad (2.10)$$

Die Parameter δ_{As} und γ_{As} beschreiben dabei die zusätzliche Asymmetrie des Photoionisationswirkungsquerschnitts durch die Quadrupolanregungen und sind wie der Asymmetrieparameter β_{As} orbital- und energieabhängig. Die Winkel Θ und Φ beschreiben dabei die Richtung des Photoelektrons in Bezug auf die Ausbreitungsrichtung \mathbf{k} und Polarisation \mathbf{A}_0 der anregenden elektromagnetischen Welle (vergleiche Abbildung 2.2).

⁵Im Fall unpolarisierter Strahlung gilt diese Überlegung analog in Bezug auf den Winkel zwischen der Anregungsquelle und dem Analysator.

Literaturwerte für hohe Anregungsenergien

Da es sich bei der Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie noch um eine relativ neue Methode handelt⁶, kann bei der Quantifizierung der Messdaten nicht auf Standard-Literaturdaten für Photoionisations-Wirkungsquerschnitte und Asymmetrieparameter zurückgegriffen werden, da diese nur für den weichen Röntgenbereich mit der Dipolnäherung berechnet wurden [YL85, Sco76]. Weiterhin finden sich in der Literatur keine Beispiele, bei denen Messungen durch Hochenergie Photoelektronenspektroskopie quantifiziert wurden. Im Folgenden wird das Verfahren vorgestellt, durch das in dieser Arbeit die partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $d\sigma^{\psi_{ne}}/d\Omega$ auf Grundlage von Gleichung 2.10 und der Literaturdaten für $\sigma^{\psi_{ne}}$, β_{As} , δ_{As} und γ_{As} von Trzhaskovskaya et al. [TNY01, TNNY06] ermittelt wurden⁷:

Ein wesentlicher Bestandteil der Ergebnisse, die in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, wurden bei Anregungsenergien zwischen 2 und 7 keV gewonnen, wodurch für die zur Quantifizierung verwendeten partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte, wie oben erläutert, Quadrupolanregungen berücksichtigt werden müssen. Nach Gleichung 2.10 hängen diese von den Winkeln Θ und Φ , und damit von den geometrischen Verhältnissen des experimentellen Aufbaus ab. Abbildung 2.3 zeigt eine schematische Darstellung zur geometrischen Anordnung des verwendeten Messaufbaus. Der Analysator steht dabei in einem Winkel von 90° zum anregenden Synchrotronstrahl, während die Polarisationsrichtung A_0 , der Wellenvektor der Synchrotronstrahlung k und die Detektionsrichtung der Photoelektronen p_e in einer Ebene liegen. Der Winkel zwischen Probenoberfläche und Synchrotronstrahl ϑ ist der Vollständigkeit halber zwar angegeben und ist für spätere Betrachtungen wichtig, ist aber für die Überlegungen zur Asymmetrie irrelevant. Für die Winkel in Abbildung 2.2 ergibt sich mit den geometrischen Bedingungen des Messaufbaus: $\Theta = 0^\circ$ und $\Phi = 90^\circ$. Damit vereinfacht sich Gleichung 2.10 für den verwendeten Messaufbau unter Berücksichtigung von Quadrupolanregungen:

$$\frac{d\sigma^{\psi_{ne}}}{d\Omega} = \frac{\sigma^{\psi_{ne}}}{4\pi} [1 + \beta_{As}]. \quad (2.11)$$

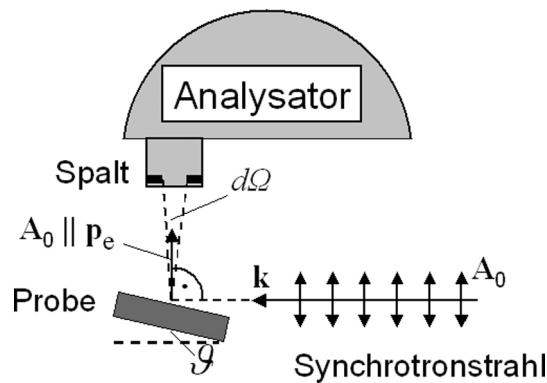


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung zur geometrischen Anordnung des verwendeten Messaufbaus, zur Berechnung der partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $d\sigma^{\psi_{ne}}/d\Omega$ auf Grundlage von Gleichung 2.10.

⁶Die Messanlage für Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE-Anlage) ist bei der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H. (BESSY) seit Anfang 2007 für den allgemeinen Nutzerbetrieb freigegeben [Ber08].

⁷Alle in dieser Arbeit verwendete Werte sind im Anhang Abschnitt 2.1.1 durch Tabelle A.3 zusammengefasst.

Die integralen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $\sigma^{\psi_{n\ell}}$ und Asymmetrieparameter β_{As} , die in dieser Arbeit verwendet werden, wurden den Arbeiten von Trzhaskovskaya et. al. [TNY01, TNNY06] entnommen. In den beiden Arbeiten werden für die Elemente mit den Ordnungszahlen 1 bis 54 integrale Photoionisations-Wirkungsquerschnitte mit den entsprechenden Asymmetrieparametern β_{As} , δ_{As} und γ_{As} unter Berücksichtigung von Quadrupolanregungen berechnet. Die Daten sind in tabellarischer Form für die jeweilige Unterschale $\psi_{n\ell}$ für zehn Energien ($E_{\text{kin}} = 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0$ und 10.0 keV) angegeben. Die Energien beziehen sich dabei auf die **kinetische Energie des Photoelektrons im Festkörper** $E_{\text{kin}} = E_0 - E_B$ und nicht, wie in den häufig verwendeten Tabellenwerken im klassischen Energiebereich, auf die Anregungsenergie E_0 [YL85, Sco76, BKT79]. Dies hat in jüngeren Veröffentlichungen zu Widersprüchen geführt [SG06, TN07].

Wie in Abschnitt 3.1.2 näher erläutert wird, werden zur Quantifizierung der HIKE-Messdaten bei acht Anregungsenergien zwischen $E_0 = 2$ und 7 keV jeweils die Intensitätsverhältnisse verschiedener Photoelektronenlinien ($\psi_{n\ell} = \text{Cu}2p_{3/2}$ ($E_B = 932.1$ eV), $\text{Ga}2p_{3/2}$ ($E_B = 1117.7$ eV) und $\text{In}3p_{3/2}$ ($E_B = 666.0$ eV)) gebildet und um die jeweiligen partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $d\sigma^{\psi_{n\ell}}/d\Omega$ korrigiert. Da die Literaturwerte für $\sigma^{\psi_{n\ell}}$ und β_{As} für alle Energieniveaus $\psi_{n\ell}$ mit den gleichen kinetischen Energien E_{kin} berechnet wurden [TNY01, TNNY06], müssen diese gemäß $E_{\text{kin}} = E_0 - E_B$ zunächst auf die Anregungsenergie E_0 bezogen werden.

In Abbildung 2.4 sind exemplarisch die Literaturwerte von Trzhaskovskaya et. al. [TNY01, TNNY06] für den integralen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt des $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Niveaus ($\psi_{n\ell} = \text{Cu}2p$) in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 gezeigt (schwarze Punkte). Die Anregungsenergien, die für die Experimente zur vorliegenden Arbeit genutzt wurden, sind durch die senkrechten grau gestrichelten Linien angedeutet⁸. Um diese Zwischenwerte zu erhalten, müssen die von Trzhaskovskaya et. al. [TNY01, TNNY06] berechneten integralen Wirkungsquerschnitte $\sigma^{\psi_{n\ell}}(E_0)$ in Abbildung 2.4 interpoliert werden. Nach Rücksprache mit der Autorin (M. Trzhaskovskaya [Trz]), wurde dazu an die theoretischen Werte eine mathematischen Funktionen angepasst, die von Verner et. al. [VY95] zur semi-empirischen Beschreibung von Photoionisations-Wirkungsquerschnitten verwendet wird:

$$\sigma^{\psi_{n\ell}}(E_0) = p1 \left(\frac{E_0}{p2} \right)^{[-5.5-\ell+0.5 \cdot p3]} \left(1 + \sqrt{\frac{E_0}{p2 \cdot p4}} \right)^{-p3}. \quad (2.12)$$

Dabei sind $p1$, $p2$, $p3$ und $p4$ die Parameter zur Kurvenanpassung, E_0 die Anregungsenergie und ℓ die Drehimpulsquantenzahl der entsprechenden Unterschale $\psi_{n\ell}$. Die durchgezogene Linie in Abbildung 2.4 zeigt eine Kurvenanpassung mit Gleichung 2.12 an die Literaturdaten (schwarze Punkte), wobei die Parameter $p1$ bis $p4$ in der Graphik angegeben sind. Somit können über die semi-empirische Formel in Gleichung 2.12 die integralen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt über den gesamten gezeigten Energiebereich ermittelt werden.

In Abbildung 2.5 sind, ebenfalls durch die schwarzen Punkte, die Literaturdaten für die Asymmetrieparameter β_{As} von Trzhaskovskaya et. al. [TNY01, TNNY06] in Abhängigkeit der Anregungsenergie gezeigt. Analog zu Abbildung 2.4 sind die Anregungsenergien, die für die Experimente in den Kapiteln 6 und 7 genutzt wurden, durch die senkrechten grau gestrichelten Linien markiert. Im Fall der Asymmetrieparameter β_{As} wurden dabei die Zwischenwerte, gemäß den schwarzen durchgezogenen Linien, durch lineare Interpolation bestimmt.

⁸Die Literaturwerte, die nicht in diesem Energiebereich liegen ($E_{\text{kin}} = 0.1$ keV und 0.2 keV), sind hier nicht relevant und daher nicht in Abbildung 2.4 gezeigt.

2 Variation der Informationstiefe in der Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie

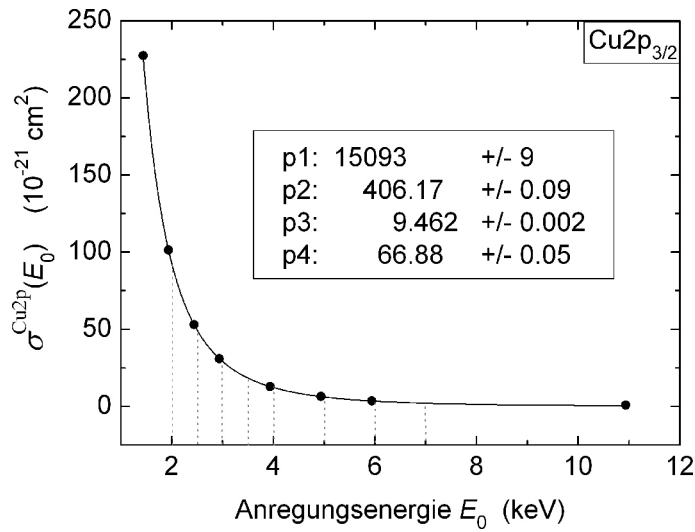


Abbildung 2.4: Literaturwerte für die integralen Photoionisations-Wirkungsschnitte $\sigma^{\psi_{ne}}$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 für das $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Niveau (schwarze Punkte) nach Trzhaskovskaya et. al. [TNY01, TNNY06]. Die durchgezogene Linie ist eine Kurvenanpassung nach Gleichung 2.12 zur Interpolation von Zwischenwerten, die durch die senkrechten grau gestrichelten Linien markiert sind. Die Parameter der Kurvenanpassung sind in der Graphik angegeben.

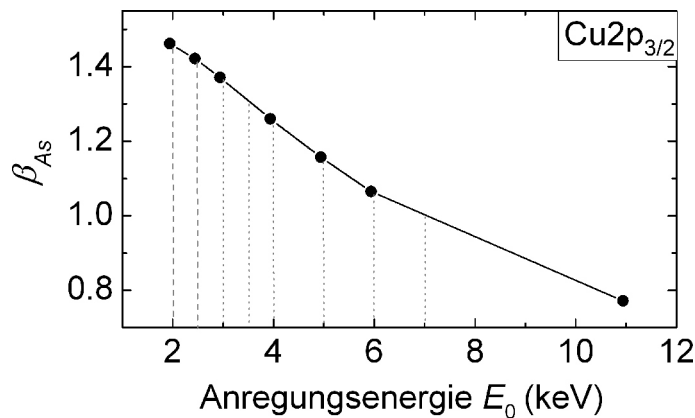


Abbildung 2.5: Literaturwerte für die Asymmetrieparameter β_{As} in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 für das $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Niveau (schwarze Punkte) nach Trzhaskovskaya et. al. [TNY01, TNNY06]. Um die Zwischenwerte zu erhalten, die durch die grau gestrichelten Linien markiert sind, wurden die Literaturwerte linear interpoliert.

Durch die, mit den Abbildungen 2.4 und 2.5, beschriebenen Interpolationsverfahren, können sowohl die integralen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $\sigma^{\psi_{n\ell}}$, als auch die Asymmetrieparameter β_{As} für alle Anregungsenergien, die für die Experimente zur vorliegenden Arbeit genutzt wurden, bestimmt werden. Durch Gleichung 2.11 können somit, die zur Quantifizierung notwendigen partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $d\sigma^{\psi_{n\ell}}/d\Omega$ berechnet werden. Im Anhang (Abschnitt A.2) wird hierzu die Vorgehensweise anhand eines expliziten Beispiels ($d\sigma^{\text{Cu}2p}/d\Omega(3.5 \text{ keV})$) erläutert. Zusätzlich sind für die Photoelektronenlinien von $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{Ga}2p_{3/2}$ und $\text{In}3p_{3/2}$ sämtliche, im Rahmen dieser Arbeit, verwendeten (interpolierten) Werte tabellarisch zusammengefasst (Tabellen A.2 und A.3).

2.1.2 Röntgenemission (Rekombination)

Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Röntgenphotons von einem Atom kann in drei Schritten beschrieben werden. Der erste Schritt besteht in der Anregung des elektronischen Systems durch ein Photon der Energie $E_0 = h\nu$, der im vorangegangenen Abschnitt durch den Photoionisationsprozess anhand von Gleichung 2.1 beschrieben wurde. Im zweiten Schritt kommt es zu Rekombination unter Emission eines Photons der Energie $h\nu'$. In einem dritten Schritt verläßt das so erzeugte Photon das Atom, wobei es zu einer Reabsorption durch die Elektronenhülle des emittierenden Atoms kommen kann. Der zweite und dritte Schritt wird in diesem Abschnitt näher beschrieben werden.

Der zweite Schritt beschreibt die Rekombination eines Lochs im Rumpfniveau mit einem schwächer gebundenen Elektron, wodurch der angeregte Anfangszustand der Gesamtwellenfunktion $|\Psi_a^*\rangle$ der Energie E_a^* unter spontaner Emission eines Photons der Energie $E_{\text{em}} = h\nu'$ in den Endzustand $|\Psi_e\rangle$ mit Energie E_e überführt wird. Im Gegensatz zur Photoionisation (Abschnitt 2.1.1) entspricht hier der Endzustand dem Grundzustand des elektronischen Systems (Atoms). Die Wahrscheinlichkeit P_{em} für die spontane Emission kann in analoger Weise zu Gleichung 2.1 durch [BJ83, Sak85, Gas96]

$$P_{\text{em}} \propto |\langle \Psi_e | \mathbf{PA} + \mathbf{AP} | \Psi_a^* \rangle|^2 \delta(E_e - E_a^* + E_{\text{em}}) \quad (2.13)$$

beschrieben werden. Die Deltafunktion beschreibt hier wieder die Energieerhaltung bei dem Prozess, wobei die Photonenenergie E_{em} , im Gegensatz zur Photoionisation (Gleichung 2.1), mit positivem Vorzeichen berücksichtigt werden muss. Die Auswertung des Matrixelements unter Anwendung der Dipolnäherung⁹ (Gleichung 2.5) führt zu Dipolauswahlregeln, die sich durch die jeweiligen Quantenzahlen (ℓ , s , j und n) wie folgt zusammenfassen lassen [Gas96]:

- Bahndrehimpuls ℓ : $|\Delta\ell| = 1$
- Spin s : $\Delta s = 0$
- Gesamtdrehimpuls j : $|\Delta j| = 1, 0$
- Hauptquantenzahl n : $\Delta n \neq 0$

Diese Auswahlregeln führen für verschiedene Atome zu den jeweiligen charakteristischen Emissionslinien, die sich in spektrale Serien einteilen lassen. Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch eine allgemeine Diagrammdarstellung für einige Emissionslinien, wobei in vertikaler Richtung die Energieachse und durch die horizontalen Linien die verschiedenen Rumpfniveaus dargestellt sind. Die Quantenzahlen n , ℓ und j der einzelnen Niveaus sind auf der linken Seite des Diagramms angegeben, während

⁹Da die Röntgenemissions-Experimente zu dieser Arbeit alle bei Photonenenergien $\leq 1200 \text{ eV}$ durchgeführt wurden, ist die Dipolnäherung hier gerechtfertigt.

2 Variation der Informationstiefe in der Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie

auf der rechten Seite die jeweilige Schalen- und Orbitalbezeichnung angegeben ist. Durch die Pfeile sind Übergänge aus der K-, L- und M-Serie angedeutet, wobei durch die Indizierung die Unterserie charakterisiert wird. Diese Nomenklatur geht auf eine Arbeit von M. Siegbahn zurück und wird als *Siegbahn-Notation* bezeichnet [Sie31].

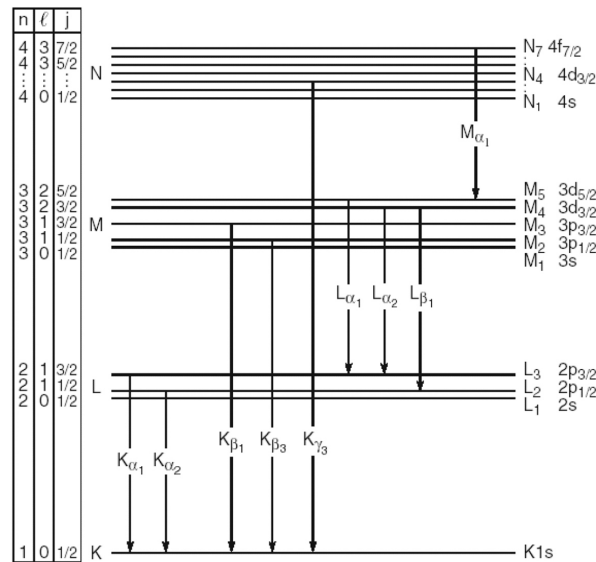


Abbildung 2.6: Diagrammdarstellung einiger Übergänge der K-, L- und M-Serie mit den verschiedenen Bezeichnungen der Energieniveaus. Die einzelnen Übergänge (vertikale Pfeile) sind in der Siegbahn-Notation bezeichnet. Aus [Att99].

In der vorliegenden Arbeit wird für die Bezeichnung von Emissionslinien die Nomenklatur verwendet, die von der *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* vorgeschlagen wird [oPI97]. Dabei werden die bei einem Übergang involvierten Sub-Niveaus explizit angegeben. Der erste Buchstabe mit arabischem Index gibt dabei die Haupt- bzw. Unterschalenbezeichnung des initialen Lochs eines Rumpfniveaus an, durch die der (angeregte) Anfangszustand $|\Psi_a^*\rangle$ beschrieben wird. Beispielsweise wird ein Loch im $2p_{3/2}$ -Niveau in der IUPAC-Nomenklatur mit L_3 bezeichnet. Der zweite Buchstabe, ebenfalls mit arabischem Index, charakterisiert das Ursprungsniveau des Elektrons, das das Loch auffüllt. Eine Emissionslinie durch einen Übergang eines Elektrons aus einem $3d_{5/2}$ -Niveau in ein Loch eines $2p_{3/2}$ -Niveaus wird damit mit L_3M_5 bezeichnet. In Fällen, bei denen die Spin-Bahn-Aufspaltung spektral nicht aufgelöst werden kann, werden die Bezeichnungen der betreffenden Unterschalen auch gemeinsam angegeben. Ein Übergang, bei dem beispielsweise die Spin-Bahn-Aufspaltung eines $3d$ -Niveaus nicht aufgelöst wird, kann so auch durch $L_3M_{4,5}$ beschrieben werden.

Im dritten Schritt bei der Beschreibung der Röntgenemission von einem Atom, muss das bei der Rekombination erzeugte Photon das Atom verlassen können. Nicht jedes erzeugte Loch in einer inneren atomaren Schale führt zu einer Emission eines Photons. Hier kommt es zu dem konkurrierenden Prozess des Augerzerfalls (siehe Abbildung 2.1 c)). Die Wahrscheinlichkeit für den jeweiligen Prozess drückt sich dabei in der Auger- und Fluoreszenzausbeute (ω_A bzw. ω_F) aus, wobei $\omega_A + \omega_F = 1$ [BCF⁺72, TC82]. Die jeweilige Ausbeute hängt neben der Ordnungszahl auch vom spezifischen Sub-Niveau des initialen Lochs ab. Abbildung 2.7 zeigt dazu die Auger- und Fluoreszenz-

2.2 Absorption und Streuung durch die Wechselwirkung mit Materie

zenausbeute als Funktion der Ordnungszahl für die Fälle mit einem Loch in der K- und der L₃-Schale. Es kann festgestellt werden, daß die Fluoreszenzausbeute der leichteren Elemente im weichen Röntgenbereich der L-Emissionen besonders klein ist. So liegt die Fluoreszenzausbeute einer L₃-Emission von Cu in der Größenordnung von einem Prozent. Durch diese geringe Fluoreszenzausbeute werden die Schwierigkeiten deutlich, die mit der Spektroskopie weicher Röntgenstrahlung (hier der L-Linien) verbunden sind und wodurch sowohl bei der Anregungsquelle als auch bei der Detektion sehr hohe Anforderungen gestellt werden. Erst mit der Verfügbarkeit von hohen Anregungsflüssen durch Synchrotronstrahlung und dem Design von effizienten und hochauflösenden Spektrometern wurde Röntgenemissionsspektroskopie im weichen Röntgenbereich zu einer wertvollen Methode zur Charakterisierung der kompositionellen, chemischen und elektronischen Eigenschaften von Materialien [HEF⁺99, RBG⁺05, MLS89].

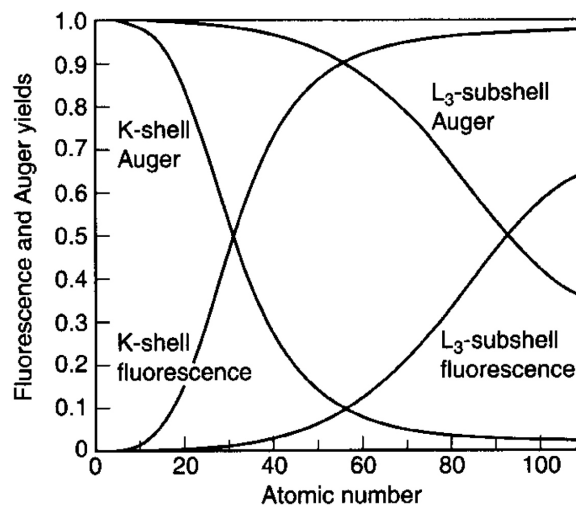


Abbildung 2.7: Fluoreszenz- und Augerelektronenausbeuten als Funktion der Ordnungszahl für die Fälle mit einem Loch in der K- und der L₃-Schale. Aus [Att99].

Durch die drei Schritte zur Beschreibung der Röntgenemission von einem Atom in der Dipolnäherung ergibt sich die Gesamtwahrscheinlichkeit Q als Produkt aus dem integralen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt $\sigma^{\psi_{ne}}$ (Gleichung 2.1), aus der Wahrscheinlichkeit für spontane Emission P_{em} (Gleichung 2.13) und der Fluoreszenzausbeute ω_F [TC82]:

$$Q = \sigma^{\psi_{ne}} \cdot P_{em} \cdot \omega_F. \quad (2.14)$$

Da in dieser Arbeit eine Quantifizierung von Röntgenemissionsdaten nicht über Gleichung 2.14 erfolgt, sondern über andere Messmethoden, wird an dieser Stelle nicht auf Literaturdaten für diese Wahrscheinlichkeiten eingegangen.

2.2 Absorption und Streuung durch die Wechselwirkung mit Materie

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Wahrscheinlichkeiten für die Emission eines Photoelektrons bzw. Photons von einem Atom behandelt. In diesem Abschnitt wird nun die Wechselwirkung

2 Variation der Informationstiefe in der Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie

von Photoelektronen und Photonen bei der Ausbreitung im Festkörper und dem damit verbundenen Intensitätsverlust der entsprechenden Strahlung thematisiert werden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Photonen und Elektronen, der im Folgenden deutlich werden wird, stellt die sehr unterschiedliche Abschwächung der jeweiligen Strahlung in Materie dar. Da die Stärke der Wechselwirkung teilweise stark von den jeweiligen Materialeigenschaften abhängt, steht dabei das in dieser Arbeit zu untersuchende Halbleitermaterial Cu(In,Ga)Se₂ im Mittelpunkt dieses Abschnitts. Zum Vergleich werden dabei die Werte der einzelnen Elemente Cu, In, Ga und Se gezeigt.

2.2.1 Inelastische mittlere freie Weglänge von Photoelektronen

Durch die inelastische mittlere freie Weglänge λ wird die Distanz innerhalb eines Festkörpers bezeichnet, die ein Elektron durchschnittlich zurücklegen kann ohne durch inelastische Streuung Energie zu verlieren [JE88]. In Arbeiten von Tanuma et. al. [TPP88, Pen86] wird ein Algorithmus zur Berechnung von λ beschrieben, der auf experimentell bestimmte optische Daten zurückgreift. Durch den semi-empirischen Ansatz wurden in mehreren Serien von Veröffentlichungen seit Anfang der 90er Jahre inelastische mittlere freie Weglängen für die meisten Elemente und viele organische, sowie anorganische Verbindungen bis zu kinetischen Energien von 30 keV berechnet. Da es sich um eine beträchtliche Menge an Literatur handelt, sei hier auf die Arbeit von Jablonski et. al. [JTP05] verwiesen, in der ein aktueller Überblick zu den Arbeiten gegeben wird.

Um aus den semi-empirischen Berechnungen nach Tanuma et. al. [TPP88, Pen86] eine allgemeine Formel zur Bestimmung von inelastischen mittleren freien Weglängen λ in beliebigen Materialien abzuleiten, wurden die berechneten Daten mit einer modifizierten Bethe-Formel für inelastische Elektronenstreuung in Materie angepasst [JTP05]. Auf diesem Weg wurde die sogenannte TPP-2M Formel entwickelt, die auf Grundlage von Materialkonstanten die inelastische mittlere freie Weglänge für ein allgemeines Material wiedergeben kann. Die TPP-2M Formel findet bei der Quantifizierung von photoelektronenspektroskopischen Messdaten verbreitete Verwendung und wird durch den folgenden Satz von Gleichungen wiedergegeben [TPP91]:

$$\lambda(E_{\text{kin}}) = \frac{E_{\text{kin}}}{E_{\text{p}}^2 [B \ln(\gamma E_{\text{kin}}) - (C/E_{\text{kin}}) + (D/E_{\text{kin}}^2)]}$$
$$B = -0.10 + 0.944(E_{\text{p}}^2 + E_{\text{g}}^2)^{-1/2} + 0.069\rho^{0.1}$$
$$\gamma = 0.191\sqrt{\rho}$$
$$C = 1.97 - 0.91U \tag{2.15}$$
$$D = 53.4 - 20.8U$$
$$U = N_{\text{V}}\rho/A = E_{\text{p}}^2/829.4.$$

Dabei ist $E_{\text{p}} = 28.8(N_{\text{V}}\rho/A_{\text{m}})^{1/2}$ die Plasmonenenergie des freien Elektrons (in eV), N_{V} die Anzahl von Valenzelektronen pro Atom bzw. Molekül, A_{m} die relative Atommasse (bei Verbindungen verwendet man entsprechend die molare Masse M_{m}) und E_{g} die optische Bandlücke (in eV). Das

2.2 Absorption und Streuung durch die Wechselwirkung mit Materie

Ergebnis von Gleichung 2.15 wird damit in Angström ausgegeben und ist mit einem durchschnittlichen Fehler von 12% behaftet¹⁰ [TPP88].

Abbildung 2.8 zeigt Berechnungen von $\lambda(E_{\text{kin}})$ nach Gleichung 2.15 in einer doppelt logarithmischen Darstellung für die Elemente Cu (orangefarbene Strichpunkt-Linie), In (blau gestrichelt), Ga (dunkelrot durchgezogen), und Se (grün gepunktete Linie)¹¹, sowie für das in dieser Arbeit relevante Material $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (fette schwarz durchgezogene Linie) in einem Energiebereich von 50 bis 7000 eV. Der blaue und rote Balken an der unteren Skala markieren dabei den Energiebereich "klassischer" und Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (PES). Der für die Experimente zu dieser Arbeit genutzte Energiebereich, ist durch die beiden senkrechten grauen Linien mit dem horizontalen Doppelpfeil gekennzeichnet. Die zur Berechnung verwendeten Materialparameter sind in Tabelle 2.1 gezeigt, wobei die Werte für die Elemente der Datenbank von Tougaard et.al. [S.T02] entnommen wurden. Für die Berechnung der Werte von $\text{Cu}(\text{In}_{1-g},\text{Ga}_g)\text{Se}_2$ wurde ein Ga-Gehalt von $g = C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 0.3$ angenommen. Nach Dullweber et. al. [DHSK⁺00] ist ein Ga-Gehalt von $g = 0.3$ mit einer optischen Bandlücke von $E_g = 1.20$ eV verbunden.

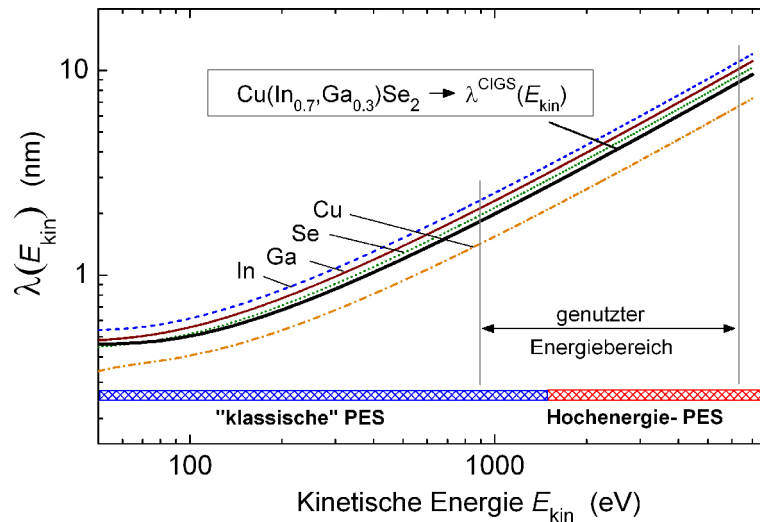


Abbildung 2.8: Inelastische mittlere freie Weglängen $\lambda(E_{\text{kin}})$ nach Gleichung 2.15 für die Materialien In (blau gestrichelte Linie), Ga (dunkelrot durchgezogen), Se (grün gepunktete Linie), Cu (orangefarbene Strichpunkt-Linie) und $\text{Cu}(\text{In}_{0.7},\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}})$) (fette schwarz durchgezogene Linie).

Die Kurvenformen der inelastischen mittleren freien Weglängen $\lambda(E_{\text{kin}})$ für die verschiedenen Materialien in Abbildung 2.8 sind sehr ähnlich. Dabei können für Indium und Kupfer, über den gesamten dargestellten Energiebereich maximale bzw. minimale Werte festgestellt werden. Dadurch wird die Materialabhängigkeit der inelastischen mittleren freien Weglänge deutlich. Wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels gezeigt wird, ist die inelastischen mittleren freien Weglänge die maßgebliche Größe, die die Informationstiefe bei der Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Die Informationstiefe ist damit ebenfalls eine materialabhängige Größe. Der Verlauf der inelastischen mittleren freien Weglänge für $\text{Cu}(\text{In}_{0.7},\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}})$) ist in Abbildung 2.8 durch die etwas dickere durchgezogene Linie dargestellt. Durch $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}})$ werden die Werte beschrieben, die für die Ausführungen zur

¹⁰Bei kinetischen Energien unter 200 eV kann der Fehler auch deutlich darüber liegen [TPP88].

¹¹Im Fall des elementaren Selens wurde von einer metallischen Modifikation ausgegangen [S.T02].

2 Variation der Informationstiefe in der Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie

Tabelle 2.1: Materialparameter zur Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglänge $\lambda(E_{\text{kin}})$ in Abbildung 2.8 nach Gleichung 2.15 für verschiedene Materialien [S.T02]. Im Fall von $\text{Cu}(\text{In}_{1-g}, \text{Ga}_g)\text{Se}_2$ wurde ein Ga-Gehalt von $g = C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 0.3$ angenommen.

	N_V	ρ (gcm $^{-3}$)	A_m , bzw. M_m (g)	E_g (eV)
Cu	11	8.96	63.54	0
In	3	7.31	114.82	0
Ga	3	5.91	69.72	0
Se	6	4.79	78.86	0
Cu(In,Ga)Se$_2$	26	5.70	322.75	1.20

vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind. Durch Vereinfachen des Ausdrucks, der sich durch Gleichung 2.15 mit den Parametern für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ in Tabelle 2.1 ergibt, erhält man die Formel:

$$\lambda^{CIGS}(E_{\text{kin}}) = \frac{0.2 \cdot E_{\text{kin}}}{23.15 \cdot \ln(E_{\text{kin}}) \cdot (E_{\text{kin}})^2 - 58.48 \cdot (E_{\text{kin}})^2 - 1182 \cdot E_{\text{kin}} + 33400} \quad (2.16)$$

Dabei wird die kinetische Energie E_{kin} in eV und die inelastische mittlere freie Weglänge in nm angegeben. Alle Werte, die in den Kapiteln 6 und 7 zur Quantifizierung von Photoelektronenspektren verwendet werden, sind in Tabelle A.6 im Anhang zusammengefasst.

2.2.2 Absorptionslänge von Röntgenphotonen

Die Abschwächung von Röntgenstrahlung in Materie wird im Wesentlichen durch Photoionisation und Streuung verursacht. In der Röntgenanalytik werden zur Beschreibung dieser Abschwächung mit dem linearen Absorptionskoeffizienten $\mu_{\text{lin}}(E)$, dem Massenabsorptionskoeffizienten $\mu(E)$ und der Absorptionslänge $\Gamma(E)$ drei verschiedene Größen verwendet, die eine Abhängigkeit von der betrachteten Photonenenergie $E = h\nu$ zeigen und im Folgenden kurz beschrieben werden.

Der infinitesimale Intensitätsverlust dI der Intensität I_0 durch ein Material der Dicke dx ergibt sich durch:

$$\frac{dI}{I_0} = -\mu_{\text{lin}}(E)dx. \quad (2.17)$$

Dabei werden durch den **linearen Absorptionskoeffizienten** μ_{lin} die Absorptionseigenschaften des Materials bei einer bestimmten Photonenenergie E berücksichtigt. Durch Integration von Gleichung 2.17 ergibt sich die Intensität nach dem Durchdringen eines Materials der Dicke x zu $I(x) = I_0 \cdot \exp(-x/\mu_{\text{lin}})$, was dem sogenannten *Gesetz von Lambert-Beer* entspricht.

Häufig wird in der Röntgenanalytik der lineare Absorptionskoeffizient auf die Dichte ρ eines Materials bezogen, wodurch sich der **Massenabsorptionskoeffizient**

$$\mu(E) = \mu_{\text{lin}}(E)/\rho \quad (2.18)$$

ergibt. Bei der **Absorptionslänge**

$$\Gamma(E) = 1/\mu_{\text{lin}}(E) \quad (2.19)$$

2.2 Absorption und Streuung durch die Wechselwirkung mit Materie

handelt es sich um die vergleichbare Größe zur inelastischen mittleren freien Weglänge von Photoelektronen in Materie (Abschnitt 2.2.1), durch die das entsprechende Signal um den Bruchteil $1/e$ abgeschwächt wird.

Dabei setzen sich der lineare- und der Massenabsorptionskoeffizient, sowie die reziproke Absorptionslänge $(\Gamma^M(E))^{-1}$ eines allgemeinen Materials oder Stoffgemisches M folgendermaßen aus den Gewichtsanteilen G_i der jeweiligen Elemente i zusammen:

$$\mu^M = \sum_i G_i \mu_i \Rightarrow \mu_{\text{lin}}^M = \rho^M \sum_i G_i \frac{\mu_{\text{lin}}^i}{\rho_i} \Rightarrow \frac{1}{\Gamma^M} = \rho^M \sum_i \frac{G_i}{\rho_i \Gamma_i}. \quad (2.20)$$

Mit der Hilfe von tabellierten Werten für die einzelnen Elemente lassen sich so durch Gleichung 2.20 die Absorptionseigenschaften für beliebige Materialien berechnen.

Für den harten Röntgenbereich ($E = h\nu > 1500 \text{ eV}$) gibt es dazu eine große Anzahl von Datenbanken mit experimentell und theoretisch bestimmten Werten für Absorptionskoeffizienten und Absorptionslängen [MGMH69, CBT⁺99]. Jedoch ist die Datenmenge im weichen Röntgenbereich ($E = h\nu < 1500 \text{ eV}$), insbesondere eine experimentelle Bestätigung, beschränkt. Chantler et. al. [CBT⁺99, Cha00] diskutieren Literaturdaten aus verschiedenen Quellen und vergleichen experimentell bestimmte mit theoretischen Werten in Bezug auf ihre Fehlerbehaftung. Auf Grundlage der Arbeit von Chantler et. al. [CBT⁺99, Cha00] wird für die Röntgenemissionsuntersuchungen der vorliegenden Arbeit, in der ausschließlich Photonenenergien im weichen Röntgenbereich betrachtet werden, auf die viel verwendeten Absorptionslängen von Henke et. al. [HGD93a] zurückgegriffen, die durch einen semi-empirischen Ansatz berechnet wurden. Eine Fehlerabschätzung zu diesen Daten geben Chantler et. al. [Cha00] bei Photonenenergien von 200 bis 500 eV mit 10 – 30% und von 500 bis 1000 eV mit 3 – 10% an.

Die Daten von Henke et. al. [HGD93a] sind online über ein Programm verfügbar, das für beliebige Materialien die Absorptionslänge in Abhängigkeit der Photonenenergie ausgibt [HGD93b]. Abbildung 2.9 b) zeigt die Absorptionslänge als Funktion der Photonenenergie $\Gamma(E)$ für die Elemente Cu (orangefarbene Strichpunkt-Linie), In (blau gestrichelt), Ga (dunkelrot durchgezogen), und Se (grün gepunktete Linie) [HGD93b, HGD93a]. Abbildung 2.9 a) zeigt den durch Gleichung 2.20, unter Verwendung der Werte aus Abbildung 2.9 b), berechneten Verlauf für $\text{Cu}(\text{In}_{1-g}, \text{Ga}_g)\text{Se}_2$ unter Annahme eines Ga-Gehaltes von $g = C^{\text{Ga}} / (C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 0.3$. Die Berechnung der dabei verwendeten Gewichtsanteile G_i und eine exemplarische Berechnung für die Absorptionslänge werden im Anhang (Abschnitt A.4) gezeigt. Das Energieintervall, in dem die Absorptionslängen $\Gamma(E)$ in Abbildung 2.9 gezeigt sind, ist so gewählt, daß der Energiebereich für die in dieser Arbeit verwendeten Werte abgedeckt ist. Häufig verwendete Photonenenergien dieser Arbeit sind in Abbildung 2.9 a) durch vertikale gestrichelte Linien gekennzeichnet. Es handelt sich dabei um die In $M_{4,5}N_{2,3}$ -Linie bei 370.4 eV (In M), Cu $L_3M_{4,5}$ bei 929.7 eV (Cu L), Ga $L_3M_{4,5}$ bei 1097.9 eV (Ga L) sowie die Anregungsenergien $E_0^{1200} = 1200 \text{ eV}$ und $E_0^{500} = 500 \text{ eV}$. Der Verlauf der Absorptionslänge $\Gamma^M(E)$ für das jeweilige Material in Abhängigkeit der Photonenenergie E zeigt die charakteristischen Absorptionskanten der atomaren Niveaus: In $M_{4,5}$ ($\approx 448 \text{ eV}$), Cu $L_{2,3}$ ($\approx 930 \text{ eV}$), Ga $L_{2,3}$ ($\approx 1120 \text{ eV}$) und Se $L_{2,3}$ ($\approx 1430 \text{ eV}$). Die Feinstruktur der Absorptionskanten wird dabei in der Darstellung nicht aufgelöst.

Durch einen Vergleich der Abbildungen 2.8 und 2.9 wird der prinzipielle Unterschied der Röntgenemissions- und Photoelektronenspektroskopie (XES bzw. PES) deutlich. Während sich die Werte der Absorptionslängen weicher Röntgenstrahlung ($E = h\nu < 1500 \text{ eV}$) in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ im Bereich mehrerer hundert Nanometer befinden, werden für Photoelektronen bei "klassischer" Photo-

2 Variation der Informationstiefe in der Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie

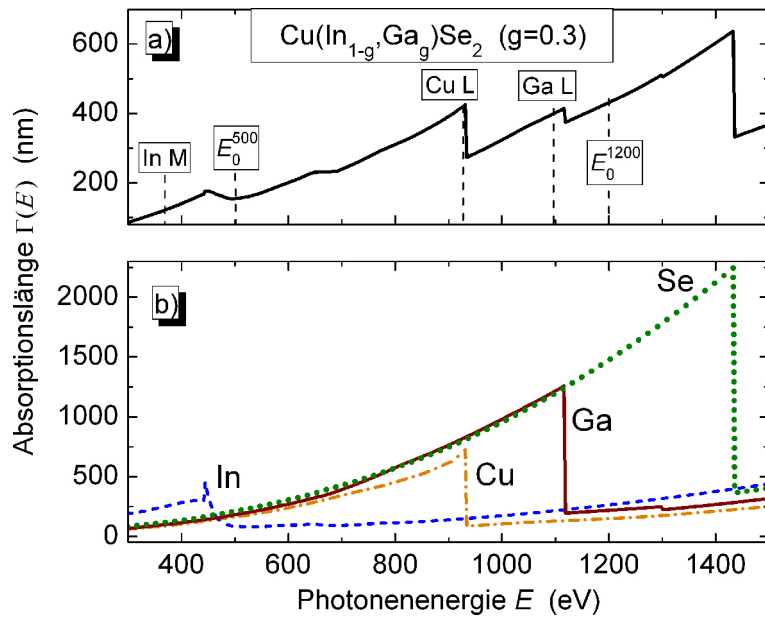


Abbildung 2.9: Absorptionslänge als Funktion der Photonenenergie $\Gamma(E)$. a): für $\text{Cu}(\text{In}_{1-g}, \text{Ga}_g)\text{Se}_2$ mit $g = 0.3$ (berechnet nach Gleichung 2.20 bei Verwendung der Literaturdaten aus b)); b): Literaturdaten für Cu (orangefarbene Strichpunkt-Linie), In (blau gestrichelt), Ga (dunkelrot durchgezogen), und Se (grün gepunktete Linie) [HGD93b, HGD93a].

elektronenspektroskopie maximal 3 nm und im Fall von Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie bis zu 10 nm erreicht. Damit erklärt sich die hohe Oberflächenempfindlichkeit, die generell mit PES erreicht werden kann. Für den Fall der Absorptionslängen weicher Röntgenstrahlung in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ wird hingegen eine Größenordnung erreicht, die als volumenempfindlich bezeichnet werden kann.

2.3 Quantifizierung von PES- und XES-Messdaten

Die Quantifizierung von Photoelektronen- (PES) und Röntgenemissionsspektren (XES) erfolgt über die Auswertung der Intensität einer bestimmten spektralen Linie. Da diese bei den Messungen von einer Reihe von Faktoren abhängt, werden für quantitative Aussagen zur Elementkonzentrationen in einem Material in diesem Abschnitt mathematische Ausdrücke für die Intensität von PES- bzw. XES-Linien beschreiben.

2.3.1 Intensitätsberechnung bei der Photoelektronenspektroskopie

Für die mathematische Beschreibung der Photoelektronenintensität von einem Festkörper müssen, neben dem in Abschnitt 2.1.1 besprochenen partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt $d\sigma^{\psi_{nl}}/d\Omega$ und der in Abschnitt 2.2.1 besprochenen inelastischen mittleren freien Weglänge $\lambda(E_{\text{kin}})$, eine Reihe weiterer Faktoren berücksichtigt werden, die die experimentellen Gegebenheiten berücksichtigen. Geht man von einer ideal glatten Probe aus und vernachlässigt man Effekte durch die endliche Ausdehnung der angeregten Probenoberfläche¹², so ergibt sich für die differentielle Intensität einer spek-

¹²Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich relative Intensitäten betrachtet werden, ist diese Näherung gerechtfertigt. Siehe dazu auch Abschnitt 3.1.2.

tralen Linie von Photoelektronen aus einem Zustand $\psi_{n\ell}$ aus einem Volumenelement zwischen der Probtiefe x und $x + dx$ ([BS85b]):

$$dI^{\psi_{n\ell}}(E_0) = I_0 \cdot \frac{d\sigma^{\psi_{n\ell}}}{d\Omega}(E_0) \cdot D(E_{\text{kin}}^{\text{D}}) \cdot T(E_{\text{kin}}) \cdot C^k(x) \cdot \exp\left[\frac{-x}{\lambda(E_{\text{kin}}) \cdot \cos(\vartheta)}\right] dx. \quad (2.21)$$

Dabei ist I_0 die Intensität der anregenden Strahlung bei der Energie E_0 , $d\sigma^{\psi_{n\ell}}/d\Omega(E_0)$ der partielle Photoionisations-Wirkungsquerschnitt vom Zustand $\psi_{n\ell}$ bei der Anregungsenergie E_0 (siehe dazu auch Abschnitt 2.1.1), $D(E_{\text{kin}}^{\text{D}})$ ist die Effizienz des Detektors bei der kinetischen Energie $E_{\text{kin}}^{\text{D}}$ mit der die Elektronen auf den Detektor treffen¹³, $T(E_{\text{kin}})$ die Transmissionsfunktion des Analysators für Elektronen der Energie E_{kin} , $C^k(x)$ die Konzentration eines Elements k in der Probtiefe x , $\lambda(E_{\text{kin}})$ die inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen der kinetischen Energie E_{kin} (siehe dazu Abschnitt 2.2.1) und schließlich der Winkel ϑ zwischen der Normalen der Probenoberfläche und dem Analysator (siehe Abbildung 2.3).

Der Exponentialterm in Gleichung 2.21 reflektiert den Sachverhalt, daß Elektronen aus tieferen Schichten der Probe in geringerem Maße zur Gesamtintensität $I^{\psi_{n\ell}}$ beitragen, als Elektronen aus oberflächennahen Schichten. Da die Absorptionslänge Γ der anregenden Röntgenstrahlung viel größer ist als die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen $\lambda(E_{\text{kin}})$ (Abschnitt 2.2), können Effekte durch die Abschwächung der anregenden Strahlung vernachlässigt werden.

Für den Fall einer homogenen Probe ist die Konzentration eines Elements k über die Probtiefe x konstant: $C^k(x) = C^k$. Die Photoelektronenintensität $I_{\text{ho}}^{\psi_{n\ell}}(E_0)$ erhält man dann durch Integration von Gleichung 2.21:

$$I_{\text{ho}}^{\psi_{n\ell}} = \int_0^{\infty} dI^{\psi_{n\ell}} = I_0 \cdot \frac{d\sigma^{\psi_{n\ell}}}{d\Omega}(E_0) \cdot D(E_{\text{kin}}^{\text{D}}) \cdot T(E_{\text{kin}}) \cdot C^k \cdot \lambda(E_{\text{kin}}) \cdot \cos(\vartheta). \quad (2.22)$$

Kennt man also I_0 , $d\sigma^{\psi_{n\ell}}/d\Omega(E_0)$, $D(E_{\text{kin}}^{\text{D}})$, $T(E_{\text{kin}})$, $\lambda(E_{\text{kin}})$ und $\cos(\vartheta)$, kann im Prinzip aus dem gemessenen Photoelektronensignal $I_{\text{ho}}^{\psi_{n\ell}}(E_0)$ die Elementkonzentration C^k in einer Probe bestimmt werden. Eine absolute Bestimmung dieser Größe setzt jedoch eine sehr genaue Kenntnis aller oben benannten Faktoren voraus. Dies gilt insbesondere für die Detektoreffizienz $D(E_{\text{kin}}^{\text{D}})$ und die Intensität der anregenden Strahlung I_0 [BS85a]. Außerdem hat eine eventuelle Rauigkeit der Probenoberfläche einen maßgeblichen Einfluß auf eine absolute Konzentrationsbestimmung. Aus diesen Gründen gestaltet sich eine absolute Quantifizierung einer Elementkonzentration C^k durch Photoelektronenspektroskopie prinzipiell äußerst schwierig [Hüf95, BS85a]. Jedoch können, im Fall eines heterogenen Materials, die oben benannten Fehlereinflüsse durch die Betrachtung relativer Intensitäten verschiedener Photoemissionslinien von Element k_1 und Element k_2 und damit relativer Konzentrationen C^{k_1}/C^{k_2} maßgeblich reduziert werden. Die Vorgehensweise bei den Messungen und bei der Auswertung der Messdaten, werden in Abschnitt 3.1.2 näher erläutert.

¹³ $E_{\text{kin}}^{\text{D}}$ hängt von den spezifischen Einstellungen am Analysator ab. Bei den Messungen zu dieser Arbeit wurde der Analysator bei einer konstanten Passenergie betrieben, was für alle aufgenommenen Spektren zum gleichen $E_{\text{kin}}^{\text{D}}$ führt (siehe dazu Abschnitt 3.1.2).

2.3.2 Intensitätsberechnung bei der Röntgenemissionsspektroskopie

In ähnlicher Weise zur Intensitätsberechnung von Photoelektronen (Abschnitt 2.3.1), muss die mathematische Beschreibung der Intensität emittierter Röntgenstrahlung in direktem Zusammenhang mit den geometrischen Gegebenheiten des jeweiligen Experiments betrachtet werden. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Messanordnung steht die Spektrometerachse senkrecht zum anregenden Synchrotronstrahl fest, während die Probenoberfläche relativ zu dieser Anordnung gedreht werden kann. Abbildung 2.10 zeigt eine schematische Darstellung mit einigen Details zur allgemeinen Beschreibung der Intensität emittierter Röntgenstrahlung. Zur übersichtlicheren Darstellung ist die angedeutete Probentiefe x im Verhältnis zur Strahlausdehnung und dem Spektrometerspalt vergrößert dargestellt, da die maximale Informationstiefe der im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Messungen, nur bei ca. $0.5 \mu\text{m}$ liegt. Der einfallende Synchrotronstrahl der Intensität I_0 trifft in einem Winkel von $90^\circ - \alpha$ auf die Probenoberfläche. Innerhalb der Probe durchdringt er die Probe entlang der Weglänge W_0 (grüner Doppelpfeil in Abbildung 2.10) und wird dabei durch Absorption abgeschwächt. In einem Volumenelement zwischen der Tiefe x und $x + dx$ wird das Probenmaterial zur Emission angeregt. Der Teil der Strahlung, der in Richtung des Spektrometers emittiert wird, wird entlang der Weglänge W_E (blauer Doppelpfeil) abgeschwächt und kann nach Eintritt in das Spektrometer zur differentiellen Intensität $dI^E(x)$ aus dem Volumenelement beitragen. Die gesamte emittierte Intensität $I^E(x)$, die das Spektrometer erreicht, ergibt sich durch Integration über die Dicke d der Probe.

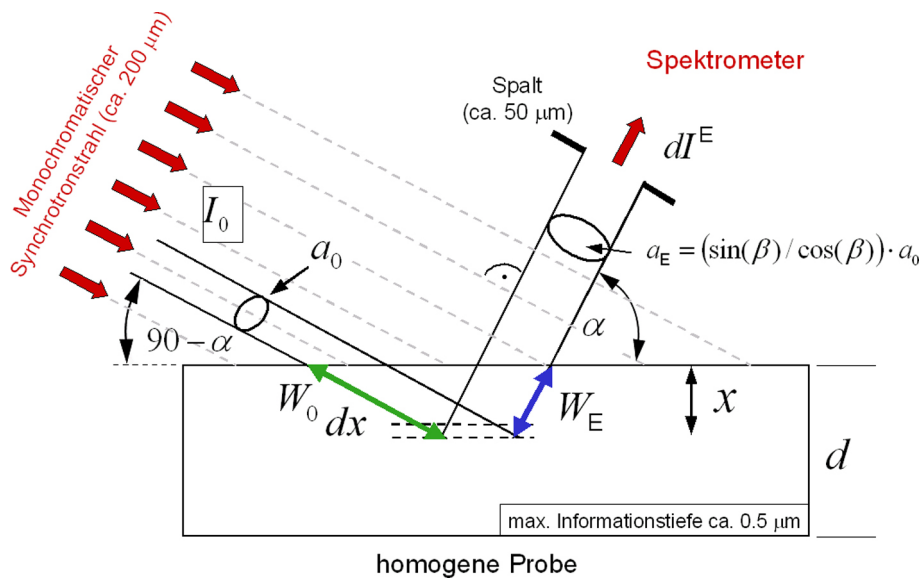


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse bei der Emission von Röntgenstrahlung. Der Winkel zwischen dem anregenden Synchrotronstrahl und dem Spektrometer ist bei der Versuchsanordnung fest bei 90° . Die Probe kann, relativ dazu, um den Winkel α gedreht werden.

Für die mathematische Beschreibung wird von einer homogenen ($C^k(x) = C^k$) und ideal glatten Probe ausgegangen, die mit einem monochromatischen Synchrotronstrahl angeregt wird. Weiterhin wird vereinfachend angenommen, daß ausschließlich Primäremissionen zur Fluoreszenz beitragen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da bei der Emission niederenergetischer Röntgenstrahlung ($h\nu \leq 1500 \text{ eV}$) die primäre Fluoreszenzausbeute im Vergleich zur Anregungsintensität klein ist

(vergleiche Abschnitt 2.1.2, Abbildung 2.7). Frühe mathematische Formulierungen für die allgemeine Beschreibung von Röntgenfluoreszenzintensitäten wurden in Bezug auf harte Röntgenstrahlung von J. Sherman [She55], T. Shiraiwa [SF66] und R. Müller [Mül62] abgeleitet. Der mathematische Ansatz in dieser Arbeit berücksichtigt dabei die speziellen geometrischen Verhältnisse des verwendeten Messaufbaus (Abbildung 2.10) und richtet sich in den Grundzügen der Formulierung nach [TC82] und [Pis04].

Ausgehend von Abbildung 2.10 ergibt sich für die differentielle Intensität $dI^E(x)$ einer Emissionslinie der Energie $E = h\nu$ aus einer bestimmten Tiefe x [TC82, Pis04]:

$$dI^E(\alpha) = I_0 Q S_f(E) \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{\rho}{\sin \alpha} C^k \exp \left[-x \left(\frac{1}{\Gamma_{E_0}^M \cos \alpha} + \frac{1}{\Gamma_E^M \sin \alpha} \right) \right] dx. \quad (2.23)$$

Dabei werden durch Q die Faktoren zusammengefasst, die die atomare Emissionswahrscheinlichkeit beschreiben (Gleichung 2.14), $S_f(E)$ ist die Spektrometerfunktion, die die Effizienz des Spektrometers berücksichtigt (siehe Gleichung 3.5), $d\Omega/4\pi$ der Raumwinkel, der durch die Richtung des Spektrometers bestimmt ist, C^k ist die relative Massenkonzentration des emittierenden Elements k , ρ ist die Dichte und $\Gamma_{E_0}^M$ und Γ_E^M sind die Absorptionslängen des Materials M für die anregende (E_0) und emittierte Strahlung (E) (siehe Abschnitt 2.2.2).

Um die unterschiedlichen Strahlungsdichten bei verschiedenen Winkeln α zu berücksichtigen, werden die Intensitäten I_0 und $dI^E(x)$ auf die Flächen a_0 bzw. a_E normiert (siehe Abbildung 2.10). Berücksichtigt man außerdem die Weglänge des anregenden Strahls innerhalb des Volumenelements mit dem Faktor $dx/\cos\alpha$, ergibt sich in Gleichung 2.23 der Faktor $1/\sin\alpha$ ¹⁴. Der Exponentialterm beschreibt die Dämpfung der **anregenden** Strahlung entlang der Weglänge $W_0 = x/\cos\alpha$ und der **emittierten** Strahlung entlang der Weglänge $W_E = x/\sin\alpha$.

Wie durch Abbildung 2.10 dargestellt, beträgt die Ausdehnung des Synchrotronstrahls etwa $200 \mu\text{m}$ (siehe auch Abschnitt 3.2.1). Der Akzeptanzbereich des Spektrometers wird durch die Ausdehnung des Spalts bestimmt, wobei bei den Messungen zu dieser Arbeit ausschließlich eine Spaltöffnung von $50 \mu\text{m}$ verwendet wurde. Die maximale Informationstiefe, die bei den Experimenten erreicht wird, liegt im Vergleich dazu bei ca. $0.5 \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 2.12) und damit deutlich unterhalb dieser Größenverhältnisse. Damit können Strahl-Randeffekte durch die endliche Ausdehnung des Synchrotronstrahls bei den Ausführungen in diesem Abschnitt vernachlässigt werden.

2.4 Die Informationstiefe

In Übereinstimmung mit der *American Society for Testing and Materials* [Ame01], wird die Informationstiefe in dieser Arbeit als die Tiefe definiert, aus der 95% des detektierten Signals stammt. In diesem Abschnitt werden auf dieser Basis, ausgehend von den Gleichungen 2.21 und 2.23, Ausdrücke für die Informationstiefen bei der Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie abgeleitet. Damit ergeben sich verschiedene Parameter, durch die die Informationstiefe bei den Messungen variiert werden kann. Im Hinblick auf das zu untersuchende Materialsystem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ wird weiterhin die Anwendbarkeit der jeweiligen Parameter diskutiert.

¹⁴Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Intensitätsverhältnisse betrachtet werden (siehe Abschnitt 3.2.2), kann dieser Effekt bei den gezeigten Experimenten vernachlässigt werden, da er für einen bestimmten Austrittswinkel α für zwei Emissionslinien in gleicher Weise einfließt.

2.4.1 Informationstiefe in der Photoelektronenspektroskopie

Unter Verwendung von Gleichung 2.21 erhält man für die Informationstiefe in der Photoelektronenspektroskopie IT_{PES} :

$$0.95 \cdot \int_0^{\infty} dI^{\psi_{ne}} = \int_0^{IT} dI^{\psi_{ne}} \Rightarrow$$

$$IT_{\text{PES}}(E_{\text{kin}}, \vartheta) = -\ln(0.05) \cdot \lambda(E_{\text{kin}}) \cdot \cos(\vartheta). \quad (2.24)$$

Im Hinblick auf eine mögliche Variation der Informationstiefe, zeigt sich durch Gleichung 2.24, daß die Informationstiefe prinzipiell durch zwei Parameter variiert werden kann. Zum einen durch den Winkel zwischen der Probenoberfläche und Synchrotronstrahl ϑ (siehe auch Abbildung 2.3) und zum anderen durch die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda(E_{\text{kin}})$. Eine verbreitete Methode zur tiefenabhängigen Untersuchung von Elementkonzentrationen ist die winkelabhängige Photoelektronenspektroskopie, bei der die ϑ -Abhängigkeit der Informationstiefe genutzt wird [BS85c, LR03b]. Einen ausführlichen Überblick über diesen methodischen Ansatz findet man in [Cum95]. Einen umfangreichen Literaturüberblick und eine didaktisch schön aufbereitete Einführung in die Methode ist auf der Webseite von R. Paynter [Pay09] zu finden. Winkelabhängige Photoelektronenspektroskopie setzt jedoch eine Rauigkeit der Probenoberflächen voraus, die maximal in der Größenordnung von $\lambda(E_{\text{kin}})$ liegt und ist damit nicht auf polykristalline Cu(In,Ga)Se₂-Schichten, mit einer Oberflächen-Rauigkeit bis zu 100 nm anwendbar [SHS⁺04, KUAR⁺07, LR03b].

In dieser Arbeit wird daher die Abhängigkeit der Informationstiefe von der inelastischen mittleren freien Weglänge $\lambda(E_{\text{kin}})$ genutzt, die gemäß $E_{\text{kin}} = E_0 - E_B$ über die variable Anregungsenergie der Synchrotronstrahlung E_0 variiert werden kann (E_B ist definitionsgemäß fest). Wie durch Abbildung 2.8 gezeigt wurde, kann $\lambda(E_{\text{kin}})$ durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie in einem Bereich zwischen etwa 2 und 10 nm kontrolliert werden. Geht man von einer Detektion der Photoelektronen in Richtung der Oberflächennormalen aus ($\cos(\vartheta) = 1$), so ergibt sich mit Gleichung 2.24 näherungsweise $IT_{\text{PES}} \approx 3 \cdot \lambda(E_{\text{kin}})$ und damit für die Informationstiefe ein Bereich zwischen 6 und 30 nm. Damit wird durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie ein Tiefenbereich erreicht, der durch kaum eine andere analytische Methode abgedeckt werden kann und der den Grenzbereich zwischen einer rein oberflächensensitiven zu einer volumensensitiven Technik erschließt.

Abbildung 2.11 zeigt die Abhängigkeit der Informationstiefe IT_{PES} von der Anregungsenergie E_0 für die Photoelektronen der atomaren Energieniveaus: Cu2p_{3/2} ($E_B = 932.1$ eV), In3p_{3/2} ($E_B = 666.0$ eV), In3d_{5/2} ($E_B = 444.6$ eV) und Ga2p_{3/2} ($E_B = 1117.7$ eV). Für die Berechnung nach Gleichung 2.24 wurde $\cos(\vartheta) = 1$ und die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}})$ für das Material Cu(In_{1-g},Ga_g)Se₂ mit einem Ga-Gehalt von $g = C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 0.3$ angenommen (siehe Abschnitt 2.2.1). Die kinetische Energie E_{kin} innerhalb vom Festkörper ergibt sich entsprechend mit $E_{\text{kin}} = E_0 - E_B$. Abbildung 2.11 zeigt die Informationstiefe $IT_{\text{PES}}(E_0)$ bei Anregungsenergien zwischen $E_0 = 1.0$ und 7.5 keV. Der Energiebereich klassischer Photoelektronenspektroskopie mit Laborquellen ist durch die gestrichelten Pfeile für Mg K_α- ($E_0 = 1253.6$ eV) und AlK_α-Strahlung ($E_0 = 1486.6$ eV) gekennzeichnet.

Die Informationstiefen in Abbildung 2.11 zeigen eine annähernd lineare Abhängigkeit von der Anregungsenergie E_0 bei einem weitgehend parallelen Verlauf für die betrachteten Niveaus, wobei die Photoelektronen der gezeigten Energieniveaus absolut gesehen unterschiedliche Informationstiefen

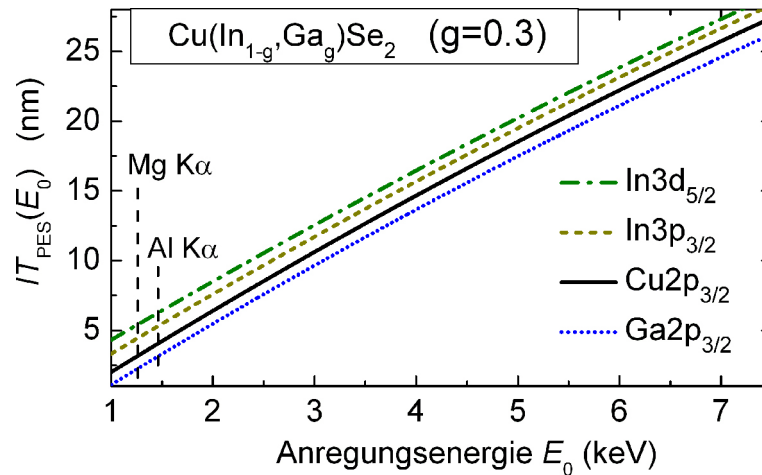


Abbildung 2.11: Informationstiefe als Funktion der Anregungsenergie ($IT_{PES}(E_0)$), berechnet nach Gleichung 2.24 für $Cu(In_{0.7},Ga_{0.3})Se_2$ und Photoelektronen aus dem $Cu2p_{3/2}$ -, $In3p_{3/2}$ - und $Ga2p_{3/2}$ -Niveau.

aufweisen. Da die Elektronen der vier Rumpfniveaus verschiedene Bindungsenergien E_B haben, resultiert bei einer festen Anregungsenergie E_0 gemäß $E_{kin} = E_0 - E_B$ eine unterschiedliche kinetische Energie der jeweiligen Photoelektronen E_{kin} , die sich nach den Ausführungen zu Abbildung 2.8, in verschiedenen inelastischen mittleren freien Weglängen $\lambda^{CIGS}(E_{kin})$ äußern. Mit der Näherung $IT_{PES} \approx 3 \cdot \lambda(E_{kin})$ erklären sich damit die leicht unterschiedlichen Informationstiefen für die einzelnen Energieniveaus. Für den Fall einer Anregungsenergie von beispielsweise $E_0 = 4$ keV erhält man dabei für $Ga2p_{3/2}$ -Photoelektronen eine minimale Informationstiefe von $IT_{PES}^{Ga2p}(4 \text{ keV}) = 13.7$ nm und für $In3d_{5/2}$ -Photoelektronen entsprechend eine maximale Informationstiefe von $IT_{PES}^{In3d}(4 \text{ keV}) = 16.4$ nm.

Bei den Untersuchungen durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie in der vorliegenden Arbeit werden häufig Messdaten in Abhängigkeit der Anregungsenergie gezeigt, um Änderungen in der elementaren Zusammensetzung mit der Probentiefe deutlich zu machen. Um die Interpretation der Messdaten zu erleichtern, wird in den meisten Fällen dazu auch eine Skala für die Informationstiefe gezeigt. Dabei wird immer von Photoelektronen der $Cu2p_{3/2}$ -Niveaus in $Cu(In_{0.7},Ga_{0.3})Se_2$ und damit von der schwarz durchgezogenen Linie in Abbildung 2.11 ausgegangen.

2.4.2 Informationstiefe in der Röntgenemissionsspektroskopie

In analoger Weise zur Photoelektronenspektroskopie (Abschnitt 2.4.1) ergibt sich die Informationstiefe der Röntgenemissionsspektroskopie IT_{XES} mit Gleichung 2.23 für die geometrischen Bedingungen, die in Abbildung 2.10 dargestellt sind¹⁵:

$$0.95 \cdot \int_0^{\infty} dI^E = \int_0^{IT} dI^E \Rightarrow$$

¹⁵Dieser Ansatz ist auch auf andere geometrische Gegebenheiten übertragbar.

2 Variation der Informationstiefe in der Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie

$$IT_{\text{XES}}(\alpha, E_0, E) = -\ln(0.05) \left(\frac{1}{\Gamma_{E_0}^M \cos \alpha} + \frac{1}{\Gamma_E^M \sin \alpha} \right)^{-1} \quad (2.25)$$

Durch Gleichung 2.25 ergeben sich mit α , E_0 und E drei Parameter, durch die die Informationstiefe bestimmt wird. Durch die Energie E der emittierten Strahlung wird zwar die Informationstiefe beeinflusst, jedoch ergeben sich dadurch keine Möglichkeiten für eine kontrollierte Änderung für eine bestimmte Emissionslinie. Für den Fall der Anregungsenergie E_0 ergibt sich mit der variablen Synchrotronstrahlung zwar ein möglicher Parameter zur Variation der Informationstiefe, jedoch gibt es hier zu kleineren Anregungsenergien und damit zu kleineren Informationstiefen eine untere Grenze, die durch das zu ionisierende atomare Energieniveau bei dem entsprechenden Übergang bestimmt wird.

Für den Austrittswinkel α findet man in Gleichung 2.25, bei vorgegebenen Photonenenergien, zwei Extremfälle: für kleine Austrittswinkel $\alpha \rightarrow 0^\circ$ wird die Abschwächung der Strahlung durch die Absorptionslänge der emittierten Strahlung (Γ_E^M) entlang der Weglänge W_E bestimmt, für große Austrittswinkel $\alpha \rightarrow 90^\circ$ durch die Absorptionslänge der anregenden Strahlung ($\Gamma_{E_0}^M$) entlang der Weglänge W_0 (vergleiche Abbildung 2.10). In beiden Extremfällen wird die emittierte Intensität von Emissionen aus oberflächennahen Schichten dominiert, woraus eine geringere Informationstiefe resultiert. Bei kleinen Austrittswinkeln (streifender Ausfall) ist dies der Fall, weil Emissionen aus tieferen Schichten eine größere Weglänge W_E durch das Material zurücklegen müssen und damit stärker abgeschwächt werden als Emissionen aus oberflächennahen Schichten. Bei großen Austrittswinkeln und damit streifendem Einfall des Synchrotronstrahls resultiert eine geringere Informationstiefe, weil die anregende Strahlung durch die große Weglänge W_0 gar nicht zu tieferen Schichten vordringen kann, wodurch tiefer liegende Schichten nicht angeregt werden.

In Abbildung 2.12 sind die Informationstiefen $IT_{\text{XES}}(\alpha)$ der Emissionslinien¹⁶ Cu L₃M_{4,5} ($E = 929.7$ eV, schwarze durchgezogene Linie), Ga L₃M_{4,5} ($E = 1097.9$ eV, dunkelgrau gepunktete Linie) und In M_{4,5}N_{2,3} ($E = 370.4$ eV, hellgrau gestrichelte Linie) für das Material Cu(In_{1-g},Ga_g)Se₂ mit $g = 0.3$ bei einer Anregungsenergie von $E_0 = 1200$ eV gegen den Austrittswinkel α aufgetragen. Dabei wurde von einer homogenen Tiefenverteilung aller Elemente in Cu(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂ ausgegangen. Die Kurven wurden nach Gleichung 2.25 berechnet, wobei die verwendeten Absorptionslängen $\Gamma_{E_0}^{\text{CIGS}}$ und Γ_E^{CIGS} , Tabelle A.8 entnommen wurden. Die Kurven zeigen jeweils eine maximale Informationstiefe, die zu größeren und kleineren Austrittswinkeln abfällt und zu den Extremfällen $\alpha = 0$ und 90° steil gegen $IT_{\text{XES}} = 0$ nm verläuft. Der hypothetische Wert $IT_{\text{XES}} = 0$ nm stellt für die Gleichungen 2.23 und 2.25 eine Singularität dar. Die Werte für die Cu- und Ga-Linie verlaufen dabei sehr ähnlich, da die Photonenenergien der beiden Linien in Cu(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂ mit $\Gamma_{\text{CuL}}^{\text{CIGS}}(929.7 \text{ eV}) = 430$ nm und $\Gamma_{\text{GaL}}^{\text{CIGS}}(1097.9 \text{ eV}) = 407$ nm sehr ähnliche Absorptionslängen aufweisen (vergleiche dazu Abbildung 2.9 und Tabelle A.8). Im Gegensatz dazu liegt die Absorptionslänge der In-Emission bei $\Gamma_{\text{InM}}^{\text{CIGS}}(370.4 \text{ eV}) = 123$ nm, wodurch die entsprechende Kurve im Maximum um etwa 50% geringere Werte aufweist und zu größeren Winkeln verschoben ist. Durch Abbildung 2.12 wird deutlich, daß durch die Variation des Austrittswinkels über einen Winkelbereich von $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ die Informationstiefe im Prinzip über mehrere hundert Nanometer kontrolliert werden kann.

Für die maximale Informationstiefe folgt mit Gleichung 2.25 für die Cu L-Emission $IT_{\text{XES}}^{\text{max(Cu)}} =$

¹⁶Eine Übersicht über alle Emissionslinien, die für eine tiefenabhängige Untersuchung in Frage kommen, wird in Abschnitt 3.2.2 gegeben.

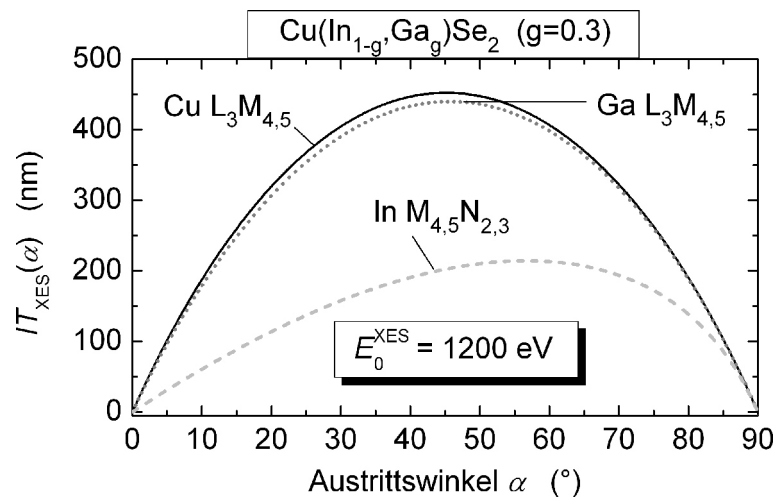


Abbildung 2.12: Informationstiefe in Abhängigkeit vom Austrittswinkel α für die Cu $L_{3M_{4,5}}$, Ga $L_{3M_{4,5}}$ und In $M_{4,5}N_{2,3}$ Emissionen von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ bei einer Anregungsenergie von $E_0 = 1200 \text{ eV}$, berechnet nach Gleichung 2.25.

452 nm, die Ga L-Emission $IT_{\text{XES}}^{\text{max}(\text{Ga})} = 440 \text{ nm}$ und die In M-Emission entsprechend $IT_{\text{XES}}^{\text{max}(\text{In})} = 214 \text{ nm}$. Die jeweils minimale Informationstiefe kann über die Genauigkeit, mit der die Winkeleinstellungen im Experiment vorgenommen werden können, abgeschätzt werden. Diese liegt, wie am Ende von Abschnitt 3.2.1 erläutert, bei $\pm 1.5^\circ$. Nimmt man diesen Winkel als untere bzw. obere Grenze für die Winkeleinstellung an ($\alpha_{\text{min}} = 1.5^\circ$, $\alpha_{\text{max}} = 88.5^\circ$), so folgt daraus für die In M-Emission eine minimale Informationstiefe von $IT_{\text{XES}}^{\text{min}}(1.5^\circ) = 10 \text{ nm}$. Im Fall der Cu L- und Ga L-Emissionslinie folgt jeweils eine minimale Informationstiefe von $IT_{\text{XES}}^{\text{min}}(1.5^\circ) = IT_{\text{XES}}^{\text{min}}(88.5^\circ) = 30 \text{ nm}$. Somit können in Verbindung mit den L-Linien von Cu und Ga, prinzipiell Informationstiefen in einem Bereich von $30 \text{ nm} \leq IT_{\text{XES}} \leq 452 \text{ nm}$ erreicht werden.

Die Variation des Austrittswinkels α zur Änderung der Informationstiefe stellt durch den weiten Bereich, über den die Informationstiefe variiert werden kann, eine wertvolle methodische Erweiterung bei der Spektroskopie weicher Röntgenstrahlung ($h\nu < 1500 \text{ eV}$) dar. Winkeländerungen über annähernd 90° zur tiefenabhängigen Untersuchung, wie sie in dieser Arbeit gezeigt werden, finden bislang keine Anwendung. Im Folgenden wird für "winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie" häufig die Abkürzung **AXES** (Englisch: Angle dependent X-ray Emission Spectroscopy) verwendet.

Da die Absorptionslänge weicher Röntgenstrahlung in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ deutlich über der Rauigkeit des polykristallinen Materials liegt¹⁷, kann eine Variation des Austrittswinkels α für eine kontrollierte Änderung der Informationstiefe für das Material prinzipiell erreicht werden. Um diese Methode auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten anzuwenden, werden in dieser Arbeit Voruntersuchungen angestellt werden, um den Einfluß der Oberflächenrauigkeit näher zu beleuchten (siehe dazu Kapitel 5).

¹⁷Die Rauigkeit von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten liegt in einem Bereich zwischen 30 und 100 nm [SHS⁺04, KUAR⁺07].

2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die grundlegenden physikalischen Prozesse bei der Photoelektronen- und Röntgenemissionsspektroskopie erläutert. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Absorptionsmechanismen von Photoelektronen und Photonen in Materie sowie von prinzipiellen experimentellen Randbedingungen wurden mit den Gleichungen 2.21 und 2.23 mathematische Ausdrücke eingeführt, die die gemessene Intensität bei der jeweiligen Messmethode beschreiben und die bei der Modellierung von Messdaten von zentraler Bedeutung sein werden. Auf Grundlage der beiden Gleichungen (2.21 und 2.23) wurde jeweils ein formularer Zusammenhang für die Informationstiefe abgeleitet, durch den sich für tiefenabhängige Untersuchungen mögliche Parameter zur Variation der Informationstiefe ergeben (Gleichungen 2.24 und 2.25). Für das zu untersuchende polykristalline Material Cu(In,Ga)Se_2 mit einer Rauigkeit von bis 100 nm machen winkelabhängige Messungen mit Photoelektronenspektroskopie zur Variation der Informationstiefe wenig Sinn, da die Ausdringtiefe der Photoelektronen weit unterhalb dieser Rauigkeit liegt. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit bei den Messungen durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE) auf die variable Anregungsenergie der Synchrotronstrahlung zurückgegriffen, um die Informationstiefe zu ändern. Dabei bietet der große Energiebereich der anregenden Strahlung bei HIKE einen entscheidenden Vorteil, da dadurch auch die Informationstiefe über einen großen Bereich kontrolliert werden kann. Dagegen stellen Winkeländerungen zur Variation der Informationstiefe im Fall der Röntgenemissionsspektroskopie (AXES), mit Absorptionslängen emittierter Röntgenstrahlung in einem Bereich von mehreren hundert Nanometern, eine wertvolle methodische Erweiterung der Messmethode dar. Ein eventueller Einfluß der sich bei tiefenabhängigen XES-Messungen von Cu(In,Ga)Se_2 durch die Rauigkeit der Schichten ergibt, wird in Kapitel 5 näher beleuchtet.

3 Experimentelle Beschreibung der Messverfahren

In diesem Kapitel werden die experimentellen Rahmenbedingungen für die Messungen mit Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE)¹ und winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie (AXES)² zur tiefenabhängigen Untersuchung von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten beschrieben. Dazu wird neben den apparativen Gegebenheiten insbesondere auf die methodischen Vorgehensweisen und die verschiedenen Verfahren zur Datenauswertung eingegangen, die auf den Ausführungen des vorangegangenen Kapitels 2 aufbauen. Dieses Kapitel unterteilt sich für die beiden unterschiedlichen Messmethoden in zwei Abschnitte, in denen die experimentellen Rahmenbedingungen mit HIKE (Abschnitt 3.1) und mit AXES (Abschnitt 3.2) erläutert werden. Durch Abschnitt 3.3 werden die zentralen Aussagen dieses Kapitels noch einmal zusammengefasst.

3.1 Quantitative Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie

Die experimentellen Rahmenbedingungen zur quantitativen Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie werden in zwei Teilabschnitten erläutert. Ein Teil zur Beschreibung des Messaufbaus (Abschnitt 3.1.1) und ein Teil zur Beschreibung der methodischen Vorgehensweisen bei den Messungen (Abschnitt 3.1.2), wobei hier auf die grundlegenden Arbeitsschritte zur Darstellung der Messdaten für die tiefenabhängige Untersuchung von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten eingegangen wird.

3.1.1 Messaufbau

Die Experimente mit Hochenergie Photoelektronenspektroskopie wurden in der Zeit zwischen Januar 2007 und Februar 2008 in drei Messzeiten bei der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H. (BESSY) durchgeführt. Bei dem verwendeten Messaufbau handelt es sich um die HIKE-Anlage, die bei BESSY seit Anfang 2007 für den allgemeinen Nutzerbetrieb freigegeben ist [Ber08]. BESSY arbeitet mit einem 1.7 GeV-Elektronenspeicherring, in den etwa alle acht Stunden durch den Synchrotronbeschleuniger ein Elektronenstrom von etwa 250 bis 290 mA injiziert wird. Zwischen den Injektionen fällt der Ringstrom und damit die am Experiment verfügbare Intensität der Synchrotronstrahlung I_0 um etwa 50% ab [Ber08]. Die HIKE-Anlage wird am KMC-1-Strahlrohr betrieben³, das monochromatische Röntgenstrahlung in einem Energiebereich zwischen 1.7 und 12 keV liefern kann [SMG07]. Das KMC-1 Strahlrohr nutzt dabei die Strahlung eines Dipol-Magneten in Verbindung mit einem Kristall-Monochromator, der mit verschiedenen Kristallen ausgerüstet ist. Für die Experimente mit Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie zu dieser Arbeit, wurde ausschließlich ein Si-Kristall in (111)-Orientierung verwendet, durch den im Energiebereich zwischen 1.7 und 10 keV maximale Anregungsintensität erreicht werden kann. Der monochromatische Synchrotronstrahl wird über einen Spalt und eine N₂-Ionisationskammer in die Experimen-

¹Englisch: **H**igh **K**inetic **E**nergy Photoelectron Spectroscopy.

²Englisch: **A**ngle dependent **X**-ray **E**mission Spectroscopy.

³KMC steht als Abkürzung für **K**ristall-**M**onochromator.

3 Experimentelle Beschreibung der Messverfahren

tierkammer geführt. Durch den Ionisationsstrom I_0^{ion} , der an der N_2 -Ionisationskammer gemessen werden kann, erhält man ein Maß für die Strahlintensität I_0 , die proportional zum Ionisationsstrom I_0^{ion} ist [SMG07]. Durch I_0^{ion} kann damit der zeitliche Abfall des BESSY-Ringstromes bei der Quantifizierung der Messdaten berücksichtigt werden. Nähere Angaben zu den zur Verfügung stehenden Kristallen und deren Eigenschaften, sowie Details zum KMC-1-Strahlrohr, werden in der Arbeit von Schäfers et. al. [SMG07] gegeben.

Bei der Experimentierkammer handelt es sich um ein Ultrahochvakuumssystem (UHV-System) mit einem Basisdruck von etwa $9 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Proben, mit einer Größe von etwa $7 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ können über eine Vakuumschleuse und einen Transferarm auf einen motorgesteuerten Hauptmanipulator übergeben werden. Über eine Steuerungssoftware läßt sich dann die Probenposition in Bezug zum Synchrotronstrahl und Analysator auf maximale Photoelektronen-Intensität optimieren. Die entsprechenden geometrischen Bedingungen bezüglich Probenposition, Polarisationsrichtung und Analysatorachse wurden bereits in Abschnitt 2.1.1 anhand von Abbildung 2.3 deutlich gemacht. Die Neigung der Probenoberfläche in Bezug zur Analysatorachse und Synchrotronstrahl wird dabei durch den Winkel ϑ angegeben. Die höchsten Photoelektronenintensitäten werden, je nach Geometrie einer Probe, bei Winkeln im Bereich von $\vartheta = 2 - 4^\circ$ erreicht. Die Messungen wurden damit bei annähernd streifendem Einfall der anregenden Strahlung und Normalemission der Photoelektronen durchgeführt. Bei der Quantifizierung der Messdaten auf Grundlage von Gleichung 2.21 gilt damit näherungsweise $\cos(\vartheta) \approx 1$.

Bei dem verwendeten Halbkugel-Analysator handelt es sich um das Modell SCIENTA R4000 von VG-Scienta-Gammadata. Der Analysator ist für hohe kinetische Elektronenenergien (bis 12 keV) konfiguriert und ist dazu mit einer Hochspannungsversorgung für das Linsensystem ausgestattet. Für die Messungen wurde der Analysator stets bei einer konstanten Passenergie $E_{\text{pass}} = 200 \text{ eV}$ und einer kreisförmigen Spaltöffnung von $\varnothing 0.5 \text{ mm}$ betrieben. Die Transmissionsfunktion $T(E_{\text{kin}})$, deren Kenntnis zur Quantifizierung der Messdaten dient (vergleiche Abschnitt 2.3.1 Gleichung 2.21), beschreibt die Effizienz mit der Photoelektronen, mit einer bestimmten kinetischen Energie E_{kin} , durch das Linsensystem transmittiert und den Detektor erreichen. Die Transmissionsfunktion $T(E_{\text{kin}})$ wurde von VG-Scienta-Gammadata bereitgestellt und wird durch folgendes Polynom beschrieben [VG b]:

$$T(E_{\text{kin}}) = 1 - 0.041 \left(\frac{E_{\text{kin}}}{E_{\text{pass}}} \right) + 9.4 \cdot 10^{-4} \left(\frac{E_{\text{kin}}}{E_{\text{pass}}} \right)^2 - 1.0 \cdot 10^{-5} \left(\frac{E_{\text{kin}}}{E_{\text{pass}}} \right)^3 + 3.9 \cdot 10^{-8} \left(\frac{E_{\text{kin}}}{E_{\text{pass}}} \right)^4 \quad (3.1)$$

Mit Gleichung 3.1 ergibt sich für den Bereich kinetischer Energien, die für die Messungen zu dieser Arbeit auftreten, die Transmissionsfunktion in Abbildung 3.1. Im Anhang Abschnitt A.5 werden dazu in Tabelle A.9 die expliziten Werte zusammengefasst, die bei der Auswertung der Messdaten verwendet wurden.

3.1.2 Methodische Vorgehensweise

Wie in Abschnitt 2.3.1 bereits angemerkt, gestaltet sich eine absolute Konzentrationsbestimmung aus einem Photoelektronenspektrum schwierig und wird in der Praxis daher auch nicht gemacht [Hüf95, BS85a]. Dies liegt zum einen an der, im Sinne eines Absolutwertes, unzureichend bestimmbar Anregungsintensität I_0 , durch die eine bestimmte Probenfläche beleuchtet wird. Genauer gesagt, handelt es sich bei I_0 um die Intensität, die den Teil einer Probe beleuchtet, der im

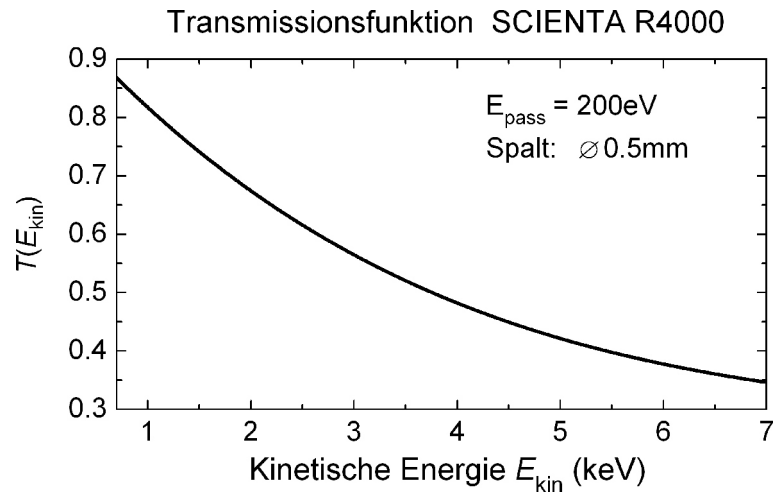


Abbildung 3.1: Transmissionsfunktion für den Analysator SCIENTA R4000 für die Bedingungen, unter denen die Messungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Akzeptanzbereich des Analysators liegt. Dagegen können relative Änderungen in der Anregungsintensität I_0 durch den Ionisationsstrom $I_0^{\text{ion}} \propto I_0$ gemessen werden. Zwei weitere Faktoren, die eine absolute Konzentrationsbestimmung maßgeblich erschweren, ist die Bestimmung Detektoreffizienz $D(E_{\text{kin}}^{\text{D}})$ und der Einfluß von Rauigkeit. Diese Fehlereinflüsse können jedoch durch die Betrachtung relativer Photoelektronen-Intensitäten $I^{\psi_{\text{nl}}^1}/I^{\psi_{\text{nl}}^2}$ und damit relativer Konzentrationen C^{k1}/C^{k2} der Elemente k_1 und k_2 maßgeblich reduziert werden.

Betrachtet man die relative Intensität der Photoelektronenlinien zweier Rumpfniveaus ψ_{nl}^1 und ψ_{nl}^2 von verschiedenen Elementen (k_1 bzw. k_2) und geht man analog zu Gleichung 2.22 von einer homogenen Tiefenverteilung der beiden Elemente aus ($C^{k1}(x) = C^{k1}$, $C^{k2}(x) = C^{k2}$), erhält man die relative Konzentration über die gemessenen Intensitäten $I^{\psi_{\text{nl}}^1}$ und $I^{\psi_{\text{nl}}^2}$ durch

$$\frac{C^{k1}}{C^{k2}} = \frac{I^{\psi_{\text{nl}}^1}}{I^{\psi_{\text{nl}}^2}} \cdot \frac{I_{02}^{\text{ion}}}{I_{01}^{\text{ion}}} \cdot \frac{T(E_{\text{kin}}^2) \cdot d\sigma^{\psi_{\text{nl}}^2}/d\Omega \cdot \lambda(E_{\text{kin}}^2) \cdot Z_2}{T(E_{\text{kin}}^1) \cdot d\sigma^{\psi_{\text{nl}}^1}/d\Omega \cdot \lambda(E_{\text{kin}}^1) \cdot Z_1}. \quad (3.2)$$

Wie oben beschrieben, kommt es bei den Messungen mit Synchrotronstrahlung zu einem zeitlichen Abfall der Anregungsintensität I_0 , wobei der Intensitätsabfall im Experiment durch den Ionisationsstrom I_0^{ion} der N_2 -Ionisationskammer gemessen wird. Da $I_0^{\text{ion}} \propto I_0$, ergibt sich $I_0^2/I_0^1 = I_{02}^{\text{ion}}/I_{01}^{\text{ion}}$ und damit der entsprechende Term in Gleichung 3.2. Die Faktoren Z_1 und Z_2 berücksichtigen die Anzahl der Durchläufe beim Aufnehmen eines Spektrums, wobei das gemessene Signal bei einer bestimmten Energie jeweils aufaddiert wird. Da der Halbkugel-Analysator bei einer konstanten Passenergie betrieben wurde, treffen alle Photoelektronen mit der gleichen kinetischen Energie $E_{\text{kin}}^{\text{D}}$ auf den Detektor. Dadurch kann der Einfluß der Detektoreffizienz $D(E_{\text{kin}}^{\text{D}})$, ausgeschlossen und damit in Gleichung 3.2 vernachlässigt werden.

In Abbildung 3.2 ist ein Übersichtsspektrum einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Probe gezeigt, das bei einer Anregungsenergie von $E_0 = 2010\text{eV}$ aufgenommen wurde. Die Bezeichnungen der Photoelektronenlinien, die für die tiefenabhängigen Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet werden, sind in dem Spektrum fett gedruckt und mit einem Rahmen gekennzeichnet.

3 Experimentelle Beschreibung der Messverfahren

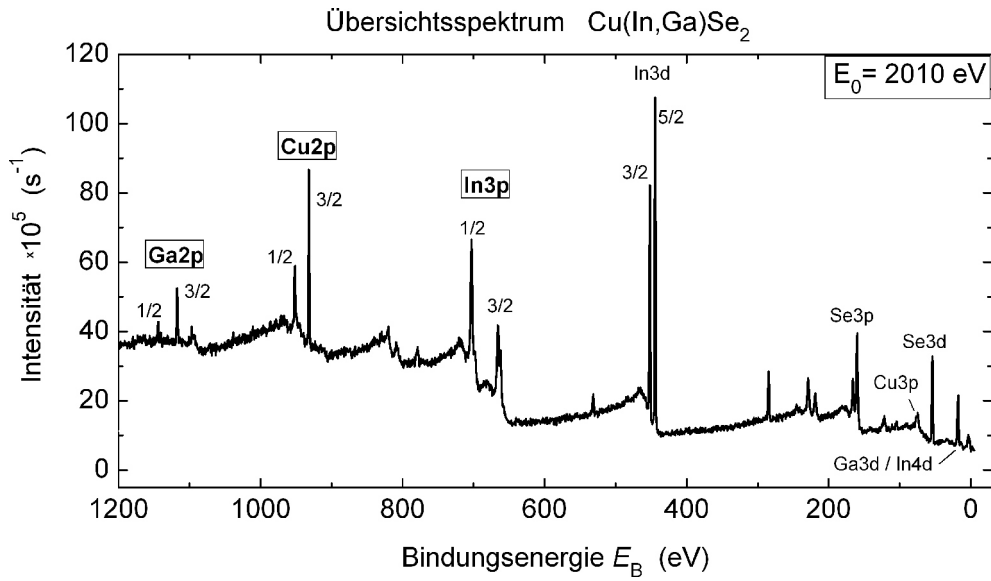


Abbildung 3.2: Übersichtsspektrum einer Cu(In,Ga)Se_2 -Probe. Aufgenommen an der HIKE-Anlage bei einer Anregungsenergie von $E_0 = 2010 \text{ eV}$.

Eine Auswertung der schwächer gebundenen Niveaus Ga3d, In4d, Cu3p und Se3d bzw Se3p bietet sich nicht an, da es zu Überlagerungen der Emissionslinien kommt. Um die Intensitäten überlagerter Linien zu bestimmen, müssten diese durch entsprechende Linienprofile angepasst werden, um die einzelnen Signale voneinander zu trennen. Dies trifft etwa für die beiden Niveaus Ga3d und In4d zu, sowie für das Cu3p-Niveau, das von Photoelektronen des In4p-Niveaus überlagert ist. Im Fall der Se3p- und Se3d-Linien kommt es zu Signalüberlagerung durch die Spin-Bahnaufspaltung der Niveaus. Durch die Verwendung nicht überlagerter Photoelektronen-Linien, können Ungenauigkeiten bei der Intensitätsbestimmung durch die fehlerbehaftete Anpassung von Linienprofilen vermieden werden. Für die quantitativen Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, wurden daher die Linien des $\text{Ga}2p_{3/2}$ - ($E_B = 1117.7 \text{ eV}$), $\text{Cu}2p_{3/2}$ - ($E_B = 932.1 \text{ eV}$) und $\text{In}3p_{3/2}$ -Niveaus ($E_B = 666.0 \text{ eV}$) gewählt. Um tiefenabhängige Informationen über die Zusammensetzung verschiedener Proben zu gewinnen, wurde die Informationstiefe über die Anregungsenergie E_0 variiert (siehe Abschnitt 2.4.1). Dazu wurden die Detailspektren der benannten Rumpfniveaus bei acht verschiedenen Anregungsenergien zwischen $E_0 = 2 \text{ keV}$ und $E_0 = 7 \text{ keV}$ aufgenommen. Alle Detailspektren, die bei einer bestimmten Anregungsenergie aufgenommen wurden, wurden unmittelbar hintereinander und ohne eine Änderung der Probenposition gemessen. Der Intensitätsabfall der anregenden Strahlung, die durch den Ionisationsstrom I_0^{ion} gemessen werden kann, beschränkt sich dadurch auf weniger als 2% bezogen auf I_0^{ion} am Beginn der Messungen.

Zur Bestimmung der Intensität eines bestimmten Detailspektrums, wurde zunächst der Untergrund in Form eines sogenannten *Shirley-Untergrundes* abgezogen, der in der quantitativen Photoelektronenspektroskopie verbreitet Verwendung findet [BS85a, Shi72]. Durch die anschließende Bestimmung der Fläche der Photoelektronenlinien durch Integration der Detailspektren ergeben sich die Intensitäten $I^{\psi_{nl}}$, mit $\psi_{nl} = \text{Ga}2p_{3/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$ und $\text{In}3p_{3/2}$. Zur weiteren Auswertung wurden die Intensitäten $I^{\psi_{nl}}$ um den Ionisationsstrom I_0^{ion} , den jeweiligen partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt $d\sigma^{\psi_{nl}}/d\Omega(E_0)$, die Transmissionsfunktion bei der entsprechenden kinetischen Energie $T(E_{\text{kin}})$, die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda(E_{\text{kin}})$ und um die Anzahl der Durchläufe beim Aufnehmen

3.2 Winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie

eines Spektrums Z korrigiert. Zur Darstellung von Messdaten und späteren Modellierung wird die **korrigierte Intensität** $\hat{I}^{\psi_{n\ell}}$ eingeführt:

$$\hat{I}^{\psi_{n\ell}} := \frac{I^{\psi_{n\ell}}}{I_0^{\text{ion}} \cdot d\sigma^{\psi_{n\ell}}/d\Omega(E_0) \cdot T(E_{\text{kin}}) \cdot \lambda(E_{\text{kin}}) \cdot Z}. \quad (3.3)$$

Alle in dieser Arbeit verwendeten Parameter zur Bestimmung der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\psi_{n\ell}}$ sind in tabellarischer Form im Anhang zusammengestellt. Die partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $d\sigma^{\psi_{n\ell}}/d\Omega(E_0)$ sind in Tabelle A.3 gezeigt, die verwendeten Werte für die Transmissionsfunktion in Tabelle A.9 und die inelastischen mittleren freien Weglängen in Tabelle A.6. Die entsprechenden Werte für den Ionisationsstrom I_0^{ion} und die Anzahl der Durchläufe beim Aufnehmen eines Spektrums Z wurden den Laboraufzeichnungen (Laborbuch) entnommen.

Für eine Probe mit einer homogenen Tiefenverteilung zweier Elemente ergibt sich mit Gleichung 3.2 entsprechend: $\hat{I}^{\psi_{n\ell}^1}/\hat{I}^{\psi_{n\ell}^2} = C^{k1}/C^{k2}$. Ändert sich hingegen die Zusammensetzung einer Probe mit der Probentiefe, so äußert sich dies in einer Abhängigkeit der relativen korrigierten Intensität $\hat{I}^{\psi_{n\ell}^1}/\hat{I}^{\psi_{n\ell}^2}$ von der Anregungsenergie und damit der Informationstiefe (siehe Abschnitt 2.4.1). Zur Darstellung der Ergebnisse des oben beschriebenen Auswerteverfahrens, werden die relativen korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ und $\hat{I}^{\text{Ga}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ gegen die Anregungsenergie aufgetragen (siehe dazu exemplarisch Abbildung 6.6). Durch diese Vorgehensweise können Abweichungen von einer homogenen Tiefenverteilung von Cu und Ga erfasst und interpretiert werden. Zur Vorgehensweise bei der mathematischen Modellierung der Messdaten, wird auf Abschnitt 4.1 verwiesen.

3.2 Winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie

Analog zu Abschnitt 3.1 werden die experimentellen Rahmenbedingungen zur winkelabhängigen Röntgenemissionsspektroskopie (AXES) in zwei Teilabschnitten erläutert. Ein Teil zur Beschreibung des Messaufbaus (Abschnitt 3.2.1) und ein Teil zur Beschreibung der methodischen Vorgehensweisen bei den Messungen (Abschnitt 3.2.2).

3.2.1 Messaufbau

Die Messungen mit winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie (AXES) wurden unter Nutzung von Synchrotronstrahlung in der Zeit zwischen Juli 2006 und Februar 2008 in vier Messzeiten bei BESSY durchgeführt [Ber08] (vergleiche Abschnitt 3.1.1). Die Experimente wurden mit einem kombinierten Ultrahochvakuum-System zur synchrotrongestützten Grenzflächenanalytik von Materialsystemen für CIS-Dünnschicht-Solarzellen (CISSY-Anlage) durchgeführt. Die Anlage wird dazu während den BESSY-Messzeiten am Undulator-Strahlrohr U-41 betrieben, das monochromatische Röntgenstrahlung in einem Energiebereich zwischen 170 und 1700 eV liefert [JEH⁺01]. Das U41-Strahlrohr arbeitet mit einem ebenen Gittermonochromator, während die monochromatische Synchrotronstrahlung über einen Spalt und einen Refokussierspiegel in die Experimentierkammer geführt wird. Eine detaillierte Beschreibung des Strahlrohres findet sich in der Arbeit von Jung et al. [JEH⁺01] und auf der Webseite von BESSY [Ber08]. Für die winkelabhängigen Messungen zu dieser Arbeit wurde mit 3 mm die maximale Spaltöffnung gewählt, um eine möglichst hohe Anregungsintensität zu erreichen. Aus der gewählten Spaltgröße resultiert an der Messposition der Probe eine horizontale Ausdehnung (in x -Richtung) des Synchrotronstrahls von etwa $\approx 200 \mu\text{m}$ und eine vertikale Ausdehnung (in y -Richtung) um $\approx 800 \mu\text{m}$.

3 Experimentelle Beschreibung der Messverfahren

Abbildung 3.3 zeigt eine schematische Darstellung der CISSY-Anlage. Das Ultrahochvakuum-System, mit einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar, ist mit einem Inertgas-Arbeitsplatz verbunden, in dem Proben auf Probenträger montiert und gegebenenfalls gelagert werden können. Über die Vakuumschleuse können diese auf den Manipulator in die zweiteilige Experimentierkammer transferiert werden. Der computergesteuerte UHV-Manipulator ermöglicht Bewegungen in alle drei Raumrichtungen x , y und z sowie Rotation um die z -Achse. Zusätzlich kann die Probenoberfläche in Bezug zum Synchrotronstrahl und der Spektrometerachse variiert werden. Der Winkel α ist dabei der maßgebliche Parameter für die kontrollierte Änderung der Informationstiefe (vergleiche Abbildung 2.10). Neben dem Röntgenspektrometer (XES⁴-Spektrometer) verfügt die Anlage über einen Aufbau für Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie, wobei zur Anregung die Synchrotronstrahlung (170 bis 1700 eV), die Röntgenquelle mit Al K_{α} - (1486.6 eV) bzw. Mg K_{α} -Strahlung (1253.6 eV) oder die UV-Quelle mit HeI/II-Anregung (21.23 eV / 40.82 eV) genutzt werden kann. Bei dem verwendeten Photoelektronen-Analysator handelt es sich um das Modell VG CLAM 4 von VG-Scientific-Instruments. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Aufbau zur Photoelektronenspektroskopie an der CISSY-Anlage ausschließlich für die XPS-Untersuchung der Oberflächenvorbehandlung mit einer KCN-Lösung verwendet (siehe Anhang Abschnitt A.1), wobei dazu die Al K_{α} -Röntgenquelle genutzt wurde. Die CISSY-Experimentierkammer ist durch die Montage auf einem fahrbaren Untersatz mobil und wird außerhalb der Messzeiten in einem separaten Labor betrieben.

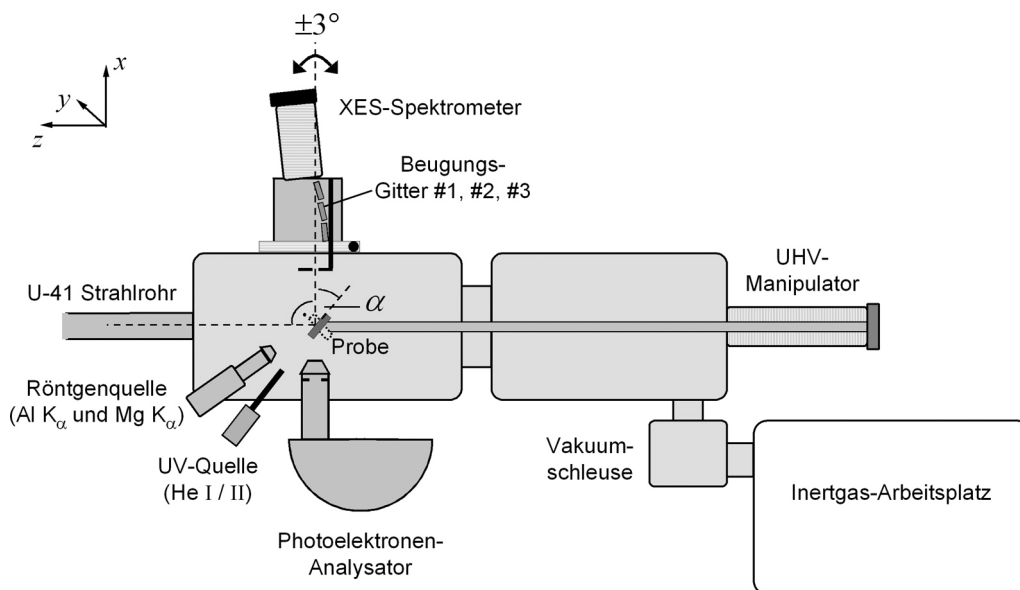


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Ultrahochvakuum-Kammer (CISSY-Anlage) mit der die winkelabhängigen Röntgenemissionspektroskopie-Messungen (AXES) durchgeführt wurden. Zur kontrollierten Änderung der Informationstiefe wurde der Austrittswinkel α genutzt (siehe Abschnitt 2.4.2).

Bei dem verwendeten XES-Spektrometer handelt es sich um ein XES300-Gitterspektrometer von Scienta Gammadata [Sci08], das für den weichen Röntgenbereich ($h\nu < 1500$ eV) konzipiert wurde und das in Rowlandgeometrie arbeitet [NG00, Row83]. Da, wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert, die Photonen ausbeute im weichen Röntgenbereich sehr gering sind, ist das Spektrometer in seinen verschiedenen Bestandteilen auf möglichst geringe Intensitätsverluste optimiert. Abbildung 3.4 zeigt in

⁴Englisch: X-ray Emission Spectroscopy.

3.2 Winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie

einer schematischen Darstellung die Anordnung der wichtigsten Komponenten des Spektrometers in Bezug zur Strahlrichtung und Probenposition. Die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung tritt über den Spalt mit einer Breite von $50\ \mu\text{m}$ (in z -Richtung) und einer Höhe von $20\ \text{mm}$ (in y -Richtung) in das Spektrometer ein. Über die variable Gitterblende wird eines der drei Beugungsgitter bestimmt, auf das der emittierte Röntgenstrahl in streifendem Einfall auftrifft und dahinter spektral aufgespalten wird. Der Detektor wird über zwei computergesteuerte Motoren und ein Verschiebetischsystem in x - bzw. z -Richtung bewegt und wird über die variable Detektorkippung τ (Abbildung 3.4 rechts oben) tangential zum Rowlandkreis eingestellt. Bei dem Detektor handelt es sich um einen kreisförmigen Multichannel-Plate-Detektor (MCP) mit einer orts aufgelösten Achse mit 256 Kanälen in y -Richtung und einer energiedispersive Achse mit 1024 Kanälen, die in Abbildung 3.4 durch den Doppelpfeil angedeutet ist. Der Detektor ist zur Effizienzsteigerung mit einer CsI-Beschichtung versehen, wodurch die Detektoreffizienz $D_{\text{eff}}^{\text{MCP}}(E)$ stark abhängig von der Energie der auftreffenden Photonen wird [NG00]. Die Spektren werden in einem Energiefenster simultan mit 1024 Punkten aufgezeichnet, wobei die Signale der 256 Ortskanäle jeweils aufintegriert werden. Ein Energiefenster wird durch die Position des Detektors tangential zum Rowlandkreis des gewählten Gitters festgelegt und ist durch die endliche Ausdehnung des MCP begrenzt. Eine ausführliche Beschreibung zur Energiekalibrierung des Spektrometers wurde in den Diplomarbeiten von Oliver Fuchs [Fuc01] und Jörg Reichardt [Rei03] gegeben.

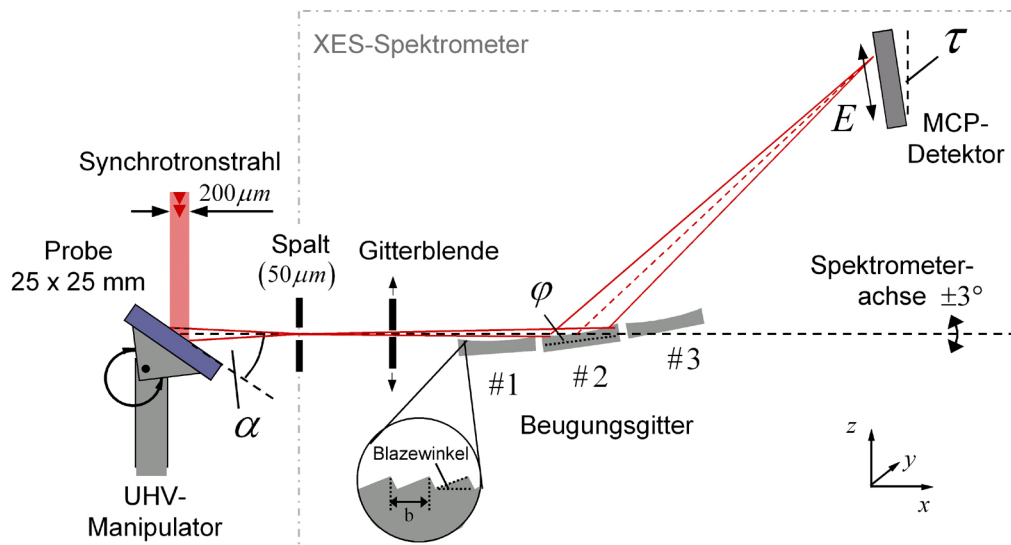


Abbildung 3.4: Schematische Anordnung der wichtigsten Komponenten des XES300-Gitterspektrometers. Die Darstellung ist in der Draufsicht gezeigt und dabei nicht maßstäblich.

Bei den Gittern handelt es sich um sphärisch geformte Blazegitter, die neben ihrer energiedispersiven Eigenschaft auch eine fokussierende Wirkung haben. Dabei wird der Spektrometerspalt so auf den Detektor abgebildet, daß sein Bild auf den, tangential zum Rowlandkreis positionierten, Detektor fokussiert wird. Die drei Gitter sind für unterschiedliche Energiebereiche konzipiert und sind zur Steigerung der Reflektivität mit einer Goldbeschichtung versehen. Die wichtigsten Spezifikationen zu den Gittern werden durch Tabelle 3.1 zusammengefasst. Der angegebene Gitterradius beschreibt die Krümmung der einzelnen Gitter. Der Blazewinkel, der Einfallswinkel und der Linienabstand sind jeweils in Abbildung 3.4 angedeutet. Bei dem angegebenen Energiebereich handelt es sich jeweils

3 Experimentelle Beschreibung der Messverfahren

um die erste Beugungsordnung.

Tabelle 3.1: Spezifikationen der drei Blazegitter #1, #2 und #3, die im XES-Spektrometer (Abbildung 3.4) zur Verfügung stehen. Der angegebene Energiebereich ist jeweils für die erste Beugungsordnung angegeben [NG00, Rei03].

Gitter	#1	#2	#3
Radius	5 m	5 m	3 m
Blazewinkel	1.698°	0.850°	0.962°
Einfallswinkel φ	1.7°	2.6°	5.9°
Linienabstand b	0.83 μm	2.51 μm	3.35 μm
Energiebereich	230 – 750 eV	110 – 840 eV	50 – 450 eV

Die Beugungsbedingung für konstruktive Interferenz für eine bestimmte Wellenlänge Λ in n -ter Ordnung ergibt sich bei streifendem Einfall näherungsweise unter Annahme eines ebenen Reflexionsgitters durch [Fuc01, Row83]

$$\Delta s = b(\sin\varphi - \sin\theta) = n\Lambda. \quad (3.4)$$

Dabei wird durch Δs der resultierende Gangunterschied der einfallenden Welle bezeichnet, b beschreibt den Abstand der Gitterlinien, φ den Einfallswinkel und θ den Ausfallswinkel zur Gitterebene. Durch die Beziehung, die durch Gleichung 3.4 beschrieben wird, kann die energetische Lage einer bestimmten Beugungsordnung einer Emissionslinie bestimmt werden. Durch die Blazegitter werden die Intensitäten der verschiedenen Beugungsordnungen im Vergleich zu einem ebenen Reflexionsgitter unterschiedlich gewichtet. Dabei sind die Spezifikationen der Gitter so ausgelegt, daß die Intensitäten der ersten und zweiten Ordnung auf Kosten der spektroskopisch nutzlosen 0. Ordnung gestärkt werden. Der Nachteil, der sich aus der Nutzung von Blazegittern ergibt, ist die Tatsache, daß in der spektralen Intensität ein zusätzlicher energieabhängiger Faktor $S_{\text{Blaze}}(E)$ berücksichtigt werden muss, der als Gittereffizienz bezeichnet wird [NFL82, Fuc01, Pet80]. Damit setzt sich die Spektrometerfunktion $S_f(E)$ in Gleichung 2.23 aus dem Produkt der Detektoreffizienz $D_{\text{eff}}^{\text{MCP}}(E)$ und $S_{\text{Blaze}}(E)$ zusammen:

$$S_f(E) = S_{\text{Blaze}}(E) \cdot D_{\text{eff}}^{\text{MCP}}(E). \quad (3.5)$$

Die Spektrometerfunktion ist die Größe in Gleichung 2.23, die eine Quantifizierung von XES-Spektren maßgeblich erschwert. Die Blazefunktion hängt sehr empfindlich vom Einfallswinkel φ ab. Bereits Abweichung von 0.1° machen eine Quantifizierung höchst problematisch⁵. Alleine die Tatsache, daß die Vakuumanlage für die Messzeiten bei BESSY transportiert werden muß und dabei transportbedingte Erschütterungen erfährt, macht eine quantitative Untersuchung fragwürdig. Die Detektoreffizienz $D_{\text{eff}}^{\text{MCP}}(E)$, die ebenfalls die Spektrometerfunktion $S_f(E)$ (Gleichung 3.5) mitbestimmt, hängt stark vom Grad der Kontamination und der CsI-Beschichtungsstärke ab und erschwert damit die Bestimmung der Spektrometerfunktion zusätzlich [VG a]. Aus diesen Gründen werden zu den AXES-Messungen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, ausschließlich qualitative Aussagen zur Tiefenverteilung verschiedener Elemente gemacht.

Der Manipulatorkopf nimmt Proben bis zu einer Größe von $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ auf und kann diese um den Winkel α in 0.5° -Intervallen in einem Bereich von $\alpha = -6^\circ$ bis 90° kippen. Wie anhand Abbildung 3.4 deutlich wird, verändert sich nach einer Winkeländerung, durch die exzentrische Lage der Drehachse, auch die Probenposition in Bezug zum Synchrotronstrahl und Spektrometer. Daher muss

⁵Eine theoretische Betrachtung dieses Effekts findet sich in der Diplomarbeit von O. Fuchs [Fuc01].

nach jeder Winkeländerung die Probenposition in x - und z -Richtung neu ausgerichtet werden. Dabei wird zunächst der Manipulator in x -Richtung so positioniert, daß der Synchrotronstrahl mittig auf die Probe trifft und danach in z -Richtung auf maximale Zählrate des Detektors optimiert. Das Spektrometer kann mit allen Komponenten (vom Spalt bis zum Detektor) um ca. $\pm 3^\circ$ zur x -Achse gekippt werden (siehe Abbildungen 3.3 und 3.4). Um für die winkelabhängigen Messungen eine einwandfreie Kalibrierung der Winkeleinstellung zu erreichen, muß die Probenoberfläche zur Strahlrichtung und zur Spektrometerachse ausgerichtet werden. Dabei wurde die Spektrometerachse für die Messungen so eingestellt, daß der emittierte Strahl rechtwinklig zum Synchrotronstrahl auf das jeweilige Gitter fällt. Die Winkeleinstellungen von α können dabei mit einer Genauigkeit von $\pm 1.5^\circ$ vorgenommen werden.

3.2.2 Methodische Vorgehensweise

Ähnlich wie bei den energieabhängigen HIKE-Messungen (Abschnitt 3.1.2) werden bei den AXES-Messungen ausschließlich die Verhältnisse von Emissionsintensitäten betrachtet. Dazu wird das Spektrometer auf ein festes Energiefenster eingestellt, das die Emissionslinien zweier verschiedener Elemente in einem Material erfasst. Während die Anregungsenergie E_0 und alle Einstellungen am Spektrometer konstant gehalten werden, wird die Informationstiefe durch den Austrittswinkel α variiert (siehe Abbildung 2.12). Dazu werden Spektren im Winkelbereich $90^\circ < \alpha < 0^\circ$ aufgezeichnet, wobei im Regelfall Winkeländerungen in 5° -Schritten vorgenommen werden. Da sich die Informationstiefe bei sehr kleinen ($\alpha \rightarrow 0^\circ$) und sehr großen Winkeln ($\alpha \rightarrow 90^\circ$) besonders stark ändert (vergleiche Abbildung 2.12), wird die Schrittweite in diesen Fällen reduziert. Für eine komplette Winkelserie muss durchschnittlich etwa fünf Stunden (Netto-)Messzeit einkalkuliert werden, wobei durch die geringen Zählraten bei den Extremwinkeln $\alpha \leq 10^\circ$ und $\alpha \geq 80^\circ$ für ein einzelnes Spektrum teilweise bis zu 45 min Messzeit aufgewendet werden muss. Im Anhang (Abschnitt 3.2) ist dazu durch Abbildung A.5 die Entwicklung der Zählraten bei einer typischen Winkelserie gezeigt.

Zur Auswertung werden für jeden gemessenen Winkel α die Intensitäten zweier Emissionslinien $I_1(\alpha)$ und $I_2(\alpha)$ bestimmt. Dabei werden, nach dem Abziehen eines linearen Untergrundes, die Flächen der Emissionslinien bestimmt. Um dabei einzelne Emissionen von benachbarten Linien zu trennen, wurden Voigt-Flächenfunktionen [HSS07] an die Spektren angepasst. Aus den Intensitäten kann damit die **relative Emissionsintensität**

$$I_1(\alpha)/I_2(\alpha) \tag{3.6}$$

bestimmt und gegen den Austrittswinkel α aufgetragen werden. Durch eine Analyse der Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität kann prinzipiell auf Änderungen in der Zusammensetzung mit der Probtiefe geschlossen werden. In Abschnitt 4.2 wird dazu ein Auswerteverfahren beschrieben, durch das Informationen über die Tiefenverteilung der beiden Elemente gewonnen werden kann.

Dadurch, daß die Emissionslinien simultan und in einem festen Energiefenster für eine Serie von Austrittswinkeln aufgenommen werden, kann eine Reihe Einflüsse, die zu Ungenauigkeiten führen können, verhindert werden: (1) Nach jeder Winkeländerung muss die Probenposition in x - bzw. z -Richtung in Bezug zum Spektrometer nachjustiert werden (siehe Abschnitt 3.2.1). Eventuelle Ungenauigkeiten der Probenpositionierung wirken sich dabei auf beide Emissionslinien $I_1(\alpha)$ und $I_2(\alpha)$ in gleicher Weise aus und schlagen sich damit nicht in der relativen Emissionsintensität $I_1(\alpha)/I_2(\alpha)$ nieder. (2) Zeitliche Änderungen der Anregungsintensität I_0 können vernachlässigt werden, da sich diese auf die Intensitäten $I_1(\alpha)$ und $I_2(\alpha)$ gleichermaßen auswirken. (3) Zu kleinen Austrittswinkeln

3 Experimentelle Beschreibung der Messverfahren

α wird die durch den Synchrotronstrahl beleuchtete Probenfläche aus der Sicht des Spektrometers (in der Projektion zur Spektrometerachse) zunehmend kleiner. Ab einem bestimmten Austrittswinkel ($\alpha \approx 14^\circ$) unterschreitet diese Fläche den Akzeptanzbereich des Spektrometers⁶, wodurch es zu Änderungen in der Ausleuchtung des jeweiligen Gitters kommen kann. Da sich durch eine Änderung der Gitterausleuchtung auch die Anzahl beleuchteter Gitterlinien ändert, hat dies Einfluß auf die Energieauflösung der Spektren. Jedoch sind davon wieder beide Emissionslinien gleich stark betroffen, wodurch dieser Effekt keinen Einfluß auf die relative Emissionsintensität $I_1(\alpha)/I_2(\alpha)$ hat.

Im Zusammenhang mit dem zuletzt genannten Punkt (3) ist eine Anmerkung einer möglichen Fehlerquelle bei dem Messverfahren angebracht, die den Einfallswinkel φ der emittierten Strahlung zur jeweiligen Gitterebene betrifft (vergleiche Abbildung 3.4). Wie in Abschnitt 3.2.1 erläutert, hängt die Blazefunktion $S_{\text{Blaze}}(E)$ in Gleichung 3.5 sehr empfindlich vom Einfallswinkel φ ab. Im Fall kleiner Austrittswinkel, könnte sich neben der Gitterausleuchtung auch φ ändern, wodurch es wiederum zu einer Änderung der Blazefunktion und damit zu einer Beeinflussung der betrachteten relativen Emissionsintensität $I_1(\alpha)/I_2(\alpha)$ kommen könnte. Wie in Kapitel 5 gezeigt wird, kommt es bei Austrittswinkeln $\alpha < 14^\circ$ zu keinen besonderen Abweichungen von den Modellrechnungen. Jedoch könnten sich einzelne Abweichungen bei Extremwinkeln in Abschnitt 7.4 durch diesen Effekt erklären lassen.

Es stellt sich natürlich die Frage, welche Emissionslinien im selben Energiefenster erreicht werden können und damit für tiefenabhängige Messungen von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten interessant sein könnten. Dazu ist in Abbildung 3.5 eine Übersicht der Emissionslinien gezeigt, die für die Experimente zu dieser Arbeit von Bedeutung sind. Die expliziten Werte der Emissionsenergien sind in Tabelle A.10 (Anhang) zusammengestellt.

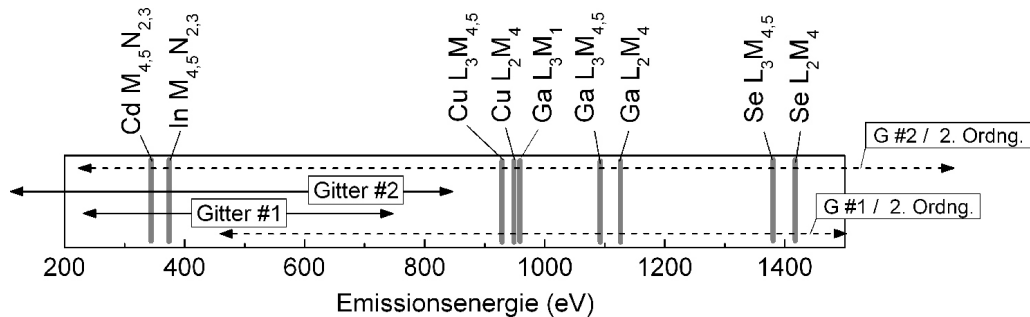


Abbildung 3.5: Übersicht von Emissionslinien, die für die vorliegende Arbeit relevant sind. Explizite Energiewerte finden sich in Tabelle A.10 (Anhang).

Die Doppelpfeile mit den durchgezogenen Linien zeigen den Energiebereich für die Gitter #1 und #2 in erster Beugungsordnung an (siehe Tabelle 3.1). In zweiter Beugungsordnung verdoppeln sich die Energien gemäß Gleichung 3.4 (gestrichelte Doppelpfeile in Abbildung A.10). Durch die endliche Ausdehnung des energiedispersiven Detektors kann dabei nur ein Teil des Spektrums erfasst werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden winkelabhängige Messungen mit den Cd $M_{4,5}N_{2,3}$ - und In $M_{4,5}N_{2,3}$ -Emissionen gezeigt, wodurch das Zweischichtsystem Cu(In,Ga)Se₂/CdS untersucht wur-

⁶Der Austrittswinkel α , bei dem dieser Effekt eintritt kann über die horizontale Ausdehnung des Synchrotronstrahls von $\approx 200 \mu\text{m}$ und über die Größe der Spaltöffnung von $50 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden (vergleiche Abbildung 3.4). Der Austrittswinkel, bei dem die Ausdehnung des Synchrotronflecks aus der Sicht der Spektrometerachse die Größe der Spaltöffnung annimmt ergibt sich mit $\tan \alpha = 50 \mu\text{m}/200 \mu\text{m} \rightarrow \alpha \approx 14^\circ$.

de (siehe Abschnitt 5.3). In diesem Fall wurde ein Energiefenster mit Gitter #2 in erster Beugungsordnung verwendet, wodurch beide Linien gleichzeitig gemessen werden konnten (Cd-In-Energiefenster). In zweiter Beugungsordnung besteht die Möglichkeit, die Ga $L_{2,3}M_{4,5}$ -Linien mit den Se $L_{2,3}M_{4,5}$ -Linien (Ga-Se-Energiefenster), sowie die Cu $L_{2,3}M_{4,5}$ -Linien und die Ga $L_{2,3}M_{4,5}$ -Linien (Cu-Ga-Energiefenster) jeweils gemeinsam aufzunehmen. Durch den hohen Aufwand an Messzeit für eine komplette Winkelserie (siehe oben) wurden die Messungen, die in dieser Arbeit gezeigt werden, ausschließlich auf das Cu-Ga-Energiefenster beschränkt. AXES-Messungen im Cu-Ga-Energiefenster sind dabei dadurch begünstigt, daß die Strahlung der beiden Linien ähnliche Absorptionslängen im Cu(In,Ga)Se₂-Materialsystem aufweist (Abbildung 2.9 und Tabelle A.8). Dies führt, wie in Abbildung 2.12 gezeigt, wiederum zu ähnlichen Informationstiefen der beiden Linien.

Dabei kommt der Tiefenverteilung der Elemente Cu und Ga in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten eine besondere Relevanz zu, die in der Tatsache begründet liegt, daß durch den Cu-Anteil die energetische Lage der Valenzbandoberkante und durch den Ga-Anteil die Bandlückenenergie bestimmt wird [JZ83, DHSK⁺00]. Im Hinblick auf die Anwendung in Dünnschichtsolarzellen⁷ ist die Elementverteilung von Cu und Ga im Tiefenbereich von einigen hundert Nanometer besonders wichtig für die Leistungscharakteristik der Solarzellen (siehe Abschnitt 1.1) und kann wichtige Erkenntnisse zur Steigerung des Wirkungsgrades beitragen. Insbesondere können tiefenabhängige Messungen der Cu- und Ga-Konzentration Aufschluß über die Cu-Verarmung an Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen geben (siehe Kapitel 6).

Bei den anfänglichen Messungen durch AXES, wurde dabei zunächst Gitter #1 in zweiter Beugungsordnung verwendet. Es hat sich jedoch bei darauffolgenden Messzeiten gezeigt, daß sich durch die Messung mit Gitter #2, in zweiter Beugungsordnung, deutlich günstigere Intensitätsverhältnisse und damit eine höhere Genauigkeit erreichen läßt. Abbildung 3.6 zeigt dazu zwei Spektren von derselben Probe, wobei das untere mit Gitter #1 und das obere mit Gitter #2, bei ansonsten identischen Messbedingungen, aufgenommen wurde. Das Spektrum, das mit dem zweiten Gitter aufgezeichnet wurde, zeigt im Vergleich zum ersten Gitter eine deutliche Verstärkung der Ga $L_{2,3}M_{4,5}$ -Emissionen bezüglich der Intensität der Cu-Linien. Dieser Effekt ist nach O. Fuchs [Fuc01] auf die unterschiedlichen Blazefunktionen der Gitter zurückzuführen, durch die die Ga $L_{2,3}M_{4,5}$ -Emissionen in zweiter Beugungsordnung von Gitter #2 deutlich effizienter gebeugt werden als dies bei Gitter #1 der Fall ist.

3.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die experimentellen Rahmenbedingungen zu den Messungen mit energieabhängiger Photoelektronenspektroskopie und winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie beschrieben. Für die beiden Messmethoden wurde darüberhinaus auf die jeweilige methodische Vorgehensweise hinsichtlich einer tiefenabhängigen Analyse von relativen Elementkonzentrationen in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten eingegangen.

Bei der Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie werden für die tiefenabhängigen Untersuchungen die Detailspektren der Rumpfelektronenniveaus Cu $2p_{3/2}$, In $3p_{3/2}$ und Ga $2p_{3/2}$ bei Anregungsenergien zwischen $E_0 = 2 \text{ keV}$ und $E_0 = 7 \text{ keV}$ ausgewertet. Dabei werden die gemessenen Intensitäten der Photoelektronenlinien über die Photoionisations-Wirkungsquerschnitte, die inelastischen

⁷Der Aufbau von Dünnschichtsolarzellen hat eine Schichtstruktur: Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO (siehe Kapitel 1.1).

3 Experimentelle Beschreibung der Messverfahren

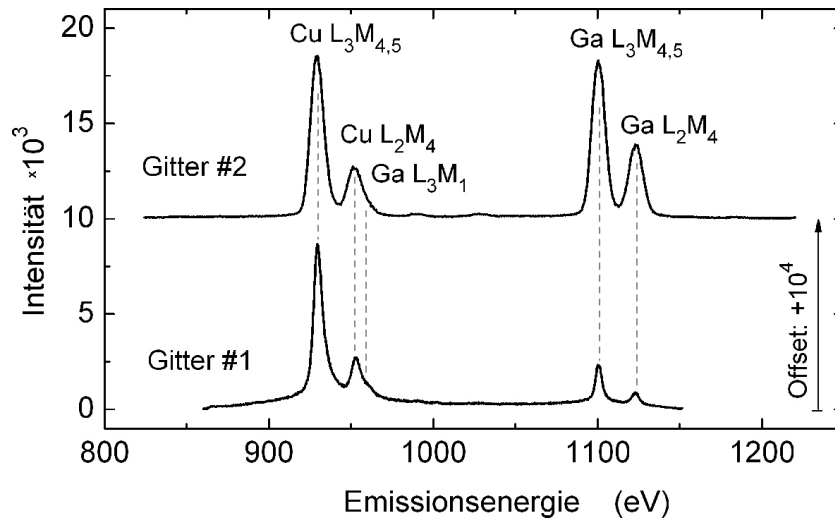


Abbildung 3.6: Messung der Cu- und Ga-Linien mit unterschiedlichen Gittern. Für eine bessere Übersicht wurde die Intensitätsachse des oberen Spektrums um $+10^4$ versetzt. Anhand der beiden Spektren wird deutlich, daß die beiden Gitter für die Cu- und Ga-Linien unterschiedliche Effizienzen aufweisen, die auf die unterschiedlichen Blazefunktionen zurückzuführen sind [Fuc01].

mittleren freien Weglängen und die Transmissionsfunktion des verwendeten Analysators quantifiziert. Durch Gleichung 3.3 wurde dazu die **korrigierte Intensität** $\hat{I}^{\psi_{nl}}$ einer Photoelektronenlinie definiert. Zur Untersuchung der Tiefenverteilung von Cu in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten wird dabei das Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{Cu2p}/(\hat{I}^{In3p} + \hat{I}^{Ga2p})$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 untersucht und im Falle der Tiefenverteilung von Ga entsprechend das Verhältnis $\hat{I}^{Ga2p}/(\hat{I}^{In3p} + \hat{I}^{Ga2p})$. Durch die Darstellung der Messdaten in dieser Form, können Abweichungen von einer homogenen Tiefenverteilung von Cu bzw. Ga leicht erfasst und interpretiert werden.

Bei der winkelabhängigen Röntgenemissionsspektroskopie kann der Einfluß signifikanter Fehlerquellen dadurch umgangen werden, daß Emissionslinien verschiedener Elemente in einem festen Energiefenster des Detektors simultan aufgenommen werden. Die Informationstiefe wird hier über den Austrittswinkel α kontrolliert (Abbildung 3.4). Durch die Auswertung des Intensitäts-Verhältnisses zweier Emissionslinien bei einer Serie von Austrittswinkeln können so qualitative Informationen über die relative Elementverteilung mit der Probentiefe gewonnen werden. Durch Gleichung 3.6 wurde zur Darstellung der Messergebnisse die **relative Emissionsintensität** eingeführt. Dem Energiefenster, in dem die L-Linien von Cu und Ga simultan gemessen werden können, kommt eine besondere Relevanz zu. Da die beiden Elemente maßgeblichen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften von Cu(In,Ga)Se₂ haben, sind Messungen in diesem Energiefenster für die vorliegende Arbeit von zentraler Bedeutung.

4 Modellrechnungen am Beispiel einer Cu-verarmten Oberflächenschicht

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die grundlegenden Ansätze und experimentellen Rahmenbedingungen zur Variation der Informationstiefe bei der Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE) und der winkelabhängigen Röntgenemissionsspektroskopie (AXES) für Untersuchungen zur tiefenabhängigen Elementverteilung in polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten erläutert. Bei den Messungen mit HIKE wird die Informationstiefe $IT_{\text{HIKE}}(E_0)$ über Anregungsenergien im Bereich $2 \text{ keV} \leq E_0 \leq 7 \text{ keV}$ kontrolliert, wodurch Informationstiefen zwischen 6 und 26 nm erreicht werden können (siehe Abbildung 2.11). Bei den Messungen mit AXES wird die Informationstiefe $IT_{\text{AXES}}(\alpha)$ dagegen über den Austrittswinkel α kontrolliert. Für den Fall der Cu L₃M_{4,5}-Emission können damit Informationstiefen im Bereich von $30 \text{ nm} \leq IT_{\text{AXES}} \leq 452 \text{ nm}$ erreicht werden (siehe Abschnitt 2.4.2).

Auf der Basis der vorangegangenen Kapitel werden in diesem Kapitel Berechnungen gezeigt, durch die das prinzipielle Vorgehen bei der Modellierung von Messdaten beschrieben wird. Dazu werden die mathematischen Formalismen geklärt, die zur Beschreibung von Messdaten energieabhängiger Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie einerseits und winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie andererseits notwendig sind. Ausgangspunkt dazu ist jeweils der Ausdruck für die differentielle Intensität, der im Fall von Photoelektronen durch Gleichung 2.21, und für emittierte Röntgenphotonen durch Gleichung 2.23 gegeben wurde.

Durch die beiden Methoden HIKE und AXES können tiefenabhängige Informationen über stöchiometrische Abweichungen im Halbleitermaterial Cu(In,Ga)Se₂ gewonnen werden. Die Frage nach der Tiefenausdehnung der Cu-Verarmung an Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen ist dabei von zentralem Interesse. Im Folgenden wird daher auf theoretischem Weg für beide Messmethoden ein Zweischichtmodell mit einer Cu-verarmten Oberflächenschicht der Form Cu_{0.3}(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂/Cu(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂ untersucht¹. Für den Fall von In, Ga und Se wird jeweils von einer homogenen Tiefenverteilung ausgegangen. Dabei wird ein eventuelles Ladungsungleichgewicht zwischen der Anzahl von Anionen (Se) und Kationen (Cu, In und Ga) in der Chalkopyritmatrix vernachlässigt. In Abbildung 4.1 ist eine schematische Darstellung der Schichtstruktur gezeigt.

In Abschnitt 4.1 wird im Folgenden das Zweischichtmodell im Hinblick auf HIKE-Messungen untersucht. Durch Abschnitt 4.2 wird das Zweischichtmodell in Bezug auf AXES beleuchtet. Abschnitt 4.3 fasst die zentralen Aussagen dieses Kapitels noch einmal zusammen.

¹Eine Oberflächenzusammensetzung von Cu_{cgi}(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂ mit $cgi_{\text{Of}} = C_{\text{Of}}^{\text{Cu}} / (C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 0.3$ entspricht dabei einer Oberflächenstöchiometrie, die häufig an Chalkopyritschichten festgestellt wird [SRGS93, Sch97a] (siehe dazu auch Abschnitt 6.1).

4 Modellrechnungen am Beispiel einer Cu-verarmten Oberflächenschicht

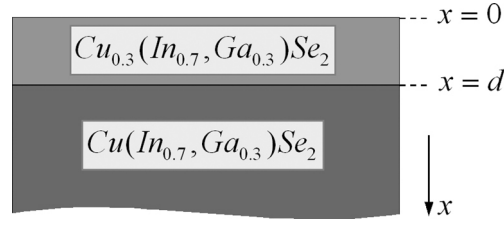


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des angenommenen Zweischichtmodell mit einer Cu-verarmten Oberflächenschicht der Dicke d . Im Fall von In und Ga wird in den beiden Schichten mit $C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 0.3$ von einer homogenen Tiefenverteilung ausgegangen.

4.1 Modellrechnungen zur Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie

In diesem Abschnitt wird die prinzipielle Vorgehensweise bei der Modellierung von **HIKE**-Messdaten erläutert. Auf Grundlage des Zweischichtmodells in Abbildung 4.1 wird auf theoretischem Weg gezeigt, wie sich eine Cu-verarmte Oberflächenschicht auf HIKE-Messdaten auswirkt. Dazu wird gemäß den Ausführungen in Abschnitt 3.1.2 das Verhältnis der korrigierten Photoelektronenintensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})$ als Funktion der Anregungsenergie E_0 , für unterschiedliche Schichtdicken d berechnet. Darauf aufbauend wird die Entwicklung eines C++-Programms beschrieben, durch das Modellrechnungen für korrigierte Photoelektronenintensitäten auch für komplexe Tiefenprofile $C^k(x)$ eines Elements k durchgeführt werden können.

Zunächst wird dazu die (nicht korrigierte) Intensität für die $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ -Photoelektronenlinie $I^{\text{Cu}2\text{p}}$ berechnet. Diese ergibt sich durch Integration der differentiellen Intensität $dI^{\text{Cu}2\text{p}}$, die mit $\psi_{\text{nl}} = \text{Cu}2\text{p}$ durch Gleichung 2.21 gegeben ist. Die Cu-Konzentration $C^{\text{Cu}}(x)$ des Zweischichtmodells (Abbildung 4.1) verläuft nach Voraussetzung stufenförmig mit der Schichttiefe x :

$$C^{\text{Cu}}(x) = \begin{cases} C_{\text{Of}}^{\text{Cu}} & x < d \\ C_{\text{Vol}}^{\text{Cu}} & x \geq d. \end{cases} \quad (4.1)$$

Dabei wird durch $C_{\text{Of}}^{\text{Cu}}$ die Cu-Konzentration in der Oberflächenschicht ($x < d$) und durch $C_{\text{Vol}}^{\text{Cu}}$ in der Volumenschicht ($x \geq d$) bezeichnet. Durch Integration von Gleichung 2.21 ergibt sich daraus für die Photoelektronenintensität des $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ -Niveaus in Richtung der Oberflächennormalen ($\vartheta = 0^\circ$):

$$I^{\text{Cu}2\text{p}}(E_0, d) = \int_0^\infty dI^{\text{Cu}2\text{p}} = I_0 \cdot \frac{d\sigma^{\text{Cu}2\text{p}}}{d\Omega}(E_0) \cdot D(E_{\text{kin}}^{\text{D}}) \cdot T(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}) \cdot \lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}) \cdot \left(C_{\text{Of}}^{\text{Cu}} \cdot \left(1 - \exp \left[\frac{-d}{\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}})} \right] \right) + C_{\text{Vol}}^{\text{Cu}} \cdot \exp \left[\frac{-d}{\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}})} \right] \right). \quad (4.2)$$

Die inelastische mittlere freie Weglänge in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ wurde dabei mit $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}) = \lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}) = \lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}})$ in der Oberflächen- (Of) und Volumenschicht (Vol) näherungsweise als gleich angenommen (siehe dazu die Diskussion am Ende dieses Abschnitts). Durch die homogene Tiefenverteilung von In und Ga ergibt sich mit den Gleichungen 2.22 und 3.3 für die korrigierten Photoelektronenintensitäten der Rumpfniveaus $\text{Ga}2\text{p}_{3/2}$ und $\text{In}3\text{p}_{3/2}$: $\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}} = C^{\text{Ga}}$ und

4.1 Modellrechnungen zur Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie

$\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} = C^{\text{In}}$. Über die Bindungsenergie des Cu2p_{3/2}-Niveaus von $E_{\text{B}}^{\text{Cu}2\text{p}} = 932.1 \text{ eV}$ erhält man mit $E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}} = E_0 - 932.1 \text{ eV}$ die relative korrigierte Intensität des Zweischichtsystems in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 und der Schichtdicke d :

$$\frac{\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}}{(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})}(E_0, d) = cgi_{\text{Of}} \cdot \left(1 - \exp \left[\frac{-d}{\lambda^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV})} \right] \right) + cgi_{\text{Vol}} \cdot \exp \left[\frac{-d}{\lambda^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV})} \right]. \quad (4.3)$$

Dabei werden durch cgi_{Of} und cgi_{Vol} die Konzentrationsverhältnisse in der Oberflächenschicht $cgi_{\text{Of}} = C_{\text{Of}}^{\text{Cu}} / (C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 0.3$ und in der Volumenschicht $cgi_{\text{Vol}} = C_{\text{Vol}}^{\text{Cu}} / (C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 1.0$ beschrieben. Die Funktion für die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV})$ ergibt sich nach Gleichung 2.16 über die Materialparametern aus Tabelle 2.1 für Cu(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂.

Abbildung 4.2 b) zeigt Berechnungen für das Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}} / (\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 nach Gleichung 4.3 für verschiedene Schichtdicken d der Cu-verarmten Oberflächenschicht. In Abbildung 4.2 a) ist als Anhaltspunkt für den betrachteten Tiefenbereich bei den Modellrechnungen die Informationstiefe $IT_{\text{HIKE}}(E_0)$ für die entsprechenden Photoelektronen gezeigt. Die Berechnung der Informationstiefe wurde in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, wobei in Analogie zu den durchgeführten Experimenten von $\vartheta = 0^\circ$ ausgegangen wurde (vergleiche Abschnitt 3.1)).

Bei den Modellrechnungen in Abbildung 4.2 b) verlaufen die Werte bei angenommenen Schichtdicken über $d = 50 \text{ nm}$ mit $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}} / (\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}) = 0.3$ nahezu konstant mit der Anregungsenergie E_0 . Die erhöhte relative Cu-Konzentration in der Volumenschicht $cgi_{\text{Vol}} = C_{\text{Vol}}^{\text{Cu}} / (C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 1.0$ hat in diesem Fall keinen Einfluß mehr auf die Modellrechnung. Mit abnehmender Schichtdicke bis zu $d = 5 \text{ nm}$ gewinnt die erhöhte Cu-Konzentration im Volumen zunehmend an Einfluß, wodurch sich näherungsweise ein linearer Verlauf von $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}} / (\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})(E_0)$ einstellt. Bei kleineren Schichtdicken ($d = 2 \text{ nm}$, $d = 0.5 \text{ nm}$) ändern sich die Werte bei Anregungsenergien unter $E_0 \approx 3.5 \text{ keV}$ besonders stark, wobei die berechneten Kurven einen deutlichen nicht-linearen Verlauf annehmen. Hier kann festgestellt werden, daß sich bereits durch eine sehr dünne Oberflächenschicht von $d = 2$, bzw. $d = 0.5 \text{ nm}$ ein maßgeblicher Einfluß auf den Verlauf der Funktion $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}} / (\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})(E_0, d)$ ergibt. So erhält man im Fall einer Anregungsenergie von $E_0 = 2 \text{ keV}$ und einer Schichtdicke von $d = 0.5 \text{ nm}$ für das Verhältnis der korrigierten Intensitäten: $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}} / (\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})(2 \text{ keV}, 0.5 \text{ nm}) = 0.85$ (siehe Abbildung 4.2). Damit zeigt sich, daß bereits eine sehr dünne Oberflächenschicht, mit einer vom Volumen abweichenden Stöchiometrie, zu einem erheblichen Einfluß von Photoelektronen-Intensitäten führen kann. Betrachtet man dazu die Informationstiefen bei der Anregungsenergie $E_0 = 2 \text{ keV}$, so liegen diese für die einzelnen Elektronen-Niveaus (Cu2p_{3/2}, Ga2p_{3/2} und In3p_{3/2}) in einem Bereich zwischen 5.5 und 7.6 nm (Abbildung 4.2 a)) und damit über eine Größenordnung höher als die Tiefenausdehnung der betrachteten Schichtdicke von $d = 0.5 \text{ nm}$. Der große Einfluß einer dünnen Oberflächenschicht auf die Intensitäten der Photoelektronenlinien ist auf den exponentiellen Charakter der Abschwächung von Photoelektronen aus größeren Schichttiefen zurückzuführen, wodurch Elektronen aus oberflächennahen Schichten stärker gewichtet werden als Elektronen aus dem Volumenmaterial.

4 Modellrechnungen am Beispiel einer Cu-verarmten Oberflächenschicht

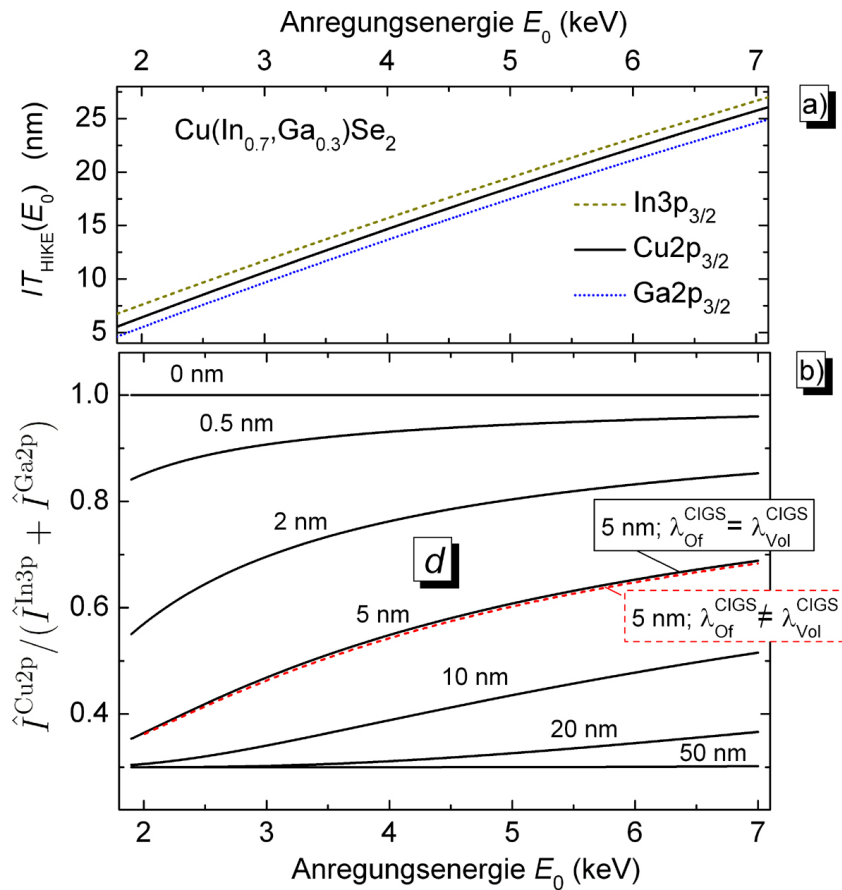


Abbildung 4.2: a): Informationstiefe als Funktion der Anregungsenergie als Anhaltspunkt für den betrachteten Tiefenbereich bei den Modellrechnungen in b). b): Berechnungen nach Gleichung 4.2 für verschiedene Dicken d der Cu-verarmten Oberflächenschicht nach dem Zweischichtmodell $\text{Cu}_{0.3}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2 / \text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ (Abbildung 4.1). Die rot gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich eine Berechnung, bei der unter Annahme einer Schichtdicke von $d = 5$ nm der Effekt unterschiedlicher inelastischer mittlerer freier Weglängen in der Deck- und Volumenschicht berücksichtigt wurden $\lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}} \neq \lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}$ (siehe dazu die Erläuterungen am Ende dieses Abschnitts und die ausführliche Berechnung in Abschnitt A.7).

Einfluß der Materialabhängigkeit von $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}})$ in der Oberflächen- und Volumenschicht

Der bestimmende Parameter für die Variation der Informationstiefe ist die materialabhängige inelastische mittlere freie Weglänge der betrachteten Photoelektronen in Cu(In,Ga)Se₂ $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}})$. Für die Modellrechnungen durch Gleichung 4.3 wurde näherungsweise angenommen, daß die inelastischen mittleren freien Weglängen in der Oberflächen- ($\lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}$) und Volumenschicht ($\lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}$) jeweils gleich sind: $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}}) = \lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}}) = \lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}})$. Bei den Berechnungen wurde dabei für $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu2p}})$ Gleichung 2.16 verwendet, wobei mit Cu(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂ die Zusammensetzung der Volumenschicht des Zweischichtmodells zugrunde gelegt wurde. Da die Oberflächenschicht mit Cu_{0.3}(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂ eine andere Zusammensetzung aufweist als die Volumenschicht, wird im Folgenden untersucht, wie stark sich die Materialabhängigkeit von $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}})$ in den gezeigten Berechnungen (Abbildung 4.2 b) auswirken kann. Dazu wird exemplarisch für eine Schichtdicke von $d = 5$ nm die Materialabhängigkeit berücksichtigt und mit den Berechnungen durch Gleichung 4.3 verglichen:

Dadurch, daß sich die Zusammensetzung des Schichtmodells (Abbildung 4.1) mit der Schichttiefe x stufenförmig ändert, wird auch die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}})$ zu einer (Stufen-)Funktion bezüglich der Schichttiefe x :

$$\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}}, x) = \begin{cases} \lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}}) & x < 5 \text{ nm} \\ \lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}}) & x \geq 5 \text{ nm}. \end{cases} \quad (4.4)$$

Die Tiefenabhängigkeit, die dabei durch Gleichung 4.4 beschrieben wird, gilt dabei für alle drei betrachteten Photoelektronenlinien: $\psi_{\text{n}\ell} = \text{Cu2p}_{3/2}$, $\text{Ga2p}_{3/2}$ und $\text{In3p}_{3/2}$. Dadurch erhält man bei der Integration zur Berechnung der Photoelektronenintensitäten $I^{\text{Cu2p}}(E_0, d)$, $I^{\text{Ga2p}}(E_0, d)$ und $I^{\text{In3p}}(E_0, d)$ nach Gleichung 2.21 eine zusätzliche tiefenabhängige Größe, die bei der Lösung des Integrals berücksichtigt werden muss. Die Berechnung der relativen korrigierten Intensität $\hat{I}^{\text{Cu2p}}(\hat{I}^{\text{In3p}} + \hat{I}^{\text{Ga2p}})(E_0)$ wird dadurch umfangreich und ist aus diesem Grund in ausführlicher Form in Abschnitt A.7 im Anhang gezeigt.

Durch die rot gestrichelte Linie in Abbildung 4.2 b) ist eine Berechnung von $\hat{I}^{\text{Cu2p}}(\hat{I}^{\text{In3p}} + \hat{I}^{\text{Ga2p}})(E_0)$ bei einer angenommenen Schichtdicke von $d = 5$ nm gezeigt. Bei der Berechnung wurde die Änderung der inelastischen mittleren freien Weglänge mit der Schichttiefe x (Gleichung 4.4) für alle betrachteten Photoelektronenlinien ($\psi_{\text{n}\ell} = \text{Cu2p}_{3/2}$, $\text{Ga2p}_{3/2}$ und $\text{In3p}_{3/2}$) berücksichtigt. Es kann festgestellt werden, daß die Abweichungen zu der Modellrechnung mit $d = 5$ nm nach Gleichung 4.3 (durchgezogene schwarze Linie (5 nm)), bei der die Tiefenabhängigkeit von $\lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}}, x)$ vernachlässigt wurde, sehr gering sind. Daraus kann geschlossen werden, daß die Annahmen $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}}) = \lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}}) = \lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}})$, die zu Gleichung 4.3 geführt haben eine gute Näherung darstellen.

Entwicklung eines C++-Programms zur Berechnung korrigierter Photoelektronen-Intensitäten $I^{\psi_{\text{n}\ell}}(E_0)$

Die oben gezeigten Berechnungen wurden für ein einfaches Modellsystem aus zwei Schichten durchgeführt, bei dem die tiefenabhängige Änderung der Cu-Konzentration $C^{\text{Cu}}(x)$ durch eine Stufenfunktion beschrieben werden kann (Gleichung 4.1). Für Modellrechnungen denen für ein Element k eine kompliziertere Tiefenprofilfunktion $C^k(x)$ zugrunde liegt, muss zur Berechnung der Photoelektronenintensität $I^{\psi_{\text{n}\ell}}(E_0)$ auf Grundlage von Gleichung 2.21 ein komplexes Integral gelöst wer-

4 Modellrechnungen am Beispiel einer Cu-verarmten Oberflächenschicht

den. Dazu wurde ein C++-Programm entwickelt, das auf Basis der Gleichungen 2.21 und 3.3 die korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2p}(E_0)$, $\hat{I}^{\text{In}3p}(E_0)$ und $\hat{I}^{\text{Ga}2p}(E_0)$ für beliebige Konzentrationsprofile $C^k(x)$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 berechnet. Durch das Programm wird in 10 eV-Schritten für Anregungsenergien zwischen $E_0 = 2000$ und 7000 eV jeweils numerisch das Integral von Gleichung 2.21 berechnet. Dabei erfolgt die Integration in 0.01 nm-Schritten von $x = 0$ nm bis $x = 50$ nm. Wie anhand von Abbildung 4.2 gezeigt wurde, tragen tiefere Schichten ($x > 50$ nm) nur unwesentlich zur korrigierten Photoelektronen-Intensität $\hat{I}^{\psi_{nl}}(E_0)$ bei. Für die Bestimmung der inelastischen mittleren freien Weglängen in Cu(In,Ga)Se_2 wurde die Funktion $\lambda^{\text{CIGSe}}(E_{\text{kin}}^\psi)$ (Gleichung 2.16) in das Programm implementiert. Die kinetische Energie der verschiedenen Energieniveaus ergibt sich aus den Bindungsenergien zu $E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2p} = E_0 - 932.1$ eV, $E_{\text{kin}}^{\text{Ga}2p} = E_0 - 1117.7$ eV und $E_{\text{kin}}^{\text{In}3p} = E_0 - 666.0$ eV).

4.2 Modellrechnungen zur winkelabhängigen Röntgenemissionsspektroskopie

Nachfolgend wird die prinzipielle Vorgehensweise bei der Modellierung von **AXES**-Messdaten erläutert. In analoger Weise zum vorangegangenen Abschnitt 4.1 wird für die theoretische Untersuchung in diesem Abschnitt von dem Zweischichtmodell $\text{Cu}_{0.3}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ und damit von einer Cu-verarmten Oberflächenschicht der Dicke d ausgegangen (siehe Abbildung 4.1). Für die Elemente In, Ga und Se wird jeweils von einer homogenen Tiefenverteilung ausgegangen. In Übereinstimmung mit den Ausführungen in Abschnitt 3.2.2 wird für das Zweischichtmodell die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ für die Emissionslinien Cu $L_3M_{4,5}$ (929.7 eV) (Cu L) und Ga $L_3M_{4,5}$ (1097.9 eV) (Ga L) bei einer Anregungsenergie von $E_0 = 1200$ eV berechnet. In ähnlicher Weise zu Abschnitt 4.1 wird die Entwicklung eines C++-Programms beschrieben, durch das Modellrechnungen der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ auch für komplexe Tiefenprofile $C^k(x)$ eines Elements k durchgeführt werden können.

Vorbetrachtung: Emissionsintensität $I^E(\alpha)$ von einem allgemeinen Schichtsystem

Für die Modellrechnungen zu dem Zweischichtmodell wird zunächst der Fall eines allgemeinen Schichtsystems betrachtet werden. Hierzu wird ein mathematischer Formalismus eingeführt der es erlaubt, auf Grundlage von Gleichung 2.23, die Emissionsintensität $I^E(\alpha)$ zu berechnen. Die Ausführungen dienen im weiteren Verlauf dieser Arbeit der Durchführung von Modellrechnungen zur Beschreibung von Messdaten:

Ändert sich die Zusammensetzung einer Probe mit der Probentiefe, so werden neben der Konzentration des emittierenden Elements C^k weitere Parameter aus Gleichung 2.23 von der Probentiefe x abhängig. Dies gilt für die Dichte ρ und die Absorptionslängen der anregenden ($\Gamma_{E_0}^M$) sowie der emittierten Strahlung (Γ_E^M) im Material M . Um Emissionsintensitäten und ihre Winkelabhängigkeit für diesen Fall zu beschreiben, wird ein allgemeines Schichtsystem angenommen, bei dem diese Parameter innerhalb einer Schicht konstant sind und sich von Schicht zu Schicht unterscheiden können. Für eine übersichtlichere Darstellung der folgenden mathematischen Beziehungen, wird dazu zunächst die effektive Absorptionslänge definiert:

$$\Gamma_M^*(\alpha, E) := \left(\frac{1}{\Gamma_{E_0}^M \cos \alpha} + \frac{1}{\Gamma_E^M \sin \alpha} \right). \quad (4.5)$$

Durch $\Gamma_M^*(\alpha, E)$ wird damit das Absorptionsverhalten der anregenden (E_0) und emittierten Strahlung

4.2 Modellrechnungen zur winkelabhängigen Röntgenemissionsspektroskopie

(E) bei einem bestimmten Austrittswinkel α zusammengefasst.

Abbildung 4.3 zeigt schematisch ein allgemeines Schichtsystem mit m Schichten, bei dem die Dicke d_n der n -ten Schicht durch $d_n = x_n - x_{n-1}$ gegeben ist.

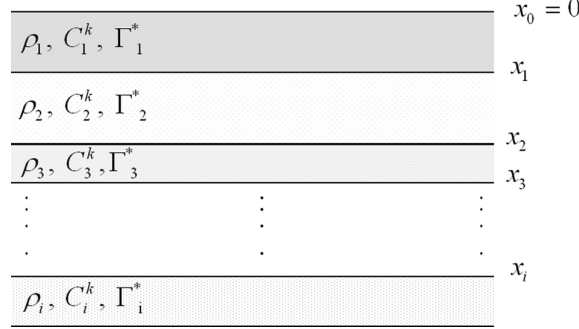


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung zur Berechnung der Emissionsintensität in Abhängigkeit des Austrittswinkels $I^E(\alpha)$ von einem allgemeinen Schichtsystem. Die Konzentration eines emittierenden Elements C_n^k , die Dichte ρ_n und damit die effektive Absorptionslänge Γ_n^* der Schichten unterscheidet sich von Schicht zu Schicht.

Die gesamte emittierte Intensität $I^E(\alpha)$ einer Emissionslinie mit einer Photonenenergie E von dem allgemeinen Schichtsystem mit einer Anzahl von m Schichten, ergibt sich aus der Summe der Beiträge der einzelnen Schichten $I_n^E(\alpha)$ gemäß:

$$I^E(\alpha) = \sum_{n=1}^m \Xi_n^E(\alpha) \cdot \int_{x_{n-1}}^{x_n} dI_n^E(\alpha). \quad (4.6)$$

Dabei wird durch $dI_n^E(\alpha)$ die differentielle Intensität der n -ten Schicht beschrieben. Der Dämpfungsterm $\Xi_n^E(\alpha)$ in Gleichung 4.6 berücksichtigt die Abschwächung der anregenden und emittierten Strahlung der n -ten Schicht durch alle darüberliegenden Schichten:

$$\Xi_n^E(\alpha) = \prod_{j=1}^{n-1} \exp[-(x_j - x_{j-1})\Gamma_j^*(\alpha, E)]. \quad (4.7)$$

Die effektive Absorptionslänge $\Gamma_j^*(\alpha, E)$ fasst dabei nach Gleichung 4.5 die Absorptionslängen der anregenden $\Gamma_{E_0}^M$ und emittierten Strahlung Γ_E^M bei einem bestimmten Austrittswinkel α zusammen. Aus Gleichung 2.23 ergibt sich für die differentielle Intensität der n -ten Schicht in Gleichung 4.6:

$$dI_n^E(\alpha) = I_0 Q S_f(E) \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{\rho_n}{\sin \alpha} C_n^k \exp[-(x - x_{n-1})\Gamma_n^*(\alpha, E)] dx. \quad (4.8)$$

Dabei ist, wie bereits durch Gleichung 2.23 vorgegeben I_0 die Intensität der anregenden Synchrotronstrahlung. Durch Q werden die Faktoren zusammengefasst, die die atomare Emissionswahrscheinlichkeit beschreiben (siehe Gleichung 2.14), $S_f(E)$ ist die Spektrometerfunktion (siehe Gleichung 3.5), $d\Omega/4\pi$ der Raumwinkel der detektierten Strahlung und C_n^k die Konzentration eines emittierenden Elements k in der n -ten Schicht.

Modellrechnung für das Zweischichtmodell (Abbildung 4.1)

Zunächst wird auf Grundlage der Gleichungen 4.6, 4.7 und 4.8 die Intensität I^{Cu} der Cu L-Emission berechnet, wobei gemäß Abbildung 4.1 von einem System aus $m = 2$ Schichten mit $n = 1$ und $n = 2$ ausgegangen wird. Dabei wird mit $n = 1$ die Oberflächenschicht (Of) aus $\text{Cu}_{0,3}(\text{In}_{0,7}, \text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ und durch $n = 2$ die Volumenschicht (Vol) aus $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}, \text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ beschrieben. Die Dicke der Deckschicht ergibt sich aus der Formulierung der Gleichungen 4.6 bis 4.8 mit $d = x_1$. Im Fall der Volumenschicht mit $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}, \text{Ga}_{0,3})\text{Se}_2$ wird von einer unendlichen Tiefenausdehnung ausgegangen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die Informationstiefen der betrachteten Strahlung² viel geringer ist als die Schichtdicken der im Experiment untersuchten $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Schichten von etwa $2 \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 1.1). Es ergibt sich:

$$I^{\text{Cu}}(\alpha) = \int_0^d dI_{\text{Of}}^{\text{Cu}}(\alpha) + \exp[-d \cdot \Gamma_{\text{Of}}^*(\alpha, E_{\text{Cu}})] \int_d^{\infty} dI_{\text{Vol}}^{\text{Cu}}(\alpha). \quad (4.9)$$

Hier wird durch $dI_{\text{Of}}^{\text{Cu}}(\alpha)$ die differentielle Intensität der Cu-Emission aus der Cu-verarmten Oberflächenschicht ($n = 1$) beschrieben und durch $dI_{\text{Vol}}^{\text{Cu}}(\alpha)$ entsprechend aus der Volumenschicht ($n=2$). Durch den Exponentialterm wird mit der effektiven Absorptionslänge $\Gamma_{\text{Of}}^*(\alpha, E_{\text{Cu}})$ die Abschwächung der Cu L-Strahlung der Energie $E_{\text{Cu}} = 929.7 \text{ eV}$ aus der Volumenschicht durch die Oberflächenschicht berücksichtigt.

Die differentiellen Intensitäten $dI_{\text{Of}}^{\text{Cu}}(\alpha)$ und $dI_{\text{Vol}}^{\text{Cu}}(\alpha)$ erhält man aus Gleichung 4.8. Das Ausführen der Integration führt zu:

$$I^{\text{Cu}}(\alpha) = I_0 Q_{\text{CuL}} S_f(E_{\text{Cu}}) \frac{d\Omega}{4\pi} (\sin \alpha)^{-1} \left(C_{\text{Of}}^{\text{Cu}} \rho_{\text{Of}} (\Gamma_{\text{Of}}^*(\alpha, E_{\text{Cu}}))^{-1} (1 - \exp[-d \cdot \Gamma_{\text{Of}}^*(\alpha, E_{\text{Cu}})]) + C_{\text{Vol}}^{\text{Cu}} \rho_{\text{Vol}} (\Gamma_{\text{Vol}}^*(\alpha, E_{\text{Cu}}))^{-1} \exp[-d \cdot \Gamma_{\text{Of}}^*(\alpha, E_{\text{Cu}})] \right). \quad (4.10)$$

Dabei werden durch Q_{CuL} die Übergangswahrscheinlichkeit für den Cu L-Übergang beschrieben, durch $S_f(E_{\text{Cu}})$ die Spektrometerfunktion für die Cu L-Strahlung mit der Energie E_{Cu} , sowie durch $C_{\text{Vol}}^{\text{Cu}}$ und $C_{\text{Of}}^{\text{Cu}}$ die Cu-Konzentration in der Oberflächen- bzw. in der Volumenschicht ausgedrückt.

Die Berechnung der Ga-Intensität $I^{\text{Ga}}(\alpha)$ erfolgt in analoger Weise, wobei nach den Voraussetzungen für das angenommene Schichtsystem (Abbildung 4.1) von einer homogenen Tiefenverteilung von Ga ausgegangen wird. Mit $C^{\text{Ga}} = C_{\text{Of}}^{\text{Ga}} = C_{\text{Vol}}^{\text{Ga}}$ erhält man entsprechend:

$$I^{\text{Ga}}(\alpha) = I_0 Q_{\text{GaL}} S_f(E_{\text{Ga}}) \frac{d\Omega}{4\pi} (\sin \alpha)^{-1} C^{\text{Ga}} \left(\rho_{\text{Of}} (\Gamma_{\text{Of}}^*(\alpha, E_{\text{Ga}}))^{-1} (1 - \exp[-d \cdot \Gamma_{\text{Of}}^*(\alpha, E_{\text{Ga}})]) + \rho_{\text{Vol}} (\Gamma_{\text{Vol}}^*(\alpha, E_{\text{Ga}}))^{-1} \exp[-d \cdot \Gamma_{\text{Of}}^*(\alpha, E_{\text{Ga}})] \right). \quad (4.11)$$

Durch die Gleichungen 4.10 und 4.11 kann die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ der beiden Linien berechnet werden. Durch die Verhältnissbildung kürzen sich die Faktoren I_0 , $d\Omega/4\pi$ und

²Die maximale Informationstiefe, die durch die Cu L, bzw. Ga L-Emission erreicht wird liegt bei $IT_{\text{XES}}^{\text{max}(\text{Cu})} = 452 \text{ nm}$ (siehe Abschnitt 2.4.2).

4.2 Modellrechnungen zur winkelabhängigen Röntgenemissionsspektroskopie

$(\sin\alpha)^{-1}$ aus den Gleichungen 4.10 und 4.11. Das Verhältnis der übrigen unbekanntem und nicht winkelabhängigen Faktoren werden hier durch den Faktor

$$PF := \frac{Q_{\text{CuL}} S_f(E_{\text{Cu}})}{Q_{\text{GaL}} S_f(E_{\text{Ga}})} \quad (4.12)$$

zusammengefasst. Für die Modellrechnungen in diesem Abschnitt wird $PF = 1$ gesetzt, da durch diese Größe nur die Absolutwerte der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ bestimmt werden. Die Winkelabhängigkeit wird dadurch nicht beeinflusst. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit dient der Faktor PF bei der Modellierung von Ergebnissen als Parameter zur Anpassung von Modellfunktionen an die Messdaten. Alle weiteren Parameter, die zur Darstellung der Funktion $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ notwendig sind, sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Parameter zur Darstellung der Funktion $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$, die durch die Gleichungen 4.10 bis 4.12 beschrieben wird.

$\Gamma_{\text{Of}}(1200 \text{ eV})$	= 592 nm	ρ_{Of}	= 4.92 g/cm ³
$\Gamma_{\text{Of}}(929.7 \text{ eV})$	= 454 nm	ρ_{Vol}	= 5.70 g/cm ³
$\Gamma_{\text{Of}}(1097.9 \text{ eV})$	= 565 nm	$C_{\text{Of}}^{\text{Cu}}$	= 7.5 at. %
$\Gamma_{\text{Vol}}(1200 \text{ eV})$	= 439 nm	$C_{\text{Vol}}^{\text{Cu}}$	= 25 at. %
$\Gamma_{\text{Vol}}(929.7 \text{ eV})$	= 430 nm	C^{Ga}	= 7.5 at. %
$\Gamma_{\text{Vol}}(1097.9 \text{ eV})$	= 407 nm	PF	= 1

Die Absorptionslängen der Oberflächen- und Volumenschicht (Γ_{Of} , bzw. Γ_{Vol}) aus Tabelle 4.1 ergeben sich dabei aus Gleichung 2.20 (Abschnitt 2.2.2) für die verschiedenen Photonenenergien. Eine explizite Beispielrechnung zur Berechnung der Absorptionslängen ist in Abschnitt A.4 im Anhang gezeigt. Die effektiven Absorptionslängen $\Gamma^*(\alpha, E)$ in den Gleichungen 4.10 und 4.11 sind durch Gleichung 4.5 definiert, wobei, in Übereinstimmung mit den im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigten Experimenten, von einer Anregungsenergie von $E_0 = 1200 \text{ eV}$ ausgegangen wird. Man erhält exemplarisch für die effektive Absorptionslänge $\Gamma_{\text{Of}}^*(\alpha, E_{\text{Cu}})$ mit $E_{\text{Cu}} = 929.7 \text{ eV}$ und den Werten aus Tabelle 4.1:

$$\Gamma_{\text{Of}}^*(\alpha, E_{\text{Cu}}) := \left(\frac{1}{\Gamma_{\text{Of}}(1200 \text{ eV}) \cos \alpha} + \frac{1}{\Gamma_{\text{Of}}(929.7 \text{ eV}) \sin \alpha} \right). \quad (4.13)$$

In analoger Weise ergeben sich $\Gamma_{\text{Vol}}^*(\alpha, E_{\text{Cu}})$, $\Gamma_{\text{Of}}^*(\alpha, E_{\text{Ga}})$ und $\Gamma_{\text{Vol}}^*(\alpha, E_{\text{Ga}})$. Die Dichten der Oberflächen- und Volumenschicht (ρ_{Of} und ρ_{Vol}) in Tabelle 4.1 wurden durch einen von I. Kötschau [Köt02] entwickelten Formalismus berechnet, der in Abschnitt A.8 im Anhang beschrieben wird. Die Konzentrationen $C_{\text{Of}}^{\text{Cu}}$, $C_{\text{Vol}}^{\text{Cu}}$ und C^{Ga} ergeben sich aus der vorausgesetzten Stöchiometrie der Oberflächen- und Volumenschicht (Abbildung 4.1). Somit sind alle Parameter, die zur Darstellung der Funktion $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ notwendig sind, bestimmt.

In Abbildung 4.4 b) ist nun für verschiedene Dicken d der Cu-verarmten Oberflächenschicht des Zweischichtmodells (Abbildung 4.1) der Verlauf der relativen Emissionsintensität als Funktion des Austrittswinkels $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ gezeigt. Analog zu den HIKE-Modellrechnungen in Abbildung 4.2, ist in Abbildung 4.4 a) der Verlauf der jeweiligen Informationstiefe $IT_{\text{AXES}}(\alpha)$ für die Cu L- und die Ga L-Linie gezeigt. Die angegebenen Informationstiefen wurden für das stöchiometrische Material $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ mit Gleichung 2.25 berechnet (vergleiche dazu Abbildung 2.12). Der Verlauf der

4 Modellrechnungen am Beispiel einer Cu-verarmten Oberflächenschicht

Informationstiefe dient dabei als Anhaltspunkt für den betrachteten Tiefenbereich für die Modellrechnungen in Abbildung 4.4 b).

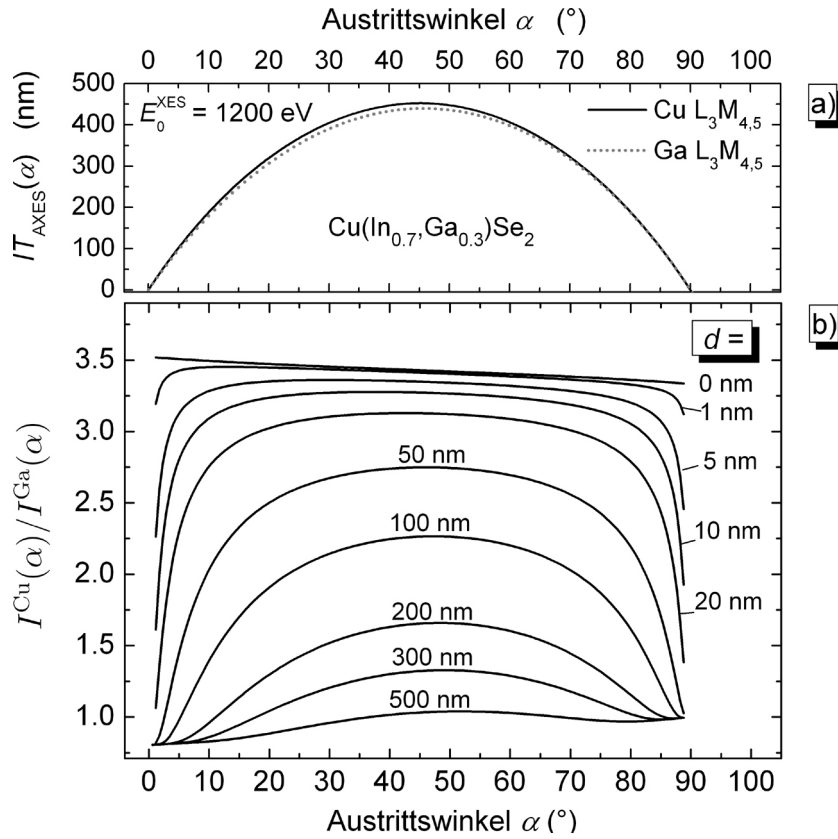


Abbildung 4.4: a): Informationstiefe in Abhängigkeit des Austrittswinkels als Anhaltspunkt für den betrachteten Tiefenbereich in b). b): Modellrechnungen zur Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ für das Zweischichtmodell in Abbildung 4.1 nach den Gleichungen 4.10 bis 4.12 sowie den Werten in Tabelle 4.1.

Mit der Variation der Schichtdicke d kann generell eine deutliche Änderung der Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ festgestellt werden. Durch die angenommene Cu-verarmte Oberflächenschicht kommt es dabei mit zunehmender Schichtdicke d zu einer Abnahme der relativen Emissionsintensität, die je nach angenommener Schichtdicke eine unterschiedlich ausgeprägte Winkelabhängigkeit zeigt. Durch die Berechnungen wird deutlich, daß mit abnehmender Informationstiefe also bei $\alpha = 45^\circ \rightarrow 90^\circ$ und $\alpha = 45^\circ \rightarrow 0^\circ$ in beiden Fällen der Einfluß der Cu-armen Oberflächenschicht auf das Intensitätsverhältnis zunimmt. Es fällt dabei auf, daß selbst bei einer Schichtdicke von $d = 0$ nm eine Änderung mit dem Austrittswinkel festgestellt werden kann, wobei die Werte von $I^{Cu}(0^\circ)/I^{Ga}(0^\circ) \approx 3.5$ einen leichten, annähernd linearen, Abfall auf $I^{Cu}(90^\circ)/I^{Ga}(90^\circ) \approx 3.3$ zeigen. Dieser Sachverhalt kann mit den unterschiedlichen Absorptionslängen Γ_{Vol} der Cu L- und Ga L-Strahlung (Tabelle 4.1) erklärt werden, die im Fall der Cu L-Strahlung mit $\Gamma_{Vol}(929.7 \text{ eV}) = 430$ nm um 23 nm höher liegt als die der Ga L-Strahlung ($\Gamma_{Vol}(1097.9 \text{ eV}) = 407$ nm). Im Gegensatz dazu wird der Verlauf bei der maximalen Dicke der Oberflächenschicht ($d = 500$ nm) durch die Absorptionslängen Γ_{Of} im Cu-armen Material dominiert. In diesem Fall ist die Absorptionslänge der Ga L-Strahlung mit $\Gamma_{Of}(1097.9 \text{ eV}) = 565$ nm

größer als die der Cu L-Strahlung ($\Gamma_{\text{Of}}(929.7 \text{ eV}) = 454 \text{ nm}$), wodurch mit zunehmendem Austrittswinkel α ein ansteigender Trend in der relativen Emissionsintensität deutlich wird.

Die Modellrechnungen in Abbildung 4.4 b) zeigen, daß die Untersuchung relativer Emissionsintensitäten durch AXES wertvolle Erkenntnisse über die Tiefenverteilung von Cu und Ga in einer Probe liefern kann. Durch die Untersuchung der niederenergetischen Strahlung der L-Übergänge von Cu und Ga werden dabei Informationstiefen im Bereich von $30 \text{ nm} \leq IT_{\text{AXES}} \leq 452 \text{ nm}$ erreicht (siehe Abschnitt 2.4.2). Damit erschließt sich durch AXES ein variabler Tiefenbereich, der kaum durch andere zerstörungsfreie Methoden zugänglich ist und mit dem prinzipiell für das Material Cu(In,Ga)Se₂ die tiefenabhängige Elementverteilung von Cu und Ga untersucht werden kann.

Entwicklung eines C++-Programms zur Berechnung von Emissionsintensitäten $I^{\text{E}}(\alpha)$ von einem Schichtsystem mit quasi-kontinuierlicher Konzentrationsverteilung

Durch die Gleichungen 4.6, 4.7 und 4.8 kann prinzipiell auch die Emissionsintensität $I^{\text{E}}(\alpha)$ eines Systems berechnet werden, das kontinuierliche Konzentrationsänderungen mit der Schichttiefe x aufweist. Dazu wurde ein C++-Programm entwickelt, durch das die Emissionsintensität für kontinuierliche Konzentrationsprofile $C^k(x)$ berechnet werden kann. Das Modell zu dem Programm beruht auf dem allgemeinen Schichtsystem, das in Abbildung 4.3 dargestellt ist und geht von äquidistanten Schichten $d_n = x_n - x_{n-1} = 1 \text{ nm}$ aus. Durch diese, im Vergleich zu den betrachteten Absorptionslängen von mehreren hundert Nanometer (siehe Abschnitt 2.2.2), geringe Schichtdicke kann durch die Gleichungen 4.6 bis 4.8 die Emissionsintensität für einen quasi-kontinuierlichen Verlauf der Element-Konzentrationen ($C_n^k \approx C^k(x)$) eines emittierenden Elements k berechnet werden. Dabei werden 4000 Schichten im Tiefenbereich von $x = 0$ bis 4000 nm angenommen, wodurch ein Tiefenbereich berücksichtigt wird, der um ein Vielfaches über den betrachteten Informationstiefen liegt. Das Programm führt diese numerische Integration in Winkelschritten von $\Delta\alpha = 0.01 \text{ rad} \approx 0.57^\circ$ im Winkelbereich zwischen $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$ aus. Zur Bestimmung der von der Zusammensetzung und Photonenenergie abhängigen Absorptionslängen $\Gamma_n(E)$ wurde analog zu der exemplarischen Berechnung in Abschnitt A.4 vorgegangen. Um im Fall von Cu(In,Ga)Se₂ die Dichte ρ_n für eine bestimmte Zusammensetzung zu berechnen, wurde auf den Formalismus von I. Kötschau [Köt02] zurückgegriffen und in das Programm implementiert. Eine Beschreibung dieses Formalismus wird dabei in Abschnitt A.8 gegeben.

4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die prinzipiellen Vorgehensweisen bei der Modellierung von Messdaten beschrieben, durch die aus den Untersuchungen durch HIKE einerseits und AXES andererseits tiefenabhängige Informationen über die Elementverteilung in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten gewonnen werden können. Durch die Modellrechnungen für die beiden Methoden zu dem Zweischichtmodell mit einer Cu-verarmten Oberflächenschicht: Cu_{0.3}(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂/Cu(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂, konnte die Entwicklung der Messdaten bei unterschiedlichen Informationstiefen und Schichtdicken d der Oberflächenschicht analysiert werden. Es hat sich dabei gezeigt, daß sich durch die beiden Methoden zwei komplementäre Tiefenbereiche erschließen durch die wertvolle Informationen über die tiefenabhängige Zusammensetzung von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten gewonnen werden können. Im Fall von HIKE gilt dies für Informationstiefen zwischen 6 und 26 nm. Durch AXES wird dazu mit $30 \text{ nm} \leq IT_{\text{AXES}} \leq 452 \text{ nm}$ ein komplementärer Tiefenbereich erreicht.

5 Einfluß der Rauigkeit von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ bei winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie

Das Ziel dieser Arbeit ist die tiefenabhängige Untersuchung der Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten. Wie in den vorangegangenen Kapiteln erläutert wurde, können durch winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie im weichen Röntgenbereich ($h\nu < 1500 \text{ eV}$) (AXES)¹ variable Informationstiefen (IT) von $30 \text{ nm} \leq IT_{\text{AXES}} \leq 452 \text{ nm}$ erreicht werden (siehe Abschnitt 4.2 und 2.4.2).

In diesem Kapitel werden AXES-Messungen gezeigt, durch die die Möglichkeiten und Grenzen winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie untersucht werden. Eine zentrale Rolle spielt dabei der Einfluß der Rauigkeit der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten auf die Messungen. Für die Untersuchung wurden zwei $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit verschiedenen Deckschichten (CdS und $\text{Zn}(\text{S,O})$) präpariert, die zur Oberflächenmorphologie der polykristallinen Absorberschichten konform verlaufen. Eine unbeschichtete $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Probe dient als Referenz für die winkelabhängigen Messungen. Durch das unterschiedliche Absorptionsverhalten der Deckschichten bei den Photonenenergien der Cu-L- und Ga-L-Strahlung, ist dabei eine unterschiedliche Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität der beiden Linien ($I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$) zu erwarten. Durch den Vergleich der Messdaten mit Modellrechnungen für idealisierte (glatte) Zweischichtsysteme wird der Einfluß der Rauigkeit untersucht und die prinzipielle Genauigkeit von AXES-Messungen abgeschätzt.

In Abschnitt 5.1 wird zunächst auf präparative Einzelheiten zu den untersuchten Proben eingegangen, wobei unter anderem auf die Oberflächenmorphologie der gemessenen Schichten eingegangen wird. In Abschnitt 5.2 werden AXES-Simulationsrechnungen für idealisierte (glatte) Zweischichtsysteme gezeigt, durch die das unterschiedliche Absorptionsverhalten der Deckschichten deutlich wird. In Abschnitt 5.3 wird zunächst durch die Probe mit der CdS-Bedeckung der Fall untersucht, bei dem ein Signal von der Deckschicht ($\text{Cd } M_{4,5}N_{2,3}$) und ein Signal von der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Basisschicht ($\text{In } M_{4,5}N_{2,3}$) emittiert wird. Anschließend wird die Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ der Emissionslinien Cu $L_3M_{4,5}$ und Ga $L_3M_{4,5}$ betrachtet, wobei in diesem Fall beide Signale (I^{Cu} und I^{Ga}) von der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Basisschicht kommen. In Abschnitt 5.4 werden die Ergebnisse hinsichtlich des Einflusses der Oberflächenrauigkeit, der Tiefenverteilung von Cu und Ga und einer Abschätzung zur Tiefenauflösung diskutiert. In Abschnitt 5.5 werden die wesentlichen Inhalte dieses Kapitels zusammengefasst.

¹Englisch: Angle dependent X-ray Emission Spectroscopy.

5.1 Anmerkungen zur Präparation der untersuchten Proben

Für die vorliegende Untersuchung wurden zwei Cu(In,Ga)Se₂-Proben mit verschiedenartigen Deckschichten versehen: Cu(In,Ga)Se₂/CdS (CIGSe/CdS) und Cu(In,Ga)Se₂/Zn(S,O) (CIGSe/Zn(S,O)), eine dritte unbeschichtete Probe diente als Referenz. Die beiden Deckschichten wurden jeweils in einem chemischen Bad abgeschieden, wobei diese Depositionsmethode zu den Standard-Prozessschritten bei der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen² zählt. Für einen Überblick zur Vorgehensweise bei der nasschemischen Abscheidung wird auf eine Arbeit von Ennaoui et. al. [EBK⁺06] verwiesen.

Abbildung 5.1 zeigt Aufnahmen von Querschnitten der beiden beschichteten Proben, die durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) aufgenommen wurden. Die Aufnahmen zeigen, daß die CdS- und Zn(S,O)-Deckschicht jeweils mit der Oberflächenmorphologie der polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Proben konform verlaufen und dabei eine weitgehend homogene Schichtdicke aufweisen. Durch die Aufnahmen kann weiterhin die Rauigkeit der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten spezifiziert werden. So zeigen sich an Korngrenzen (KG) Höhenunterschiede von bis zu 100 nm. Dagegen ist die Rauigkeit auf den einzelnen Cu(In,Ga)Se₂-Körnern, bei Korngrößen von durchschnittlich einem Mikrometer, wesentlich geringer. Hier kann über laterale Bereiche von mehreren hundert Nanometer eine Rauigkeit festgestellt werden, bei der Höhenunterschiede unterhalb von 30 nm liegen. Anhand von über 10 weiteren Querschnittsaufnahmen pro Probe wurde jeweils an bis zu 40 Stellen die Schichtdicken bestimmt, die mit $d_{\text{REM}}^{\text{Zn(S,O)}} = (16 \pm 10) \text{ nm}$ und $d_{\text{REM}}^{\text{CdS}} = (33 \pm 10) \text{ nm}$ angegeben werden können.

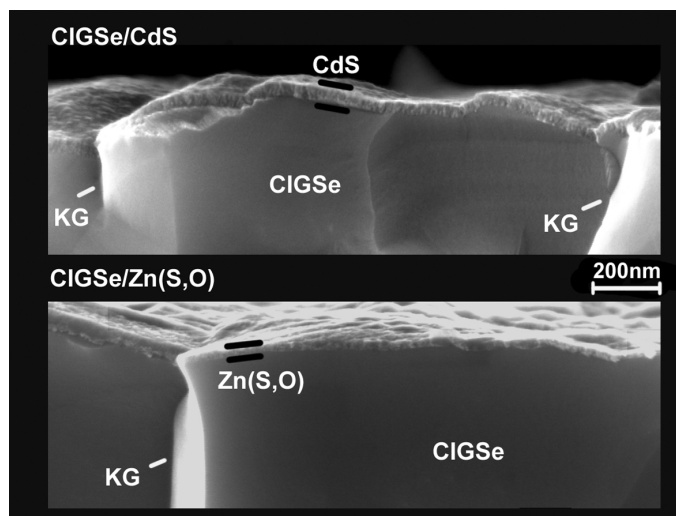


Abbildung 5.1: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Querschnitten der beiden beschichteten Cu(In,Ga)Se₂-Proben (CIGSe/CdS und CIGSe/Zn(S,O)), an denen die AXES-Messungen durchgeführt wurden. Die Deckschichten sind durch die schwarzen Doppellinien hervorgehoben, Korngrenzen (KG) sind markiert.

Die Zusammensetzung der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) über Kalibrierproben bestimmt (siehe dazu auch Abschnitt 6.3). Der unbedeckte und die Zn(S,O)-bedeckte Probe stammen aus demselben Herstellungsprozess und zeigen einen integralen Cu-Gehalt

²Die Schichtstruktur der Solarzellen ist dabei: Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO, bzw. Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/Zn(S,O)/ZnO

von $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}} = 0.85 \pm 0.04$ und einen Ga-Gehalt von $(C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}} = 0.32 \pm 0.03$. Die Cu(In,Ga)Se₂-Schicht der CdS-bedeckten Probe wurde in einem anderen Prozess hergestellt und hat eine Zusammensetzung von $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}} = 0.87 \pm 0.04$, bzw. $(C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}} = 0.38 \pm 0.03$. Das Verhältnis von Schwefel und Sauerstoff im nasschemisch abgeschiedenen Zn(S,O) wurde durch quantitative XPS-Messungen bei Al K_α-Anregung (1486.6 eV) zu $C^{\text{S}}/(C^{\text{S}} + C^{\text{O}}) = 0.5 \pm 0.1$ bestimmt³ und ist im Rahmen der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur [BMCT04].

5.2 Simulation von AXES-Messungen

Für die AXES-Messungen werden, wie in Abschnitt 3.2.2 erläutert, jeweils die Intensitäten zweier Emissionslinien bei einer Serie von Austrittswinkeln α gemessen. In einem ersten Schritt wird dazu die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ der Emissionslinien Cd M_{4,5}N_{2,3} (341.3 eV) (Cd-M) und In M_{4,5}N_{2,3} (370.4 eV) (In-M) betrachtet, wobei in diesem Fall ein Signal von der Deckschicht ($I^{\text{Cd}}(\alpha)$) und ein Signal von der Cu(In,Ga)Se₂-Basisschicht ($I^{\text{In}}(\alpha)$) kommt. Im zweiten Schritt wird der Fall untersucht werden, bei dem beide Signale von der Cu(In,Ga)Se₂-Basisschicht kommen. Dazu liegt der Fokus auf der Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ der Emissionslinien Cu L₃M_{4,5} (929.7 eV) (Cu-L) und Ga L₃M_{4,5} (1097.9 eV) (Ga-L), das im Vergleich für alle drei Proben untersucht wird.

In den folgenden theoretischen Vorüberlegungen werden idealisierte Zweischichtsysteme angenommen, für die die jeweiligen relativen Emissionsintensitäten auf Basis der Gleichungen 4.6 bis 4.8 simuliert wurden. Die Vorgehensweise ist dabei analog zu den Simulationen in Abschnitt 4.2. Zunächst wird der Fall des Zweischichtsystems CIGSe/CdS betrachtet, bei dem die Winkelabhängigkeit im Verhältnis der Intensitäten $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ untersucht wird. Die explizite mathematische Berechnung für die Intensitäten $I^{\text{Cd}}(\alpha)$ und $I^{\text{In}}(\alpha)$ ist durch die Gleichungen A.25 bis A.26 im Anhang (Abschnitt A.9) gegeben, wobei von einer Anregungsenergie von $E_0^{\text{Cd/In}} = 500$ eV ausgegangen wird. Die entsprechenden Parameter (Absorptionslängen Γ , Dichten ρ und Konzentrationen C) zur Darstellung der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ als Funktion des Austrittswinkels α sind ebenfalls im Anhang in Tabelle A.12 zusammengefasst.

Abbildung 5.2 zeigt die Berechnungen von $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ für die simulierten Schichtdicken: $d^{\text{CdS}} = 0; 5; 10; 20; 30$ und 50 nm. Zu kleinen Austrittswinkeln $\alpha \rightarrow 0^\circ$ wird dabei jeweils die Weglänge der **emittierten** Strahlung in Richtung der Spektrometerachse durch das Material zunehmend länger (vergleiche Abbildung 2.10). Dadurch kommt es durch die CdS-Schicht zu einer verstärkten Absorption der In-M-Emission im Vergleich zur Cd-M-Emission, wodurch es zu einem Anstieg der relativen Emissionsintensität in Abbildung 5.2 kommt. Zu großen Austrittswinkeln $\alpha \rightarrow 90^\circ$ wird mit zunehmender Weglänge der **anregenden** Strahlung durch die CdS-Schicht der Anteil der In-M-Emission zunehmend unterdrückt, wodurch es ebenfalls zu einem Anstieg von $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ kommt (siehe dazu auch Abschnitt 2.4.2 und 4.2).

In einem weiterführenden Schritt wird nun die Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ der Cu-L- und Ga-L-Emissionslinien betrachtet werden. Hier steht der Vergleich der Schichtsysteme CIGSe/CdS und CIGSe/Zn(S,O) im Vordergrund. Wie für die Simulationen in Abbildung 5.2, werden dabei die Absorptionscharakteristika der angenommenen Materialien berück-

³Für die Quantifizierung wurden die Detailspektren der Photoelektronenlinien Zn2p_{3/2}, S2p_{3/2} und O1s von der CIGSe/Zn(S,O)-Probe ausgewertet.

5 Einfluß der Rauigkeit von Cu(In,Ga)Se₂ bei winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie

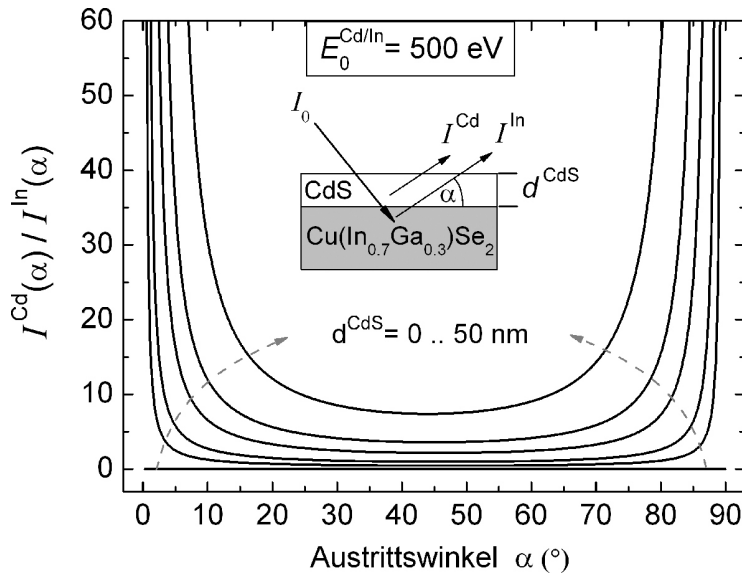


Abbildung 5.2: Simulationskurven nach den Gleichungen A.27 und A.26 der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ als Funktion des Austrittswinkels α bei einer Anregungsenergie $E_0^{\text{Cd/In}} = 500 \text{ eV}$ für verschiedene Schichtdicken d^{CdS} . Das für die Simulation angenommene Schichtsystem ist als eingesetzte Graphik gezeigt.

sichtigt, wobei die expliziten mathematischen Berechnungen für die Intensitäten $I^{\text{Cu}}(\alpha)$ und $I^{\text{Ga}}(\alpha)$ im Anhang (Abschnitt A.9) gezeigt sind. Da zur Anregung der Cu-L- und Ga-L-Emission die atomaren Energieniveaus Cu L₃ ($E_B = 932.1 \text{ eV}$, Cu2p_{3/2}) und Ga L₃ ($E_B = 1117.7 \text{ eV}$, Ga2p_{3/2}) ionisiert werden müssen, wird hier, analog zu den später gezeigten Experimenten, von einer Anregungsenergie von $E_0^{\text{Cu/Ga}} = 1200 \text{ eV}$ ausgegangen. Sämtliche Parameter zur Darstellung der Funktion $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ in Abhängigkeit des Austrittswinkels α sind in analoger Weise zu obiger Berechnung im Anhang in Tabelle A.13 zusammengefasst.

Abbildung 5.3 zeigt die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ in Abhängigkeit von α im Vergleich für die Deckschichten CdS und Zn(S_{0.5}O_{0.5}) bei angenommenen Schichtdicken $d^{\text{CdS}} = d^{\text{Zn(S,O)}} = 0; 5; 10; 20; 30$ und 50 nm . Für den Fall ohne Deckschicht ($d^{\text{CdS}} = d^{\text{Zn(S,O)}} = 0 \text{ nm}$), der in Abbildung 5.3 durch die schwarz gestrichelte Linie gezeigt ist, kann keine wesentliche Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität festgestellt werden (siehe dazu auch die Berechnungen in Abbildung 4.4, sowie die entsprechende Diskussion in Abschnitt 4.2). Jedoch zeigt sich für die beiden Deckschichten eine unterschiedliche Winkelabhängigkeit, die sich bei Austrittswinkeln unter $\alpha \approx 30^\circ$ im Fall von CdS in einer Abnahme und im Fall von Zn(S,O) in einer Zunahme in der relativen Emissionsintensität äußert. Die Ausprägung dieses Effektes ist im Fall der Zn(S,O)-Deckschicht stärker als bei der CdS-Deckschicht und nimmt generell in beiden Fällen mit zunehmender Schichtdicke zu. Bei Austrittswinkeln $\alpha > 30^\circ$ zeigt sich jeweils nur eine geringfügige Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$. Ein weiterer Effekt der durch die Berechnungen beobachtet werden kann, ist die zunehmende vertikale Verschiebung der Kurven mit steigender Schichtdicke, die bei der Zn(S,O)-Deckschicht ebenfalls stärker ausfällt als bei der CdS-Deckschicht.

Die unterschiedliche Winkelabhängigkeit bei verschiedenen Schichtdicken der Modellsysteme kann anhand der Absorptionslängen $\Gamma(E)$ der beiden Deckschichten bei den entsprechenden Photonen-

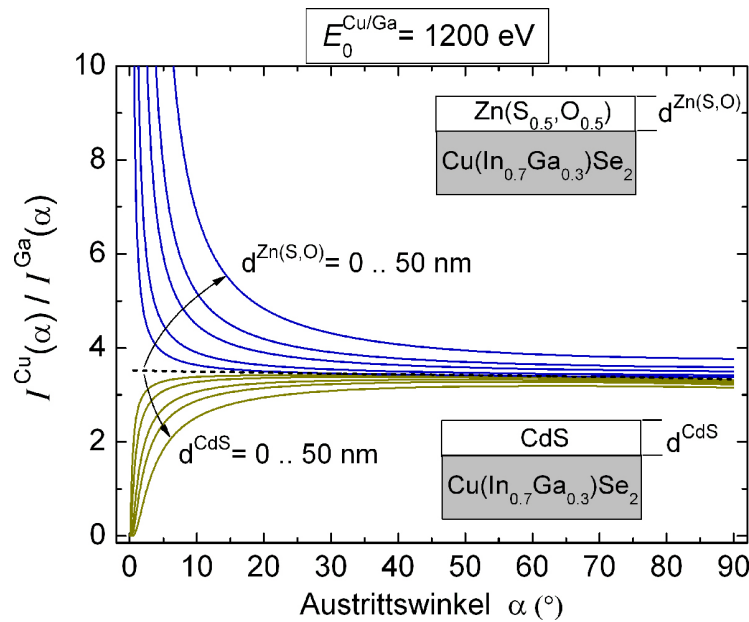


Abbildung 5.3: Simulation der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ als Funktion des Austrittswinkels α bei einer Anregungsenergie von $E_0^{\text{Cu/Ga}} = 1200$ eV für verschiedene Schichtdicken d^{CdS} , bzw. $d^{\text{Zn(S,O)}}$. Die für die Berechnungen nach den Gleichungen A.30 und A.31 angenommenen Schichtsysteme sind in der Graphik schematisch dargestellt. Die schwarz gestrichelte Linie stellt die Berechnung für $d = 0$ nm dar.

energien (E) verstanden werden. In Abbildung 5.4 sind dazu die Absorptionslängen von CdS, Zn(S_{0.5}S_{0.5}) und Cu(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂ in Abhängigkeit der Photonenenergie dargestellt. Die expliziten Werte für die Simulationen sind im Anhang in Tabelle A.13 im Anhang zusammengestellt. Die Absorptionslängen wurden in analoger Weise zu dem Verfahren in Abschnitt 2.2.2 bestimmt, wobei auf die Datenbank von B.L. Henke et. al. [HGD93a, HGD93b] zurückgegriffen wurde. Die Photonenenergien der Cu-L- und Ga-L-Linie sowie die angenommene Anregungsenergie $E_0^{\text{Cu/Ga}} = 1200$ eV sind jeweils durch vertikale Linien markiert.

Die Cu-L-Emission wird mit einer Absorptionslänge von $\Gamma_{\text{CuL}}^{\text{CdS}}(929.7 \text{ eV}) = 278$ nm in der CdS-Deckschicht stärker absorbiert als die Ga-L-Emission mit $\Gamma_{\text{GaL}}^{\text{CdS}}(1097.9 \text{ eV}) = 405$ nm. Damit kommt es für den Fall des Schichtsystems CIGSe/CdS über den gesamten Winkelbereich zu geringeren Werten im Verhältnis $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ im Vergleich zum unbedeckten Fall ($d^{\text{CdS}} = 0$ nm). Mit abnehmendem Austrittswinkel und damit zunehmender Weglänge der gemessenen Strahlung durch die CdS-Deckschicht, gewinnt die unterschiedliche Absorption zunehmend an Einfluß und führt so zu dem starken Abfall in der relativen Emissionsintensität bei $\alpha \leq 30^\circ$. Im Fall der Deckschicht aus Zn(S_{0.5},O_{0.5}) sind die Verhältnisse durch die Zn2p-Absorptionskante bei einer Photonenenergie von 1022 eV umgekehrt. Hier wird die Ga-L-Emission mit $\Gamma_{\text{GaL}}^{\text{Zn(S,O)}}(1097.9 \text{ eV}) = 290$ nm stärker absorbiert als die Cu-L-Emission, die in Zn(S_{0.5},O_{0.5}) eine Absorptionslänge von $\Gamma_{\text{CuL}}^{\text{Zn(S,O)}}(1097.9 \text{ eV}) = 918$ nm aufweist⁴. Somit kommt es für das CIGSe/Zn(S,O)-Schichtsystem im Vergleich zum unbe-

⁴Es sei hier darauf hingewiesen, daß es nur eine untergeordnete Rolle spielt, daß es sich bei dem Material um ein Mischsystem von ZnS und ZnO handelt. Der relevante Punkt ist hier der Zn-Gehalt der Schicht, der das Absorptionsverhalten bei den betrachteten Photonenenergien durch die Zn2p-Absorptionskante maßgeblich bestimmt.

5 Einfluß der Rauigkeit von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ bei winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie

deckten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ über den gesamten Winkelbereich zu größeren Werten in der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$. Analog zu obiger Überlegung wirkt sich die unterschiedliche Absorption der Cu-L- und Ga-L-Linie bei kleinen Austrittswinkeln und damit großen Weglängen der gemessenen Strahlung durch die $\text{Zn}(\text{S,O})$ -Deckschicht zunehmend auf die relative Emissionsintensität aus und führt so zu dem starken Anstieg bei Austrittswinkeln $\alpha \leq 30^\circ$.

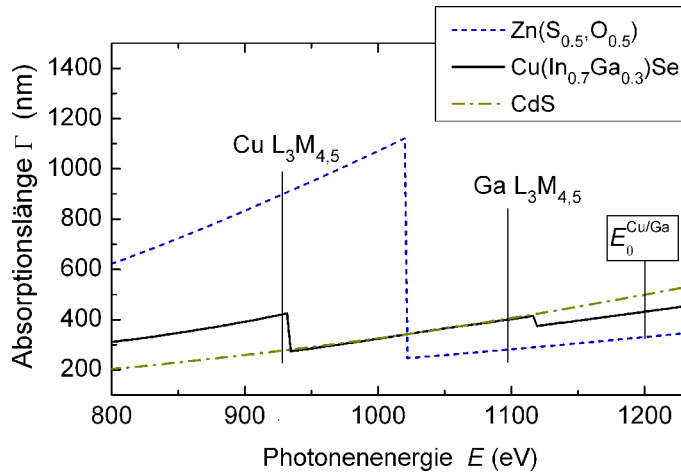


Abbildung 5.4: Absorptionslängen in Abhängigkeit der Photonenergie $\Gamma(E)$ für CdS , $\text{Zn}(\text{S}_{0.5}\text{O}_{0.5})$ und $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ (nach [HGD93a, HGD93b]). Die Photonenergien der hier betrachteten Emissionslinien $\text{Cu L}_3\text{M}_{4,5}$ und $\text{Ga L}_3\text{M}_{4,5}$ sowie die angenommene Anregungsenergie $E_0^{\text{Cu/Ga}}$ sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

Mit den in diesem Abschnitt gezeigten Simulationsrechnungen zu den relativen Emissionsintensitäten in den Abbildungen 5.2 und 5.3 wird deutlich, daß durch die Deckschichten mit CdS und $\text{Zn}(\text{S,O})$ eine unterschiedliche Winkelabhängigkeit erwartet werden kann. Damit zeigt sich die gute Eignung der beiden Deckschichtmaterialien für experimentelle Untersuchungen zum Einfluß der Oberflächenrauigkeit von polykristallinen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten auf AXES-Messungen.

5.3 Experimentelle AXES-Ergebnisse

Im vorangegangenen Abschnitt wurden durch mathematische Simulationen die unterschiedlichen Absorptionscharakteristika der beiden Deckschichten $\text{Zn}(\text{S,O})$ und CdS für Photonenergien der Cu-L- und Ga-L-Emission von der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht herausgestellt (siehe Abbildung 5.3). Dabei kommt es zu einer unterschiedlichen Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ für die beiden Schichtsysteme. Weiterhin konnte anhand der Simulationsrechnungen in Abbildung 5.2 für eine CdS -Deckschicht auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ gezeigt werden, welche Winkelabhängigkeit für die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ zu erwarten ist. Die Schichtsysteme sind damit gut geeignet um Effekte durch die Rauigkeit an den polykristallinen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten zu untersuchen. Durch Kurvenanpassungen auf Basis der Simulationen in den Abbildungen 5.2 und 5.3, werden in diesem Abschnitt experimentelle AXES-Ergebnisse mit den idealisierten (glatten) Zweischichtsystemen verglichen, um den Einfluß der Rauigkeit der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten auf die AXES-Messungen abzuschätzen.

Untersuchung der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ für die CIGSe/CdS-Probe

In diesem Abschnitt werden die AXES-Messungen von der Cu(In,Ga)Se₂-Probe mit der CdS-Deckschicht gezeigt. Es wird dabei die Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität für den Fall untersucht, bei dem ein Signal aus der CdS-Deckschicht ($I^{\text{Cd}}(\alpha)$) und ein Signal vom Cu(In,Ga)Se₂-Basisschicht ($I^{\text{In}}(\alpha)$) kommt. Für die Messungen wurden die Spektren der Emissionen Cd M_{4,5}N_{2,3} (341.3 eV) (Cd-M) und In M_{4,5}N_{2,3} (370.4 eV) (In-M) bei einer Anregungsenergie von $E_0^{\text{Cd/In}} = 500$ eV für eine Serie von Austrittswinkeln α aufgenommen⁵. Die beiden Emissionslinien wurden durch Gitter #2 in erster Beugungsordnung simultan aufgenommen (siehe Abschnitt 3.2.2).

In Abbildung 5.5 a) sind für die CIGSe/CdS-Probe Spektren von der Winkelserie mit den Cd-M- und In-M-Emissionslinien gezeigt, durch die die Winkelabhängigkeit deutlich wird. Für die Darstellung wurden die Spektren bezüglich des Maximums der Cd-M-Emission auf $I_{\text{max}}^{\text{Cd}} = 1$ normiert. Bei einem Winkel von $\alpha = 42.5^\circ$ kann relativ zur Cd-M-Emission eine maximale In-M-Intensität festgestellt werden. Zu kleineren, sowie zu größeren Austrittswinkeln ($\alpha = 72.5^\circ$ und $\alpha = 9.5^\circ$) zeigt sich jeweils eine Abnahme des In-M-Signals im Vergleich zu Cd-M. Bei einem Winkel von $\alpha = 1.5^\circ$ kann eine verschwindende Intensität der In-M-Emission festgestellt werden. Dies deutet auf eine Informationstiefe unterhalb der CdS-Schichtdicke $d_{\text{REM}}^{\text{CdS}} = (33 \pm 10)$ nm (Abschnitt 5.1) hin und bestätigt damit das Potential der Methode, für das polykristalline Material Cu(In,Ga)Se₂ eine hohe Oberflächenempfindlichkeit zu erreichen.

In Abbildung 5.5 b) sind die Daten der Winkelserie in Form der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ in Abhängigkeit des Austrittswinkels (α) dargestellt. Das Spektrum bei $\alpha = 1.5^\circ$ (Abbildung 5.5 a)) ist dabei nicht als Messpunkt in Abbildung 5.5 b) enthalten, da bei diesem Austrittswinkel keine quantifizierbare In-M-Intensität bestimmt werden kann. Wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, wurden die Intensitäten $I^{\text{Cd}}(\alpha)$ und $I^{\text{In}}(\alpha)$ bei den einzelnen Austrittswinkeln durch die Anpassung von Voigt-Flächenfunktionen an die Emissionslinien bestimmt⁶. Die Fehlerbalken für die relative Emissionsintensität reflektieren dabei die Genauigkeit der jeweiligen Kurvenanpassungen. Die Genauigkeit nimmt dabei zu den Extremwinkeln $\alpha \rightarrow 0^\circ$ und $\alpha \rightarrow 90^\circ$ durch die zunehmend schwache In-M-Emission ab. Hinzu kommt, daß bei den Extremwinkeln grundsätzlich eine geringere Zählrate erreicht wird (vergleiche dazu Abschnitt 3.2.2 und 3.2).

Die Änderungen der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ mit dem Austrittswinkel zeigen einen Anstieg der relativen Intensität der Cd-Emission für kleine ($\alpha < 30^\circ$) und für große ($\alpha > 60^\circ$) Austrittswinkel und zeigen damit eine Verringerung der Informationstiefe in diesen Fällen. Analog zu den AXES-Simulationen in Abbildung 5.2 werden durch die Kurven in Abbildung 5.5 b) Modellrechnungen gezeigt, die an die AXES-Messdaten angepasst wurden. Für die Kurvenanpassung wurde die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ nach den Gleichungen A.27 und A.26 (siehe Anhang Abschnitt A.9) berechnet und durch die Variation der Schichtdicke d^{CdS} sowie einem Proportionalitätsfaktor (Gleichung A.28) an die Messdaten angepasst⁷. Um die Kurvenform besser mit den

⁵Zur Anregung der Cd-M- und In-M-Emission müssen die atomaren Energieniveaus In M_{4,5} ($E_B \approx 455$ eV) und Cd M_{4,5} ($E_B \approx 410$ eV) ionisiert werden, daher wurde mit $E_0^{\text{Cd/In}} = 500$ eV eine Anregungsenergie gewählt, die über diesen Werten liegt.

⁶Da die beiden Emissionslinien (Cd-M und In-M) eine Überschneidung zeigen, können die Intensitäten durch die Anpassung der Voigt-Flächenfunktionen getrennt werden.

⁷Bei dem Proportionalitätsfaktor handelt es sich im Grunde um den nicht bekannten Quotienten aus den Übergangswahrscheinlichkeiten und der Spektrometerfunktion für die betrachteten Emissionslinien (siehe Abschnitt 4.2).

5 Einfluß der Rauigkeit von Cu(In,Ga)Se_2 bei winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie

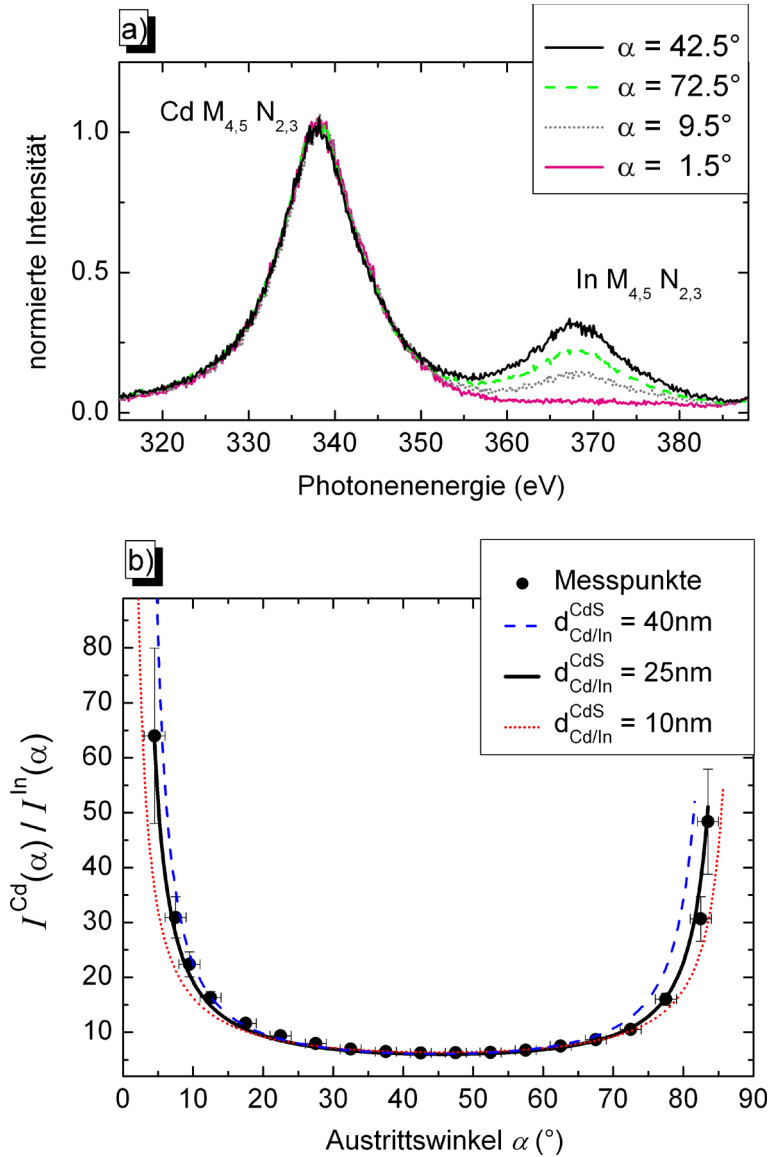


Abbildung 5.5: a): Spektren der Cd $M_{4,5} N_{2,3}$ - und In $M_{4,5} N_{2,3}$ -Emissionen für einige vier verschiedene Austrittswinkel α für die Probe CIGSe/CdS. Die Spektren wurden auf das Maximum der Cd-M-Linie normiert: $I_{\text{max}}^{\text{Cd}} = 1$. b): Relative Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha) / I^{\text{In}}(\alpha)$ in Abhängigkeit des Austrittswinkels α . Die Kurven stellen analoge Berechnungen zu Abbildung 5.2 nach den Gleichungen A.27 und A.26 für verschiedene Dicken der CdS-Deckschicht dar.

Messdaten vergleichen zu können, wurden alle drei gezeigten Kurven durch den Proportionalitätsfaktor auf das Minimum der Messdaten normiert. Die durchgezogene schwarze Kurve in Abbildung 5.5 b) zeigt die optimierte Anpassung bei einer angenommenen Schichtdicke von $d_{Cd/In}^{CdS} = 25$ nm, wobei im Folgenden mit $d_{Cd/In}^{CdS}$ die Schichtdicke bezeichnet wird, die über die relativen Emissionsintensitäten $I^{Cd}(\alpha)/I^{In}(\alpha)$ bestimmt wurde. Für die blau gestrichelte Kurve wurde $d_{Cd/In}^{CdS} = 40$ nm und für die rot gepunktete $d_{Cd/In}^{CdS} = 10$ nm angenommen. Durch die beiden Kurven kann für die optimierte Kurve (schwarz durchgezogen) der Fehler abgeschätzt werden: $d_{Cd/In}^{CdS} = (25 \text{ nm} \pm 15) \text{ nm}$. Ein Vergleich mit der Schichtdicke $d_{REM}^{CdS} = (33 \pm 10) \text{ nm}$, die durch REM-Aufnahmen bestimmt wurde (Abschnitt 5.1) zeigt dabei Übereinstimmung im Rahmen der Fehlergrenzen.

Untersuchung der relativen Emissionsintensität $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ im Vergleich für alle drei Proben

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse zur Winkelabhängigkeit in der relativen Emissionsintensität der Cu-L und Ga-L Emissionslinien $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ für alle drei Proben (die CIGSe/CdS-, CIGSe/Zn(S,O)- und die unbeschichtete Referenzprobe CIGSe-Ref) gezeigt und mit den AXES-Simulationen in Abbildung 5.3 verglichen. Für die Messungen wurden die Spektren der Emissionen Cu-L (929.7 eV) und Ga-L (1097.9 eV) bei einer Anregungsenergie von $E_0^{Cu/Ga} = 1200$ eV für eine Serie von Austrittswinkeln α aufgenommen. Die beiden Emissionslinien wurden durch Gitter #1 in zweiter Beugungsordnung simultan aufgenommen (siehe Abschnitt 3.2.2).

Abbildung 5.6 a) zeigt die relative Emissionsintensität $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ in Abhängigkeit des Austrittswinkels α für die Probe mit der Zn(S,O)-Deckschicht (CIGSe/Zn(S,O), rote Dreiecke), für die Probe mit der CdS-Deckschicht (CIGSe/CdS, schwarze Quadrate) und die unbeschichtete Probe (CIGSe-Ref, blaue offene Kreise). Analog zu den Ergebnissen in Abbildung 5.5 wurden die Intensitäten bei den einzelnen Austrittswinkeln α durch die Anpassung von Voigt-Flächenfunktionen an die Emissionslinien bestimmt. In Abbildung 5.6 b) ist für die CIGSe/Zn(S,O)-Probe exemplarisch ein Teil der Spektren gezeigt, durch die die Winkelabhängigkeit deutlich wird. Für die Darstellung wurden die Spektren bezüglich des Peakmaximums der Ga-L-Emission auf $I_{max}^{Ga} = 1$ normiert, wodurch die Winkelabhängigkeit in den Spektren deutlich gemacht werden kann.

Durch die Messungen, die in Abbildung 5.6 gezeigt werden, werden die Effekte der unterschiedlichen Absorptionscharakteristika der Deckschichten auf die relativen Emissionsintensitäten deutlich. Die unbeschichtete CIGSe-Referenzprobe zeigt dabei keine wesentliche Winkelabhängigkeit von $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$. Die CdS-bedeckte Probe zeigt bei kleinen Austrittswinkeln $\alpha \leq 30^\circ$ eine Abnahme um bis zu 20% von den Werten im übrigen Winkelbereich. Bei der Zn(S,O)-bedeckten Probe ist ein noch stärkerer Effekt zu beobachten. Hier kann im gleichen Winkelbereich ein Anstieg im Cu/Ga- Peakverhältnis um bis zu 44% festgestellt werden. An dieser Stelle muß nochmal erwähnt werden, daß die Cu(In,Ga)Se₂-Schicht mit der CdS-Bedeckung aus einem anderen Prozess kommt als die anderen beiden Proben, die beide im selben Herstellungsprozess gewachsen wurden. Das integrale Konzentrationsverhältnis der Chalkopyritschicht der CIGSe/CdS-Probe ist mit $C^{Cu}/C^{Ga} = 2.3$ um einen Faktor 0.85 kleiner als das integrale Konzentrationsverhältnis der anderen beiden Proben ($C^{Cu}/C^{Ga} = 2.7$) (siehe Abschnitt 5.1).

Wie bereits in Abschnitt 5.2 anhand von Abbildung 5.3 erläutert, kann die Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ der drei Proben in Abbildung 5.6 a) anhand der Absorptionslängen für die Cu-L- und Ga-L-Strahlung in der jeweiligen Deckschicht erklärt werden (Abbil-

5 Einfluß der Rauigkeit von Cu(In,Ga)Se₂ bei winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie

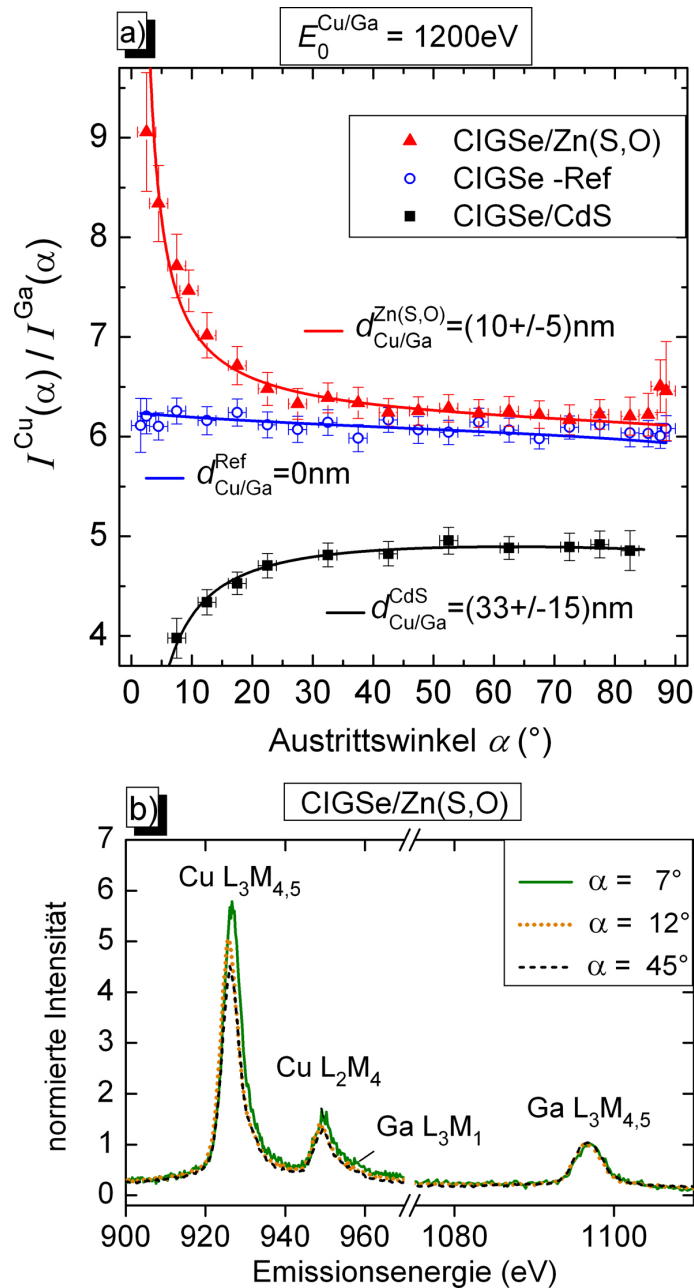


Abbildung 5.6: a): Relative Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ in Abhängigkeit des Austrittswinkels α bei Anregung mit $E_0 = 1200\text{ eV}$ der Proben CIGSe/Zn(S,O), CIGSe-Ref und CIGSe/CdS. Die durchgezogenen Linien stellen optimierte Kurvenanpassungen analog zu den Berechnungen in Abbildung 5.3 dar. b): Drei exemplarische Spektren von Probe CIGSe/Zn(S,O), die bezüglich des Maximums der Ga L₃M_{4,5}-Emission auf $I_{\text{max}}^{\text{Ga}} = 1$ normiert wurden und durch die die Winkelabhängigkeit der relativen Intensität deutlich wird.

dung 5.4). Die unbedeckte Referenzprobe zeigt durch die sehr ähnlichen Absorptionslängen der Cu-L- und Ga-L-Emission, sowie der Anregungsenergie ($E_0^{\text{Cu/Ga}} = 1200 \text{ eV}$) in Cu(In,Ga)Se_2 , keine besondere Winkelabhängigkeit⁸. Durch die Bedeckung mit CdS kommt es zu einer stärkeren Absorption der Cu-Emission im Vergleich zur Ga-Emission. Mit abnehmendem Austrittswinkel und damit zunehmender Weglänge der emittierten Strahlung⁹, wird die unterschiedliche Absorption zunehmend dominant und führt so zu der Verringerung der relativen Emissionsintensität bei $\alpha \leq 30^\circ$. Im Falle der Bedeckung mit der Zn(S,O)-Schicht ist die Lage umgekehrt. Hier wird durch die Deckschicht die Ga-Emission stärker absorbiert als die Cu-Emission. So wirkt sich bei kleinen Austrittswinkeln die unterschiedliche Absorption durch die große Weglänge der emittierten Strahlung zunehmend auf $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ aus und führt so zu dem Anstieg hin zu kleineren Austrittswinkeln $\alpha \leq 30^\circ$ (siehe auch Abschnitt 5.2).

Bei allen drei Proben kann bei größeren Austrittswinkeln $\alpha \geq 30^\circ$ kaum eine Winkelabhängigkeit festgestellt werden. Dies liegt an der geringen Weglänge, die die emittierte Strahlung in diesen Fällen durch die jeweilige Deckschicht zurücklegen muß. Dadurch wirkt sich die unterschiedliche Absorption der Emissionen der beschichteten Proben nur geringfügig auf die relative Emissionsintensität aus. Da die Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten der unbedeckten und der Zn(S,O)-beschichteten Proben vom gleichen Herstellungsprozess stammen, weisen sie auch die gleiche Stöchiometrie auf. Der direkte Vergleich der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ der beiden Proben zeigt selbst bei mittleren und größeren Austrittswinkeln ($30^\circ < \alpha \leq 88.5^\circ$) für die Zn(S,O)-Probe größere Werte. Die Abweichungen liegen dabei zwar nur in der Größenordnung der Fehlerintervalle, sind aber evident und können mit der größeren Absorption der Ga-Emission im Vergleich zur Cu-Emission in Zn(S,O) erklärt werden (siehe Abschnitt 5.2).

Analog zu den AXES-Simulationen in Abbildung 5.3 wurden durch die Kurven in Abbildung 5.5 b) Modellrechnungen gezeigt, die an die Messdaten angepasst wurden. Für die Kurvenanpassung wurde das Intensitätsverhältnis $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ nach den Gleichungen A.30 und A.31 berechnet und durch die Variation der Schichtdicke $d_{\text{Cu/Ga}}$ sowie dem Proportionalitätsfaktor (definiert durch Gleichung A.32) an die Messdaten angepasst. Durch die Schichtdicke $d_{\text{Cu/Ga}}$ wird dabei jeweils der Wert bezeichnet, der sich aus den Kurvenanpassungen an die Messdaten der entsprechenden relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ ergibt. Im Fall der unbeschichteten Referenzprobe ($d_{\text{Cu/Ga}}^{\text{Ref}} = 0 \text{ nm}$) wurde lediglich der Proportionalitätsfaktor variiert. Dadurch ergibt sich wie in Abbildung 5.6 beschrieben, $d_{\text{Cu/Ga}}^{\text{Zn(S,O)}} = (10 \pm 5) \text{ nm}$, $d_{\text{Cu/Ga}}^{\text{CdS}} = (33 \pm 15) \text{ nm}$ und nach Voraussetzung $d_{\text{Cu/Ga}}^{\text{Ref}} = 0 \text{ nm}$. Die Fehler wurden analog zu den Berechnungen in Abbildung 5.5 bestimmt, jedoch werden hier die Grenzanpassungen nicht gezeigt, um die Abbildung übersichtlich zu halten.

⁸Da die Absorptionslängen jedoch nicht identisch sind, zeigt die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ von kleinen zu großen Austrittswinkeln einen leichten annähernd linearen Abfall (siehe dazu die Diskussion in Abschnitt 4.2).

⁹Die Weglänge der emittierten Strahlung wird in dieser Arbeit allgemein mit W_E bezeichnet und ist durch Abbildung 2.10 definiert.

5.4 Diskussion

Im vorangegangenen Abschnitt 5.3 konnte gezeigt werden, daß die AXES-Messdaten der untersuchten Proben CIGSe/Zn(S,O), CIGSe-Ref und CIGSe/CdS weitgehend durch idealisierte Zweischichtmodelle beschrieben werden können (durchgezogene Linien in den Abbildungen 5.5 und 5.6). Bei den Kurvenanpassungen an die Messdaten der relativen Emissionsintensitäten in Abhängigkeit des Austrittswinkels α wurden dabei lediglich die Dicken der Deckschichten und der Proportionalitätsfaktor (Gleichung A.28, bzw. A.32) zur Skalierung der Kurven variiert, wodurch für die optimierten Kurven in allen Fällen eine vertretbare Übereinstimmung erreicht werden konnte.

Durch die Modellrechnung zur relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ für die CIGSe/CdS-Probe in Abbildung 5.5 b) ergibt sich die optimierte Anpassung mit einer Dicke der CdS-Schicht von $d_{\text{Cd/In}}^{\text{CdS}} = (25 \text{ nm} \pm 15)$ nm. Bei der Anpassung der Daten der Cu-L und Ga-L-Emissionen in Abbildung 5.6 a) ergibt sich in analoger Weise für die CdS-Schicht $d_{\text{Cu/Ga}}^{\text{CdS}} = (33 \pm 15)$ nm und für die Zn(S,O)-Schicht $d_{\text{Cu/Ga}}^{\text{Zn(S,O)}} = (10 \pm 5)$ nm. Ein Vergleich dieser Werte mit den Schichtdicken, die durch REM-Aufnahmen an Querschnitten der Proben bestimmt wurden ($d_{\text{REM}}^{\text{Zn(S,O)}} = (16 \pm 10)$ nm und $d_{\text{REM}}^{\text{CdS}} = (33 \pm 10)$ nm)¹⁰ kann Übereinstimmung im Rahmen der Fehlergrenzen festgestellt werden. Sämtliche ermittelten Schichtdicken sind in Tabelle 5.1 nochmal zum übersichtlicheren Vergleich zusammengestellt.

Tabelle 5.1: CdS- und Zn(S,O)-Schichtdicken, die aus den Kurvenanpassungen an die AXES-Messdaten (durchgezogene Kurven in den Abbildungen 5.5 und 5.6) ermittelt wurden. Zum Vergleich sind in der Spalte ganz rechts die REM-Schichtdicken aus Abschnitt 5.1 gezeigt.

Probe	$d_{\text{Cu/Ga}}$ (nm)	$d_{\text{Cd/In}}$ (nm)	d_{REM} (nm)
CIGSe/CdS	33 ± 15	25 ± 15	33 ± 10
CIGSe/Zn(S,O)	10 ± 5	—	16 ± 10

Einfluß der Rauigkeit

Im Hinblick auf die Rauigkeit der polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten in einem Bereich bis zu 100 nm (siehe Abschnitt 5.1), ist die gute Übereinstimmung der Messdaten mit den Modellrechnungen zunächst überraschend. Jedoch ist diese "globale" Rauigkeit, wie aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.1 hervorgeht, zu einem großen Teil auf Höhenunterschiede an Korngrenzen zurückzuführen. Auf einzelnen Kornoberflächen gibt es große Regionen, die sich über mehrere hundert Nanometer erstrecken, mit einer "lokalen" Rauigkeit auf den einzelnen Körnern von unter 30 nm. Ein Faktor, der sich dabei minimierend auf Fehler durch die Rauigkeit auswirken dürfte, ist die Tatsache, daß hier ausschließlich relative Intensitäten betrachtet werden. So werden sich Abschattungseffekte und Änderungen im Verhältnis von Oberflächen- und Volumenmaterial durch Rauigkeit auf zwei Emissionslinien ähnlich auswirken und damit die jeweilige relative Emissionsintensität weniger beeinflussen, als dies für die absoluten Intensitäten zutrifft.

Diese Betrachtungen lassen den Schluß zu, daß die relativen Intensitätsänderungen von AXES-Messungen an polykristallinem Cu(In,Ga)Se₂ auf Grundlage von Gleichung 4.6, unter der Annahme

¹⁰Siehe Abschnitt 5.1

von idealisierten (glatten) Schichtsystemen, beschrieben werden können und daß durch AXES die Informationstiefe prinzipiell auch für das polykristalline Material über mehrere hundert Nanometer kontrolliert werden kann. Die Tatsache, daß bei dem extremen Austrittswinkel $\alpha = 1.5^\circ$ sogar das gesamte In-Signal aus der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht durch die CdS-Schicht ($d_{\text{REM}}^{\text{CdS}} = (33 \pm 10) \text{ nm}$) absorbiert wird (siehe Abbildung 5.5 a)), unterstützt diese Feststellung nachdrücklich.

Tiefenverteilung von Kupfer und Gallium in Cu(In,Ga)Se₂

Durch die Winkelserie der unbeschichteten CIGSe-Referenzprobe in Abbildung 5.6 a) kann keine Abweichung von der Modellrechnung, die für eine homogene Verteilung von Kupfer und Gallium berechnet wurde, festgestellt werden. Die AXES-Messungen der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ wurden in einem Winkelbereich von $1.5^\circ \leq \alpha \leq 87.5^\circ$ durchgeführt, wobei den Extremwinkeln nach Gleichung 2.25 jeweils eine Informationstiefe von $IT_{\text{AXES}}^{\text{Cu-L}}(1.5^\circ) = 22 \text{ nm}$ bzw. $IT_{\text{AXES}}^{\text{Cu-L}}(87.5^\circ) = 55 \text{ nm}$ zugeordnet werden kann. Die maximale Informationstiefe wird mit $IT_{\text{AXES}}^{\text{Cu-L}}(45^\circ) = 452 \text{ nm}$ erreicht (vergleiche Abbildung 2.12). Die Messdaten der unbeschichteten Referenzprobe legen damit nahe, daß Kupfer und Gallium in einem Tiefenbereich von 22 nm bis 452 nm homogen verteilt sind. Dieses Ergebnis ist dabei nicht unbedingt zu erwarten, da an Cu(In,Ga)Se₂-Schichten zum einen von einer Cu-Verarmung an der Oberfläche und von einer Abnahme im Ga-Gehalt mit der Schichttiefe ausgegangen wird [SRS96, DHSK⁺00]. In beiden Fällen ist von einer Winkelabhängigkeit in der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ auszugehen. Weiterführende Untersuchungen zur Tiefenverteilung von Kupfer und Gallium in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten werden in den Kapiteln 6 und 7 beschrieben. Bei der Interpretation dieser Ergebnisse wird auf eine fortführende und konkretere Diskussion im Hinblick auf die Tiefenverteilung der beiden Elemente (Cu und Ga) eingegangen.

Abschätzungen zur Tiefenauflösung lokalisierter Grenzflächeneffekte

Anhand der Fehlergrenzen für die Kurvenanpassungen in den Abbildungen 5.5 b) und 5.6 a) ($\Delta d_{\text{Cd/In}}^{\text{CdS}} = 15 \text{ nm}$, $\Delta d_{\text{Cu/Ga}}^{\text{Zn(S,O)}} = 5 \text{ nm}$ und $\Delta d_{\text{Cu/Ga}}^{\text{CdS}} = 15 \text{ nm}$) kann eine Abschätzung für die Tiefenauflösung von AXES hinsichtlich stark lokalisierter Änderungen in der Zusammensetzung (Grenzflächeneffekte) getroffen werden. So kann ausgeschlossen werden, daß Unterstrukturen der Deckschichten durch kleine Konzentrationsänderungen in einem Tiefenbereich von einigen Nanometern durch AXES zugänglich sind.

Ein Effekt der diesbezüglich häufig diskutiert wird, ist eine Cd-Diffusion aus der nasschemisch abgeschiedenen CdS-Deckschicht in die Cu(In,Ga)Se₂-Schicht [ARKR⁺05, NK99, LR03a]. Hochaufgelöste EDX-Messungen in einem Transmissionselektronenmikroskop von Nakada et. al. [NK99] weisen auf eine Cd-Diffusion in die Cu(In,Ga)Se₂-Schicht von bis zu 10 nm. Die von Nakada et. al. [NK99] gezeigten EDX-Spektren weisen innerhalb dieser 10 nm auf eine Cd-Konzentration in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht von 2 – 5 at.%. Für eine einfache Abschätzung zur Genauigkeit von AXES soll hier das Ergebnis von Nakada et. al. [NK99] angenommen werden. Durch die Modellrechnung zu der AXES-Messung der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ (Abbildung 5.5 b)) konnte die Schichtdicke der CdS-Schicht mit einem Fehler von $\Delta d_{\text{Cd/In}}^{\text{CdS}} = 15 \text{ nm}$ bestimmt werden. Damit liegt die AXES-Fehlergrenze über der angenommenen Schichttiefe in der von einer Cd-Diffusion ausgegangen wurde. Mit Blick auf die Cd-Konzentration in CdS (50 at.%) kann damit leicht überschlagen werden, daß derart kleine und lokalisierte Konzentrationsänderungen im Bereich von 2 – 5 at.% Cadmium im Cu(In,Ga)Se₂, durch AXES nicht zugänglich sind. Analog verhält es sich bei der Zn(S,O)-Deckschicht, bei der man bei nasschemischer Abscheidung, von einer schwefelreichen Grenzfläche

zum Chalkopyrit ausgeht ([BEK⁺06, Mön06]).

5.5 Zusammenfassung

Der Vergleich der Modellrechnungen mit den AXES-Messdaten für die untersuchten Proben CIGSe/Zn(S,O), CIGSe/CdS und die CIGSe-Referenzprobe zeigt, daß die Winkelabhängigkeit der untersuchten relativen Emissionsintensitäten durch ideale (glatte) Zweischichtmodelle beschrieben werden kann. Daraus kann die prinzipielle Anwendbarkeit von AXES auf polykristallines Cu(In,Ga)Se_2 abgeleitet und eine mathematische Modellierung durch idealisierte Schichtsysteme gerechtfertigt werden.

Durch die Messung von relativen Intensitäten von Emissionslinien verschiedener Elemente, kann damit zerstörungsfrei auf tiefenabhängige Änderungen in der Zusammensetzung von Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten geschlossen werden. Für den Fall der unbeschichteten Cu(In,Ga)Se_2 -Referenzprobe kann in einem Tiefenbereich von 22 bis 452 nm eine homogene Verteilung von Kupfer und Gallium festgestellt werden.

6 Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche

Wirkungsgrad-optimierte Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von polykristallinem Cu(In,Ga)Se₂ werden standardmäßig Cu arm gewachsen. Bei einer integralen Zusammensetzung im Bereich von $0.80 \leq (C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{int}} \leq 0.92$ werden dabei die höchsten Wirkungsgrade erzielt (siehe dazu Abschnitt 1.3). Der Heteroübergang von p-leitendem Cu(In,Ga)Se₂ zur n-leitenden CdS-Pufferschicht wird allgemein als die Grenzfläche erachtet, die die Leistungscharakteristik der Solarzelle bestimmt [NBH⁺98, NGC⁺96, LR03b]. Dabei zeigt die Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche im Vergleich zur Volumenzusammensetzung einen deutlich geringeren Cu-Gehalt und n-leitende Eigenschaften [SRGS93]. Über die Eigenschaften dieser Cu-verarmten Oberflächenschicht und ihre Rolle für die Funktion der Solarzelle wurde in den letzten 20 Jahren viel kontrovers diskutiert. Durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE)¹ und winkelabhängige Röntgenemissionspektroskopie (AXES)² können neue Erkenntnisse über die Ausdehnung und die Zusammensetzung der Cu-armen Oberflächenphase gewonnen werden.

In Abschnitt 6.1 wird zunächst ein Überblick über die Diskussion zur Cu-verarmten Oberflächen-Stöchiometrie von Chalkopyrit-Schichten in der Literatur gegeben. In Abschnitt 6.2 werden Modellrechnungen zu Tiefenprofilen aus der Literatur gezeigt, durch die zu erwartende AXES- und HIKE-Messungen berechnet werden. Die theoretischen Vorbetrachtungen dienen im weiteren Verlauf dieses Kapitels dem Vergleich mit HIKE- und AXES-Ergebnissen. In Abschnitt 6.3 werden die Ergebnisse einer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), zur Feststellung der integralen Stöchiometrie der untersuchten Probenmaterialien gezeigt. In Abschnitt 6.4 werden dann die Ergebnisse der AXES-Untersuchungen an diesen Proben vorgestellt. Abschnitt 6.5 zeigt von den gleichen Proben die Ergebnisse der HIKE-Untersuchung. In Abschnitt 6.6 können durch die Modellierung der Messdaten Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und Tiefenausdehnung der Cu-verarmten Oberflächenschicht gezogen werden. In Abschnitt 6.7 werden die daraus resultierenden Ergebnisse in Bezug zu Ergebnissen aus der Literatur diskutiert. Abschnitt 6.8 fasst die Ergebnisse dieses Kapitels abschließend zusammen.

6.1 Literaturüberblick zur Cu-Verarmung an Chalkopyrit-Oberflächen

Eine systematische Untersuchung der Cu-Verarmung an Chalkopyrit-Oberflächen in Abhängigkeit des integralen Cu-Gehalts geht auf eine 1993 erschienene Veröffentlichung von Schmid et al. [SRGS93] zurück. Abbildung 6.1 zeigt das Ergebnis der Untersuchung für eine Reihe von CuInSe₂-Proben in Form einer Gegenüberstellung des integral gemessenen Konzentrationsverhältnisses $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{int}}$ zur entsprechenden Zusammensetzung an der Oberfläche $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{of}}$ [SRGS93].

¹Englisch: **H**igh **K**inetic Energy Photoelectron Spectroscopy.

²Englisch: Angle dependent **X**-ray Emission Spectroscopy.

6 Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche

Dabei wurde die Oberflächenzusammensetzung durch Photoelektronenspektroskopie bei MgK α -Anregung ($h\nu = 1253.6$ eV) und die integrale Stöchiometrie durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt.

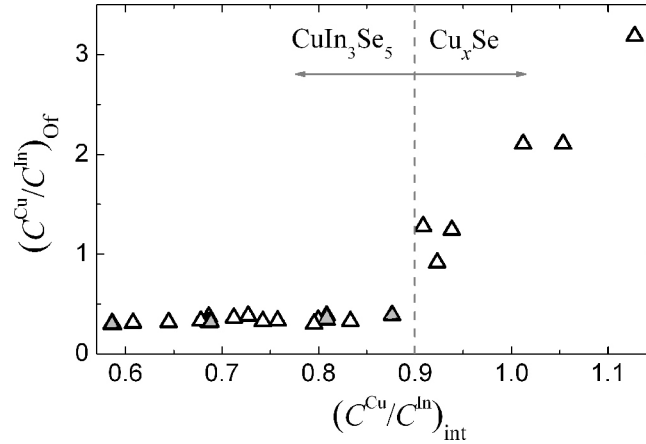


Abbildung 6.1: Gegenüberstellung der integralen Zusammensetzung $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{int}}$ und der Zusammensetzung an der Oberfläche $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Of}}$ von CuInSe₂-Schichten, nach Schmid et. al. [SRGS93].

Die Messungen zeigen bei integralen Zusammensetzungen $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{int}} \leq 0.90$ eine Cu-verarmte Oberfläche mit $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Of}} \approx 0.35$. Bei den Proben mit $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{int}} > 0.90$ wird ein sprunghafter Anstieg des Cu-Gehalts an der Oberfläche festgestellt, der zu einer Cu-Anreicherung an der Oberfläche führt. Die Cu-Anreicherung wird durch die Segregation von Kupferseleniden (Cu_xSe) an der Oberfläche erklärt, die sich beim Wachstum der Schichten bilden. Der abrupte Übergang von einer Cu-armen zu einer Cu-reichen Oberflächenzusammensetzung geht einher mit einer abrupten Änderung der energetischen Lage des Valenzbandmaximums (VBM) von $E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}} \approx 1.1$ auf $E_{\text{F}} - E_{\text{VBM}} \approx 0.2$. Da die Bandlücke von CuInSe₂ bei Raumtemperatur nur bei 1.0 eV liegt [SRGS93], wird im Fall Cu-arm gewachsener Schichten auf eine Aufweitung der Bandlücke und n-leitende Eigenschaften der Oberflächenschicht geschlossen. Auf Grundlage dieses Ergebnisses wurde eine geordnete Cu-Leerstellenverbindung (OVC)³ angenommen, die bei Cu-arm gewachsenen Schichten mit einer CuIn₃Se₅-Stöchiometrie über stöchiometrischem CuInSe₂ (Cu:In:Se \rightarrow 1:1:2) segregiert. Das Ergebnis von Schmid et. al. [SRGS93] kann nach Scheer [Sch97a] auf andere Cu-haltige Chalkopyrit-Schichten (CuGaSe₂ und Cu(In,Ga)Se₂) übertragen werden.

Durch die große Relevanz, die der Bildung der Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Grenzfläche und damit auch der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche für die Leistungscharakteristik der Solarzelle zukommt, werden die Bedeutung und die Eigenschaften der Cu-verarmten Oberflächenphase seither extensiv und widersprüchlich diskutiert. Die Arbeit von Schmid et. al. [SRGS93] hat den Diskurs dabei maßgeblich geprägt. Die Gesamtanzahl zitierender Publikationen seit 1993 liegt bei 263 (Stichtag: 31.01.2009 Web of Science). Für das Jahr 2008 werden dabei immer noch 17 zitierende Publikationen gezählt, was für die Aktualität des Themenkomplexes spricht. Eine abschließende Erklärung für die Bildung der Cu-armen Oberflächenstöchiometrie und die damit verbundenen Fragestellungen zur Ausbildung der Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Grenzfläche in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen (siehe Abschnitt 1.1), konnte bislang nicht erreicht werden.

³Englisch: Ordered Vacancy Compound.

6.1 Literaturüberblick zur Cu-Verarmung an Chalkopyrit-Oberflächen

Theoretische Berechnungen von Zhang et. al. [ZWZ97] weisen anstelle einer geordneten Leerstellenverbindung (OVC) auf eine geordnete Struktur von Defektkomplexen (ODC)⁴. Danach bildet ein zweifach positiv geladener Defekt eines In-Atoms auf einem Cu-Gitterplatz (In_{Cu}^{2+}) mit zwei negativ geladenen Cu-Fehlstellen ($2V_{Cu}^-$) einen elektrisch neutralen Defektkomplex der Form $(2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+})^0$. Eine attraktive Wechselwirkung unter den Defektkomplexen führt nach Zhang et. al. [ZWZ97] zu einer Kristallordnung, die der (idealen) Chalkopyrit-Struktur überlagert ist.

Herberholz et. al. [HRS⁺99] erklären die n-Leitfähigkeit der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche, im Gegensatz zu Schmid et. al. [SRGS93], durch positiv geladene Oberflächenzustände die zu einer starken Oberflächenbandverbiegung und damit zu n-Leitfähigkeit an der Oberfläche führen. Die Bildung der Cu-armen Oberflächenphase wird auf Cu-Elektromigration durch das Oberflächenfeld zurückgeführt.

In einer Mikrostrukturuntersuchung von Yan et. al. [YJA⁺02] zeigen die Oberfläche und das Volumen von Cu(In,Ga)Se₂ strukturell ähnliche Eigenschaften. Es konnte keine ODC-Phase an der Oberfläche festgestellt werden.

Nach Scheer et. al. [Sch97b] zeigen polykristalline Chalkopyrit-Oberflächen mit der polaren (112)-Richtung eine bevorzugte Orientierung⁵. Nach Liao et. al. zeigen **epitaktische** Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit (220)/(204)-Orientierung und damit unpolare Kristallrichtung, eine spontane Dekomposition in polare {112}-Facetten an der Oberfläche. Nach ab-initio-Berechnungen von J.E. Jaffe et. al. [JZ01], kann dieses ungewöhnliche Verhalten dadurch erklärt werden, daß das Ladungsungleichgewicht der polaren {112}-Oberflächen im Chalkopyrit durch die energetisch günstige Bildung von (geladenen) Defekten kompensiert wird. Danach wird die (112)-Oberfläche unter Cu-armen Bedingungen durch Cu-Fehlstellen V_{Cu}^- stabilisiert, wodurch sich eine minimale Oberflächenenergie ergibt. Zhang et. al. [ZW02] bestätigen das Ergebnis von J.E. Jaffe et. al. [JZ01] und zeigen durch ihre ab-initio-Berechnungen eine Reihe zusätzlicher stabiler Rekonstruktionsstrukturen der {112}-Oberflächen von CuInSe₂.

In einer tiefenabhängigen Untersuchung der elementaren Zusammensetzung von epitaktischem CuInSe₂ (112) durch winkelabhängige Photoelektronenspektroskopie finden Liao et. al. [LR03b] eine Cu-verarmte Oberflächenschicht mit einer Tiefenausdehnung der ersten beiden Atomlagen. Das Ergebnis wird vom Standpunkt einer Oberflächenrekonstruktion der polaren {112}-Oberflächen (nach [ZW02]) diskutiert.

Nach T. Schulmeyer [Sch05] zeigen Cu-reich gewachsene polykristalline Cu(In,Ga)Se₂-Schichten, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Schmid et. al. [SRGS93, SRS96], die Segregation von Kupferseleniden an der Oberfläche. Diese können durch eine KCN-Behandlung entfernt werden, wodurch sich eine Oberflächenzusammensetzung ergibt, die keine Cu-Verarmung aufweist [Sch05].

Der erste, und nach subjektiver Einschätzung bislang einzige, direkte experimentelle Nachweis der Tiefenausdehnung und Zusammensetzung der Cu-Verarmung an polykristallinen Chalkopyrit-Oberflächen wird von Kötschau et. al. [KS03] gegeben. Durch Röntgenbeugung bei streifendem Einfall (GIXRD)⁶, werden strukturelle Änderungen an der Oberfläche über die Form der GIXRD-Spektren auf eine Cu-Verarmung zurückgeführt. Das Ergebnis von Kötschau et. al. [KS03] ist in Ab-

⁴Englisch: Ordered Defect Compound.

⁵An Halbleiteroberflächen, bei denen eine ungleiche Anzahl von Anionen und Kationen vorliegt, kommt es zur Ausbildung eines Oberflächendipols (\rightarrow polare Oberfläche) [JZ01].

⁶Englisch: Grazing Incidence X-ray Diffraction.

6 Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche

Abbildung 6.2 in der Form von Tiefenprofilen dargestellt. Die Dicke der Cu-verarmten Schicht wurde für verschiedene CuInSe₂- und Cu(In,Ga)Se₂-Proben bestimmt und liegt je nach integralem Cu-Gehalt der untersuchten Schichten zwischen 5 und 60 nm. Dabei nimmt die Ausdehnung der Cu-verarmten Oberflächenschicht mit abnehmendem integralem Cu-Gehalt der Schichten zu und zeigt dabei einen graduellen Verlauf. Eine Cu-reich gewachsene Cu(In,Ga)Se₂-Probe mit einer integralen Zusammensetzung von $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{int}} = 1.0$ zeigt, nach der Entfernung der Kupferselenid-Oberflächenphase durch eine KCN-Behandlung (siehe Abschnitt 1.4), keine Cu-Verarmung an der Oberfläche. Letzteres ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von T. Schulmeyer [Sch05] (siehe oben).

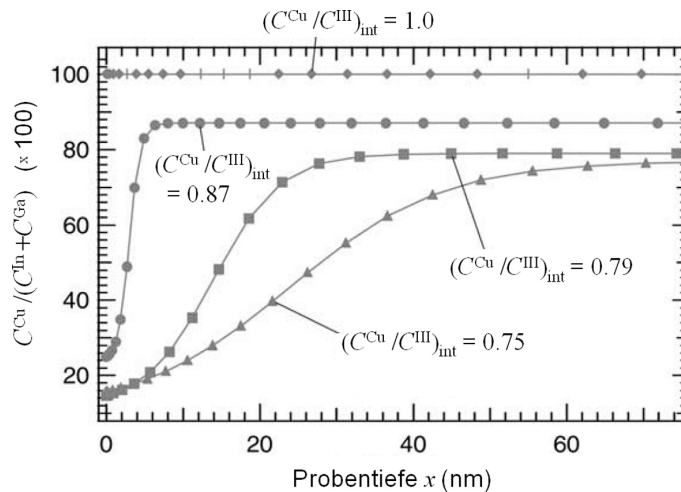


Abbildung 6.2: $C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ -Tiefenprofile, die sich aus den GIXRD-Messungen von Kötschau et. al. [KS03] für Chalkopyrit-Schichten mit unterschiedlichem integralem Cu-Gehalt $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{III}})_{\text{int}}$ ergeben.

Wie die vielen, oft widersprüchlichen, Beiträge zum Diskurs über die Cu-Verarmung an der Oberfläche von Chalkopyrit-Schichten zeigen, ist die Frage nach dem Ursprung und den Eigenschaften dieser Cu-Verarmung von großer Bedeutung. Jedoch sind die experimentellen Möglichkeiten durch eine Rauigkeit der Schichten in einem Bereich bis zu 100 nm sehr begrenzt. HIKE- und AXES-Messungen bieten mit Informationstiefen (IT) von $6 \leq IT_{\text{HIKE}} \leq 26$ bzw. $30 \text{ nm} \leq IT_{\text{AXES}} \leq 452 \text{ nm}$ Zugang zu einem Tiefenbereich der polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten, der für eine Untersuchung der Cu-armen Oberflächenschicht ideal ist.

6.2 AXES- und HIKE-Simulationen zu Literaturergebnissen

Da es sich bei den Ergebnissen von Kötschau et. al. [KS03] (Abbildung 6.2) um den bislang einzigen experimentellen Nachweis zur Tiefenausdehnung der Cu-Verarmung an polykristallinen Chalkopyrit-Schichten handelt, werden in diesem Abschnitt die Tiefenprofile in Abbildung 6.2 im Hinblick auf HIKE- und AXES-Messungen näher beleuchtet. Dazu wird im folgenden gezeigt, welche HIKE- und AXES-Ergebnisse zu erwarten sind, wenn die Tiefenprofile in Abbildung 6.2 zugrunde gelegt werden. Die theoretischen Vorbetrachtungen dieses Abschnitts dienen dabei dem Vergleich zu den HIKE- und AXES-Ergebnissen, die in den Abschnitten 6.4 und 6.5 gezeigt werden.

Für die im folgenden gezeigten Berechnungen wurden zunächst die vier Tiefenprofile (Tp) aus Ab-

bildung 6.2 durch mathematische Funktionen $Tp^{1.0}(x)$, $Tp^{0.87}(x)$, $Tp^{0.79}(x)$ und $Tp^{0.75}(x)$ in Abhängigkeit zur Probtiefe x ausgedrückt. Durch den hochgestellten Index wird jeweils das integrale Konzentrationsverhältnis $(C^{Cu}/C^{III})_{\text{int}}$ der für Abbildung 6.2 untersuchten Proben bezeichnet. Die Messdaten in Abbildung 6.2 (graue Symbole) wurden ausgelesen, digitalisiert und durch den entsprechenden mathematischen Ausdruck $Tp(x)$ angefitet. Die expliziten Tiefenprofilfunktionen $Tp^{1.0}(x)$, $Tp^{0.87}(x)$, $Tp^{0.79}(x)$ und $Tp^{0.75}(x)$ sind durch die Gleichungen A.33 bis A.36 im Anhang (Abschnitt A.10) angegeben. Die Messdaten, sowie die angepassten Tiefenprofilfunktionen $Tp(x)$ sind außerdem in Abbildung A.6 (Anhang Abschnitt A.10), graphisch dargestellt.

Für die folgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, daß die Cu-Verarmung, die von Kötschau et. al. [KS03] beobachtet wird (Abbildung 6.2), ausschließlich auf Änderungen in der tiefenabhängigen Cu-Konzentration $C^{Cu}(x)$ zurückzuführen ist. Für die Elemente In, Ga und Se wird, analog zu den Modellrechnungen in Kapitel 4, von einer homogenen Tiefenverteilung ausgegangen⁷. Mit $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ wird dabei ein integraler Ga-Gehalt von $C^{\text{Ga}} = 7.5 \text{ at.}\%$ und ein entsprechender In-Gehalt von $C^{\text{In}} = 17.5 \text{ at.}\%$ angenommen. Die tiefenabhängige Cu-Konzentration $C^{Cu}(x)$ kann über die Tiefenprofilfunktionen $Tp(x)$, gemäß $C^{Cu}(x) = 0.25 \cdot Tp(x) [\text{at.}\%]$ bestimmt werden.

Wie sieht das Ergebnis einer AXES-Messung aus, wenn eine Elementverteilung wie in Abbildung 6.2 vorliegt ?

Nach den Ausführungen in Abschnitt 3.2.2 zu AXES, gibt die Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ Aufschluß über die relative Elementverteilung von Cu und Ga in Abhängigkeit der Probtiefe x . Dabei wird die Informationstiefe $IT_{\text{AXES}}(\alpha)$ der Emissionslinien Cu $L_3M_{4,5}$ (929.7 eV) (Cu L) und Ga $L_3M_{4,5}$ (1097.9 eV) (Ga L) über den Austrittswinkel α kontrolliert (siehe Abbildung 4.4 a)). In Übereinstimmung mit den durchgeführten Experimenten, die in Abschnitt 6.4 gezeigt werden, wurde von einer Anregungsenergie von $E_0 = 1200 \text{ eV}$ ausgegangen. Die Intensitäten der betrachteten Emissionslinien $I^{Cu}(\alpha)$ und $I^{Ga}(\alpha)$ können damit auf Grundlage von Gleichung 4.6 berechnet werden. Da sich die Zusammensetzung mit den betrachteten Tiefenprofilen $Tp(x)$ mit der Probtiefe x kontinuierlich ändert (siehe Abbildungen 6.2, bzw. A.6), müssen für diese Berechnungen komplexe Integrale gelöst werden. Dazu wurde das C++-Programm verwendet, das am Ende von Abschnitt 4.2 beschrieben wurde. Durch das Programm wird in Winkelschritten von $\Delta\alpha = 0.01 \text{ rad} \approx 0.57^\circ$ in einem Winkelbereich zwischen $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$ jeweils das Integral in Gleichung 4.6 berechnet. Durch das C++-Programm wird dabei, neben der tiefenabhängigen Zusammensetzung, die tiefenabhängigen Änderungen der Dichte $\rho(x)$ und der Absorptionslängen der anregenden $\Gamma_{E_0}(x)$ sowie der emittierten Strahlung $\Gamma_E(x)$ berücksichtigt. Bei der Bildung des Verhältnisses der Emissionsintensitäten $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ wurde der Proportionalitätsfaktor PF (Gleichung 4.12), $PF = 1$ gesetzt. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung 6.3 durch die relative Emissionsintensität $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ in Abhängigkeit vom Austrittswinkel α gezeigt. Um einen Anhaltspunkt für den betrachteten Tiefenbereich zu geben, ist an der oberen Skala für einzelne Austrittswinkel α die Informationstiefe für den Fall der Cu L-Linie angegeben⁸. Die vier gezeigten Kurven sind wie in Abbildung 6.2 durch den jeweiligen integralen Cu-Gehalt durch das Konzentrationsverhältnis zu den Gruppe-III-Elementen (In, Ga) mit $(C^{Cu}/C^{III})_{\text{int}}$ bezeichnet.

Für die Berechnung mit dem Tiefenprofil $Tp^{1.0}(x)$ (schwarze durchgezogene Linie in Abbildung

⁷Ein eventuelles Ladungsungleichgewicht zwischen der Anzahl von Anionen (Se) und Kationen (Cu, In und Ga) in der Chalkopyritmatrix wird vernachlässigt.

⁸Die Informationstiefe wurde nach Gleichung 2.25 für eine Anregungsenergie von $E_0 = 1200 \text{ eV}$ und die Cu $L_3M_{4,5}$ -Linie in $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ berechnet (siehe dazu auch Abbildung 2.12).

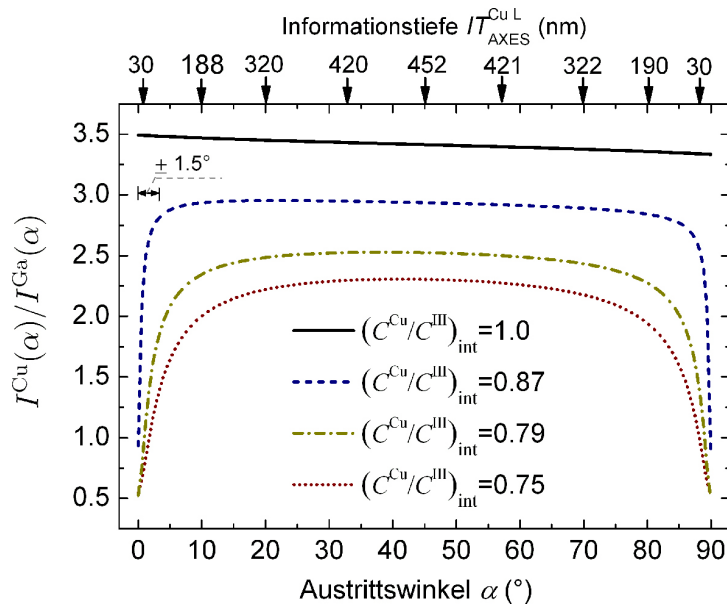


Abbildung 6.3: Relative Emissionsintensitäten der L-Linien von Cu und Ga, in Abhängigkeit vom Austrittswinkel α , unter Annahme der vier Tiefenprofile in Abbildung 6.2.

6.3), das mit einem integralen Cu-Gehalt von $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{III}})_{\text{int}} = 1.0$ keine Cu-Verarmung an der Oberfläche aufweist [KS03, Sch05], zeigt sich mit zunehmendem Austrittswinkel α ein schwacher, näherungsweise linearer, Abfall der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$. Dieser lineare Abfall ist auf die unterschiedlichen Absorptionslängen Γ_{E} der Cu L- und Ga L-Strahlung zurückzuführen (siehe dazu die Diskussion zu Abbildung 4.4). Die Berechnungen für die Tiefenprofile $Tp^{0.87}(x)$, $Tp^{0.79}(x)$ und $Tp^{0.75}(x)$, die nach Abbildung 6.2 eine Cu-Verarmung an der Oberfläche aufweisen, zeigen eine unterschiedliche Winkelabhängigkeit von $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$. Dabei zeigen die Berechnungen mit zunehmender Tiefenausdehnung der Cu-verarmten Oberflächenschicht erwartungsgemäß eine zunehmende Winkelabhängigkeit (vergleiche dazu die Modellrechnungen in Abbildung 4.4). Im Fall eines integralen Konzentrationsverhältnisses von $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{III}})_{\text{int}} = 0.87$ (blau gestrichelte Linie in Abbildung 6.3) kann durch die Berechnungen ein Einfluß der Cu-Verarmung auf die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ bei Austrittswinkeln $0^\circ \leq \alpha \leq 4^\circ$ und $86^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$ beobachtet werden. Nach den Ausführungen in Abschnitt 3.2.1, liegt die Genauigkeit für die Einstellung des Austrittswinkels α im Bereich von $\pm 1.5^\circ$. Wie in Abbildung 6.3 durch den kleinen Doppelpfeil angedeutet, erstreckt sich das Fehlerintervall damit annähernd über den Bereich der Winkelskala, bei dem für ein integrales Konzentrationsverhältnis von $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{III}})_{\text{int}} = 0.87$ eine Winkelabhängigkeit von $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ zu erwarten ist. Damit ist fraglich ob im Experiment mit AXES, in diesem Fall, eine Winkelabhängigkeit festgestellt werden kann. Im Gegensatz dazu kann im Fall der integralen Konzentrationsverhältnisse $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{III}})_{\text{int}} = 0.79$ und 0.75 bei Austrittswinkeln $75^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$ und $0^\circ \leq \alpha \leq 15^\circ$ eine Winkelabhängigkeit von $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ erwartet werden.

Wie sieht das Ergebnis einer HIKE-Messung aus, wenn eine Elementverteilung wie in Abbildung 6.2 vorliegt ?

Wie in Abschnitt 3.1.2 erläutert, werden HIKE-Ergebnisse durch das Verhältnis der korrigierten Photoelektronenintensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ als Funktion der Anregungsenergie E_0 darge-

stellt (siehe dazu Abbildung 4.2 b)). Dabei wird die Informationstiefe $IT_{\text{HIKE}}(E_0)$ über die Anregungsenergie E_0 variiert (Abbildung 4.2 a)). Um das Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})(E_0)$ unter der Annahme der Tiefenprofilfunktionen $Tp^{1.0}(x)$, $Tp^{0.87}(x)$, $Tp^{0.79}(x)$ und $Tp^{0.75}(x)$ (Gleichungen A.33 bis A.36) zu berechnen, wurde das C++-Programm verwendet, das am Ende von Abschnitt 4.1 beschrieben wurde. Abbildung 6.4 zeigt das Ergebnis dieser Berechnungen. Analog zu der Betrachtung bezüglich AXES (Abbildung 6.3), sind in Abbildung 6.4 an der oberen Skala einige Werte für die Informationstiefe $IT_{\text{HIKE}}^{\text{Cu}2\text{p}}(E_0)$ angegeben⁹. Durch die schwarzen Pfeile wird dabei angedeutet, daß es sich bei der Informationstiefe nicht um eine lineare Skala handelt (siehe Abschnitt 2.4.1).

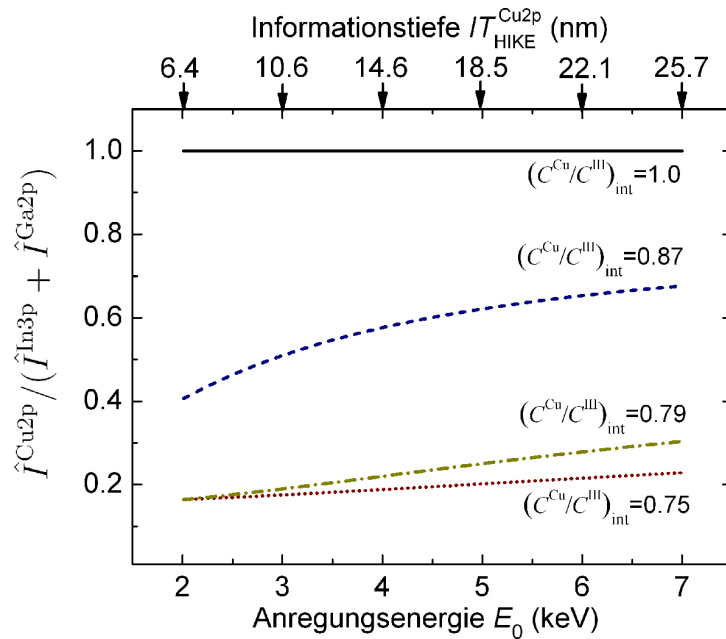


Abbildung 6.4: Verhältnis der korrigierten Intensitäten $(\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}))(E_0)$ unter Annahme der vier Tiefenprofile in Abbildung 6.2.

Die Berechnungen zeigen mit den vier Tiefenprofilen $Tp(x)$ für $(\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}))(E_0)$ generell einen deutlich unterschiedlichen Verlauf. Bei einer integralen Zusammensetzung mit $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{III}})_{\text{int}} = 0.75$ und 0.79 deutet sich jeweils ein annähernd linearer Anstieg mit der Anregungsenergie E_0 an. Dabei liegen die Werte für $(\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}))(E_0)$ zwischen 0.15 und 0.30 und erreichen bei Anregungsenergien bis zu $E_0 = 7$ keV nicht annähernd den Wert der jeweiligen integralen Zusammensetzung. Da die beiden entsprechenden Tiefenprofile $Tp^{0.79}(x)$ und $Tp^{0.75}(x)$ bis zu einer Probentiefe von 10 nm einen weitgehend übereinstimmenden Verlauf zeigen (Abbildung 6.2, bzw. A.6), kann auch im Verhältnis der korrigierten Intensitäten bei Anregungsenergien $E_0 < 3$ keV weitgehende Übereinstimmung festgestellt werden. Der zunehmend unterschiedliche Verlauf von $Tp^{0.79}(x)$ und $Tp^{0.75}(x)$ bei Probentiefen über 10 nm schlägt sich in den gezeigten Berechnungen, im Vergleich zu dem sehr unterschiedlichen Verlauf der Tiefenprofile, nur geringfügig nieder. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Photoelektronenintensitäten von oberflächennahen Schichten generell stärker gewichtet werden als von tiefer liegenden Schichten (siehe Abschnitt 2.3.1). Für den Fall einer integralen Zusammensetzung mit $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{III}})_{\text{int}} = 0.87$ kann für die entsprechende Kurve zwischen

⁹Wie in Abschnitt 2.4.1 besprochen, wird die Informationstiefe für die $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Photoelektronenlinie angegeben.

6 Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche

$(\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}))(E_0) = 0.4$ und 0.7 ein konvexer Verlauf festgestellt werden. Schließlich zeigt sich bei einer integralen Zusammensetzung mit $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{int}} = 1.0$ durch die homogene Verteilung von Cu mit der Probtiefe, ein konstanter Verlauf von $(\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}))(E_0) = 1.0$.

Fazit

Nimmt man die Tiefenprofile von Kötschau et. al. [KS03] (Abbildung 6.2) an, so sind durch die vier unterschiedlichen Tiefenprofile auch deutlich unterschiedliche HIKE- bzw. AXES-Ergebnisse zu erwarten. Die Berechnungen, die in den Abbildungen 6.3 und 6.4 gezeigt sind, zeigen, daß eine Kombination aus HIKE und AXES wertvolle Erkenntnisse zur Tiefenausdehnung der Cu-Verarmung an Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen liefern kann. Dabei bieten die beiden Methoden unterschiedliche Bereiche von Informationstiefen, die sich sehr gut ergänzen. Für die im folgenden gezeigten AXES- und HIKE-Untersuchungen wurden daher Probenmaterialien verwendet, die einen ähnlichen integralen Cu-Gehalt aufweisen und damit eine ähnliche Tiefenausdehnung der Cu-verarmten Oberflächenschicht erwarten lassen.

6.3 Integrale Zusammensetzung der untersuchten Probenmaterialien

Nach den Ausführungen von Abschnitt 6.2 bietet es sich für AXES- und HIKE-Messungen an, Proben zu untersuchen die einen unterschiedlichen integralen Cu-Gehalt aufweisen. In diesem Abschnitt werden dazu zunächst die Ergebnisse einer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zur Feststellung der integralen Stöchiometrie der verwendeten Proben gezeigt. Zur Quantifizierung der RFA-Messungen wurden dazu Kalibrierproben verwendet. Die Genauigkeit hängt dabei maßgeblich von der verwendeten Kalibrierprobe ab. Die Genauigkeit dieser Messungen wurde durch eine Reihe vergleichender RFA-Messungen an zwei unterschiedlichen Anlagen mit verschiedenen Kalibrierproben ermittelt. Zur Bestimmung der relativen Elementkonzentration $(C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$, durch die der integrale Ga-Gehalt beschrieben wird, müssen danach Abweichungen im Bereich von ± 0.03 berücksichtigt werden. Im Fall des integralen Cu-Gehalts $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$ muß von einem Fehler im Bereich von ± 0.04 ausgegangen werden¹⁰.

Für die HIKE- und AXES-Experimente zu diesem Kapitel wurden drei Cu(In,Ga)Se₂-Proben mit unterschiedlichem integralen Cu-Gehalt untersucht: Probe **CGI-091**, Probe **CGI-082** und Probe **CGI-075**. Die polykristallinen Schichten wurden auf Mo-beschichteten Glassubstraten durch den Dreistufenprozess hergestellt (siehe Abschnitt 1.3). Dabei wurde der Cu-Gehalt durch die Dauer der zweiten und dritten Stufe des Prozesses kontrolliert. Tabelle 6.1 zeigt die RFA-Ergebnisse in Form der relativen Elementkonzentrationen $(C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$ und $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$. Da die HIKE- und AXES-Messungen an KCN behandelten Proben durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 1.4), sind in Tabelle 6.1 für alle drei Proben die RFA-Ergebnisse vor und nach der KCN-Behandlung angegeben.

Während Probe CGI-082 und Probe CGI-075, mit unterschiedlichem integralen Cu-Gehalt $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}^{\text{unbeh}} = 0.84$, bzw. 0.73 , Cu-arm gewachsen wurden, ergibt sich für Probe CGI-091 mit $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}^{\text{unbeh}} = 1.00$ eine Zusammensetzung, die stöchiometrischem Cu(In,Ga)Se₂-Material entspricht. Durch die KCN-Behandlung wird der Cu-Gehalt der beiden Cu-arm gewachsenen Proben CGI-082 und CGI-075, im Rahmen der Fehlergrenzen nicht beeinflusst. Bei Probe CGI-091 kann durch die KCN-Behandlung hingegen mit einer Abnahme von 9 % ein deutlicher

¹⁰Der relative Fehler liegt damit für den Ga-Gehalt höher als für den Cu-Gehalt einer Probe.

6.4 Untersuchung durch winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie (AXES)

Tabelle 6.1: Ergebnisse der RFA-Messungen der drei Probenmaterialien vor (unbeh.) und nach einer KCN-Behandlung. Der integrale Ga-Gehalt wird durch das Konzentrationsverhältnis $(C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}}+C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$, der Cu-Gehalt entsprechend durch $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}}+C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$ angegeben.

$(C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}} / \pm 0.03$		$(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}} / \pm 0.04$		Proben- Bezeichnung
unbeh.	KCN	unbeh.	KCN	
0.32	0.31	1.00	0.91	CGI-091
0.28	0.27	0.84	0.82	CGI-082
0.39	0.39	0.73	0.75	CGI-075

Einfluß der KCN-Behandlung auf den integralen Cu-Gehalt festgestellt werden. Dieser Sachverhalt kann dadurch erklärt werden, daß sich bei dieser Probe Kupferselenide an der Oberfläche gebildet haben [SRGS93, SRS96, KWSC93]. Wie in Abschnitt 1.4 angesprochen, lassen sich Kupferselenide durch die KCN-Behandlung entfernen, wodurch es zu der Abnahme im integralen Cu-Gehalt von $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}^{\text{KCN}} = 1.00$ auf 0.91 kommt. Der Ga-Gehalt $(C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$ der drei Proben liegt im Bereich zwischen 0.27 und 0.39 und wird durch die KCN-Behandlung nicht wesentlich beeinflusst.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird wiederholt die Oberflächenzusammensetzung mit der integralen Zusammensetzung verglichen. Da alle im folgenden gezeigten Messungen an KCN-behandelten Proben durchgeführt wurden, werden dazu die Werte für $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}^{\text{KCN}}$ und $(C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}^{\text{KCN}}$ in Tabelle 6.1, von der jeweils KCN behandelten Probe herangezogen. Die Probenbezeichnungen der drei Proben beziehen sich in Anlehnung an den Cu-Gehalt der KCN-behandelten Proben auf das jeweilige Konzentrationsverhältnis $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}^{\text{KCN}}$.

Wie sich aus dem Literaturüberblick in Abschnitt 6.1 ergibt, ist nach der KCN-Behandlung einer stöchiometrisch oder Cu-reich gewachsenen Cu(In,Ga)Se₂-Schicht keine Cu-Verarmung an der Oberfläche zu erwarten [KS03, Sch05]. Daher eignet sich Probe CGI-091 insbesondere zum Vergleich für die HIKE- und AXES-Messungen der Cu-arm gewachsenen Proben CGI-082 und CGI-075 an, bei denen von einer Cu-Verarmung an der Oberfläche ausgegangen werden kann [SRGS93, SRS96]. Mit dem jeweiligen integralen Cu-Gehalt der drei untersuchten Proben CGI-091, CGI-082 und CGI-075 wurden damit Probenmaterialien gewählt, durch die ein Vergleich der im folgenden gezeigten AXES- und HIKE-Messungen mit den Berechnungen aus Abschnitt 6.2, und damit mit den GIXRD-Messungen von Kötschau et. al. [KS03] (Abbildung 6.2), ermöglicht wird.

6.4 Untersuchung durch winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie (AXES)

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der AXES-Messungen an den drei Proben CGI-091, CGI-082 und CGI-075 aus Tabelle 6.1 gezeigt. Dabei wird die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$, der Emissionslinien Cu L₃M_{4,5} (929.7 eV) (Cu L) und Ga L₃M_{4,5} (1097.9 eV) (Ga L) betrachtet. Für die tiefenabhängigen Untersuchungen wurden die Spektren der Cu L- und Ga L-Linien in einem Winkelbereich von $1.0^\circ \leq \alpha \leq 89.5^\circ$ aufgenommen. Dabei wurden die beiden Emissionslinien bei einer Anregungsenergie von $E_0 = 1200$ eV simultan aufgezeichnet. Bei den Messungen wurde das Spektrometer mit Gitter #2 in erster Beugungsordnung verwendet (siehe Abschnitt 3.2). Wie anhand von Abbildung 3.6 besprochen, kann durch Gitter #2 damit ein günstiges

6 Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche

Intensitätsverhältnis der Cu L- und Ga L-Linien erreicht werden. Dadurch kann im Vergleich zu den Messungen die in Abbildung 5.6 gezeigt wurden, eine noch genauere Bestimmung der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ erreicht werden.

Abbildung 6.5 zeigt für die drei untersuchten Proben jeweils die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ in Abhängigkeit des Austrittswinkels α . Wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, wurden die Intensitäten $I^{\text{Cu}}(\alpha)$ und $I^{\text{Ga}}(\alpha)$ bei den einzelnen Austrittswinkeln durch die Anpassung von Voigt-Flächenfunktionen an die Emissionslinien bestimmt. Die Fehlerbalken für das Intensitätsverhältnis $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ reflektieren dabei die Genauigkeit der jeweiligen Kurvenanpassungen. Da bei den Extremwinkeln $\alpha \leq 10^\circ$ und $\alpha \geq 80^\circ$ im Vergleich zum übrigen Winkelbereich ($10^\circ < \alpha < 80^\circ$) geringere Zählraten erreicht werden (Abschnitt 3.2.2 und Abbildung A.5), wird in diesen Fällen auch eine geringere Genauigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ erreicht, die sich in den größeren Fehlerintervallen bei diesen Austrittswinkeln äußert.

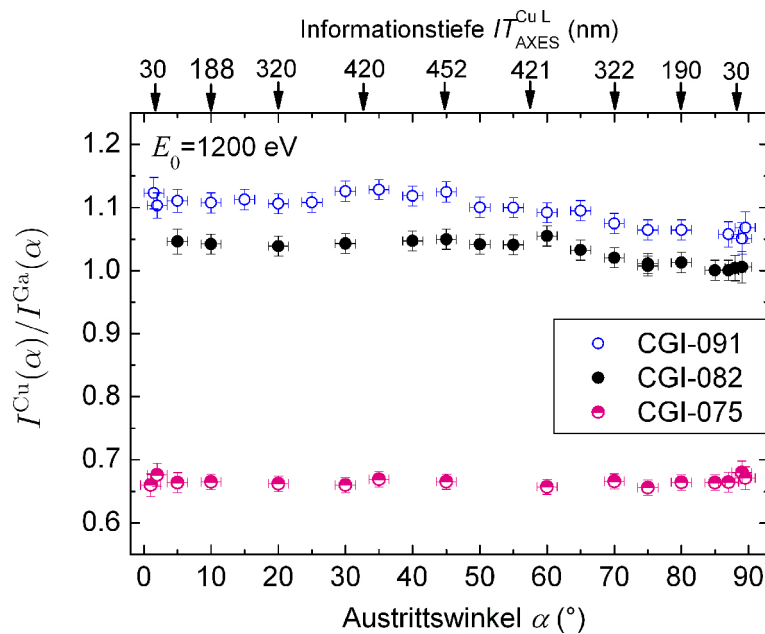


Abbildung 6.5: Relative Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ in Abhängigkeit des Austrittswinkels α für Probe CGI-091 (blaue offene Kreise), CGI-082 (schwarze ausgefüllte Kreise) und Probe CGI-075 (halb gefüllte pink-farbene Kreise).

Durch den Vergleich der Berechnungen, die in Abbildung 6.3 zu den Ergebnissen von Kötschau et. al. [KS03] aus Abbildung 6.2 gezeigt sind, zeigt sich, daß die erwartete Winkelabhängigkeit nicht festgestellt werden kann. So kann für die untersuchten Proben CGI-091, CGI-082 und Probe CGI-075 insbesondere zu den Extremwinkeln $\alpha \rightarrow 0^\circ$ und $\alpha \rightarrow 90^\circ$ kein Abfall der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ beobachtet werden. Vielmehr zeigen die Messungen einen Verlauf mit dem Austrittswinkel α , der auf eine homogene Verteilung von Cu und Ga schließen läßt (siehe dazu auch die Abbildungen 4.4 und 5.6). Damit kann eine Ausdehnung der Cu-verarmten Oberflächenschicht, wie sie von Kötschau et. al. [KS03] gemessen wurde (Abbildung 6.2), durch die AXES-Messungen in Abbildung 6.5 nicht bestätigt werden.

6.5 Untersuchung durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE)

In diesem Abschnitt werden die Messergebnisse der HIKE-Untersuchung an den drei Proben CGI-091, CGI-082 und CGI-075 aus Tabelle 6.1 gezeigt. Für die Untersuchung wurden jeweils die Detailspektren von $\text{Cu}2p_{3/2}$ ($E_B = 932.1 \text{ eV}$), $\text{In}3p_{3/2}$ ($E_B = 666.0 \text{ eV}$) und $\text{Ga}2p_{3/2}$ ($E_B = 1117.7 \text{ eV}$) bei acht Anregungsenergien im Bereich zwischen $E_0 = 2 \text{ keV}$ und 7 keV gemessen. Nach der Subtraktion eines Shirley-Untergrundes [BS85a, Shi72] wurden durch Integration der Detailspektren die Intensitäten der Photoelektronen $I^{\psi_{n\ell}}$ (mit $\psi_{n\ell} = \text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{In}3p_{3/2}$ und $\text{Ga}2p_{3/2}$) bestimmt. Anschließend wurden die Intensitäten $I^{\psi_{n\ell}}$, wie durch Gleichung 3.3 beschrieben, um den jeweiligen partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt $d\sigma^{\psi_{n\ell}}/d\Omega(E_0)$, die Transmissionsfunktion des Analysators $T(E_{\text{kin}})$, die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda(E_{\text{kin}})$, die Anzahl der Durchläufe beim Aufnehmen eines Spektrums Z und über den Ionisationsstrom I_0^{ion} um zeitliche Änderungen der Anregungsintensität I_0 korrigiert. Mit den dadurch gewonnenen korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\psi_{n\ell}}$ wurden schließlich die Verhältnisse $\hat{I}^{\text{Cu}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ und $\hat{I}^{\text{Ga}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ bestimmt. Für eine ausführliche Beschreibung dieser Vorgehensweise wird auf Abschnitt 3.1.2 verwiesen.

Ergebnis zum tiefenabhängigen Cu-Gehalt

Abbildung 6.6 zeigt das Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 im Vergleich zwischen den Proben CGI-091 (blaue offene Kreise), CGI-082 (schwarze ausgefüllte Kreise) und CGI-075 (halb gefüllte pink-farbene Kreise). Die Fehlerintervalle für die einzelnen Werte von $\hat{I}^{\text{Cu}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ geben dabei die Genauigkeit bei der Subtraktion des Shirley-Untergrundes sowie der Intensitätsbestimmung $I^{\psi_{n\ell}}$ an. Analog zu Abbildung 6.4, sind an der oberen Skala einige Werte für die Informationstiefe für $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Photoelektronen in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ $IT_{\text{HIKE}}^{\text{Cu}2p}(E_0)$ angegeben.

Die Proben CGI-091, CGI-082 und CGI-075 zeigen in Abbildung 6.6 einen unterschiedlichen Verlauf von $\hat{I}^{\text{Cu}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 . Probe CGI-091, bei der durch die KCN-Behandlung Kupferselenide von der Oberfläche entfernt wurden (siehe Abschnitt 6.3), zeigt bei allen Anregungsenergien einen weitgehend konstanten Wert im Verhältnis der korrigierten Intensitäten. Die Messpunkte liegen dabei um den Mittelwert¹¹ 1.05 ± 0.05 . Nach Gleichung 2.22 läßt dies auf eine homogene Tiefenverteilung von Cu im Vergleich zu den Gruppe-III-Elementen In und Ga schließen. Die Tatsache, daß für Probe CGI-091 keine Cu-Verarmung an der Oberfläche beobachtet werden kann, ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kötschau et. al. [KS03] (Abbildung 6.2) und T. Schulmeyer [Sch05]. In beiden Arbeiten wird für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten, die nicht unter Cu-armen Bedingungen gewachsen wurden, eine Oberflächenzusammensetzung festgestellt die keine Cu-Verarmung aufweist. In beiden Arbeiten wurden außerdem, wie für Probe CGI-091 (Abschnitt 6.3), Oberflächen-Segregationen von Kupferseleniden durch eine KCN-Behandlung entfernt [KS03, Sch05].

Das Ergebnis der Messungen für Probe CGI-082 zeigt in Abbildung 6.6 bei den ersten Messpunkten ($E_0 \leq 4 \text{ keV}$) einen steilen Anstieg von $\hat{I}^{\text{Cu}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p}) = 0.66$ auf 0.83 und bleibt bei höheren Anregungsenergien ($E_0 \geq 4 \text{ keV}$) annähernd konstant. Bei Anregungsenergien über 4 keV wird dabei im Rahmen der Fehlergrenzen das integrale Konzentrationsverhältnis

¹¹Da die statistischen Abweichungen der Werte unterhalb der Ausdehnung der Fehlerintervalle der Messwerte liegen, wurden für die Fehlerangaben zum Mittelwert jeweils letztere zugrunde gelegt.

6 Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche

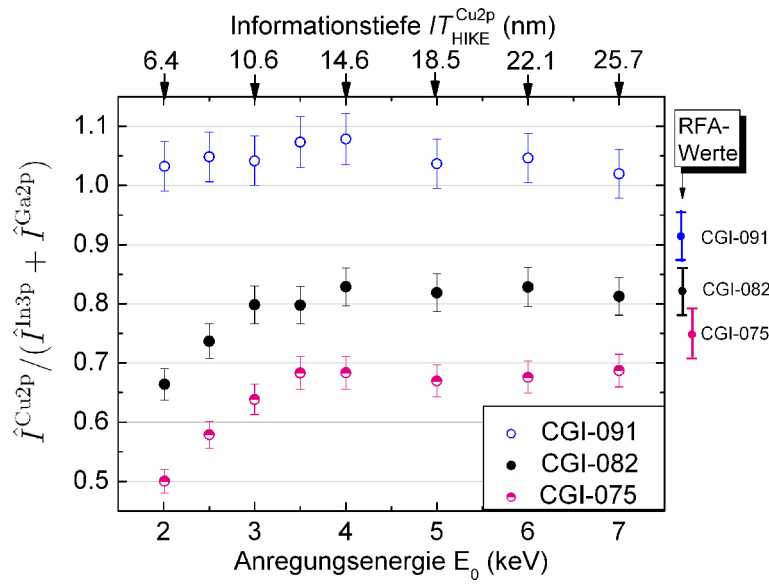


Abbildung 6.6: Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{Cu2p}/(\hat{I}^{In3p} + \hat{I}^{Ga2p})$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 . Die entsprechenden RFA-Werte der KCN geätzten Proben aus Tabelle 6.1 sind an der rechten Skala angegeben. Die obere Skala zeigt die Informationstiefen bei verschiedenen Anregungsenergien.

$(C^{Cu}/(C^{In} + C^{Ga}))_{RFA}^{unbeh} = 0.82$ erreicht. Probe CGI-075 zeigt einen ähnlich steilen Anstieg von $\hat{I}^{Cu2p}/(\hat{I}^{In3p} + \hat{I}^{Ga2p}) = 0.50$ auf 0.68 und bleibt dann ebenfalls annähernd konstant. Beide Proben (CGI-082 und CGI-075) wurden mit einem integralen Cu Gehalt von $(C^{Cu}/(C^{In} + C^{Ga}))_{RFA} = 0.82$ (CGI-082), bzw. 0.75 (CGI-075) Cu-arm gewachsen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Schmid et. al. [SRGS93] (Abbildung 6.1) kann nach den Ergebnissen in Abbildung 6.6 für beide Proben eine Cu-Verarmung an der Oberfläche beobachtet werden.

Nach den Ergebnissen von Kötschau et. al. [KS03] zeigen Cu-arm gewachsene Chalkopyrit-Schichten, je nach integralem Cu-Gehalt, eine unterschiedliche Tiefenausdehnung der Cu-verarmten Oberflächenschicht (Abbildung 6.2). Die Berechnungen in Abbildung 6.4 zeigen, welcher Verlauf für das Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{Cu2p}/(\hat{I}^{In3p} + \hat{I}^{Ga2p})$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 zu erwarten ist, wenn man die Tiefenprofile von Kötschau et. al. [KS03] aus Abbildung 6.2 zugrunde legt. Durch den Vergleich der HIKE-Messungen von Probe CGI-082 und CGI-075 in Abbildung 6.6 mit den Berechnungen in Abbildung 6.4 können einige interessante Unterschiede festgestellt werden:

Im Fall von Probe CGI-075 ist ein direkter Vergleich möglich, da in beiden Fällen Messdaten für einen integralen Cu-Gehalt von $(C^{Cu}/(C^{In} + C^{Ga}))_{int} = 0.75$ zur Verfügung stehen. Während die Tiefenprofile, die mit GIXRD gewonnen wurden, bei diesem Cu-Gehalt einen annähernd linearen Anstieg von $\hat{I}^{Cu2p}/(\hat{I}^{In3p} + \hat{I}^{Ga2p}) = 0.17$ auf 0.23 erwarten lassen (Abbildung 6.4, für $(C^{Cu}/C^{III})_{int} = 0.75$), wird im Fall der HIKE-Messungen in Abbildung 6.6 für Probe CGI-075 bei Anregungsenergien ($E_0 \leq 4$ keV) der steile Anstieg von $\hat{I}^{Cu2p}/(\hat{I}^{In3p} + \hat{I}^{Ga2p}) = 0.50$ auf 0.68 festgestellt (siehe oben). Im Fall der HIKE-Ergebnisse von Probe CGI-082 (Abbildung 6.6) bietet sich bei einem integralen Cu-Gehalt von $(C^{Cu}/(C^{In} + C^{Ga}))_{int} = 0.82$ (Tabelle 6.1) ein Vergleich zu den Berechnungen für das GIXRD-Tiefenprofil der Probe mit dem integralen Cu-Gehalt von $(C^{Cu}/C^{III})_{int} = 0.79$ in Abbildung 6.4 an, da in diesem Fall die größtmögliche Übereinstim-

6.5 Untersuchung durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE)

mung im integralen Cu-Gehalt vorliegt. Auch bei diesem Vergleich wird ein ähnlich signifikanter Unterschied deutlich, der zu dem Schluß führt, daß die Ergebnisse zur Tiefenausdehnung der Cu-verarmten Oberflächenschicht von Kötschau et. al. [KS03], die in Abbildung 6.2 gezeigt sind, auch durch die HIKE-Ergebnisse in Abbildung 6.6 nicht bestätigt werden können.

In Kapitel 4 wurden anhand von Abbildung 4.2 Modellrechnungen für $\hat{I}^{\text{Cu}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 für ein Zweischichtmodell mit Cu-verarmter Oberflächenschicht der Dicke d gezeigt. Durch den Vergleich der Modellrechnungen in Abbildung 4.2 mit den Messergebnissen für die Proben CGI-082 und CGI-075 in Abbildung 6.6, kann über die Kurvenform und die Absolutwerte bei einer Schichtdicke von $d = 2$ nm des Zweischichtmodells die beste Übereinstimmung festgestellt werden. Damit deutet sich eine Tiefenausdehnung der Cu-verarmten Oberflächenschicht von wenigen Atomlagen an. Genauere Aussagen dazu werden in Abschnitt 6.6 durch Kurvenanpassungen an die Messdaten in Abbildung 6.6 erarbeitet.

Ergebnis zum tiefenabhängigen Ga-Gehalt

In Abbildung 6.7 ist für die Proben CGI-091 (offene blaue Kreise), CGI-082 (ausgefüllte schwarze Punkte) und CGI-075 (halb gefüllte pink-farbene Kreise) jeweils das Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Ga}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ gegen die Anregungsenergie E_0 aufgetragen. In analoger Weise zu den Ergebnissen in Abbildung 6.6, zeigt die obere Skala die Informationstiefen bei den entsprechenden Anregungsenergien.

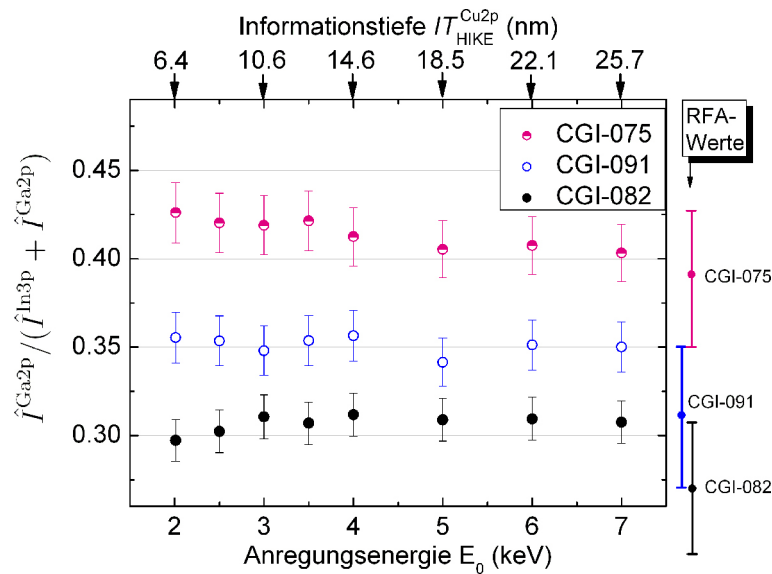


Abbildung 6.7: Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Ga}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 . Die entsprechenden RFA-Werte der KCN geätzten Proben aus Tabelle 6.1 sind an der rechten Skala angegeben. Die obere Skala zeigt die Informationstiefen bei verschiedenen Anregungsenergien.

Für alle drei Proben CGI-091, CGI-082 und CGI-075 sind jeweils nur sehr geringe Abweichungen der Werte für $\hat{I}^{\text{Ga}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ für die verschiedenen Anregungsenergien E_0 zu erkennen. Nach Gleichung 2.22 und den Ausführungen in Abschnitt 3.1.2 läßt dies auf eine homogene Verteilung von

6 Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche

Ga und In in einem Tiefenbereich bis zur maximalen Informationstiefe von 25.7 nm für die drei Proben schließen. Damit gilt für die Proben CGI-091, CGI-082 und CGI-075 für jeweils alle Anregungsenergien $\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}) = C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$. Die Werte für Probe CGI-091 liegen dabei im Mittel bei 0.35 ± 0.02 , die von Probe CGI-082 bei 0.31 ± 0.02 und von Probe CGI-075 bei 0.41 ± 0.02 . Da die statistischen Abweichungen der einzelnen Werte für $\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})$ unterhalb der Fehlerintervalle der Messwerte liegen, wurden für die Fehlerangaben zu den Mittelwerten jeweils letztere zugrunde gelegt.

Am rechten Rand der Graphik sind jeweils die Werte des entsprechenden integralen Konzentrationsverhältnisses $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$ aus Tabelle 6.1 mit den entsprechenden Fehlerintervallen gezeigt. Dabei kann im Rahmen der Fehlergrenzen zwischen den Werten für das jeweilige Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})$ und den entsprechenden RFA-Werten $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$ Übereinstimmung festgestellt werden. Dabei ist jedoch davon auszugehen, daß der Ga-Gehalt der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten über die Gesamtschichtdicke von 2 µm nicht homogen verteilt ist (siehe dazu die Ausführungen in Abschnitt 7.1). Die Tatsache, daß der Ga-Gehalt an der Oberfläche mit dem integral gemessenen Ga-Gehalt trotzdem weitgehend übereinstimmt, ist ein interessanter Aspekt im Hinblick auf eine gezielte Einflußnahme bei der Prozessführung bezüglich einer Optimierung des Ga-Gehalts an der Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Grenzfläche für Dünnschichtsolarzellen mit einer Schichtstruktur Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO (siehe auch Abschnitt 1.1).

6.6 Modellierung von HIKE-Messdaten zur Cu-Verarmung

Im diesem Abschnitt wird gezeigt, wie aus den Daten der HIKE-Messungen von Probe CGI-082 und CGI-075 in Abbildung 6.6 Aussagen über Konzentrationsänderungen in Abhängigkeit der Proben-tiefe x gewonnen werden können. Da für Probe CGI-091 keine Cu-Verarmung an der Oberfläche festgestellt wird, wird in diesem Fall auf eine Modellierung verzichtet. Die folgenden Ausführungen erfolgen hier einschließlich einer konsequenten Fehleranalyse unter Berücksichtigung der Fehlerintervalle der Messdaten. Da sich die Modellierung dadurch sehr umfangreich gestaltet, werden die Betrachtungen in diesem Abschnitt **exemplarisch an Probe CGI-082** geführt und im weiteren Verlauf auf Probe CGI-075 in analoger Weise übertragen.

Aus den HIKE-Ergebnissen in Form vom Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 , die in Abbildung 6.6 gezeigt sind, kann generell nicht direkt ein Verhältnis von Elementkonzentrationen $C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ in Abhängigkeit der Proben-tiefe x bei einer bestimmten Informationstiefe bestimmt werden. Die Näherung $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}) = C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ gilt nach den Ausführungen in Abschnitt 3.1.2 nur unter der Voraussetzung einer homogenen Elementverteilung mit der Proben-tiefe. Diese Näherung trifft für die Messdaten zum Ga-Gehalt in Abbildung 6.7 für alle drei untersuchten Proben (CGI-091, CGI-082 und CGI-075) in Bezug auf Ga und In zu. Im Fall von Probe CGI-091 kann nach Abbildung 6.6 auch in Bezug auf Cu im Vergleich zu In und Ga von einer homogenen Tiefenverteilung ausgegangen werden. Jedoch gilt das nicht für die Proben CGI-082 und CGI-075, die beide eine Cu-Verarmung an der Oberfläche aufweisen (Abbildung 6.6). Um hier ein Konzentrationsverlauf $C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ in Abhängigkeit der Proben-tiefe x abzuleiten, muß zunächst ein Konzentrationstiefenprofil angenommen werden, um daraus auf Grundlage von Gleichung 2.21 den Verlauf der entsprechenden korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})$ bei verschiedenen Anregungsenergien E_0 , zu berechnen. Durch eine Kurvenanpassung an die Messdaten kann dann auf die Tiefenabhängigkeit der relativen Element-

6.6 Modellierung von HIKE-Messdaten zur Cu-Verarmung

konzentration $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))(x)$ geschlossen werden.

Für die folgenden Betrachtungen wird ein Zweischichtmodell angenommen, das ähnlich wie bei den Modellrechnungen in Kapitel 4 (Abbildung 4.1) eine Cu-verarmte Oberflächenschicht der Dicke d aufweist. Im Gegensatz zu den Modellrechnungen in Kapitel 4 wird jedoch hier sowohl in der Oberflächenschicht ($d \leq x$), als auch in der Volumenschicht ($x > d$) ein variabler Cu-Gehalt angenommen. Zur besseren Übersicht ist das Modell schematisch in Abbildung 6.8 dargestellt. Dabei werden durch cgi_{Of} und cgi_{Vol} die Konzentrationsverhältnisse in der Oberflächenschicht $cgi_{\text{Of}} = C_{\text{Of}}^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ und in der Volumenschicht $cgi_{\text{Vol}} = C_{\text{Vol}}^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ beschrieben.

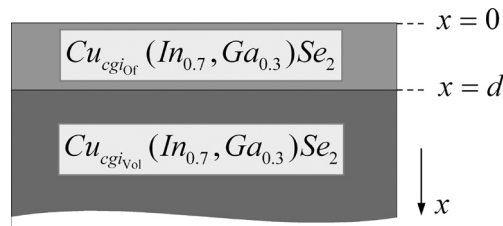


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung des Zweischichtmodells zur Modellierung der HIKE-Messungen in Abbildung 6.6. Für die Oberflächenschicht wird eine Cu-Verarmung bei einem relativen Konzentrationsverhältnis von cgi_{Of} angenommen. Im Volumen wird von einer entsprechenden Volumenkonzentration cgi_{Vol} ausgegangen.

Im Rahmen der Modellrechnungen in Kapitel 4 wurde mit Gleichung 4.3 bereits ein mathematischer Ausdruck abgeleitet, durch den das Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})$ für das Zweischichtmodell in Abbildung 6.8 in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 berechnet werden kann. Durch Kurvenanpassungen von Gleichung 4.3 an die Messdaten von Probe CGI-082 und CGI-075 aus Abbildung 6.6, können Informationen zur Tiefenausdehnung der Cu-verarmten Schicht d sowie deren Zusammensetzung an der Oberfläche cgi_{Of} und im Volumen cgi_{Vol} gewonnen werden. Da damit alle drei Parameter in Gleichung 4.3 (d , cgi_{Of} und cgi_{Vol}) voneinander abhängen und da nicht ausgeschlossen werden kann, daß es eine Reihe verschiedener Kombinationen der drei Größen gibt die im Rahmen der Fehlerintervalle die Messdaten beschreiben können, gestalten sich Kurvenanpassungen mit einer fundierten Fehleranalyse umfangreich und werden daher im folgenden exemplarisch anhand von Probe CGI-082 durchgeführt.

Die Kurvenanpassungen mit Gleichung 4.3 wurden mit dem Datenanalyseprogramm ORIGIN 7.0 [Ori08] durchgeführt, wobei die Software auf den Levenberg-Marquardt-Algorithmus [Mar63] zurückgreift. Die Standardroutine um eine optimale Kurvenanpassung zu finden beruht dabei auf der Minimierung der Summe der Fehlerquadrate. Die entsprechend zu minimierende Funktion wird definiert durch

$$\chi^2(p_1, p_2, p_3 \dots) = \frac{1}{n^{\text{eff}} - pz} \sum_{i,j} [y_{ji} - f_j(x_{1i}, x_{2i}, \dots; p_1, p_2, \dots)]^2. \quad (6.1)$$

Dabei sind $p_1, p_2, p_3 \dots$ die Modellparameter, n^{eff} die Anzahl der Messpunkte, pz die Anzahl der Parameter, y_{ji} die Messwerte an den Stützpunkten x_{ji} und f die Modellfunktion, die an die Messdaten angepasst werden soll. Wenn im Folgenden bezüglich einer bestimmten Kurvenanpassung vom "Fehlerquadrat (χ^2)" gesprochen wird, so ist immer der minimierte Wert von Gleichung 6.1 ge-

6 Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche

meint, der von der verwendeten Software ausgegeben wird.

Für die Kurvenanpassung von Gleichung 4.3 an die Messdaten von Probe CGI-082 (Abbildung 6.6) wurden zunächst alle drei Parameter (d , cgi_{Of} und cgi_{Vol}) freigegeben. Die einzigen Einschränkungen, die bei dieser und allen folgenden Kurvenanpassungen gemacht wurden, stellen die trivialen Randbedingungen: $d, cgi_{\text{Of}}, cgi_{\text{Vol}} \geq 0$ dar. Es ergibt sich für Probe CGI-082 eine optimale Kurvenanpassung mit der Parameterkombination:

$$\begin{aligned} d^{\text{opt}} &= 0.57 \text{ nm} \\ cgi_{\text{Of}}^{\text{opt}} &= 0.00 \\ cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} &= 0.90. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Damit muß für die Beschreibung der Messdaten durch das Zweischichtmodell (Abbildung 6.8) eine komplette Verarmung an Cu, in Verbindung mit einer extrem dünnen Oberflächenschicht angenommen werden (eine weiterführende Diskussion dazu erfolgt in Abschnitt 6.7). Die entsprechende Kurve nach Gleichung 4.3 mit den Werten, die durch Gleichung 6.2 gegeben sind, ist in Abbildung 6.10 A) als Kurve c) gekennzeichnet. Um für die Werte in Gleichung 6.2 eine fundierte Fehlerabschätzung zu erreichen und da dabei nicht ausgeschlossen werden kann, daß es noch weitere Kombinationen der drei Parameter d , cgi_{Of} und cgi_{Vol} geben kann, die die Messdaten im Rahmen ihrer Fehlerintervalle vertretbar beschreiben können, wird ein möglicher Parameterraum systematisch abgegrenzt. Dazu wurden drei Serien von Kurvenanpassungen bei drei verschiedenen relativen Volumenkonzentrationen cgi_{Vol} durchgeführt. Um den Einfluß der Volumenkonzentration cgi_{Vol} zu untersuchen, wurde dabei als Referenzwert der optimierte Parameter von Probe CGI-082 $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} = 0.90$ (Gleichung 6.2) gewählt und mit zwei weiteren Werten $cgi_{\text{Vol}} = 0.86$ und $cgi_{\text{Vol}} = 0.95$ verglichen. Die beiden Vergleichswerte wurden dabei so gewählt, daß für beide etwa ein gleiches $\chi^2 \approx 7.7 \cdot 10^{-4}$ erreicht wird. Innerhalb einer solchen Serie wurde die jeweilige relative Volumenkonzentration cgi_{Vol} fest vorgegeben und durch den Optimierungsalgorithmus für mehrere Wertepaare $[d^i; cgi_{\text{Of}}^i]$ die Fehlerquadrate χ^2 bestimmt (Gleichung 6.1).

Abbildung 6.9 A) zeigt die Wertepaare für $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} = 0.90$ (schwarze Quadrate), $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} = 0.86$ (rote Kreise) und $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} = 0.95$ (blaue Dreiecke), in der Abhängigkeit $cgi_{\text{Of}}(d)$. Die entsprechenden Fehlerquadrate χ^2 sind in Abbildung 6.9 B) gegen die Schichtdicke d aufgetragen. Eine Auswahl der so bestimmten Kurven (Kurven a) bis o)) ist dazu in den Abbildungen 6.10 A) für $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} = 0.90$ (Kurven a) bis e)), B) für $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} = 0.86$ (Kurven f) bis j)) und C) für $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} = 0.95$ (Kurven k) bis o)) im Vergleich zu den Messdaten gezeigt. Die Parameter d , cgi_{Of} und cgi_{Vol} der einzelnen Kurven sind in der Abbildung angegeben und sind zusätzlich in Abbildung 6.9 B) durch die Kurvenbezeichnung (a) bis o)) markiert.

Zunächst wird die Serie der Parameterkombinationen bei festem $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} = 0.90$ genauer betrachtet. Die Überlegungen lassen sich dann in analoger Weise auf die anderen beiden Serien mit $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} = 0.86$ und $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} = 0.95$ übertragen.

Die optimierte Parameterkombination für Probe CGI-082 (Gleichung 6.2) entspricht dem Minimum im $\chi^2(d)$ der Serie von Kurvenanpassungen für $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} = 0.90$ in Abbildung 6.9 B) (schwarze Quadrate). Ausgehend von diesem Minimum wurden bei einer Serie von vorgegebenen Schichtdicken d^i die relativen Cu-Konzentrationen in der Oberflächenschicht cgi_{Of} durch den Optimierungsalgorithmus bestimmt. Die χ^2 -Werte steigen dabei zu kleineren Schichtdicken $d^i < 0.57 \text{ nm}$ steiler und zu

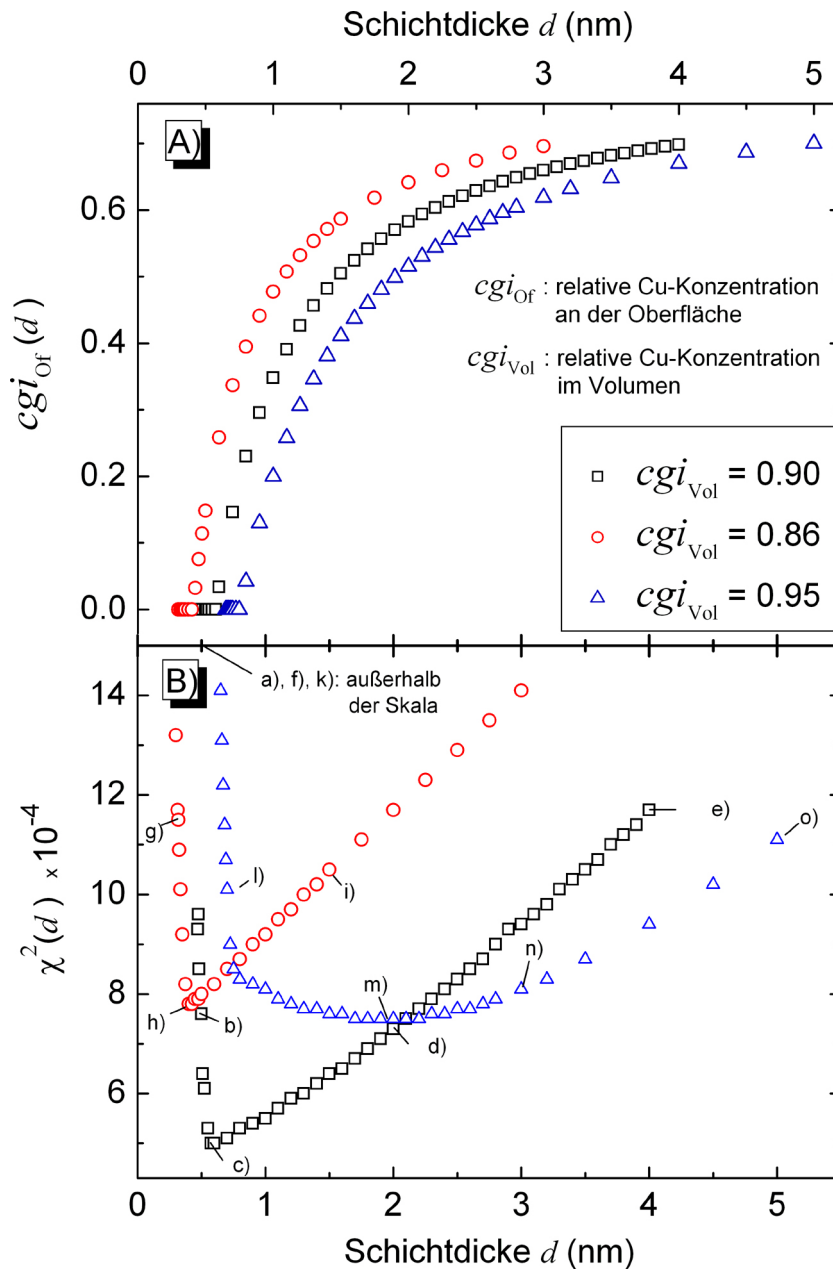


Abbildung 6.9: Dargestellt sind Parameterserien für verschiedene Kurvenanpassungen nach Gleichung 4.3 mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus [Mar63], exemplarisch für die Messdaten von **Probe CGI-082** aus Abbildung 6.6. A): Wertepaare ($[d^i; cgi_{Of}^i]$) für $cgi_{Vol}^{opt} = 0.90$ (schwarze Quadrate), $cgi_{Vol}^{opt} = 0.86$ (rote Kreise) und $cgi_{Vol}^{opt} = 0.95$ (blaue Dreiecke), in der Abhängigkeit $cgi_{Of}(d)$. B): Entsprechende χ^2 -Werte für die verschiedenen Parameterkombinationen in Abhängigkeit von d .

6 Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche

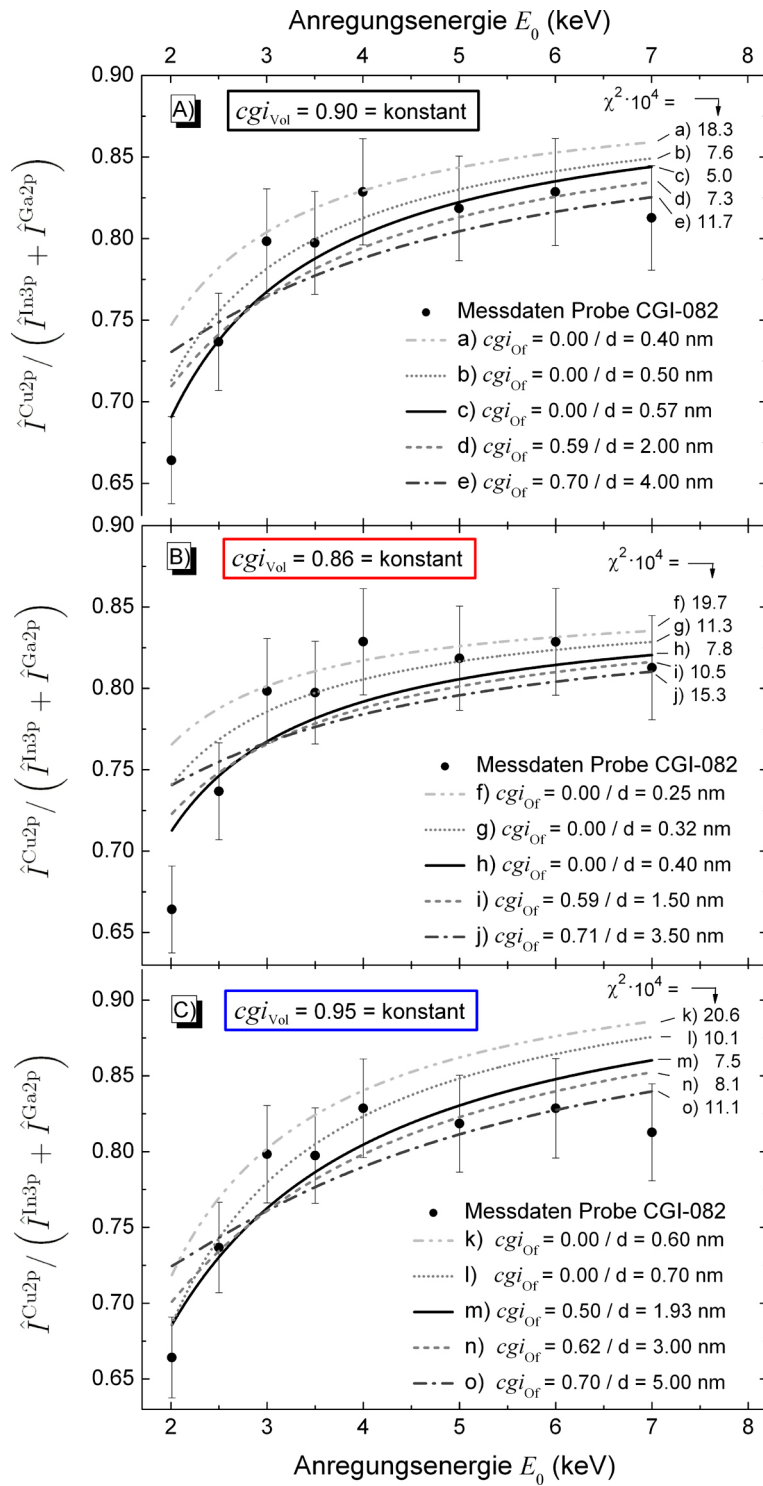


Abbildung 6.10: Messdaten von Probe CGI-082 im Vergleich zu einigen exemplarischen Serien von Kurvenanpassungen mit den Parameterkombinationen aus Abbildung 6.9. Die Abbildungen A) bis C) zeigen Serien bei A): festem $cgi_{Vol}^{opt} = 0.90$, B) festem $cgi_{Vol}^{opt} = 0.86$ und C): $cgi_{Vol}^{opt} = 0.95$. In allen Fällen wurde bei Vorgabe einer Schichtdicke d , der Cu-Gehalt an der Oberfläche cgi_{Of} variiert.

6.6 Modellierung von HIKE-Messdaten zur Cu-Verarmung

größeren Schichtdicken $d^i > 0.57$ nm etwas flacher an. In Abbildung 6.9 A) kann dabei die Entwicklung der Wertepaare $[d^i; cgi_{\text{Of}}^i]$ verfolgt werden. Die Kurven a), b), c), d) und e) in Abbildung 6.10 A) zeigen den Verlauf der Kurven für verschiedene Wertepaare aus der Serie im Vergleich zu den Messdaten. Die jeweiligen Parameterkombinationen d , cgi_{Of} und cgi_{Vol} und die entsprechenden Fehlerquadrate χ^2 sind in der Graphik angegeben, wobei zu ersehen ist, daß durch Kurve c) die Modellrechnung mit den optimierten Parametern (d^{opt} , $cgi_{\text{Of}}^{\text{opt}}$ und $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}}$) aus Gleichung 6.2 darstellt wird. Die gezeigten Kurven wurden so ausgewählt, daß sie den Bereich der Messdaten und ihrer Fehlerintervalle ausgewogen abdecken. Dabei liegen die Kurven a) und b) links des $\chi^2(d)$ -Minimums in Abbildung 6.9 B), Kurve c) im Minimum und die Kurven d) und e) rechts vom Minimum.

Bei einer Vorgabe von größeren Dicken $d^i > 0.57$ nm der Cu-armen Oberflächenschicht, wird der (Gesamt-) Cu-Gehalt des Schichtsystems verringert. Damit die entsprechende Modellkurve für das Verhältnis der korrigierten Intensität $\hat{I}^{\text{Cu2p}}/(\hat{I}^{\text{In3p}} + \hat{I}^{\text{Ga2p}})$ trotzdem im Bereich der Messwerte bleibt, muß der Cu-Gehalt in der Oberflächenschicht cgi_{Of} steigen. Der steile Anstieg im $\chi^2(d)$ zu kleineren Schichtdicken $d^i < 0.57$ nm liegt dabei darin begründet, daß cgi_{Of} durch die Randbedingung $cgi_{\text{Of}} \geq 0$ nach unten beschränkt ist, wodurch eine Verringerung der Schichtdicke nicht mehr durch kleinere cgi_{Of} -Werte kompensiert werden kann. Im Gegensatz dazu wird eine größere Schichtdicke $d^i > 0.57$ nm zumindest teilweise durch eine höhere Cu-Konzentration in der Oberflächenschicht cgi_{Of} ausgeglichen. Der Anstieg von $\chi^2(d)$ verläuft zu größeren Schichtdicken $d^i > 0.57$ nm daher flacher.

Man sieht in Abbildung 6.10 A), daß die Kurven a) und b) mit den Schichtdicken $d = 0.40$ nm und $d = 0.50$ nm bei einem Cu-Gehalt in der Oberflächenschicht von $cgi_{\text{Of}} = 0.00$ zwar eine stärkere Krümmung aufweisen die besser zum Verlauf der Messdaten passt, aber dabei insgesamt deutlich über den Messwerten liegen. Entsprechend wird mit $\chi^2 = 7.6 \cdot 10^{-4}$ (Kurve b)) und $\chi^2 = 18.3 \cdot 10^{-4}$ (Kurve a)) ein Anstieg im Fehlerquadrat beobachtet. Die Kurven d) und e) in Abbildung 6.10 A) zeigen mit Dicken der Cu-verarmten Oberflächenschicht von $d = 2.00$ nm und $d = 4.00$ nm bei einem Cu-Gehalt von: $cgi_{\text{Of}} = 0.59$ bzw. $cgi_{\text{Of}} = 0.70$, eine schwächere Krümmung.

In analoger Weise erschließen sich die Serien von Kurvenanpassungen, die für $cgi_{\text{Vol}} = 0.86$ (0.86-Serie) und $cgi_{\text{Vol}} = 0.95$ (0.95-Serie) durchgeführt wurden (Abbildung 6.10 B) und C)). Wie bereits erwähnt, wurden beide cgi_{Vol} -Werte so gewählt, daß sie in ihren jeweiligen Minima von $\chi^2(d)$ (Abbildung 6.9 B)) in etwa den gleichen Wert¹² haben und dabei den Verlauf der Messdaten, im Rahmen der Fehlergrenzen vertretbar beschreiben können. Während die 0.86-Serie ein sehr schmales Minimum in Abbildung 6.9 B) zeigt, weist die 0.95-Serie ein breites Minimum auf, das in einem Bereich von $0.80 \text{ nm} \leq d \leq 3.00 \text{ nm}$ nur geringe Änderungen von χ^2 hat¹³. Durch Kurve h) in Abbildung 6.10 B) ($\chi^2 = 7.8 \cdot 10^{-4}$) und die Kurven m) und n) in Abbildung 6.10 C) ($\chi^2 = 7.5 \cdot 10^{-4}$ und $\chi^2 = 8.1 \cdot 10^{-4}$) wird durch den Vergleich mit den Messdaten unter Berücksichtigung der Fehlerintervalle eine obere Grenze für das Fehlerquadrat von $\chi_{\text{max}}^2 = 8 \cdot 10^{-4}$ abgeschätzt, bei dem ein Grad an Übereinstimmung gegeben ist der mit den Fehlerintervallen der Messdaten noch vereinbar ist. Damit kann mit $\chi_{\text{max}}^2 = 8 \cdot 10^{-4}$ für d , cgi_{Of} und cgi_{Vol} ein Parameterraum abgegrenzt werden, in dem mögliche Kombinationen der drei Parameter liegen müssen, um eine vertretbare Übereinstimmung mit den Messdaten von Probe CGI-082 unter Berücksichtigung der Fehlerintervalle zu erreichen. Tabelle 6.2 zeigt die oberen (max) und unteren (min) Grenzen der drei Parameter für Probe CGI-082.

Wie anhand der Abbildungen 6.9 und 6.10 ersichtlich ist, führt im Rückschluß betrachtet, nicht jede

¹²Für die 0.86-Serie ist $\chi_{\text{min}}^2(0.40 \text{ nm}) = 7.8 \cdot 10^{-4}$ und für die 0.95-Serie: $\chi_{\text{min}}^2(1.93 \text{ nm}) = 7.5 \cdot 10^{-4}$.

¹³Die Werte bewegen sich in einem Intervall von: $7.5 \cdot 10^{-4} \leq \chi^2 \leq 8.3 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 6.2: Grenzen des Parameterraums für d , cgi_{Of} und cgi_{Vol} , indem die jeweiligen Werte liegen müssen um die Messdaten von Probe CGI-082 (Abbildung 6.6) durch das Zweischichtmodell (Abbildung 6.8) zu beschreiben.

Probe CGI-082:	min	max
d	0.5 nm	3.0 nm
cgi_{Of}	0.0	0.6
cgi_{Vol}	0.86	0.95

Parameterkombination, die den Wertegrenzen in Tabelle 6.2 genügt, zu einer vertretbaren Kurvenanpassung an die jeweiligen Messdaten. Von diesem Standpunkt aus betrachtet können die Wertegrenzen in Tabelle 6.2 nicht als Fehlerintervalle für die optimale Parameterkombination für Probe CGI-082 (Gleichung 6.2) herangezogen werden. Vielmehr müssen die Fehlerintervalle deutlich kleiner ausgelegt werden, um sicher zu stellen, daß für Werte innerhalb der Fehlerintervalle immer eine vertretbare Übereinstimmung zwischen Messdaten und Modellrechnung erreicht wird. Für die optimierte Parameterkombination bei minimalem Fehlerquadrat $\chi^2 = 5 \cdot 10^{-4}$ ergibt sich aus der Kurvenanpassung für das Zweischichtmodell (Gleichung 4.3) an die Messdaten von

$$\begin{aligned}
 \text{Probe CGI-082:} \quad d^{\text{opt}} &= (0.6 \pm 0.1) \text{ nm} \\
 cgi_{\text{Of}}^{\text{opt}} &= 0.0(-0.0/ + 0.1) \\
 cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} &= 0.90 \pm 0.02.
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Eine analoge Vorgehensweise, wie anhand der Abbildungen 6.9 und 6.10 für Probe CGI-082 gezeigt wurde, und die zu den Wertegrenzen in Tabelle 6.2 geführt hat, führt für die Messdaten von Probe CGI-075 (Abbildung 6.6) zu dem entsprechenden Parameterraum, der durch die Werte in Tabelle 6.3 gegeben ist.

Tabelle 6.3: Grenzen des Parameterraums für d , cgi_{Of} und cgi_{Vol} , indem die jeweiligen Werte liegen müssen um die Messdaten von Probe CGI-075 (Abbildung 6.6) durch das Zweischichtmodell (Abbildung 6.8) zu beschreiben.

Probe CGI-075:	min	max
d	0.6 nm	3.2 nm
cgi_{Of}	0.0	0.5
cgi_{Vol}	0.73	0.83

Für die optimierte Parameterkombination bei einem minimalem Fehlerquadrat von $\chi^2 = 7 \cdot 10^{-4}$ ergibt sich analog zu Gleichung 6.3 aus der Kurvenanpassung für das Zweischichtmodell (Gleichung 4.3) an die Messdaten von:

$$\begin{aligned}
 \text{Probe CGI-075:} \quad d^{\text{opt}} &= (0.8 \pm 0.1) \text{ nm} \\
 cgi_{\text{Of}}^{\text{opt}} &= 0.0(-0.0/ + 0.1) \\
 cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}} &= 0.78 \pm 0.02.
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

Abbildung 6.11 zeigt die entsprechenden Kurvenanpassungen nach Gleichung 4.3 mit den optimalen Parameterkombinationen d^{opt} , $cgi_{\text{Of}}^{\text{opt}}$ und $cgi_{\text{Vol}}^{\text{opt}}$, die für die Proben CGI-082 und CGI-075 in Gleichung 6.3 und 6.4 aufgeführt sind. Das in Abbildung 6.8 bereits gezeigte Zweischichtmodell ist für eine übersichtlichere Darstellung nochmal in Abbildung 6.11 rechts eingefügt. Die einzelnen Werte sind in Abbildung 6.11 zu der entsprechenden Kurve angegeben. Im Fall der Probe CGI-091 wurde keine Cu-Verarmung an der Oberfläche festgestellt. Die zu Probe CGI-091 gezeigte durchgezogene Linie beschreibt daher den in Abschnitt 6.5 festgestellten Mittelwert von 1.05 ± 0.05 .

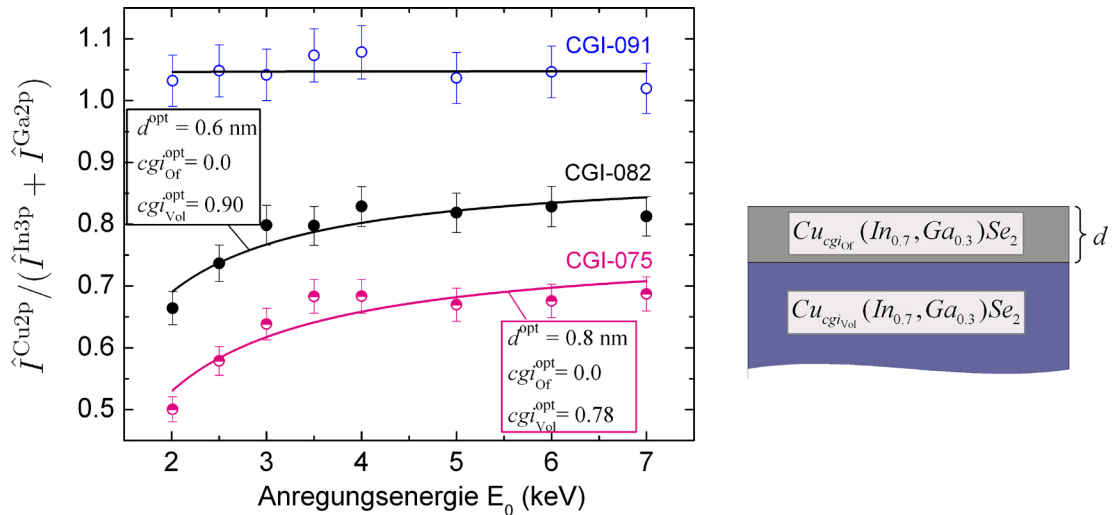


Abbildung 6.11: Messdaten der Proben CGI-091, CGI-082 und CGI-075 für das Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu2p}} / (\hat{I}^{\text{In3p}} + \hat{I}^{\text{Ga2p}})$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_0 (entsprechend Abbildung 6.6). Zu den Messdaten sind die Ergebnisse der Kurvenanpassungen durch Gleichung 4.3 für das Zweischichtmodell (rechts) gezeigt. Die Parameter zu den Kurven sind jeweils angegeben und entsprechen den Werten mit Fehlerangaben in den Gleichungen 6.3 und 6.4.

Um den steilen Anstieg der Messdaten von Probe CGI-082 und CGI-075 bei Anregungsenergien $E_0 \leq 4 \text{ keV}$ durch das Zweischichtmodell optimal zu beschreiben, müssen für die Cu-verarmte Oberflächenschicht mit der Dicke d und dem Cu-Gehalt $cgi_{\text{Of}} = C_{\text{Of}}^{\text{Cu}} / (C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ jeweils extreme Werte angenommen werden. So deuten die HIKE-Messungen der beiden Proben auf eine Oberflächenschicht, die komplett an Kupfer verarmt ist und die dabei eine Tiefenausdehnung aufweist, die nur wenigen Atomlagen entspricht (Gleichungen 6.3 und 6.4). Dieses Ergebnis eröffnet einen neuen Blickwinkel auf die Cu-Verarmung an $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen und wird im folgenden Abschnitt 6.7 näher diskutiert.

6.7 Diskussion

Die AXES- und HIKE-Ergebnisse, die in diesem Kapitel gezeigt wurden, wurden zunächst über die Modellrechnungen in Abschnitt 6.2 mit den Tiefenprofilen der GIXRD-Messungen von Kötschau et. al. [KS03] verglichen. Dabei hat sich gezeigt, daß die Ergebnisse von Kötschau et. al. [KS03] zur Tiefenausdehnung der Cu-Verarmung weder durch die HIKE-Messungen (Abbildungen 6.11 und 6.4), noch durch die AXES-Messungen (Abbildungen 6.5 und 6.3) bestätigt werden können. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kötschau et. al. [KS03] (vergleiche Abbildung 6.2) und T.

6 Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche

Schulmeyer [SKH⁺04], zeigen die AXES- und HIKE-Messungen jedoch für die nicht Cu-arm gewachsene Probe CGI-091, eine homogene Tiefenverteilung von Cu.

Die extremen Annahmen, die zur Beschreibung der HIKE-Messdaten von Probe CGI-082 und CGI-075 in Abbildung 6.11 angenommen werden müssen, weisen auf eine komplette Cu-Verarmung einer Oberflächenschicht, die mit einer Tiefenausdehnung von unter einem Nanometer (Gleichungen 6.3 und 6.4) in der Größenordnung von wenigen Atomlagen liegt. Wie anhand der AXES-Modellrechnungen zu der blau gestrichelten Kurve in Abbildung 6.5 diskutiert wurde, liegt eine Cu-verarmte Oberflächenschicht von unter einem Nanometer deutlich unterhalb der Nachweisgrenze von AXES. Damit erklären sich auch die AXES-Messungen, die in Abbildung 6.5 gezeigt wurden, durch die keine Cu-Verarmung an den untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Proben CGI-091, CGI-082 und CGI-075 nachgewiesen werden konnte.

Die extrem geringe Tiefenausdehnung und die starke Cu-Verarmung, die sich aus den HIKE-Messungen in Abbildung 6.11 ergeben, lassen nicht auf eine Oberflächenphase in Form einer Cu-Fehlstellenstruktur (OVC) [SRGS93], oder einer geordneten Struktur von Defektkomplexen (ODC) [ZWZ97] schließen. Das HIKE-Ergebnis deutet, durch die geringe Tiefenausdehnung, vielmehr auf einen Rekonstruktionsmechanismus der ersten Atomlagen der Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen hin. Die Einschätzung zu einer derartigen Oberflächenrekonstruktion ist konsistent mit den winkelabhängigen XPS-Messungen an epitaktischem CuInSe₂ von Liao et. al. [LR03b], die auf eine Cu-Verarmung in den ersten beiden Atomlagen schließen lassen.

Durch die HIKE-Ergebnisse können damit die ab-initio-Berechnungen von Jaffe et al. [JZ01] experimentell bestätigt werden. Durch die theoretische Arbeit wird gezeigt, daß bei einem Cu-arm gewachsenen Chalkopyrit-Kristallgefüge die polaren {112}-Oberflächen durch die energetisch günstige Bildung von (geladenen) Defekten besonders stabil sind. Danach wird das Ladungsungleichgewicht an den polaren Oberflächen durch die Bildung von negativ geladenen Cu-Fehlstellen V_{Cu}^- in der obersten Atomlage kompensiert, wodurch sich eine minimale Oberflächenenergie einstellt. Jaffe et al. [JZ01] erklären so die ungewöhnliche Stabilität der polaren {112}-Oberflächen und die daraus resultierende spontane {112}-Facettenbildung von epitaktisch gewachsenen Chalkopyrit-Schichten, mit (220)/(204)-Orientierung [LR02].

Morphologie der untersuchten Proben

Interpretiert man die HIKE-Ergebnisse vom Standpunkt einer Oberflächenrekonstruktion unter Ausbildung einer Facettierung nach Jaffe et al. [JZ01], so hängt die Cu-Verarmung von Chalkopyrit-Oberflächen eng mit der Morphologie der Oberfläche zusammen. Mit Blick auf Probe CGI-091, die nach den HIKE-Messungen keine Cu-Verarmung an der Oberfläche aufweist (Abbildung 6.11), stellt sich damit die Frage, ob sich bei Probe CGI-091 damit eine Oberfläche ausbildet, die folglich keine Facettierung ausweist.

Abbildung 6.12 zeigt Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM-Aufnahmen) von Probe CGI-091, CGI-082 und CGI-075, durch die sich Aufschluß über die Oberflächenmorphologie der drei mit HIKE untersuchten Proben ergibt. Durch den Vergleich der drei REM-Aufnahmen kann festgestellt werden, daß die Oberfläche von Probe CGI-091, im Vergleich zu den Proben CGI-082 und CGI-075, tatsächlich eine abweichende Morphologie aufweist. Während es bei den Proben CGI-082 und CGI-075 zu einer ausgeprägten Facettenbildung kommt, zeigt Probe CGI-091 keine derartige Facettierung. Stattdessen weist die REM-Aufnahme von Probe CGI-091, über weite Teile der Oberfläche,

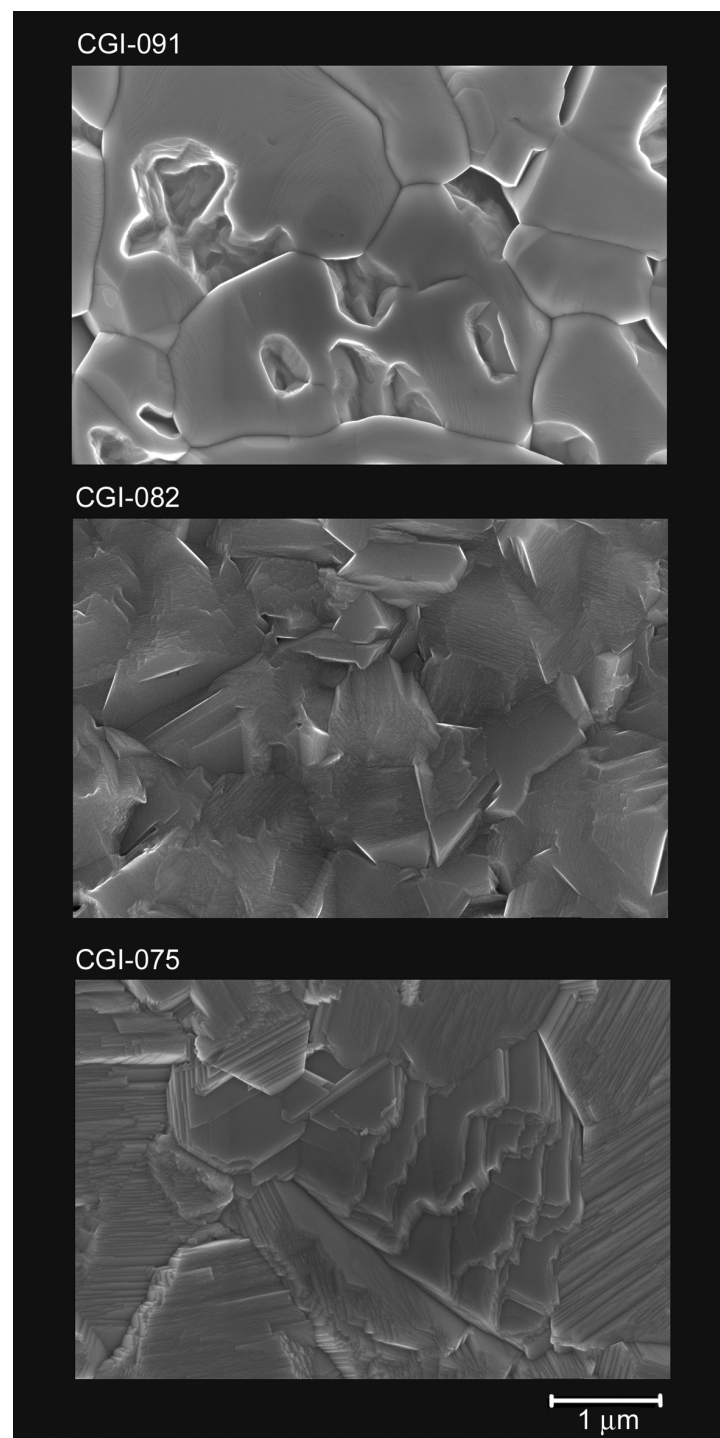


Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen der durch HIKE und AXES untersuchten Proben CGI-091, CGI-082 und CGI-075 zum Vergleich der jeweiligen Oberflächenmorphologie.

6 Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche

auf eine vergleichsweise glatte Oberfläche hin. Die Kornstruktur kann dadurch klar aufgelöst werden. Die gezeigten REM-Aufnahmen in Abbildung 6.12 zeigen dabei eine deutliche Parallele zu den REM-Untersuchungen von N. Rega [Reg04] an epitaktischen CuInSe₂-Schichten, die mit abnehmendem integralen Cu-Gehalt eine zunehmende Facettenbildung zeigen. Für epitaktische Schichten, die stöchiometrisch gewachsen wurden, zeigt sich dabei ebenfalls eine facettenfreie Oberflächenmorphologie [Reg04].

Die Vertiefungen, die auf der Oberfläche von Probe CGI-091 festgestellt werden können, sind vermutlich an den Stellen entstanden, an denen sich, die Kupferselenide gebildet haben (siehe Abschnitt 6.3). Wie von Witte et. al. [WKP08] gezeigt, bilden sich die Kupferselenide in Form von 1 – 2 μm großen Kristalliten an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche. Durch die Behandlung mit der KCN-Lösung (siehe Abschnitt 6.3) wurden diese entfernt und hinterlassen damit die beobachteten Vertiefungen in der Oberfläche von Probe CGI-091. Die Vertiefungen liegen dabei, in ihrer lateralen Ausdehnung, ebenfalls in der Größenordnung von 1 – 2 μm .

Durch den Vergleich der Oberflächenmorphologie durch die gezeigten REM-Aufnahmen in Abbildung 6.12, ergeben sich damit weitere Hinweise, die einen Rekonstruktionsmechanismus als Grund für die Cu-Verarmung an Chalkopyrit-Oberflächen unterstützen.

Quantitativer Vergleich der HIKE-Ergebnisse mit den XPS-Messungen von Schmid et. al. [SRGS93]

Durch das Ergebnis von Schmid et. al. [SRGS93], das anhand von Abbildung 6.1 diskutiert wurde, ergibt sich der zentrale Befund, daß Cu-arm gewachsene Chalkopyrit-Schichten an der Oberfläche, im Vergleich zur Volumenzusammensetzung, an Cu-verarmt sind. Dieses Ergebnis für CuInSe₂-Schichten wird hinsichtlich einer Oberflächenphase mit einer CuIn₃Se₅-Stöchiometrie interpretiert. Wie in Abbildung 6.1 gezeigt, wird dabei bei Cu-arm gewachsenen Proben mit integralen Zusammensetzungen zwischen $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{int}} = 0.59$ und $= 0.88$ eine relative Oberflächenkonzentration zwischen $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Of}} = 0.30$ und $= 0.39$ festgestellt. Die Oberflächenzusammensetzung wurde dabei durch XPS bei MgK α -Anregung mit den Photoelektronenlinien Cu2p_{3/2} ($E_B = 932.1$ eV) und In3d_{5/2} ($E_B = 444.1$ eV) bestimmt [SRGS93, Sch]. Wie die folgende Abschätzung nach Gleichung 4.3 zeigen wird, kann dieses Ergebnis auch unter dem Blickwinkel einer kompletten Cu-Verarmung der oberen Atomlagen interpretiert werden.

Bei der Feststellung der Oberflächenzusammensetzung durch XPS wird gewöhnlich angenommen, daß sich die Zusammensetzung mit der Probentiefe im Bereich der betrachteten Informationstiefe nicht ändert. Für die Arbeit von Schmid et. al. [SRGS93] kann dabei von Informationstiefen im Bereich zwischen 3 und 6 nm ausgegangen werden¹⁴. Unter der Annahme, daß sich die Zusammensetzung der untersuchten Probe in diesem Tiefenbereich nicht ändert, gilt für das Konzentrationsverhältnis der Elemente Cu und In die Gleichheit zum entsprechenden Verhältnis der korrigierter Intensitäten: $C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}} = \hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/\hat{I}^{\text{In}3\text{d}}$ (siehe dazu die Diskussion zu Gleichung 3.3 in Abschnitt 3.1.2). Geht man nun davon aus, daß an den von Schmid et. al. [SRGS93] untersuchten Proben eine komplette Verarmung an Cu der ersten Atomlagen $d < 1$ nm vorliegt, so ist diese Annahme nicht gerechtfertigt. Stattdessen muss die relative Oberflächenkonzentration $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Of}}$ von Schmid et. al. [SRGS93] aus Abbildung 6.1 nicht als Konzentrationsverhältnis, sondern als Verhältnis korrigierter Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/\hat{I}^{\text{In}3\text{d}}$ eines Zweischichtsystems mit einer komplett an Cu-verarmten Oberflächenschicht der

¹⁴Die Informationstiefen wurden dabei anhand von Abbildung 2.11 für MgK α -Anregung abgeschätzt.

Dicke d betrachtet werden.

Für diese Betrachtung geht man, analog zu Abschnitt 6.6, von einem Zweischichtmodell auf der Basis von CuInSe_2 mit einer Volumenzusammensetzung $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Vol}}$ und einer Oberflächenzusammensetzung $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Of}}^{\text{Mod}}$ aus. Es ergibt sich für das Verhältnis korrigierter Intensitäten, in analoger Weise zu Gleichung 4.3:

$$\frac{\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}}{\hat{I}^{\text{In}3\text{d}}} = (C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Of}}^{\text{Mod}} \cdot \left(1 - \exp \left[\frac{-d}{\lambda^{\text{CuSe}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}})} \right] \right) + (C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Vol}} \cdot \exp \left[\frac{-d}{\lambda^{\text{CuSe}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}})} \right]. \quad (6.5)$$

Setzt man nun mit $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Of}}^{\text{Mod}} = 0.0$ eine komplette Cu-Verarmung an der Oberfläche voraus, erhält man:

$$\frac{\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}}{\hat{I}^{\text{In}3\text{d}}} = (C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Vol}} \cdot \exp \left[\frac{-d}{\lambda^{\text{CuSe}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}})} \right]. \quad (6.6)$$

Die mittlere freie Weglänge von Cu2p-Photoelektronen in CuInSe_2 bei $\text{MgK}\alpha$ -Anregung beträgt nach der Berechnung mit Gleichung 2.15 bei einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}} = E_0 - E_{\text{B}}^{\text{Cu}2\text{p}} = 1253.6 \text{ eV} - 932.1 \text{ eV} = 321.5 \text{ eV}$: $\lambda^{\text{CuSe}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}) = \lambda(321.5 \text{ eV}) = 0.91 \text{ nm}$.

Da nach Gleichung 6.6 nun von einer kompletten Cu-Verarmung in der Oberflächenschicht eines Zweischichtmodells ausgegangen wird, werden die Oberflächenkonzentrationen $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Of}}$, die sich aus den XPS-Messungen von Schmid et. al. [SRGS93] (Abbildung 6.1) ergeben als das Verhältnis korrigierter Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/\hat{I}^{\text{In}3\text{d}}$ nach Gleichung 6.6 betrachtet:

$$(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Of}} \stackrel{!}{=} \hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/\hat{I}^{\text{In}3\text{d}}. \quad (6.7)$$

Die integralen Zusammensetzungen aus Abbildung 6.1 werden entsprechend der Volumenzusammensetzung des Zweischichtmodells zugeordnet:

$$(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{int}} \stackrel{!}{=} (C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Vol}}. \quad (6.8)$$

Im Folgenden werden von den Messdaten aus Abbildung 6.1 vier Wertepaare $[(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Of}}; (C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{int}}]$ betrachtet, durch die sich mit Gleichung 6.6 jeweils eine Schichtdicke d für die Cu-vakante Oberflächenschicht ergibt. Die Messpunkte zu den vier Wertepaaren sind in Abbildung 6.1 durch die grau ausgefüllten Datenpunkte gekennzeichnet. Für das Wertepaar mit einer integralen Zusammensetzung $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{int}} = 0.88$ und der Oberflächenzusammensetzung $(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Of}} = 0.39$ ergibt sich exemplarisch mit Gleichung 6.6 unter der Annahme der Gleichungen 6.7 und 6.8:

$$0.39 = 0.88 \cdot \exp \left[\frac{-d}{0.91 \text{ nm}} \right] \Rightarrow d = (0.7 \pm 0.2) \text{ nm}. \quad (6.9)$$

Da in der Arbeit von Schmid et. al [SRGS93] keine expliziten Fehlerangaben zu den XPS-Messdaten gemacht werden, wurde die Genauigkeit für die Schichtdicke mit $\pm 0.2 \text{ nm}$ abgeschätzt. Analog ergeben sich die Schichtdicken d in der rechten Spalte von Tabelle 6.4 für die vier grau ausgefüllten Datenpunkte aus Abbildung 6.1.

Die Berechnungen zeigen, daß die Messdaten von Schmid et. al. [SRGS93] mit einer komplett an Cu-verarmten Oberflächenschicht mit einer Tiefenausdehnung d zwischen 0.6 nm und 0.9 nm erklärt

6 Cu-Verarmung an der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche

Tabelle 6.4: Messdaten von Schmid et. al. [SRGS93] aus einer Gegenübersetzung der Volumen- und Oberflächenstöchiometrie von CuInSe₂ aus Abbildung 6.1. Die angegebenen Schichtdicken d wurden unter der Annahme einer kompletten Cu-Verarmung an der Oberfläche durch Gleichung 6.6 berechnet.

$(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{int}}$	$(C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Of}}$	$d / (\text{nm})$
$\stackrel{!}{=} (C^{\text{Cu}}/C^{\text{In}})_{\text{Vol}}$	$\stackrel{!}{=} \hat{I}^{\text{Cu}2p} / \hat{I}^{\text{In}3d}$	
0.88	0.39	0.7
0.80	0.30	0.9
0.69	0.37	0.6
0.59	0.29	0.6

werden können. Vergleicht man dazu das Ergebnis der tiefenabhängigen HIKE-Messungen in Abbildung 6.11, so zeigt sich eine beachtliche Übereinstimmung. Diese Feststellung stützt damit das Ergebnis dieser Arbeit eindrucklich.

6.8 Zusammenfassung

Für die AXES- und HIKE-Messungen, die in diesem Kapitel gezeigt wurden, wurden drei Proben mit unterschiedlichem Cu-Gehalt (Probe CGI-091, CGI-082 und CGI-075) untersucht. Durch den hohen integralen Cu-Gehalt von Probe CGI-091 konnte durch die RFA-Messungen in Abschnitt 6.3 (Tabelle 6.1), in Übereinstimmung mit [KWSC93] und [SRGS93], die Oberflächen-Segregation von Kupferseleniden nachgewiesen werden. Ebenfalls in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Literatur ([KS03, SKH⁺04, SRGS93]), zeigt diese Probe weder mit AXES (Abschnitt 6.4), noch mit HIKE (Abbildung 6.6) eine Cu-Verarmung an der Oberfläche. Im Fall der Proben CGI-082 und CGI-075, die Cu-arm gewachsen wurden (Tabelle 6.1), deuten die extremen Annahmen, die zur Modellierung der HIKE-Ergebnisse in Abbildung 6.11 angenommen werden müssen, auf eine Oberflächenschicht mit einer Tiefenausdehnung von wenigen Atomlagen, die komplett an Cu-verarmt ist.

Dieses Ergebnis widerspricht den aus GIXRD-Messungen abgeleiteten Tiefenprofilen von Kötschau et. al. [KS03], die in Abbildung 6.2 gezeigt sind. Jedoch können durch dieses Ergebnis die ab-initio-Berechnungen von Jaffe et. al. [JZ01] experimentell bestätigt werden. Danach bilden die bevorzugten {112}-Oberflächen von Chalkopyrit-Halbleitern eine energetisch besonders günstige Oberflächenrekonstruktion unter der Bildung von negativ geladenen Cu-Fehlstellen V_{Cu}^- . Danach kann das Ladungsungleichgewicht der polaren {112}-Oberflächen durch eine Cu-vakante Oberfläche ausgeglichen werden. Wie in Abschnitt 6.7 gezeigt wurde, kann für die AXES- und HIKE-Ergebnisse dieses Kapitels eine weitreichende Konsistenz zu den experimentellen Arbeiten von Schmid et. al. [SRGS93] und Liao et. al. [LR03b] festgestellt werden. Die Cu-vakante Oberflächenschicht mit einer Tiefenausdehnung von wenigen Atomlagen, auf die die Ergebnisse dieses Kapitels hinweisen, gibt dem Diskurs über die Cu-Verarmung an polykristallinen Chalkopyrit-Oberflächen neue Impulse, die zu einem umfassenden Verständnis, der für Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen¹⁵ so wichtigen Grenzflächeneigenschaften zur CdS-Pufferschicht führen könnten.

¹⁵Die Schichtstruktur von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen ist: Glas/Mo/Chalkopyrit/CdS/ZnO. Siehe Abschnitt 1.1.

7 Temperaturinduzierte Ga-Gradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Das Chalkopyrit-Material $Cu(In_{1-g}, Ga_g)Se_2$ ist ein Mischsystem aus $CuInSe_2$ ($g = 0$) und $CuGaSe_2$ ($g = 1$). Dabei hat $CuInSe_2$ (CISe) eine Bandlücke von $E_g^{CISe} = 1.02$ eV und $CuGaSe_2$ (CGSe) eine Bandlücke von $E_g^{CGSe} = 1.68$ eV. Die Größe der Bandlücke für das Mischsystem hängt damit vom Ga-Gehalt $g = C^{Ga}/(C^{In} + C^{Ga})$ ab [DHSK⁺00], wobei es mit zunehmendem Ga-Gehalt zu einer leichten Absenkung der Valenzbandoberkante und einer entsprechend deutlichen Anhebung der Leitungsbandunterkante kommt [WZZ98]. Durch die Möglichkeit, über die Ga-Verteilung in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht mit der Schichttiefe gezielt Einfluß auf die Bandlücke und die energetische Lage der Bandkanten zu nehmen, eröffnen sich Möglichkeiten zur Optimierung der Chalkopyritschichten für die Anwendung in Dünnschichtsolarzellen. Dabei hängt die Leistungscharakteristik der Solarzellen, mit der Schichtstruktur Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO (siehe Abschnitt 1.1), nicht nur vom integralen Ga-Gehalt in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht ab, sondern insbesondere auch von der Ga-Verteilung mit der Schichttiefe. Zum einen kann durch den Ga-Gehalt an der Oberfläche Einfluß auf die Bandanpassung mit der CdS-Pufferschicht genommen werden [TKR02, SKH⁺04], zum anderen können durch Ga-Gradienten und den resultierenden Gradienten in der Bandlücke mit der Schichttiefe zusätzliche Felder in der Chalkopyrit-Schicht aufgebaut werden, die die Trennung photogenerierter Ladungsträger unterstützen.

Da das Wachstum der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten auf temperaturaktivierten Interdiffusionsmechanismen beruht (siehe Abschnitt 1.3), wird in diesem Kapitel untersucht, inwiefern durch die Prozesstemperatur Einfluß auf die Elementverteilung, und dabei insbesondere auf die Tiefenverteilung von Ga und In, genommen werden kann. Für die Untersuchung wurden Messungen durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE)¹ und winkelabhängige Röntgenemissionspektroskopie (AXES)² durchgeführt, durch die neue Erkenntnisse zur tiefenabhängigen Zusammensetzung der Schichten gewonnen werden können.

In Abschnitt 7.1 wird dazu zunächst ein Literaturüberblick zum Thema gegeben. In Abschnitt 7.2 werden Angaben zu den integralen Zusammensetzungen der untersuchten Probenmaterialien gemacht, die durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gewonnen wurden. Außerdem werden die Ergebnisse einer Sputtertiefenprofil-Analyse gezeigt, die Aufschluß über die Elementverteilung über die gesamte Cu(In,Ga)Se₂-Schichtdicke von $\approx 2 \mu\text{m}$ geben. In Abschnitt 7.3 werden die Ergebnisse der HIKE-Untersuchung gezeigt, über die Informationen zur tiefenabhängigen Elementverteilung bis zu einer Informationstiefe von $IT_{HIKE} \approx 26$ nm gewonnen werden können. In Abschnitt 7.4 werden AXES-Ergebnisse gezeigt, die an denselben Proben durchgeführt wurden. Durch AXES werden dabei variable Informationstiefen in einem Bereich von $30 \text{ nm} \leq IT_{AXES} \leq 452 \text{ nm}$ erreicht. In Abschnitt 7.5 werden die Ergebnisse vergleichend diskutiert. Abschnitt 7.6 faßt die Erkenntnisse abschließend zusammen.

¹Englisch: **H**igh **K**inetic **E**nergy Photoelectron Spectroscopy.

²Englisch: **A**ngle dependent **X**-ray **E**mission Spectroscopy.

7.1 Literaturüberblick zur Tiefenverteilung von Ga in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Die energetischen Lagen der Valenz- und Leitungsbandkanten in Cu(In,Ga)Se₂ in Abhängigkeit des Ga-Gehalts wurden von Wei et. al. berechnet [WZ94, WZ98, Reg04] und zeigen Übereinstimmung mit Photoelektronenspektroskopie-Messungen von Schulmeyer et. al. [SKH⁺04]. Turcu et. al. [TKR02] bestimmen die Lage der Valenz- und Leitungsbandkanten durch temperaturabhängige Admittanzspektroskopie und beziehen dabei die energetischen Lagen der Bandkanten auf ein festes Defektniveau N_2 der Energie $E(N_2)$. Das Ergebnis von Turcu et. al. [TKR02] ist in Abbildung 7.1 dargestellt, wobei der deutliche Effekt des Ga-Gehalts auf die Leitungsbandunterkante deutlich wird. Die Valenzbandoberkante zeigt im Vergleich dazu nur eine leichte Abhängigkeit vom Ga-Gehalt.

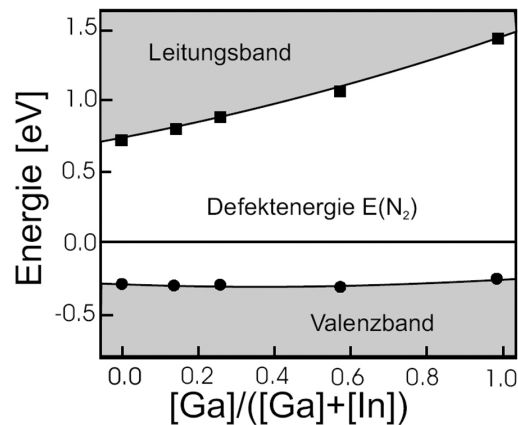


Abbildung 7.1: Valenz- und Leitungsbandkanten bezogen auf das feste Defektniveau N_2 bei unterschiedlichem Ga-Gehalt von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten nach Turcu et. al. [TKR02] und [Reg04].

In einer Arbeit von Gabor et. al. [GTB⁺96] wird gezeigt, wie während der ersten Stufe vom Dreistufenprozess (Abschnitt 1.3) über die sequenzielle Abscheidung von Ga, In und Se Einfluß auf einen resultierenden Ga-Gradienten genommen werden kann. Gloeckler et. al. [GS05] zeigen durch Modellrechnungen, wie ein Gradient in der Bandlücke der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht die Leistungscharakteristik der Solarzellen beeinflusst. Dabei ergibt sich, daß sowohl eine Zunahme der Bandlücke zum Mo-Rückkontakt ("back grading"), als auch eine doppelt gradierte Bandlücke ("double grading") mit einem Minimum innerhalb der Raumladungszone der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht, die Leistungscharakteristik der Solarzellen steigern können. Jedoch kann es nach Gloeckler et. al. [GS05] auch zu einem signifikanten Einbruch im Wirkungsgrad kommen, wenn dieses Minimum außerhalb der Raumladungszone liegt. Die Tiefenausdehnung der Raumladungszone in Cu(In,Ga)Se₂ kann ebenfalls über temperaturabhängige Admittanzspektroskopie bestimmt werden und liegt nach Niemegeers et. al. [NBH⁺98] bei 250 nm (ohne explizite Fehlerangabe) und nach Rau et. al. [RBH⁺99] bei (270 ± 30) nm.

Um den Dreistufenprozess zur Synthese von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten (siehe Abschnitt 1.3) auf Glassubstraten bei einer maximalen Prozesstemperatur von 525° C auf temperaturempfindliche

7.1 Literaturüberblick zur Tiefenverteilung von Ga in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Polyimid-Folien als Substratmaterial zu übertragen³, untersuchen Kaufmann et. al. [KNKS05] den Einfluß einer reduzierten maximalen Prozesstemperatur für Cu(In,Ga)Se₂-Schichten auf Glas-(Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂) und Polyimid-Substraten (Polyimid/Mo/Cu(In,Ga)Se₂). Aufgrund von Quanteneffizienz-Messungen an Solarzellen mit Glassubstraten (Schichtstruktur: Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO) schließen Kaufmann et. al. [KNKS05] bei verschiedenen maximalen Prozesstemperaturen auf eine unterschiedliche Verteilung des Ga-Gehalts mit der Schichttiefe.

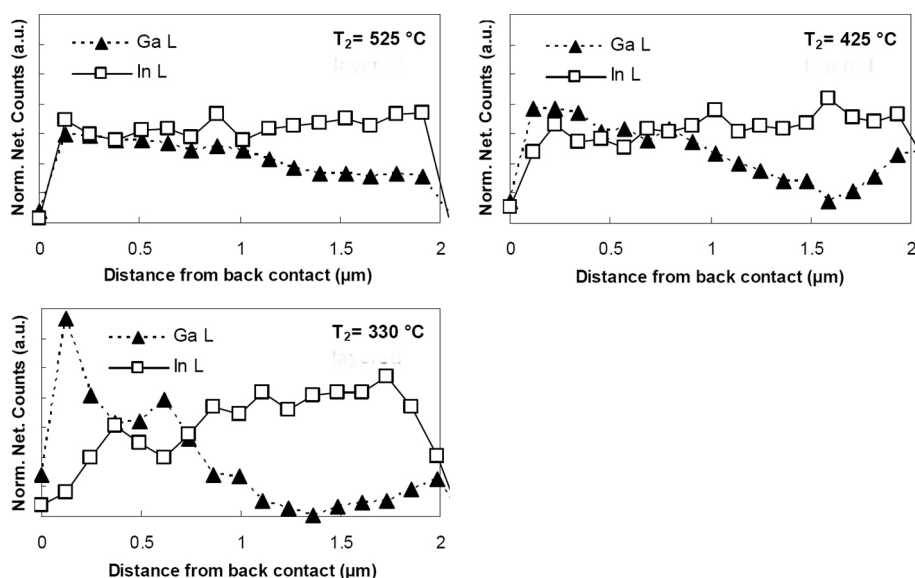


Abbildung 7.2: EDX-Tiefenprofile dreier Cu(In,Ga)Se₂-Schichten, die bei verschiedenen maximalen Prozesstemperaturen T_2 gewachsen wurden. Die Intensitäten der L-Linien von Ga und In wurden auf die Se-K-Linie normiert. Nach Kaufmann et. al. [KCU+08].

In einer Folgeuntersuchung durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) in einem Rasterelektronenmikroskop an Querschnitten von Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO-Solarzellen [KCU⁺08], können unterschiedliche Verteilungen von Ga über die Dicke der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten, die bei verschiedenen Prozesstemperaturen gewachsen wurden, nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der EDX-Punktspektren an verschiedenen Positionen zwischen dem Mo/Cu(In,Ga)Se₂-Rückkontakt und der Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Grenzfläche an den Querschnitten der untersuchten Solarzellen, sind in Abbildung 7.2 gezeigt. Die Cu(In,Ga)Se₂-Schichten wurden dabei bei den verschiedenen Prozesstemperaturen $T_2 = 330^\circ\text{C}$, $T_2 = 425^\circ\text{C}$ und $T_2 = 525^\circ\text{C}$ gewachsen. Die Wachstumstemperatur T_2 bezeichnet dabei die Temperatur während der zweiten und dritten Phase des Dreistufenprozesses (Abbildung 1.3). Die Temperatur während der ersten Phase lag für alle Schichten bei $T_1 = 330^\circ\text{C}$. Die in Abbildung 7.2 gezeigten Intensitäten der L-Linien von Ga und In wurden auf die Se-K-Linie normiert und gegen den Abstand vom Rückkontakt aufgetragen. Da der Dreistufenprozess auf temperaturinduzierter Interdiffusion der Elemente beruht, kann in Abbildung 7.2 mit zunehmender maximaler Prozesstemperatur eine zunehmend homogene Verteilung von Ga über die gesamte Schichtdicke festgestellt werden. Eine Abnahme im Füllfaktor und in der Leerlaufspannung der Solarzellen mit abneh-

³Durch die hohe Strahlungssabilität, ein besonders günstiges Verhältnis aus Leistung und Gewicht und der Flexibilität sind Chalkopyrit Dünnschicht-Solarzellen mit einer Schichtstruktur Polyimid/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO sehr interessant für Anwendungen in der Raumfahrt [TKHZ99].

7 Temperaturinduzierte Ga-Gradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

mender maximaler Prozesstemperatur wird dadurch erklärt, daß das Minimum im Ga-Gehalt und dem damit verbundenen Minimum in der Bandlücke außerhalb der Raumladungszone liegt [KCU⁺08].

Die Tiefenauflösung der EDX-Profile in Abbildung 7.2 ist durch die Ausdehnung des anregenden Elektronenstrahls (≈ 200 nm [KCU⁺08]) begrenzt. Um ein Minimum im Ga-Gehalt innerhalb der Raumladungszone und damit innerhalb eines Tiefenbereichs von (270 ± 30) nm (nach [RBH⁺99]) auflösen zu können, ist die Anwendung alternativer Methoden zur Tiefenprofilierung notwendig. Um einen möglichst guten Vergleich zu den EDX-Tiefenprofilen in Abbildung 7.2 zu erreichen, wurden die im Folgenden gezeigten AXES- und HIKE-Messungen an einer Serie von Proben durchgeführt, die bei den gleichen maximalen Prozesstemperaturen gewachsen wurden.

7.2 Integrale Zusammensetzung und Sputtertiefenprofil-Analyse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse einer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zur Feststellung der integralen Zusammensetzung der untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten gezeigt. Darüberhinaus gibt eine Sputtertiefenprofil-Analyse der Probenmaterialien Aufschluß über die Elementverteilung über die jeweils gesamte Schichtdicke (≈ 2 μ m) der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten.

Für die Untersuchung zu diesem Kapitel wurde der Einfluß der Wachstumstemperatur T_2 während der zweiten und dritten Stufe des Dreistufenprozesses untersucht. Eine Beschreibung des Dreistufenprozesses wurde anhand von Abbildung 1.3 durch eine schematische Darstellung zum zeitlichen Verlauf des Prozesses gegeben. Um den Einfluß von T_2 auf die resultierende Elementverteilung mit der Schichttiefe zu untersuchen, wurden drei Proben bei Temperaturen $T_2 = 330^\circ$ C (**Probe-330°**), 425° C (**Probe-425°**) und 525° C (**Probe-525°**) hergestellt. Die Temperatur während der ersten Phase lag für alle Proben bei $T_1 = 330^\circ$ C. Eine Substrattemperatur von $T_2 = 525^\circ$ C entspricht dabei den Standard-Prozessbedingungen für die mit Cu(In,Ga)Se₂-Schichten die höchsten Wirkungsgrade erzielt werden [KCU⁺08].

Tabelle 7.1 zeigt die Werte zur integralen Zusammensetzung der unbehandelten Probenmaterialien, die analog zu Abschnitt 6.3 über Kalibrierproben durch RFA bestimmt wurden. Die Fehlergrenzen für die Bestimmung wurden bereits in Abschnitt 6.3 diskutiert. Es kann festgestellt werden, daß der Ga-Gehalt, der sich im integralen Konzentrationsverhältnis $(C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$ ausdrückt, für alle drei Proben im Rahmen der Fehlergrenzen gleich ist. Beim Cu Gehalt $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$ kann ebenfalls weitgehende Übereinstimmung festgestellt werden. Lediglich Probe-525° zeigt eine, im Vergleich zu den Fehlergrenzen, geringfügig Cu-ärmere integrale Zusammensetzung.

Tabelle 7.1: Ergebnisse der RFA-Analyse der drei untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Probenmaterialien zur Feststellung der integralen Zusammensetzung. Der integrale Ga-Gehalt wird durch das Konzentrationsverhältnis $(C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$, der Cu-Gehalt entsprechend durch $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$ angegeben.

	$(C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$	$(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))_{\text{RFA}}$
Probe-525°	0.28 ± 0.03	0.84 ± 0.04
Probe-425°	0.30 ± 0.03	0.89 ± 0.04
Probe-330°	0.28 ± 0.03	0.90 ± 0.04

Für die in den folgenden Abschnitten gezeigten Messungen wurden die Proben jeweils, wie in Ab-

7.2 Integrale Zusammensetzung und Sputtertiefenprofil-Analyse

schnitt 1.4 besprochen, durch eine KCN-Lösung vorbehandelt. Da alle drei Proben integral eine Cu-arme Zusammensetzung aufweisen, ist davon auszugehen, daß es beim Wachstum nicht zur Bildung von Sekundärphasen in Form von Kupferseleniden kommt (vergleiche Abschnitt 6.3). Damit kann davon ausgegangen werden, daß die integralen Zusammensetzungen der unbehandelten Proben in Tabelle 7.1, durch die KCN-Behandlung nicht wesentlich beeinflusst wird.

Sputtertiefenprofil-Analyse

Die Abbildungen 7.3 A) bis C) zeigen die Sputtertiefenprofile von Probe-525°, -425° und -330°, die durch Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS) erstellt wurden. Die Messungen wurden als Auftragsarbeit vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Stuttgart durchgeführt. Eine Beschreibung der Methode und Angaben zu dem Verfahren beim ZSW können der Arbeit von Powalla et. al. [PEPD98] entnommen werden. In Abbildung 7.3 ist für die drei Probenmaterialien aus Tabelle 7.1 jeweils die atomare Konzentration in % gegen die Probtiefe aufgetragen, wobei eine Probtiefe von 0.0 μm der Oberfläche der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten entspricht. Der Abstand der einzelnen Messpunkte in der Probtiefe beträgt ≈ 10 nm.

In Übereinstimmung mit den Messungen von Kaufmann et. al. [KCU⁺08] (Abbildung 7.2) zeigen die Tiefenprofile mit abnehmender Prozesstemperatur eine zunehmend inhomogene Verteilung von In und Ga. Im Fall der Prozesstemperatur $T_2 = 425^\circ\text{C}$ zeigt sowohl das Sputtertiefenprofil in Abbildung 7.3 B), als auch das EDX-Tiefenprofil in Abbildung 7.2 ein Minimum im Ga-Gehalt bei ≈ 500 nm von der Oberfläche. Jedoch können bezüglich der Tiefenverteilung von In und Ga bei den Prozesstemperaturen $T_2 = 525^\circ\text{C}$ und $T_2 = 330^\circ\text{C}$ einige Abweichungen zu den EDX-Tiefenprofilen in Abbildung 7.2 festgestellt werden. Im Fall der Prozesstemperatur $T_2 = 525^\circ\text{C}$ zeigt sich im Sputtertiefenprofil (Abbildung 7.3 A)) bei einer Probtiefe von 700 nm ein leichtes Minimum im Ga- und ein entsprechend leichtes Maximum im In-Gehalt. Im Gegensatz dazu zeigt der Ga-Gehalt der entsprechenden Probe im EDX-Tiefenprofil (Abbildung 7.2) einen annähernd linearen Anstieg von der Oberfläche bis zum Rückkontakt. Im Fall der Prozesstemperatur $T_2 = 330^\circ\text{C}$ zeigt das Sputtertiefenprofil in Abbildung 7.3 C) ein fast ein Mikrometer breites und stark ausgeprägtes Minimum im Ga-Gehalt bei einer Probtiefe von ca. 900 nm. Das entsprechende EDX Tiefenprofil in Abbildung 7.2 zeigt hingegen ein leichtes Minimum bei 600 nm von der Oberfläche und einen starken Anstieg zum Rückkontakt mit zwei ausgeprägten Maxima, die sich auch im Sputtertiefenprofil in Abbildung 7.3 C) andeuten. Durch den Vergleich mit den Depositionsraten im Dreistufenprozess in Abbildung 1.3 können die Konzentrationsschwankungen von Ga und In auf die sequenzielle Abscheidung der beiden Elemente in der ersten Prozessstufe zurückgeführt werden, die durch die geringe Substrattemperatur in ihrer Interdiffusion gehemmt sind.

Vergleicht man die schematische Darstellung des Dreistufenprozesses (Abbildung 1.3) mit den Konzentrationen von In und Ga mit der Probtiefe in Abbildung 7.3, kann generell der zeitliche Verlauf des Dreistufenprozesses direkt mit der Verteilung von In und Ga in Zusammenhang gebracht werden. Während der 2. Stufe werden die Flußraten von In und Ga ausgesetzt und es wird ausschließlich Cu und Se angeboten. Diese Prozessstufe äußert sich in den Tiefenprofilen durch eine Abnahme im Ga- und eine Zunahme im In-Gehalt. Dieser Effekt tritt dabei mit abnehmender Prozesstemperatur stärker auf und zeigt dabei deutlich den temperaturaktivierten Charakter der In-Ga-Interdiffusion während des Schichtwachstums.

Die Elementkonzentrationen von Cu und Se zeigen bei allen Proben in Abbildung 7.3 einen weitgehend konstanten Verlauf mit der Probtiefe. Lediglich bei Probe-330° (Abbildung 7.3 C)) kann eine

7 Temperaturinduzierte Ga-Gradienten in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten

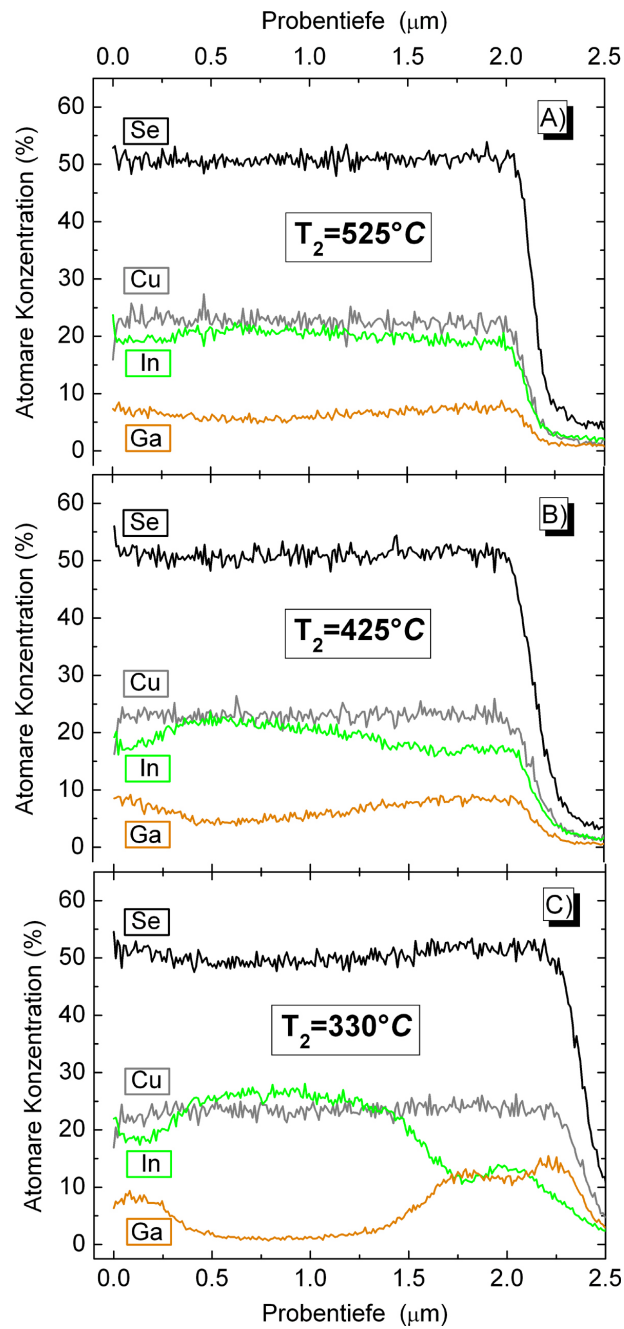


Abbildung 7.3: SNMS-Tiefenprofile der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten (Schichtstruktur: Glas/Mo/ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$) von A): Probe- 525° , B): Probe- 425° und C): Probe- 330° . Es ist jeweils die atomare Konzentration der einzelnen Elemente gegen die Probentiefe aufgetragen. Der Abstand der Messpunkte beträgt ≈ 10 nm. Der steile Abfall aller Intensitäten im Tiefenbereich zwischen 2 und 2,5 μm deutet die Lage des Mo-Rückkontaktes an.

leichte Inhomogenität in der Se-Konzentration festgestellt werden.

In Abschnitt 7.1 wurden bereits die Ergebnisse der Modellrechnungen von Gloeckler et. al. [GS05] angesprochen, die für Cu(In,Ga)Se₂ eine Wirkungsgradsteigerung einer doppelt gradierte Bandlücke ("double grading") bei einem Minimum innerhalb der Raumladungszone voraussagen. Außerdem wird eine Wirkungsgradminimierung vorausgesagt, wenn das Minimum der Bandlücke außerhalb der Raumladungszone liegt. Die Tiefenausdehnung der Raumladungszone liegt bei (270 ± 30) nm [RBH⁺99]. Durch die Ergebnisse der Sputtertiefenprofilanalyse (Abbildung 7.3) zeigt sich bei allen drei Proben eine doppelte Gradierung im Ga-Gehalt, wodurch auf eine doppelte Gradierung in der Bandlücke geschlossen werden kann. Die SNMS-Messungen zeigen weiterhin, daß die Lage und die Ausprägung des Minimums prinzipiell durch die Prozesstemperatur T_2 beeinflusst werden kann. Es kann aber auch festgestellt werden, daß die Minima im Ga-Gehalt aller drei untersuchten Proben außerhalb der Raumladungszone liegen.

7.3 Untersuchung durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE)

Bei der SNMS-Sputtertiefenprofilanalyse handelt es sich um eine invasive Methode, bei der das Probenmaterial in Schritten von ≈ 10 nm abgetragen wird und so Informationen über die tiefenabhängige Zusammensetzung über die komplette Cu(In,Ga)Se₂-Schichtdicke im Bereich von $2 \mu\text{m}$ gewonnen werden können. Für die Leistungscharakteristik der Dünnschichtsolarzellen mit der Schichtstruktur Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO sind jedoch die Eigenschaften des Cu(In,Ga)Se₂/CdS-Heterokontakts und damit insbesondere die der Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche von besonderer Bedeutung (siehe dazu Abschnitt 1.1). Der Ga-Gehalt in oberflächennahen Schichten spielt durch dessen Einfluß auf die Bandlücke (siehe Abbildung 7.1) eine wichtige Rolle bei der Bandanpassung zwischen Cu(In,Ga)Se₂ und CdS [TKR02, SKH⁺04]. Über die variable Anregungsenergie E_0 kann durch HIKE-Messungen die Informationstiefe $IT_{\text{HIKE}}(E_0)$ in einem Bereich von $6 \leq IT_{\text{HIKE}} \leq 26$ variiert werden (siehe Abbildung 4.2 a)), wodurch ein zerstörungsfreier Zugang zur tiefenabhängigen Elementverteilung in oberflächennahen Schichten von Cu(In,Ga)Se₂ erreicht werden kann.

Für die HIKE-Untersuchung wurden an den drei Proben (Probe-525°, Probe-425° und Probe-330°) die Detailspektren von Cu2p_{3/2} ($E_B = 932.1$ eV), In3p_{3/2} ($E_B = 666.0$ eV) und Ga2p_{3/2} ($E_B = 1117.7$ eV) bei acht Anregungsenergien im Bereich zwischen 2000 und 7000 eV gemessen. Nach der Subtraktion eines Shirley-Untergrundes [BS85a, Shi72] wurden durch Integration der Detailspektren die Intensitäten der Photoelektronen $I^{\psi_{n\ell}}$ (mit $\psi_{n\ell} = \text{Cu}2p_{3/2}, \text{In}3p_{3/2}$ und $\text{Ga}2p_{3/2}$) bestimmt. Anschließend wurden die Intensitäten $I^{\psi_{n\ell}}$, wie durch Gleichung 3.3 beschrieben, um den jeweiligen partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt $d\sigma^{\psi_{n\ell}}/d\Omega(E_0)$, die Transmissionsfunktion des Analysators $T(E_{\text{kin}})$, die inelatische mittlere freie Weglänge $\lambda(E_{\text{kin}})$, die Anzahl der Durchläufe beim Aufnehmen eines Spektrums Z und über den Ionisationsstrom I_0^{ion} um zeitliche Änderungen der Anregungsintensität I_0 korrigiert. Somit ergeben sich zunächst die korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\psi_{n\ell}}$ nach Gleichung 3.3 und schließlich die Verhältnisse der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Ga}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ (zum Ga-Gehalt) und $\hat{I}^{\text{Cu}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ (entsprechend zum Cu-Gehalt) für die einzelnen Photoemissionslinien. Für eine ausführliche Beschreibung dieser Vorgehensweise wird auf Abschnitt 3.1.2 verwiesen.

Ergebnis zum tiefenabhängigen Ga-Gehalt

In Abbildung 7.4 sind für die drei Proben (Probe-525°, Probe-425° und Probe-330°) die Verhältnisse der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Ga2p}} / (\hat{I}^{\text{In3p}} + \hat{I}^{\text{Ga2p}})$ in Abhängigkeit der Anregungsenergie gezeigt. Für Probe-525° sind die Daten durch die schwarzen gefüllten Kreise, für Probe-425° durch die blauen offene Quadrate und für Probe-330° durch die roten Dreiecke gekennzeichnet. Analog zu den Messungen in Abschnitt 6.5 zeigt die obere Skala die Informationstiefen bei den unterschiedlichen Anregungsenergien E_0 . Die RFA-Werte aus Tabelle 7.1 sind neben der rechten Skala angegeben.

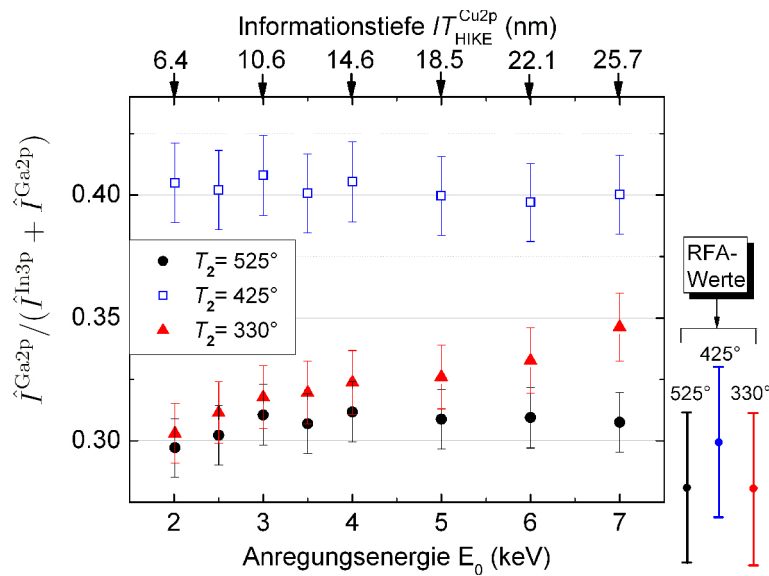


Abbildung 7.4: Verhältnisse der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Ga2p}} / (\hat{I}^{\text{In3p}} + \hat{I}^{\text{Ga2p}})$ bei Anregungsenergien zwischen 2 und 7 keV. Die entsprechenden RFA-Werte aus Tabelle 7.1 sind neben der rechten Skala markiert. Die obere Skala zeigt die Informationstiefen bei verschiedenen Anregungsenergien.

Die durch die RFA-Messungen bestimmten integralen Zusammensetzungen der drei Proben liegen weitgehend am unteren Ende der Skala in Abbildung 7.4 und zeigen dabei nur geringe Abweichungen voneinander. In Abschnitt 6.5, Abbildung 6.7, konnte anhand eines analogen Vergleichs bei Proben mit unterschiedlichem Cu-Gehalt festgestellt werden, daß sich die Differenzen im integralen Ga-Gehalt in den Differenzen der korrigierten Intensitäten widerspiegeln. Bei den hier besprochenen Messungen ist dies nicht der Fall, wodurch sich die unterschiedliche Verteilung von Ga und In über die gesamte Cu(In,Ga)Se₂-Schicht andeutet. Dies wurde bereits anhand der SNMS-Messungen in Abbildung 7.3 deutlich, die für die Cu(In,Ga)Se₂-Proben mit abnehmender Prozesstemperatur T_2 eine zunehmend inhomogene Verteilung von Ga zeigen.

Die Proben -525° und -425° zeigen einen weitgehend konstanten Verlauf der korrigierten Intensitäten in Abhängigkeit der Anregungsenergie. Nach Gleichung 2.22 und den Ausführungen in Abschnitt 3.1.2 läßt dies auf eine homogene Verteilung von Ga und In bei den betrachteten Informationstiefen schließen, wodurch die Näherung $\hat{I}^{\text{Ga2p}} / (\hat{I}^{\text{In3p}} + \hat{I}^{\text{Ga2p}}) \approx C^{\text{Ga}} / (C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ gerechtfertigt werden kann. Der Mittelwert für Probe-525° liegt dabei bei 0.31 ± 0.02 und der von Probe-425° bei 0.40 ± 0.02 . Da die statistischen Abweichungen der einzelnen Werte für $\hat{I}^{\text{Ga2p}} / (\hat{I}^{\text{In3p}} + \hat{I}^{\text{Ga2p}})$ un-

7.3 Untersuchung durch Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE)

terhalb der Fehlerintervalle der Messwerte liegen, wurden für die Fehlerangaben zu den Mittelwerten jeweils letztere zugrunde gelegt.

Im Gegensatz zu den Proben -525° und -425° ist für Probe- 330° eine Zunahme in der relativen korrigierten Intensität und damit in der relativen Konzentration $C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ mit der Probentiefe evident. Vergleicht man dazu das SNMS-Sputtertiefenprofil von Probe- 330° in Abbildung 7.3 C) so kann bei einer Probentiefe unter 100 nm ebenfalls ein Anstieg in der Ga- und ein Abfall in der In-Konzentration festgestellt werden. Dies entspricht ebenfalls einer Zunahme in der relativen Ga-Konzentration $C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ und ist qualitativ in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der HIKE-Messungen von Probe- 330° in Abbildung 7.4.

Die Werte der korrigierten Intensitätsverhältnisse von Probe- 330° (rote Dreiecke in Abbildung 7.4) steigen zwischen den Anregungsenergien $E_0 = 2 \text{ keV}$ und $E_0 = 7 \text{ keV}$, bezogen auf den untersten Wert, um 15% an. Durch diese Änderung kann jedoch nicht direkt auf eine konkrete Änderung im Konzentrationsverhältnis in Abhängigkeit der Probentiefe geschlossen werden. Um Aufschluß über mögliche Konzentrationsprofile zu gewinnen, werden in Abschnitt 7.3.1, auf Grundlage von Gleichung 2.21, verschiedene Modellrechnungen diskutiert, die die Messdaten beschreiben können.

Ergebnis zum tiefenabhängigen Cu-Gehalt

Abbildung 7.5 zeigt die Verhältnisse der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}} + \hat{I}^{\text{In}3\text{p}})$ von Probe- 525° , -425° und -330° bei Anregungsenergien zwischen 2 und 7 keV. Die Werte für die drei Proben liegen alle zwischen $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}} + \hat{I}^{\text{In}3\text{p}}) = 0.65$ und 0.85 . Um eine übersichtlichere Darstellung der Ergebnisse zu erreichen, sind daher in Abbildung 7.5 die Messdaten getrennt voneinander dargestellt. In Abbildung 7.5 A) sind die Daten von Probe- 525° durch die gefüllten schwarzen Kreise gezeigt. In Abbildung 7.5 B) sind durch die blauen offenen Quadrate die Messdaten von Probe- 425° , und in Abbildung 7.5 C) die Messdaten von Probe- 330° , dargestellt. Am rechten Rand der Graphik sind die Werte der RFA-Messungen aus Tabelle 7.1 markiert, wobei sich die Werte jeweils auf die Skala der entsprechenden Proben beziehen.

Die durchgezogenen Linien in Abbildung 7.5 stellen optimierte Kurvenanpassungen nach Gleichung 4.3 dar, die ein Zweischichtsystem mit einer Cu-armen Oberflächenschicht der Dicke d beschreibt (siehe Abbildung 6.8). In analoger Weise zu Abschnitt 6.6 wurden bei der Kurvenanpassung dabei drei Parameter variiert. Zum einen die relative Cu-Konzentration in der Oberflächenschicht $cgi_{\text{Of}} = C_{\text{Of}}^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$, die relative Cu-Konzentration im Volumen $cgi_{\text{Vol}} = C_{\text{Vol}}^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ und die Schichtdicke d . Die entsprechend optimierten Parameter für die drei Kurven in Abbildung 7.5 sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst und mit den Fehlerquadraten χ^2 für die Kurvenanpassungen angegeben. Bei den Kurvenanpassungen wurde analog zu Abschnitt 6.6 vorgegangen. Details zur Vorgehensweise und eine ausführliche Diskussion können dort entnommen werden.

Die Messdaten von Probe- 525° (Abbildung 7.5 A)) und deren Beschreibung durch das Zweischichtsystem wurden bereits ausführlich in Abschnitt 6.6 unter der dort verwendeten Probenbezeichnung "CGI-082" diskutiert. Dabei kann eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen dem Modellsystem und den Messdaten festgestellt werden, wenn mit $d^{\text{opt}} = (0.6 \pm 0.1) \text{ nm}$ eine sehr kleine Dicke der Cu-verarmten Oberflächenschicht, bei einer kompletten Verarmung an Kupfer ($cgi_{\text{Of}}^{\text{opt}} = 0.0(-0.0/+0.1)$) angenommen wird. Wie die Kurvenanpassung in Abbildung 7.5 B) und die Werte in Tabelle 7.2 zeigen, können übereinstimmend auch die Messdaten von Probe- 425° durch eine sehr dünne ($d^{\text{opt}} = (0.5 \pm 0.1) \text{ nm}$) und extrem an Cu-verarmte Oberflächenschicht

7 Temperaturinduzierte Ga-Gradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

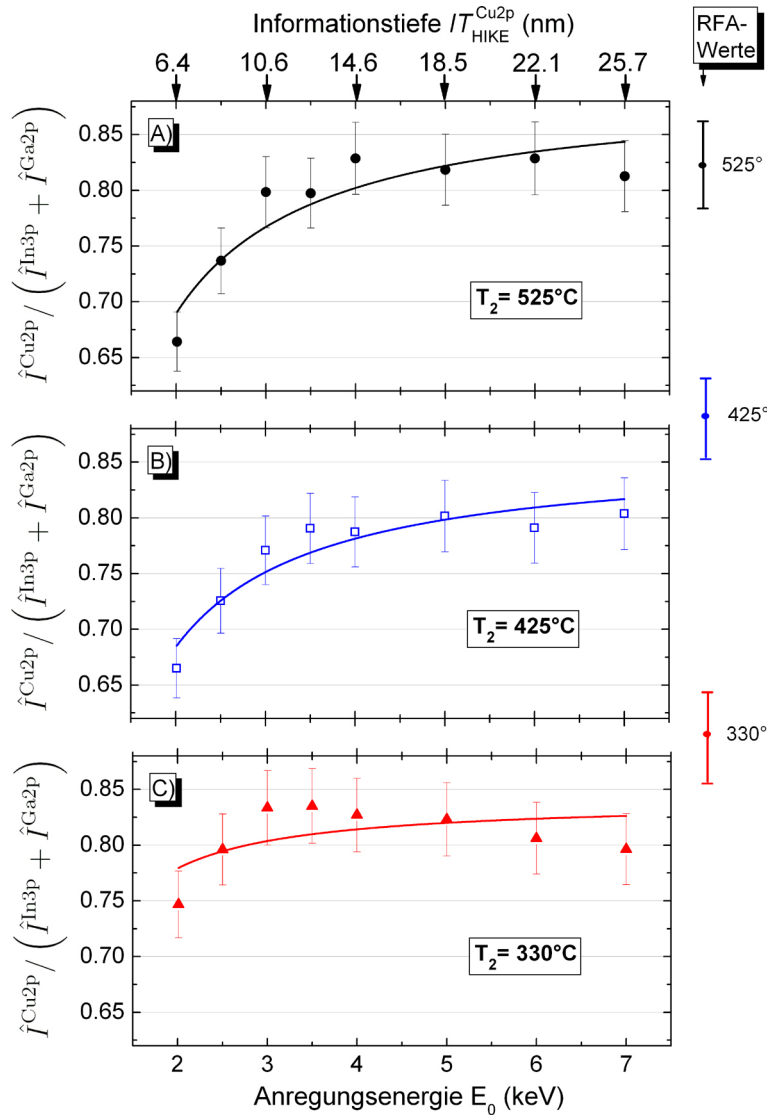


Abbildung 7.5: Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{Cu2p}/(\hat{I}^{In3p} + \hat{I}^{Ga2p})$ bei Anregungsenergien zwischen 2 und 7 keV. Es sind die Messdaten gezeigt von A): Probe-525°, B): Probe-425° und C): Probe-330°. Die entsprechenden RFA-Werte aus Tabelle 7.1 sind an der rechten Skala markiert. Die obere Skala zeigt die Informationstiefen bei verschiedenen Anregungsenergien.

Tabelle 7.2: Parameter, die sich bei einer optimalen Kurvenanpassung von Gleichung 4.3 an die Messdaten ergeben. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 7.5 im Vergleich zu den Messdaten dargestellt.

	d^{opt}/nm	cgi_{Of}^{opt}	cgi_{Vol}^{opt}	$\chi^2 \cdot 10^{-4}$
Probe-525°	0.6 ± 0.1	$0.0(-0.0/+0.1)$	0.90 ± 0.02	5.0
Probe-425°	0.5 ± 0.1	$0.0(-0.0/+0.1)$	0.87 ± 0.02	2.8
Probe-330°	0.2 ± 0.2	$0.0(-0.0/+0.2)$	0.84 ± 0.03	5.7

($c_{\text{Of}}^{\text{opt}} = 0.0(-0.0/ + 0.1)$) beschrieben werden. Nach der ausführlichen Untersuchung in Kapitel 6, läßt diese komplette Verarmung an Cu in den ersten Atomlagen auf eine Oberflächenrekonstruktion schließen, die das Ladungsungleichgewicht der polaren (112)-Oberfläche durch die Bildung von Cu-Fehlstellen kompensiert. Eine Beeinflussung der Ausdehnung und Zusammensetzung der Cu-verarmten Oberflächenschicht von Probe-425° durch die reduzierte Prozesstemperatur kann nicht festgestellt werden.

Die Messdaten von Probe-330° in Abbildung 7.5 C) können nur unbefriedigend durch das Zweischichtmodell beschrieben werden. In den Messdaten deutet sich zwar bei Anregungsenergien unter $E_0 = 3.5$ keV eine Verarmung an Cu an der Oberfläche an, jedoch fällt das Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2p}/(\hat{I}^{\text{In}3p} + \hat{I}^{\text{Ga}2p})$ bei Anregungsenergien über $E_0 = 3.5$ keV leicht ab, wodurch sich eine Abnahme der Cu-Konzentration in tieferen Schichten andeutet. Wenn man berücksichtigt, daß der Beitrag von Photoelektronen zum gemessenen Gesamtsignal exponentiell mit der Probtiefe abnimmt (Gleichung 2.21), kann davon ausgegangen werden, daß der schwache Abfall in der korrigierten Intensität in einer starken Abnahme in der relativen Konzentration $C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})(x)$ mit der Probtiefe x begründet liegen könnte. In Abschnitt 7.3.1 werden hierzu mögliche Konzentrationsprofile diskutiert, die den Verlauf der Messdaten in Abhängigkeit der Anregungsenergie besser beschreiben können.

7.3.1 Bestimmung möglicher Konzentrations-Tiefenprofile für Probe-330°

Um auf einen Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit der Probtiefe zu schließen, muß zunächst ein Konzentrationstiefenprofil angenommen werden, um daraus auf Grundlage von Gleichung 2.21 den Verlauf der entsprechenden korrigierten Intensitäten bei verschiedenen Anregungsenergien E_0 zu berechnen. Durch eine Kurvenanpassung an die Messdaten kann dann auf die Tiefenabhängigkeit der relativen Elementkonzentration geschlossen werden.

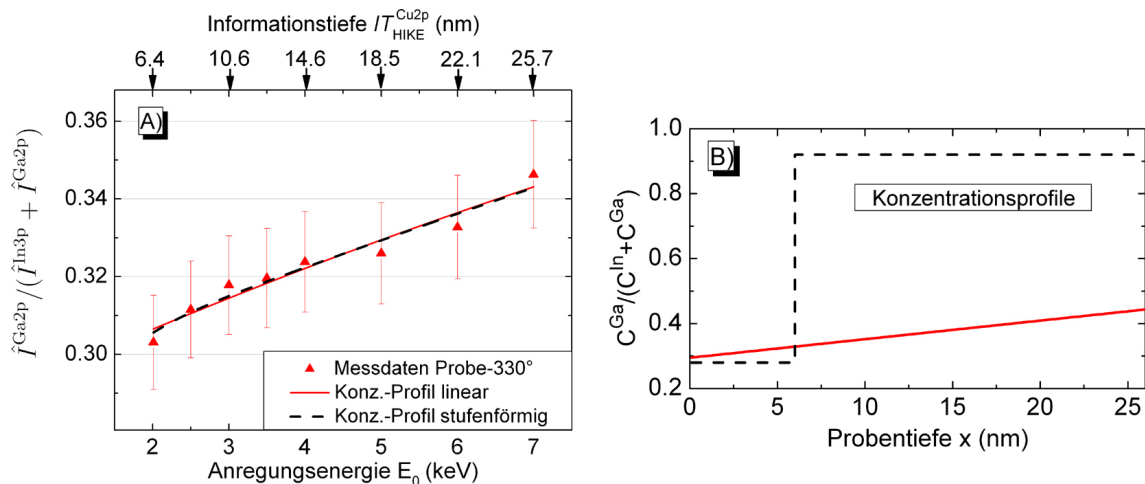


Abbildung 7.6: A: Messdaten für Probe-330° aus Abbildung 7.4 mit Kurvenanpassungen auf Basis von Gleichung 2.21 unter der Annahme der Konzentrationstiefenprofile in B).

Ga-Tiefenverteilung von Probe-330°

Abbildung 7.6 A) zeigt für die Messdaten von Probe-330° einen annähernd linearen Anstieg im Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}} + \hat{I}^{\text{In}3\text{p}})$ als Funktion der Anregungsenergie E_0 . Zu den Messdaten sind zwei Kurvenanpassungen auf Grundlage von Gleichung 2.21 gezeigt, wobei die entsprechenden Konzentrationsprofile in Abbildung 7.6 B) dargestellt sind. Die rote durchgezogene Kurve in Abbildung 7.6 A) entspricht einer Kurvenanpassung, bei der ein linearer Anstieg im Ga-Gehalt bei einer konstanten Summe $(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 25 \text{ at.}\%$ angenommen wurde. Die Steigung des linearen Konzentrationsprofils aus Abbildung 7.6 B) wurde mit $m = (6.2 \pm 1.2) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ und der Achsenabschnitt mit $b = 0.29 \pm 0.01$ bestimmt. Analog ergibt sich unter der Annahme einer stufenförmigen Zunahme des Ga-Gehalts die Kurvenanpassung, die durch die schwarz gestrichelte Linie gezeigt ist. Der stufenförmige Anstieg im Ga-Gehalt ist durch die entsprechend schwarz gestrichelte Linie in Abbildung 7.6 B) gezeigt.

Beide Kurvenanpassungen in Abbildung 7.6 A) können die Messdaten im Rahmen der Fehlerintervalle beschreiben und zeigen dabei einen nahezu identischen Verlauf. Es wird hierbei deutlich, daß die Bestimmung eines Tiefenprofils aus Messdaten korrigierter Intensitäten generell nicht eindeutig ist. Da jedoch das Wachstum der untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten auf temperaturinduzierten Interdiffusionsprozessen beruht, ist ein stufenförmiger Verlauf im vorliegenden Fall nicht sehr wahrscheinlich. Es kann damit darauf geschlossen werden, daß der Ga-Gehalt im Bereich der erreichten Informationstiefen eher einen annähernd linearen Anstieg aufweist.

Cu-Tiefenverteilung von Probe-330°

Abbildung 7.7 A) zeigt das Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}} + \hat{I}^{\text{In}3\text{p}})$ von Probe-330° aus Abbildung 7.5 C). In analoger Weise zu Abbildung 7.6 sind zwei Kurvenanpassungen auf Basis von Gleichung 2.21 unter der Annahme zweier verschiedener Konzentrationsprofile gezeigt. Aus den Kurvenanpassungen ergeben sich die Konzentrationsprofile, die in Abbildung 7.7 B) dargestellt sind. Da die Messdaten unterhalb einer Anregungsenergie von $E_0 = 3.5 \text{ keV}$ zunächst einen steilen Anstieg und oberhalb von $E_0 = 3.5 \text{ keV}$ einen stetigen Abfall zeigen, können die Messdaten unter der Annahme eines Zweischichtsystems nicht befriedigend beschrieben werden (siehe Abbildung 7.5 C)).

Für die Kurvenanpassungen wurden zwei einfache Modelle angenommen, die das Maximum in den Messdaten bei einer Anregungsenergie von $E_0 = 3.5 \text{ keV}$ erklären können. Im einen Fall wurde dazu eine Cu-verarmte Oberflächenschicht mit einem abrupten Anstieg zu einer Volumen Cu-Konzentration angenommen, die dann linear mit der Probentiefe abfällt. Im anderen Fall wurde von einem System aus drei Schichten mit unterschiedlichen Cu-Konzentrationen ausgegangen (siehe dazu Abbildung 7.7 B)). In analoger Weise zu den Kurvenanpassungen in Abbildung 7.6 wurde in beiden Fällen von einer konstanten Summe $(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 25 \text{ at.}\%$ ausgegangen. Wie aus Abbildung 7.7 A) hervorgeht, können beide Modelle die Messdaten mit einer guten Übereinstimmung beschreiben. Um den steilen Anstieg im Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}} + \hat{I}^{\text{In}3\text{p}})$ bei Anregungsenergien $E_0 < 3.5 \text{ keV}$ zu beschreiben, wurde dazu eine komplette Cu-Verarmung an der Oberfläche vorausgesetzt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Annahme, daß diese Probe, wie alle anderen Cu-arm gewachsenen Proben, an der Oberfläche eine Rekonstruktion der obersten Atomlagen bildet, um das Ladungsungleichgewicht des Oberflächendipols durch Cu-Fehlstellen zu kompensieren (siehe dazu die Diskussion in Abschnitt 6.7).

7.4 Untersuchung durch winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie (AXES)

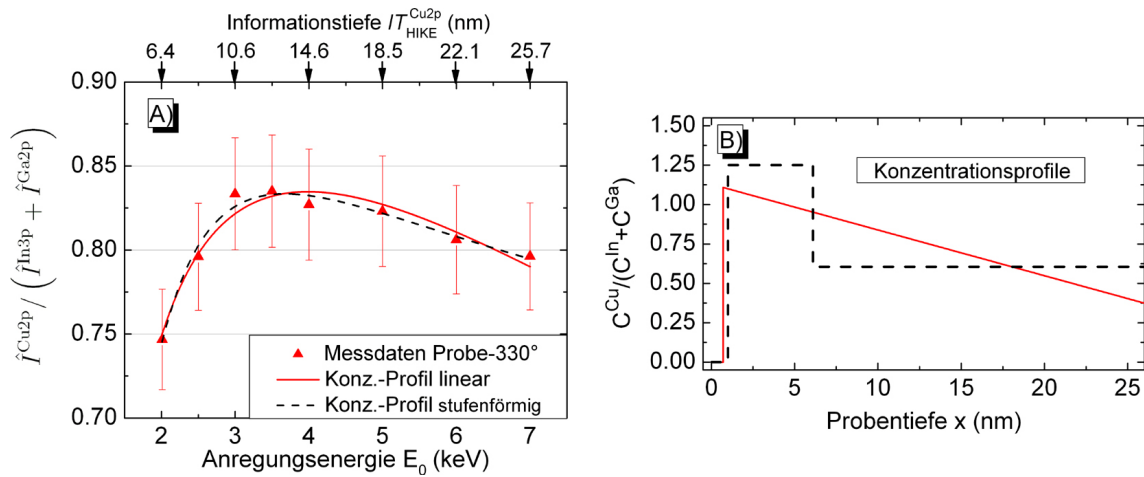


Abbildung 7.7: A: Messdaten für Probe-330° aus Abbildung 7.5 mit Kurvenanpassungen auf Basis von Gleichung 2.21, die sich mit den Konzentrationsprofilen in Abbildung B) ergeben.

7.4 Untersuchung durch winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie (AXES)

Wie durch Abschnitt 2.4.2 gezeigt wurde, können durch AXES, in Verbindung mit den Emissionslinien von Cu $L_3M_{4,5}$ ($h\nu = 929.7$ eV) (Cu-L) und Ga $L_3M_{4,5}$ ($h\nu = 1097.9$ eV) (Ga-L), Informationstiefen erreicht werden, die in einem Bereich von $30 \text{ nm} \leq IT_{\text{AXES}} \leq 452 \text{ nm}$ liegen. Die jeweilige Informationstiefe kann dabei über den Austrittswinkel α kontrolliert werden (siehe dazu Abbildungen 2.10 und 3.4). Damit erhält man sowohl im streifenden Ausfall ($\alpha \rightarrow 0^\circ$) als auch im streifenden Einfall ($\alpha \rightarrow 90^\circ$) eine Reduzierung der Informationstiefe, während bei mittleren Austrittswinkeln ($\alpha \approx 45^\circ$) eine maximale Informationstiefe erreicht wird (Abbildung 2.12). Nach den Ausführungen in Abschnitt 3.2.2, gibt die Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ Aufschluß über die relative Elementverteilung von Cu und Ga in Abhängigkeit der Probentiefe x . Wie die HIKE-Ergebnisse in Abschnitt 6.6 und 7.3 zeigen, ist die Tiefenausdehnung der Cu-verarmten Oberflächenschicht auf wenige Atomlagen beschränkt und liegt damit deutlich unterhalb der Nachweisgrenze von AXES-Messungen⁴. Geht man damit, unterstützt durch die SNMS-Tiefenprofile in Abbildung 7.3, von einer homogenen Verteilung von Cu in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht aus, kann durch die Bestimmung der relativen Emissionsintensitäten der Cu-L und Ga-L Linien ($I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$) bei verschiedenen Informationstiefen auf Änderungen im Ga-Gehalt mit der Probentiefe geschlossen werden.

Abbildung 7.8 zeigt die relativen Emissionsintensitäten $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ der Cu-L und Ga-L Linie bei einer Anregungsenergie von $E_0 = 1200$ eV in einem Winkelbereich von $3^\circ \leq \alpha \leq 89^\circ$ für die Cu(In,Ga)Se₂ Proben -525°, -425° und -330° (Tabelle 7.1). Die Spektren wurden mit Gitter #2 in der 2. Beugungsordnung aufgenommen (siehe Abbildung 3.6). An der oberen Skala von Abbildung 7.8 ist bei einigen Austrittswinkeln die Informationstiefe angegeben⁵. Zur Bestimmung der

⁴Wie in Abschnitt 2.4.2 diskutiert, liegt die minimale Informationstiefe IT_{AXES} der L-Linien von Cu und Ga bei 30 nm und ist damit nicht empfindlich genug, derart lokalisierte Konzentrationsänderungen nachzuweisen.

⁵Die Informationstiefe wurde nach Gleichung 2.25 für eine Anregungsenergie von $E_0 = 1200$ eV und die Cu $L_3M_{4,5}$ -Linie in Cu(In,Ga)Se₂ berechnet (siehe dazu auch Abschnitt 2.4.2).

7 Temperaturinduzierte Ga-Gradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Emissionsintensitäten und zum Trennen von benachbarten Emissionen, wurden die Spektren nach der Subtraktion eines linearen Untergrundes mit Voigt-Flächen-Funktionen angepasst. Die angegebenen Fehlerintervalle ergeben sich aus der Genauigkeit dieser Intensitätsbestimmung. Da bei den Extremwinkeln $\alpha \leq 10^\circ$ und $\alpha \geq 80^\circ$ im Vergleich zum übrigen Winkelbereich ($10^\circ < \alpha < 80^\circ$) geringere Zählraten erreicht werden (Abschnitt 3.2.2 und Abbildung A.5), wird in diesen Fällen auch eine geringere Genauigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ erreicht, die sich in den größeren Fehlerintervallen bei diesen Austrittswinkeln äußert. Für eine detailliertere Ausführung dieser Vorgehensweise wird auf Abschnitt 3.2.2 verwiesen.

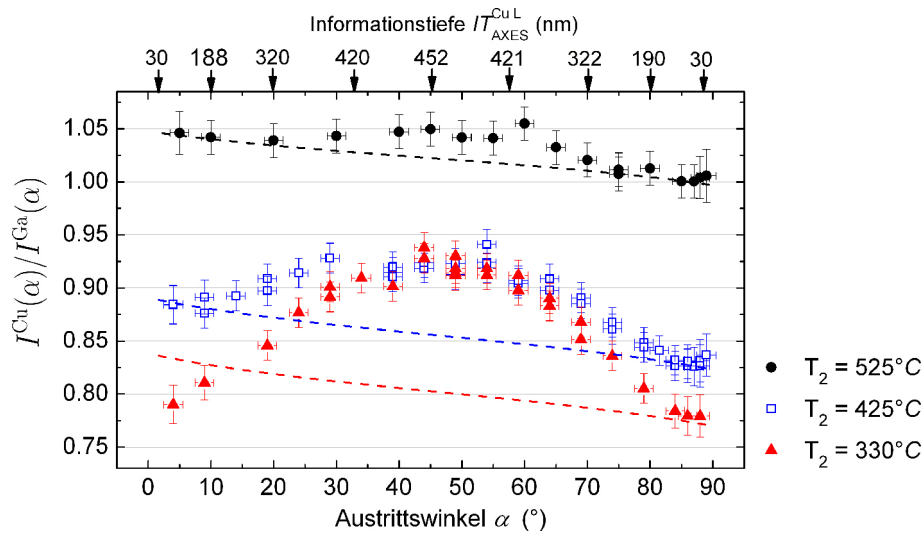


Abbildung 7.8: Relative Emissionsintensitäten $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ der L-Linien von Cu und Ga in einem Winkelbereich zwischen $\alpha = 3^\circ$ und 89° für die Proben -525° , -425° und -330° . Die gestrichelten Linien zeigen Modellrechnungen, die sich auf Grundlage von Gleichung 4.6 für homogene Verteilungen von Cu und Ga mit der Probentiefe ergeben.

Die drei Winkelserien in Abbildung 7.8 von den Proben -525° , -425° und -330° zeigen eine deutlich unterschiedliche Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensitäten $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$. Es kann festgestellt werden, daß mit abnehmender Prozesstemperatur T_2 die Winkelabhängigkeit zunimmt. Nach den Ausführungen in Abschnitt 4.2 kann aus der zunehmenden Winkelabhängigkeit auf eine zunehmend inhomogene Tiefenverteilung von Cu und Ga geschlossen werden. Für einen besseren Vergleich der Messdaten in Abbildung 7.8, sind durch die gestrichelten Linien Modellrechnungen gezeigt, die für eine homogene Tiefenverteilung von Cu und Ga auf Grundlage von Gleichung 4.6 berechnet wurden. Für die Berechnungen wurde dabei jeweils die integrale Zusammensetzung aus Tabelle 7.1 zugrunde gelegt. Die prinzipielle Vorgehensweise bei Modellrechnungen zu AXES wurde anhand von Abbildung 4.4 in Abschnitt 4.2 erläutert. Die absolute Lage der Modellkurven wurde über den Proportionalitätsfaktor (Gleichung 4.12) skaliert, so daß bei den kleinen Informationstiefen ($\alpha > 80^\circ$ und $\alpha < 10^\circ$) jeweils eine möglichst gute Übereinstimmung mit den Messdaten erreicht wird.

Die Messdaten von Probe- 525° in Abbildung 7.8 zeigen zu der entsprechenden Modellrechnung (schwarz gestrichelte Kurve) bei Informationstiefen IT_{AXES} unter ≈ 250 nm ($\alpha \leq 15^\circ$ und $\alpha \geq 75^\circ$) keine wesentlichen Abweichungen von einer homogenen Tiefenverteilung von Cu und Ga, deren Ver-

7.4 Untersuchung durch winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie (AXES)

lauf durch die Modellrechnung gegeben ist. Jedoch können bei Informationstiefen $IT_{AXES} > 250$ nm (dies entspricht den Austrittswinkeln $15^\circ < \alpha < 75^\circ$) für alle Messpunkte der relativen Emissionsintensität $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ Abweichungen nach oben festgestellt werden. Geht man, wie bereits diskutiert, davon aus, daß der Cu-Gehalt über die gesamte Schichtdicke homogen ist, so läßt dieses Ergebnis auf eine Abnahme im Ga-Gehalt bei Probertiefen über 250 nm schließen. Durch die Messdaten von Probe-425° (blaue quadratische Symbole) zeigt sich im Vergleich zu Probe-525° eine ausgeprägtere Abweichung von der entsprechenden Modellrechnung (blau gestrichelte Kurve). In diesem Fall deuten die Messwerte für $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ bei Informationstiefen unter $IT_{AXES} \approx 160$ nm ($\alpha < 8^\circ$ und $\alpha > 82^\circ$) auf eine homogene Tiefenverteilung hin, wohingegen es zu größeren Informationstiefen zu einer deutlichen Zunahme der relativen Emissionsintensität $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ kommt. Die Zunahme der relativen Emissionsintensität ist, entsprechend den obigen Ausführungen, mit einer Abnahme im Ga-Gehalt zum Probeninneren verbunden. Die Messdaten von Probe-330° (rote Dreiecke in Abbildung 7.8) zeigen im Vergleich zu den Proben -525° und -425°, die ausgeprägteste Winkelabhängigkeit für $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$. Dies deutet auf eine signifikante Abnahme des Ga-Gehalts mit der Probertiefe hin. Im Gegensatz zu den anderen beiden Proben fällt dabei auf, daß der AXES-Messwert von Probe-330° bei einem Austrittswinkel von $\alpha = 4^\circ$ von der Modellrechnung für eine homogene Tiefenverteilung von Cu und Ga zu kleineren Werten für $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ abweicht. Auf diesen Sachverhalt wird am Ende des nächsten Abschnitts näher eingegangen.

7.4.1 Vergleich der AXES-Messungen mit den SNMS-Tiefenprofilen

Eine prinzipielle Herausforderung der zerstörungsfreien Messmethoden für tiefenabhängige Untersuchungen der Zusammensetzung ist die Tatsache, daß man bei derartigen Messungen zwar die Informationstiefe variieren kann, jedoch lassen sich aus den Messdaten keine direkten Informationen über die Zusammensetzung in einer bestimmten Schichttiefe gewinnen. Um aus den AXES-Messdaten in Abbildung 7.8 Informationen über mögliche Tiefenprofile zu gewinnen, werden diese zunächst mit den SNMS-Sputtertiefenprofilen aus Abbildung 7.3 verglichen.

Geht man, wie oben besprochen davon aus, daß sich bei den verschiedenen Informationstiefen in Abbildung 7.8 ausschließlich Änderungen im Ga-Gehalt niederschlagen, so kann mit den AXES-Messungen aus Abbildung 7.8 mit abnehmender Prozesstemperatur T_2 eine zunehmend inhomogene Verteilung von Ga mit der Probertiefe x festgestellt werden. Dabei wird für alle drei Proben eine Abnahme des Ga-Gehalts zum Probeninneren deutlich, die mit abnehmender Prozesstemperatur in ihrer Ausprägung zunimmt. Diese zunächst qualitative Aussage ist in Übereinstimmung mit den SNMS-Tiefenprofilen in den Abbildungen 7.3. Für eine genauere Betrachtung wird in diesem Abschnitt nun untersucht, inwieweit die AXES-Messdaten der drei Proben (Abbildung 7.8) mit den SNMS-Tiefenprofilen in Abbildung 7.3 Übereinstimmung zeigen. Dazu wurde auf Grundlage von Gleichung 4.6 die Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{Cu}(\alpha)/I^{Ga}(\alpha)$ berechnet, die sich ergibt, wenn man die SNMS-Tiefenprofile von Cu und Ga der drei Proben aus Abbildung 7.3 annimmt.

In Analogie zur Vorgehensweise in Abschnitt 6.2 wurden für diese Berechnungen die SNMS-Tiefenprofile für Gallium und Kupfer, aus Abbildung 7.3, durch mathematische Funktionen ausgedrückt, die durch Kurvenanpassungen an die SNMS-Messdaten gewonnen wurden. Für die drei untersuchten Proben -525°, -425° und -330° ergeben sich so die entsprechenden Cu/Ga-Tiefenprofile ($TP(x)$) in Abhängigkeit der Probertiefe x : $TP_{SNMS}^{525}(x)$, $TP_{SNMS}^{425}(x)$ und $TP_{SNMS}^{330}(x)$. Die expliziten Funktionen, für die Polynome unterschiedlichen Grades angenommen wurden, sind im Anhang (Abschnitt A.11) durch die Gleichungen A.37 bis A.40 gegeben. Im weiteren Verlauf wird dazu der Begriff "parametrisiertes SNMS-Tiefenprofil" verwendet. Eine graphische Darstellung dieser para-

7 Temperaturinduzierte Ga-Gradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

metrisierten SNMS-Tiefenprofile ist in den Abbildungen 7.9 A) bis C) durch die gestrichelten Linien im Vergleich zu den entsprechenden SNMS-Messdaten (schwarze quadratische Symbole) in Form des Konzentrationsverhältnisses $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ gezeigt. Im Fall des SNMS-Tiefenprofils $TP_{\text{SNMS}}^{330}(x)$ in Abbildung 7.9 C) ändern sich die Werte für $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ über eine Größenordnung. Daher ist in Form einer eingesetzten Graphik der oberflächennahe Tiefenbereich $x \leq 300$ nm zusätzlich vergrößert dargestellt.

Auf Grundlage der parametrisierten SNMS-Tiefenprofile ($TP_{\text{SNMS}}(x)$) wurden, über Gleichung 4.6, AXES-Simulationsrechnungen für die Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ durchgeführt. Die Berechnungen wurden mit dem C++-Programm durchgeführt, das in Abschnitt 4.2 beschrieben wurde und das in Winkelschritten von $\Delta\alpha = 0.01$ rad $\approx 0.57^\circ$ jeweils die numerische Integration von Gleichung 4.6 ausführt. Durch das Programm wird dabei, neben der tiefenabhängigen Zusammensetzung, die tiefenabhängigen Änderungen der Dichte $\rho(x)$ und der Absorptionslängen der anregenden $\Gamma_{\text{Eo}}(x)$ sowie der emittierten Strahlung $\Gamma_{\text{E}}(x)$ berücksichtigt. Abbildung 7.9 zeigt eine Gegenüberstellung der SNMS- (A) bis C)) und AXES-Messungen (A') bis C')). Die gestrichelten Linien bei den SNMS-Daten beschreiben, wie bereits erwähnt, die parametrisierten SNMS-Tiefenprofile $TP_{\text{SNMS}}(x)$. Die durchgezogenen Linien, die ebenfalls zu den SNMS-Daten gezeigt sind, stellen alternative Tiefenprofile dar, die im weiteren Verlauf diskutiert werden. Da die maximale Informationstiefe der AXES-Messungen bei 452 nm liegt, werden die SNMS-Daten nur bis zu einem Tiefenbereich bis zu $x = 650$ nm gezeigt. Die Betrachtung noch größerer Tiefen ist durch die beschränkte Informationstiefe von AXES nicht sinnvoll.

In den Abbildungen 7.9 A') bis C')) sind die entsprechenden AXES-Messdaten der drei Proben gezeigt. Die gestrichelten Linien zeigen dabei die Ergebnisse der oben beschriebenen Berechnungen, die mit den parametrisierten SNMS-Tiefenprofilen (gestrichelte Linien in den Abbildungen 7.9 A) bis C)) durchgeführt wurden. In den Abbildungen sind für die verschiedenen Modellrechnungen die Proportionalitätsfaktoren PF angegeben, die sich bei der Skalierung der berechneten Kurven an die AXES-Messdaten ergeben. Bei dem Proportionalitätsfaktor handelt es sich dabei um den nicht bekannten Quotienten aus den Übergangswahrscheinlichkeiten und der Spektrometerfunktion für die betrachteten Emissionslinien $PF = Q_{\text{Cu-L}}S_f(E_{\text{Cu}})/Q_{\text{Ga-L}}S_f(E_{\text{Ga}})$ und ist durch Gleichung 4.12 definiert. Da bei den Messungen alle Parameter bis auf den Austrittswinkel α konstant gehalten wurden, müssen sich für alle Modellrechnungen auch die gleichen Proportionalitätsfaktoren ergeben (siehe dazu Abschnitt 4.2). Durch die AXES-Modellrechnungen auf Grundlage des Vergleiches mit den SNMS-Messungen, kann dabei ein Wert von $PF = 0.30 \pm 0.01$ angegeben werden, der für zukünftige AXES-Messungen der Quantifizierung dienen kann⁶.

Mit Bezug zum Verlauf der berechneten Kurven für $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ in den Abbildungen 7.9 A') und B') (gestrichelte Linien), die unter der Annahme der parametrisierten SNMS-Tiefenprofile berechnet wurden, können für die Proben -525° und -425° Abweichungen festgestellt werden, die deutlich größer als die Fehlerintervalle der AXES-Messdaten sind. Dabei erscheinen die beobachteten Ga-Gradienten der Proben -525° und -425°, deutlich ausgeprägter als dies durch die AXES-Messdaten bestätigt werden kann. Die AXES-Messdaten weisen vielmehr, wie anhand Abbildung 7.8 besprochen wurde, für Probe-525° auf eine homogene Verteilung von Ga unterhalb einer Probentiefe von $x \approx 250$ nm und für Probe-425° entsprechend unterhalb von $x \approx 160$ nm. Mit Hinblick auf die große Streuung der SNMS-Messdaten und den entsprechend großen Fehlern für diese Werte, können alternativ zu den parametrisierten SNMS-Tiefenprofilen auch andere Tiefenprofile angenommen werden.

⁶Der Wert $PF = Q_{\text{Cu-L}}S_f(E_{\text{Cu}})/Q_{\text{Ga-L}}S_f(E_{\text{Ga}}) = 0.30 \pm 0.01$ gilt dabei allerdings nur bei der Verwendung von Gitter #2 in 2. Beugungsordnung, wie bei den hier gezeigten Messungen der Fall.

7.4 Untersuchung durch winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie (AXES)

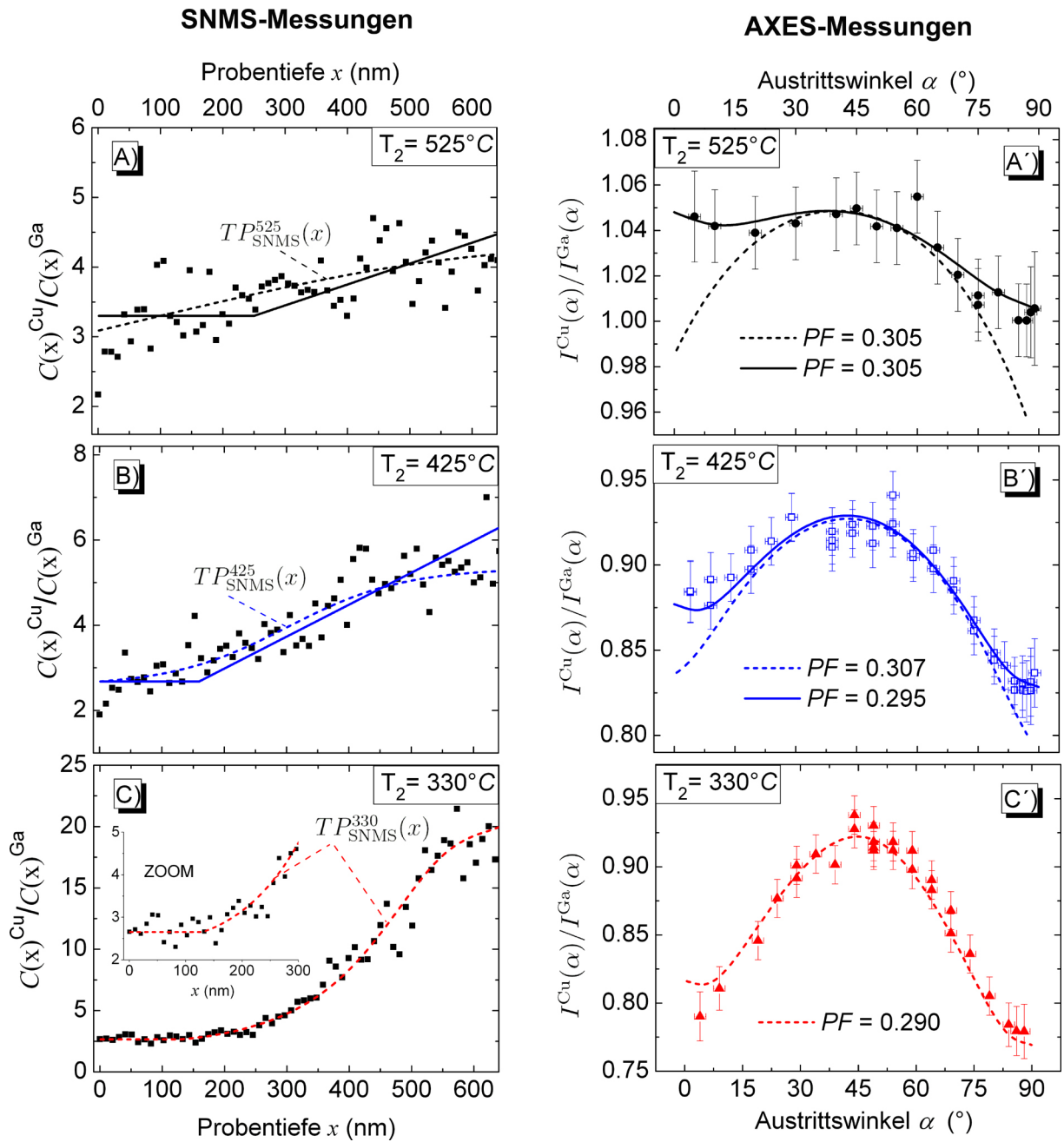


Abbildung 7.9: Vergleich der SNMS- (A bis C)) und AXES-Messungen (A bis B)) für die Proben -525°, -425° und Probe-330°. Zu den SNMS-Daten sind parametrisierte Tiefenprofile $TP_{\text{SNMS}}(x)$ gezeigt, auf deren Grundlage die AXES-Modellrechnungen durchgeführt wurden.

7 Temperaturinduzierte Ga-Gradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Für die Proben -525° und -425° wurde dazu von einer homogenen Verteilung von Cu und Ga unterhalb von Probentiefen von $x = 250$ (Probe-525°) bzw. $x = 160$ nm (Probe-425°) ausgegangen. Bei entsprechend größeren Probentiefen wurde ein linearer Anstieg im Verhältnis von $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ angenommen. Die entsprechenden Tiefenprofile sind zum Vergleich mit den SNMS-Messdaten in Abbildung 7.9 A) und B) durch die durchgezogenen Linien gezeigt. Auf Grundlage dieser Tiefenprofile wurden analog zu den anderen gezeigten AXES-Modellrechnungen, die relativen Emissionsintensitäten $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ für den betrachteten Winkelbereich berechnet. Das Ergebnis dieser Berechnungen wird durch die entsprechend durchgezogenen Linien in Abbildung 7.9 A') und B') zum Vergleich mit den AXES-Messdaten gezeigt. Es kann dabei für die AXES-Messdaten der Proben -525° und -425° eine deutlich verbesserte Übereinstimmung erreicht werden. Durch die große Streuung der SNMS-Messdaten liegen die dabei zur Berechnung verwendeten Tiefenprofile noch weitgehend innerhalb der statistischen Abweichungen der SNMS-Messdaten. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich bei dem stetigen Anstieg der SNMS-Messdaten bei $T_2 = 525^\circ$ und $T_2 = 425^\circ$ und den entsprechend angepassten parametrisierten SNMS-Tiefenprofilen um einen Effekt handelt, der auf den destruktiven Charakter der Messmethode und die damit verbundene große Streuung der Messdaten zurückzuführen ist.

Für den Fall von Probe-330° ergibt die entsprechende AXES-Modellrechnung unter der Annahme des parametrisierten SNMS-Tiefenprofils ($TP_{\text{SNMS}}^{330}(x)$) bei Austrittswinkeln $\alpha > 10^\circ$, im Rahmen der Fehlerintervalle der AXES-Messdaten, weitgehende Übereinstimmung. Lediglich bei einem Austrittswinkel von $\alpha = 4^\circ$ zeigt sich für den entsprechenden AXES-Messpunkt eine Abweichung nach unten. Eine Erklärung dafür könnte sein, daß es sich bei dem Messpunkt von Probe-330° bei $\alpha = 4^\circ$ und $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha) = 0.79$ um eine einzelne Abweichung handelt, die auf die geringe Gitterausleuchtung bei kleinen Austrittswinkeln α zurückzuführen ist. Wie in Abschnitt 3.2.2 angesprochen, unterschreitet die Größe der angeregten Probenfläche in der Projektion zur Spektrometerachse bei einem Austrittswinkel $\alpha \approx 14^\circ$ den Akzeptanzbereich des Spektrometers. Dadurch könnte es zu einer Beeinflussung des Winkels φ zwischen der von der Probe emittierten Röntgenstrahlung und der Gitterebene des verwendeten Beugungsgitters kommen (siehe dazu Abbildung 3.4). Da dieser Winkel sehr empfindlichen Einfluß auf die energieabhängige Gittereffizienz hat [Fuc01], ist es denkbar, daß es dadurch zu einer Änderung der gemessenen relativen Emissionsintensität kommt.

7.4.2 Vergleich der AXES- und der HIKE-Messungen

Abbildung 7.10 zeigt eine Gegenüberstellung der AXES- und der HIKE-Ergebnisse aus den vorangegangenen Abschnitten. Für den Vergleich sind in Abbildung 7.10 A) die HIKE-Messdaten mit den Modellkurven in Form der relativen korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2p}/\hat{I}^{\text{Ga}2p}$ dargestellt. Die mit den Modellkurven in Abschnitt 7.3.1 ermittelten relativen Konzentrationen in Abhängigkeit der Probentiefe $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ sind entsprechend in Abbildung 7.10 A') gezeigt.

Die Berechnung des Konzentrationsverhältnisses $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ für Probe-330° ergibt dabei durch den starken linearen Abfall von $(C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))(x)$ (Abbildung 7.7) und den moderaten linearen Anstieg von $(C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}))(x)$ (Abbildung 7.6), einen hyperbolischen Verlauf. Dabei wurden für Probe-330°, entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 7.3.1, die abrupten Konzentrationsänderungen der stufenförmigen Tiefenprofile aus den Abbildungen 7.6 B) und 7.7 B) nicht berücksichtigt. Abbildung 7.10 B) zeigt die AXES-Messdaten der drei Proben mit den Modell-Kurven aus Abbildung 7.9 A') bis C'), die jeweils die beste Übereinstimmung mit den Messdaten zeigen. Die entsprechenden Tiefenprofile werden in Abbildung 7.10 B') gezeigt.

7.4 Untersuchung durch winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie (AXES)

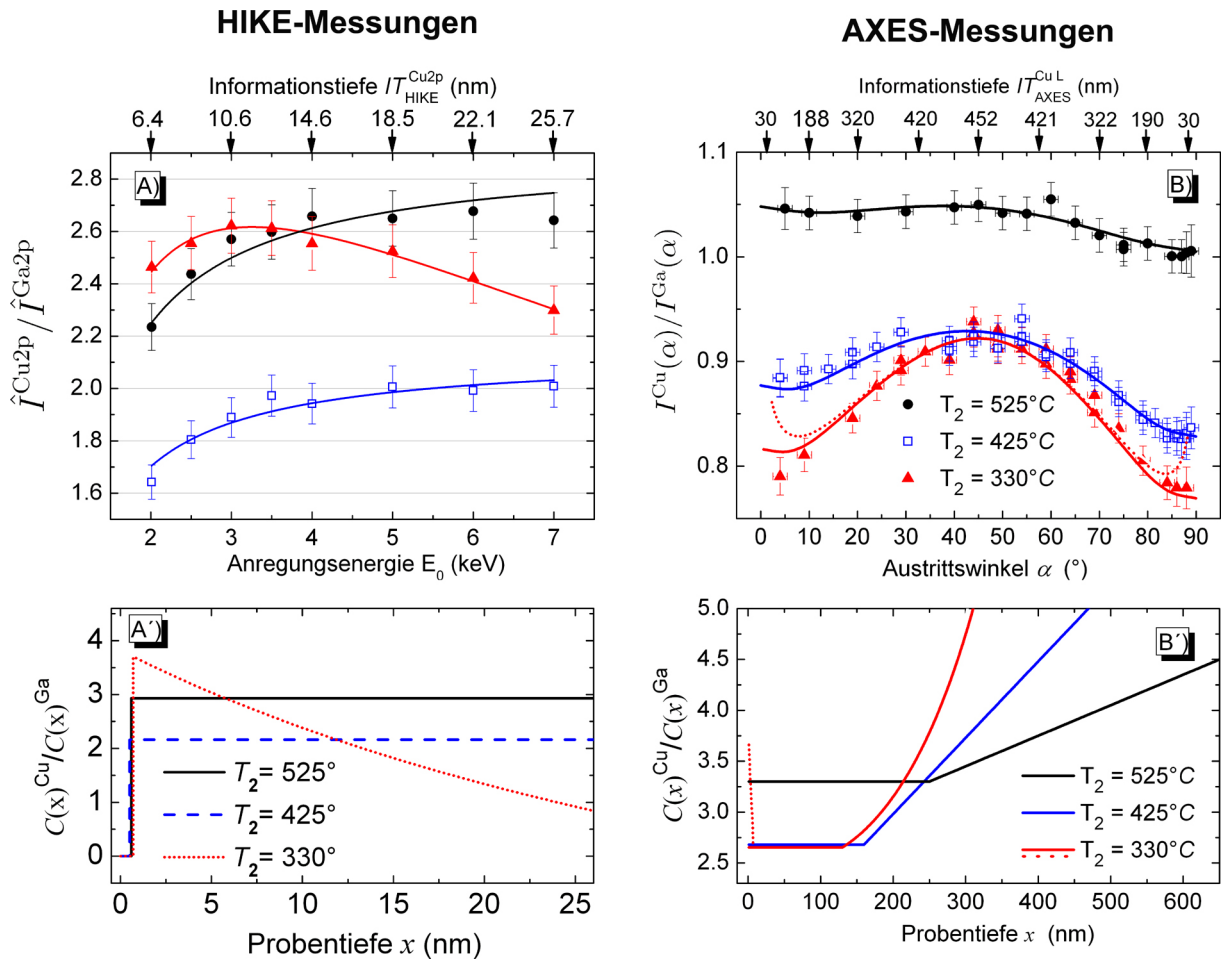


Abbildung 7.10: Vergleich der HIKE- (A) und der AXES-Ergebnisse (B) für die Proben -525° , -425° und Probe- 330° . Die Linien zu den HIKE- und AXES-Messdaten zeigen die entsprechenden Modellrechnungen, die sich aus den Konzentrationsprofilen in A') und B') ergeben.

7 Temperaturinduzierte Ga-Gradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Die AXES-Messungen zeigen für Probe-525° über den gesamten Winkelbereich und damit über alle betrachteten Informationstiefen die größte relative Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ im Vergleich zu den Proben -425° und -330°. Für Probe-330° werden im Rahmen dieses Vergleichs die kleinsten relativen Emissionsintensitäten festgestellt, während die Werte für Probe-425° zwischen denen der anderen beiden Proben liegen. Bei Austrittswinkeln zwischen $\alpha = 35^\circ$ und $\alpha = 55^\circ$ werden für die Proben -425° und -330° nahezu identische Werte erreicht. Beschränkt man den Vergleich der drei Proben auf kleine Informationstiefen ($\alpha \rightarrow 90^\circ$ bzw. $\alpha \rightarrow 0^\circ$), so werden die Unterschiede in der Zusammensetzung der drei Proben ausgeprägter. Vergleicht man dazu die HIKE-Messungen bei Anregungsenergien $E_0 < 3.5$ keV, so kann eine abweichende Reihenfolge im Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}$ der drei Proben festgestellt werden. Konkret zeigt hier Probe-330° die größten und Probe-425° die kleinsten Werte für $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}$, während die Werte von Probe-525° bei $E_0 < 3.5$ keV dazwischen liegen. Im Gegensatz zu den Proben -525° und -425° zeigen die HIKE-Messungen von Probe-330° bei Anregungsenergien über $E_0 = 3.5$ keV eine Abnahme in der relativen korrigierten Intensität $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/\hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}}$, die sich im entsprechenden (HIKE-)Tiefenprofil (Abbildung 7.10 A') in einem Abfall in der relativen Konzentration $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ äußert. Bei Probertiefen über $x = 12$ nm kann dabei für Probe-330° der geringste Wert festgestellt werden, wodurch sich bezüglich der Reihenfolge der drei Proben in der relativen Konzentration, Übereinstimmung mit den AXES-Messdaten bei geringen Informationstiefen ($\alpha \rightarrow 90^\circ$ bzw. $\alpha \rightarrow 0^\circ$) andeutet.

7.5 Diskussion

Zunächst einige Anmerkungen zur Cu-Verarmung an den untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen. Wie die HIKE-Messungen in Abschnitt 7.3 gezeigt haben, wird die Tiefenausdehnung der Cu-verarmten Oberflächenschicht nicht wesentlich durch die Prozesstemperatur T_2 beeinflusst (siehe Tabelle 7.2). So deuten die HIKE-Ergebnisse zum Verhältnis der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}/(\hat{I}^{\text{In}3\text{p}} + \hat{I}^{\text{Ga}2\text{p}})$ in Abbildung 7.5 im Fall aller drei untersuchten Proben (-525°, -425° und -330°) auf eine extreme Verarmung an Kupfer in den ersten Atomlagen der Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen. Analog zu den Erläuterungen in Abschnitt 6.7 ist dieses Ergebnis mit dem Rekonstruktionsmechanismus der Oberfläche unter der Bildung von Kupferfehlstellen an Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen konsistent. Damit widerspricht dieses Ergebnis dem Wachstumsmodell von Gabor et. al. [GTB⁺96] für Cu(In,Ga)Se₂-Schichten, die im Dreistufenprozess hergestellt werden. Danach können die Diffusionsprozesse in der dritten Stufe vom Dreistufenprozess durch die Prozesstemperatur T_2 so gesteuert werden, daß die Dicke und Zusammensetzung der Cu-armen Oberflächenphase kontrolliert werden kann [GTB⁺96]. Dies kann durch die HIKE- und AXES-Messungen, die in diesem Kapitel gezeigt wurden, nicht bestätigt werden. Vielmehr werden die Ergebnisse aus Kapitel 6 bestätigt, wodurch das Modell der Oberflächenrekonstruktion gestützt wird.

Die AXES- und HIKE-Messungen weisen für den Fall der Prozesstemperatur $T_2 = 525^\circ$ C, abgesehen von der Oberflächenrekonstruktion bei einer Probertiefe von $x < 1$ nm, auf eine weitgehend homogene Verteilung von Kupfer und Gallium in einem Tiefenbereich bis zu 250 nm (Abbildung 7.10). Zu größeren Probertiefen ($x > 250$ nm), bis zur maximalen AXES-Informationstiefe von $IT_{\text{AXES}}^{\text{max}} = 452$ nm, wird eine leichte Abnahme im Ga-Gehalt gemäß dem Verlauf der relativen Konzentration $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ in Abbildung 7.10 B') festgestellt. Bei einer Prozesstemperatur $T_2 = 425^\circ$ C weisen die AXES-Messungen entsprechend auf eine homogene Verteilung der beiden Elemente bis zu einer Probertiefe von ≈ 160 nm, wobei es zu tieferen Schichten, im Vergleich zu Probe-525°, zu einer stärkeren Abnahme im Ga-Gehalt kommt.

Betrachtet man die HIKE-Tiefenprofile für die Proben -525° und -425° in Abbildung 7.10 A') ohne Berücksichtigung der Cu-Verarmung bei Probtiefen $x < 1$ nm, so wird übereinstimmend mit den AXES-Tiefenprofilen der beiden Proben (Abbildung 7.10 B)) im oberflächennahen Bereich ($x < 250$ nm für Probe- 525° und $x < 160$ nm für Probe- 425°) eine homogene Verteilung von Cu und Ga festgestellt. Für die relative Konzentration $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ der Proben -525° und -425° können über die Modelltiefenprofile in den Abbildungen 7.10 A') und 7.10 B') auch quantitative Aussagen gemacht werden. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Im Fall der HIKE-Messungen ergeben sich die angegebenen relativen Konzentrationen mit den entsprechenden Fehlergrenzen aus den in Abschnitt 7.4 und 7.5 ermittelten Werten, wiederum ohne Berücksichtigung der Oberflächenkupferverarmung bei Probtiefen $x < 1$ nm. Im Fall von AXES sind für die Proben -525° und -425° jeweils die Werte aus Abbildung 7.10 B') für die Probtiefen angegeben, bei denen auf eine homogene Verteilung von Cu und Ga geschlossen werden kann ($x < 250$ nm für Probe- 525° und $x < 160$ nm für Probe- 425°). Da die AXES-Tiefenprofile über die SNMS-Messungen quantifiziert wurden (siehe Abbildung 7.9), sind hier aufgrund der großen Streuung der SNMS-Messdaten entsprechend größere Fehlergrenzen anzunehmen.

Tabelle 7.3: Quantitativer Vergleich der Konzentrationsverhältnisse $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ für AXES und HIKE im oberflächennahen Bereich, ohne Berücksichtigung der Cu-Verarmung in den obersten Atomlagen bei $x < 1$ nm der HIKE-Ergebnisse.

Probe	$C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$	
	HIKE ($x > 1$ nm)	AXES
$T_2 = 525^\circ$	2.9 ± 0.3	3.3 ± 0.6 bei $x < 250$ nm
$T_2 = 425^\circ$	2.2 ± 0.2	2.7 ± 0.6 bei $x < 160$ nm

Der Vergleich der HIKE-Messungen mit den AXES-Messdaten in Abbildung 7.10 bietet im Fall von Probe- 330° Aufschluß über einen komplexen Verlauf der relativen Konzentration $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ mit der Probtiefe x . Läßt man auch hier die Cu-Verarmung der obersten Atomlagen außer acht, so deutet sich in einem Tiefenbereich bis zur maximalen Informationstiefe von HIKE $IT_{\text{HIKE}}^{\text{max}} = 26$ nm eine signifikante Abnahme des Konzentrationsverhältnisses $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ mit der Probtiefe x an (Abbildung 7.10 A')). Die AXES-Messungen weisen hingegen bei Probtiefen $x > 130$ nm auf einen signifikanten Anstieg im Konzentrationsverhältnis $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ (siehe Abbildung 7.10 B')). In Abbildung 7.10 B) ist durch die rot gepunktete Linie eine Modellrechnung für die AXES-Messdaten gezeigt, die sich ergibt, wenn man das Tiefenprofil der HIKE-Messung (rot gepunktete Linie in Abbildung 7.10 A')) mit dem AXES-Tiefenprofil (rot durchgezogene Linie in Abbildung 7.10 B)) kombiniert. Jedoch kann dadurch die Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und AXES-Messdaten für Probe- 330° nicht verbessert werden. Durch den resultierenden Anstieg der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ zu kleinen Informationstiefen ($\alpha < 10^\circ$ und $\alpha > 80^\circ$) kommt es vielmehr sogar zu einer Vergrößerung der Abweichungen zwischen Modellkurve und AXES-Messdaten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Tiefenauflösung von AXES, mit einer minimalen Informationstiefe von $IT_{\text{AXES}}^{\text{min}} = 30$ nm (siehe Abschnitt 2.4.2), nicht ausreicht um die Konzentrationsänderungen im Bereich der Informationstiefen von HIKE ($6 \leq IT_{\text{HIKE}} \leq 26$) nachzuweisen. Vielmehr wird durch die AXES-Messung über die oberflächennahe Konzentrationsänderung gemittelt. Damit erweist sich die tiefenabhängige Information, die durch die Kombination aus HIKE- und AXES-Messungen gewonnen werden kann, als sehr wertvoll und ergänzend und bestätigt das Potential der Methoden, die Lücke zwischen volumen- und oberflächenempfindlichen Messmethoden zu

7 Temperaturinduzierte Ga-Gradienten in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

schließen.

Insgesamt kann für die Proben -525°, -425° und -330°, mit abnehmender Prozesstemperatur T_2 , generell eine zunehmend inhomogene Tiefenverteilung von Gallium festgestellt werden. Nach den Ausführungen anhand von Abbildung 7.1 läßt dies auf eine tiefenabhängige Änderung der optischen Bandlücke schließen, wobei es mit zunehmendem Ga-Gehalt zu einer Vergrößerung der Bandlücke kommt (siehe Abschnitt 7.1). Nach den Berechnungen von Glöckler et. al. [GS05] kann eine Abnahme im Ga-Gehalt und eine damit verbundene Abnahme in der optischen Bandlücke, zu einer Wirkungsgradsteigerung der Solarzellen⁷ führen, wenn es dabei zu einem Minimum der Bandlücke innerhalb der Raumladungszone in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht kommt. Für die Tiefenausdehnung der Raumladungszone in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht kann nach Rau et. al. [RBH⁺99] dabei von (270 ± 30) nm ausgegangen werden. Nach den über die AXES-Messungen ermittelten Tiefenprofilen in Abbildung 7.10 B') weisen jedoch die Ergebnisse der drei gemessenen Proben bis zu Probentiefen von $x = 250$ nm (Probe-525°), $x = 160$ nm (Probe-425°) und $x = 130$ nm (Probe-330°) jeweils auf eine homogene Tiefenverteilung von Gallium hin. Zu größeren Probentiefen x kann für alle Proben auf eine Abnahme im Ga-Gehalt zum Probeninneren geschlossen werden, wobei es mit abnehmender Prozesstemperatur zu einer Vertärkung des Gradienten kommt. Da damit ein Minimum im Ga-Gehalt innerhalb der Raumladungszone nicht erreicht wird, könnte dies nach den Berechnungen von Glöckler et. al. [GS05] zu Verlusten in der Leistungscharakteristik der Solarzellen führen.

Um ein Minimum im Ga-Gehalt in einem Tiefenbereich der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht innerhalb der Raumladungszone zu erreichen, was nach Glöckler et. al. [GS05] zu einer Wirkungsgradsteigerung führen kann, reicht damit die alleinige Änderung der Prozesstemperatur T_2 (siehe Abbildung 1.3) nicht aus. Jedoch könnte sich die Prozesstemperatur T_2 in Verbindung mit weiteren Parametervariationen beim Schichtwachstum als ein wertvolles Hilfsmittel zur Steuerung der Ga-Verteilung mit der Probentiefe erweisen. Eine denkbare Möglichkeit ein Minimum im Ga-Gehalt innerhalb der Raumladungszone zu erreichen könnte dabei eine Absenkung der Prozesstemperatur erst am Ende der dritten Stufe des Dreistufenprozesses sein (siehe Abbildung 1.3). Damit würde man den Prozess um eine Stufe erweitern (\rightarrow Vierstufenprozess). Eine zusätzliche Variation des angebotenen Galliums in dieser vierten Stufe bietet sich dabei als weiteren Parameter zur Prozesssteuerung an.

7.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluß der Prozesstemperatur T_2 , während der zweiten und dritten Stufe des Dreistufenprozesses (Abbildung 1.3), auf die tiefenabhängige Elementverteilung beim Wachstum von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten untersucht. Durch die HIKE-Ergebnisse, zur Tiefenverteilung von Kupfer, kann dabei das Modell der Oberflächenrekonstruktion zur Erklärung der Cu-Verarmung an Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen (siehe dazu Abschnitt 6.7) bestätigt werden. Eine unterschiedliche Tiefenausdehnung und Zusammensetzung einer Cu-verarmten Oberflächenphase in Abhängigkeit der Prozesstemperatur nach dem Wachstumsmodell von Gabor et. al. [GTB⁺96], kann hingegen nicht bestätigt werden.

Durch die vergleichende Untersuchung der SNMS-, AXES- und HIKE-Messungen, können im Vergleich zu den EDX-Tiefenprofilen von Kaufmann et. al. [KCU⁺08] (Abbildung 7.2), wesentlich konkretere Aussagen zur Tiefenverteilung von Gallium gemacht werden. AXES liefert dabei, mit Informationstiefen im Bereich von $30 \text{ nm} \leq IT_{\text{AXES}} \leq 452 \text{ nm}$, einen zerstörungsfreien Zugang im Tie-

⁷Der Schichtaufbau der Chalkopyrit-Solarzellen ist: Glas/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO (siehe dazu Abschnitt 1).

fenbereich der Raumladungszone innerhalb der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten ((270 ± 30) nm [RBH⁺99]). Mit Hilfe der AXES-Messungen wird deutlich, daß durch die Prozesstemperatur prinzipiell die Tiefenverteilung von Gallium in diesem Tiefenbereich beeinflußt werden kann. Es kann dabei festgestellt werden, daß die alleinige Variation der Prozesstemperatur jedoch nicht ausreicht, um gemäß den Berechnungen von Glöckler et. al. [GS05], ein Minimum im Ga-Gehalt innerhalb der Raumladungszone der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht zu erreichen.

Durch die Ergebnisse aus diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß die Prozesstemperatur T_2 prinzipiell ein geeigneter Parameter ist, um im Wachstumsprozess der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten gezielten Einfluß auf die Tiefenverteilung von Gallium mit der Probertiefe auszuüben. In Verbindung mit weiteren Parametervariationen in der Prozessführung bietet sich die Prozesstemperatur als wichtiges Instrument bei der Optimierung der Ga-Verteilung in Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten an.

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die tiefenabhängige Untersuchung von polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten bezüglich ihrer oberflächennahen Zusammensetzung. Für die Experimente mit Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE) und Röntgenemissionsspektroskopie (XES) wurden im Rahmen dieser Arbeit methodische Erweiterungen erarbeitet, durch die jeweils eine kontrollierte Änderung der Informationstiefe erreicht werden konnte. Durch winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie (AXES) in Verbindung mit den Emissionslinien Cu L₃M_{4,5} und Ga L₃M_{4,5} konnte eine variable Informationstiefe zwischen 30 und 452 nm erreicht werden. Im Fall von HIKE kann die Informationstiefe über den großen und variablen Energiebereich der zur Anregung verwendeten Synchrotronstrahlung von bis zu 7000 eV genutzt werden, wodurch sich Informationstiefen zwischen 6 und 26 nm erschließen.

Anhand von Modellrechnungen zu Photoelektronen- bzw. Röntgenemissionsintensitäten von einem Zweischichtmodell wurde jeweils ein mathematischer Formalismus entwickelt, durch den die prinzipielle Vorgehensweise bei der Modellierung tiefenabhängiger Messungen für beide Methoden beschrieben wurde. Darauf aufbauend, wurde im Rahmen dieser Arbeit für AXES und HIKE jeweils ein C++-Programm entwickelt, durch das Photoelektronen- bzw. Röntgenemissionsintensitäten auch für komplexere Tiefenprofile simuliert werden können.

Durch die experimentelle Untersuchung von Röntgenemissionsintensitäten von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit unterschiedlich absorbierenden Deckschichten, konnten die Möglichkeiten von AXES und dabei insbesondere der Einfluß der Oberflächenrauigkeit der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten näher beleuchtet werden. Durch die gezeigten Experimente konnte die prinzipielle Anwendbarkeit von AXES auf polykristallines Cu(In,Ga)Se₂ abgeleitet und eine mathematische Modellierung durch idealisierte Schichtsysteme gerechtfertigt werden. Damit eröffnet die Methode die Möglichkeit für eine Variation der Informationstiefe über mehrere hundert Nanometer und damit zur Untersuchung der tiefenabhängigen Zusammensetzung von polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten in einem für die photovoltaische Anwendung dieser Schichten besonders relevanten Tiefenbereich.

Durch die AXES- und HIKE-Experimente zur Cu-Verarmung an Cu(In,Ga)Se₂-Schichten, konnten neue Erkenntnisse über die Tiefenausdehnung und Zusammensetzung an der Oberfläche gewonnen werden. Die Ergebnisse weisen auf eine Cu-verarmte Oberflächenschicht, die komplett an Kupfer verarmt ist und die auf die obersten Atomlagen beschränkt ist. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß es sich bei dem Phänomen der Oberflächenkupferverarmung von Chalkopyrit-Schichten nicht, wie vielfach vermutet um eine Oberflächenphase handelt [SRGS93, SRS96, YJA⁺02, HRS⁺99], sondern vielmehr um einen Rekonstruktionsmechanismus der Oberfläche. Damit können die ab-initio-Berechnungen von Jaffe et. al. [JZ01], die eine defektinduzierte Rekonstruktion unter Ausbildung von Cu-Fehlstellen in der ersten Atomlage voraussagen, experimentell bestätigt werden. Durch die im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigten theoretischen Berechnungen zu Photoelektronenintensitäten, konnte weiterhin gezeigt werden, daß die verbreitet festgestellte (1:3:5)-Stöchiometrie von Cu-arm gewachsenen I-III-VI₂-Chalkopyrit-Schichten ebenfalls mit einer kompletten Cu-Verarmung der obersten Atomlagen erklärt werden kann. Hingegen kann eine Tiefenausdehnung der Cu-verarmten Oberflächenschicht zwischen 5 und 60 nm, auf die die GIXRD-Ergebnisse von Kötschau et. al [KS03] hindeuten, nicht bestätigt werden. Die neuen Erkenntnisse dieser Arbeit bezüglich der Cu-Verarmung an polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Oberflächen, werden dem langjährigen Diskurs über die Cu-Verarmung an Chalkopyrit-Schichten wichtige Impulse gegeben und eröffnen alternative Blickwinkel bezüglich der Optimierung von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen.

In einer weiteren Untersuchung lag der Fokus auf dem Einfluß der Prozesstemperatur auf die tiefen-

Zusammenfassung und Ausblick

abhängige Elementverteilung beim Wachstum von Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten durch den Dreistufenprozess. Die AXES- und HIKE-Messungen zeigen dabei mit abnehmender Prozesstemperatur generell eine zunehmend inhomogene Tiefenverteilung der Elemente Ga und In und erlauben über Modellrechnungen konkrete Aussagen zu den Tiefenprofilen der untersuchten Proben, im Bereich der Informationstiefen (IT) von HIKE ($6 \leq IT_{\text{HIKE}} \leq 26$) und AXES ($30 \text{ nm} \leq IT_{\text{AXES}} \leq 452 \text{ nm}$). Durch die Ergebnisse dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Prozesstemperatur ein geeigneter Parameter ist um im Dreistufenprozess gezielten Einfluß auf die Verteilung von In und Ga auszuüben. Die Prozesstemperatur bietet sich in Verbindung mit zusätzlichen Parametervariationen während des Dreistufenprozesses als nützliches Werkzeug bei der Optimierung der Ga-Tiefenverteilung in Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten an.

Die methodischen Entwicklungen und die gezeigten Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen werden konnten, können die Basis für eine Reihe weiterführender Untersuchungen sein. Ein interessantes Forschungsgebiet diesbezüglich sind Untersuchungen zum Einfluß verschiedener chemischer Behandlungsschritte auf tiefenabhängige Änderungen der Stöchiometrie [WGF⁺03, HSL⁺03]. Eine weitere Möglichkeit, die für zukünftige Experimente ins Auge gefasst werden sollte, sind tiefenabhängige Messungen zur Zusammensetzung von Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten an der Grenzfläche zum Mo-Rückkontakt. Die Grenzfläche ist dabei prinzipiell durch eine sogenannte Abziehtechnik zugänglich [BWH⁺08]. Das Interesse bezieht sich dabei, ähnlich wie an der Oberfläche, auf mögliche Ga-Gradienten, durch die am Rückkontakt eine Aufweitung der Bandlücke erreicht werden kann ("back surface field"), wodurch Grenzflächen-Rekombination am Rückkontakt gemindert und Ladungsträgersammlung unterstützt wird [Mai08, GS05].

Für die weiterführenden Experimente sollte zunächst die mühsame Datenkonvertierung zur Quantifizierung von HIKE-Messdaten zur Bestimmung der korrigierter Intensitäten gemäß Gleichung 3.3 erleichtert werden, was durch ein entsprechendes Software-tool gewährleistet werden kann, das auf die entsprechenden Datenbanken ([S.T02, TPP91, TNY01, TNNY06]) zurückgreift. Darüberhinaus bietet es sich an, die zur Modellierung der AXES- und HIKE-Messdaten geschriebenen C++-Programme (Abschnitt 4.1 und 4.2) weiterzuentwickeln, um Messdaten auch von anderen Materialsystemen modellieren zu können, um so die in dieser Arbeit entwickelten methodischen Vorgehensweisen weiter zu etablieren.

A Anhang

A.1 XPS-Untersuchung zur Oberflächenvorbehandlung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Ergänzungen zu Abschnitt 1.4:

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit ist die tiefenabhängige Untersuchung der Zusammensetzung von polikristallinen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten. Bei den verwendeten Messmethoden HIKE und AXES trägt prinzipiell das Signal von oberflächennahen Schichten stärker zur Gesamtintensität bei als das Signal von tiefer liegenden Schichten. Dabei kann eine präferenzielle Bildung von Oberflächenoxiden einen verfälschenden Einfluß auf das Messergebnis hinsichtlich der Zusammensetzung haben. Zur Klärung der chemischen Eigenschaften der verwendeten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberflächen und zur Motivation für die Probenvorbehandlung mit Kaliumcyanid (KCN) zum Entfernen von Oberflächenoxiden, werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse einer Voruntersuchung durch Photoelektronenspektroskopie mit Al K_α -Anregung (1486.6 eV) (XPS) gezeigt. Es handelt sich hier um eine Untersuchung, die mit der festen Anregungsenergie einer Laborquelle der CISSY-Anlage (Abschnitt 3.2.1) durchgeführt wurde.

Für die XPS-Untersuchung wurden drei Messungen an derselben Probe in der folgenden Reihenfolge durchgeführt: (1) an der unbehandelten Probe, (2) nach KCN-Behandlung¹ und (3) nach 30 Minuten Luft-Tempern der Probe bei 200° C. Die Übersichtsspektren der drei Messungen sind in Abbildung A.1 gezeigt. Für eine übersichtlichere Darstellung, sind die Spektren in Bezug zur Intensitätsachse versetzt dargestellt, wobei der jeweilige Offset neben der rechten Skala angegeben ist. Die wichtigsten Photoelektronen-Linien sind in der Abbildung gekennzeichnet und durch die vertikalen gestrichelten Linien hervorgehoben.

Durch die Analyse der Übersichtsspektren kann festgestellt werden, daß sich auf der Oberfläche der unbehandelten Probe, neben den Linien vom $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, Signale von Natrium und Sauerstoff: Na 1s ($E_B \approx 1072$ eV) und O 1s ($E_B \approx 532$ eV), finden. Nach der KCN-Behandlung ist nur noch ein schwaches Signal vom O 1s-Niveau und kein Signal von Natrium zu erkennen (siehe auch das Detailspektrum in Abbildung A.4). Durch das Tempern der Probe bei 200° C an Luft gelangt Natrium durch Diffusionsprozesse wieder an die Oberfläche und bildet dort Natriumoxide, bzw. Natriumcarbonat [NRH⁺99, BHB⁺00].

Die Betrachtung der Detailspektren in den Abbildungen A.2 bis A.4 ergibt Aufschluß über die chemischen Vorgänge an der Oberfläche. In analoger Weise zu den Übersichtsspektren in Abbildung A.1 sind die Detailspektren bezüglich der Intensitätsachse versetzt dargestellt, wobei der jeweilige Offset in den Abbildungen angegeben ist. Im Fall der Augerlinien in Abbildung A.2 links und Abbildung A.4 ist an der oberen Skala die kinetische Energie aufgetragen. In Abbildung A.2 links ist die Ga LMM-Augerlinie gezeigt, die im Fall der unbehandelten und Luft-getemperten Probe eine für Oxid-

¹Wie am Ende von Abschnitt 1.4 beschrieben.

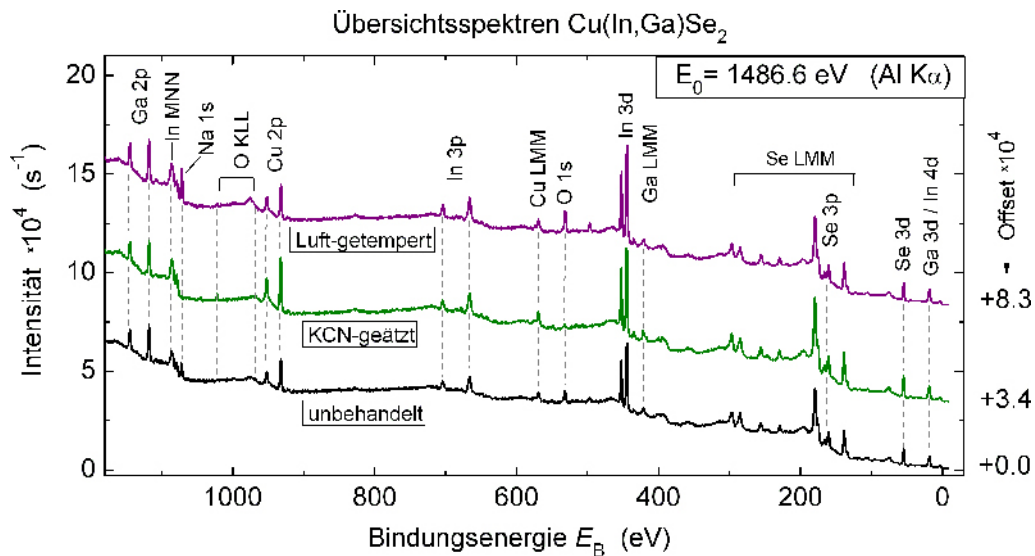


Abbildung A.1: Übersichtsspektren der drei untersuchten Proben bei der festen Anregungsenergie einer Al K_{α} -Laborquelle. Für eine verbesserte Übersichtlichkeit, sind die Spektren bezüglich der Intensitätsachse versetzt dargestellt. Der jeweilige Offset ist jeweils angegeben.

Die Bildung charakteristische Auger-Emission bei einer Bindungsenergie von $E_B = 424.5 \text{ eV}$ zeigt, und die Ga_2O_3 zugeordnet werden kann [BHB⁺00, DBK⁺00]. Das Spektrum der KCN behandelten Probe zeigt, im Gegensatz dazu, keine Hinweise auf eine Oxidation von Gallium.

Das Se 3d-Photoelektronenspektrum eignet sich prinzipiell gut um an Cu(In,Ga)Se_2 Oxidation von Selen nachzuweisen, da die Se-Oxide mit ca. 5 eV eine besonders starke chemische Verschiebung im Vergleich zum Selen im Chalkopyrit, aufweisen. Während das Se 3d-Niveau von Cu(In,Ga)Se_2 bei $E_B \approx 54.5 \text{ eV}$ liegt, wird SeO_2 eine Bindungsenergie von $E_B \approx 59.5 \text{ eV}$ zugeordnet [BHB⁺00, HFU⁺96]. In Abbildung A.2 rechts sind die Detailspektren des Se 3d-Niveaus der drei Proben gezeigt. Weder an der unbehandelten, noch an der KCN-behandelten Probe können Emissionen von oxidiertem Se beobachtet werden. Lediglich bei der an Luft getemperten Probe kann eine, im Vergleich zu dem großen Peak bei $E_B \approx 54.5 \text{ eV}$, schwache Emission von SeO_2 festgestellt werden.

Bei Cu-Chalkopyriten findet man im Allgemeinen nur bei extremer Oxidation Cu-Oxide an der Oberfläche (siehe Abschnitt 1.4). Eine Oxidation an Cu kann dabei prinzipiell durch die Analyse des $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Detailspektrums nachgewiesen werden, das im Fall von Oxidation eine chemische Verschiebung zu größeren Bindungsenergien zeigt [WMM⁺04]. Eine partielle Oxidation von Cu in der Chalkopyritmatrix kann daher durch eine asymmetrische Verbreiterung zu höheren Bindungsenergien gezeigt werden [Wei01]. Abbildung A.3 zeigt die $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Detailspektren der drei Proben, wobei die Messdaten durch die offenen Kreise dargestellt sind. Um eine eventuelle Asymmetrie der Peaks aufgrund von Oxidation festzustellen, wurden an die Messdaten, nach der Subtraktion eines Shirley-Untergrundes [BS85a, Shi72] (siehe auch Abschnitt 3.1.2), symmetrische Voigt-Flächenfunktionen² angepasst. Das Residuum (Res) der Kurvenanpassungen ist jeweils im unteren Teil der Graphik ge-

²Voigt-Flächenfunktionen sind symmetrische Funktionen und werden gewöhnlich zur Beschreibung von Photoelektronenspektren verwendet [HSS07].

A.1 XPS-Untersuchung zur Oberflächenvorbehandlung von Cu(In,Ga)Se₂

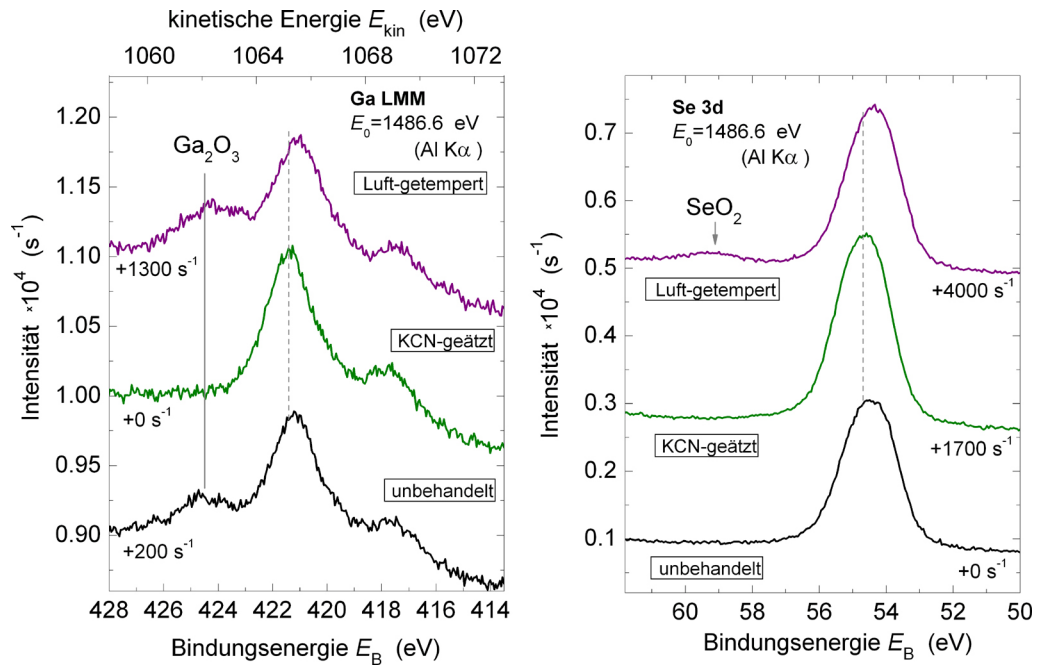


Abbildung A.2: Detailspektren der Ga LMM-Augerlinie (links) und der Se 3d-Photoelektronenlinie (rechts). Analog zu Abbildung A.1 sind die Spektren vertikal versetzt dargestellt, wobei der jeweilige Offset angegeben ist.

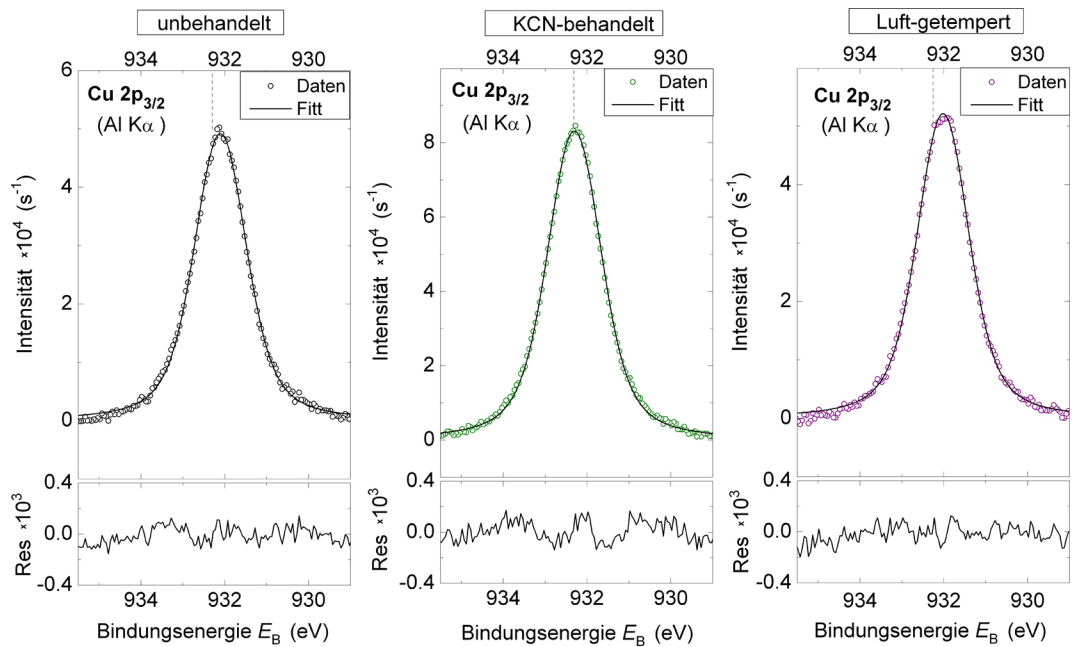


Abbildung A.3: Detailspektren der Cu2p_{3/2}-Niveaus für die drei Proben nach der Subtraktion eines Shirley-Untergundes (offene runde Symbole). Die durchgezogenen Linien zeigen Fits von Voigt-Flächenfunktionen, durch die die symmetrische Form der Spektren und damit die Abwesenheit von oxidiertem Cu deutlich wird. Zu den Fits ist jeweils das Residuum (Res) gezeigt.

zeigt. Es kann festgestellt werden, daß keines der drei Spektren eine wesentliche asymmetrische Verbreiterung durch Oxidation aufweist.

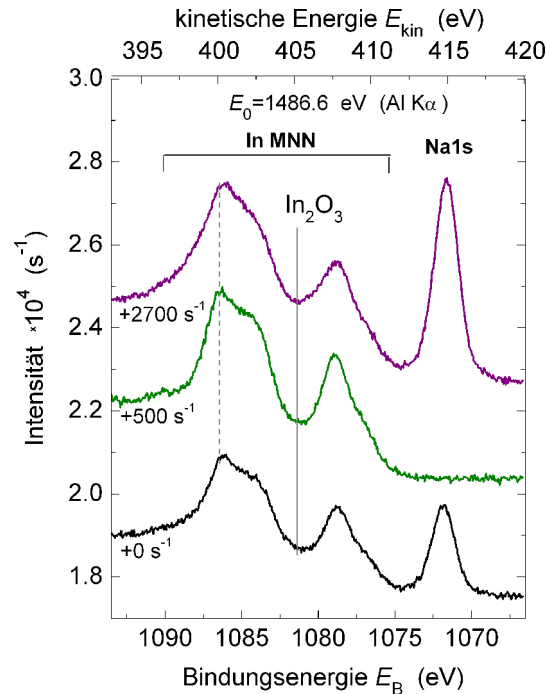


Abbildung A.4: Detailspektren der In MNN-Augerlinien und des Na 1s-Photoelektronenniveaus für die drei untersuchten Proben. Analog zu den Abbildungen A.1 und A.2 sind die Spektren vertikal versetzt dargestellt, wobei der jeweilige Offset angegeben ist.

In Abbildung A.4 sind die In MNN-Augerspektren der drei untersuchten Proben gezeigt. Bei einer Bindungsenergie von $E_B = 1071.8 \text{ eV}$ ist darüberhinaus auch die Photoemissionslinie des Na 1s-Niveaus zu sehen. Anhand des Na 1s-Detailspektrums kann dabei festgestellt werden, daß sich auf der KCN-behandelten Probe, im Gegensatz zur unbehandelten und Luft-getemperten Probe, kein Natrium befindet. Das In MNN-Augerspektrum wird häufig dazu verwendet, um eine mögliche Oxidation von Indium in Form von In_2O_3 festzustellen [NRH⁺99, Wei01, CIKT85]. Wie in Abbildung A.4 durch die durchgezogene vertikale Linie angedeutet, kann über die Ausprägung des Minimums im In MNN-Augerspektrum bei $E_B = 1081.1 \text{ eV}$ eine eventuelle Oxidation festgestellt werden. Ein Vergleich der Form der In-Augerlinie der KCN-behandelten Probe mit Spektren aus der Literatur [NRH⁺99, Wei01] führt zu dem Schluß, daß die KCN-behandelte Probe keine wesentliche Oxidation von In zeigt. Bei der unbehandelten und Luft-getemperten Probe kann im Vergleich dazu eine leichte Oxidation festgestellt werden.

Neben der Analyse der chemischen Verschiebungen in den Spektren, können über die Intensitäten der Photo- und Augerelektronen-Linien Aussagen zur Dicke der oxidierten Oberflächenschicht gemacht werden. Für die folgende Abschätzung wird als Anhaltspunkt für die Intensität jeweils die Peakhöhe (Differenz zwischen Peakmaximum und Untergrund) betrachtet. Für die Abschätzung wird ein Zweischichtsystem mit einer oberflächlichen Oxidschicht aus Ga_2O_3 und In_2O_3 angenommen. Mit I_A^{do} wird die Intensität einer Emissionslinie von Element A ohne die Präsenz der Deckschicht

A.1 XPS-Untersuchung zur Oberflächenvorbehandlung von Cu(In,Ga)Se₂

($d_{\text{ox}} = 0$ nm) bezeichnet (dies entspricht im vorliegenden Fall der Intensität der Spektren der KCN-behandelten Probe). Durch die Deckschicht wird dieses Signal auf die (geringere) Intensität I_A abgeschwächt. Bezeichnet man mit $\lambda_{\text{ox}}(E_{\text{kin}})$ die inelastische mittlere freie Weglänge in der oxidischen Deckschicht, so läßt sich die exponentielle Abschwächung durch $I_A = I_A^{\text{do}} \cdot \exp(-d_{\text{ox}}/\lambda_{\text{ox}}(E_{\text{kin}}))$ beschreiben [BS85b].

Für den Fall der Cu2p_{3/2}-Linien in Abbildung A.3 kann für die KCN-behandelte Probe, im Vergleich zu den anderen beiden Proben, eine höhere Intensität festgestellt werden. Bei der unbehandelten und Luft-getemperten Probe kommt es dabei durch die Oxidbildung in beiden Fällen zu einer Abschwächung des Cu2p_{3/2}-Signals um den Faktor $I_A/I_A^{\text{do}} = 0.6$. Ähnlich verhält es sich auch im Fall der Se 3d-Spektren in Abbildung A.2 rechts. Hier kann die Abschwächung der Signale von der unbehandelten und der Luft-getemperten Probe jeweils durch den Faktor $I_A/I_A^{\text{do}} = 0.8$ beschrieben werden. Durch die Ga LMM-Augerlinie in Abbildung A.2 links, kann das Signal von Ga₂O₃ ($E_B = 424.5$ eV) gut vom Signal von Gallium, das im Chalkopyrit gebunden ist, unterschieden werden. Betrachtet man ausschließlich die Intensitäten der nicht oxidierten Signale bei $E_B = 421.3$ eV, so kann bei der unbehandelten und Luft-getemperten Probe ebenfalls eine Abschwächung festgestellt werden, die sich jeweils im Faktor $I_A/I_A^{\text{do}} = 0.8$ ausdrückt. An dieser Stelle fällt die große Ähnlichkeit bezüglich der Signalabschwächung der unbehandelten und Luft-getemperten Probe besonders auf. So scheint die Abschwächung der Signale und damit die Dicke der Oxidschicht für beide Proben gleich zu sein. Hier muß jedoch angemerkt werden, daß bei ähnlichen Experimenten, die hier nicht gezeigt werden, Proben länger an Luft getempert wurden und die in der Folge an der Oberfläche auch deutlich mehr Oxidanteile (Ga₂O₃, SeO₂ und In₂O₃) gezeigt haben.

Mit der obigen Annahme, daß sich in der oxidischen Deckschicht eine Mischung aus Ga₂O₃ und In₂O₃ befindet, können über die TPP-2M Formel die inelastischen mittleren freien Weglängen $\lambda_{\text{ox}}(E_{\text{kin}})$ berechnet werden [S.T02]³ (siehe auch Abschnitt 2.2). Die Schichtdicke erhält man durch $d_{\text{ox}} = -\ln(I_A/I_A^{\text{do}}) \cdot \lambda_{\text{ox}}(E_{\text{kin}})$. In Tabelle A.1 sind nun alle Werte für eine Abschätzung der Dicke der Oxidschicht d_{ox} zusammengestellt.

Tabelle A.1:

Spektrum	I_A/I_A^{do}	$\lambda_{\text{ox}}(E_{\text{kin}})$	d_{ox}
Cu2p _{3/2}	0.6	1.2 nm	0.6 nm
Ga LMM	0.8	1.8 nm	0.4 nm
Se 3d	0.8	2.3 nm	0.5 nm

Die Werte in Tabelle A.1 weisen für die unbehandelte und Luft-getemperte Probe auf eine Oxidschichtdicke in der Größenordnung von einem halben Nanometer. Da es sich hier um eine Abschätzung handelt, wird dabei ein Fehler angenommen, der über der Abweichung der drei Schichtdicken voneinander liegt. Dadurch erhält man: $d_{\text{ox}} = (0.5 \pm 0.2)$ nm.

Neben der chemischen Verschiebung und der Intensität erlaubt eine vergleichende Betrachtung der energetischen Positionen der Peaks in den Abbildungen A.2 bis A.4 Aufschluß über unterschiedliche Bandverbiegungen der drei untersuchten Proben. Eine Bandverbiegung zeichnet sich dabei dadurch aus, daß sie sich auf die energetische Position aller Auger- und Photoemissionslinien in gleicher Weise auswirkt [NG06]. Da Cu(In,Ga)Se₂ eine starke Oberflächenbandverbiegung aufweist, ist ein Einfluß

³Die inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen in Ga₂O₃ und In₂O₃ ist, im Rahmen der hier in Betracht zu ziehenden Fehler, gleich.

der Oxidbildung auf die Oberflächenladung und damit auf die Ausprägung der Bandverbiegung möglich. In den Abbildungen A.2 bis A.4 ist jeweils die energetische Position des Peakmaximums der KCN-behandelten Probe durch eine vertikale grau-gestrichelte Linie gekennzeichnet. Ein Vergleich der Detailspektren zeigt jeweils für die unbehandelte und Luft-getemperte Probe Verschiebungen zu kleineren Bindungsenergien, die auf eine Verminderung der Oberflächenbandverbiegung hindeuten. Bei der unbehandelten Probe liegen die Verschiebungen im Mittel aller gezeigten Spektren bei $\Delta E = (0.23 \pm 0.03)$ eV und bei der Luft-getemperten Probe bei $\Delta E = (0.33 \pm 0.05)$ eV. Die Verminderung der Oberflächenbandverbiegung ist wahrscheinlich auf die Passivierung von (geladenen) Oberflächenzuständen zurückzuführen [RBH⁺99]. Die Reduzierung der Bandverbiegung bei der an Luft-getemperten Probe ist um 0.1 eV größer als bei der unbehandelten Probe. Da sich der Unterschied der beiden Proben im wesentlichen durch die Bildung von SeO₂ und einer größeren Menge an Natrium an der an Luft-getemperten Probe manifestiert (siehe Abbildungen A.2 rechts und A.4), ist der Unterschied in der Bandverbiegung wahrscheinlich auf einen dieser beiden Punkte zurückzuführen. Für eine weiterführende Diskussion wird auf die Arbeit von Rau et. al. [RBH⁺99] verwiesen, in der Effekte durch eine Wärmebehandlung von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten an Luft auf elektronische Eigenschaften diskutiert werden.

Fazit

Die gezeigte XPS-Untersuchung bestätigt im wesentlichen die Erkenntnisse über das Oxidationsverhalten von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten aus der Literatur (siehe Abschnitt 1.4). In diesem Abschnitt wurde gezeigt, daß die KCN-Vorbehandlung geeignet ist um Oberflächenoxide zu entfernen und um eine reproduzierbare und damit definierte Oberflächenkonditionierung für die untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten zu erreichen.

A.2 Bestimmung partieller Photoionisations-Wirkungsquerschnitte

Ergänzung zu Abschnitt 2.1.1:

Die partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $d\sigma^{\psi_{ne}}/d\Omega$ zur Quantifizierung der Hochenergie-Photoelektronenspektren können für den verwendeten Messaufbau, wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, durch Gleichung 2.11 berechnet werden. Die dabei verwendeten Literaturdaten für die integralen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $\sigma^{\psi_{ne}}$ und Asymmetrieparameter β_{As} wurden den Arbeiten von Trzhaskovskaya et. al. [TNY01, TNNY06] entnommen.

Um die Werte im Energiebereich zwischen den berechneten integralen Photoionisations-Wirkungsquerschnitten zu interpolieren, wurden die theoretischen Daten mit Gleichung 2.12 angepasst. In Abschnitt 2.1.1 wurde dabei die Vorgehensweise exemplarisch am Cu2p_{3/2}-Niveau beschrieben. In Tabelle A.2 sind dazu die verwendeten Parameter von Gleichung 2.12 für alle in dieser Arbeit verwendeten Energieniveaus zusammengefasst.

In analoger Weise wurden bei der Bestimmung der Asymmetrieparameter β_{As} , ebenfalls auf Grundlage der Literaturdaten von Trzhaskovskaya et. al. [TNY01, TNNY06], Zwischenwerte linear interpoliert. Die Vorgehensweise wurde in Abschnitt 2.1.1 (Abbildung 2.5) exemplarisch anhand des Cu2p_{3/2}-Niveaus beschrieben. Damit können durch Gleichung 2.11 die partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $d\sigma^{\psi}/d\Omega$ für den verwendeten Messaufbau, für alle benötigten Energieniveaus

A.2 Bestimmung partieller Photoionisations-Wirkungsquerschnitte

Tabelle A.2: Parameter zur Anpassung von Gleichung 2.12 an die theoretisch berechneten integralen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $\sigma^{\psi_{n\ell}}$ von Trzhaskovskaya et al. [TNY01, TNNY06]. Erläuterungen in Abschnitt 2.1.1.

Parameter	Cu2p _{3/2}	In3d _{5/2}	In3p _{3/2}	Ga2p _{3/2}
ℓ :	1	2	1	1
p1:	15093	63272	6894	55163
p2:	406.17	214.12	170.01	217.96
p3:	9.462	11.836	12.563	9.979
p4:	66.88	90.59	80.00	90.00

und Anregungsenergien bestimmt werden. Exemplarisch ergibt sich bei einer Anregungsenergie von $E_0 = 3500$ eV für das Cu2p_{3/2}-Niveau mit Gleichung 2.12 und den Werten in der ersten Spalte von Tabelle A.2

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{Cu2p}}(3500 \text{ eV}) &= 15093 \left(\frac{3500}{406.17} \right)^{[-6.5+0.5 \cdot 9.462]} \left(1 + \sqrt{\frac{3500}{406.17 \cdot 66.88}} \right)^{-9.462} \\ &= 18.36 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Lineare Interpolation der Asymmetrieparameter (siehe Abbildung 2.5) ergibt für die Anregungsenergie $\beta_{As}(3500 \text{ eV}) = 1.309$. Aus Gleichung 2.11 folgt damit für den partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitt des Cu2p_{3/2}-Niveaus:

$$\frac{d\sigma^{\text{Cu2p}}}{d\Omega}(3500 \text{ eV}) = \frac{18.36 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2}{4\pi} [1 + 1.309] = 3.374 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2. \quad (\text{A.2})$$

In analoger Weise wurden alle anderen, in dieser Arbeit verwendeten, partiellen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte berechnet. Sämtliche Werte, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Tabelle A.3 zusammengestellt.

Tabelle A.3: Asymmetrieparameter β_{As} , integrale $\sigma^{\psi_{n\ell}}$, sowie nach Gleichung 2.11 berechnete partielle Photoionisations-Wirkungsquerschnitte $d\sigma^{\psi_{n\ell}}/d\Omega$ zur Quantifizierung von Messdaten der Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie Experimente (Erläuterungen in Abschnitt 2.1.1).

$E_0=2010 \text{ eV}$				
	Cu2p _{3/2}	In3d _{5/2}	In3p _{3/2}	Ga2p _{3/2}
β_{As}	1.460	1.200	1.650	1.480
$\sigma^{\psi_{n\ell}} (10^{-21} \text{ cm}^2)$	91.54	67.33	67.49	120.43
$d\sigma^{\psi_{n\ell}}/d\Omega (10^{-21} \text{ cm}^2)$	17.92	11.77	14.23	23.76
$E_0=2500 \text{ eV}$				
	Cu2p _{3/2}	In3d _{5/2}	In3p _{3/2}	Ga2p _{3/2}
β_{As}	1.411	1.147	1.642	1.440
$\sigma^{\psi_{n\ell}} (10^{-21} \text{ cm}^2)$	49.43	34.36	43.32	65.79
$d\sigma^{\psi_{n\ell}}/d\Omega (10^{-21} \text{ cm}^2)$	9.484	5.870	9.109	12.788

$E_0=3000 \text{ eV}$				
	Cu2p _{3/2}	In3d _{5/2}	In3p _{3/2}	Ga2p _{3/2}
β_{As}	1.361	1.096	1.629	1.400
$\sigma^{\psi_{ne}} (10^{-21} \text{ cm}^2)$	29.08	19.18	29.19	39.00
$d\sigma^{\psi_{ne}}/d\Omega (10^{-21} \text{ cm}^2)$	5.463	3.198	6.108	7.455
$E_0=3500 \text{ eV}$				
	Cu2p _{3/2}	In3d _{5/2}	In3p _{3/2}	Ga2p _{3/2}
β_{As}	1.309	1.045	1.611	1.360
$\sigma^{\psi_{ne}} (10^{-21} \text{ cm}^2)$	18.36	11.532	20.55	24.74
$d\sigma^{\psi_{ne}}/d\Omega (10^{-21} \text{ cm}^2)$	3.374	1.877	4.268	4.644
$E_0=4000 \text{ eV}$				
	Cu2p _{3/2}	In3d _{5/2}	In3p _{3/2}	Ga2p _{3/2}
β_{As}	1.257	0.996	1.588	1.310
$\sigma^{\psi_{ne}} (10^{-21} \text{ cm}^2)$	12.220	7.336	14.95	16.52
$d\sigma^{\psi_{ne}}/d\Omega (10^{-21} \text{ cm}^2)$	2.195	1.165	3.080	3.040
$E_0=5000 \text{ eV}$				
	Cu2p _{3/2}	In3d _{5/2}	In3p _{3/2}	Ga2p _{3/2}
β_{As}	1.154	0.9020	1.534	1.220
$\sigma^{\psi_{ne}} (10^{-21} \text{ cm}^2)$	6.071	3.358	8.544	8.227
$d\sigma^{\psi_{ne}}/d\Omega (10^{-21} \text{ cm}^2)$	1.041	0.5082	1.723	1.453
$E_0=6000 \text{ eV}$				
	Cu2p _{3/2}	In3d _{5/2}	In3p _{3/2}	Ga2p _{3/2}
β_{As}	1.056	0.8168	1.473	1.130
$\sigma^{\psi_{ne}} (10^{-21} \text{ cm}^2)$	3.366	1.731	5.263	4.561
$d\sigma^{\psi_{ne}}/d\Omega (10^{-21} \text{ cm}^2)$	0.5507	0.2502	1.0358	0.7714
$E_0=7000 \text{ eV}$				
	Cu2p _{3/2}	In3d _{5/2}	In3p _{3/2}	Ga2p _{3/2}
β_{As}	0.9661	0.7435	1.411	1.040
$\sigma^{\psi_{ne}} (10^{-21} \text{ cm}^2)$	2.017	0.9708	3.427	2.729
$d\sigma^{\psi_{ne}}/d\Omega (10^{-21} \text{ cm}^2)$	0.3156	0.1347	0.6574	0.44225

A.3 Bestimmung der inelastischen mittleren freien Weglängen

Ergänzung zu Abschnitt 2.2.1:

Tabelle A.6 fasst die Werte für die inelastische mittlere freie Weglänge für Cu(In,Ga)Se₂ ($\lambda^{CIGS}(E_{kin})$) zusammen, die im Rahmen dieser Arbeit zur Quantifizierung von Photoelektronenspektren verwendet wurden. Die Werte wurden durch Gleichung 2.15 und unter Verwendung der Materialparameter in Tabelle 2.1 bestimmt, wobei für das zu untersuchende Material Cu(In_{1-g},Ga_g)Se₂ von einem Ga-Gehalt von $g = C^{Ga}/(C^{In} + C^{Ga}) = 0.3$ ausgegangen wurde (eine vereinfachte Formel ist durch Gleichung 2.16 gegeben). Tabelle A.6 zeigt die inelastischen mittleren freien Weglängen der Photoelektronenlinien Cu2p_{3/2} ($E_B = 932.1 \text{ eV}$), In3d_{5/2} ($E_B = 444.6 \text{ eV}$), In3p_{3/2} ($E_B = 666.0 \text{ eV}$) und Ga2p_{3/2} ($E_B = 1117.7 \text{ eV}$) bei verschiedenen Anregungsenergien E_0 . Da die inelastische mittlere freie Weglänge durch Gleichung 2.15 als Funktion der kinetischen Energie E_{kin}

A.4 Exemplarische Bestimmung von Absorptionslängen

eines Photoelektrons ausgegeben wird, wurde die kinetische Energie jeweils gemäß $E_{\text{kin}} = E_0 - E_{\text{B}}$ bestimmt.

Tabelle A.6: Inelastische mittlere freie Weglängen $\lambda^{CIGS}(E_{\text{kin}})$ für Photoelektronen aus den Niveaus von Cu2p_{3/2}, In3d_{5/2}, In3p_{3/2} und Ga2p_{3/2}. Die Werte wurden mit Gleichung 2.15 unter Verwendung der Materialparameter in Tabelle 2.1 bestimmt. Die vereinfachte Formel ist durch Gleichung 2.16 gegeben.

E_0 (eV)	$\lambda^{CIGS}(E_{\text{kin}})$ (nm)			
	Cu2p _{3/2}	In3d _{5/2}	In3p _{3/2}	Ga2p _{3/2}
2010	2.13	2.84	2.53	1.82
2500	2.85	3.54	3.23	2.45
3000	3.55	4.21	3.92	3.24
3500	4.23	4.87	4.58	3.91
4000	4.88	5.51	5.23	4.56
5000	6.16	6.76	6.49	5.82
6000	7.39	7.97	7.71	7.04
7000	8.58	9.16	8.90	8.22

A.4 Exemplarische Bestimmung von Absorptionslängen

Ergänzung zu Abschnitt 2.2.2:

Um aus den Absorptionslängen $\Gamma_i(E)$ der Elemente $i = \text{Cu, In, Ga, Se}$ (Abbildung 2.9 b)) die Absorptionslängen für das Material $\text{Cu}(\text{In}_{1-g}, \text{Ga}_g)\text{Se}_2$ ($\Gamma^{CIGS}(E)$) unter Annahme eines Ga-Gehaltes von $g = C^{\text{Ga}} / (C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}}) = 0.3$ zu berechnen, müssen nach Gleichung 2.20 zunächst die atomaren Gewichtsanteile

$$G_i = \frac{\kappa^i \cdot A_m^i}{M_m(CIGS)} \quad (\text{A.3})$$

bestimmt werden. Dabei wird durch κ^i der jeweilige stöchiometrische Koeffizient und durch A_m^i die relative Atommasse eines Elements i bezeichnet. Die molare Masse $M_m(CIGS)$ des Materials ergibt sich durch

$$\begin{aligned} M_m(CIGS) &= \sum_i \kappa^i \cdot A_m^i \\ &= 1.0 \cdot A_m^{\text{Cu}} + 0.7 \cdot A_m^{\text{In}} + 0.3 \cdot A_m^{\text{Ga}} + 2.0 \cdot A_m^{\text{Se}} = 322.75 \frac{\text{g}}{\text{mol}}. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Die Gewichtsanteile und die Werte zu ihrer Berechnung, sind in Tabelle A.7 zusammengefasst. Unter Verwendung von Gleichung 2.20:

$$\Gamma^M(E) = \left(\rho^M \sum_i G_i \frac{1}{\rho_i \Gamma_i(E)} \right)^{-1} \quad (\text{A.5})$$

können so aus den Absorptionslängen der Elemente [HGD93a, HGD93b], Absorptionslängen für $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ und in analoger Weise $\text{Cu}_{0.3}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ bei verschiedenen Photonenergien

Tabelle A.7: Gewichtsanteile G_i der Elemente Cu, In, Ga und Se in $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$.

Element i	Cu	In	Ga	Se
κ^i	1.0	0.7	0.3	2.0
A_m^i ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)	63.55	114.82	69.72	78.96
G_i	0.197	0.249	0.065	0.489

$E = h\nu$ berechnet werden. Die Werte für $\text{Cu}_{0.3}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ werden in Abschnitt 4.2 für Modellrechnungen verwendet. Tabelle A.8 zeigt die Werte für die Photonenenergien der Emissionen Ga $L_3M_{4,5}$ bei 1097.9 eV, Cu $L_3M_{4,5}$ bei 929.7 eV, In $M_{4,5}N_{2,3}$ bei 370.4 eV, sowie die Anregungsenergien $E_0 = 1200$ eV und $E_0 = 500$ eV.

Tabelle A.8: Absorptionslängen für die Materialien $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ und $\text{Cu}_{0.3}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$, berechnet mit Gleichung A.5 für die angegebenen Photonenenergien. Die Absorptionslängen und Dichten der Elemente wurden [HGD93b] entnommen. Die Dichten für das Chalkopyritmaterial wurden nach dem in Abschnitt A.8 gezeigten Verfahren bestimmt.

	Absorptionslängen Γ_i (nm)			
	Cu	In	Ga	Se
Dichte ρ (g/cm^3)	8.96	7.31	6.10	4.50
$E_0 = 1200$ eV	149	263	219	1475
$E_0 = 500$ eV	162	84.6	181	210
Ga $L_3M_{4,5}$ (1097.9 eV)	128	214	1212	1194
Cu $L_3M_{4,5}$ (929.7 eV)	719	149	825	806
In $M_{4,5}N_{2,3}$ (370.4 eV)	88.7	251	98.5	119
	Absorptionslängen Γ^{CIGS} (nm)			
	$\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$	$\text{Cu}_{0.3}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$		
Dichte ρ (g/cm^3)	5.70	4.92		
$E_0 = 1200$ eV	439	592		
$E_0 = 500$ eV	157	172		
Ga $L_3M_{4,5}$ (1097.9 eV)	407	565		
Cu $L_3M_{4,5}$ (929.7 eV)	430	454		
In $M_{4,5}N_{2,3}$ (370.4 eV)	123	142		

A.5 Werte für die Transmissionsfunktion

Ergänzungen zu Abschnitt 3.1:

Tabelle A.9: Werte der Transmissionsfunktion für den verwendeten SCIENTA R4000 Analysator (von VG-Scienta-Gamdata) bei einer Spaltöffnung von 0.5 mm und einer Passenergie von 200 eV nach Gleichung 3.1. Die gezeigten Werte wurden für die Anregungsenergien E_0 und Rumpfniveaus berechnet, die bei der Quantifizierung der Photoelektronenspektroskopie-Messdaten verwendet wurden.

E_0 (eV)	Cu2p _{3/2}	In3d _{5/2}	In3p _{3/2}	Ga2p _{3/2}
2010	0.8049	0.7319	0.7638	0.8348
2500	0.7318	0.6674	0.6955	0.7582
3000	0.6661	0.6097	0.6343	0.6893
3500	0.6085	0.5594	0.5808	0.6288
4000	0.5584	0.5159	0.5343	0.5760
5000	0.4775	0.4461	0.4597	0.4907
6000	0.4181	0.3953	0.4051	0.4276
7000	0.3751	0.3589	0.3659	0.3820

A.6 Zur Methodik bei der winkelabhängigen Röntgenemissionsspektroskopie

Tabellarische Aufführung der für diese Arbeit relevanten Emissionslinien

Tabelle A.10: Emissionslinien, die in dieser Arbeit Verwendung finden [Zsc07, TV01].

Emission	Energie
Cd M _{4,5} N _{2,3}	341.3 eV
In M _{4,5} N _{2,3}	370.4 eV
Cu L ₃ M _{4,5}	929.7 eV
Cu L ₂ M ₄	949.8 eV
Ga L ₃ M _{4,5}	1097.9 eV
Ga L ₂ M ₄	1034.7 eV
Se L ₃ M _{4,5}	1379.1 eV
Se L ₂ M ₄	1419.2 eV

Entwicklung der Zählraten bei einer AXES-Winkelserie (Ergänzung zu Abschnitt 3.2.2)

Bei den Messungen mit winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie werden Spektren in einem bestimmten Energiefenster bei einer Serie von Austrittswinkeln aufgenommen. Um die Entwicklung der Zählraten beim Aufnehmen einer typischen Winkelserie zu veranschaulichen, ist in Abbildung A.5 die Zählrate in Abhängigkeit des Austrittswinkels α dargestellt. Es handelt sich dabei um Spektren, die an einer Cu(In,Ga)Se₂-Probe im Energiefenster der Cu L_{2,3}M_{4,5}- und Ga L_{2,3}M_{4,5}-Emissionen aufgenommen wurde. Die gezeigten Zählraten sind um den Effekt durch den zeitlich ab-

fallenden Ringstrom und den daraus resultierenden Abfall der Anregungsintensität beim Experiment I_0 korrigiert. Um auch bei den Extremwinkeln $\alpha \rightarrow 90^\circ$ und $\alpha \rightarrow 0^\circ$ hinreichend glatte Spektren zu erhalten, müssen hier für einzelne Spektren bis zu 45 min an Messzeit aufgewendet werden. Die Qualität der Spektren hat dabei Auswirkungen auf den Fehler für die relative Emissionsintensität (Gleichung 3.6). Durch den entsprechend hohen Zeitaufwand von durchschnittlich etwa fünf Stunden für eine Winkelserie, kann für den größten Teil des gemessenen Winkelbereichs eine adäquate Qualität der Spektren erreicht werden. Lediglich bei den Extremen der Winkelskala müssen durch die geringen Zählraten höhere Fehler für die relative Emissionsintensität in Kauf genommen werden.

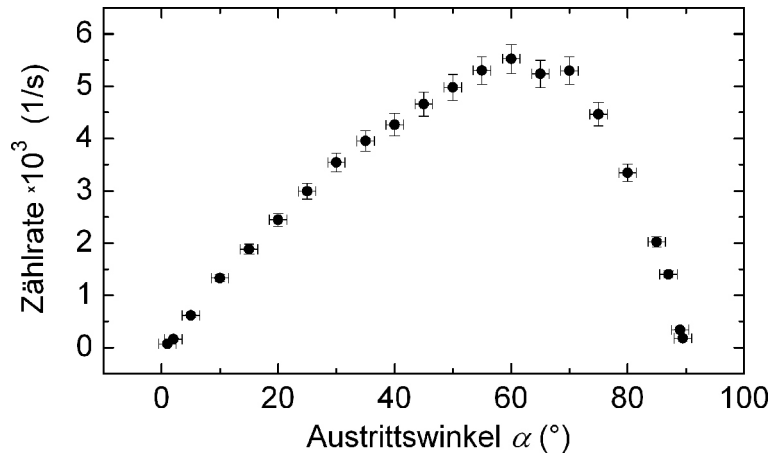


Abbildung A.5: Zählrate in Abhängigkeit des Austrittswinkels für eine typische Winkelserie. Die gezeigten Werte sind um den Effekt durch den zeitlich abfallenden Ringstrom korrigiert.

A.7 Einfluß der Materialabhängigkeit von $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{nl}}})$ auf HIKE-Modellrechnungen

Ergänzung zu Abschnitt 4.1:

In diesem Abschnitt wird die Modellrechnung beschrieben werden, durch die anhand der rot gestrichelten Kurve in Abbildung 4.2 gezeigt wird, daß im Fall von Gleichung 4.3 die Abhängigkeit der inelastischen mittleren freien Weglänge $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{nl}}})$ von der Schichttiefe x vernachlässigt werden kann.

Die folgenden Berechnungen gehen von dem Zweischichtmodell aus, das in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 4.1 wird von einer Cu-verarmten Oberflächenschicht (Of) mit $\text{Cu}_{0.3}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ und einer stöchiometrischen Volumenzusammensetzung mit $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ (Vol) ausgegangen. Für die exemplarische Berechnung wird hier der Fall einer Dicke der Oberflächenschicht von $d = 5$ nm betrachtet.

Berechnung der korrigierten Intensität $\hat{I}^{\text{Cu}2\text{p}}(E_0)$

Zunächst wird die Intensität der $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ -Photoelektronenlinie $I^{\text{Cu}2\text{p}}(E_0)$ berechnet. Die Elementverteilung im Zweischichtmodell $\text{Cu}_{0.3}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ führt im Fall der Cu-

A.7 Einfluß der Materialabhängigkeit von $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{nl}}})$ auf HIKE-Modellrechnungen

Konzentration zu einer Stufenfunktion der Form:

$$C^{\text{Cu}}(x) = \begin{cases} 7.5 \text{ at.}\% & x < 5 \text{ nm} \\ 25 \text{ at.}\% & x \geq 5 \text{ nm} \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Nach Gleichung 4.4 ergibt sich die Tiefenabhängigkeit der inelastischen mittleren freien Weglänge $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{nl}}}, x)$ mit $\psi_{\text{nl}} = \text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ und $E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}} = E_0 - 932.1 \text{ eV}$:

$$\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}, x) = \begin{cases} \lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV}) & x < 5 \text{ nm} \\ \lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV}) & x \geq 5 \text{ nm} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Aus Gleichung 2.21 folgt für die Intensität der $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ -Photoelektronen

$$I^{\text{Cu}2\text{p}}(E_0) = I_0 \cdot \frac{d\sigma^{\text{Cu}2\text{p}}}{d\Omega}(E_0) \cdot D(E_{\text{kin}}^{\text{D}}) \cdot T(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}) \cdot \int_0^{\infty} C^{\text{Cu}}(x) \cdot \exp\left[\frac{-x}{\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}, x)}\right] dx. \quad (\text{A.8})$$

Das Integral in Gleichung A.8 kann durch die Stufenfunktionen der Konzentration $C^{\text{Cu}}(x)$ (Gleichung A.6) und der inelastischen mittleren freien Weglänge $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}, x)$ (Gleichung A.7) abschnittsweise gelöst werden:

$$I^{\text{Cu}2\text{p}}(E_0) = I_0 \cdot \frac{d\sigma^{\text{Cu}2\text{p}}}{d\Omega}(E_0) \cdot D(E_{\text{kin}}^{\text{D}}) \cdot T(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}) \cdot \left(7.5 \text{ at.}\% \cdot \int_0^{5 \text{ nm}} \exp\left[\frac{-x}{\lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV})}\right] dx + 25 \text{ at.}\% \cdot \int_{5 \text{ nm}}^{\infty} \exp\left[\frac{-x}{\lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV})}\right] dx \right). \quad (\text{A.9})$$

Ausführung der Integration führt zu:

$$I^{\text{Cu}2\text{p}}(E_0) = I_0 \cdot \frac{d\sigma^{\text{Cu}2\text{p}}}{d\Omega}(E_0) \cdot D(E_{\text{kin}}^{\text{D}}) \cdot T(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}) \cdot \left(7.5 \text{ at.}\% \cdot \lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV}) \cdot \left(1 - \exp\left[\frac{-5 \text{ nm}}{\lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV})}\right] \right) + 25 \text{ at.}\% \cdot \lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV}) \cdot \exp\left[\frac{-5 \text{ nm}}{\lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV})}\right] \right). \quad (\text{A.10})$$

Zum Vergleich mit der Berechnung in Abbildung 4.2 muß die korrigierte Intensität gemäß Gleichung 3.3 gebildet werden. Da bei den Modellrechnungen nach Gleichung 4.3 in Abbildung 4.2 von der inelastischen mittleren freien Weglänge von stöchiometrischem Material $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ in der Deck- sowie in der Basisschicht ausgegangen wurde ($\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}) = \lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}}) \equiv \lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu}2\text{p}})$), folgt mit Gleichung 3.3 für die korrigierte Intensität:

A Anhang

$$\hat{I}^{\text{Cu2p}}(E_0) = D(E_{\text{kin}}^{\text{D}}) \cdot \left(7.5 \text{ at.}\% \cdot \frac{\lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV})}{\lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV})} \right) \cdot \left(1 - \exp \left[\frac{-5 \text{ nm}}{\lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV})} \right] \right) + 25 \text{ at.}\% \cdot \exp \left[\frac{-5 \text{ nm}}{\lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 932.1 \text{ eV})} \right]. \quad (\text{A.11})$$

Berechnung der korrigierten Intensitäten $\hat{I}^{\text{Ga2p}}(E_0)$ und $\hat{I}^{\text{In3p}}(E_0)$

Für den Fall der Konzentrationen von In und Ga ($C^{\text{In}}, C^{\text{Ga}}$) wurde bei dem betrachteten Zweischichtmodell $\text{Cu}_{0.3}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ von einer homogenen Tiefenverteilung der beiden Elemente ausgegangen:

$$\begin{aligned} C^{\text{In}} &= 17.5 \text{ at.}\% \\ C^{\text{Ga}} &= 7.5 \text{ at.}\%. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Für die inelastische mittlere freie Weglängen der $\text{In3p}_{3/2}$ - und $\text{Ga2p}_{3/2}$ - Photoelektronen werden hier analog zu $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Cu2p}}, x)$ (Gleichung A.7) in der Deck- und Basisschicht unterschiedliche Werte berücksichtigt:

$$\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{In3p}}, x) = \begin{cases} \lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 666.0 \text{ eV}) & x < 5 \text{ nm} \\ \lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 666.0 \text{ eV}) & x \geq 5 \text{ nm} \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

$$\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Ga2p}}, x) = \begin{cases} \lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 1117.7 \text{ eV}) & x < 5 \text{ nm} \\ \lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 1117.7 \text{ eV}) & x \geq 5 \text{ nm} \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

Für die Intensitäten folgt in analoger Weise zu Gleichung A.8:

$$\begin{aligned} I^{\text{In3p}}(E_0) &= I_0 \cdot \frac{d\sigma^{\text{In3p}}}{d\Omega}(E_0) \cdot D(E_{\text{kin}}^{\text{D}}) \cdot T(E_{\text{kin}}) \cdot C^{\text{In}} \\ &\quad \cdot \int_0^{\infty} \exp \left[\frac{-x}{\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{In3p}}, x)} \right] dx. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

und

$$\begin{aligned} I^{\text{Ga2p}}(E_0) &= I_0 \cdot \frac{d\sigma^{\text{Ga2p}}}{d\Omega}(E_0) \cdot D(E_{\text{kin}}^{\text{D}}) \cdot T(E_{\text{kin}}) \cdot C^{\text{In}} \\ &\quad \cdot \int_0^{\infty} \exp \left[\frac{-x}{\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\text{Ga2p}}, x)} \right] dx. \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

In analoger Weise zu Gleichung A.11 erhält man aus den Gleichungen A.15 und A.16 die korrigierten Intensitäten der In3p -Photoelektronen:

$$\begin{aligned} \hat{I}^{\text{In3p}}(E_0) &= D(E_{\text{kin}}^{\text{D}}) \cdot 17.5 \text{ at.}\% \left(\frac{\lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 666.0 \text{ eV})}{\lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 666.0 \text{ eV})} \right) \\ &\quad \cdot \left(1 - \exp \left[\frac{-5 \text{ nm}}{\lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 666.0 \text{ eV})} \right] \right) + \exp \left[\frac{-5 \text{ nm}}{\lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 666.0 \text{ eV})} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

A.7 Einfluß der Materialabhängigkeit von $\lambda^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}})$ auf HIKE-Modellrechnungen

und entsprechend der Ga2p-Photoelektronen

$$\hat{I}^{\text{Ga2p}}(E_0) = D(E_{\text{kin}}^{\text{D}}) \cdot 7.5 \text{ at.}\% \left(\frac{\lambda^{\text{Of}}(E_0 - 1117.7 \text{ eV})}{\lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 1117.7 \text{ eV})} \right) \cdot \left(1 - \exp \left[\frac{-5 \text{ nm}}{\lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 1117.7 \text{ eV})} \right] \right) + \exp \left[\frac{-5 \text{ nm}}{\lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_0 - 1117.7 \text{ eV})} \right]. \quad (\text{A.18})$$

Die inelastischen mittleren freien Weglängen $\lambda_{\text{Of}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}})$ und $\lambda_{\text{Vol}}^{\text{CIGS}}(E_{\text{kin}}^{\psi_{\text{n}\ell}})$ in den Gleichungen A.7, A.13 und A.14 können durch Gleichung 2.15 berechnet werden (siehe dazu auch die expliziten Ausführungen in Abschnitt 2.2.1). Zur Berechnung wurden die Materialparameter in Tabelle A.11 verwendet.

Tabelle A.11: Materialparameter zur Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglänge nach Gleichung 2.15 (analog zu Tabelle 2.1).

	N_V	ρ (gcm ⁻³)	M_m (g)	E_g (eV)
Cu(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂	26	5.70	322.75	1.20
Cu_{0.3}(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂	18.3	4.92	278.07	1.30

Durch die Bildung des Verhältnisses aus den korrigierten Intensitäten erhält man mit den Gleichungen A.11, A.17 und A.18 das Verhältnis der korrigierten Intensitäten:

$$\frac{\hat{I}^{\text{Cu2p}}}{(\hat{I}^{\text{In3p}} + \hat{I}^{\text{Ga2p}})}(E_0), \quad (\text{A.19})$$

das in Abbildung 4.2 für eine Schichtdicke von $d = 5 \text{ nm}$ durch die rot gestrichelte Linie dargestellt ist.

A.8 Bestimmung der Dichte von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ in Abhängigkeit der Zusammensetzung

Ergänzung zu Abschnitt 4.2:

In der Dissertation von I. Kötschau [Köt02] wurde auf Grundlage der Vegardschen Regel [Veg21] ein formaler Zusammenhang entwickelt, mit dem sich die Dichte von $\text{Cu}_{cgi}(\text{In}_{1-g},\text{Ga}_g)\text{Se}_2$ mit $g = C^{\text{Ga}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ und $cgi = C^{\text{Cu}}/(C^{\text{In}} + C^{\text{Ga}})$ berechnen läßt. Danach ergibt sich für die Dichte:

$$\rho(cgi, g) = \frac{4M_m}{N_A V_{\text{Ez}}}. \quad (\text{A.20})$$

Dabei ist M_m die molare Masse des Materials, $N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ die Avogadro-Zahl und V_{Ez} das Volumen der Einheitszelle. Die molare Masse erhält man analog zu Gleichung A.4 durch

$$M_m = cgi \cdot A_m^{\text{Cu}} + (1 - g) \cdot A_m^{\text{In}} + g \cdot A_m^{\text{Ga}} + 2.0 \cdot A_m^{\text{Se}}. \quad (\text{A.21})$$

Das Volumen der Einheitszelle erhält man aus den Gitterkonstanten, die vom Ga-Gehalt g des Materials abhängen durch $V_{\text{Ez}} = a(g)^2 \cdot c(g)$. Die Gitterkonstanten können mit $a(g) = (-0.17g + 5.782) \text{ \AA}$ und $c(g) = (0.589g + 11.619) \text{ \AA}$ bestimmt werden [Reg04], wobei das Ergebnis für V_{Ez} in Å^3 ausgegeben wird. Entsprechend gilt für das Volumen der Einheitszelle in Einheiten von cm^3 :

$$V_{\text{Ez}}[\text{cm}^3] = (-0.17 \cdot g + 5.782)^2 \cdot (-0.589 \cdot g + 11.619) \cdot 10^{-24}. \quad (\text{A.22})$$

Exemplarisch berechnet sich die Dichte für $cgi = 1.0$ und $g = 0.3$:

$$\rho(1.0, 0.3) = \frac{4 \cdot 322.76 \text{ g/mol}}{6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 375.81 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3} = 5.70 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{A.23})$$

und analog $cgi = 0.3$ und $g = 0.3$:

$$\rho(0.3, 0.3) = 4.92 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{A.24})$$

A.9 AXES-Simulationsrechnungen für verschiedene Zweischichtsysteme

Ergänzungen zu Abschnitt 5.2:

AXES-Simulation für die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$

Zunächst wird für die Probe mit der CdS-Deckschicht ($\text{Cu}(\text{In}_{0.7},\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{CdS}$) der Fall betrachtet, bei dem mit der Cd-M-Emission ein Signal von der CdS Deckschicht und mit der In-M-Emission ein Signal von einer $\text{Cu}(\text{In}_{0.7},\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ -Basisschicht kommt. Für die $\text{Cu}(\text{In}_{0.7},\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ -Schicht wird dabei von einer homogenen Verteilung aller Elemente ausgegangen. Die Intensität der In-M-Emission $I^{\text{In}}(\alpha)$ ergibt sich dann durch Integration über eine unendlich dicke Basisschicht, wobei durch den Exponentialterm vor dem Integral die Abschwächung durch die CdS-Deckschicht der Dicke d^{CdS} berücksichtigt wird:

$$I^{\text{In}}(\alpha) = \exp \left[-d^{\text{CdS}} \cdot \Gamma_{\text{CdS}}^*(\alpha, E_{\text{In}}) \right] \int_{d^{\text{CdS}}}^{\infty} dI_{\text{CIGSe}}^{\text{In}}(\alpha). \quad (\text{A.25})$$

A.9 AXES-Simulationsrechnungen für verschiedene Zweischichtsysteme

Die differentielle Intensität $dI_{\text{CIGSe}}^{\text{In}}(\alpha)$ ist durch Gleichung 4.8 gegeben⁴. Unter der Annahme einer homogenen In-Verteilung in der Basisschicht ($C_{\text{CIGSe}}^{\text{In}}(x) = C_{\text{CIGSe}}^{\text{In}} = 17.5 \text{ at.}\%$) ergibt sich durch Integration:

$$I^{\text{In}}(\alpha) = I_0 Q_{\text{In-M}} S_f(E_{\text{In}}) \frac{d\Omega}{4\pi} (\sin \alpha)^{-1} C_{\text{CIGSe}}^{\text{In}} \rho_{\text{CIGSe}} \cdot (\Gamma_{\text{CIGSe}}^*(\alpha, E_{\text{In}}))^{-1} \exp \left[-d^{\text{CdS}} \cdot \Gamma_{\text{CdS}}^*(\alpha, E_{\text{In}}) \right]. \quad (\text{A.26})$$

In analoger Weise erhält man die Intensität der Cd-M-Emissionslinie $I^{\text{Cd}}(\alpha)$ durch Integration über die Schichtdicke der CdS-Schicht d^{CdS} , wobei für die Cd-Konzentration $C_{\text{CdS}}^{\text{Cd}} = 50.0 \text{ at.}\%$ angenommen wird:

$$I^{\text{Cd}}(\alpha) = \int_0^{d^{\text{CdS}}} dI_{\text{CdS}}^{\text{Cd}}(\alpha) = I_0 Q_{\text{Cd-M}} S_f(E_{\text{Cd}}) \frac{d\Omega}{4\pi} (\sin \alpha)^{-1} C_{\text{CdS}}^{\text{Cd}} \rho_{\text{CdS}} \cdot (\Gamma_{\text{CdS}}^*(\alpha, E_{\text{Cd}}))^{-1} \left(1 - \exp \left[-d^{\text{CdS}} \cdot \Gamma_{\text{CdS}}^*(\alpha, E_{\text{Cd}}) \right] \right). \quad (\text{A.27})$$

Definiert man analog zu Gleichung 4.12 den Proportionalitätsfaktor

$$PF = Q_{\text{Cd-M}} S_f(E_{\text{Cd}}) / Q_{\text{In-M}} S_f(E_{\text{In}}), \quad (\text{A.28})$$

so ist mit $PF = 1$ und den Parametern in Tabelle A.12 die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ bestimmt. Die effektiven Absorptionslängen Γ^* ergeben sich dabei analog zu den Gleichungen 4.13 und 4.5, wobei für $\text{Cu}(\text{In}_{1-g}, \text{Ga}_g)\text{Se}_2$ (CIGSe), ein Ga-Gehalt von $g = 0.3$ angenommen wurde.

Tabelle A.12: Parameter zur Darstellung der Funktion $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$, die durch die Gleichungen A.27 und A.26 beschrieben wird. Die Absorptionslängen Γ wurden in analoger Weise zu dem Verfahren in Abschnitt 2.2.2 bestimmt, wobei auf die Datenbank von B.L. Henke et. al. [HGD93a, HGD93b] zurückgegriffen wurde.

CdS:			
$\Gamma_{\text{Eo}}^{\text{CdS}}(500 \text{ eV})$	= 109 nm	ρ_{CdS}	= 8.65 g/cm ³
$\Gamma_{\text{In-M}}^{\text{CdS}}(370.4 \text{ eV})$	= 215 nm	$C_{\text{CdS}}^{\text{Cd}}$	= 50.0 at.%
$\Gamma_{\text{Cd-M}}^{\text{CdS}}(341.3 \text{ eV})$	= 189 nm		
Cu(In_{0.7}, Ga_{0.3})Se₂:			
$\Gamma_{\text{Eo}}^{\text{CIGSe}}(500 \text{ eV})$	= 157 nm	ρ_{CIGSe}	= 5.70 g/cm ³
$\Gamma_{\text{In-M}}^{\text{CIGSe}}(370.4 \text{ eV})$	= 125 nm	$C_{\text{CIGSe}}^{\text{In}}$	= 17.5 at.%

Berechnung für die relative Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$

Im folgenden wird nun der Fall betrachtet, bei dem beide Signale von der $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ -Basisschicht kommen. Dazu liegt der Fokus auf der Winkelabhängigkeit der relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ der Emissionslinien $\text{Cu } L_3M_{4,5}$ (929.7 eV) (Cu-L) und $\text{Ga } L_3M_{4,5}$ (1097.9 eV)

⁴In diesem einfachen Fall kann dazu auch Gleichung 2.23 herangezogen werden.

A Anhang

(Ga-L), das im Vergleich für die beiden Deckschichten CdS und Zn(S_{0.5},O_{0.5}) untersucht wird.

Analog zu oben wird dabei im Cu(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂ von einer homogenen Verteilung aller Elemente ausgegangen. Die Intensität der Cu-L-Emission $I^{\text{Cu}}(\alpha)$ ergibt sich durch Integration über eine unendlich dicke Basisschicht, wobei durch den Exponentialterm vor dem Integral die Abschwächung durch die Deckschicht (D_s : CdS, Zn(S_{0.5},O_{0.5}) der Dicke d^{Ds} berücksichtigt wird:

$$I^{\text{Cu}}(\alpha) = \exp[-d^{\text{Ds}} \cdot \Gamma_{\text{Ds}}^*(\alpha, E_{\text{Cu}})] \int_{d^{\text{Ds}}}^{\infty} dI_{\text{CIGSe}}^{\text{Cu}}. \quad (\text{A.29})$$

Analog zu den Gleichungen A.26 und A.27 erhält man mit $C_{\text{CIGSe}}^{\text{Cu}}(x) = C_{\text{CIGSe}}^{\text{Cu}} = 25.0 \text{ at.}\%$:

$$I^{\text{Cu}}(\alpha) = I_0 Q_{\text{Cu-L}} S_f(E_{\text{Cu}}) \frac{d\Omega}{4\pi} (\sin \alpha)^{-1} C_{\text{CIGSe}}^{\text{Cu}} \rho_{\text{CIGSe}} \cdot (\Gamma_{\text{CIGSe}}^*(\alpha, E_{\text{Cu}}))^{-1} \exp[-d^{\text{Ds}} \cdot \Gamma_{\text{Ds}}^*(\alpha, E_{\text{Cu}})] \quad (\text{A.30})$$

und entsprechend mit $C_{\text{CIGSe}}^{\text{Ga}}(x) = C_{\text{CIGSe}}^{\text{Ga}} = 7.5 \text{ at.}\%$:

$$I^{\text{Ga}}(\alpha) = I_0 Q_{\text{Ga-L}} S_f(E_{\text{Ga}}) \frac{d\Omega}{4\pi} (\sin \alpha)^{-1} C_{\text{CIGSe}}^{\text{Ga}} \rho_{\text{CIGSe}} \cdot (\Gamma_{\text{CIGSe}}^*(\alpha, E_{\text{Ga}}))^{-1} \exp[-d^{\text{Ds}} \cdot \Gamma_{\text{Ds}}^*(\alpha, E_{\text{Ga}})] \quad (\text{A.31})$$

Definiert man analog zu Gleichung A.28 bei den Simulationsrechnungen zur relativen Emissionsintensität $I^{\text{Cd}}(\alpha)/I^{\text{In}}(\alpha)$ hier entsprechend den Proportionalitätsfaktor

$$PF = Q_{\text{Cu-L}} S_f(E_{\text{Cu}}) / Q_{\text{Ga-L}} S_f(E_{\text{Ga}}), \quad (\text{A.32})$$

so kann mit $PF = 1$ die Funktion $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$ durch Gleichung A.30 und A.31 sowie den Parametern in Tabelle A.13 in Abhängigkeit des Austrittswinkels dargestellt werden (Abbildung 5.3). Die effektiven Absorptionslängen Γ^* ergeben sich dabei analog zu den Gleichungen 4.13 und 4.5.

Tabelle A.13: Parameter zur Darstellung der Funktion $I^{\text{Cu}}(\alpha)/I^{\text{Ga}}(\alpha)$, die durch die Gleichungen A.30 und A.31 beschrieben wird. Die Absorptionslängen Γ wurden in analoger Weise zu dem Verfahren in Abschnitt 2.2.2 bestimmt, wobei auf die Datenbank von B.L. Henke et. al. [HGD93a, HGD93b] zurückgegriffen wurde.

$D_s = \text{CdS:}$		$D_s = \text{Zn(S}_{0.5}\text{,O}_{0.5}\text{):}$	
$\Gamma_{\text{Eo}}^{\text{CdS}}(1200 \text{ eV})$	= 499 nm	$\Gamma_{\text{Eo}}^{\text{Zn(S,O)}}(1200 \text{ eV})$	= 341 nm
$\Gamma_{\text{Cu-L}}^{\text{CdS}}(929.7 \text{ eV})$	= 278 nm	$\Gamma_{\text{Cu-L}}^{\text{Zn(S,O)}}(929.7 \text{ eV})$	= 918 nm
$\Gamma_{\text{Ga-L}}^{\text{CdS}}(1097.9 \text{ eV})$	= 405 nm	$\Gamma_{\text{Ga-L}}^{\text{Zn(S,O)}}(1097.9 \text{ eV})$	= 290 nm
Cu(In_{0.7},Ga_{0.3})Se₂:			
$\Gamma_{\text{Eo}}^{\text{CIGSe}}(1200 \text{ eV})$	= 439 nm	ρ_{CIGSe}	= 5.70 g/cm ³
$\Gamma_{\text{Cu-L}}^{\text{CIGSe}}(929.7 \text{ eV})$	= 430 nm	$C_{\text{CIGSe}}^{\text{Cu}}$	= 25.0 at.%
$\Gamma_{\text{Ga-L}}^{\text{CIGSe}}(1097.9 \text{ eV})$	= 407 nm	$C_{\text{CIGSe}}^{\text{Ga}}$	= 7.5 at.%

A.10 Parametrisierte Darstellung von Tiefenprofilen aus der Literatur

Ergänzungen zu Abschnitt 6.2:

Um die Tiefenprofile, die von Kötschau et. al. [KS03] durch GIXRD⁵ gewonnen wurden, durch mathematische Funktionen in Abhängigkeit der Proben­tiefe x auszudrücken, wurden die Messdaten von Kötschau et. al. [KS03] (gefüllte Symbole in Abbildung 6.2) ausgelesen und digitalisiert (offene Kreise in Abbildung A.6). Anschließend wurden die Messdaten durch empirisch gefundene mathematische Funktionen $Tp(x)$ ange­fittet. Wie durch Abbildung A.6 gezeigt, können die Tiefenprofil­funktionen $Tp^{1.0}(x)$, $Tp^{0.87}(x)$, $Tp^{0.79}(x)$ und $Tp^{0.75}(x)$, die durch die Gleichungen A.33 bis A.36 ausgedrückt werden, die GIXRD-Messdaten in guter Übereinstimmung beschreiben.

$$Tp^{1.0}(x) = 100 = konst. \quad (\text{A.33})$$

$$Tp^{0.87}(x) = \frac{23.7 - 87.0}{1 + \exp\left[\frac{x-3.2}{0.74}\right]} + 87.0 \quad (\text{A.34})$$

$$Tp^{0.79}(x) = \frac{11.9 - 78.9}{1 + \exp\left[\frac{x-13.6}{4.2}\right]} + 78.9 \quad (\text{A.35})$$

$$Tp^{0.75}(x) = \frac{9.8 - 76.2}{1 + \exp\left[\frac{x-23.8}{9.8}\right]} + 76.2 \quad (\text{A.36})$$

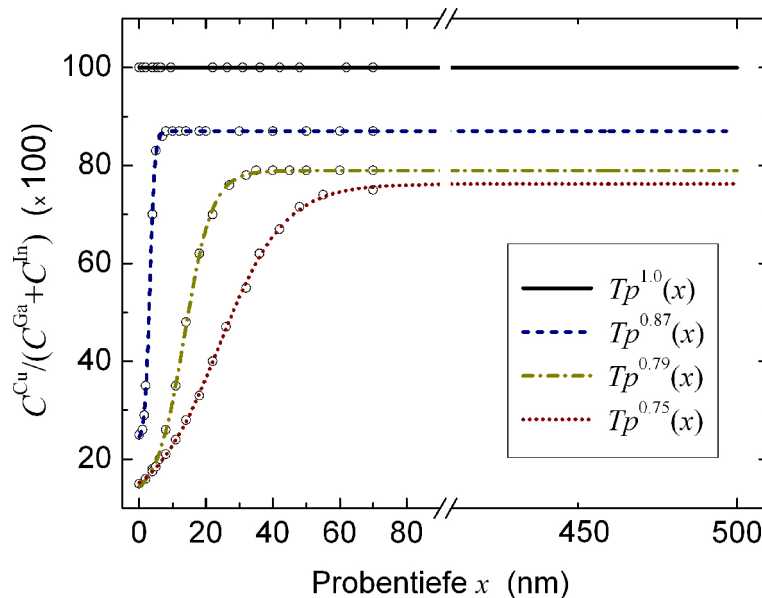


Abbildung A.6: Aus der Veröffentlichung von Kötschau et. al. [KS03] ausgelesene und digitalisierte GIXRD-Messdaten (offene Kreise). Die gezeigten Kurven wurden durch die empirischen Gleichungen A.33 bis A.36 berechnet und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten.

⁵Englisch: Grazing Incidence X-ray Diffraction.

A.11 Parametrisierte Darstellung von Sputtertiefenprofilen

Ergänzungen zu Abschnitt 7.4.1:

Um die SNMS-Tiefenprofile in Form des Konzentrationsverhältnisses $C^{\text{Cu}}(x)/C^{\text{Ga}}(x)$ in den Abbildungen 7.9 A) bis C) durch mathematische Funktionen auszudrücken, wurden diese durch verschiedene Polynome angepasst. Die resultierenden Tiefenprofilfunktionen $TP_{\text{SNMS}}(x)$ sind durch die Gleichungen A.37 bis A.40 gegeben:

$$TP_{\text{SNMS}}^{525}(x) = 3.07 + 2.47 \cdot 10^{-3}x - 1.09 \cdot 10^{-6}x^2 \quad (\text{A.37})$$

$$TP_{\text{SNMS}}^{425}(x) = 2.70 - 6.63 \cdot 10^{-4}x + 2.38 \cdot 10^{-5}x^2 - 2.60 \cdot 10^{-8}x^3 \quad (\text{A.38})$$

$$TP_{\text{SNMS}}^{330}(x) = \begin{cases} 2.65 & x \leq 130 \text{ nm} \\ TP_{130}(x) & x > 130 \text{ nm} \end{cases} \quad (\text{A.39})$$

$$TP_{130}(x) = 8.47 + 26.63 \cdot 10^{-3}x - 23.62 \cdot 10^{-5}x^2 + 4.34 \cdot 10^{-7}x^{-3} - 2.47 \cdot 10^{-10}x^4 \quad (\text{A.40})$$

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AXES	Winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie Englisch: A ngle dependent X -ray E mission S pectroscopy
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.
Cd-M	Kurzbezeichnung für die Röntgenemissionslinie Cd $M_{4,5}N_{2,3}$
CISSY	Ultrahochvakuum-System zur synchrotrongestützten Grenzflächenanalytik von Materialsystemen für CIS-Dünnschicht-Solarzellen
CIGSe	$Cu(In,Ga)Se_2$
CISE	$CuInSe_2$
Cu-L	Kurzbezeichnung für die Röntgenemissionslinie Cu $L_{3M_{4,5}}$
EDX	Lokal aufgelöste energiedispersive Röntgenspektroskopie bei Elektronenstrahlanregung
Ga-L	Kurzbezeichnung für die Röntgenemissionslinie Ga $L_{3M_{4,5}}$
GIXRD	Grazing Incidence X-ray Diffraction
HIKE	Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie Englisch: H igh K inetic E nergy Photoelectron Spectroscopy
In-M	Kurzbezeichnung für die Röntgenemissionslinie In $M_{4,5}N_{2,3}$
KCN	Chemische Summenformel für Kaliumcyanid
MCP	Multichannel-Plate-Detektor
ODC	Ordered Defect Compound
OVC	Ordered Vacancy Compound
PES	Photoelektronenspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SNMS	Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
XES	Röntgenemissionsspektroskopie Englisch: X -ray E mission S pectroscopy.
XPS	Photoelektronenspektroskopie bei Anregung mit Röntgenstrahlung Englisch: X -ray P hotoelectron S pectroscopy

Mathematische Symbole

a	Gitterkonstante in (100)-Richtung der Chalkopyrit-Matrix
b	Linienabstand eines Beugungsgitters eines Röntgenspektrometers
α	Austrittswinkel bei der Röntgenemissionsspektroskopie
A_m	Relative Atommasse
$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$	Vektorpotential eines elektromagnetischen Feldes
$\beta_{As}, \delta_{As}, \gamma_{As}$	Asymmetrieparameter zur Berechnung von Photoionisations-Wirkungsquerschnitten
c	Gitterkonstante in (001)-Richtung der Chalkopyrit-Matrix
C^k	Konzentration des Elements k
cgi_{Of}	Relative Kupferkonzentration einer Oberflächenschicht
cgi_{Vol}	Relative Kupferkonzentration im Volumenmaterial
χ^2	Minimiertes Fehlerquadrat bei Kurvenanpassungen an Messdaten eines Mehrschichtsystems
δ	Deltafunktion
Δs	Gangunterschied bei der Beugung einer elektromagnetischen Welle an einem Beugungsgitter
d	Allgemein Schichtdicke
D	Allgemein Detektoreffizienz
E	Allgemein Energie
E_0	Photonenenergie zur Anregung von Photoemission bzw. Röntgenemission
E_B	Bindungsenergie eines Rumpfelektrons
E_F	Fermienergie
E_g^M	Optische Bandlücke des materials M bei Raumtemperatur
E_{kin}	Kinetische Energie eines Photoelektrons
E_p	Plasmonenenergie des freien Elektrons
E_{pass}	Passenergie eines Photoelektronenanalysators
E_{VBM}	Energetische Lage des Valenzbandmaximums
φ	Einfallswinkel einer elektromagnetischen Welle auf ein Beugungsgitter
$\Gamma^M(E)$	Absorptionslänge von Röntgenstrahlung der Energie E im Material M
Γ_M^*	Effektive Absorptionslänge zur kombinierten Beschreibung der Absorptionscharakteristik von anregender und emittierter Röntgenstrahlung
G_i	Gewichtsanteil eines Elements i in einem Material
g	Gallium Gehalt in $\text{Cu}(\text{In}_{1-g}, \text{Ga}_g)\text{Se}_2$
$h\nu$	Photoenenenergie
I	Allgemein Intensität
I_0	Intensität der anregenden elektromagnetischen Welle
$\hat{I}^{\psi_{nl}}$	Korrigierte Photoelektronenintensität von einem Rumpfniveau ψ_{nl}
I_0^{ion}	Ionisationsstrom einer N_2 -Ionisationskammer zur Bestimmung der Anregungsintensität bei HIKE-Experimenten
IT	Informationstiefe
IT_{AXES}	Informationstiefe bei winkelabhängiger Röntgenemissionsspektroskopie
IT_{HIKE}	Informationstiefe bei Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie
IT_{PES}	Informationstiefe bei Photoelektronenspektroskopie

Fortsetzung mathematischer Symbole

j	Gesamtdrehimpulsquantenzahl eines atomaren Niveaus
\mathbf{k}	Wellenvektor elektromagnetischer Strahlung
κ	Allgemein stöchiometrischer Koeffizient
λ^M	Inelastische mittlere freie Weglänge für eine Photoelektron im Material M
Λ	Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung
L_A	Asymmetriefaktor zur Berechnung von Photoionisations-Wirkungsquerschnitten
ℓ	Bahndrehimpulsquantenzahl eines atomaren Niveaus
M_m	Molare Masse
μ	Massenabsorptionskoeffizient
μ_{lin}	Linearer Absorptionskoeffizient
n	Hauptquantenzahl eines atomaren Niveaus
N_V	Anzahl von Valenzelektronen
\mathbf{P}	Impulsoperator
\mathbf{p}_e	Impulsvektor eines Photoelektrons
p_1, p_2, p_3, \dots	Allgemein für Parameter
P_{em}	Wahrscheinlichkeit für Röntgenemission eines angeregten Atoms
ψ	Einelektronen-Wellenfunktion eines atomaren Niveaus
Ψ	Gesamtwellenfunktion eines Atoms
Q	Gesamtwahrscheinlichkeit für den Röntgenemissionsprozess
\mathbf{r}	Ortsvektor
ρ^M	Dichte des Materials M
S_f	Spektrometerfunktion für das Röntgenemissionsspektrometer
S_{Blaze}	Effizienz eines geblazten Beugungsgitters
$\sigma^{\psi_{nl}}$	Integraler Photoionisations-Wirkungsquerschnitt eines Rumpfniveaus ψ_{nl}
$d\sigma^{\psi_{nl}}/d\Omega$	Partieller Photoionisations-Wirkungsquerschnitt eines Rumpfniveaus ψ_{nl}
s	Spinquantenzahl
t	Zeit
T_1	Substrattemperatur im Dreistufenprozess während der 1. Prozessstufe
T_2	Substrattemperatur im Dreistufenprozess während der 2. und 3. Prozessstufe
Θ	Winkel zwischen Photoelektron und Polarisationsrichtung der anregenden Röntgenstrahlung
ϑ	Winkel zwischen der Normalen einer Probenoberfläche zum Elektronenanalysator
θ	Ausfallswinkel einer elektromagnetischen Welle von einem Beugungsgitter
$T(E_{\text{kin}})$	Transmissionsfunktion des Analysators für Elektronen der kinetischen Energie E_{kin}
$TP(x)$	Allgemein Tiefenprofilfunktion ($x \rightarrow$ Probentiefe)
τ	Detektorkippung im Röntgenemissionsspektrometer
V_{Cu}^-	Defektbezeichnung für eine einfach negativ geladene Kupferfehlstelle

Fortsetzung mathematischer Symbole

$\text{III}_{\text{Cu}}^{2+}$	Defektbezeichnung für ein Gruppe-III Element (In oder Ga) auf einem Gitterplatz eines Cu-Atoms (zweifach positiv geladen)
W	Austrittsarbeit die ein Photoelektron zum Verlassen eines Festkörpers aufbringen muss
W_{E}	Weglänge emittierter Röntgenstrahlung innerhalb einer Probe
W_0	Weglänge anregender Röntgenstrahlung innerhalb einer Probe
ω	Kreisfrequenz
ω_{A}	Augerausbeute
ω_{F}	Fluoreszenzausbeute
x	Ortskoordinate, die meistens für die Richtung senkrecht zur Oberfläche (Probtiefe) verwendet wird
Ξ_n^{E}	Dämpfungsterm für Röntgenstrahlung der Energie E in der n -ten Schicht
Z	Anzahl von Durchläufen beim Aufnehmen eines Photoelektronenspektrums

Literaturverzeichnis

- [Ame01] American Society for Testing and Materials. *Annual Book of ASTM Standards 2001*. ASTM, West Conshohocken Pennsylvania, 2001.
- [ARKR⁺05] D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Romeo, D. Rudmann, and A.N. Tiwari. Structural and chemical investigations of CBD- and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu(In,Ga)Se₂ based thin film solar cells. *Thin Solid Films* **480-481**, pages 118–123, 2005.
- [Att99] D. Attwood. *Soft x-rays and extreme ultraviolet radiation: principles and applications*. Cambridge University Press, 1999.
- [BCF⁺72] W. Bambynek, B. Crasemann, R.W. Fink, H.-U. Freund, H. Mark, C.D. Swift, R.E. Price, and P. Venugopala Rao. X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities. *Reviews of modern Physics* **44**, pages 716–813, 1972.
- [BEK⁺06] M. Bär, A. Ennaoui, J. Klaer, T. Kropp, R. Saez-Araoz, N. Allsop, I. Lauermann, H.-W. Schock, and M.C. Lux-Steiner. Formation of a ZnS/Zn(S,O) bilayer buffer on CuInS₂ thin film solar cell absorbers by chemical bath deposition. *Journal of Applied Physics* **99**, page 123503, 2006.
- [Ber08] Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H. ; Nutzerinformationen. <http://www.bessy.de>, 2008.
- [BHB⁺00] D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau, and H.W. Schock. Influence of Sodium on growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Thin Solid Films* **361-362**, pages 161–166, 2000.
- [BJ83] B.H. Bransden and C.J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Longman / Harlow, 1983.
- [BKT79] I.M. Band, Y.I. Kharitov, and M.B. Trzhaskovskaya. Photoionization Cross Sections and Photoelectron Angular Distributions for X-ray Line Energies in the Range 0.132 – 4.508 keV. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **23**, pages 443–505, 1979.
- [BMCT04] R.N. Bhattacharya, A. Miguel, A. Contreras, and G. Teeter. 18.5% Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS) Device Using Single-Layer Chemical-Bath-Deposited ZnS(O,OH). *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, pages 1475–1476, 2004.
- [BS85a] D. Briggs and M.P. Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1985.
- [BS85b] D. Briggs and M.P. Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1985.

Literaturverzeichnis

- [BS85c] D. Briggs and M.P. Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1985.
- [BWH⁺08] M. Bär, L. Weinhardt, C. Heske, S. Nishiwaki, and W.N. Shafarman. Chemical structures of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo and Cu(In,Ga)(S,Se)₂ interfaces). *Physical Review B* **78**, page 075404, 2008.
- [CBT⁺99] C. Chantler, Z. Barnea, C. Tran, J. Tiller, and D. Paterson. Precision x-ray optics for fundamental interactions in atomic physics, resolving discrepancies in the x-ray regime. *Optical and Quantum Electronics* **31**, pages 495–505, 1999.
- [CER⁺99] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Schwartzlander, F. Hasoon, and R. Noufi. Progress Toward 20% Efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ Polycrystalline Thin-film Solar Cells. *Progress In Photovoltaics: Research and Applications* **7**, pages 311–316, 1999.
- [CGGK06] R. Caballero, C. Guillén, M.T. Gutiérrez, and C.A. Kaufmann. CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-Based Thin-Film Solar Cells by the Selenization of sequentially Evaporated Metallic Layers . *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **14**, pages 145–153, 2006.
- [Cha00] C. Chantler. Detailed tabulation of atomic form factors, photoelectric absorption and scattering cross section and mass absorption coefficients in the vicinity of absorption edges in the soft x-ray (Z=30-36, Z= 60-89, E=0.1 keV -10 keV), addressing to convergence issues of earlier work. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **29**, pages 597–1048, 2000.
- [CIKT85] D. Cahen, P.J. Ireland, L.L. Kazmerski, and F.A. Theil. X-ray photoelectron and auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of CuInSe₂ photoelectrodes. *Journal of Applied Physics* **57**, pages 4761–4771, 1985.
- [CM69] J.W. Cooper and S.T. Manson. Photo-Ionization in the Soft X-Ray Range: Angular Distribution of Photoelectrons and Interpretation in Terms of Subshell Structure. *Physical Review* **177**, pages 157–163, 1969.
- [Coo90] J.W. Cooper. Multipole corrections to the angular distribution of photoelectrons at low energies. *Physical Review A (Rapid Communications)* **42**, pages 6942–6945, 1990.
- [Cum95] P.J. Cumpson. Angle-resolved XPS and AES: depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **73**, pages 25–52, 1995.
- [DBK⁺00] I. Dirnstorfer, W. Burkhardt, W. Kriegseis, I. Österreicher, H. Alves, D.M. Hofmann, O. Ka, A. Polity, B.K. Meyer, and D. Braunger. Annealing studies on CuIn(Ga)Se₂: the influence of gallium. *Thin Solid Films* **361-362**, pages 400–405, 2000.
- [DHSK⁺00] T. Dullweber, G. Hanna, W. Shams-Kolahi, M.A. Contreras A. Schwartzlander, R. Noufi, and H.W. Schock. Study of the effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se₂ . *Thin Solid Films* **361-362**, pages 478–481, 2000.
- [EBK⁺06] A. Ennaoui, M. Bär, J. Klaer, R. Saez-Araoz, and M.Ch. Lux-Steiner. Highly-efficient Cd-free CuInS₂ Thin-film Solar Cells and Mini-modules with Zn(S,O) Buffer Layers

- Prepared by an Alternative Chemical Bath process. *Progress In Photovoltaics: Research And Applications* **14**, pages 499–511, 2006.
- [FBG⁺06] Ch.-H. Fischer, M. Bär, Th. Glatzel, I. Lauermann, and M.C. Lux-Steiner. Interface engineering in chalcopyrite thin film solar devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, pages 1471–1485, 2006.
- [Fea86] M.L. Fearheiley. The phase relations in the Cu, In, Se system and the growth of CuInSe₂ single crystals. *Solar Cells* **16**, page 91, 1986.
- [Fuc01] O. Fuchs. *Resonante inelastische Röntgenstreuung an Berylliumsulfid*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2001.
- [Gas96] Stephen Gasiorowicz. *Quantum Physics*. John Wiley & Sons, 1996.
- [Glo08] Global Solar Energy, Inc. Homepage. www.globalsolar.com, 2008.
- [GS05] M. Gloeckler and J.R. Sites. Band-gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66**, pages 1891–1894, 2005.
- [GTB⁺96] A.M. Gabor, J.R. Tuttle, M.H. Bode, A. Franz, A.L. Tenant, M. A. Contreras, R. Noufi, D.G. Jensen, and 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* **41/42**, pages 247–260, 1996.
- [HEF⁺99] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, L.J. Terminello, S.Kakar, M.M. Grush, T.A. Callcot, F.J. Himpsel, D.I. Ederer, R.C.C. Perera, W. Riedl, and F. Karg. Localization of Na impurities at the buried CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction. *Applied Physics Letters* **75**, pages 2082–2084, 1999.
- [HFU⁺96] C. Heske, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl, and F. Karg. Na-induced effects on the electronic structure and composition of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film surfaces. *Applied Physics Letters* **68**, pages 3431–3433, 1996.
- [HGD93a] B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J.C. Davis. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92. *Atomic Data And Nuclear Data Tables* **54**, pages 181–342, 1993.
- [HGD93b] B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J.C. Davis. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92. http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants/atten2.html, 1993.
- [HHHL07] S.-H. Han, F.S. Hasoon, A.M. Hermann, and D.H. Levi. Spectroscopic evidence for a surface layer in CuInSe₂: Cu deficiency. *Applied Physics Letters* **91**, page 021904, 2007.
- [HRS⁺99] R. Herberholz, U. Rau, H.W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz and K.W. Benz, and D. Cahen. Phase Segregation, Cu Migration and Junction Formation in Cu(In,Ga)Se₂. *European Physical Journal - Applied Physics* **6**, page 131, 1999.
- [HSK⁺04] R. Hunger, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann, K. Sakurai, A. Yamada, P. Fons, K. Matsubara, and S. Niki. An option for the surface science on Cu chalcopyrites: the selenium capping and decapping process. *Surface Science* **557**, pages 263–268, 2004.

Literaturverzeichnis

- [HSK⁺05] R. Hunger, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann, M.V. Lebedev, K. Sakurai, and S. Niki. SXPS investigation of the Cd partial electrolyte treatment of CuInSe₂ absorbers). *Thin Solid Films* **480-481**, pages 218–223, 2005.
- [HSL⁺03] R. Hunger, T. Schulmeyer, M. Lebedev, A. Klein, W. Jaegermann, R. Kniese, M. Powalla, K. Sakurai, and S. Niki. Removal of the surface inversion of CuInSe₂ absorbers by NH_{3,aq.} etching). *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion I*, pages 566–569, 2003.
- [HSR05] S. Hüfner, S. Schmidt, and F. Reinert. Photoelectron spectroscopy - An overview. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **547**, pages 8–23, 2005.
- [HSS07] R. Hesse, P. Streubel, and R. Szargan. Product or sum: comparative tests of Voigt, and product or sum of Gaussian and Lorentzian functions in the fitting of synthetic Voigt-based X-ray photoelectron spectra. *Surface and Interface Analysis* **39**, pages 381–391, 2007.
- [Hüf95] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag, 1995.
- [JE88] A. Jablonski and H. Ebel. Comparison of Electron Attenuation Lengths and Escape Depths with Inelastic Mean Free Paths. *Surface and Interface Analysis* **11**, pages 627–632, 1988.
- [JEH⁺01] Ch. Jung, F. Eggenstein, S. Hartlaub, R. Follath, J.S. Schmidt, F. Senf, M.R. Weiss, Th. Zeschke, and W. Gudat. First results of the soft X-ray microfocus beamline U41-PGM. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **467-468**, pages 485–487, 2001.
- [JTP05] A. Jablonski, S. Tanuma, and C.J. Powell. New universal expression for the electron stopping power for energies between 200 eV and 30 keV. *Surface and Interface Analysis* **38**, pages 76–83, 2005.
- [JZ83] J.E. Jaffe and A. Zunger. Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary ABC₂ chalcopyrite semiconductors. *Physical Review B* **27**, pages 5176–5179, 1983.
- [JZ01] J.E. Jaffe and A. Zunger. Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of chalcopyrite semiconductors. *Physical Review B* **64**, pages 241304(1)–241304(4), 2001.
- [KCU⁺08] C.A. Kaufmann, R. Caballero, T. Unold, R. Hesse, R. Klenk, S. Schorr, M. Nichterwitz, and H.-W. Schock. Depth Profiling of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown at low temperatures. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **in press**, 2008.
- [KEV⁺04] M. Kauk, K. Ernits, T. Varema, M. Altosaar, and E. Mellikov. Chemical treatment of CuInSe₂ monograin powder surface. *E-MRS Spring Meeting - Strasbourg (France)*, 2004.
- [KLS06] Reiner Klenk and Martha Ch. Lux-Steiner. Chalcopyrite Based Solar Cells. In Jef Poortmans and Vladimir Arkhipov, editors, *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*, pages 237–266. John Wiley & Sons Ltd., 2006.

- [KMCS90] R. Klenk, R. Menner, D. Cahen, and H.W. Schock. Improvement of Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells by etching the absorber. *Photovoltaic Specialist Conference IEEE DOI: 10.1109/PVSC.1990.111670*, pages 481–486, 1990.
- [KNKS05] C.A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, and R. Scheer. Transfer of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control. *Thin Solid Films* **480-481**, pages 515–519, 2005.
- [Köt02] I. M. Kötschau. *Strukturelle Eigenschaften von Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Dünnschichten*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.
- [KRG⁺00] L. Kronik, U. Rau, J.-F. Guillemoles, D. Braunger, H.W. Schock, and D. Cahen. Interface redox engineering of Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells: oxygen, sodium, and chemical bath effects. *Thin Solid Films* **361-362**, pages 353–359, 2000.
- [KS03] I.M. Kötschau and H.W. Schock. Depth profile of the lattice constant of the Cu-poor surface layer in (Cu₂Se)_{1-x}(In₂Se₃)_x evidenced by grazing incidence X-ray diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64**, pages 1559–1563, 2003.
- [KUAR⁺07] C.A. Kaufmann, T. Unold, D. Abou-Ras, J. Bundesmann, A. Neisser, R. Klenk, R. Scheer, K. Sakurai, and H.-W. Schock. Investigation of coevaporated Cu(In,Ga)Se₂ thin films in highly efficient solar cell devices. *Thin Solid Films* **515**, pages 6217–6221, 2007.
- [KWSC93] R. Klenk, T. Walter, H.-W. Schock, and D. Cahen. A Model for the Successful Growth of Polycrystalline Films of CuInSe₂ by Multisource Physical Vacuum Evaporation. *Advanced Materials* **5**, pages 114–119, 1993.
- [LLG⁺07] I. Lauermann, Ch. Loreck, A. Grimm, R. Klenk, H. Mönig, M.Ch. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, S. Visbeck, and T.P. Niesen. Cu-accumulation at the interface between sputter-(Zn,Mg)O and Cu(In,Ga)(S,Se)₂ - A key to understanding the need for buffer layers? *Thin Solid Films* **515**, pages 6015–6019, 2007.
- [LR02] D. Liao and A. Rockett. Epitaxial growth of Cu(In,Ga)Se₂ on GaAs(110). *Journal of Applied Physics* **91**, pages 1978–1983, 2002.
- [LR03a] D. Liao and A. Rockett. Cd doping at the CuInSe₂/CdS heterojunction. *Journal of Applied Physics* **93**, pages 9380–9382, 2003.
- [LR03b] D. Liao and A. Rockett. Cu depletion at the CuInSe₂ surface. *Applied Physics Letters* **82**, pages 2829–2831, 2003.
- [Mai08] R. Mainz. *In-situ Analyse und Wachstum photovoltaischer Absorber mit Bandlückengradienten*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2008.
- [Mar63] D. Marquardt. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *SIAM Journal on Applied Mathematics* **11**, pages 431–441, 1963.
- [MGMH69] W.H. McMaster, N.K.D. Grande, J.H. Mallett, and J.H. Hubbell. Compilation of x-ray cross sections. *Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-50174*, page Sect. II, 1969.

Literaturverzeichnis

- [Mik81] J.C. Mikkelsen. Ternary Phase Relations of the Chalkopyrite Compound CuGaSe_2 . *Journal of Electronic Materials* **10**, page 541, 1981.
- [MLS89] A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan. *X-Ray Spectra and Chemical Binding*. Springer Verlag, 1989.
- [Mön06] H. Mönig. Eigene unveröffentlichte Ergebnisse, 2006.
- [MSSB92] J.P. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy - A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie USA, 1992.
- [Mül62] R. Müller. Die Berechnung der Eichkurven Röntgen-Fluoreszenz Intensität/Konzentration in Gemischen. *Spectrochimica Acta* **18**, pages 123–132, 1962.
- [NBH⁺98] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos, and H.-W. Schock. Model for Electronic Transport in Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **6**, pages 407–421, 1998.
- [NFL82] M. Neviere, J. Flamand, and J.M. Lerner. Optimization of gratings for soft x-ray monochromators. *Nuclear Instruments and Methods* **195**, page 183, 1982.
- [NG00] J. Nordgren and J. Guo. Instrumentation for soft X-ray emission spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **110-111**, pages 1–13, 2000.
- [NG06] J. Nordgren and J. Guo. The electronic structure of the $[\text{Zn(S,O)/ZnS}]/\text{CuInS}_2$ heterointerface-impact of post-annealing. *Chemical Physics Letters* **433**, pages 71–74, 2006.
- [NGC⁺96] A.J. Nelson, A.M. Gabor, M.A. Contreras, A. Mason, P. Asoka-Kumar, and K.G. Lynn. Relation of polycrystalline Cu(In,Ga)Se_2 device efficiency with junction depth and interfacial structure. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **41/42**, pages 315–323, 1996.
- [NK99] T. Nakada and A. Kunioka. Direct evidence of Cd diffusion into Cu(In,Ga)Se_2 thin films during chemical-bath deposition process of CdS films. *Applied Physics Letters* **74**, pages 2444–2446, 1999.
- [NRH⁺99] D.W. Niles, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, B.J. Tielsch, and E. Fulghum. Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films: Investigation with x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **15**, pages 3044–3049, 1999.
- [oPI97] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Compendium of analytical nomenclature definitive rules. <http://www.iupac.org/publications/analyticalcompendium/>, 1997.
- [Ori08] OriginLab Corporation. www.OriginLab.com, 2008.
- [Pay09] R. Paynter. Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy. <http://goliath.emt.inrs.ca/surfsci/arxps>, 2009.

- [Pen86] D.R. Penn. Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function. *Physical Review B* **35**, pages 482–486, 1986.
- [PEPD98] M. Powalla, A. Eicke, K. Pross, and B. Dimmler. SNMS Deth Profiling of Cu(In,Ga)Se₂-Absorber layers for Solar Cells). *Proceedings of 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, pages 1129–1132, 1998.
- [Pet80] R. Petit. *Electromagnetic Theory of Gratings*. Springer Verlag, 1980.
- [Pis04] P. Pistor. *Quantitative Analysis of Soft X-Ray Emission Spectra Applied to Chalcopyrite Solar Cell Materials*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 2004.
- [RBG⁺05] J. Reichardt, M. Bär, A. Grimm, I. Kötschau, I. Lauermann, S. Sokoll, M.C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, C. Heske, L. Weinhardt, O. Fuchs, Ch. Jung, W. Gudat, T.P. Niesen, and F. Karg. Inducing and monitoring photoelectrochemical reactions at surfaces and buried interfaces in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin-film solar cells. *Applied Physics Letters* **86**, page 172102, 2005.
- [RBH⁺99] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H.W. Schock, J.-F. Guillemoles, L. Kronik, and D. Cahen. Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ films and devices. *Journal of Applied Physics* **86**, pages 497–505, 1999.
- [RCE⁺08] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins B. To, and R. Noufi. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factor. *Progress In Photovoltaics: Research and Applications* **16**, pages 235–239, 2008.
- [Reg04] N. Rega. *Photoluminiszenz von epitaktischen Cu(In,Ga)Se₂- Schichten*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2004.
- [Rei03] J. Reichardt. *X-Ray-Emission- and Photoelectron-Spectroscopy of Chalcopyrite Thin-Film Solar Cells*. Diplomarbeit, Humboldt Universität Berlin, 2003.
- [RJA⁺03] M.J. Romero, K.M. Jones, J. AbuShama, Y. Yan, M.M. Al-Jassim, and R. Noufi. Surface-layer band gap widening in Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Applied Physics Letters* **83**, pages 4731–4733, 2003.
- [RLH⁺03] A. Rockett, D. Liao, J.T. Heath, J.D. Cohen, Y.M. Strzhemechny, L.J. Brillson, K. Ramanathan, and W.N. Shafarman. Near-surface defect distribution in Cu(In,Ga)Se₂. *Thin Solid Films* **431-432**, pages 301–306, 2003.
- [Row83] H.A. Rowland. On Concave Gratings for Optical Purposes. *American Journal of Science* **26**, pages 87–98, 1883.
- [RS99] U. Rau and H.W. Schock. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells - recent achievements, current understanding, and future challenges. *Applied Physics A* **69**, pages 131–147, 1999.
- [Sak85] J.J. Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, Redwood City, CA, 1985.
- [Sch] H.W. Schock. Persönliche Mitteilung, 2008.
- [Sch97a] R. Scheer. Surface and interface properties of Cu-chalcopyrite semiconductors and devices. *Trends in Vacuum Science and Technology* **2**, pages 77–112, 1997.

Literaturverzeichnis

- [Sch97b] R. Scheer. Surface and interface properties of Cu-chalcopyrite semiconductors and devices. *Trends in Vacuum Science and Technology* **2**, page 81, 1997.
- [Sch05] T. Schulmeyer. *Mechanismen der Grenzflächenausbildung des Cu(In,Ga)Se₂-Systems*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- [Sci08] Scienta Gammadata. Homepage. www.uk.gammadata.se, 2008.
- [Sco76] J.H. Scofield. Hartree-Slater Subshell Photoionisation Cross-Sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **8**, pages 129–137, 1976.
- [SF66] T. Shiraiwa and N. Fujino. Theoretical Calculation of Fluorescent X-Ray Intensities in Fluorescent X-Ray Spectrochemical Analysis. *Japanese Journal of Applied Physics* **5**, pages 886–899, 1966.
- [SG06] M.P. Seah and I.S. Gilmore. Quantitative x-ray photoelectron spectroscopy: Quadrupole effects, shake-up, Shirley background, and relative sensitivity factors from a database of true x-ray photoelectron spectra. *Physical Review B* **73**, page 174113, 2006.
- [She55] J. Sherman. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta* **7**, pages 283–306, 1955.
- [Shi72] D.A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B* **5**, pages 4709–4714, 1972.
- [SHS⁺04] K. Sakurai, R. Hunger, R. Scheer, C.A. Kaufmann, A. Yamada, T. Baba, Y. Kimura, K. Matsubara, P. Fons, H. Nakanishi, and S. Niki. In Situ Diagnostic Methods for Thin-Film Fabrication: Utilization of Heat Radiation and Light Scattering. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **12**, pages 219–234, 2004.
- [Sie31] M. Siegbahn. *Spektroskopie der Röntgenstrahlen - Volume 1*. Springer Berlin, 1931.
- [SKH⁺04] T. Schulmeyer, R. Kniese, R. Hunger, W. Jaegermann, M. Powalla, and A. Klein. Influence of Cu(In,Ga)Se₂ band gap on the valence band offset with CdS. *Thin Solid Films* **451-452**, pages 420–423, 2004.
- [SMG07] F. Schäfers, M. Mertin, and M. Gorgoi. KMC-1: a high resolution and high flux soft x-ray beamline at BESSY. *Review of Scientific Instruments* **78**, page 123102, 2007.
- [Sol08] Solarenergieforschung Abteilung Technologie (SE3). www.hmi.de/bereiche/SE/SE3, 2008.
- [SRGS93] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H.W. Schock. Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂. *Journal of Applied Physics* **73**, pages 2902–2909, 1993.
- [SRS96] D. Schmid, M. Ruckh, and H.W. Schock. Photoemission studies on Cu(In,Ga)Se₂ thin films and related binary selenides. *Applied Surface Science* **103**, pages 409–429, 1996.
- [S.T02] S.Tougaard. QUASES-IMFP-TPP2M code for the calculation of the inelastic electron mean free path, Version 2.2. <http://www.quases.com>, 2000-2002.

- [TC82] R. Tertian and F. Claisse. *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. Heyden Publishing Philadelphia, 1982.
- [TKHZ99] A.N. Tiwari, M. Krejci, F.-J. Haug, and H. Zogg. 12.8 % Efficiency Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cell on a Flexible Polymer Sheet. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **7**, pages 393–397, 1999.
- [TKR02] M. Turcu, I.M. Kötschau, and U. Rau. Composition dependence of defect energies and band alignments in the Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂ alloy system. *Journal of Applied Physics* **91**, pages 1391–1398, 2002.
- [TN07] M.B. Trzhaskovskaya and V.K. Nikulin. Comment on "Quantitative x-ray photoelectron spectroscopy: Quadrupole effects, shake-up, Shirley background, and relative sensitivity factors from a database of true x-ray photoelectron spectra". *Physical Review B* **75**, page 177104, 2007.
- [TNNY06] M.B. Trzhaskovskaya, V.K. Nikulin, V.I. Nefedov, and V.G. Yarzhemsky. Non-dipole second order parameters of photoelectron angular distribution for elements $Z = 1-100$ in the photoelectron energy range 1 – 10 keV. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **92**, pages 245–304, 2006.
- [TNY01] M.B. Trzhaskovskaya, V.I. Nefedov, and V.G. Yarzhemsky. Photoelectron Angular Distribution Parameters for Elements $Z = 1$ to $Z = 54$ in the Photoelectron Energy Range 100 – 5000 eV. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **77**, pages 97–159, 2001.
- [TPP88] S. Tanuma, J. Powell, and D.R. Penn. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths for 31 Materials. *Surface and Interface Analysis* **11**, pages 577–589, 1988.
- [TPP91] S. Tanuma, J. Powell, and D.R. Penn. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. *Surface and Interface Analysis* **17**, pages 927–939, 1991.
- [Trz] M.B. Trzhaskovskaya. Persönliche Mitteilung, 2007.
- [TV01] A.C. Thompson and D. Vaughan. *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001.
- [Veg21] L. Vegard. Gitterkonstanten von Mischkristallen. *Zeitschrift für Physik* **5**, page 17, 1921.
- [VG a] VG Scienta AB, M. Wang. Persönliche Mitteilung, 2008.
- [VG b] VG Scienta AB, R. Moberg. Persönliche Mitteilung, 2007.
- [VY95] D.A. Verner and D.G. Yakovlev. Analytic fits for partial photoionization cross sections. *Astronomy & Astrophysics Supplement Series* **109**, pages 125–133, 1995.
- [WBB⁺07] L. Weinhardt, M. Blum, M. Bär, C. Heske, O. Fuchs, E. Umbach, J.D. Denlinger, K. Ramanathan, and R. Noufi. Chemical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo/glass interfaces in thin film solar cells. *Thin Solid Films* **515**, pages 6119–6122, 2007.
- [Wei01] L. Weinhardt. *Elektronenspektroskopische Untersuchungen an Grenzflächen und Oberflächen in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Dünnschichtsolarzellen*. Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2001.

Literaturverzeichnis

- [WFG⁺06] L. Weinhardt, O. Fuchs, D. Groß, E. Umbach, C. Heske, N.G. Dhere, A.A. Kadam, and S.S. Kulkarni. Surface modifications of Cu(In,Ga)S₂ thin film solar cell absorbers by KCN and H₂O₂/H₂SO₄ treatments. *Journal of Applied Physics* **100**, page 024907, 2006.
- [WGF⁺03] L. Weinhardt, Th. Gleim, O. Fuchs, C. Heske, E. Umbach, M. Bär, H.-J. Muffler, Ch.H. Fischer, M.C. Lux-Steiner, Y. Zubavichus, T.P. Niesen, and F. Karg. CdS and Cd(OH)₂ formation during Cd treatments of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin-film solar cell absorbers. *Applied Physics Letters* **82**, pages 571–573, 2003.
- [WKP08] W. Witte, R. Kniese, and M. Powalla. Raman investigations of Cu(In,Ga)Se₂ thin films with various copper contents). *Thin Solid Films* **517**, pages 867–869, 2008.
- [WMM⁺04] R. Würz, A. Meeder, D. Fuertes Marrón, Th. Schedel-Niedrig, A. Knop-Gericke, and K. Lips. Native oxidation of CuGaSe₂ crystals and thin films studied by electron paramagnetic resonance and photoelectron spectroscopy. *Physical Review B* **70**, page 205321, 2004.
- [Woo05] D.P. Woodruff. Non-dipole effects in high-energy photoelectron emission; identification and quantification using X-ray standing waves. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **547**, pages 187–195, 2005.
- [Wür08] Würth Solar. Homepage. www.wuerth-solar.de, 2008.
- [WRSN⁺05] R. Würz, M. Rusu, Th. Schedel-Niedrig, M.Ch. Lux-Steiner, H. Bluhm, M. Hävecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, and R. Schlögl. In situ X-ray photoelectron spectroscopy study of the oxidation of CuGaSe₂. *Surface Science* **580**, pages 80–94, 2005.
- [WZ94] S.-H. Wei and A. Zunger. Band offsets and optical bowing of chalcopyrites and Zn-based II – VI alloys. *Journal of Applied Physics* **78**, pages 3846–3856, 1994.
- [WZ98] S.-H. Wei and A. Zunger. Calculated Natural Band Offsets of All II – IV and III – V Semiconductors: Chemical Trends and the Role of Cation D-Orbitals. *Applied Physics Letters* **72**, page 2011, 1998.
- [WZZ98] S.-H. Wei, S.B. Zhang, and A. Zunger. Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties. *Applied Physics Letters* **72**, pages 3199–3201, 1998.
- [YJA⁺02] Y. Yan, K.M. Jones, J. Abushama, M. Young, S. Asher, M.M. Al-Jassim, and R. Noufi. Microstructure of surface layers in Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Applied Physics Letters* **81**, pages 1008–1010, 2002.
- [YL85] J.J. Yeh and I. Lindau. Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, pages 1–155, 1985.
- [Zsc07] G. Zschornack. *Handbook of X-Ray Data*. Springer-Verlag Berlin, 2007.
- [ZW02] S.B. Zhang and S.H. Wei. Reconstruction and energetics of the polar (112) and ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$) versus the nonpolar (220) surfaces of CuInSe₂. *Physical Review B* **65**, pages 081402(1)–081402(4), 2002.

- [ZWZ97] S.B. Zhang, S.H. Wei, and A. Zunger. Stabilization of Ternary Compounds via Ordered Arrays of Defect Pairs. *Physical Review Letters* **78**, pages 4059–4062, 1997.

Veröffentlichungen

- H. Mönig, Ch.-H. Fischer, R. Caballero, C.A. Kaufmann, N. Allsop, M. Gorgoi, R. Klenk, H.-W. Schock, S. Lehmann, M.C. Lux-Steiner and I. Laueremann: *Surface Cu depletion of Cu(In,Ga)Se₂ films: an investigation by hard X-ray photoelectron spectroscopy*. Acta Materialia, accepted (2009).
- H. Mönig, F. Streicher, R. Caballero, M.Ch. Lux-Steiner and S. Sadewasser: *Scanning Tunneling Spectroscopy on the Chalcopyrite Solar Cell Absorber Material Cu(In,Ga)Se₂*. International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T), July 2008 - Keystone Colorado.
- H. Mönig, I. Laueremann, A. Grimm, C. Camus, C.A. Kaufmann, P. Pistor, Ch. Jung, T. Kropp, M.C. Lux-Steiner and Ch.-H. Fischer: *Controlled variation of the information depth by angle dependent soft x-ray emission spectroscopy: a study on polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂*. Applied Surface Science **255**, 2474-2477 (2008).
- C.A. Kaufmann, R. Caballero, T. Unold, H. Mönig, R. Hesse, R. Klenk and H.-W. Schock: *Low Temperature growth of Cu(In,Ga)Se₂*. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia (Spain); Proceedings, 2170-2174 (2008).
- P.Pistor, N. Allsop, W. Braun, R. Caballero, C. Camus, Ch.-H. Fischer, M. Gorgoi, A. Grimm, B. Johnson, T. Kropp, I. Laueremann, S. Lehmann, H. Mönig, S. Schorr, A. Weber and R. Klenk: *Cu in In₂S₃: interdiffusion phenomena analysed by high kinetic energy x-ray photoelectron spectroscopy*. Physica Status Solidi A **206**, 1059-1062 (2008).
- I. Laueremann, Ch. Loreck, A. Grimm, R. Klenk, H. Mönig, M.Ch. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, S. Visbeck and T.P. Niesen: *Cu-accumulation at the interface between sputter-(Zn,Mg)O and Cu(In,Ga)(S,Se)₂ - A key to understanding the need for buffer layers ?*. Thin Solid Films **515**, 6015-6019 (2007).
- S. Lehmann, D. Fuertes Marrón, M. Bär, I. Laueremann, H. Mönig and M.Ch. Lux-Steiner: *Tailoring the work function of chalcopyrite thin films with self-assembled monolayers of thiols*. Materials Research Society Symposium, San Francisco 2007; Proceedings **1012**, 497-502.
- H. Mönig, J. Sun, Yu.M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. Wells, E.V. Chulkov, K. Pohl and Ph. Hofmann: *Structure of the (111) surface of bismuth: LEED analysis and first-principles calculations*. Physical Review B **72**, 085410 (2005).

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich beim Anfertigen dieser Arbeit unterstützt haben.

Bei Frau Prof. Lux-Steiner möchte ich mich sehr herzlich für die Aufnahme in die Abteilung SE 2 am Helmholtz Zentrum Berlin bedanken, wodurch mir das Arbeiten in einem sehr professionellen und dabei sehr sehr netten Umfeld ermöglicht wurde. Insbesondere möchte ich mich für die intensiven fachlichen Auseinandersetzungen bedanken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank richtet sich an Dr. Iver Laueremann, der mich als direkter Betreuer durch die gesamte Doktorandenzeit begleitet hat. Vielen herzlichen Dank für die unzähligen fachlichen Diskussionen, all die interessanten Gespräche und die stets geduldige und besonnene Art bei der Lösung vieler Probleme. Auch Dr. Christian-Herbert Fischer gilt mein besonderer Dank für all die herzliche und wohlwollende Unterstützung und so manche pfiffige Idee, die zu so manchem fruchtbaren Experiment geführt hat.

Dr. Sascha Sadewasser gilt mein herzlicher Dank für die Betreuung bei den STM-Experimenten, deren Ergebnisse leider keinen Platz mehr in dieser Arbeit gefunden haben. Ich bin mir sicher, daß wir noch die eine oder andere Veröffentlichung dazu einreichen werden. Vielen Dank für die freundschaftliche Unterstützung und so manchen Beachvolleyball Wettkampf.

Die intensiven Messzeiten bei BESSY fordern gewöhnlich einen konzentrierten Arbeitseinsatz, der die Mitarbeit vieler Hände erfordert. Die CISSY-Gruppe ist hierbei ein eingespieltes und sehr professionelles Team mit einem besonderen Gemeinschaftssinn, durch den so manche harte Nachtschicht zu einem schönen Erlebnis wurde. Ich danke hier besonders Alex Grimm, Christian Camus, Sebastian Lehmann, Timo Kropp, Dr. Nick Allsop und Paul Pistor für die tolle Zeit und all die Unterstützung. Bei Matthias Mast und Dr. Mihaela Gorgoi möchte ich mich für die technische Betreuung während der Messzeiten bei BESSY bedanken.

Bei Dr. Raquel Caballero und Dr. Christian Kaufmann von der Abteilung Technologie (SE 3) unter der Leitung von Herrn Prof. Schock, möchte ich mich für die Bereitstellung des hochwertigen Probenmaterials bedanken (ihr seid die besten!). In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch Paul Körber von SE 3 für die RFA-Messungen und die Bereitstellung der Daten für die Referenzsolarzellen.

Dr. Karsten Lehmann und Dr. Reiner Klenk danke ich für die wertvollen Diskussionen zur Cu-Verarmung an Chalkopyrit-Oberflächen und Karsten insbesondere fürs Korrekturlesen.

Der Europäischen Union danke ich für die Förderung im Rahmen des ATHLET-Projekts (Projektnummer: 019670) und Herrn Prof. J. I. Pascual danke ich, daß er sich als Zweitgutachter zur Verfügung gestellt hat.

Für all die Unterstützung in meinem privaten Umfeld danke ich besonders meiner lieben WG, sowie Vendetta Cantata und dem Volleyballverein Völkerfreundschaft für all die Unterstützung und die vielen schönen Stunden.

Tanja möchte ich für die langjährige Liebe danken das Leben ist so schön mit Dir!

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Arbeiten entommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Die vorliegende Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt oder veröffentlicht.

Berlin 04. Februar 2009

Harry Mönig